长江三角洲区域细颗粒物和臭氧对前体物减排的响应及政策启示

董赵鑫^{1,2}, 邢佳^{1,2}, 丁点^{1,2}, 刘欣³, 王书肖^{1,2*}

1. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084;

2. 国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室, 北京 100084;

3. 能源基金会(美国)北京办事处, 北京 100004

* 联系人, E-mail: shxwang@tsinghua.edu.cn

2021-06-24 收稿, 2021-08-19 修回, 2021-08-24 接受, 2021-10-18 网络版发表

国家重点研发计划(2018YFC0213805)资助

摘要 大气细颗粒物(PM_{2.5})和臭氧(O₃)污染已成为中国当前最严峻的大气环境问题. 氮氧化物(NO_x)与挥发性有机物(VOCs)是PM_{2.5}和O₃的共同前体物, 准确量化NO_x与VOCs对PM_{2.5}和O₃的非线性响应关系, 是实现PM_{2.5}和O₃的协同防控、持续改善环境空气质量的前提. 本研究构建了长江三角洲(简称长三角)地区大气PM_{2.5}和O₃对其前体物排放的响应曲面模型(RSM), 探究了长三角41个城市不同季节大气PM_{2.5}和O₃对NO_x与VOCs减排的协同响应, 提出了在长三角地区应采取分区域、分阶段、分季节的PM_{2.5}和O₃的协同调控策略. 本研究还发现长三角地区不同城市的排放-浓度响应关系具有显著差异. 对于O₃而言, 冬季、春季和秋季长三角地区分别有40、24和34个城市处于VOC控制区, 主要集中在沪锡杭、区域中部和区域北部地区, 降低O₃浓度的最低平均VOCs/NO_x减排比为1.1(0.03~1.67)、0.35(0.01~0.75)、1.3(0.20~2.30). 对于PM_{2.5}, 冬季有28个城市在单独控制NO_x时会导致PM_{2.5}浓度反弹. 尤其是沪锡杭、区域中部和苏北皖北地区, PM_{2.5}和O₃的持续协同控制主要依赖于NO_x的深度减排, 同时春秋加强VOCs控制, 冬季协同加强SO₂、NH₃和一次PM_{2.5}等前体物控制, 以实现PM_{2.5}和O₃的协同防控.

关键词 PM_{2.5}, O₃, 长三角地区, 前体物减排, 响应曲面模型

近十几年来, 我国尤其是中东部地区存在着以PM_{2.5}为首的大气污染现象, 严重危害了人民群众的生命财产安全^[1]. 为了逐步解决大气污染问题, 2005年, 我国政府制定了“十一五”计划, 开始加大对大气污染物排放的控制力度. 2013年, 国务院颁布了《大气污染防治行动计划》, 出台了中国历史上最严格的空气污染控制政策^[2]. 从监测结果来看, 相较于2013年, 2017年京津冀、长江三角洲(简称长三角)、珠江三角洲(简称珠三角)地区PM_{2.5}平均浓度分别为64、44、34 μg/m³, 下降了39.6%、34.3%和27.7%. 而随着PM_{2.5}浓度的快

速下降, 我国中东部地区大气污染的主要特征从以细颗粒物为主的煤烟型污染向以PM_{2.5}和O₃为首要污染物的区域性复合污染转变, 其中以长三角地区尤为突出^[3,4]. 其主要表现为在一次颗粒物污染改善的同时, 以O₃和二次细颗粒物为代表的二次污染水平有所抬升, PM_{2.5}改善幅度趋缓. 目前研究表明, 出现这种现象的根本原因是长三角地区排放强度较大, 同时近年气象条件更有利于O₃的生成^[3,5,6]. 而在O₃化学层面, 出现这种现象的原因是前体物NO_x和VOCs影响并非非线性, 在削减NO_x排放的同时O₃浓度可能会出现反弹^[7~9]. 2017年,

引用格式: 董赵鑫, 邢佳, 丁点, 等. 长江三角洲区域细颗粒物和臭氧对前体物减排的响应及政策启示. 科学通报, 2022, 67: 2079–2088

Dong Z X, Xing J, Ding D, et al. Response of fine particulate matter and ozone to precursors emission reduction in the Yangtze River Delta and its policy implications (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2079–2088, doi: 10.1360/TB-2021-0615

长三角地区的平均细颗粒物浓度仍然大幅超过国家二级空气质量标准(世界卫生组织的第一阶段指导值, $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。因此, 为了进一步提升空气质量, 在维持 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度削减的同时遏制 O_3 上升态势, 控制 O_3 浓度于标准值($160 \mu\text{g}/\text{m}^3$)之内, 亟须研究长三角区域 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 浓度与前体物排放的响应关系, 探寻同时控制 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 污染的前体物减排策略^[10]。

$\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 的共同前体物为 NO_x 和VOCs, 因此 NO_x 和VOCs如何减排是 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 协同控制策略的关键^[11]。一方面, NO_x 与VOCs可以通过形成硝酸盐和二次有机气溶胶来影响 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度, 也作为 O_3 化学的主要部分影响 O_3 浓度; 另一方面, NO_2 和 O_3 作为大气氧化性的表征, NO_x 也可以通过影响大气氧化性从而影响 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的生成。因此, 明确 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 对 NO_x 和VOCs排放的联合响应关系是实现大气 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 协同治理的前提。

