

天津滨海新区秋冬季大气污染特征分析

王莉莉¹, 王跃思^{1*}, 吉东生¹, 辛金元¹, 胡 波¹, 王万筠² (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.天津滨海新区气象预警中心, 天津 300457)

摘要: 为了解天津滨海新区大气污染物浓度水平和污染来源, 2009年9月1日~2010年2月28日对NO_x、CO、SO₂、O₃、PM_{2.5}、PM₁₀进行了连续在线观测, 并同步观測了气象要素。结果表明, 秋冬季上述污染物最高日均值(秋冬平均值±标准差, O₃为日小时均值最大值)分别达到300.7(65.4±52.9)×10⁻⁹、7.278(1.324±1.169)×10⁻⁶、53(13±12)×10⁻⁹、95(28±21)×10⁻⁹(体积分数)和287.4(62.3±53.6)μg/m³、1421.4(161.9±136)μg/m³。NO_x和SO₂秋季低于冬季, O₃和PM₁₀反之。CO和PM₁₀相对国家二级标准超标率为2%和38%, PM_{2.5}相对WHO标准(75μg/m³)超标率为31%。季节统计日变化显示CO和NO_x为早晚双峰型, SO₂为中午的单峰型, O₃为午后单峰型, 且秋季日变化振幅远大于冬季, PM₁₀为早晚双峰型, 但冬季比秋季晚出峰2~3 h。除冬季PM₁₀, 大气污染物浓度49%~74%的逐日变化由气象要素影响。滨海新区大气污染受局地排放和外源输送共同影响, 西南方向气流易造成污染物积累, 其次是东北方向, 而东和东南气流最有利于污染物扩散; 各污染物具体表现为NO_x主要受局地源控制, SO₂主要受外来输送影响; CO和PM_{2.5}同时受本地源和外来源的共同影响; PM₁₀秋季表现为本地源污染, 而冬季为本地源和外来源的共同影响。

关键词: 大气污染物; 天津滨海新区; 气象要素; 秋冬季

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2011)07-1077-10

Characteristics of atmospheric pollutants in Tianjin Binhai New Area during autumn and winter. WANG Li-li¹, WANG Yue-si^{1*}, JI Dong-sheng¹, XIN Jin-yuan¹, HU Bo¹, WANG Wan-jun² (1.State key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2.Meteorological Forecasting and Warning Center of Binhai New Area, Tianjin 300457, China). *China Environmental Science*, 2011,31(7): 1077~1086

Abstract: NO_x, CO, SO₂, O₃, PM_{2.5}, PM₁₀, along with meteorological factors, were observed in Tianjin Binhai New Area, a coastal site southeast of Beijing and Tianjin, in order to understand atmospheric pollution levels and their sources in that region. From September 2009 to February 2010 the daily average maximum (mean ± standard deviation) concentrations of NO_x, CO, SO₂, O₃, PM_{2.5}, PM₁₀ were 300.7(65.4±52.9)×10⁻⁹, 7.278(1.324±1.169)×10⁻⁶, 53(13±12)×10⁻⁹, 95(28±21)×10⁻⁹ (maximum hourly averaged O₃)(V/V) and 287.4(62.3±53.6)μg/m³, 1421.4(161.9±136) μg/m³, respectively; the levels of NO_x and SO₂ were lower and the level of O₃ and PM₁₀ were higher in autumn than those in winter; the daily average concentration of CO and PM₁₀ exceeded the National Ambient Air Quality Standard II for 2% and 38%, and PM_{2.5} exceeded the WHO Standard for 31%. The average diurnal variations of NO_x and CO were similar, peaking in the early morning and night, while SO₂ peaking at noon, O₃ peaking in the afternoon with larger diurnal amplitude in autumn than that in winter; PM₁₀ occurred maximum in the early morning and night during autumn, while earlier 2~3 hours than that in winter. Meteorological parameters could explain from 49% to 74% of the day-to-day variations of pollutant concentrations, except PM₁₀ during winter. The findings suggested that the atmospheric pollution in Binhai New Area was related to local emission and regional transport, that was to say, southwest wind was firstly favorable for accumulating pollutants and northeast wind secondly, while east and southeast winds were helpful for dispersing pollutants; aiming for different pollutants, NO_x was controlled by local emission, SO₂ by regional transport, CO and PM_{2.5} by both local and regional influence, PM₁₀ by local emission in autumn and both local and regional influence in winter.

Key words: atmospheric pollutants; Tianjin Binhai New Area; meteorological factors; autumn and winter

NO_x、CO、SO₂、O₃、细粒子PM_{2.5}和可吸入颗粒物PM₁₀是影响城市大气环境质量的重要污染物, 尤其在城市及工业区域, 它们在大气光化学中的作用以及对生态环境、人体健康和气候

收稿日期: 2010-12-29

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q02-03);北京市环境保护科技计划(D09040903670902)

* 责任作者, 研究员, wys@mail.iap.ac.cn

效应的影响越来越受到广泛重视^[1-3];在华北地区,由于秋冬季取暖及不利天气条件和地形的影响,大气污染更为严重^[4-6].天津滨海新区地处于华北平原北部,天津市中心区的东面,渤海湾顶端,是全国惟一聚集了港口、国家级开发区、保税区、海洋高新技术开发区、出口加工区、区港联动运作区和大型工业基地的地区.随着经济和城市化的发展,滨海新区的环境问题也逐渐凸显出来,给居民健康和城市发展带来诸多不利因素^[7-11].此外,滨海新区坐落于北京和天津两大核心城市的东南部,由于京津冀地区大气污染显著的复合型和区域性特征^[12-13],污染物区域之间相互影响和输送密切^[14].苏福庆等^[15]指出,在稳定天气条件下,汇聚到北京市的外来污染物有36%来自东南方向,因此深入了解这一地区空气质量非常必要.

目前,针对滨海新区大气污染物长期变化的研究较少,不利于对环境状况的深层次认知.本研究利用2009年秋冬季NO_x、CO、SO₂、O₃、PM_{2.5}、PM₁₀观测数据,分析了滨海新区大气污染物的变化特征以及与气象要素的关系,并结合风场分析了污染物的来源,以期深入了解滨海新区的污染状况,为制定切实可行的污染预防措施提供有效支持,同时为京津冀区域污染联合防控措施的制定提供科学参考.

