

新乡市细颗粒物和臭氧协同污染特征*

赵 阳^{1,2} 李崇浩² 周 凯³ 闫广轩^{2#}

(1.河南省新乡生态环境监测中心,河南 新乡 453003;

2.河南师范大学环境学院,黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室,河南 新乡 453007;

3.河南科技学院园艺园林学院,河南 新乡 453003)

摘要 细颗粒物(PM_{2.5})和臭氧(O₃)协同控制已是近年的研究热点。基于2020年新乡市环境空气质量自动监测数据和气象数据等,研究了新乡市PM_{2.5}和O₃的协同污染特征,以期新乡市的大气协同污染治理提供科学参考。结果表明,PM_{2.5}污染和O₃污染分别主要集中在秋冬季和春夏季。定义O₃质量浓度超过80 μg/m³、PM_{2.5}质量浓度超过75 μg/m³为复合污染,全年共出现133次复合污染。新乡市的复合污染多出现在温度为5~25℃、相对湿度低于80%、风向为北风、风速低于1.5 m/s的条件下,PM_{2.5}主导型污染时有机碳大都超过10 μg/m³,NO₂大都超过30 μg/m³;O₃主导型污染时有机碳大都小于10 μg/m³,NO₂大都小于30 μg/m³。PM_{2.5}与O₃之间可能存在对共同前体物的竞争反应。

关键词 季节特征 细颗粒物 臭氧 二次反应

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2023.04.017

PM_{2.5} and O₃ collaborative pollution characteristics in Xinxiang ZHAO Yang^{1,2}, LI Chonghao², ZHOU Kai³, YAN Guangxuan². (1. Xinxiang Ecological Environment Monitoring Center in Henan Province, Xinxiang Henan 453003; 2. School of Environment, Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Normal University, Xinxiang Henan 453007; 3. School of Horticulture and Landscape Architecture, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang Henan 453003)

Abstract: Collaborative control of PM_{2.5} and O₃ is a hot topic in the air pollution in recent years. A study on the collaborative pollution characteristics was conducted using the automatic monitoring environmental air quality data and meteorological data, so as to provide scientific reference for Xinxiang collaborative control of atmospheric pollution. Results showed that PM_{2.5} pollution was usually in autumn and winter, while O₃ pollution was usually in spring and summer. Define combined pollution when O₃ mass concentration was over 80 μg/m³, and PM_{2.5} mass concentration was over 75 μg/m³. There appeared 133 combined pollutions in Xinxiang in 2020. The combined pollution was observed frequently when temperature was 5-25℃, relative humidity was below 80%, and north wind velocity was lower than 1.5 m/s. PM_{2.5} dominant pollution showed that organic carbon and NO₂ was over 10 and 30 μg/m³, respectively. But O₃ dominant pollution showed that organic carbon and NO₂ was below 10 and 30 μg/m³, respectively. It was inferred that PM_{2.5} and O₃ were likely to have competitive reaction for precursors.

Keywords: seasonal characteristics; PM_{2.5}; ozone; secondary reaction

随着社会发展,人们对生活质量和环境舒适度有了更高的要求。城市是经济、人口、资源高度聚集的区域,也是大气污染问题凸显的地方^[1-2]。我国城市大气以细颗粒物(PM_{2.5})和臭氧(O₃)为主要污染物^[3-5]。尽管PM_{2.5}和O₃的生成机制不同,但二者之间存在共同前体物,所以自然也存在协同污染情况,特别是在二次反应过程中会共同生成。许多学者对阻断或干扰生成PM_{2.5}和O₃的二次反应进行了研究^[6]。研究表明,气象因素和前体物对O₃的浓

度变化和时空分布特征有一定影响^[7-11],O₃生成潜势与其前体物存在相关性^[12-13]。也有研究表明,气象因素和二次生成是造成PM_{2.5}污染的重要因素^[14-16]。

新乡市是京津冀大气污染防治“2+26”传输通道城市之一,其PM_{2.5}和O₃的协同污染特征缺乏研究。本研究基于2020年新乡市环境空气质量自动监测数据、颗粒物在线源解析数据及气象、雷达等相关数据,讨论新乡市PM_{2.5}和O₃协同污染特征及各