目前已有研究指出, NO_x 排放控制是控制 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 峰值的关键, 城区VOCs排放控制是其 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 协同控制的关键, 但各研究局限于单站点或区域层面的平均分析^[12~15], 无法在管理层面支撑区域各城市减排方案的制定。因此, 本研究基于2017年长三角大气污染物排放清单^[16], 使用WRF-CMAQ模式, 通过不同的情景模拟, 搭建了长三角地区 $\text{PM}_{2.5}$ 、 O_3 对各城市前体物排放变化的响应曲面模型(response surface model, RSM)。定量研究由于前体物排放削减而导致的 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的变化, 实现了 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 协同控制的VOCs/ NO_x 最低减排比, 进而提出了长三角区域 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的协同控制策略。本研究使用的响应曲面模型方法, 能够迁移至我国其他重点地区, 对未来我国各区域 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 协同控制策略的制定具有重要意义。

1 数据与方法

1.1 响应曲面模型的建立

RSM是为了解决三维空气质量模式需要大量计算时间而无法迅速得到空气质量模拟结果的问题, 结合统计学方法建立的简化模型^[17~20]。其主要思路是先进行大量不同排放率的三维空气质量模式模拟, 再根据模拟结果, 采用多维克里金插值的非线性拟合方法进行归纳, 从而建立污染物浓度与前体物排放的非线性响应关系。该模型最早由美国环境保护署提出, 中国空气污染控制成本效益与达标评估系统(ABaCAS)开发团队持续研发了新的算法并广泛应用到中国的重点区

域^[17~21]。RSM建立后, 使用者可以通过设计一系列排放情景, 迅速计算得到相应情景下的模拟结果, 从而获取响应关系和EKMA曲线。与其他方式相比, RSM方法使用合理的情景设计, 直接通过各情景插值为多维响应空间, 在保证准确度的情况下大大提升了灵活性。本研究使用的是利用多项式函数关系表征的RSM(pf-RSM), 并基于该模型建立了长三角三省一市41城市 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 与多种前体物排放率之间的非线性响应关系。

在该模型中, $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的浓度方程由各前体物的多项式组合表示。前体物包含5种, 分别为 SO_2 、 NO_x 、 NH_3 、VOCs和一次 $\text{PM}_{2.5}$, 多项式表达式为^[20]

$$\begin{aligned} \Delta \text{PM}_{2.5} = & a_1 E_{\text{NO}_x}^4 + a_2 E_{\text{NO}_x}^3 + a_3 E_{\text{NO}_x}^2 + a_4 E_{\text{NO}_x} \\ & + a_5 E_{\text{NO}_x} E_{\text{NH}_3} + a_6 E_{\text{NO}_x}^4 E_{\text{VOCs}} + a_7 E_{\text{NO}_x}^2 E_{\text{VOCs}} \\ & + a_8 E_{\text{NO}_x} E_{\text{VOCs}} + a_9 E_{\text{SO}_2} + a_{10} E_{\text{NH}_3}^3 \\ & + a_{11} E_{\text{NH}_3}^2 + a_{12} E_{\text{NH}_3} + a_{13} E_{\text{VOCs}}^2 \\ & + a_{14} E_{\text{VOCs}} + a_{15} E_{\text{PM}_{2.5}} + a_{16} E_{\text{NO}_x}^4 E_{\text{PM}_{2.5}}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta \text{O}_3 = & a_1 E_{\text{NO}_x}^5 + a_2 E_{\text{NO}_x}^4 + a_3 E_{\text{NO}_x}^3 + a_4 E_{\text{NO}_x}^2 + a_5 E_{\text{NO}_x} \\ & + a_6 E_{\text{NO}_x}^5 E_{\text{VOCs}} + a_7 E_{\text{NO}_x}^2 E_{\text{VOCs}} + a_8 E_{\text{NO}_x} E_{\text{VOCs}} \\ & + a_9 E_{\text{NO}_x} E_{\text{VOCs}}^3 + a_{10} E_{\text{SO}_2} + a_{11} E_{\text{NH}_3} + a_{12} E_{\text{VOCs}} \\ & + a_{13} E_{\text{VOCs}}^2 + a_{14} E_{\text{VOCs}}^3 + a_{15} E_{\text{PM}_{2.5}}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中, $a_1 \sim a_{15}$ 为需要通过拟合确定的各项系数。前体物之间相互影响所导致的非线性关系由交叉项表征, NO_x 和VOCs的相互影响是前体物之间相互影响的主要部分。

RSM的建立首先需要大量空气质量模式的模拟结果。本研究采用2017年1、4、7、10月分别代表长三角地区冬季、春季、夏季和秋季, 使用CMAQv5.2.1 (Community Multiscale Air Quality)模拟 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 浓度。该模式是由美国环境保护署所开发的第三代空气质量模型, 主要包括使用排放、气象和初始边界条件, 对大气中的扩散、平流、沉降、气相化学反应、气溶胶热力平衡、液相及非均相反应等过程进行计算, 输出多种物种的浓度、沉降量等参数的时空分布, 模型参数设置与我们之前的研究相同^[18,20]。

