不同时间尺度上PM_{2.5}与臭氧协同关系及其影响因素分析

孙金金^{1,2}, 谢晓栋¹, 秦墨梅¹, 于兴娜^{2*}, 吉东生³, 龚康佳¹, 李婧祎¹, 黄琳¹, 胡建林^{1*}

1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室, 南京 210044;

2. 南京信息工程大学大气物理学院, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044;

3. 中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理与大气化学国家重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: xnyu@nuist.edu.cn; jianlinhu@nuist.edu.cn

2021-07-26 收稿, 2021-10-14 修回, 2021-10-15 接受, 2021-11-11 网络版发表

国家自然科学基金(42007187, 41775154)、国家重点研发计划(2018YFC0213800)、江苏省研究生科研与实践创新计划(KYCX21_0954)和江苏省博士后科研资助计划(2021K632C)资助

摘要 PM_{2.5}和O₃(P-O)协同控制是持续改善我国空气质量的关键, 识别我国重要地区P-O协同关系及其影响因素是实施P-O协同控制的基础. 本研究选取华北平原(NCP)地区和长江三角洲(YRD)地区, 分析了2019年不同季节和时间尺度P-O协同关系. 结合北京、石家庄、上海、南京全年PM_{2.5}化学组分和气象要素数据, 运用相关性分析, 探究主导P-O协同关系的化学组分以及气象条件对P-O关系的影响. 结果表明, 不同时间尺度P-O协同关系及其主导组分不同. 日均尺度上, 除NCP地区的秋、冬季外, 两个地区其他季节的P-O之间皆呈现正协同关系, 尤其夏季P-O为强的正协同关系(COR $\geq$ 0.5); 而小时尺度仅夏季仍为正协同关系. P-O关系还存在区域差异, 南方皆强于北方, 近海强于内陆. 日均尺度, 夏季P-O正相关是主要组分共同驱动, 化学协同作用主导; 除夏季外, 组分硫酸盐(SO₄²⁻)和一次有机碳(POC)主导NCP城市的P-O协同关系, 而主导YRD城市的是硝酸盐(NO₃⁻)和二次有机碳(SOC); 小时尺度上, 夏季4个城市P-O关系是由SO₄²⁻和SOC主导, 而春、秋季P-O关系由NO₃⁻与O₃强的负相关主导. 不同时间尺度上, 气象条件的影响可以削弱P-O正协同(或增强负协同)关系. 相对湿度是削弱P-O正协同关系的主控气象要素; 冬季受到风速和边界层高度影响, 增强P-O负协同关系.

关键词 PM_{2.5}与臭氧, 相关性分析, 化学组分, 气象要素, 不同时间尺度

大气细颗粒物(PM_{2.5}, 颗粒物空气动力学直径 $\leq$ 2.5 μ m)和臭氧(O₃)是影响我国空气质量的主要大气污染物. 华北平原(NCP)地区和长江三角洲(YRD)地区是我国经济发达、人口密集和污染物排放最强的地区, 以PM_{2.5}和O₃(P-O)污染为特征的大气复合污染问题频发^[1-3]. 2013年以来, 我国实施了一系列严格的大气污染防治计划, 如《大气污染防治行动计划》和《打赢蓝天保卫战三年行动计划》, 空气治理得到明显改善. 2013~2019年NCP和YRD地区PM_{2.5}年均浓度下降了40%~50%, PM_{2.5}污染得到有效控制^[4,5], 但夏季O₃污染

有持续恶化的趋势. Li等人^[1]研究表明, 2013~2017年两个地区夏季每日最大8 h平均(MDA8 O₃)浓度以2.3~3.1 ppb a⁻¹(part per billion, 1 ppb = 2.14 μ g m⁻³)的速度增长. Chu等人^[6]发现2013~2018年我国MDA8 O₃年均浓度增长了17%. 并且发现PM_{2.5}中二次组分浓度的占比也呈现了增强的趋势, 硝酸盐(NO₃⁻)已成为PM_{2.5}主导的化学组分. 如Lei等人^[7]观测到北京冬季NO₃⁻浓度的占比从2013年的18%增加到2020年的30%. Ding等人^[8]的研究表明, 2017年我国东部地区NO₃⁻浓度占比为29%~32%, 相较于2013年增加了4%~8%. “十四五”

引用格式: 孙金金, 谢晓栋, 秦墨梅, 等. 不同时间尺度上PM_{2.5}与臭氧协同关系及其影响因素分析. 科学通报, 2022, 67: 2018–2028

Sun J J, Xie X D, Qin M M, et al. Analysis of coordinated relationship between PM_{2.5} and ozone and its affecting factors on different timescales (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2018–2028, doi: 10.1360/TB-2021-0742

期间,两个地区的大气污染治理需持续削减PM_{2.5}浓度同时遏制O₃污染,实施以PM_{2.5}和O₃(P-O)为核心的多污染物协同控制势在必行^[9,10]。

