

文章编号:2095-6134(2015)06-0843-08

简报

北京城区大气污染物“周末效应”分析*

王占山¹, 李云婷^{1†}, 董欣¹, 孙瑞雯¹, 孙乃迪¹, 潘丽波²

(1 北京市环境保护监测中心, 北京 100048; 2 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)
(2015 年 2 月 27 日收稿; 2015 年 3 月 31 日收修改稿)

Wang Z S, Li Y T, Dong X, et al. Analysis on weekend effect of air pollutants in urban atmosphere of Beijing[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2015,32(6):843-850.

摘 要 对 2013 年北京市城区 12 个空气质量自动监测子站的数据进行分析,探讨大气污染物的“周末效应”及 O₃ 出现“周末效应”的原因. 结果如下:SO₂ 的日变化规律为单峰型曲线,在上午 11:00 出现峰值;且周末 SO₂ 平均小时浓度均高于工作日浓度,一天内的平均偏差为 15.57%. NO₂ 的日变化规律为双峰型曲线,峰值出现在 08:00 和 22:00;且在 00:00—18:00 之间,周末 NO₂ 平均小时浓度高于工作日,一天内的平均偏差为 7.50%. PM₁₀ 和 PM_{2.5} 在工作日的日变化规律均为双峰型曲线;在周末为波浪型曲线,且周末平均小时浓度均高于工作日浓度,一天内的平均偏差分别为 17.84% 和 20.22%. 北京市城区 O₃ 的日变化规律呈单峰型曲线,在 16:00 出现峰值. O₃ 的“周末效应”表现为 11:00—24:00 之间周末 O₃ 浓度高于工作日,且各前体物的浓度也高于或接近工作日浓度. 可能的原因之一是在 O₃ 抑制阶段,周末 NO 浓度明显低于工作日浓度,导致 NO 对 O₃ 的抑制作用在周末要弱于工作日,有利于 O₃ 的生成;原因之二是前体物 CO 浓度在周末升高,促进了 O₃ 的生成,导致 O₃ 浓度升高.

关键词 北京; 大气污染物; NO₂; PM_{2.5}; O₃; 周末效应

中图分类号:X513 **文献标志码:**A **doi:**10.7523/j.issn.2095-6134.2015.06.017

Analysis on weekend effect of air pollutants in urban atmosphere of Beijing

WANG Zhanshan¹, LI Yunting¹, DONG Xin¹, SUN Ruiwen¹, SUN Naidi¹, PAN Libo²

(1 Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China; 2 State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract Observed data at 12 air-quality monitoring stations in urban Beijing in 2013 were analyzed for investigating the weekend effect of air pollutants and the reasons of weekend effect of O₃. Diurnal variation of SO₂ showed a single-peak curve with the peak at 11:00. Average hourly

* 北京市科技计划课题(Z131100005613046)、环保公益性行业科研专项(201409005)、国家科技支撑计划课题(2014BAC23B03)和北京市优秀人才培养资助
† 通信作者, E-mail:lee_yunting@163.com

concentrations of SO_2 in weekends were higher than those on weekdays, with a daily average deviation of 15.57%. Diurnal variation of NO_2 showed a bimodal curve with the peaks at 08:00 and 22:00. Average hourly concentrations of NO_2 from 00:00 to 18:00 were higher in weekends than those on weekdays, with a daily average deviation of 7.50%. Diurnal variations of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ showed bimodal curves on weekdays, while showed wave-shape curves in weekends. Average hourly concentrations of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ in weekends were higher than those on weekdays with daily average deviations of 17.84% and 20.22%, respectively. Diurnal variation of O_3 in urban Beijing showed a single-peak curve with the peak at 16:00. Concentrations of O_3 from 11:00 to 24:00 were higher in weekends than those on weekdays, and concentrations of its precursors in weekends were higher than or close to those on weekdays. One possible reason was that the inhibition of NO on O_3 was weaker in weekends than that on weekdays in the O_3 suppression stage, which was favorable for the formation of O_3 . The second reason was that concentration of CO in weekends was higher than that on weekdays, which promoted the formation of O_3 and led to weekend effect of O_3 .

Key words Beijing; air pollutants; NO_2 ; $\text{PM}_{2.5}$; O_3 ; weekend effect

近年来,随着国内工业的快速发展、能源消耗的不断增长以及城市化进程的加快,大气污染问题日益突显^[1-3]. SO_2 、 NO_2 、挥发性有机物(VOCs)以及 O_3 和颗粒物等多种污染物在大气中共存,构成区域性大气复合污染^[4-5]. 其中 SO_2 和 NO_2 能够造成酸沉降污染,对人体的呼吸系统产生危害,并影响生态平衡^[6-7]; PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 对光线具有散射和吸收作用,造成能见度降低,同时对人体心血管系统还会产生危害^[8-9]; O_3 能够腐蚀植物叶面,造成农作物减产,并对人体的肺功能和呼吸道造成危害;另外 O_3 还能够增强大气氧化性,促进 $\text{PM}_{2.5}$ 的生成^[10-11]. 因此,治理中国的大气污染问题具有重要意义.