1 数据与方法

1.1 观测站点和数据

天津滨海新区地处北半球中纬度欧亚大陆东岸,主要为大陆性气候特征,受渤海影响,有时也显现出海洋性气候特征.春季干燥多风,夏季湿热多雨,秋季温暖适中,冬季寒冷少雪多雾.观测站点在天津市滨海新区气象预警中心(39°03'N, 117°43'E, 海拔4.8m),位于滨海新区工业园中,东距渤海4km,南距天津港8km,西距市中心46km.环境数据为2009年9月1日~2010年2月28日对应时间段的NO_x、CO、SO₂、O₃、PM_{2.5}、PM₁₀数据.气象数据为对应时段此站点的常规气象数据,时间分辨率为1h.

1.2 监测仪器

气体监测仪器均采用美国赛默飞世尔(TE)环境设备公司气体分析仪:NO_x浓度观测采用42i型

化学发光法分析仪,其最低检测限: 0.05×10^{-9} ;零漂: $<0.025 \times 10^{-9}$ (24h);跨漂: $\pm 1\%$ (24h,满度值);精度: 0.4×10^{-9} .CO浓度观测采用48i气体滤波相关红外吸收法分析仪,其最低检测限: 0.04×10^{-6} ;零漂: $<0.1 \times 10^{-6}$ (24h);跨漂: $\pm 1\%$ (24h,满度值);精度: 0.1×10^{-6} .SO₂浓度观测采用43i度脉冲荧光分析仪,其最低检测限: 2×10^{-9} ;零漂: $<0.025 \times 10^{-9}$ (24h);跨漂: $\pm 1\%$ (24h,满度值);精度: 1×10^{-9} .O₃采用49i紫外光度法分析仪,其最低检测限: 2×10^{-9} ;零漂: 0.4% (24h);跨漂: $\pm 1\%$ (24h), $\pm 2\%$ (7d);精度: 1×10^{-9} .按照US EPA认证的质量控制标准,NO_x、CO和SO₂分析仪常规校准均使用美国赛默飞世尔公司出品的146i型动态稀释校准仪,配备US EPA认证的标准气体(Scott-Marrin,inc生产)进行校正.O₃分析仪常规校准使用TECO 49C PS校准仪,每年溯源到美国国家标准物质研究所(USA NIST)一级标准.

颗粒物监测仪器采用环境颗粒物监测仪(RP1400a,美国R&P公司),仪器参数:采集频率为每10min采1个数据;测量范围0~5g/m³;分辨率 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$;精密度 $\pm 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1h浓度平均值)、 $\pm 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24h浓度平均值);准确度 $\pm 0.75\%$;最低检测限 $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1h浓度平均值).

2 结果与讨论

2.1 大气污染物及气象要素时间序列变化

污染物浓度和气象要素逐日变化见图1,其中O₃为日均值和日小时均值最大值(O_{3max}),其他均为日均值.PM_{2.5}和CO监测时间段较短.从图中可以看出,降水主要集中在9月(8次),其他各月仅有零星降水,每次降水污染物都有显著降低,显示湿清除的有效性.从11月开始供暖,此时气温降低、气压增大、相对湿度降低,与之相联系一次污染物NO_x、SO₂和PM₁₀增高,而O₃则大幅降低.从秋到冬风向由以西南、偏东风为主逐步转为以偏北风和偏东风为主,风速逐渐增大;较大风速集中在11月、12月和1月,且以偏北风为主.

由图1可以看出污染物浓度变化有显著的周期性,这主要由气象要素和天气形势决定^[16].图1显示11月、12月和1月NO、NO₂、NO_x、SO₂、PM_{2.5}和PM₁₀日均值浓度值较高,振幅较大,

与这一时段气温较低、湿度较小、大气较稳定,因而不利于污染物的扩散气象条件以及采暖导致污染物排放源增加这些易造成污染物累积的条件相关,同时也与间歇出现风力较大的西北风和降雪这些易对污染物清除的条件相联系^[9]。 O_3 与之相反,主要因为 O_3 是由 NO_x 和VOCs在紫外线作用下光化学反应生成^[17],11、12和1月气温低、辐射小因而不利于 O_3 生成. NO_2 较 NO 变幅

小很多,主要受气象等条件影响,冬季大气光化学反应减弱, NO 转化 NO_2 的速率较低^[18].整个观测时段中, NO 、 NO_2 、 NO_x 、 CO 、 SO_2 、 $O_{3\max}$ 、 O_x 、 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的日均值最大值分别为 226.9×10^{-9} 、 88.3×10^{-9} 、 300.7×10^{-9} 、 7.278×10^{-6} 、 53×10^{-9} 、 95×10^{-9} 、 90×10^{-9} 、287.4和 $1421.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中 PM_{10} 日最大值出现在2009年12月25日,是区域出现沙尘暴导致高值.