两个地区P-O污染有明显的季节差异变化,在冬季PM_{2.5}污染频发,夏季O₃污染日益凸显,春末和秋初易出现P-O同时超标的问题^[3]。由于P-O污染的季节差异和不同形成机制,两者的污染防治一般被单独讨论,但其实P-O污染本质上是同根同源,且具有内在的化学耦合关系^[11]。首先两者有共同的前体物(NO_x和VOCs)^[12],前体物在不利的气象条件以及大气强氧化性的促进作用下,通过多相反应形成二次PM_{2.5}(如硫酸盐(SO₄²⁻)、NO₃⁻和二次有机气溶胶(SOA)等)和O₃污染^[13,14]。除此之外,P-O还可以通过多种途径相互影响,导致P-O之间的关系更加复杂。如高浓度PM_{2.5}可以影响太阳辐射量,改变O₃生成速率^[15,16],并可为非均相反应过程提供反应表面,改变大气自由基浓度并影响O₃浓度^[1,17];而高浓度的地表O₃可促进SO₂和NO_x的气相氧化反应、颗粒物表面的非均相化学反应过程,促进生成二次组分(SO₄²⁻和NO₃⁻)^[13,14]。P-O之间除去内在的化学耦合关系外,还受到气象条件的影响^[18]。气象要素可以改变前体物排放、化学反应速率、输送、扩散和沉降等过程,从而影响两者浓度^[19,20]。如Horne和Dabdub^[20]的模式分析表明近地面温度主导O₃浓度增长;Shi等人^[19]研究发现,PM_{2.5}对地表温度、风速和混合层高度敏感性为负,而与相对湿度的敏感性为正。

由上述可知,P-O之间具有复杂的耦合关系,本研究将这种关系定义为“P-O协同关系”,同时发现影响P-O协同关系的因素较多。因此在识别P-O之间协同关系的同时,还需分析其影响因素,是深入了解P-O协同控制理论的基础,是制定我国主要地区P-O协同控制措施的前提。已有P-O关系的研究^[21-23]均发现,夏季气象条件利于化学反应同时生成PM_{2.5}二次组分和O₃,P-O呈正相关;而冬季高浓度PM_{2.5}影响太阳辐射,抑制O₃生成,两者呈负相关。Chu等人^[6]还发现,我国P-O相关性随着南北纬度的改变而变化,南方地区明显强于北方地区。但上述研究主要集中讨论日均尺度和PM_{2.5}总质量浓度下P-O协同关系,即分析日均PM_{2.5}与MDA8 O₃浓度的相关性。目前小时时间尺度以及PM_{2.5}各个主要组分与O₃的协同关系尚不清楚,即缺乏分析O₃与PM_{2.5}(及其主要组分)逐小时浓度的相关性。

本研究选取2019年NCP和YRD地区P-O小时和日均浓度,运用相关性方法识别两个地区不同季节和时

间尺度的P-O协同关系,对比不同季节和空间区域上P-O协同关系的差异。并结合4个代表城市(北京、石家庄、上海和南京)全年PM_{2.5}化学组分和气象要素数据,计算PM_{2.5}化学组分与O₃相关系数,以及去除气象条件后的偏相关性系数。探讨两个地区P-O协同关系的主导组分、气象条件对两者关系的影响以及主控气象要素,识别P-O之间复杂的耦合关系,并为臭氧和细颗粒物协同控制对策的制定提供帮助。

1 数据和方法

1.1 研究区域和数据来源

本研究从NCP和YRD分别选取了53和41个城市,表S1给出了94个城市的详细信息。94个研究城市所用的P-O逐小时地面观测数据来自于中国环境监测总站网站(<http://106.37.208.233:20035/>)。逐小时浓度是城市观测站点小时浓度的平均值(单位: μg m⁻³),研究时段为2019年1月1日~12月31日。同时还收集到同期全年北京、石家庄、南京和上海4个代表城市的逐小时PM_{2.5}化学组分数据,包括有机碳(OC)、元素碳(EC)、SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺(单位: μg m⁻³)。各监测站均采用大气颗粒物及气体阴阳离子监测仪(型号URG 9000D,美国赛默飞世尔公司)和离子在线分析仪(型号MARGA 1S ADI 2080,荷兰能源研究所)测量得到SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺的小时浓度^[24],使用OC/EC分析仪(型号Model 4,美国Sunset公司)利用热光透射法测量得到OC和EC浓度。为了确保OC、EC、SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺的观测数据质量,对监测仪的操作、运行、维护和标定严格按照《大气超级站质控质保体系技术规范》(DB31/T 310006-2021)^[25]。4个城市的监测站点分别是北京站点(39.9°N, 116.3°E)、石家庄站点(38.0°N, 114.5°E)、南京站点(32.1°N, 118.8°E)和上海站点(31.2°N, 121.5°E)。

