

# 北京市夏季 $O_3$ 、 $NO_x$ 等污染物“周末效应”研究

石玉珍<sup>1,3</sup>, 徐永福<sup>1\*</sup>, 王庚辰<sup>2</sup>, 石立庆<sup>1</sup>

(1. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 2. 中国科学院大气物理研究所中层大气遥感与探测开放实验室, 北京 100029; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**采用了 2000-06-25 ~ 2000-07-07 以及 2000-07-26 ~ 2000-08-22 在北京 325 m 气象塔观测平台观测到的  $O_3$ 、 $NO_x$  (NO 和  $NO_2$ )、CO 和  $SO_2$  数据, 分析了周末与工作日  $O_3$ 、 $NO_x$ 、NO、 $NO_2$ 、CO 和  $SO_2$  浓度变化的差异及成因。结果表明, 除  $SO_2$  之外,  $O_3$ 、 $NO_x$ 、NO、 $NO_2$  和 CO 的周末浓度与对应工作日浓度相关性显著, 均通过了显著性水平  $\alpha = 0.05$  的 *t* 检验, 相关系数(*R*)依次为 0.99、0.61、0.56、0.80 和 0.61。交通高峰时段(06:00 ~ 08:00)  $NO_x$  和 CO 的周末浓度明显低于工作日浓度, 该时段  $NO_x$  和 CO 的周末浓度与工作日浓度的平均偏差分别为 -28% 和 -9%。 $O_3$  周末浓度与工作日浓度的回归系数为  $1.25 \pm 0.02$ 。此外, 周末  $O_3$  的最大小时浓度值与最大 8 h 平均浓度值分别比工作日高 23% 和 26%, 表现出十分明显的“周末效应”。

**关键词:**臭氧; 氮氧化物; 工作日; 周末; 特性

中图分类号: X502; X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-2832-07

## Study of the “Weekend Effect” of $O_3$ , $NO_x$ and Other Pollutants in Summer of Beijing

SHI Yu-zhen<sup>1,3</sup>, XU Yong-fu<sup>1</sup>, WANG Geng-chen<sup>2</sup>, SHI Li-qing<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. Division for Middle Atmosphere and Remote Sensing, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The data of  $O_3$ ,  $NO_x$  (NO and  $NO_2$ ), CO and  $SO_2$  observed at Beijing 325m meteorological tower from June 25 to July 7, 2000 and from July 26 to August 22, 2000 are used to analyze the difference of pollutant concentrations on weekends and weekdays, and its causes. Results show that except  $SO_2$ , the correlations of  $O_3$ ,  $NO_x$ , NO,  $NO_2$  and CO concentrations between weekends and weekdays are very significant, since they all pass the *t*-test significance level at  $\alpha = 0.05$ . The correlation coefficients (*R*) are 0.99, 0.61, 0.56, 0.80 and 0.61 for  $O_3$ ,  $NO_x$ , NO,  $NO_2$  and CO, respectively. Weekend  $NO_x$  and CO concentrations are lower than weekday concentrations in rush hours (06:00 ~ 08:00), and the mean deviations for  $NO_x$  and CO concentrations are -28% and -9%, respectively. The regression coefficient of  $O_3$  concentrations between weekends and weekdays is  $1.25 \pm 0.02$ . Furthermore, the maximum 1-h average  $O_3$  concentration and maximum 8-h average  $O_3$  concentration on weekends are 23% and 26% higher than those on weekdays, respectively, indicating an obvious  $O_3$  “weekend effect”.

**Key words:** ozone; nitrogen oxides; weekday; weekend; characteristics

随着我国城市化的快速发展、机动车保有量的持续增长, 城市光化学烟雾现象已经屡见不鲜。自北京市 1986 年首次出现光化学烟雾迹象以来, 近年来光化学污染日趋严重<sup>[1]</sup>。我国目前在用车的  $NO_x$ 、CO 和 NMHC 排放因子(行驶每公里污染物排放量)都很高<sup>[2,3]</sup>, 这些污染物在适宜的气象条件下就会产生高浓度的臭氧, 导致威胁人类健康和生态环境的光化学烟雾<sup>[4]</sup>。观测资料也显示北京市  $O_3$  小时浓度超标的时数和日数逐年增加<sup>[5]</sup>, 部分学者针对北京市低层大气中  $O_3$ 、 $NO_x$  等污染物进行过具体的分析和研究, 但主要集中在污染物的垂直变化特征<sup>[6~9]</sup>、 $O_3$  与 NO 和  $NO_2$  的相关性<sup>[10]</sup>、污染物与气象因子的关系<sup>[3,11,12]</sup>以及污染物变化特征的城郊对