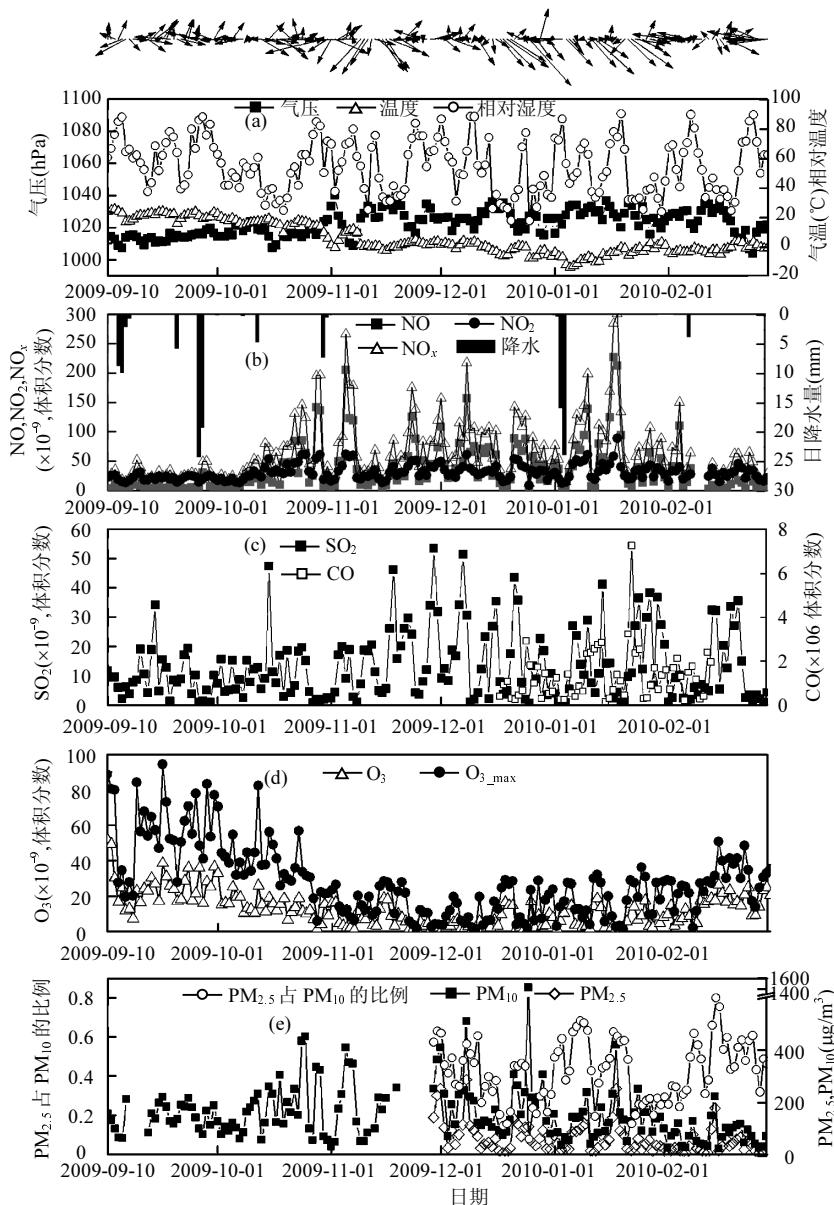


图1 污染物浓度和气象要素逐日变化

Fig.1 Daily variation of observed atmospheric pollutants and meteorology parameters

各污染物浓度季节均值的统计描述见表 1. NO、NO₂、NO_x、CO、SO₂、O_{3max}、O_x、PM_{2.5} 和 PM₁₀ 日均值的秋冬季平均值为 (35.3±41.4)×10⁻⁹、(30.3±13.0)×10⁻⁹、(65.4±52.9)×10⁻⁹、(1.324±1.169)×10⁻⁶、(13±12)×10⁻⁹、(28±21)×10⁻⁹、(43±11)×10⁻⁹、(62.3±53.6) 和 (161.9±136) μg/m³. 冬季 PM_{2.5} 约占 PM₁₀ 的 42%, 说明这一地区沙尘和土壤颗粒等粗粒子是 PM₁₀ 的主要组分, 这与冬季偏北风较多带来和引起沙尘和扬尘密切相关. NO、NO₂、NO_x、SO₂ 的冬季均值高于秋季, O₃、O_x 和 PM₁₀ 则相反. 在秋冬季滨海新区的 NO₂、SO₂、O₃ 未超过国家二级标准; CO 超过率为 2%; PM₁₀ 超标率为 38%; PM_{2.5} 超标率为 31% (以世界卫生组织 WHO 过度时期目标 1 的指导值为标准, 因研究区域污染较重, 选此过渡期目标值可为逐步减少空气污染提供重要参考), 污染相对较重, 这不仅与秋冬因采暖燃煤排放较多污染物密切相关^[19], 同时与这一时段混合层较低, 降水少, 化学损耗弱等不利利用污染物扩散的条件密切相关^[20].

表 1 各污染物浓度季节均值的统计描述

Table 1 Summary statistics of atmospheric pollutants for different seasons

污染物	秋冬	秋	冬	国家二级标准 日均值阈值
NO($\times 10^{-9}$)	35.3±41.4	27.8±37.3	43.3±44.1	/
NO ₂ ($\times 10^{-9}$)	30.3±13	28.7±12.9	32±13	62.8
NO _x ($\times 10^{-9}$)	65.4±52.9	56.6±48.7	74.9±55.7	/
CO($\times 10^{-6}$)	1.324±1.169	/	1.324±1.169	3.448
SO ₂ ($\times 10^{-9}$)	13±12	12±11	14±13	56
O _{3max} ($\times 10^{-9}$)	28±21	37±24	19±12	100*
O _x ($\times 10^{-9}$)	43±11	45±11	41±11	
PM ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	161.9±136	172.2±95.4	153.4±162	150
PM _{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	62.3±53.6	/	62.3±53.6	75**
PM _{2.5} /PM ₁₀	0.42±0.16	/	0.42±0.16	/

注:*阈值为日小时均值最大值; **阈值为 (WHO) 规定的 PM_{2.5} 过渡时期目标 1 的日均值标准. 气体国家二级标准单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 因仪器输出单位为 ppb, 故根据如下关系转换: 120/1.91(NO₂)、4/1.16(CO)、150/2.66(SO₂)、200/2(O₃)

2.2 大气污染物浓度的季节变化和日变化

图 2 给出了污染物浓度日均值的月变化箱体图, 包括月均值、最大值、最小值、以及 95%、75%、

50%、25% 和 5% 分位数. 结果显示, 随着 11 月份采暖开始, NO_x、SO₂、PM₁₀ 和 PM_{2.5} 逐渐增大, 在 11、12 和 1 月浓度值最高; NO₂ 季节变化幅度较小, 而 NO 变化幅度大. 值得注意的是在 2 月份 NO_x、SO₂、颗粒物显著降低, 而 O₃ 则有明显增加, 这与 2 月份主要为来自海洋的偏东风相关(图 1), 清洁气团控制着这一地区, 污染物浓度较低, 也就是 O₃ 的前体物较低, 使其化学损耗降低^[20], 从而浓度值稍高. 冬季 PM_{2.5} 占 PM₁₀ 的比例月均值在 0.36 到 0.48 之间, 可见在这一地区 PM₁₀ 中粗粒子所占份额较大, 而 2 月份 PM_{2.5} 占 PM₁₀ 的比例稍高(48%), 这与 2 月相对湿度较高(12 月、1 月和 2 月的平均相对湿度分别为 49%、52% 和 57%) 有利于气体向颗粒物转化相关^[21]. 整体看 12 月是污染最严重的月份, NO、NO₂、NO_x、SO₂、PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的月均值分别为 (50.5±34.6)×10⁻⁹、(32.2±11.6)×10⁻⁹、(82.1±45.6)×10⁻⁹、(16±14)×10⁻⁹、(79.8±63.0) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、(232.2±241.6) $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