同时,还计算得到二次无机气溶胶(SIA=SO₄²⁻+NO₃⁻+NH₄⁺)、二次有机碳(SOC)、二次有机气溶胶(SOA)和一次PM_{2.5}(primary PM_{2.5}, PPM=PM_{2.5}-SIA-SOA)的小时浓度数据(单位: μg m⁻³)。SOC的浓度估算使用EC示踪法^[26],如式(1)~(3)所示,首先计算EC浓度与OC/EC最小比值的乘积得到POC浓度;其次,通过POC与OC的浓度差值得到SOC浓度;最终SOC乘以系数2.0得到SOA浓度^[27]。

$$\text{POC} = \text{EC} \times (\text{OC} / \text{EC})_{\min}, \quad (1)$$

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{POC}, \quad (2)$$

$$\text{SOA} = 2.0 \times \text{SOC}, \quad (3)$$

$$\text{PPM} = \text{PM}_{2.5} - \text{SIA} - \text{SOA}. \quad (4)$$

本研究收集了2019年4个代表城市逐小时气象要素,包括风速(WS, m/s)、温度(T , °C)、相对湿度(RH, %)和累计降水(mm),地表气象要素观测数据均来自中国国家气象科学数据中心网站(<http://data.cma.cn>). 通过中尺度气象模型(WRF v4.0, <http://www.wrf-model.org>)估算得到边界层高度(PBL, m). 同时,考虑到沙尘和降水天气对 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$ 及其组分的浓度皆有显著的影响,因此去除2019年24 h日平均降水量大于0.05 mm的降雨天以及沙尘天,确保相关性计算结果的准确性. 我国沙尘天气的信息则是依据中国气象局网站发布的2019年大气环境气象公报(http://zwgk.cma.gov.cn/zfxgk/gknr/qxbg/202006/t20200630_1817231.html).

1.2 相关性分析方法

本研究采用Pearson相关系数(the Pearson correlation coefficient, COR)计算 $\text{PM}_{2.5}$ (及其化学组分)与 O_3 的相关系数,被广泛使用于确定不同污染物的关系中^[6,28],计算公式如下所示:

$$\text{COR}(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2}}, \quad (5)$$

式中,变量 X 和 Y 分别为 $\text{PM}_{2.5}$ (及其化学组分)和 O_3 的浓度, $\bar{X}$ 和 $\bar{Y}$ 为它们的平均浓度, i 代表时间指标, N 代表样本数量. COR值(-1~1)越大代表两者的相关关系越强.

运用偏相关系数(the partial correlation coefficient, PCOR)^[28]探究气象条件对P-O相关关系的潜在影响. 计算 $\text{PCOR}(X, Y, \text{Met})$,即去除气象条件(Met)影响后的P-O相关系数,气象条件Met包括4种主要气象要素(T 、RH、WS和PBL),如下式所示:

$$\begin{cases} X = \alpha \text{Met} + \varepsilon \rightarrow \hat{X} = \hat{\alpha} \text{Met}, \\ Y = \beta \text{Met} + \varepsilon \rightarrow \hat{Y} = \hat{\beta} \text{Met}, \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{PCOR}(X, Y, \text{Met}) &= \text{COR}(X - \hat{X}, Y - \hat{Y}) \\ &= \text{COR}(X - \hat{\alpha} \text{Met}, Y - \hat{\beta} \text{Met}). \end{aligned} \quad (7)$$

首先对 X 和 Y 与变量Met作回归计算,得到 $\hat{X}$ 和 $\hat{Y}$,计

算得到去除气象条件的偏相关系数. 进一步,计算 $\text{PCOR}(X, \text{Met})$ 得到主控气象要素,即控制其他气象要素,各个单独的气象要素分别对变量 X 的偏相关系数, X 为 $\text{PM}_{2.5}$ 、 NO_3^- 和 O_3 的浓度.

本研究考虑日均和小时时间尺度,日均尺度的计算标准是MDA8 O_3 与 $\text{PM}_{2.5}$ (及其化学组分)的日均浓度,小时时间尺度则是 O_3 与 $\text{PM}_{2.5}$ (及其化学组分)的逐小时浓度. 计算不同季节和时间尺度 $\text{PM}_{2.5}$ (及其化学组分)与 O_3 的相关系数(COR),去除气象影响P-O的偏相关系数($\text{PCOR}(X, Y, \text{Met})$),以及4种气象要素对P-O的偏相关系数($\text{PCOR}(X, \text{Met})$). 对比包含(COR)和去除(PCOR)气象条件的相关性分析结果,来衡量气象条件对P-O协同关系的影响. 运用Python 3.8计算上述相关性分析,其结果 $P < 0.05$,均满足显著性检验,具有统计学意义.

2 结果与讨论

2.1 不同尺度P-O协同关系

图1比较了NCP和YRD日均和小时尺度P-O相关系数的季节变化. 日均时间尺度上两地区P-O相关系数的四季变化为夏季>春季>0>秋季≈冬季、夏季>秋季≈冬季≈春季>0. 夏季P-O显示出强的正协同关系($\text{COR} \geq 0.5$),YRD和NCP地区COR均值分别为0.71和0.48,YRD地区正相关关系强于NCP. 秋、冬季NCP地区P-O为微弱的负协同关系($-0.25 < \text{COR} < 0$),而YRD却为微弱的正相关($0 < \text{COR} < 0.25$). YRD四季P-O相关系数均高于NCP. 总体来说,2~10月NCP的P-O皆为正协同关系,1、11和12月为中等的负相关关系($-0.5 \leq \text{COR} \leq -0.25$);而除1月份YRD的北部地区外,其余月份YRD全部地区的P-O均呈现为正协同关系,4~9月为强的正相关,1、11和12月仍呈现出微弱的正协同关系(图S1).