第一作者:赵 阳,男,1981年生,硕士,高级工程师,主要从事大气污染监测研究。# 通讯作者。

* 国家自然科学基金青年科学基金项目(No.41807327);新乡市政府决策招标课题(No.B20031)。

表 1 2020 年新乡市空气污染天数
Table 1 Air pollution days in Xinxiang in 2020

空气污染类型	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月
O ₃ 为首要污染物				3	12	15	9	6	7			
PM ₁₀ 为首要污染物			1							3	1	
PM _{2.5} 为首要污染物	24	6	3				1			6	10	22
沙尘污染			6	2	3	4				4	2	1

类影响因素,从而阐明二次反应的反应物和关键反应条件,为新乡市大气污染防治和周边城市大气污染协同治理提供科学依据。

1 数据来源

2020 年新乡市环境空气质量自动监测数据(包括 NO₃、可吸入颗粒物(PM₁₀)、PM_{2.5} 和 O₃)源于空气质量联网监测管理平台(<http://218.28.71.220:81/FiveMinQuery#>),颗粒物在线源解析数据源于国家大气颗粒物组分及光化学监测数据集成和综合分析平台(<https://clear.cnemc.cn:30025/saas/login>),激光雷达数据由新乡市生态环境局激光雷达垂直实时监测得到,沙尘数据由中国环境监测总站提供,气象数据由新乡市环境空气质量自动监测站自行采集。季节按照 3、4、5 月为春季,6、7、8 月为夏季,9、10、11 月为秋季,1、2、12 月为冬季划分。

2 结果与讨论

2.1 新乡市空气污染特征

根据《环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)》(HJ 633—2012),2020 年新乡市空气污染天数(AQI>100)为 129 d。由表 1 可见,PM_{2.5} 为首要污染物有 72 d,占 55.8%,主要出现在秋冬季;O₃ 为首要污染物有 52 d,占 40.3%,主要出现在春夏季;沙尘污染天数为 22 d,主要出现在春秋季节,这主要是由于春秋季节新乡市受到内蒙古等地气团传输影响,且风速较高(最大风速可达 3.2 m/s),在沙尘的影响下,PM₁₀ 可能成为首要污染物。夏季由于降水较多,对空气有一定净化作用,可以加速 PM_{2.5} 的沉降;虽然降水对 O₃ 也有一定的净化作用,但是夏季 O₃ 受太阳辐射及日照时长影响而大量生成。

O₃ 全年的日最大 8 h 质量浓度超标率(参照《环境空气质量标准》(GB 3905—2012)规定的二级标准 160 μg/m³)为 6.54%。O₃ 全年小时浓度与温度相关系数为 0.65($n=8784, P<0.01$),其中 O₃ 超过 160 μg/m³ 且持续增加的时段内,O₃ 浓度与温度的相关系数更是高达 0.80($n=59, P<0.01$)。普遍认为,光照强、温度高有利于光化学反应二次 O₃^[17-18],

但是由于气象条件的多变和大气反应的复杂性导致 O₃ 浓度变化呈现不确定性。根据新乡市的数据分析,温度超过 27 ℃,相对湿度为 30%~70%时容易出现 O₃ 持续污染。

PM_{2.5} 全年的 24 h 平均质量浓度超标率(参照 GB 3905—2012 规定的二级标准 75 μg/m³)为 65.84%。PM_{2.5} 与温度、相对湿度的相关性分析发现,相对湿度为 60%~80%,温度为 2.5~7.5 ℃的冬季容易出现 PM_{2.5} 重度污染。冬季空气湿度大、密度高、较黏稠、流动性差,空气水平迁移和垂直运动能力弱时,易造成近地面污染物滞留,出现重污染天气。此外,夜间湿度高时,污染物也易累积,京津冀通道传输对新乡市影响较大^[19-20],因为新乡市南部为地上黄河,西北部为太行山,容易挡住污染物扩散和迁移。

从图 1 一次冬季污染过程中 PM_{2.5} 组分日变化分析可见,铵根离子、硫酸根离子、有机碳的浓度较高,这是高湿度有利于水溶性离子的形成,与新乡市之前的研究分析一致^[21]。硫酸根离子被认为是对 PM_{2.5} 污染起重要作用的二次离子^[22],但硫酸根离子随温度升高会明显下降,污染类型逐渐由 PM_{2.5} 主导型转变为 O₃ 主导型。