了解大气污染物的时间分布规律,是科学有效地制订大气污染防治措施的前提,可以有效地支持管理部门采取分时段的污染物排放控制措施. 目前,关于污染物时间分布规律的研究多集中在 O_3 的“周末效应”^[12]上,即周末的多数时段 O_3 前体物(如 VOCs、 CO 和 NO_x)浓度水平降低,但 O_3 浓度值却有明显增加的现象,随后一些大城市的观测结果也验证了这一现象,如美国的华盛顿、纽约、洛杉矶以及加拿大和欧洲等地^[13-15]. 国内关于 O_3 的“周末效应”也有相关的研究,石玉珍等^[16]于 2000 年 6—8 月间在北京中科院大气物理研究所 325 m 气象塔对 O_3 及其前体物进行监测,结果表明,周末 O_3 最大小时浓度与最大 8 h 平均浓度分别比工作日高 23% 和 26%,表现出明显的“周末效应”,研究还发现周末交通高峰时段

的 NO_x 和 CO 浓度低于工作日浓度. 唐文苑等^[17]分析 2006 年上海 5 个 O_3 监测站的周末与工作日 O_3 浓度变化规律,发现上海徐汇区 NO 排放的减少是造成上海 O_3 “周末效应”可能的化学原因,推测徐家汇地区 O_3 “周末效应”是由于 O_3 光化学生成引起的. 安俊琳等^[18]于 2008—2009 年在南京市对 O_3 浓度进行连续监测分析,研究发现,白天工作日 O_3 浓度要高于周末 O_3 浓度,即南京市 O_3 表现出“反周末效应”的现象.

目前,关于北京市其他大气污染物周末和工作日浓度关系的研究较为缺乏,本研究利用 2013 年北京市城区 12 个空气质量自动监测子站的数据,对 SO_2 、 NO_2 、 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的“周末效应”进行分析,并对 O_3 出现“周末效应”的原因进行探讨,以为北京市大气污染治理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 站点分布

目前,北京市环境保护局对社会公众实时发布 35 个监测站点的空气质量,这些站点按照不同的监测功能分为城区环境评价点(12 个)、郊区环境评价点(11 个)、对照点及区域点(7 个)以及交通污染监控点(5 个),本研究对 12 个城区监测站进行分析,位置见图 1.

1.2 仪器设备

采用 Thermo Fisher 1405F 监测仪监测 $\text{PM}_{2.5}$, 原理是通过采样切割器以恒定的流速将环境空气中的 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒吸入仪器内部,用滤膜动态测量系

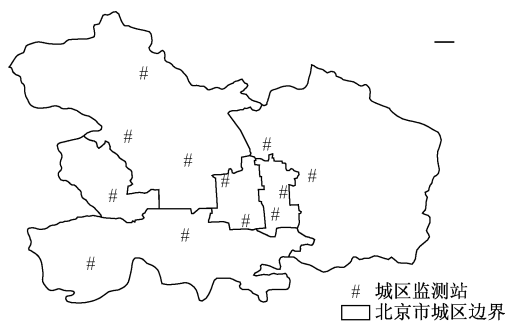


图 1 北京市 12 个城区自动空气监测子站位置
Fig. 1 Location of the 12 automatic air monitoring stations in urban Beijing

统(FDMS)配合微量震荡天平法(TEOM),测量 $PM_{2.5}$ 的质量浓度. 采用 Thermo Fisher 1400 监测仪监测 PM_{10} , 原理同样为 TEOM 法. 采用 Thermo Fisher 48C 气体过滤相关法分析仪监测 CO, 最低检测限: 40×10^{-9} (体积分数); 零漂: 小于 $100 \times 10^{-9}/24\text{ h}$; 跨漂: $\pm 1\%/24\text{ h}$. 采用 Thermo Fisher 42C 化学发光 $NO-NO_2-NO_x$ 分析仪监测 NO_x , 该分析仪最低检测限: 0.05×10^{-9} (体积分数); 零漂: 小于 $0.025 \times 10^{-9}/24\text{ h}$; 跨漂: $\pm 1\%/24\text{ h}$. 采用 Thermo Fisher 49C 紫外光度法分析仪监测 O_3 , 分析仪最低检测限: 1×10^{-9} (体积分数); 精度: 1×10^{-9} (体积分数); 零漂: $0.4\%/24\text{ h}$; 跨漂: $\pm 1\%/24\text{ h}$, $\pm 2\%/7\text{ d}$. 采用 Thermo Fisher 43i 脉

冲紫外荧光法分析仪监测 SO_2 , 分析仪最低检测限: 0.5×10^{-9} (体积分数); 精度: 1×10^{-9} (体积分数); 零漂: 小于 $1 \times 10^{-9}/24\text{ h}$; 跨漂: $\pm 0.5\%/24\text{ h}$. CO 、 NO_x 和 SO_2 监测校准时采用国家计量院生产的 CO 、 NO 和 SO_2 标气进行校准, 使用 Thermo Fisher 49 ips 校准仪对 O_3 分析仪进行校准. 所有仪器采样管路至少每月清洗一次, 保证监测数据的准确性和有效性. 各仪器输出的均为 5 min 数据, 本研究分析使用的为小时平均值, 即每个小时内 5 min 数据的平均值.