比<sup>[13]</sup>等方面, 关于工作日与周末  $O_3$  等污染物浓度特征差异的研究目前还鲜见相关报道。

自 Cleveland 等<sup>[14]</sup>于 1974 年首次提出“周末效应”的概念以来, 国外很多学者在美国图森<sup>[15]</sup>、加利福尼亚<sup>[16,17]</sup>以及法国马赛<sup>[18]</sup>等大城市都发现了这一现象, 即在周末  $NO_x$  浓度低于工作日浓度的情况下  $O_3$  浓度值反而高于工作日浓度。殷永泉等<sup>[19]</sup>指出济南市 12:00 ~ 19:00 之间  $O_3$  周末浓度高于工作日浓度的现象, 认为产生这种现象的原因是平日人

收稿日期: 2008-11-26; 修订日期: 2009-02-19

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KJCX2-SW-H8)

作者简介: 石玉珍(1980 ~ ), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: shiyz@mail.iap.ac.cn

\* 通讯联系人, E-mail: xyf@mail.iap.ac.cn

类活动频繁导致大气颗粒物浓度较高,使大气光透过率降低,因此大气光化学反应弱于周末。本研究利用北京市325 m气象塔观测资料,分析了2000年夏季O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>等污染物周末与工作浓度日变化特征的差异,并从O<sub>3</sub>形成机制的角度分析“周末效应”的成因,以期为今后进一步研究北京市O<sub>3</sub>污染特征及治理措施提供依据。

## 1 材料与方法

本研究数据来自中国科学院大气物理研究所北京325 m气象塔,该气象塔位于北京市北三环与北四环之间,距三环路约1 km,气象塔东200 m处为南北走向的京昌高速公路,北50 m处为东西走向的北土城西路。本研究数据中O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>(NO<sub>x</sub>=NO+NO<sub>2</sub>)的观测时段为2000年夏季的6月25日~7月7日以及7月26日~8月22日共2个时段,高度为近地面8 m处的实测资料,其中7月26日~8月22日的观测时段与刘烽等<sup>[8]</sup>、李昕等<sup>[9]</sup>和任丽红等<sup>[10]</sup>的分析资料相同。SO<sub>2</sub>和CO的观测时段为6月25日~7月7日。根据白天(06:00~18:00)的天气状况和气象条件将观测日分为晴好天气与阴雨天气(气象参数引自:<http://www.wunderground.com>),晴好天气对应各气象参数特征(温度、湿度和风速)如表1所示,白天温度平均值在26.2~34℃之间、相对湿度平均值在27%~86%之间、风速平均值在0.8~4.2 m/s之间。此外,对晴好天气下各小时的天气状况进行统计,结果显示在06:00~18:00时段内天气状况为晴占43%、多云和有云分别占19%和13%、烟雾占10%、阴占8%、晴间多云占5%、小雷雨和小阵雨各占1%。晴好天气工作日包括6月26日、27日、29日、30日,7月6日、7日、8月1日、4日、9日、11日、14日、15日、16日,晴好天气周末包括7月1日、2日和8月5日。本研究重点针对晴好天气下工作日与周末污染物(包括O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、NO、SO<sub>2</sub>和CO)的浓度变化特性进行对比分析。无特殊说明时,以下所指的浓度均为小时平均值。

表1 晴好天气各气象参数特征

Table 1 Characteristics of meteorological parameters under favorite conditions

项目	气象参数特征值范围		
	温度/℃	湿度/%	风速/m·s <sup>-1</sup>
最大值	29~40	73~100	1.0~7.0
最小值	21~26	13~74	0.0~1.0
平均值	26.2~34.0	27~86	0.8~4.2

O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>、CO和SO<sub>2</sub>的观测均采用美国热电公

司的自动连续观测仪,型号依次为Model 49C紫外光度法O<sub>3</sub>分析仪、Model 42C化学发光法NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>分析仪、Model 48C红外吸收法CO分析仪以及Model 43S脉冲荧光法SO<sub>2</sub>分析仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 周末与工作日污染物日变化特征比较

图1给出了晴好天气周末与工作日O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、CO的日变化特征曲线,各污染物的工作日小时浓度由其对应观测期间所有工作日在相同时刻的浓度平均得到,周末小时浓度通过同样方式获得。表2给出了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<sub>周末</sub>-c<sub>工作日</sub>)/c<sub>工作日</sub>]×100%,式中,c<sub>周末</sub>和c<sub>工作日</sub>分别表示污染物的周末浓度和工作日浓度。

结合图1和表2可以看出各污染物在工作日和周末的浓度均存在不同程度的差异,周末O<sub>3</sub>浓度在大部分时间里都大于对应工作日浓度(02:00~04:00和20:00除外)。工作日O<sub>3</sub>出现了2次峰值,在12:00和15:00,浓度(体积分数,下同)分别为113.0×10<sup>-9</sup>和112.9×10<sup>-9</sup>,2个峰值浓度十分一致,且2个峰值时刻之间的小时浓度也与峰值浓度接近。因此,可以认为12:00~15:00为工作日O<sub>3</sub>浓度高值的典型时段。周末O<sub>3</sub>浓度的峰值时段为11:00~14:00,在11:00和14:00的浓度分别为138.7×10<sup>-9</sup>和135.7×10<sup>-9</sup>。这么高的小时浓度,以及高浓度持续时间之久也说明了该时段内光化学过程比较强烈,使O<sub>3</sub>保持了较高的浓度。从图1可见周末的O<sub>3</sub>峰值浓度出现时刻比工作日早1 h,比工作日O<sub>3</sub>峰值浓度高23%。O<sub>3</sub>周末浓度与工作日浓度的最大偏差为79%,出现在23:00。白天(06:00~18:00)最大偏差为42%,出现在10:00。周末O<sub>3</sub>的最大小时浓度值与最大8 h平均浓度值分别比工作日高23%和26%,表现出十分明显的“周末效应”。