秋冬季污染物浓度的统计日变化见图 3. 一次污染物 NO_x 和 CO 在 08:00 和 20:00 有 2 个峰值, 均与交通高峰源排放和稳定的边界层结构相关. 下午由于对流和光化学反应增强, 污染物浓度降低, 但晚上由于采暖季污染物排放较多以及稳定的边界层结构浓度值较高^[20]. NO 比 NO₂ 日变化幅度大很多, NO_x 日变化主要有 NO 主导, 这与 NO 与 NO₂ 的光化学反应的季节变化相联系^[17]. 与 NO_x 和 CO 不同, SO₂ 秋冬季日最大值出现在中午, 下午由于对流混合浓度值逐渐降低, 晚上浓度值显著低于白天, 冬季午夜有个次峰值. 造成 SO₂ 晚上浓度低于白天的可能原因之一是晚上湿度较大, 通过湿沉降对 SO₂ 进行清除. 但 SO₂ 浓度小时均值与相对湿度小时均值的相关系数仅为 -0.29, 晚上相关系数上升到 -0.37, 相关性较低, 说明不是由于湿度导致. 而另一种原因是随着太阳的热力作用使得垂直对流发展, 将早上残留在高层逆温层中的 SO₂ 输送到地面, 导致 SO₂ 中午峰值出现^[20]. O₃ 和 O_x 日最大值出现在 14:00, 最小值出现在 06:00, 最大值出现时, 对应 NO_x 最小值, 与局地光化学反应生成 O₃ 相关. 秋季 O₃ 和 O_x 日较差(日小时均值最大与最小值差值)远大于冬

季,主要由于秋季气象条件相对有利于 O_3 生成,而冬季则不利于其生成,所以 Ox 秋季 O_3 所占比例为 35%,而冬季仅 23%.颗粒物呈双峰型日变化,但秋冬季日变化不同,首先出峰时间,秋季 PM_{10} 出峰时间与 NO_x 较一致,分别是 08:00 和 19:00,但冬季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 出峰时间较秋季晚 2~3h,与 SO_2 日变化类似,反映出秋季 PM_{10} 和 NO_x 峰值

形成的机制可能相同,冬季则与 SO_2 相类似.其次是秋季晚上峰值高于早上,而冬季则相反,这反映秋季颗粒物局地污染源较重,而冬季则与远距离传输有关^[9],风向与污染物的关系也得出相同的结果另外秋季 PM_{10} 浓度高于冬季,可能的原因之一是 2009 年冬季偏冷,地面积雪覆盖时间较长,一定程度上减少了地面扬尘.

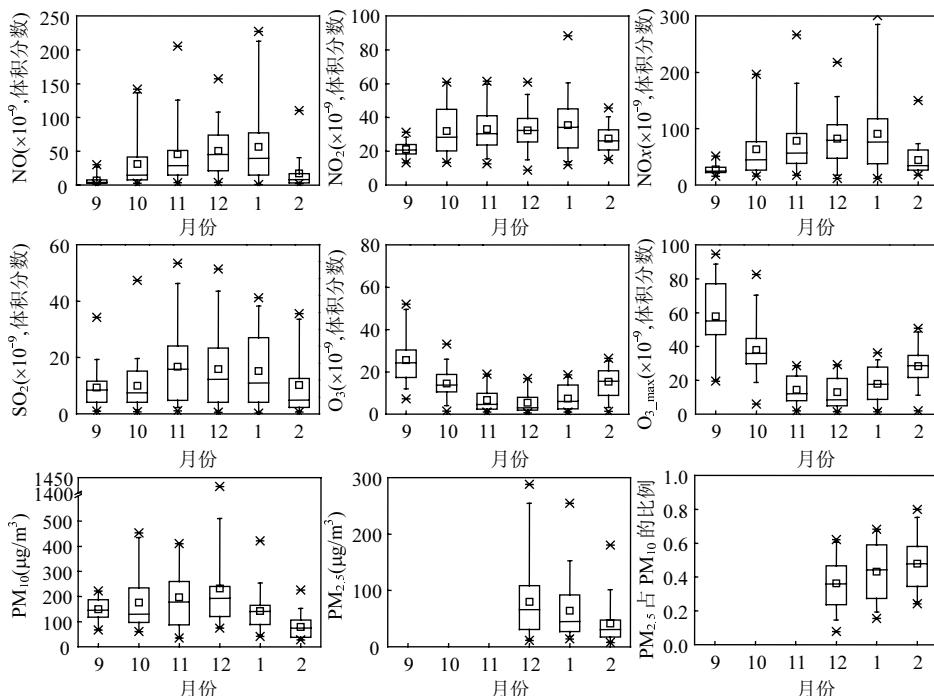


图 2 污染物浓度月变化

Fig.2 Monthly statistics of atmospheric pollutant concentrations

2.3 各污染物以及气象要素之间的关系

表 2 给出了秋冬季各污染物浓度小时均值以及气象要素小时均值相关系数统计结果.结果显示,秋冬季一次气体污染物除 SO_2 无显著相关外, NO 、 NO_2 、 NO_x 、 CO 之间呈正相关; O_3 与一次气体污染物呈负相关,但与 SO_2 相关性较弱; $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 与一次气体污染物呈正相关,与 O_3 呈负相关,且与 NO_x 的相关性高于 SO_2 ; 气温与污染物秋季除 O_3 外呈负相关,冬季除 NO 外呈正相关; 风速与污染物除 O_3 和冬季 PM_{10} 外均呈负相关; 相对湿度与 NO 、 NO_2 、 NO_x 、 CO 、 $PM_{2.5}$ 和秋季 PM_{10} 呈正相关,但与 SO_2 、 O_3 、冬季 PM_{10} 以及风速呈负相关; 降水与污染物呈负相关.总体看,秋季气粒转化较强, PM_{10}

与一次污染物的相关性高于冬季,同时秋季 O_3 光化学作用仍较强,所以这一季节 O_3 与气温相关性较好.相对秋季,冬季光化学作用减弱,控制污染物尤其是一次污染物的主要排放源和动力混合过程,所以冬季污染物之间相关性相对较强.风速与污染物一般呈反比,但与 O_3 呈正比,主要由于大风引起 O_3 动力输送并且清除 O_3 的前体物.此外,冬季风速与 PM_{10} 呈正比,主要因为冬季多风力较大的西北风引起沙尘和扬尘,冬季湿度与 PM_{10} 呈反比也由于此原因.一次污染物之间的相关性反应它们是否同源^[20],无论秋冬季 NO_x 和 CO 与 SO_2 相关性较差,说明它们排放源不同,它们的日变化和对应风向的浓度值(见 2.2 和 2.4 节)也说明了这点,而秋

季 SO_2 与 NO_x 的差异, 其一个原因是 NO_x 光化学反应消耗.