本研究采用中尺度数值天气预报模式WRFv3.9.1 (Weather Research and Forecasting Model)开展气象要素的模拟。WRF是为了大气科学研究和业务化预报, 是由美国环境预测中心(NCEP)和美国国家大气研究中心(NCAR)等机构所设计的中尺度数值天气预报模型。其

中,微物理方案采用Morrison double-moment, 大气辐射方案采用Rapid Radiative Transfer Model, 积云参数化方案采用Kain-Fritsch, 陆面参数化方案采用Pleim-Xiu, 边界层参数化方案采用Asymmetric Convective Model.

排放清单基准年为2017年, 涵盖的污染物包括SO₂、NO_x、CO、VOCs、PM₁₀、PM_{2.5}和NH₃等. 外层清单使用的是ABaCAS-EI^[22], 内层清单考虑了电厂、工业锅炉、工艺过程、机动车、非道路移动源、民用源、农业源、扬尘源、废弃物处置、油气挥发和船舶排放. 自然源排放采用MEGANv2.10模型计算^[23], 该模型主要通过土壤类型、叶面积指数、气象要素等计算如植物等自然源所释放的污染物(如异戊二烯). 模拟区域为双层嵌套, 外层涵盖中国大部分地区, 分辨率为27 km×27 km, 内层仅包括长三角及周边地区, 分辨率为9 km×9 km, 垂直从1000~0 hPa分为14层, 内层模拟区域左下角经纬度为113.69°E和26.87°N, 右上角经纬度为124.36°E和35.37°N, 外层模拟结果为内层提供初始边界条件.

表 1 CMAQ基准情景校验结果(μg/m³)

Table 1 The validation of the CMAQ base scenario (μg/m³)

PM _{2.5}	1月					4月				
	观测	模拟	R	NME	NMB	观测	模拟	R	NME	NMB
上海	45.65	48.56	0.67	0.38	0.06	44.86	44.28	0.53	0.42	-0.01
江苏	68.81	70.11	0.73	0.39	0.02	50.61	61.85	0.51	0.50	0.22
浙江	49.17	47.97	0.60	0.44	-0.02	40.92	40.49	0.39	0.50	-0.01
安徽	86.82	92.66	0.62	0.46	0.07	53.17	62.63	0.51	0.53	0.18
O ₃	观测	模拟	R	NME	NMB	观测	模拟	R	NME	NMB
上海	54.54	49.96	0.52	0.50	-0.08	90.06	83.21	0.72	0.41	-0.08
江苏	48.54	48.62	0.65	0.49	0.00	94.84	75.23	0.71	0.35	-0.21
浙江	43.68	63.12	0.61	0.67	0.44	83.87	77.75	0.64	0.40	-0.07
安徽	43.06	52.83	0.57	0.65	0.23	84.73	77.19	0.66	0.34	-0.09
PM _{2.5}	7月					10月				
	观测	模拟	R	NME	NMB	观测	模拟	R	NME	NMB
上海	33.76	25.49	0.35	0.48	-0.25	24.35	25.86	0.82	0.31	0.06
江苏	30.51	36.55	0.24	0.68	0.20	36.54	46.20	0.76	0.50	0.26
浙江	24.66	16.29	0.44	0.54	-0.34	28.73	31.59	0.71	0.47	0.10
安徽	30.22	30.73	0.42	0.66	0.02	46.04	57.78	0.73	0.65	0.26
O ₃	观测	模拟	R	NME	NMB	观测	模拟	R	NME	NMB
上海	104.75	85.42	0.74	0.50	-0.18	77.80	75.92	0.66	0.37	-0.02
江苏	80.34	69.66	0.67	0.44	-0.13	59.74	61.76	0.66	0.42	0.03
浙江	73.20	59.93	0.73	0.41	-0.18	68.15	73.61	0.66	0.38	0.08
安徽	76.13	61.44	0.68	0.38	-0.19	61.26	66.26	0.66	0.42	0.08

表1给出了部分CMAQ模型的基准情景校验结果, 观测数据来自于中国环境监测总站(<http://106.37.208.233:20035/>). 整体来看, PM_{2.5}和O₃的模拟值与观测值的偏差在模型允许范围内^[24], 可用于RSM建模. 通过WRF-CMAQ模型, 本研究使用了1849个控制情景用于建立长三角41城市5前体物11行业的RSM模型, 其中5前体物分别为NO_x、SO₂、NH₃、VOCs和一次PM_{2.5}, 11行业即与内层清单部门分类保持一致. 对建立的RSM模型进行了外部验证, 验证结果如图1所示. PM_{2.5}的正负最大误差为-0.5%和+1.8%, O₃的正负最大误差为-3.5%和+2.6%, 误差均小于±5%. 这表明所建立的RSM模型对原CMAQ模型拥有较好的代表性, 可反映出长三角地区PM_{2.5}、O₃对其前体物减排的响应关系. 需要注意的是, 本研究采取了固定的气象场, 因此得到的响应关系没有考虑不同年气象的影响.