NO<sub>x</sub>、NO和NO<sub>2</sub>浓度日变化特征比较复杂,但三者之间以及各自的工作日和周末浓度的日变化趋势有很好的相似性。00:00~02:00时段内NO<sub>x</sub>的周末浓度明显高于工作日浓度,03:00~10:00间周末浓度低于工作日浓度,最明显的是06:00~08:00,在该时段每小时NO<sub>x</sub>的相对偏差依次为-30.3%、-35.4%和-17.9%,平均值为-28%。由于此时段是工作日的上班交通高峰期,因此周末相对少的尾

气排放是导致  $\text{NO}_x$  浓度较工作日低的主要原因。周末 11:00~14:00 的  $\text{NO}_x$  浓度又比工作日高, 该时段小时浓度相对偏差依次为 19.0%、34.4%、37.9% 和 2.5%。产生这种现象的原因是由于周末市民的出行时间通常会比工作日推迟数个小时,

$\text{NO}_x$  浓度在 11:00 或 12:00 左右会出现一个小的峰值。工作日  $\text{NO}_x$  最大浓度出现在 23:00, 其值为  $131.0 \times 10^{-9}$ , 周末最大浓度出现在 20:00, 浓度值为  $128.8 \times 10^{-9}$ , 这可能与北京市允许夜间重型机动车过境的政策有关<sup>[6,9]</sup>。