2 结果与讨论

2.1 SO_2 、 NO_2 、 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的周末效应分析

王占山等^[19-20]在对 2013 年北京市各类监测站点 $PM_{2.5}$ 和 O_3 浓度的分析中发现, 城区监测站的污染物变化特征基本一致, 因此本研究选择 12 个城区监测站的污染物数据进行分析. 图 2 为 SO_2 、 NO_2 、 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 在工作日和周末的日变化曲线, 表 1 为各污染物周末与工作日小时浓度的偏差, 偏差计算公式为 $Dev = [(c_{\text{周末}} - c_{\text{工作日}}) / c_{\text{工作日}}] \times 100\%$, 式中 $c_{\text{周末}}$ 和 $c_{\text{工作日}}$ 分别表示污染物的周末浓度和工作日浓度. 结合图 2 和表 1 可以对各污染物在工作日和周末的浓度差异进行定性和定量的分析.

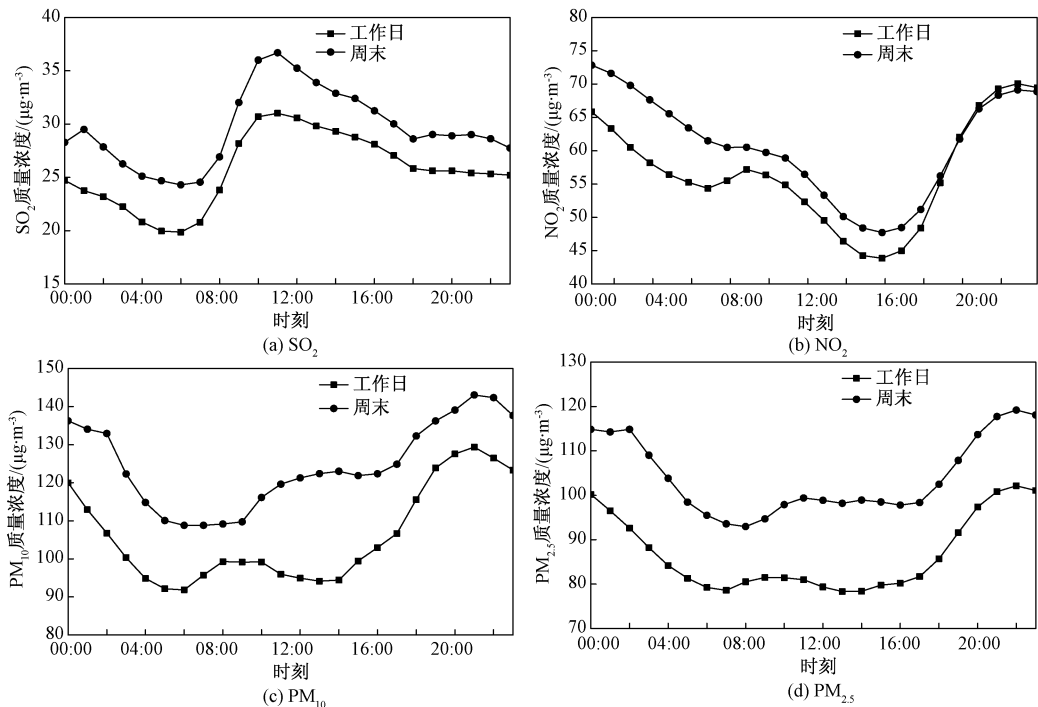


图 2 SO_2 、 NO_2 、 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的工作日和周末日变化曲线
Fig. 2 Diurnal concentration variations of SO_2 , NO_2 , PM_{10} , and $PM_{2.5}$ on weekdays and in weekends

表 1 周末与工作日污染物浓度相对偏差

Table 1 Deviations of pollutant concentrations in weekends from those on weekdays %

时刻	偏差 (Dev)			
	SO ₂	NO ₂	PM _{2.5}	PM ₁₀
0:00	14.42	10.63	14.59	13.56
1:00	24.22	13.09	18.36	18.73
2:00	20.10	15.39	24.05	24.51
3:00	18.04	16.25	23.59	21.87
4:00	20.67	16.19	23.30	21.04
5:00	23.66	14.80	21.09	19.45
6:00	22.32	13.13	20.48	18.45
7:00	18.09	8.96	19.05	13.64
8:00	13.07	5.83	15.42	9.95
9:00	13.63	5.97	16.19	10.66
10:00	17.32	7.36	20.23	17.09
11:00	18.31	7.93	22.74	24.66
12:00	15.22	7.64	24.58	27.75
13:00	13.70	8.03	25.36	29.97
14:00	12.13	9.39	26.21	30.25
15:00	12.60	8.78	23.47	22.54
16:00	11.21	7.77	21.90	18.85
17:00	10.97	5.79	20.39	17.05
18:00	10.73	1.86	19.59	14.44
19:00	13.29	-0.48	17.75	9.95
20:00	12.90	-0.79	16.72	9.05
21:00	14.12	-1.37	16.77	10.58
22:00	13.02	-1.34	16.68	12.56
23:00	10.05	-0.87	16.79	11.61