在小时时间尺度上,仅夏季P-O仍然为正协同关系,NCP地区的COR均值为0.08,YRD却为中等的协同关系($0.25 \leq \text{COR} \leq 0.5$),COR均值为0.29. 春、秋季两地区P-O相关系数大体相当,均呈现微弱负相关. 冬季NCP地区呈现中等的负相关关系,COR均值为-0.27,而YRD则为-0.09,NCP地区P-O负协同程度强于YRD地区. 小时尺度YRD四季P-O相关系数普遍高于NCP,夏、冬季尤为显著. 两个地区的P-O关系从6月由负相关变为正相关,从9月由正相关转变为负相关;YRD在7~8月呈现中等的正协同关系(图S2).

图 1 2019年日均(a)和小时(b)时间尺度, NCP和YRD的PM_{2.5}与O₃(P-O)相关系数的季节变化
Figure 1 Seasonal box-plot of correlation coefficients between PM_{2.5} and O₃ (P-O) in the North China Plain (NCP) and the Yangtze River Delta (YRD) on the daily (a) and hourly (b) timescales in 2019

图2展示了四季日均和小时尺度上P-O相关系数的空间变化分布, 日均尺度上P-O正协同关系地区有: 春季除河南和安徽省西部外; 夏季全部地区; 秋季YRD和山东沿海城市; 冬季YRD及两地区交界城市. 秋、冬季YRD地区P-O正协同关系的空间分布显著强于NCP. 由图2(b)可见, 小时尺度P-O正协同关系的城市有: 春季张家口、威海、丽水、舟山和黄山; 夏季YRD及NCP东部; 秋季威海、烟台、舟山、黄山、丽水和台州; 冬季仅黄山、台州、丽水和衢州. YRD地区四季P-O正协同关系的城市数高于NCP, 夏、冬季尤为显著. 图2表明两个尺度上P-O相关系数沿海地区均强于内陆地区, 南部地区均强于北部地区. 与之前的研究结果相一致^[6,22,23], 可能是由于南方城市冬季一次PM_{2.5}浓度偏低, 并且太阳辐射较北方更高, 驱动了P-O仍为微弱的正协同关系.

以上分析表明, 两种时间尺度上, 两个地区四季P-O协同关系有不同之处. 日均尺度, NCP和YRD四季P-O相关系数为夏季>春季>0>秋季~冬季、夏季>0.5>秋季~冬季~春季>0; 而小时尺度, 仅夏季P-O为正协同关系, 其余季节皆为负协同关系. 除此之外, P-O协同关系还存在空间区域上的差异, YRD地区四季P-O相关系数皆高于NCP, 南方地区强于北方地区, 近海地区强于内陆地区.

2.2 影响P-O关系的化学组分

P-O协同关系取决于PM_{2.5}主要化学组分与O₃的相关关系. 如图S3和S4所示, NO₃⁻、SO₄²⁻和OC是PM_{2.5}重要的组成组分, 北京、石家庄、南京和上海的NO₃⁻、

SO₄²⁻和OC浓度之和在总PM_{2.5}中占比分别为46.8%、56.2%、63.4%和56.5%. 夏季SO₄²⁻和OC的浓度占比最大, 最大的浓度占比分别为30.5%和19.6%. 除夏季外, NO₃⁻浓度占比皆为最大, 4个城市分别为24.5%、26.7%、31.3%和25.3%, 全年NO₃⁻浓度占比在23.5%~30.5%, NO₃⁻成为PM_{2.5}主导的化学组分(图S3).

图3对比了日均和小时时间尺度PM_{2.5}(及其主要化学组分)与O₃相关系数的四季变化. 在日均尺度上, 夏季北京、石家庄、南京和上海的P-O相关系数分别为0.62、0.42、0.54和0.71. Li等人^[9]和Zhu等人^[29]研究表明, 夏季强烈的光化学反应有利于共同前体物VOCs和NO_x同时生成O₃与PM_{2.5}二次组分(SIA和SOA), 使得PM_{2.5}各个主要二次化学组分与O₃均为显著正相关, 共同驱动促使夏季P-O呈现强的正协同关系. 而在冬季, 北京和石家庄P-O相关系数为-0.38与-0.19, 由主要组分与O₃的负相关共同致使; 而南京与上海P-O相关系数分别为0.05和0.25, 微弱的正协同关系主要受到化学组分NO₃⁻和SOC与O₃的正相关驱动, 说明即使在冬季, 南方地区仍然有较强的太阳辐射和大气氧化性, 能够促使NO₃⁻、SOA以及O₃的生成. Chu等人^[6]和Chen等人^[21]也有类似发现, 冬季YRD地区相较于NCP, 太阳辐射和自由基浓度没有显著降低, 仍然能促进二次组分和O₃的生成, 驱动P-O仍为微弱的正协同关系. 在春、秋季P-O相关系数有正有负, NCP两个城市的主导组分是SO₄²⁻和POC, 而YRD南京和上海的主导组分则是NO₃⁻和SOC.