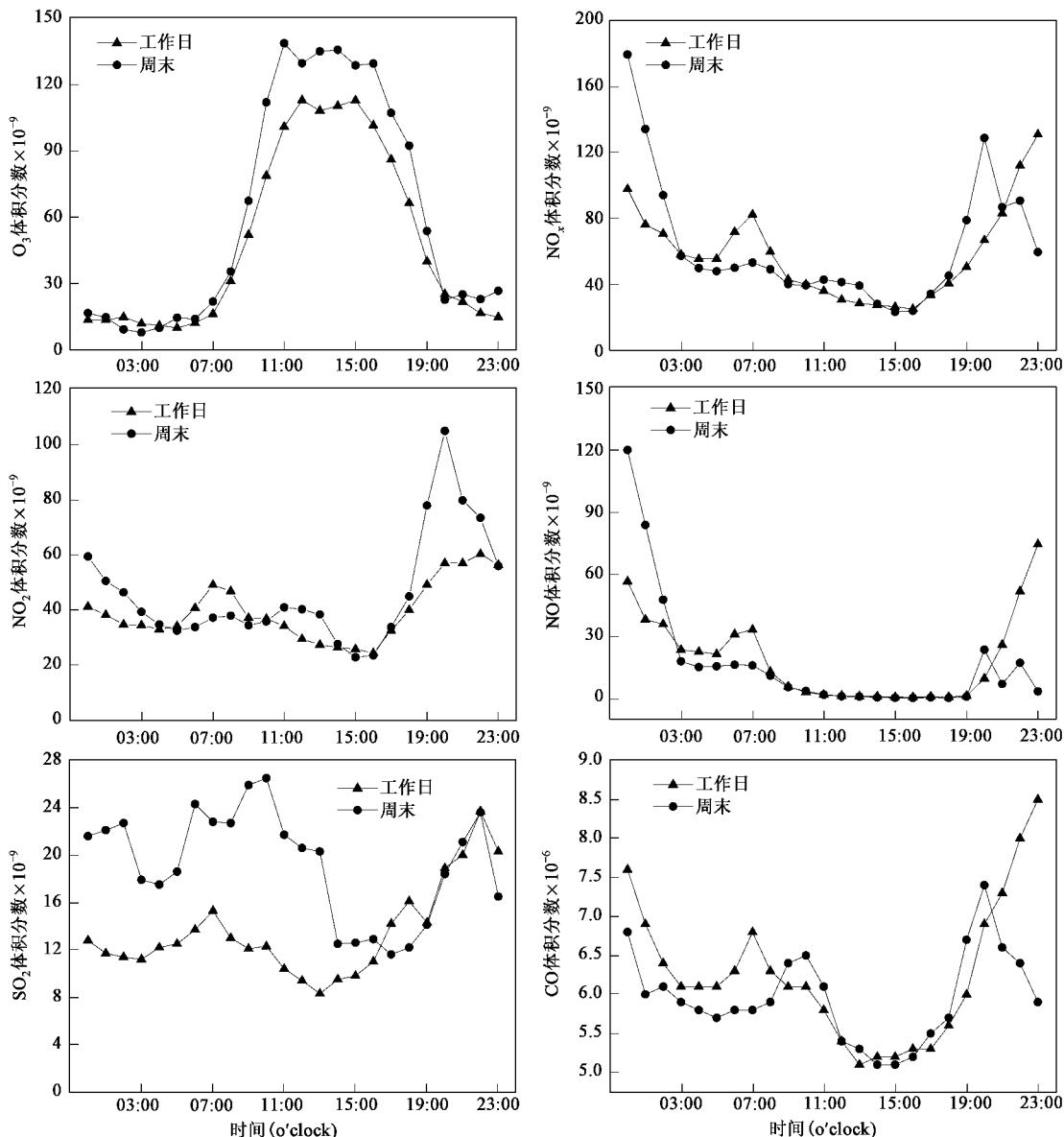


图 1 工作日与周末的污染物浓度变化

Fig. 1 Variations of the pollutant concentrations on weekdays and weekends

$\text{NO}$  的周末浓度在大部分时间段低于工作日浓度, 特别是在 03:00~19:00 期间, 除了 10:00 比工作日浓度高  $0.5 \times 10^{-9}$  以及 11:00 与工作日浓度相同之外均表现为周末浓度低于工作日浓度。偏差较大的时段有 2 个, 03:00~08:00 和 12:00~19:00, 2

个时段内的最大偏差值分别达到了 -51.5% 和 -50%, 出现在 07:00 和 16:00。 $\text{NO}$  的工作日浓度峰值出现在 23:00, 为  $74.5 \times 10^{-9}$ ; 周末浓度峰值为  $119.9 \times 10^{-9}$ , 出现在 00:00。 $\text{NO}_2$  的工作日和周末浓度变化特征与  $\text{NO}$  不尽相同, 05:00~10:00 时

表2 周末与工作日污染物浓度相对偏差

Table 2 Relative deviations of pollutant concentrations on weekends against those on weekdays

时间(o'clock)	偏差(Dev)%					
	O <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	CO
00:00	21.9	83.5	111.9	44.4	69.5	-10.6
01:00	8.4	75.7	119.2	32.2	88.5	-12.8
02:00	-37.9	33.1	32.6	33.6	99.6	-4.5
03:00	-34.0	-1.5	-23.8	13.8	60.1	-3.9
04:00	-9.3	-10.3	-33.0	5.4	43.8	-4.1
05:00	45.2	-13.7	-27.4	-5.1	48.7	-6.7
06:00	14.4	-30.3	-47.7	-17.0	78.0	-7.7
07:00	34.0	-35.4	-51.5	-24.6	49.0	-13.7
08:00	14.3	-17.9	-14.3	-18.9	74.1	-6.9
09:00	29.2	-7.0	-5.8	-7.2	113.0	4.9
10:00	42.1	-1.3	16.4	-2.8	115.2	6.9
11:00	37.3	19.0	0.0	20.0	109.2	5.2
12:00	14.7	34.4	-18.4	36.8	119.4	1.2
13:00	24.7	37.9	-13.7	40.1	144.4	2.6
14:00	23.0	2.5	-46.8	4.4	30.8	-1.3
15:00	14.0	-11.5	-31.8	-11.0	29.0	-1.9
16:00	27.4	-4.8	-49.7	-3.5	17.6	-0.5
17:00	24.3	2.3	-38.6	3.7	-18.1	2.2
18:00	39.0	11.4	-47.0	12.5	-24.4	1.1
19:00	34.5	55.9	-37.8	58.6	-0.9	11.3
20:00	-9.9	92.8	140.7	84.5	-2.9	6.4
21:00	15.3	4.5	-72.7	39.8	5.7	-9.5
22:00	38.3	-19.1	-66.6	21.8	-0.4	-20.9
23:00	79.4	-54.6	-95.3	-0.7	-18.8	-29.8

NO<sub>2</sub> 的周末浓度低于工作日浓度, 此期间内的最大偏差为 -24.6%, 出现在 07:00, NO<sub>2</sub> 周末浓度除了在 15:00 和 16:00 略低于工作日以及 23:00 与工作日基本相同之外, 其余时间周末浓度高于工作的浓度, 11:00~22:00 之间偏差较为明显。工作日和周末 NO<sub>2</sub> 的峰值分别出现在 22:00 和 20:00, 对应浓度分别为  $60.3 \times 10^{-9}$  和  $105.1 \times 10^{-9}$ 。从 NO<sub>x</sub>、NO 和 NO<sub>2</sub> 的浓度日变化可以看出, 夜间 NO<sub>x</sub> 中 NO 的贡献大于 NO<sub>2</sub> 的贡献, 由于夜间产生 O<sub>3</sub> 的光化学过程明显减弱, 相对高的 NO 浓度会消耗白天产生的 O<sub>3</sub> 而进行夜间的化学反应<sup>[20]</sup>。