SO₂ 表现出明显的“周末效应”,特征为周末各个时段 SO₂ 的平均浓度均明显高于工作日浓度. 工作日 SO₂ 的日变化规律为规则的单峰型曲线,峰值在 11:00 出现,谷值在凌晨 06:00 出现,浓度分别为 31.01 μg·m⁻³和 19.87 μg·m⁻³. 周末 SO₂ 的日变化规律为不规则的单峰型曲线,同样在 11:00 出现一个明显的峰值,浓度为 36.69 μg·m⁻³,相对于工作日的偏差为 18.31%,另外在夜间的 01:00 还出现一个小峰值;周末 SO₂ 的谷值同样在 06:00 出现,浓度为 24.30 μg·m⁻³,相对于工作日的偏差为 22.32%. 从偏差来看,周末与工作日浓度差异最大的时段出现在后半夜,最大的小时偏差出现在 01:00,为 24.22%,一天内的平均偏差为 15.57%. 工作日和周末的 SO₂ 浓度前半夜均基本维持不变,后半夜随着温度的下降和污染源排放强度的降低,浓度持续下降. 从日出开始,随着温度的回升、人类活动的增加和污染源排放强度的增大,SO₂ 浓度逐渐上升,在 11:00 出现峰值可能与大气扩散能力的变化有关,一般

在 10:00—16:00 大气湍流旺盛,大气层处于不稳定状态,垂直扩散能力较强;而北京市 SO₂ 的来源主要为周边地区的高架源,因此高空的 SO₂ 输送至地面造成浓度的峰值^[21].

NO₂ 的“周末效应”也较为明显,在 00:00—18:00 之间,周末 NO₂ 平均浓度高于工作日浓度,在 19:00—23:00 的前半夜时间,工作日 NO₂ 浓度较高. 工作日 NO₂ 日变化规律为双峰型曲线,第 1 个峰值出现在 08:00,浓度为 57.19 μg·m⁻³,与交通早高峰的时间比较一致;第 2 个峰值出现在 22:00,浓度为 70.06 μg·m⁻³. 第 2 个浓度峰值比交通晚高峰滞后且峰值浓度大于第 1 个峰值,主要原因是夜间大气湍流减弱,边界层高度低,大气扩散能力差导致的 NO₂ 浓度累积. 谷值出现在 06:00 和 15:00,第 2 个谷值浓度较低. 周末 NO₂ 日变化规律同样为峰值出现在 08:00 和 22:00 的双峰型曲线,峰值浓度分别为 60.52 μg·m⁻³和 69.12 μg·m⁻³,相对工作日的偏差分别为 5.83%和 -1.34%. 周末 NO₂ 日变化曲线与工作日相比更加平缓,峰值和谷值的浓度差也小于工作日,表明周末的 NO₂ 排放总量相对较高但排放时间分布相对更加均匀. 从偏差来看,周末与工作日浓度差异最大的时段是后半夜,最大的小时偏差为 16.25%,出现在 03:00,一天内的平均小时偏差为 7.50%. 周末的前半夜 NO₂ 浓度略低于工作日的原因可能是周末的交通晚高峰时间有所滞后且 NO₂ 排放没有工作日集中,导致夜间积累的浓度峰值略低于工作日.

PM₁₀ 和 PM_{2.5} 也表现出明显的“周末效应”,特征为周末各时段 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 平均浓度均高于工作日浓度. 工作日 PM₁₀ 的日变化规律为双峰型曲线,在上午的 08:00—10:00 出现第 1 个平缓的峰值,平均浓度为 99 μg·m⁻³左右;夜间 21:00 出现第 2 个峰值,浓度为 129.38 μg·m⁻³;谷值出现在 06:00 和 13:00,浓度分别为 91.86 μg·m⁻³和 94.17 μg·m⁻³. 周末 PM₁₀ 日变化规律为不规则的波浪型曲线,在 02:00、14:00 和 21:00 出现多个峰值,且变化趋势与工作日并不完全相同. 在工作日 PM₁₀ 的第 1 个峰值时间段,周末的 PM₁₀ 处于一个平缓的谷值区;在 10:00—14:00 之间,工作日的 PM₁₀ 浓度呈下降趋势而周末的 PM₁₀ 为上升趋势. 从偏差来看,周末与工作日浓度差异最大的时段是下午,最大的小时偏差出现在 14:00,为