1.2 VOCs/NO_x减排比的确定

基于上文建立的RSM模型绘制了PM_{2.5}和O₃对NO_x

图1 RSM的验证误差散点图(ppb, 1 ppb=1×10⁻⁹)
Figure 1 Scatter plot of the RSM validation bias (ppb, 1 ppb=1×10⁻⁹)

与VOCs排放的EKMA曲线,进而计算了长三角区域各城市的PM_{2.5}峰值率(peak ratio, PR)和O₃峰值率^[17].峰值率表示的是当VOCs保持基准排放而只改变NO_x排放系数时,PM_{2.5}或O₃浓度取到最大值所对应的NO_x排放系数. PR<1为VOCs控制,说明在当前情况下,单独削减NO_x会引起PM_{2.5}或O₃浓度的上升.在当前情况下,若单独削减NO_x,减排比例至少为(1-PR)才对污染物浓度的削减有效.而PR>1表示当前为NO_x控制,削减NO_x有利于污染物浓度的下降.本研究使用PR值来计算控制区,仅以1为界,将控制区分为NO_x控制区和VOCs控制区.同时,使用VOCs/NO_x减排比(VOCs/NO_x ratio, VN_r)代表使得PM_{2.5}或O₃浓度不上升的最小VOCs/NO_x减排比.值得注意的是, VN_r表示在基准情景下的最小减排比值,伴随着排放量的逐步减少,该比值会逐步下降. PR和VN_r的计算式为

$$PR = 1 + \Delta E_{NO_x} \left| \frac{\partial C_{O_3}}{\partial E_{NO_x}} \right|_{E_{VOCs}=0}, \quad (3)$$

$$VN_r = \frac{\Delta E_{VOCs}}{\Delta E_{NO_x}} = - \frac{\frac{\partial C_{O_3}}{\partial E_{NO_x}}}{\frac{\partial C_{O_3}}{\partial E_{VOCs}}} \left| E_{NO_x}=0, E_{VOCs}=0 \right. \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 长三角地区PM_{2.5}和O₃的PR值与控制区识别

基于上文所述,本研究着重探究PM_{2.5}与O₃对NO_x

和VOCs排放变化的联合响应.基于建立的RSM模型,本研究计算了长三角地区各城市、各季节的PM_{2.5}和O₃的PR值,用于表征各城市不同季节PM_{2.5}和O₃的控制区特征,并阐明各城市为避免污染物升高,需要控制NO_x/VOCs减排比的季节.结果显示,长三角地区1月冬季的PM_{2.5}和O₃、4月的O₃和10月的O₃存在大量城市的PR<1,即处于VOC控制区,如图2所示.而其他月份的PM_{2.5}与7月的O₃在长三角地区的PR均大于1,即处于NO_x控制区, VOCs与NO_x的减排对污染控制均有利^[25].

在1月,长三角地区41个城市,其中28个城市颗粒物PR<1,处于VOC控制区,主要集中在沪锡杭、区域中部和苏北皖北与鲁豫交界地区.舟山的PR最低,为0.62,上海、苏州的PR也较低,为0.82.这意味着,在冬季,东部沿海地区的NO_x减排带来的大气氧化性变化较为显著.对于O₃而言,除丽水外,区域40城市PR均小于1,且均值仅有0.55,表明长三角地区冬季O₃存在极强的VOC控制特征. PM_{2.5}的PR低值区和O₃的PR低值区较为吻合,表明在冬季仅控制NO_x会带来PM_{2.5}和O₃浓度的协同反弹,需要科学制定NO_x/VOCs减排比.4月,长三角地区O₃仍有24个城市处于VOC控制区,这24个城市的PR平均值为0.87,最低的城市为上海,PR仅有0.74.10月,长三角地区处于VOC控制区的城市有34个,PR<1的城市平均值为0.66,最小值为上海,PR值为0.41.

整体来看,长三角区域PM_{2.5}在1月代表的冬季呈现中部地区和西北地区VOC控制区的特征,而O₃则体现

图2 长三角区域各城市PM_{2.5}和O₃的PR值

Figure 2 The PR value for PM_{2.5} and O₃ of different cities in the Yangtze River Delta

在除夏季外中北部地区VOC控制区的特征^[26]。虽然PM_{2.5}和O₃处于VOC控制区的季节有所差异,但地区上存在大量重合。基于各季节PM_{2.5}和O₃的控制区特征,结合行政区划和各城市污染物排放情况,本研究将长三角地区三省一市归类为6个区域,即沪锡杭地区、区域中部、苏北、皖北、皖中南和浙中南,如图3(a)所示。沪锡杭和区域中部地区体现了明显的VOC控制区特征,与之前其他研究一致^[12,27,28],同时经济较为发达,污染物排放中一次颗粒物占比在长三角内较低^[16]。浙中南地区较为清洁,且体现出了较为一致的NO_x控制区特征,该类地区未来的控制策略类似。而苏北、皖北地区污染物排放中一次颗粒物占比较高,且具有一定的VOC控制区特征,故归为一类;皖中南则是排放中一次颗粒物占比较高且各城市VOC控制区并不明显^[29]。上述6个区域体现了不同的污染物排放特征和控制区特征,也反映其需要采取不同的PM_{2.5}与O₃协同控制策略。