从图 1 可以看出, 工作日和周末 SO<sub>2</sub> 的日变化特征均比较明显, 16:00 之前的周末浓度均高于工作日浓度, 最大偏差为 144.4%, 出现在 13:00, 此时工作日和周末浓度分别为  $8.3 \times 10^{-9}$  和  $20.3 \times 10^{-9}$ 。大气中 SO<sub>2</sub> 的产生途径包括含硫化石燃料的燃烧以及含硫原料的工业过程<sup>[21]</sup>。周凌晞等<sup>[22]</sup>曾指出在燃煤和机动车排放并行的北京、兰州、昆明等城市大气中 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的含量基本相当, 而上海、

广州、武汉等以机动车排放为主的城市大气中 NO<sub>2</sub> 含量约为 SO<sub>2</sub> 含量的 2 倍。本研究中工作日和周末 NO<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub> 浓度的比值均在 2.5 左右, 这在一定程度上反映了北京市夏季机动车排放对污染物浓度的显著贡献。CO 的周末和工作日浓度差异较小, 大多数时段的偏差都在 ±10% 之间。06:00~08:00 交通高峰时段的偏差依次为 -7.7%、-13.7% 和 -6.9%, 平均值为 -9%。全天偏差最大值出现在 23:00, 达 -30%。偏差较小的原因有 2 个: 一方面是 CO 在大气中的寿命较长, 另一方面是 CO 浓度水平较高( $10^{-6}$ , 体积分数)。总体来看 CO 的日变化趋势与 NO<sub>x</sub> 相似, 特别是 20:00 以后, 说明了 CO 与 NO<sub>x</sub> 的来源基本相同。

## 2.2 周末与工作日污染物浓度相关性分析

图 2 给出了 O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、CO 和 SO<sub>2</sub> 周末浓度与工作日浓度的相关性, 其中横纵坐标分别表示污染物的工作日浓度和周末浓度。用回归方程  $Y = A \times X$  来表示各污染物周末浓度与工作日浓度的相关性, 式中, Y 为周末浓度, X 为工作日浓度, A 为回归系数。表 3 给出上述污染物回归方程的回归