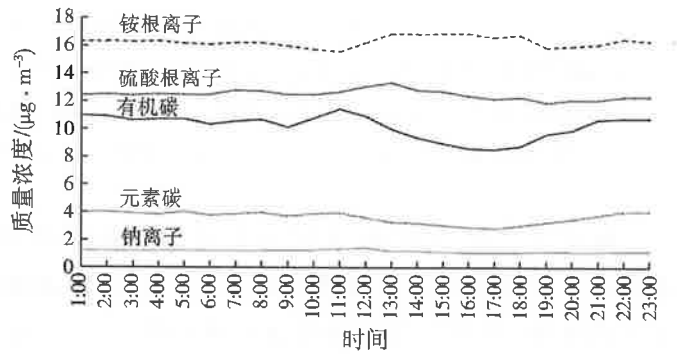


图 1 一次冬季污染过程中 PM_{2.5} 组分日变化
Fig.1 Daily changes of PM_{2.5} components in a winter pollution episode

2.2 O₃ 和 PM_{2.5} 的协同变化特征

根据 GB 3905—2012 的二级标准 O₃ 质量浓度超过 160 μg/m³、PM_{2.5} 质量浓度超过 75 μg/m³ 的复合污染全年仅有 6 组数据满足条件,因此选择与 PM_{2.5} 二级标准接近的 80 μg/m³ 作为 O₃ 污染标准,定义 O₃ 质量浓度超过 80 μg/m³、PM_{2.5} 质量浓度超

过 $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 为复合污染,全年共出现 133 次复合污染,春、夏、秋、冬季分别有 15、5、50、63 次,一天中多出现在 12:00—20:00。通过相关性分析发现,在温度为 $5\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度低于 80%、风向为北风、风速低于 1.5 m/s 时更容易形成复合污染。

复合污染时 NO_2 质量浓度为 $10\sim 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$,有机碳质量浓度为 $5\sim 13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。其中 $\text{PM}_{2.5}$ 主导型污染时有机碳大都超过 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_2 大都超过 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$,并且 $\text{PM}_{2.5}$ 污染越严重,有机碳浓度也有越高趋势,说明有机碳是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要成分之一。 O_3 主导型污染时有机碳大都小于 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_2 大都小于 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$,这是因为 NO_2 作为生成 O_3 的主要前体物被消耗。

图 2 为根据 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 都有作为首要污染物的 7 月监测数据日变化, $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 浓度总体呈此消彼长的态势,猜想 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 之间可能存在对共同前体物的竞争反应。众所周知, NO_2 是 O_3 的主要前体物,然而图 2 中 $\text{PM}_{2.5}$ 却与 NO_2 有着极为相似的日变化规律。 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 的生成存在着复杂的联系,二者不仅可能具有共同的前体物,而且在大气中可以通过多种途径相互影响。二次反应引起 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度升高的原因可能是 NO_2 在高湿、高温的条件下,发生二次光化学反应生成硝酸盐,致使 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度显著增加。而 NO_2 作为 O_3 的前体物是通过直接参与 O_3 生成的二次反应进行的。

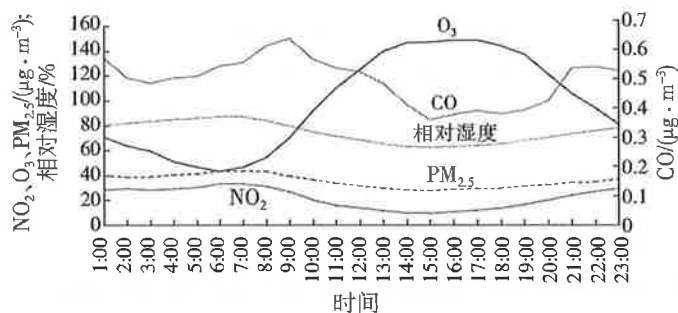


图 2 7 月 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 日变化

Fig.2 Daily variation of O_3 and $\text{PM}_{2.5}$ in July

3 结 论

(1) 新乡市空气污染物污染天数 ($\text{AQI} > 100$) 为 129 d,其中 $\text{PM}_{2.5}$ 为首要污染物 72 d,占 55.8%,主要出现在秋冬季; O_3 为首要污染物 52 d,占 40.3%,主要出现在春夏季。 O_3 全年的日最大 8 h 质量浓度超标率为 6.54%,新乡市温度超过 $27\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度为 30%~70%时容易出现 O_3 持续污染。 $\text{PM}_{2.5}$ 全年的 24 h 平均质量浓度超标率为 65.84%,新乡市相对湿度为 60%~80%、温度为 $2.5\sim 7.5\text{ }^\circ\text{C}$