30.25%,一天内的平均偏差为17.84%。

工作日PM_{2.5}的日变化规律为双峰型曲线,在上午09:00出现第1个峰值,浓度为81.50 μg·m⁻³,在夜间22:00出现第2个峰值,浓度为102.15 μg·m⁻³。谷值出现在07:00和13:00,浓度比较接近,分别为78.61 μg·m⁻³和78.34 μg·m⁻³。工作日的PM_{2.5}与PM₁₀相比,2个峰值和第1个谷值出现的时间均滞后1个小时。周末PM_{2.5}日变化规律为不规则的波浪型曲线,在02:00、11:00和22:00出现多个峰值,浓度分别为114.86、99.41和119.19 μg·m⁻³。周末PM_{2.5}的整体变化趋势与工作日类似,但上午的峰值时间滞后2个小时。从偏差来看,周末与工作日浓度差异最大的时段是下午,最大的小时偏差出现在14:00,为26.21%,一天内的平均偏差为20.22%。单从一天内小时浓度的平均偏差看,“周末效应”最显著的污染物为PM_{2.5}。

为进一步探讨各污染物在周末和工作日的浓度差异,从统计学上对其进行分析。首先对各污染物浓度分别进行单样本K-S(Kolmogorov-Smirnov)统计检验,结果表明其分布不服从正态分布,因此采用成组两样本秩和检验方法比较工作日和周末各污染物小时浓度的差异,并计算周末和工作日污染物小时浓度的相关系数,结果如表2。周末和工作日的浓度相关系数最高的为SO₂,最低的为PM₁₀;秩和检验的结果显示,SO₂、PM₁₀和PM_{2.5}在周末和工作日的浓度均表现出显著性差异,而NO₂则未表现出显著性差异。

表2 工作日与周末污染物浓度的相关系数
与秩和检验结果

Table 2 Correlation coefficients and results of rank
sum test of pollutant concentrations in weekends
against those on weekdays

	SO ₂	NO ₂	PM _{2.5}	PM ₁₀
相关系数	0.97	0.91	0.96	0.9
秩和检验结果	+	-	+	+

注: - 表示无显著性差异, + 表示有显著性差异,置信水平平均为α=0.01 (2-tailed)。

总体来看,北京市城区的SO₂、NO₂、PM₁₀和PM_{2.5}均表现出不同程度的“周末效应”,由于各污染物受人类活动和污染源排放以及气象条件影响的特征并不相同,对应的“周末效应”的特征也有所差异。在大部分时段内,周末SO₂和NO₂等一

次污染物以及PM₁₀和PM_{2.5}等一次和二次混合污染物的浓度均高于工作日,表明整体来看,周末北京市大气污染物排放量要高于工作日排放量。

2.2 O₃“周末效应”及其原因探讨

雷瑜等^[22]对2009—2012年北京城区监测数据的分析表明,4个季节中O₃均表现出明显的“周末效应”,表明O₃“周末效应”在全年具有较好的一致性,因此本研究对全年中O₃的“周末效应”进行分析。图3和表3分别为周末和工作日O₃及其前体物小时浓度和偏差,可以看出,工作日O₃的日变化规律呈单峰型分布,在16:00和07:00分别出现峰值和谷值,浓度分别为88.16 μg·m⁻³和19.94 μg·m⁻³。周末O₃的日变化规律同样呈单峰型分布,在16:00时出现峰值,浓度为91.46 μg·m⁻³,相对于工作日的偏差为3.74%,在06:00出现谷值,浓度为17.61 μg·m⁻³,相对于工作日的偏差为-17.06%。从01:00到10:00之间,周末O₃浓度低于工作日浓度,11:00—24:00之间周末O₃浓度高于工作日浓度;最大的浓度偏差为11.79%,出现在22:00。对11:00—24:00之间工作日和周末的O₃浓度进行成组两样本秩和检验方法分析,结果也表明二者有显著性差异(α=0.01)。

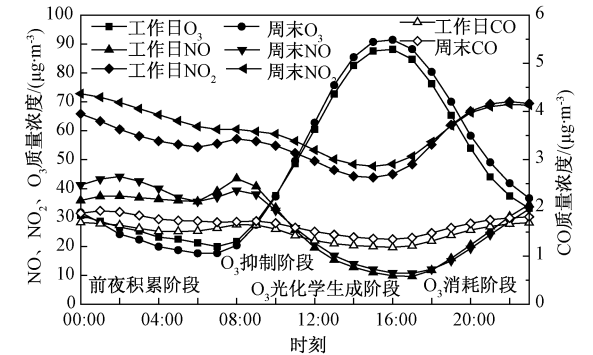


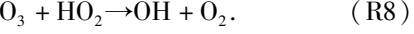
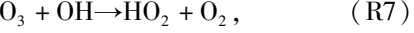
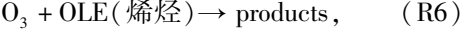
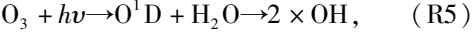
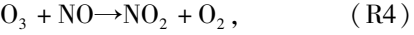
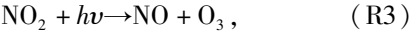
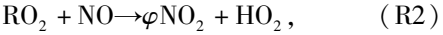
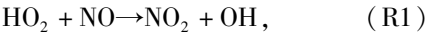
图3 O₃及其前体物的工作日与周末日变化曲线