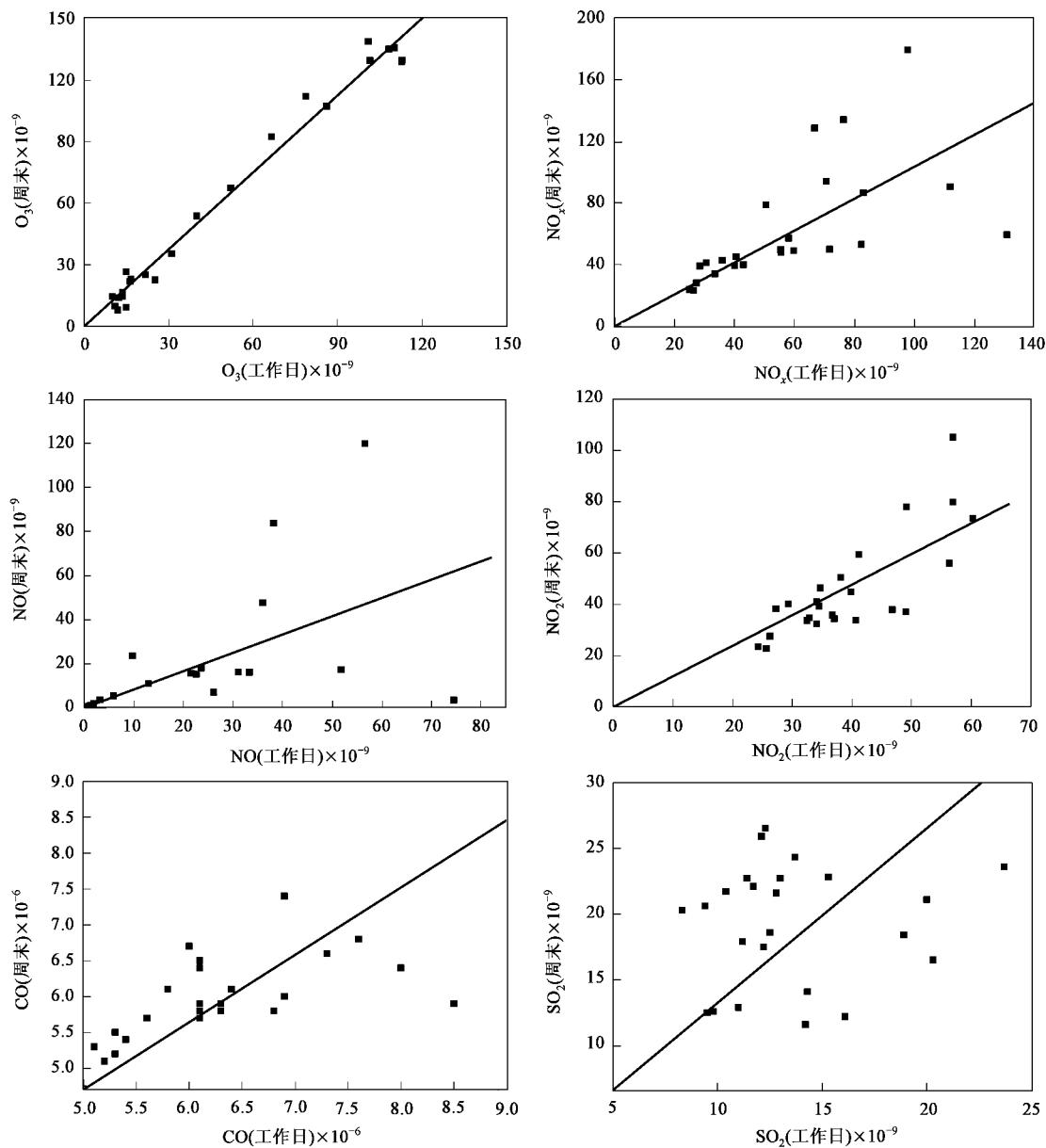


图 2 工作日与周末污染物浓度的相关性

Fig. 2 Correlations of the pollutant concentrations at the same time between weekdays and weekends

表 3 污染物周末浓度与工作日浓度的回归分析

Table 3 Regression analysis of pollutant concentrations on weekends vs weekdays

参数	污染物名称					
	O <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>
回归系数(A)	(1.25 ± 0.02)	(1.03 ± 0.10)	(0.83 ± 0.17)	(1.19 ± 0.06)	(0.94 ± 0.02)	(1.33 ± 0.10)
相关系数(R)	0.99	0.61	0.56	0.80	0.61	0.08

系数 A 以及相关系数 R.

从图 2 可以看出相同时刻 O<sub>3</sub> 的周末浓度大于工作日浓度, 这点与 Marr 等<sup>[16]</sup>和 Qin 等<sup>[17]</sup>得出的结论一致, 即夏季 O<sub>3</sub> 浓度存在明显的“周末效应”. O<sub>3</sub> 周末浓度与工作日浓度的偏差范围在 -37.9%

~79.4% 之间. 将 05:00 ~ 07:00 的 O<sub>3</sub> 浓度进行平均作为早高峰时段特征浓度, 得到该时段周末与工作日浓度的偏差为 31.2%, 与 Qin 等<sup>[17]</sup>得到的 06:00 偏差 38% 接近. 周末 O<sub>3</sub> 的最大小时浓度值与最大 8 h 平均浓度值分别比工作日高 23% 和 26%,

也与 Qin 等<sup>[17]</sup>得到结果(20% 和 22%)相近。从相关方程可以看出  $O_3$  的周末浓度几乎为同时刻工作日浓度的 1.25 倍。

从  $NO_x$ 、NO 和  $NO_2$  的相关性可以看出 NO 的周末浓度明显低于工作日浓度, 尤其是白天。除了上下班交通高峰期外, 其他时段  $NO_2$  的周末浓度略高于工作日浓度。交通高峰期  $NO_x$  的周末浓度比工作日浓度低, 但是正午时段的周末浓度高于工作日的浓度。根据污染物的来源分析,  $NO_x$  和 CO 的主要来源是汽车尾气以及矿物质的燃烧, 所以周末与工作日上下班时段汽车行驶辆的多少在很大程度上影响污染物的浓度。 $SO_2$  周末浓度与工作日浓度的相关性最差, 相关系数仅为 0.08, 且周末浓度明显高于工作日浓度, 特别是凌晨至 14:00(图 1), 这说明  $SO_2$  的主要来源与  $NO_x$  和 CO 有所不同。初步推测是由于夏天  $SO_2$  浓度本身较低, 周末与工作日餐饮活动所用燃料量的差异可能是引起这种差异的主要原因。除此之外, 周边地区的污染源也会对北京的污染物浓度的变化产生一定的影响<sup>[23]</sup>。

为了明确各污染物周末小时浓度与工作日小时浓度相关关系的显著性水平, 对分析结果做了  $t$  检验, 得到结果如表 4 所示。

表 4 相关性的  $t$  检验

Table 4 The  $t$ -test for correlativity

项目	污染物名称					
	$O_3$	$NO_x$	NO	$NO_2$	CO	$SO_2$
相关系数( $R$ )	0.99	0.61	0.56	0.80	0.61	0.08
$t$ 检验值	32.92	3.61	3.17	6.21	3.61	0.38
相关性	十分显著	显著	显著	显著	显著	不显著