在小时尺度上, 仅在夏季, 北京、石家庄、南京和上海P-O之间为微弱的正协同关系, 相关系数分别为

图2 在日均(a)和小时(b)时间尺度, 两个地区四季P-O相关系数的空间分布
Figure 2 Seasonal spatial distribution of P-O correlations on the daily (a) and hourly (b) timescales

0.17、0.06、0.26和0.38, P-O协同关系的主导化学组分是 SO_4^{2-} 和SOC. 夏季白天和夜间尺度上, SO_4^{2-} 和SOC与 O_3 之间有较强的正相关关系(图S5), 而小时尺度 NO_3^- 与 O_3 之间呈现负相关关系, 组分 NO_3^- 起到削弱P-O正协同关系的作用. 这与日均尺度的结果不同, 可能是由于当 O_3 较高时对应着的高温条件使组分 NO_3^- 光解. 其余季节P-O皆为负协同关系, 冬季P-O相关系数为-0.46、-0.25、-0.14和-0.25, 除了上海SOC组分外, 其余各个主要组分与 O_3 皆呈现负相关关系, 主要由组分 NO_3^- 、POC和PPM主导. 春、秋季, 夜间尺度上主要组分 NO_3^- 和POC与 O_3 较强的负相关, 共同驱动了P-O呈现负的协同关系(图3(b)和S5), NO_3^- 与 O_3 之间强的负相关是由于两者之间存在显著的延迟效应(图S6). 而组分 SO_4^{2-} 和SOC与 O_3 之间的正相关关系又削弱了春、秋季P-O负协同关系, 致使两季P-O之间最终显示为微弱的负协同关系.

上述分析表明, 不同时间尺度P-O协同关系的主导组分是不相同的. 日均尺度上NCP两个城市的主导化学组分是 SO_4^{2-} 和POC, 而在YRD则是组分 NO_3^- 和SOC; 小时尺度上, 在两地区4个代表城市中, 夏季的主导化学组分皆是 SO_4^{2-} 和SOC, NO_3^- 起到削弱P-O正相关的作用, 而其他季节P-O关系由组分 NO_3^- 和POC主导. 由于

小时时间尺度组分 NO_3^- 与 O_3 (N-O)之间强的负相关关系, 致使不同时间尺度上, 春、秋两季P-O之间表现出不一致的正负关系.

2.3 气象要素对P-O关系的影响

图4对比了不同时间尺度上, 4个城市P-O相关系数(COR)与去除气象条件影响后P-O偏相关系数(PCOR)的季节变化. 在日均尺度上(图4(a), (b)), 所有季节PCOR值均高于受到气象影响的COR值(除夏季北京和冬季上海), 表明去除气象条件影响后, P-O趋向于更强的正协同关系, 气象条件有削弱P-O正协同的作用. 尤其是春、秋和冬季的石家庄以及春季的南京, 去除气象影响后P-O关系由负相关转正相关, 表明气象的影响显著削弱了P-O正协同关系, 主导P-O负协同关系. 夏季PCOR值与COR值差别较小, 气象的影响较小, 夏季强的正协同关系仍然是受化学协同作用主导. 冬季北京PCOR虽仍然为负值, 但绝对值比COR的小很多, 表明冬季的气象条件增强了P-O负协同关系.

如图4所示, 小时时间尺度的结果与日均尺度类似. 两地区除冬季外, 其余季节去除气象条件影响后PCOR均为正值. 值得注意的是, 4个城市的春、秋季, 受到气象影响的相关性(COR)皆为负值, 去除气象的影响后相

图3 在日均(a)和小时(b)尺度, 4个城市PM_{2.5}及化学组分与O₃相关系数的季节变化

Figure 3 Seasonal correlation of between PM_{2.5} (it's major chemical components) and O₃ in four cities on the daily (a) and hourly (b) timescales

关性(PCOR)却转为正值, 说明春、秋季的气象条件削弱了P-O微弱的正协同关系, 致使P-O显示为微弱的负协同关系. 图S7和S8展示了4个城市小时、白天和夜间

时间尺度上, 去除气象条件影响PM_{2.5}和主导组分NO₃⁻与O₃之间相关系数的变化情况, 发现气象的影响主导N-O之间的负相关, 特别是夜间N-O强的负相关, 进一

图4 在日均(a, b)和小时(c, d)时间尺度, P-O相关系数COR与偏相关系数PCOR的季节变化

Figure 4 Seasonal comparison between COR ($\text{PM}_{2.5}$, O_3) and PCOR ($\text{PM}_{2.5}$, O_3 , Met) on the daily (a, b) and hourly (c, d) timescales

步证明气象条件主导春、秋季P-O小时尺度的负协同关系, 导致与日均尺度的差异. 而在夏季P-O相关系数 $\text{PCOR} > \text{COR}$, 去除气象影响后P-O正协同关系程度增强, 北京和石家庄的P-O正协同关系从微弱显示为中等, 南京和上海从中等变为强, 因此夏季气象影响削弱了P-O正协同关系, 仍受到化学协同作用主导. 冬季PCOR仍为负值, 但是北京和石家庄PCOR绝对值有大幅度减少, 气象的影响对P-O负协同关系有增强作用.