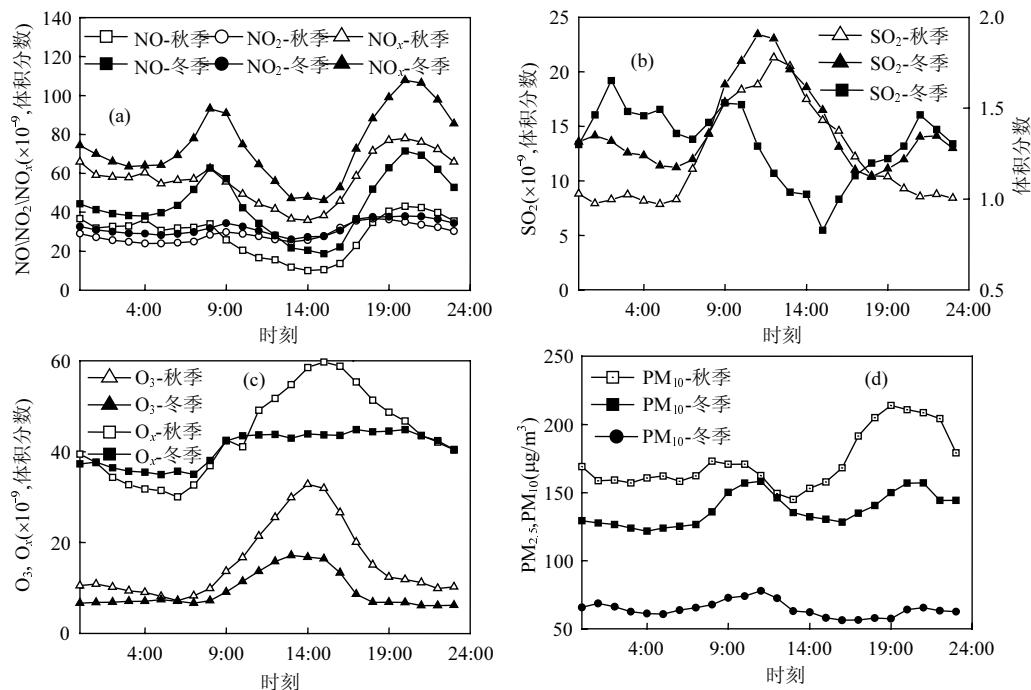


图 3 秋冬季污染物浓度的统计日变化

Fig.3 Diurnal cycles of atmospheric pollutants during autumn and winter

表 2 各污染物浓度小时均值以及气象要素小时均值相关系数统计秋季冬季

Table 2 The correlation coefficients among pollutants and meteorological parameters in autumn and winter based on hourly mean data

季节	污染物	NO	NO_2	NO_x	SO_2	O_3	PM_{10}	气压	气温	风速	相对湿度	降水
秋季	NO	1										
	NO_2	0.47**	1									
	NO_x	0.98**	0.64**	1								
	SO_2	-0.03	0.28**	0.04	1							
	O_3	-0.34**	-0.43**	-0.40**	-0.02	1						
	PM_{10}	0.55**	0.66**	0.63**	0.19**	-0.25**	1					
	气压	-0.01	0.002	-0.01	0.07**	-0.07**	-0.02	1				
	气温	-0.22**	-0.12**	-0.22**	-0.07**	0.54**	-0.06*	-0.18**	1			
	风速	-0.36**	-0.40**	-0.40**	-0.01	0.24**	-0.30**	0.05*	-0.14**	1		
	相对湿度	0.30**	0.14**	0.29**	-0.22**	-0.22**	0.18**	-0.09**	0.06**	-0.40**	1	
	降水	-0.04	-0.08**	-0.05*	-0.05*	0.07**	-0.07**	-0.02	0.04	0.02	0.13**	1
季节	污染物	NO	NO_2	NO_x	CO	SO_2	O_3	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}	气压	气温	风速
冬季	NO	1										
	NO_2	0.69**	1									
	NO_x	0.99**	0.80**	1								
	CO	0.44**	0.64**	0.51**	1							
	SO_2	0.03	0.37**	0.12**	0.19**	1						
	O_3	-0.44**	-0.60**	-0.50**	-0.41**	-0.17**	1					
	$\text{PM}_{2.5}$	0.49**	0.65**	0.55**	0.74**	0.26**	-0.26**	1				
	PM_{10}	0.44**	0.22**	0.24**	0.20**	0.12**	-0.11**	0.57**	1			
	气压	0.03	-0.10**	-0.01	-0.17**	-0.08**	0.07**	-0.10**	-0.08**	1		
	气温	-0.05*	0.13**	0.02	0.08**	0.27**	0.04*	0.16**	0.06**	-0.55**	1	
	风速	-0.46**	-0.56**	-0.51**	-0.38**	-0.13**	0.58**	-0.23**	0.13**	0.02	-0.01	1
	相对湿度	0.27**	0.21**	0.27**	0.28**	-0.32**	-0.38**	0.24**	-0.06**	-0.33**	0.05*	-0.32**

注: *通过显著水平为 0.01 的检验; **通过显著水平为 0.05 的检验

为评估气象状况对污染物浓度逐日变化的影响,利用多元线性逐步回归方法建立污染物与气象要素日均值的统计关系模型,此方法已较多用于评估气象状况对污染物的影响^[22-23]。气象要素主要包括气压、气温、露点、风速、相对湿度、降水、云量、能见度、纬向风、经向风。同时考虑到前一日气象条件对污染物浓度可能产生影响^[22-23],以上气象要素的前一日值也作为自变量进入模型。最后以通过显著水平0.01的检验为标准,得到各污染物统计模型的拟合优度(R^2),见表3。结果显示秋季50%~71%的污染物浓度的逐日变化由气象要素决定,而冬季除PM₁₀外,49%~74%的污染物逐日变化由气象要素决定。PM₁₀冬季逐日变化受气象要素影响较小,可能与2009年冬季有数次降雪,地面积雪覆盖减少了PM₁₀排放,导致由源引起的PM₁₀变化因素增加。

表3 秋冬季污染物与气象要素建立的逐步多元线性回归方程拟合结果

Table 3 Results of stepwise multiple linear regression analysis between pollutants and meteorological factors.