Fig. 3 Diurnal concentration variations of O₃ and its precursors on weekdays and in weekends

对前体物来说,在周末各个时段,CO平均浓度均高于工作日浓度,最大的偏差为16.98%,出现在03:00,一天内的平均偏差为11.79%。对NO来说,后半夜周末的浓度高于工作日浓度,在06:00—10:00之间,周末NO浓度低于工作日浓度,在其他的时间段,周末跟工作日NO浓度较为接近。最大的偏差为17.94%,出现在02:00,一天

内的平均偏差为 3.79%。NO₂ 的“周末效应”前文已经讨论过,在 00:00—18:00 之间,周末平均浓度高于工作日浓度。因此北京市城区 O₃ “周末效应”的特征表现为在大部分时段内,周末 O₃ 的浓度高于工作日浓度,前体物的浓度也高于或接近工作日浓度,不同于国内外一些城市监测到的周末 O₃ 浓度高于工作日浓度但前体物浓度低于工作日浓度的现象。

O₃ 的生成过程主要是由 HO₂ 和 RO₂ 等过氧自由基氧化 NO 产生 NO₂,随后 NO₂ 光解产生 O₃。一般来说,O₃ 生成的光化学过程可以用化学反应(R1)—(R3)来表示(φ 表示 RO₂ 氧化 NO 生成 NO₂ 的产率)。同时,还有一些光化学反应可以去 O₃,如(R4)—(R8)。因此在不考虑输送的条件下,O₃ 的产生取决于前体物的浓度以及 O₃ 和 NO₂ 的光解速率^[23-28]。



有研究表明,O₃ 的日循环过程主要由 4 个阶段组成^[17,29]:O₃ 及其前体物的前夜积累阶段、早晨 NO_x大量排放后的 O₃ 抑制阶段、O₃ 光化学生成阶段和 O₃ 消耗阶段。北京市 O₃ 的日循环过程同样存在类似的 4 个阶段:1) 午夜 00:00 至凌晨 05:00,O₃ 浓度缓慢下降,各前体物浓度也基本持平或缓慢下降,该阶段 O₃ 处于全日的低浓度区,前体物处于全日的高浓度区,这个时间段为 O₃ 及其前体物的前夜积累阶段。2) 早晨 06:00—08:00,由于交通早高峰机动车尾气的大量排放,NO 浓度出现迅速升高,但该时段太阳辐射还很弱,NO 作为还原性物质消耗 O₃ (R4),使 O₃ 浓度基本持平或略有下降,这个时间段为 O₃ 抑制阶段。3) 09:00 开始,随着太阳辐射逐渐增强,NO₂ 大量光解生成 O₃ (R3),另外该时段大气垂直扩散能力强,使得上层大气中的前夜 O₃ 向地面输送,导致 O₃ 浓度迅速上升,在 16:00 达到峰值。从 O₃ 抑制阶段结束起到 O₃ 达到浓度峰值止,是 O₃ 的光化学生成积累阶段。4) 17:00—23:00 是 O₃

消耗阶段,由于太阳辐射的迅速减弱以及交通晚高峰排放的 NO 对 O₃ 的消耗作用,使得 O₃ 浓度出现迅速下降。

结合图 3 和表 3 可以看出,在 O₃ 抑制阶段,周末 NO 浓度明显低于工作日浓度,导致 NO 对 O₃ 的抑制作用在周末要弱于工作日,是北京市城区 O₃ 出现“周末效应”的原因之一。

表 3 周末与工作日 O₃ 及其前体物浓度相对偏差
Table 3 Deviations of concentrations of O₃ and its precursors in weekends from

those on weekdays			%
时刻	偏差 (Dev)		
	CO	NO	O ₃
0:00	11. 23	14. 84	3. 32
1:00	15. 83	15. 88	- 1. 70
2:00	16. 67	17. 94	- 9. 10
3:00	16. 98	15. 41	- 11. 80
4:00	16. 75	10. 22	- 14. 15
5:00	15. 10	3. 20	- 16. 74
6:00	13. 56	- 0. 04	- 17. 06
7:00	7. 82	- 5. 27	- 11. 43
8:00	3. 46	- 9. 46	- 6. 19
9:00	5. 04	- 6. 74	- 3. 29
10:00	7. 73	- 2. 78	- 0. 86
11:00	11. 68	2. 54	1. 98
12:00	14. 23	8. 04	3. 90
13:00	14. 93	9. 86	4. 19
14:00	14. 35	9. 09	3. 43
15:00	13. 60	10. 47	3. 60
16:00	14. 28	10. 10	3. 74
17:00	13. 87	11. 36	4. 16
18:00	12. 65	2. 90	5. 36
19:00	11. 06	- 5. 35	7. 22
20:00	8. 95	- 5. 84	8. 00
21:00	8. 55	- 4. 94	11. 50
22:00	7. 45	- 5. 85	11. 79
23:00	7. 13	- 4. 53	10. 57