上述分析表明, 在日均和小时尺度, 气象条件的影响主要表现为削弱P-O正协同(或增强P-O负协同)关系的作用. 为进一步明确这种影响的主控气象要素, 计算了4个城市四季 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 分别与4种主要气象要素之间的偏相关系数. 北京和上海的计算结果见表1, 石家庄和南京的结果见表S2. 从表1中看出, 两种尺度上北京和上海多数季节 T 对P-O的影响基本都为正(除春季外), 且正负关系保持一致; RH与 $\text{PM}_{2.5}$ 关系基本表现为较强的正相关(除上海冬季外), 与 O_3 多数为弱至较强的负相

关, RH对P-O正负关系基本相反; 北京和上海WS与P-O以微弱的负相关为主, 除冬季外对P-O的正负关系保持一致, 而冬季WS对小时尺度 O_3 有正的影响, 对 $\text{PM}_{2.5}$ 依然是负的影响; PBL与 $\text{PM}_{2.5}$ 多为微弱的负相关, 与小时尺度 O_3 基本都为正相关, 与北京冬季和上海春、夏季日均尺度MDA8 O_3 表现为正相关. 因此, 从以上分析得出, 在不同时间尺度上, RH是造成气象削弱P-O正协同关系的主控气象要素; 同时, 在日均尺度上 T 对北京春季、PBL对北京冬季、WS对上海冬季P-O负相关程度的增强也有一定贡献; 而在小时尺度上WS和PBL也会加强这种削弱作用.

不同的气象条件会影响 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的本地生成与区域输送, 因此在不同成因(本地生成或区域输送主导)情形下, P-O协同关系是否存在差异是值得探讨的问题. 但根据常规站点的观测数据很难直接确定污染过程是由本地生成或者区域输送为主导. 在未来的研究中, 我们可结合更详细的观测数据以及数值模拟分析等手段, 分析不同成因情形下的P-O关系及其主导因素.

表 1 在不同时间尺度上, 北京和上海不同季节O₃、PM_{2.5}分别与气象要素的偏相关系数表

Table 1 Seasonal partial correlation coefficients between O₃ & PM_{2.5} and individual meteorological variables for the other meteorological variables on the hourly and daily timescales

尺度	城市	季节	PCOR (O ₃ , Met)				PCOR (PM _{2.5} , Met)			
			<i>T</i>	RH	WS	PBL	<i>T</i>	RH	WS	PBL
每日	北京	春季	0.68	0.05	−0.01	−0.28	−0.08	0.46	−0.13	−0.38
		夏季	0.69	−0.03	−0.42	−0.27	0.33	0.43	−0.30	0.02
		秋季	0.83	−0.27	0.14	−0.39	0.23	0.52	0.27	−0.46
		冬季	0.65	−0.53	−0.09	0.53	0.22	0.58	−0.10	−0.16
	上海	春季	0.58	−0.38	−0.09	0.14	0.02	0.24	−0.04	0.23
		夏季	−0.09	−0.43	−0.28	0.12	−0.14	−0.08	−0.28	0.20
		秋季	0.63	−0.56	−0.19	−0.23	0.04	0.12	−0.25	−0.12
		冬季	0.25	−0.32	0.08	−0.05	0.16	−0.33	−0.13	−0.33
小时	北京	春季	0.58	−0.17	0.17	0.15	0.07	0.32	−0.01	−0.04
		夏季	0.53	−0.03	−0.08	0.11	0.37	0.50	0.01	−0.09
		秋季	0.72	−0.29	−0.02	0.07	0.05	0.28	0.03	0.02
		冬季	0.17	−0.51	0.11	0.38	0.35	0.56	−0.10	−0.07
	上海	春季	0.34	−0.41	0.08	0.24	−0.02	0.21	−0.09	0.14
		夏季	−0.24	−0.45	−0.21	0.33	−0.01	−0.06	−0.25	−0.01
		秋季	0.53	−0.54	0.01	0.14	0.02	0.13	−0.09	−0.04
		冬季	0.10	−0.13	0.15	0.44	0.13	−0.31	−0.13	−0.25

3 结论

本研究选取2019年NCP和YRD地区P-O小时和日均浓度, 采用相关和偏相关分析方法识别不同季节、不同时间尺度P-O协同关系. 进一步探讨4个代表城市P-O协同关系的主导组分, 以及气象条件和要素对P-O协同关系的影响. 主要结论如下.

(1) 不同时间尺度NCP和YRD地区的P-O协同关系不同. 日均尺度上, 两地区P-O相关系数四季变化为夏季>春季>0>秋季≈冬季、夏季>0.5>秋季≈冬季≈春季>0; 小时尺度上, 仅有夏季P-O呈现正协同关系. P-O协同关系还存在区域上的差异, 南方地区高于北方地区, 近海地区高于内陆地区.

(2) 不同时间尺度, P-O协同关系的主导组分不尽相同. 日均尺度上, 夏季P-O正协同关系是主要组分共同驱动; 冬季YRD城市P-O正协同关系由NO₃[−]和SOC主导; 春、秋季NCP城市的主导组分是SO₄^{2−}和POC, 而YRD是NO₃[−]和SOC. 小时尺度上, 夏季4个城市P-O的正协同关系是SO₄^{2−}和SOC驱动, 而其他季节P-O负协同关系是由NO₃[−]和POC主导. 不同尺度上, 春、秋季P-O不一致的正负关系, 是组分NO₃[−]与O₃的关系导致.