的冬季容易出现 $\text{PM}_{2.5}$ 重污染。

(2) 定义 O_3 质量浓度超过 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度超过 $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 为复合污染,全年共出现 133 次复合污染,春、夏、秋、冬季分别有 15、5、50、63 次,一天中多出现在 12:00—20:00。在温度为 $5\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度低于 80%、风向为北风、风速低于 1.5 m/s 时新乡市更容易形成复合污染, $\text{PM}_{2.5}$ 主导型污染时有机碳大都超过 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_2 大都超过 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, O_3 主导型污染时有机碳大都小于 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_2 大都小于 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 之间可能存在对共同前体物的竞争反应。

参考文献:

- [1] 孙莉,吕斌,周兰兰.中国城市承载力区域差异研究[J].城市发展研究,2009,16(3):139-143.
- [2] 姜楠.中原经济区典型城市大气颗粒物污染特征、来源解析及其健康风险评估[D].郑州:郑州大学,2017.
- [3] 易睿,王亚林,张殷俊,等.长江三角洲地区城市臭氧污染特征与影响因素分析[J].环境科学学报,2015,35(8):2370-2377.
- [4] 李小飞,张明军,王圣杰,等.中国空气污染指数变化特征及影响因素分析[J].环境科学,2012,33(6):1936-1943.
- [5] 闫广轩,张靖雯,雷豪杰,等.郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析[J].环境科学,2019,40(4):1545-1552.
- [6] 黄顺祥.大气污染与防治的过去、现在及未来[J].科学通报,2018,63(10):895-919.
- [7] 董昊,程龙,王含月,等.安徽省臭氧污染特征及气象影响因素分析[J].中国环境监测,2021,37(1):58-68.
- [8] 张志祥,陈文泰,黄樱,等.江苏省 2013—2016 年臭氧时空分布特征[J].中国环境监测,2017,33(4):50-59.
- [9] 陈漾,张金谱,黄祖照.广州市近地面臭氧时空变化及其与气象因子的关系[J].中国环境监测,2017,33(4):99-109.
- [10] 黄小刚,邵天杰,赵景波,等.气象因素和前体物对中国东部 O_3 浓度分布的影响[J].中国环境科学,2019,36(6):2273-2282.
- [11] 王闯,王帅,杨碧波,等.气象条件对沈阳市环境空气臭氧浓度影响研究[J].中国环境监测,2015,31(3):32-37.
- [12] 陈宜然,陈长虹,王红丽,等.上海臭氧及前体物变化特征与相关性研究[J].中国环境监测,2011,27(5):44-49.
- [13] 杨笑笑,汤莉莉,张运江,等.南京夏季市区 VOCs 特征及 O_3 生成潜势的相关性分析[J].环境科学,2016,37(2):443-451.
- [14] 曹佳阳,樊晋,罗彬,等.川南四座城市 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分污染特征及其源解析[J].环境化学,2021,40(2):559-570.
- [15] 钱若芷,田密,陈阳,等.华北平原典型工业城市秋、冬季大气细颗粒物污染特征[J].地球化学,2021,50(1):1-11.
- [16] 姜建芳,侯丽丽,齐梦溪,等.天津市采暖季 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分污染特征及来源分析[J].生态环境学报,2020,29(6):1181-1188.
- [17] 赵伟,高博,卢清,等.2006—2019 年珠三角地区臭氧污染趋势[J].环境科学,2021,42(1):97-105.
- [18] 于世杰,尹沙沙,张瑞芹,等.郑州市近地面臭氧污染特征及气象因素分析[J].中国环境监测,2017,33(4):140-149.

(下转第 548 页)