项目	秋	冬	项目	秋	冬
NO	0.63	0.61	SO ₂	0.5	0.74
NO ₂	0.62	0.69	O ₃ _max	0.71	0.49
NO _x	0.64	0.65	PM _{2.5}		0.68
CO	0.58		PM ₁₀	0.67	0.37

2.4 污染物浓度与风向的关系

为分析滨海新区大气污染物的可能来源,图4给出了不同风向的频率、风速及对应各污染物浓度的平均值,其中C代表静风(风速<1m/s)。风频统计显示秋季主要风向为静风、西南风、其次为偏西和偏东风;冬季主要为西北、静风、东和东偏南风、西南风。风速统计显示,西北和东风风速最大;其次是西北偏西和偏北风以及东南偏东风;东南到西风以及北风风速最小。此外秋季从东北偏北风到东风风速都较大。NO_x和SO₂各风向冬季浓度值高于秋季;O₃相反;而PM₁₀不同方向秋冬浓度值大小不一,总体看秋季高于冬季。NO_x、SO₂、CO、PM_{2.5}和PM₁₀在西南到西风控制时浓度最高,其次是东北风控制时,而在北风、

东风和东南风控制时污染物浓度最低。O₃与风向关系与以上污染物不同,秋季东风到西南风浓度值最大,其次是西北风控制时,西风和北到东北风控制时浓度较小,冬季西北风控制时最大,其次是东到东南风控制时,西南到西风以及东北风则最低。西北风较特殊,其控制时,NO_x、SO₂、CO和PM_{2.5}较低,但PM₁₀和O₃较高。

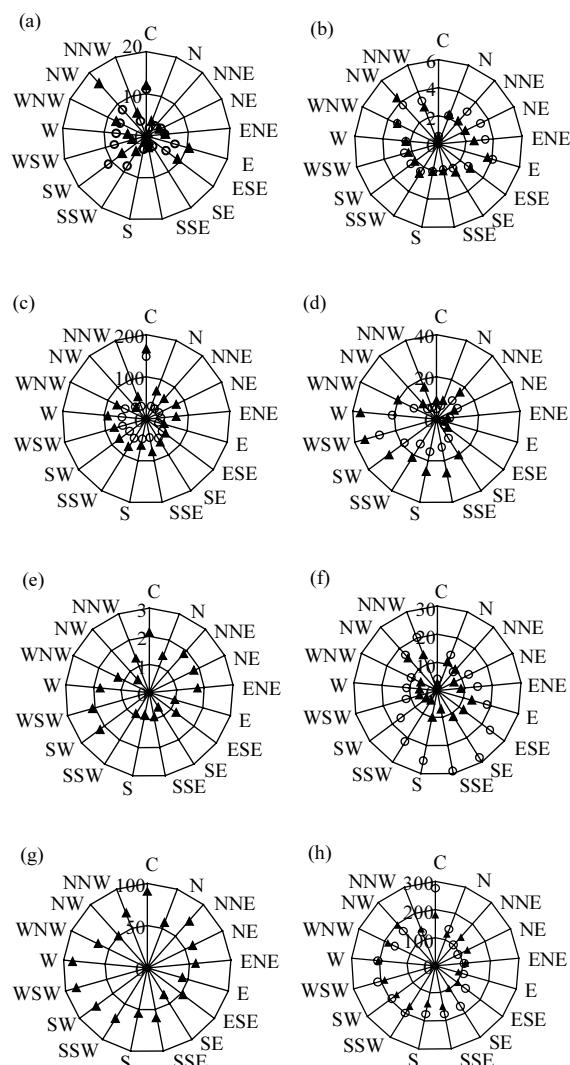


图4 污染物浓度与风向的关系

Fig. 4 Relationship between atmospheric pollutants and wind direction
○秋季, ▲冬季

造成不同风向污染物浓度差异的主要原因是风所经过的地区排放源差异,滨海新区的西和

西南面为天津、保定、石家庄等大型城市,东北面为唐山等重工业城市,这些区域污染排放较重。而北面多为环境相对干洁的小城市,东和东南面则是渤海,都相对清洁。西北方向虽然为北京、天津两大城市,但因西北风风速较大,对污染物有很强的清除力,但却容易造成 PM_{10} 高值。 O_3 分布与其他污染物不同,由于秋冬尤其是冬季 O_3 光化学反应产生减弱,主要由自由对流层和平流层 O_3 动力输送引起^[19,24],所以风速大对应较高的 O_3 浓度,同时在一次污染物较高的风带,由于 NO_x 对 O_3 的消耗使其浓度值较低。整体看西南风对应污染最重,其次是东北风,这两个风向有利于污染物的累积;而北、东和东南风时污染物最轻,有利于污染物的扩散清除,西南气流影响下的浓度约是北、东和东南气流下的 2~3 倍。

静风和不同风向污染物的浓度值可以一定程度上反映污染物局地排放和区域输送的相对贡献^[25]。 NO_x 静风时浓度远高于其他风向对应的浓度,反应主要受局地源控制; SO_2 静风时浓度远小于西南、东北风对应的浓度,反应从这两个方向输送 SO_2 对滨海新区的影响; CO 和 $PM_{2.5}$ 静风和西南风对应的浓度相当,说明它们同时受本地源和外来源的共同影响; PM_{10} 秋季静风浓度最高,表现为本地源污染,而冬季静风和西北、西南方向对应浓度相当,反应出本地源和外来源的共同影响。

2.5 典型污染过程分析

为分析在污染过程中滨海新区与周边主要城市的污染状况和相互关系,图 5 给出了两次污染过程滨海新区、北京和天津 3 站 O_3 、 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度逐时变化图,以及利用 HYSPLIT 轨迹模式计算的 48h 后向轨迹(<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>,气象场选取 NCEP GDAS)。9 月 1 日 3 站 O_3 日小时均值最大值均较高,与南部污染输送相关;2 日继续在偏南气流作用下,天津和滨海新区加之前日晚间残留的较高浓度 O_3 影响,其日小时均值最大值高于北京地区;但 3 日,随着影响这 3 站的风向转为东南向,天津和滨海新区因受海上干洁气团影响,3 站 O_3 日小时均值最大值较前两日略有降低,北京因静稳天气以及东南方向传输过来的较高浓度 O_3 的双重影响,日小时