2.2 长三角PM_{2.5}和O₃对NO_x与VOCs排放的响应关系

本研究基于RSM计算了长三角地区PM_{2.5}和O₃对NO_x与VOCs排放的联合响应关系,绘制EKMA曲线如图3所示。图中的横纵坐标为NO_x或VOCs的排放率,以2017年清单为1,不同颜色代表PM_{2.5}或O₃在不同排放率下的浓度比,以基准情景(NO_x和VOCs的排放率为1时)为1。图3(b), (c)展示了PM_{2.5}与O₃的年评价价值对NO_x和VOCs的响应关系。长三角各地区年均PM_{2.5}受NO_x和VOCs的影响在20%~25%之间。在高NO_x条件下, VOCs下降会使PM_{2.5}浓度出现明显的下降,但下降比例均不高于10%,在低NO_x条件下, VOCs下降带来的PM_{2.5}下降并不明显。而在高VOCs条件下, NO_x下降会使除浙中南外大部分地区PM_{2.5}浓度存在短期的反弹效应,但在NO_x减排比例接近1时, PM_{2.5}的下降比例均高于15%。这意味着,对于PM_{2.5}而言, NO_x的深度减排(>75%)相比VOCs会带来更大的响应,但NO_x的初步减排(<25%)会

图3 长三角地区区域划分(a)、年均(b)和1月(d)的 $\text{PM}_{2.5}$ 、 O_3 日最大8小时九十分位数(c), 及1月(e)、4月(f)、7月(g)、10月(h)的 O_3 对 NO_x 与VOCs的EKMA曲线

Figure 3 The division of YRD region (a), the EKMA plot for annual (b), January $\text{PM}_{2.5}$ (d) and 90th MDA8 (c), January (e), April (f), July (g), October (h) O_3 to NO_x and VOCs in the Yangtze River Delta (YRD)

带来负响应^[10,19]. 对于 O_3 年评价价值, VOCs的影响相较于 $\text{PM}_{2.5}$ 的年评价价值更大, 在10%~20%之间, 但影响仍然小于 NO_x 深度减排时带来的响应. 同时, 沪锡杭地区、区域中部地区和皖中南地区相较于其他三地区体现了更明显的非线性影响, 即 NO_x 的初步减排会带来负响应. 因此, 从年评价价值来看, 在长三角中部地区 NO_x 和VOCs的减排比例是减排量不足的基础上需要解决的核心问题.

分季节来看, $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的响应关系不同. 据上文讨论, $\text{PM}_{2.5}$ 仅在1月出现了大量的VOC控制区特征, 因此仅讨论冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 的响应. 从图3(d)中可见, 整个区域内

非线性特征强烈, NO_x 排放率需要削减到70%~80%才能脱离VOC控制区. 考虑到 $\text{PM}_{2.5}$ 的其他前体物, NO_x 和VOCs减排带来的不利响应可以被 NH_3 、 SO_2 及一次 $\text{PM}_{2.5}$ 的减排响应抵消, 因此冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 的控制应着眼于多污染物协同控制, NO_x 和VOCs的减排比例并非关键问题. 而对于 O_3 而言, 图3(e)表明整个区域 O_3 在冬季基本上对 NO_x 处于强烈的负响应地区, 负响应最大值低于10%. 考虑到冬季 O_3 浓度较低, 远低于国家二级空气质量标准, 因此冬季 O_3 的不利响应不会影响区域各城市 O_3 的评价指标. 故在冬季, 长三角地区 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的协同控制应着眼于 $\text{PM}_{2.5}$ 的多污染物协同控制, 而 NO_x 和

VOCs的控制比例并非核心问题。

其他季节的特征则有所不同。春秋季如图3(f), (h)所示, 除浙中南外的5个区域均处于一定的VOC控制区中, 以沪锡杭和区域中部地区更为严重。而与春秋季相比, 秋季 NO_x 的负效应更为显著, 但相较冬季较弱。在 NO_x 深度减排的情况下, 长三角地区春秋两季的 O_3 浓度降低幅度高于20%。但春秋两季长三角地区 O_3 浓度存在一定超标风险, 因此在 NO_x 的减排路径中需要配以一定比例的VOCs减排, 才能使在整个 NO_x 和VOCs的控制路径中抑制 O_3 超标浓度的反弹。因此, 对于春秋两季的 O_3 控制, NO_x 和VOCs的减排比例是需要解决的核心问题。对于夏季, 长三角整体处于 NO_x 控制区, 除沪锡杭和区域中部地区处于过渡区, NO_x 和VOCs对 O_3 的响应均为正值, 表明夏季 O_3 浓度的峰值削减依赖于 NO_x 和VOCs的大量减排, NO_x 的深度减排响应高于VOCs的深度减排响应。

综上所述, 依据长三角地区 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 对 NO_x 与

VOCs联合响应关系, $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的持续协同控制应重点依赖于 NO_x 的深度减排。但在减排量不足时, VOCs和其他前体物的协同控制才能使 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 浓度协同降低, 尤其是, 在不同季节需要的VOCs减排比例是应解决的核心问题。