所有的相关系数均为正值, 故选择在显著性水平  $\alpha = 0.05$ , 自由度  $n = 22$  的情况下进行单侧检验, 查  $t$  分布表得  $t_{0.05(22)} = 1.72$ ,  $O_3$ 、 $NO_x$ 、NO、 $NO_2$  和 CO 的  $t$  检验值均大于 1.72, 在显著性水平  $\alpha = 0.05$  的条件下, 这 5 种污染物周末浓度与工作日浓度的相关性显著, 其中  $O_3$  的相关性最为显著, 说明北京市  $O_3$  的夏季污染特征确实存在典型的“周末效应”。很显然此水平下  $SO_2$  周末小时浓度与工作日小时浓度的相关性不显著。

### 2.3 “周末效应”的原因分析

由于  $O_3$  是二次产物, 所以其浓度的变化明显受前体物(包括  $NO_x$  以及  $VOC_s$ )浓度的影响。初步分析周末产生高浓度  $O_3$  的主要原因是周末上午的  $NO_x$  浓度比工作日的浓度低造成的。根据  $O_3$  与前

体物初始浓度的关系 EKMA (empirical kinetic modeling approach, 经验动力学模拟方法)<sup>[24,25]</sup> 可知, 在  $VOC_s$  的控制区  $O_3$  最大浓度值随  $NO_x$  浓度的减小而增大。图 3 给出了在假定排放条件下得到的北京市 6 月 26 日的 EKMA 曲线<sup>[25]</sup>, 该排放假设为来自流动源的  $VOC_s$ 、 $NO_x$  和 CO 排放量与机动车流量线性相关, 其他源的逐时排放为 24 h 平均值。图 3 显示了  $O_3$  最大小时浓度与前体物( $NO_x$  和  $VOC_s$ )的初始浓度(一般以 06:00 的浓度值为代表)之间的非线性关系。将图中各条等值线的拐点连接起来, 称为脊线。脊线将 EKMA 曲线分为两部分, 脊线上  $VOC_s$  与  $NO_x$  的比值一致, 此比值也代表了产生臭氧的最合适  $VOC_s$  与  $NO_x$  的比值。在脊线的右侧, 当  $NO_x$  浓度固定时  $VOC_s$  的浓度改变对  $O_3$  浓度的影响并不明显, 而固定  $VOC_s$  的浓度时,  $NO_x$  初始浓度的降低也令臭氧浓度明显降低, 由此可知, 在脊线的右侧  $NO_x$  是影响  $O_3$  生成浓度的主要因素。同理, 脊线左侧是  $VOC_s$  的控制区<sup>[26]</sup>。关于  $O_3$  “周末效应”的结论通过 EKMA 曲线可以得到进一步的解释, 首先北京市  $O_3$  的形成处于 EKMA 曲线的左侧, 即在  $VOC_s$  的控制区; 其次, 大气中  $VOC_s$  的种类以及来源比较广泛, 包括人为源和自然源, 因此周末与工作日  $VOC_s$  浓度差异较小。相比之下,  $NO_x$  的来源比较单一, 受机动车排放的影响显著。本研究推测这 2 个条件导致在周末  $NO_x$  浓度比工作日浓度有所下降的情况下  $O_3$  浓度明显升高。

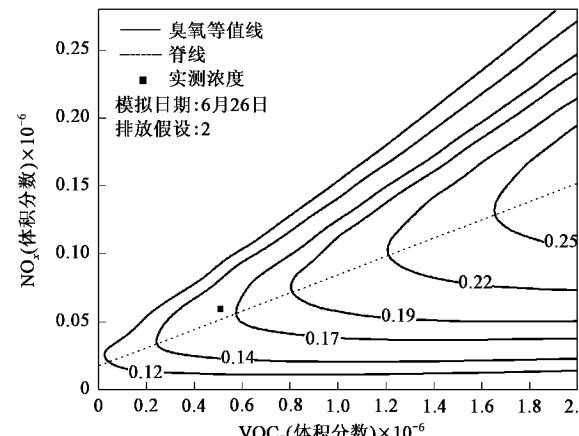


图 3 2000-06-26  $O_3$  最大小时浓度随其前体物  $VOC_s$  和  $NO_x$  初始浓度的变化曲线

Fig. 3 Variations of maximum hourly-mean ozone concentrations with initial concentrations of its precursors ( $VOC_s$  and  $NO_x$ ) on 6 June, 2000

### 3 结论

(1)交通高峰时段(06:00~08:00)NO<sub>x</sub>和CO的周末浓度明显低于工作日浓度,这3 h的NO<sub>x</sub>浓度偏差依次为-30.3%、-35.4%和-17.9%,平均值为-28%。CO浓度偏差依次为-7.7%、-13.7%和-6.9%,平均值为-9%。周末与工作日O<sub>3</sub>浓度的最大偏差达42.1%,出现在10:00。O<sub>3</sub>周末浓度与工作日浓度的回归系数为 $1.25 \pm 0.02$ 。周末O<sub>3</sub>的最大小时浓度值与最大8 h平均浓度值分别比工作日高23%和26%,表现出十分明显的“周末效应”。