为进一步探讨北京市城区 O₃ 出现“周末效应”的原因,对 O₃ 与其前体物进行相关性分析。首先对各组数据分别进行 K-S 统计检验,结果表明所有数据均不服从正态分布,因此对各组数据进行 Spearman 相关分析,结果见表 4。周末 NO₂ 平均浓度在大部分时段内高于工作日浓度,同时周末 O₃ 与 NO₂ 的负相关性更强,这也验证了北京市城区 O₃ 的生成为 VOCs 控制区的结论,即 NO₂ 浓度增加会抑制 O₃ 的生成^[30-31]。但周末 O₃ 与前体物 CO 的负相关性有所减弱,结合 CO 在周末浓度高于工作日的“周末效应”,可以发现前体

物 CO 浓度在周末的升高,促进了 O₃ 的生成,导致 O₃ 浓度升高.

表 4 工作日和周末 O₃ 与其前体物的相关系数
Table 4 Correlation coefficients between O₃ and its precursors on weekdays and in weekends

		O ₃	CO	NO ₂
工作日	O ₃	1	-0.583	-0.670
	CO		1	0.809
	NO ₂			1
周末	O ₃	1	-0.568	-0.697
	CO		1	0.813
	NO ₂			1

注:置信水平均为 $\alpha=0.01$ (2-tailed)

综合上文的分析可以得出,北京市城区 O₃ 出现“周末效应”可能的原因之一是在 O₃ 抑制阶段,周末 NO 浓度明显低于工作日浓度,导致 NO 对 O₃ 的抑制作用在周末要弱于工作日,有利于 O₃ 的生成;原因之二是前体物 CO 浓度在周末升高,促进了 O₃ 的生成,导致 O₃ 浓度升高.另外,气象要素在 O₃ 的生成中也扮演着重要的角色,李文莉等^[32]对近 50 年兰州城区气温变化的研究表明,周末平均气温比工作日明显偏高,这也是有利于 O₃ 生成的气象条件.但近年来关于北京市气象要素的“周末效应”研究较少,且只关注了气温日较差,并未讨论绝对温度的变化,因此难以此作为判据对北京市 O₃ “周末效应”的原因进行探讨.

3 结论与讨论

1)结合各污染物在周末和工作日的日变化曲线以及浓度偏差,对各污染物的“周末效应”进行分析.北京市城区的 SO₂、NO₂、PM₁₀ 和 PM_{2.5} 均表现出不同程度的“周末效应”.SO₂ 的日变化规律为单峰型曲线,在上午 11:00 出现峰值,且周末 SO₂ 平均浓度高于工作日,一天内的平均偏差为 15.57%.NO₂ 的日变化规律为双峰型曲线,峰值出现在 08:00 和 22:00,且在 00:00—18:00 之间,周末 NO₂ 平均浓度高于工作日,一天内的平均偏差为 7.50%.PM₁₀ 和 PM_{2.5} 在工作日的日变化规律为双峰型曲线,在周末为波浪型曲线,且周末平均浓度均高于工作日,一天内的平均偏差分别为 17.84% 和 20.22%.

2)北京市城区 O₃ 的日变化规律呈单峰型曲线,在 16:00 出现峰值,工作日的谷值出现在 07:00,周末的谷值出现在 06:00.O₃ 的“周末效

应”表现为周末 O₃ 浓度在 11:00—24:00 之间高于工作日浓度,且前体物的浓度也高于或接近工作日浓度,可能的原因之一是在 O₃ 抑制阶段,周末 NO 浓度明显低于工作日浓度,导致 NO 对 O₃ 的抑制作用在周末要弱于工作日,有利于 O₃ 的生成;原因之二是前体物 CO 浓度在周末升高,促进了 O₃ 的生成,导致 O₃ 浓度升高.

参考文献

[1] 任阵海,万本太,苏福庆,等.当前我国大气环境质量的几个特征[J].环境科学研究,2004,17(1):1-6.

[2] Chan C K, Yao X. Air pollution in mega cities in China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(1): 1-42.

[3] 王占山,潘丽波.火电厂大气污染物排放标准实施效果的数值模拟研究[J].环境科学,2014,35(3):853-863.

[4] 吴莹,吉东生,宋涛,等.夏秋季北京及河北三城市的大气污染联合观测研究[J].环境科学,2011,32(9):2 741-2 749.

[5] 高晋徽,朱彬,王东东,等.南京北郊 O₃, NO₂ 和 SO₂ 浓度变化及长/近距离输送的影响[J].环境科学学报,2012,32(5):1 149-1 159.

[6] 陈圆圆,田贺忠,杨懂艳,等.1997—2011 年北京市空气中酸性物质与降水组分变化趋势的相关性分析[J].环境科学,2013,34(5):1 958-1 963.