2.3 长三角地区VOCs/ NO_x 协同减排的要求及政策启示

在各城市 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 对 NO_x 与VOCs的响应关系的基础上, 本研究计算了 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 在上述 $\text{PR}<1$ 时段的基础上, 即为避免 $\text{PM}_{2.5}$ 或 O_3 反弹所需要最小VOCs与 NO_x 减排比, 如图4所示。除舟山外, 1月27个 $\text{PM}_{2.5}$ 的 PR 值小于1的城市, VNr 介于0.02~0.61之间, 即为避免 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的反弹, VOCs减排比例要大于0.02~0.61倍的 NO_x 减排比。而1月 O_3 的 VNr 要远高于 $\text{PM}_{2.5}$, 除丽水外40城市的 VNr 介于0.03~1.67之间, 平均值为1.1。为抑制 O_3 反弹所需的VOCs减排比更大, 表明 O_3 受 NO_x 和大

图4 长三角地区各城市 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的 VNr 值

Figure 4 The VNr value for $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 of different cities in the Yangtze River Delta

气氧化性的影响更为显著,但冬季 O_3 浓度较低,即使VOCs减排比例不足,其反弹量仍小于国家二级空气质量标准. 4月24个VOC控制城市的VNr介于0.01~0.75,平均值为0.35. 相较于1月而言,4月整体VNr水平较低,表明春季气象条件下长三角VOC控制区较冬季不仅范围更小,强度也更低. 而10月34个VOC控制城市的VNr介于0.2~2.3,平均值为1.3. 相较春季,其VOC控制区范围更广,强度更大,而相比冬季,其VOC控制区范围虽然较小,但强度更大. 由图3和4可知,冬季VOC控制区在北部各城市之间的差异较小,而秋季VOC控制区在北部呈现的差异较大,意味着长三角地区冬季 O_3 化学受整个区域大气氧化性的影响更大,而秋季则受各城市的 NO_x 和VOCs排放量比例差异的影响更大.

基于以上讨论,RSM模型启示我们,长三角地区的 $PM_{2.5}$ 和 O_3 控制需要采取多地区、多污染物协同的季节加强控制政策. 基于各城市污染物排放差异和控制区特征,长三角内部应分为6个区域,沪锡杭地区和区域中部地区是长三角地区 $PM_{2.5}$ 与 O_3 协同控制的核心地区. 一方面该地区一次颗粒物排放较低, $PM_{2.5}$ 的控制依赖于气态前体物的控制,另一方面该地区处于较为强烈的VOC控制区,在减排量不足的前提下, NO_x 和VOCs的控制比例需要依靠VNr予以确定. 同时对长三角地区 $PM_{2.5}$ 和 O_3 的协同控制而言,在不同季节需要采取不同的控制策略. 在冬季和春秋季节,由于长三角地区大量城市处于VOC控制区, $PM_{2.5}$ 和 O_3 的协同控制依赖于VOCs的加强减排. 因此未来长三角地区的 NO_x 和VOCs控制政策应当是在常态化减排的基础上,采取不

同季节、不同时段VOCs加强减排策略,其中VOCs的加强减排量应依据VNr予以确定.

3 结论

本研究构建了长三角地区 $PM_{2.5}$ 和 O_3 对 NO_x 与VOCs排放的联合响应曲面模型,揭示了长三角地区区域及各城市 $PM_{2.5}$ 和 O_3 对 NO_x 与VOCs的协同响应关系,量化了长三角地区 $PM_{2.5}$ 和 O_3 协同治理的最小VOCs/ NO_x 减排比. 研究发现,长三角地区各城市 $PM_{2.5}$ 和 O_3 的控制策略呈现显著的空间差异,应分区分类进行控制. 对于沪锡杭、区域中部及苏北皖北地区,由于该区域大多季节处于VOC控制区,单独减排 NO_x 会带来 $PM_{2.5}$ 或 O_3 浓度的上升, $PM_{2.5}$ 和 O_3 的持续下降主要依赖于 NO_x 的深度减排,但在减排量不足时,VOCs与其他前体物的协同控制才能使 $PM_{2.5}$ 和 O_3 浓度的协同降低,尤其是在不同季节需要不同的VOCs减排比例. 而对于皖中南和浙中南地区, NO_x 控制区或过渡区的特点使 NO_x 与VOCs的减排对 $PM_{2.5}$ 和 O_3 的控制均有利^[14].

从季节来看,各季节长三角各城市的控制特点不同. 冬季,长三角28个城市的 $PM_{2.5}$ 处于VOC控制区,40个城市的 O_3 处于VOC控制区,而由于冬季 O_3 浓度较低,因此应以使 $PM_{2.5}$ 不反弹的VOCs/ NO_x 减排比予以控制(0.02~0.61)或协同其他前体物减排. 而春季、秋季长三角各城市 $PM_{2.5}$ 处于 NO_x 控制区, O_3 处于VOC控制区的城市分别为24和34个,最小VOCs/ NO_x 减排比分别为0.01~0.75和0.2~2.3. 春秋季节是长三角地区 $PM_{2.5}$ 和 O_3 协同控制的重点季节.