(2)O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>、NO、NO<sub>2</sub>和CO的周末浓度与对应工作日浓度相关性显著,相关系数依次为0.99、0.61、0.56、0.80和0.61,均通过了显著性水平 $\alpha = 0.05$ 的t检验,这在一定程度上说明汽车尾气对NO<sub>x</sub>浓度的贡献。SO<sub>2</sub>的相关系数为0.08,非显著相关。

(3)周末NO<sub>x</sub>浓度的降低致使O<sub>3</sub>的周末浓度高于工作日浓度,这说明北京市夏季O<sub>3</sub>的形成处于VOC<sub>s</sub>控制区,减少前体物VOC<sub>s</sub>的排放是降低O<sub>3</sub>的有效途径。

#### 参考文献:

- [1] 张远航,邵可声,唐孝炎.中国城市光化学烟雾污染研究[J].北京大学学报(自然科学版),1998,34(2-3):392-400.
- [2] 范秀英,张微,韩圣慧.我国汽车尾气污染状况及其控制对策分析[J].环境科学,1999,20(5):102-108.
- [3] 刘小红,洪钟祥,李家伦,等.北京地区严重大气污染的气象和化学因子[J].气候与环境研究,1999,4(3):231-236.
- [4] 孔琴心,刘广仁,李桂忱.近地面臭氧浓度变化及其对人体健康的可能影响[J].气候与环境研究,1999,4(1):61-66.
- [5] 马一琳,张远航.北京市大气光化学氧化剂污染研究[J].环境科学研究,2000,13(1):14-17.
- [6] 刘小红,洪钟祥,李家伦,等.北京气象塔秋季大气O<sub>3</sub>,NO<sub>x</sub>,及CO浓度变化的观测实验[J].自然科学进展,2000,10(4):338-342.
- [7] 安俊琳,李昕,王跃思,等.北京气象塔夏季大气O<sub>3</sub>,NO<sub>x</sub>和CO浓度变化的观测实验[J].环境科学,2003,24(6):43-47.
- [8] 刘烽,陈辉,Liu Y G.北京市夏季低层大气NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>垂直分布观测研究[J].青岛海洋大学学报,2002,32(2):179-185.
- [9] 李昕,安俊琳,王跃思,等.北京气象塔夏季大气臭氧观测研究[J].中国环境科学,2003,23(4):353-357.
- [10] 安俊琳,王跃思,李昕,等.北京大气中NO、NO<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>浓度变化的相关性分析[J].环境科学,2007,28(4):706-711.
- [11] 任丽红,胡非,王玮.北京夏季O<sub>3</sub>垂直分布与气象因子的相关研究[J].气候与环境研究,2005,10(2):166-174.
- [12] 姚小红,何东全,周中平,等.北京城市大气中NO<sub>x</sub>、CO、O<sub>3</sub>的变化规律研究[J].环境科学,1999,20(1):23-26.
- [13] 刘洁,张小玲,徐晓峰,等.北京地区SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>和PM<sub>2.5</sub>变化特征的城郊对比分析[J].环境科学,2008,29(4):1059-1065.
- [14] 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: 1037-1038.
- [15] Diem J E. Comparisons of weekday-weekend ozone: importance of biogenic volatile organic compound emissions in the semi-arid southwest USA [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 3445-3451.
- [16] Marr L, Harley R A. Spectral analysis of weekday-weekend differences in ambient ozone, nitrogen oxide, and non-methane hydrocarbon time series in California [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 2327-2335.
- [17] Qin Y, Tonnesen G S, Wang Z. Weekend/weekday differences of ozone, NO<sub>x</sub>, CO, VOCs, PM<sub>10</sub> and the light scatter during ozone season in southern California [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 3069-3087.
- [18] Pont V, Fontan J. Comparison between weekend and weekday ozone concentration in large cities in France [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 1527-1535.
- [19] 殷永泉,单文坡,纪霞,等.济南大气臭氧浓度变化规律[J].环境科学,2006,27(11):2299-2302.
- [20] Jenkin M E, Clemithshaw K C. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 2499-2527.
- [21] 钱群,潘金芳,张大年.上海市大气中NMHC、NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>和SO<sub>2</sub>变化规律[J].上海环境科学,1998,17(10):12-15.
- [22] 周凌晞,汤洁,于晓嵒,等.拉萨地区夏季大气CO, SO<sub>2</sub>及NO<sub>2</sub>变化初探[J].环境科学研究,2001,14(6):16-19.
- [23] 王淑兰,柴发合.北京市O<sub>3</sub>污染的区域特征分析[J].地理科学,2002,22(3):360-364.
- [24] Sillman S, Al-Wali K I, Marsik F J, et al. Photochemistry of ozone formation in Atlanta, GA-models and measurements [J]. Atmospheric Environment, 1995, 29(21): 3055-3066.
- [25] 石玉珍,王庚辰,徐永福.北京市城郊光化学烟雾模拟研究[J].气候与环境研究,2008,13(1):84-92.
- [26] 李冰,陈长和,余金香.利用EKMA曲线制定光化学烟雾污染区域总量控制方案[J].高原气象,1998,17(2):111-119.