[7] 刘庆阳,刘艳菊,赵强,等.2012 年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析[J].环境科学,2014,35(8):2 843-2 850.

[8] 程玉婷,王格慧,孙涛,等.西安冬季非灰霾天与灰霾天 PM_{2.5} 中水溶性有机氮污染特征比较[J].环境科学,2014,35(7):2 468-2 476.

[9] 张小玲,夏祥鳌,车慧正,等.区域污染对本底地区气溶胶光学特性及辐射强迫影响的地基和卫星遥感观测研究[J].环境科学,2014,35(7):2 439-2 448.

[10] 苏彬彬,刘心东,陶俊,等.华东区域高山背景点 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 背景值及污染特征[J].环境科学,2013,34(2):455-461.

[11] 杨俊益,辛金元,吉东生,等.2008—2011 年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析[J].环境科学,2012,33(11):3 693-3 704.

[12] Cleveland W S, Graedel T E, Kleiner B, et al. Sunday and workday variations in photochemical air pollutants in New Jersey and New York [J]. Science, 1974, 186(4168): 1 037-1 038.

[13] Atkinson-Palombo C M, Miller J A, Balling Jr R C. Quantifying the ozone “weekend effect” at various locations in Phoenix, Arizona[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(39):7 644-7 658.

[14] Zhang J, Wang T, Chameides W L, et al. Ozone production and hydrocarbon reactivity in Hong Kong, Southern China

- [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7(2): 557-573.
- [15] Pont V, Fontan J. Comparison between weekend and weekday ozone concentration in large cities in France [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(8): 1 527-1 535.
- [16] 石玉珍, 徐永福, 王庚辰, 等. 北京市夏季 O_3 , NO_x 等污染物“周末效应”研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(10): 2 832-2 838.
- [17] 唐文苑, 赵春生, 耿福海, 等. 上海地区臭氧周末效应研究[J]. *中国科学: D 辑*, 2009(1): 99-105.
- [18] 安俊琳, 杭一纤, 朱彬, 等. 南京北郊大气臭氧浓度变化特征[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(6): 1 383-1 386.
- [19] 王占山, 李云婷, 陈添, 等. 2013 年北京市 $PM_{2.5}$ 的时空分布[J]. *地理学报*, 2015(1): 110-120.
- [20] 王占山, 李云婷, 陈添, 等. 北京市臭氧的时空分布特征[J]. *环境科学*, 2014, 35(12): 4 446-4 453.
- [21] 吉东生, 王跃思, 孙扬, 等. 北京大气中 SO_2 浓度变化特征[J]. *气候与环境研究*, 2009, 14(1): 69-76.
- [22] 雷瑜, 张小玲, 唐宜西, 等. 北京城区 $PM_{2.5}$ 及主要污染气体“周末效应”和“假日效应”研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(5): 1 520-1 528.
- [23] 贾龙, 徐永福, 石玉珍, 等. 光化学烟雾箱的表征及初步应用[J]. *环境科学*, 2011, 32(2): 351-361.
- [24] 范洋, 樊曙先, 张红亮, 等. 临安冬夏季 SO_2 , NO_2 和 O_3 体积分数特征及与气象条件的关系[J]. *大气科学学报*, 2013, 36(1): 121-128.
- [25] 刘玉彻, 徐敬, 王淑凤, 等. 影响北京夏季 O_3 污染的 O_3 前体物浓度及天气条件分析[J]. *气象与环境学报*, 2006, 22(6): 34-37.
- [26] 周艳明, 刘厚凤, 吴保庆, 等. 边界层臭氧浓度变化特征及相关因子分析[J]. *气象与环境学报*, 2008, 24(1): 63-66.
- [27] 杨俊梅, 李培仁, 李义宇, 等. 南京北郊 O_3 , NO_2 和 SO_2 变化特征分析[J]. *气象与环境学报*, 2014, 30(3): 66-70.
- [28] 杨雅琴, 高会旺. 青岛大气臭氧及其前体物时间变化与污染特征[J]. *气象与环境学报*, 2008, 24(2): 1-5.
- [29] Fujita E M, Stockwell W, Campbell D E, et al. Weekend/weekday ozone observations in the south coast air basin: retrospective analysis of ambient and emissions data and refinement of hypotheses, Volume I-Executive Summary[R]. Final Report Prepared by the Desert Research Institute, Reno, NV and Sonoma Technology, Petaluma, CA for the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 2000.
- [30] 徐峻, 张远航. 北京市区夏季 O_3 生成过程分析[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(6): 973-980.
- [31] 王雪松, 李金龙, 张远航, 等. 北京地区臭氧污染的来源分析[J]. *中国科学(B 辑: 化学)*, 2009, 30(6): 548-559.
- [32] 李文莉, 李栋梁, 杨民. 近 50 年兰州城乡气温变化特征及其周末效应[J]. *高原气象*, 2006(6): 1 161-1 167.