(3) 不同时间尺度上, 气象条件的影响可以削弱P-O正协同(或者增强负协同)关系. 削弱P-O正协同关系主控气象要素是RH; 在冬季, WS和PBL增强了P-O负协同关系.

致谢 文中涉及的地图经自然资源部地图技术审查中心审查, 审图号为GS(2021)7299号.

参考文献

- Li K, Jacob D J, Liao H, et al. Anthropogenic drivers of 2013–2017 trends in summer surface ozone in China. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 422–427

- 2 Sun J, Liang M, Shi Z, et al. Investigating the $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration growth processes during 2013–2016 in Beijing and Shanghai. *Chemosphere*, 2019, 221: 452–463
- 3 Qin Y, Li J, Gong K, et al. Double high pollution events in the Yangtze River Delta from 2015 to 2019: Characteristics, trends, and meteorological situations. *Sci Total Environ*, 2021, 792: 148349
- 4 Zhai S, Jacob D J, Wang X, et al. Fine particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) trends in China, 2013–2018: Separating contributions from anthropogenic emissions and meteorology. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 11031–11041
- 5 Zhang Q, Zheng Y X, Tong D, et al. Drivers of improved $\text{PM}_{2.5}$ air quality in China from 2013 to 2017. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 24463–24469
- 6 Chu B, Ma Q, Liu J, et al. Air pollutant correlations in China: Secondary air pollutant responses to NO_x and SO_2 control. *Environ Sci Technol Lett*, 2020, 7: 695–700
- 7 Lei L, Zhou W, Chen C, et al. Long-term characterization of aerosol chemistry in cold season from 2013 to 2020 in Beijing, China. *Environ Pollut*, 2021, 268: 115952
- 8 Ding A, Huang X, Nie W, et al. Significant reduction of $\text{PM}_{2.5}$ in eastern China due to regional-scale emission control: Evidence from SORPES in 2011–2018. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 11791–11801
- 9 Li K, Jacob D J, Liao H, et al. A two-pollutant strategy for improving ozone and particulate air quality in China. *Nat Geosci*, 2019, 12: 906–910
- 10 Xiang S, Liu J, Tao W, et al. Control of both $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 in Beijing-Tianjin-Hebei and the surrounding areas. *Atmos Environ*, 2020, 224: 117259
- 11 Meng Z, Dabdub D, Seinfeld J H. Chemical coupling between atmospheric ozone and particulate matter. *Science*, 1997, 277: 116–119
- 12 Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x . *Atmos Environ*, 2000, 34: 2063–2101
- 13 Lu K, Fuchs H, Hofzumahaus A, et al. Fast photochemistry in wintertime haze: Consequences for pollution mitigation strategies. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 10676–10684
- 14 Cheng Y, Zheng G, Wei C, et al. Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China. *Sci Adv*, 2016, 2: e1601530
- 15 Xing J, Wang J, Mathur R, et al. Impacts of aerosol direct effects on tropospheric ozone through changes in atmospheric dynamics and photolysis rates. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 9869–9883
- 16 Qu Y, Wang T, Cai Y, et al. Influence of atmospheric particulate matter on ozone in Nanjing, China: Observational study and mechanistic analysis. *Adv Atmos Sci*, 2018, 35: 1381–1395
- 17 Lou S, Liao H, Zhu B. Impacts of aerosols on surface-layer ozone concentrations in China through heterogeneous reactions and changes in photolysis rates. *Atmos Environ*, 2014, 85: 123–138
- 18 Wang P, Guo H, Hu J, et al. Responses of $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 concentrations to changes of meteorology and emissions in China. *Sci Total Environ*, 2019, 662: 297–306
- 19 Shi Z, Huang L, Li J, et al. Sensitivity analysis of the surface ozone and fine particulate matter to meteorological parameters in China. *Atmos Chem Phys*, 2020, 20: 13455–13466
- 20 Horne J R, Dabdub D. Impact of global climate change on ozone, particulate matter, and secondary organic aerosol concentrations in California: A model perturbation analysis. *Atmos Environ*, 2017, 153: 1–17
- 21 Chen H, Zhuang B, Liu J, et al. Characteristics of ozone and particles in the near-surface atmosphere in the urban area of the Yangtze River Delta, China. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 4153–4175
- 22 Chen J, Shen H, Li T, et al. Temporal and spatial features of the correlation between $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 concentrations in China. *Int J Environ Res Public Health*, 2019, 16: 4824
- 23 Wang Y, Ying Q, Hu J, et al. Spatial and temporal variations of six criteria air pollutants in 31 provincial capital cities in China during 2013–2014. *Environ Int*, 2014, 73: 413–422
- 24 Ji D, Gao M, Maenhaut W, et al. The carbonaceous aerosol levels still remain a challenge in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China: Insights from continuous high temporal resolution measurements in multiple cities. *Environ Int*, 2019, 126: 171–183
- 25 Shanghai Municipal Administration for Market Supervision. Technical Specification for Quality Control and Quality Assurance System of Atmospheric Superstation (in Chinese). DB31/T 310006-2021. 2021, <http://std.samr.gov.cn/db/search/stdDBDetailed?id=C4ED59EA35702D5-CE05397BE0A0A67DA> [上海市市场监管局. 大气超级站质控质保体系技术规范. DB31/T 310006-2021. 2021, <http://std.samr.gov.cn/db/search/stdDBDetailed?id=C4ED59EA35702D5CE05397BE0A0A67DA>]
- 26 Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos Environ*, 1995, 29: 3527–3544
- 27 Yin C, Wang T, Solomon F, et al. Assessment of direct radiative forcing due to secondary organic aerosol over China with a regional climate model. *Tellus B-Chem Phys Meteorol*, 2015, 67: 24634
- 28 Huang L, Sun J, Jin L, et al. Strategies to reduce $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 together during late summer and early fall in San Joaquin Valley, California. *Atmos*