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)6642号.

参考文献

- Ding D, Xing J, Wang S, et al. Estimated contributions of emissions controls, meteorological factors, population growth, and changes in baseline mortality to reductions in ambient $PM_{2.5}$ and ozone-related mortality in China, 2013–2017. *Environ Health Perspect*, 2019, 127: 67009
- Zhang Q, Zheng Y, Tong D, et al. Drivers of improved $PM_{2.5}$ air quality in China from 2013 to 2017. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 24463–24469
- Dai H, Zhu J, Liao H, et al. Co-occurrence of ozone and $PM_{2.5}$ pollution in the Yangtze River Delta over 2013–2019: Spatiotemporal distribution and meteorological conditions. *Atmos Res*, 2021, 249: 105363
- Li H, Peng L, Bi F, et al. Strategy of coordinated control of $PM_{2.5}$ and ozone (in Chinese). *Res Environ Sci*, 2019, 32: 1763–1778 [李红, 彭良, 毕方, 等. 我国 $PM_{2.5}$ 与臭氧污染协同控制策略研究. *环境科学研究*, 2019, 32: 1763–1778]
- Xu J, Huang X, Wang N, et al. Understanding ozone pollution in the Yangtze River Delta of eastern China from the perspective of diurnal cycles. *Sci Total Environ*, 2021, 752: 141928
- Yu Y, Wang Z, He T, et al. Driving factors of the significant increase in surface ozone in the Yangtze River Delta, China, during 2013–2017. *Atmos Pollu Res*, 2019, 10: 1357–1364

- 7 Liu T, Wang X, Hu J, et al. Driving forces of changes in air quality during the COVID-19 lockdown period in the Yangtze River Delta region, China. *Environ Sci Technol Lett*, 2020, 7: 779–786
- 8 Wang Y, Zhu S, Ma J, et al. Enhanced atmospheric oxidation capacity and associated ozone increases during COVID-19 lockdown in the Yangtze River Delta. *Sci Total Environ*, 2021, 768: 144796
- 9 Le T, Wang Y, Liu L, et al. Unexpected air pollution with marked emission reductions during the COVID-19 outbreak in China. *Science*, 2020, 369: 702–706
- 10 Zhao H, Chen K, Liu Z, et al. Coordinated control of PM_{2.5} and O₃ is urgently needed in China after implementation of the “air pollution prevention and control action plan”. *Chemosphere*, 2021, 270: 129441
- 11 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
- 12 Wang N, Lyu X, Deng X, et al. Aggravating O₃ pollution due to NO_x emission control in eastern China. *Sci Total Environ*, 2019, 677: 732–744
- 13 Chen X, Situ S, Zhang Q, et al. The synergetic control of NO₂ and O₃ concentrations in a manufacturing city of southern China. *Atmos Environ*, 2019, 201: 402–416
- 14 Xiang S, Liu J, Tao W, et al. Control of both PM_{2.5} and O₃ in Beijing-Tianjin-Hebei and the surrounding areas. *Atmos Environ*, 2020, 224: 117259
- 15 Liu H, Wang X M, Pang J M, et al. Feasibility and difficulties of China’s new air quality standard compliance: PRD case of PM_{2.5} and ozone from 2010 to 2025. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 12013–12027
- 16 An J, Huang Y, Huang C, et al. Emission inventory of air pollutants and chemical speciation for specific anthropogenic sources based on local measurements in the Yangtze River Delta region, China. *Atmos Chem Phys*, 2021, 21: 2003–2025
- 17 Xing J, Wang S X, Jang C, et al. Nonlinear response of ozone to precursor emission changes in China: A modeling study using response surface methodology. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 5027–5044
- 18 Xing J, Wang S, Zhao B, et al. Quantifying nonlinear multiregional contributions to ozone and fine particles using an updated response surface modeling technique. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 11788–11798
- 19 Zhao B, Wu W, Wang S, et al. A modeling study of the nonlinear response of fine particles to air pollutant emissions in the Beijing-Tianjin-Hebei region. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 12031–12050
- 20 Zhao B, Wang S, Ding D, et al. Nonlinear relationships between air pollutant emissions and PM_{2.5}-related health impacts in the Beijing-Tianjin-Hebei region. *Sci Total Environ*, 2019, 661: 375–385
- 21 Xing J, Zhang F, Zhou Y, et al. Least-cost control strategy optimization for air quality attainment of Beijing-Tianjin-Hebei region in China. *J Environ Manage*, 2019, 245: 95–104
- 22 Zheng H, Zhao B, Wang S, et al. Transition in source contributions of PM_{2.5} exposure and associated premature mortality in China during 2005–2015. *Environ Int*, 2019, 132: 105111
- 23 Guenther A, Karl T, Harley P, et al. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos Chem Phys*, 2006, 6: 3181–3210
- 24 Boylan J W, Russell A G. PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models. *Atmos Environ*, 2006, 40: 4946–4959
- 25 Li Y, Lau A K H, Fung J C H, et al. Importance of NO_x control for peak ozone reduction in the Pearl River Delta region. *J Geophys Res Atmos*, 2013, 118: 9428–9443
- 26 Jin X, Holloway T. Spatial and temporal variability of ozone sensitivity over China observed from the ozone monitoring instrument. *J Geophys Res Atmos*, 2015, 120: 7229–7246
- 27 Xu Z, Huang X, Nie W, et al. Influence of synoptic condition and holiday effects on VOCs and ozone production in the Yangtze River Delta region, China. *Atmos Environ*, 2017, 168: 112–124
- 28 Ran L, Zhao C S, Xu W Y, et al. Ozone production in summer in the megacities of Tianjin and Shanghai, China: A comparative study. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 7531–7542
- 29 Sun L, Xue L, Wang Y, et al. Impacts of meteorology and emissions on summertime surface ozone increases over central eastern China between 2003 and 2015. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 1455–1469