均值最大值较前一日显著上升;4 日随着区域降水,三站污染物浓度同步降低。9 月 1~4 日的污染过程显示 3 站同时受南部污染气团影响,北京则进一步在东南向污染气团影响下累积达到较高值。12 月 21~25 日的污染过程表现为 21 日天津和滨海新区受途经污染较重的保定、石家庄地区西南气团影响,颗粒物($PM_{2.5}$ 和 PM_{10})浓度值较大,北京受西北污染气团影响浓度值略低;22 日 3 站均受西北气团影响,天津和滨海新区污染物浓度值略降,说明西北污染低于西南地区,北京污染则继续累积增加;23 日天津和滨海新区主要受东部海洋气团影响,颗粒物浓度降低,北京受北部气团影响,污染继续加重;24 日影响天津和滨海新区的风场从海上转为南部陆地区域,2 站的颗粒物浓度上升,影响北京的风场变为东南方向,北京颗粒物浓度稍降,主要因前一日受海上气团影响东南方向的颗粒物浓度较低;但随着 24 日晚沙尘暴影响京津冀区域,颗粒物浓度自北京向天津和滨海新区地区迅速增长,25 日北京 PM_{10} 小时均值最大值达到 $2911\mu g/m^3$,滨海新区达到 $3714\mu g/m^3$,天津因仪器量程设定问题未能获取连续数据,到 25 日晚沙尘天气结束,大风对 $PM_{2.5}$ 进行有效清除,而因大风局地产生的颗粒物使得 3 站 PM_{10} 浓度仍较高。此次污染事件反映出天津和滨海新区污染具有较高一致性,偏南方向污染对其影响大于西北地区;北京受周围地区传输影响,污染累积增加,但东南气流对污染有一定的降低作用;因西北大风引起的沙尘暴在 3 站表现出一致性,对区域环境造成严重影响。

3 结论

3.1 秋冬季天津滨海新区大气污染比较严重, CO 和 PM_{10} 相对国家二级标准超标率为 2% 和 38%, $PM_{2.5}$ 相对 WHO 标准($75\mu g/m^3$)超标率为 31%。随着 11 月份采暖开始污染增强,其中 12 月污染最重。

3.2 一次污染物 NO_x 和 CO 早晚双峰型,且晚上浓度值也较高, NO 相比 NO_2 日变化幅度较大, NO_x 日变化主要由 NO 主导; SO_2 为中午单峰型,且晚上低于白天; O_3 和 O_x 为午后单峰型,秋季

O_3 和 O_x 日较差远大于冬季; 颗粒物呈双峰型日变化, 但冬季出峰时间较秋季晚 2~3h.

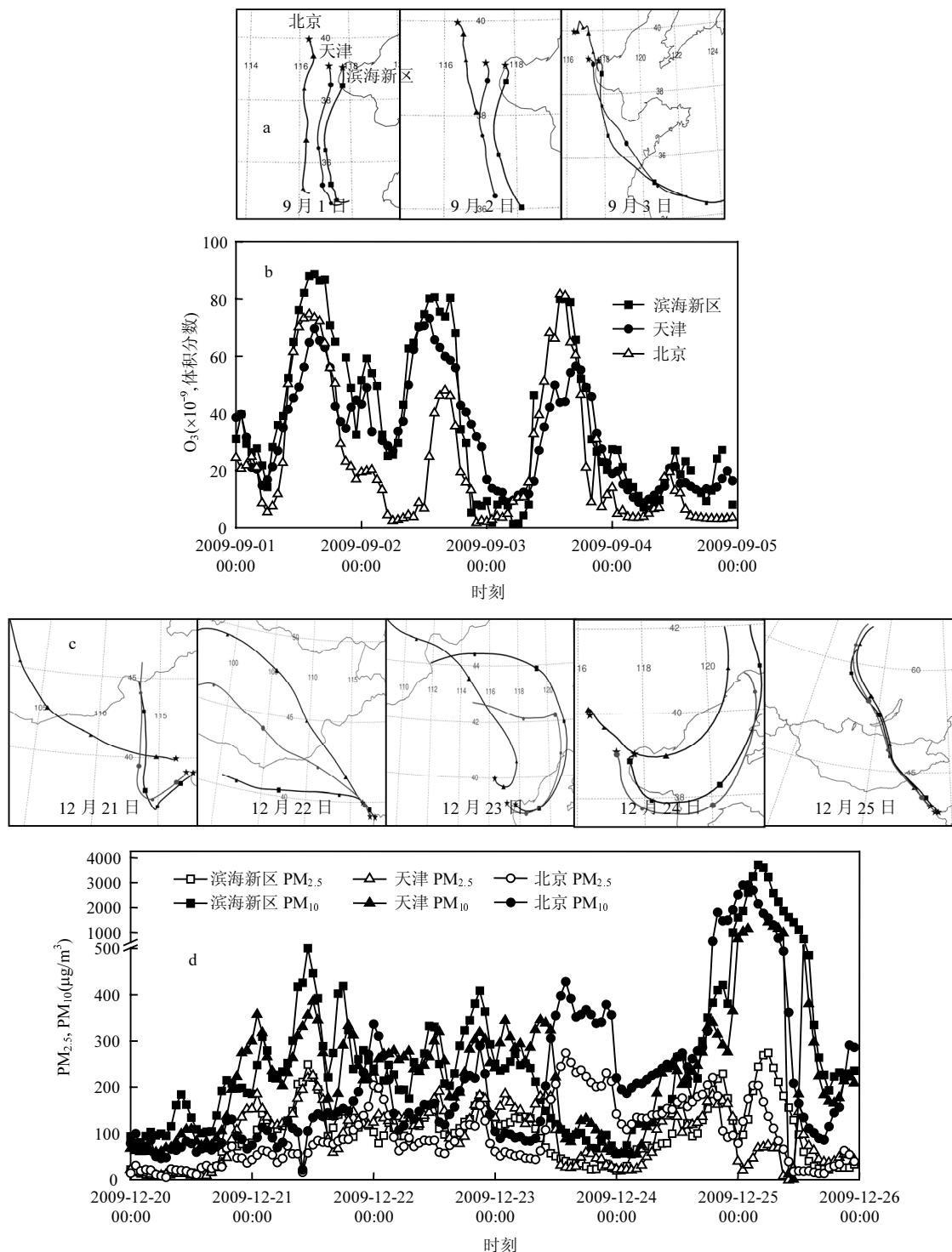


图 5 北京、天津和滨海新区 14:00 48h 后向轨迹及 O_3 、 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度逐时变化