[Res](#), 2021, 258: 105633

29 Zhu J, Chen L, Liao H, et al. Correlations between $\text{PM}_{2.5}$ and ozone over China and associated underlying reasons. [Atmosphere](#), 2019, 10: 352

补充材料

图S1 日均时间尺度两个地区月度P-O相关性的空间变化

图S2 小时时间尺度两个地区月度P-O相关系数的空间变化

图S3 日均尺度, 2019年4个城市 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分浓度占比的对比图

图S4 日均尺度, 4个城市 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分与 O_3 平均浓度及组分占比的季节变化图

图S5 小时、白天和夜间尺度 $\text{PM}_{2.5}$ (及其主要组分)与 O_3 相关系数的季节变化

图S6 组分延迟处理后, 小时时间尺度 $\text{PM}_{2.5}$ (及其主要组分)与 O_3 相关系数的季节变化

图S7 白天和夜间尺度P-O相关系数COR与PCOR的季节变化

图S8 小时和夜间尺度N-O相关系数 $\text{COR}(\text{NO}_3^-、\text{O}_3)$ 和 $\text{PCOR}(\text{NO}_3^-、\text{O}_3、\text{Met})$ 的季节对比

表S1 华北平原地区和长江三角洲地区选取的94个研究城市及其所在位置

表S2 不同时间尺度石家庄与南京不同季节各个气象要素对 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 偏相关系数表

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “不同时间尺度上PM_{2.5}与臭氧协同关系及其影响因素分析”

Analysis of coordinated relationship between PM_{2.5} and ozone and its affecting factors on different timescales

Jinjin Sun^{1,2}, Xiaodong Xie¹, Momei Qin¹, Xingna Yu^{2*}, Dongsheng Ji³, Kangjia Gong¹, Jingyi Li¹, Lin Huang¹ & Jianlin Hu^{1*}

¹ Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China;

² Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China;

³ State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

* Corresponding authors, E-mail: xnyu@nuist.edu.cn; jianlinhu@nuist.edu.cn

The North China Plain (NCP) and the Yangtze River Delta (YRD) regions have recently been suffering from complex air pollution, which is characterized by higher concentrations of fine particulate matter (PM_{2.5}) in fall and winter, higher ground-level ozone (O₃) concentrations during spring and summer, as well as double high PM_{2.5} and O₃ (P-O) during the transition between cold and warm seasons. As a way of improving the air quality in the NCP and YRD, the coordinated control and comprehensive understanding of P-O coordinated relationship becomes very important towards developing effective control strategies.

In this study, hourly and daily observations of P-O concentrations of two regions and four representative cities with chemical compositions and meteorological data in 2019 were used. The Pearson correlation coefficient (COR) and partial correlation coefficients (PCOR) were used to analyze the coordinated relationship between P-O and its influencing factors on different timescales.

The results showed that the P-O correlation was positive in all seasons except in autumn and winter in the NCP on the daily time scale, and the P-O correlation was strongly positive in the YRD than NCP in summer. On the hourly time scale, the correlation was only positive in summer, and the P-O negative correlation was higher in the NCP compared to YRD in winter. In addition, on two different timescales, the P-O relationships in the southern area (coastal region) were strongly positive in comparison to those in the northern area (inland region). On the daily time scale, the positive synergistic relationship of P-O was jointly influenced by the major chemical components in summer. In other seasons, however, sulfate (SO₄²⁻) and primary organic carbon (POC) were the dominant components in Beijing and Shijiazhuang, while nitrate (NO₃⁻) and secondary organic carbon (SOC) dominated in Nanjing and Shanghai. Furthermore, SO₄²⁻ and SOC dominated the positive synergistic relationship in summer, while the strong negative correlation between NO₃⁻ and O₃ led to the negative synergistic relationship in spring and autumn on the hourly time scale. On different timescales, the positive synergistic relationship was greatly influenced by chemical reaction, while the meteorological effect was less significant in summer. In other seasons, however, the meteorological effects could weaken the P-O positive synergistic relationship (or enhance the negative synergistic relationship) on different timescales. The meteorological effects weakened the positive synergistic relationship, which was mainly due to the adverse effects of relative humidity on O₃ and PM_{2.5}. In winter, wind speed and planet boundary layer height also contributed to the meteorological effects, which enhanced the negative relationship.

PM_{2.5} and O₃, correlation analysis, chemical composition, meteorological parameters, different timescales

doi: [10.1360/TB-2021-0742](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0742)