Summary for “长江三角洲区域细颗粒物和臭氧对前体物减排的响应及政策启示”

Response of fine particulate matter and ozone to precursors emission reduction in the Yangtze River Delta and its policy implications

Zhaoxin Dong^{1,2}, Jia Xing^{1,2}, Dian Ding^{1,2}, Xin Liu³ & Shuxiao Wang^{1,2*}

¹ State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

² State Environmental Protection Key Laboratory of Sources and Control of Air Pollution Complex, Beijing 100084, China;

³ Energy Foundation Beijing Office, Beijing 100004, China

* Corresponding author, E-mail: shxwang@tsinghua.edu.cn

Fine particulate matter (PM_{2.5}; particulate matter with an aerodynamic equivalent diameter below 2.5 μm) and ozone (O₃) pollution has become the most serious atmospheric environmental problem in China. With the rapid decrease of PM_{2.5} concentration, the main characteristics of air pollution in the central and eastern regions of China have changed from soot pollution with PM_{2.5} as the main pollutant to regional combined pollution with PM_{2.5} and O₃ as the main pollutant, especially in the Yangtze River Delta (YRD) region. Accurate quantification of the nonlinear response relationship between PM_{2.5} and O₃ and their precursors (i.e., NO_x and VOCs) is the premise of realizing the coordinated prevention and control of PM_{2.5} and O₃ pollution. In this study, the response surface model (RSM) of atmospheric PM_{2.5} and O₃ to their precursors emissions in the YRD region was constructed, and the synergistic response of atmospheric PM_{2.5} and O₃ to NO_x and VOCs emission reduction in 41 cities in the YRD region in different seasons was explored. RSM model was developed while utilizing Kriging interpolation method to simulate several scenarios of weather research & forecasting model and Community Multiscale Air Quality (WRF-CMAQ). The RSM model reproduced the nonlinear relationship between NO_x and VOCs to PM_{2.5} and O₃ with the bias less than 3.5%. Model results suggest coordinated control strategy of PM_{2.5} and O₃ in the Yangtze River Delta in different regions, stages and seasons.

This study found that the emissions-concentration response of different cities in the YRD region has significant differences. For example, as for O₃: 40, 24 and 34 cities in winter, spring and autumn, respectively in the Yangtze River Delta are in VOC control zones, mainly concentrated in Shanghai, Wuxi, Hangzhou and the central and northern regions of the YRD region. The lowest average VOCs/NO_x emission reduction ratio for reducing O₃ concentration was 1.1 (0.03–1.67), 0.35 (0.01–0.75), 1.3 (0.20–2.30); for PM_{2.5}, the concentration of PM_{2.5} rebounded in 28 cities in winter when NO_x was controlled alone. The model suggests the continuous coordinated control of PM_{2.5} and O₃ mainly relies on the large emission reduction of NO_x especially in Shanghai, Wuxi and Hangzhou, the central part of the YRD region and the northern Jiangsu and Anhui provinces. Notably, to realize the coordinated prevention and control of PM_{2.5} and O₃ at the same time, VOCs control should be strengthened in spring and autumn, and SO₂, NH₃ and primary PM_{2.5} precursor control should be coordinated in winter.

The model suggests the single emission reduction of NO_x will bring an increase of PM_{2.5} or O₃ concentration in the VOC control area in most seasons such as in Shanghai, Wuxi, Hangzhou, the central part of the region, northern Jiangsu and northern Anhui. However notably, PM_{2.5} and O₃ concentrations could only be reduced in a coordinated way with the synergistic control of VOCs and other precursors in different seasons, if the emission reduction is insufficient. This is because different emission reduction ratios of VOCs are required especially in different seasons. However, the characteristics of NO_x control zone or transition zone in central and southern Anhui Province, and central and southern Zhejiang Province makes the emission reduction of NO_x and VOCs beneficial to the control of PM_{2.5} and O₃. In this view, the response surface model method used in this study can be adapted in other key regions in China. Thus, the utilization of RSM modeling method has a great significance in the development of collaborative control strategies for PM_{2.5} and O₃ in China in the future.

PM_{2.5}, O₃, the Yangtze River Delta, precursors emission reduction, response surface model

doi: [10.1360/TB-2021-0615](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0615)