Fig.5 48 hours backward trajectories at 14:00 BSL, variation of O_3 , variation of $PM_{2.5}$ and PM_{10} at Beijing, Tianjin, and Tanggu

a,c 后向轨迹

3.3 秋冬季污染物之间以及与气象要素之间相关性表明秋季污染物之间相关性相对较弱,但秋季由于气粒转化过程以及光化学反应相对较强, PM_{10} 与一次污染物的相关性以及 O_3 与气温相关性高于冬季; NO_x 和 CO 与 SO_2 相关性较差,反映 SO_2 与前两者排放源差异;除冬季 PM_{10} ,气象要素影响着大气污染物浓度49%~74%的逐日变化。

3.4 滨海新区受本地源和外来源共同影响,西南气流影响下的浓度约北、东和东南气流下的2~3倍;各污染物表现为 NO_x 和秋季 PM_{10} 主要受局地源控制; SO_2 主要受外来输送影响; CO 、 $PM_{2.5}$ 和冬季 PM_{10} 同时受本地源和外来源的共同影响。

参考文献:

- [1] Corsmeier U, Behrendt R, Drobinski P, et al. The mistral and its effect on air pollution transport and vertical mixing [J]. Atmospheric Research, 2005, 74:275302.
- [2] Chan C Y, Xu X D, Li Y S, et al. Characteristics of vertical profiles and sources of $PM_{2.5}$, PM_{10} and carbonaceous species in Beijing [J]. Atmos Environ, 2005, 39(28):5113~5124.
- [3] 陈仁杰,陈秉衡,阚海东.我国113个城市大气颗粒物污染的健康经济学评价 [J]. 中国环境科学, 2010, 30(3):410~415.
- [4] Sun Y, Wang Y S, Zhang C C. Measurement of the vertical profile of atmospheric SO_2 during the heating period in Beijing on days of high air pollution [J]. Atmos Environ, 2009, 43(2):468~472.
- [5] 安俊琳,王跃思,李昕,等.北京大气中 SO_2 、 NO_x 、 CO 和 O_3 体积分数变化分析 [J]. 生态环境, 2007, 16(6):1585~589.
- [6] 张凯,王跃思,温天雪,等.北京大气重污染过程 PM_{10} 中水溶性盐的研究 [J]. 中国环境科学, 2006, 26(4):385~38.
- [7] 陈魁,张震,解辉.天津滨海新区环境空气污染特征分析 [J]. 环境科学与管理, 2007, 32(12):51~53.
- [8] 陈魁,姚从容.滨海新区局部大气颗粒物中多环芳烃污染特征研究 [J]. 环境科学与管理, 2008, 33(9):60~63.
- [9] 李伟芳,白志鹏,魏静东,等.天津冬季大气中 $PM_{2.5}$ 及其主要组分的污染特征 [J]. 中国环境科学, 2008, 28(6):481~48.
- [10] 潘月鹏,王跃思,杨勇杰,等.区域大气颗粒物干沉降采集及金属元素分析方法 [J]. 环境科学, 2010, 31(3):553~559.
- [11] 吴琳,冯银厂,戴莉,等.天津市大气中 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 及其碳组分污染特征分析 [J]. 中国环境科学, 2009, 29(11):1134~1139.
- [12] 贺克斌,贾英韬,马永亮,等.北京大气颗粒物污染的区域性本质 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(3):482~487.
- [13] 张志刚,高庆先,韩雪琴,等.中国华北区域城市间污染物输送研究 [J]. 环境科学研究, 2004, 17(1):14~20.
- [14] 徐祥德,周丽,周秀骥,等.城市环境大气重污染过程周边源影响域 [J]. 中国科学(D辑)地球科学, 2004, 34(10):958~966.
- [15] 苏福庆,高庆先,张志刚,等.北京边界层外来污染物输送通道 [J]. 环境科学研究, 2004, 17(1):26~29.
- [16] 王莉莉,王跃思,王迎红,等.北京夏末秋初不同天气形势对大气污染物浓度的影响 [J]. 中国环境科学, 2010, 30(7):924~930.
- [17] 安俊琳,王跃思,李昕,等.北京大气中 NO 、 NO_2 和 O_3 浓度变化的相关性分析 [J]. 环境科学, 2007, 28(4):706~711.
- [18] Mazzeo N A, Venegas L E, Choren H. Analysis of NO , NO_2 , O_3 and NO_x concentrations measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 3055~3068.
- [19] Li C, Marufu L T, Dickerson R R, et al. In situ measurements of trace gases and aerosol optical properties at a rural site in northern China during East Asian Study of Tropospheric Aerosols: An International Regional Experiment 2005 [J]. J Geophys Res, 2007, 112, D22S04, doi:10.11029/P2006JD007592.
- [20] Lin W, Xu X, Ge B, et al. Characteristics of gaseous pollutants at Gucheng, a rural site southwest of Beijing [J]. Journal of Geophysical Research, 2009, 114, D00G14, doi:10.1029/2008JD010339.
- [21] 张秋菊,王晓,陈建民,等. SO_2 与 Fe_2O_3 生成 $Fe(II)(aq)$ 和硫酸盐的复相反应机理 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27, 1347~1350.
- [22] Eder B K, Davis J M, Bloomfield P. An automated classification scheme designed to better elucidate the dependence of ozone on meteorology [J]. Journal of Applied Meteorology, 1994, 33(10):1182~1199.
- [23] Hien P, Bac V, Tham H, et al. Influence of meteorological conditions on $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5-10}$ concentrations during the monsoon season in Hanoi, Vietnam [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(21):3473~3484.
- [24] Wang W, Prinbs T, Tao S, et al. Atmospheric particulate matter pollution during the 2008 Beijing Olympics [J]. Environ. Sci. Technol, 2009, 43(14):5314~5320.
- [25] 刘洁,张小玲,徐晓峰,等.北京地区 SO_2 、 NO_x 、 O_3 和 $PM_{2.5}$ 变化特征的城郊对比分析 [J]. 环境科学, 2008, 29(4):1059~1065.

致谢:感谢中国科学院大气物理研究所孙扬、李亮、刘子锐、刘全博士及课题组成员的大量实验工作,感谢天津滨海新区气象预警中心殷海涛给予的实验支持。

作者简介:王莉莉(1982-),女,河南鹿邑人,助理研究员,博士研究生,主要从事大气环境和天气气候相互影响方面研究。发表论文8篇。