2013~2020年北京大气PM_{2.5}和O₃污染演变态势与典型过程特征

张子睿¹, 胡敏^{1*}, 尚冬杰¹, 肖瑶¹, 胡淑雅¹, 袁彦挺¹, 徐楠¹, 宗韬谋¹, 赵罡¹, 汤丽姿¹, 郭松¹, 王帅², 刀谥², 王晓斐², 唐桂刚², 吴志军¹

1. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 教育部区域污染控制国际合作联合实验室, 北京 100871;

2. 中国环境监测总站, 北京 100012

* 联系人, E-mail: minhu@pku.edu.cn

2021-07-27 收稿, 2021-11-04 修回, 2021-11-05 接受, 2021-11-09 网络版发表

国家自然科学基金重大研究计划集成研究(91844301)和O₃和PM_{2.5}复合污染协同防控科技攻关预研课题(8201701819)资助

摘要 细颗粒物(PM_{2.5})和臭氧(O₃)是我国当前最受关注的两种大气污染物, 影响空气质量并危害人体健康. 本文以2013~2020年北京大气污染物浓度水平和气象数据为基础, 揭示PM_{2.5}与O₃污染的逐年变化特征及典型污染过程的“发生-发展-消除”规律. 研究表明, PM_{2.5}污染过程的发生频次、持续时间、峰值浓度均逐年下降; 相比之下, O₃污染过程的年际变化趋势不明显, 在历年的5~7月中大约1/3时间处于O₃污染过程; 且在2018年, O₃超标天数首次超过PM_{2.5}超标天数, 暗示O₃可能正在取代PM_{2.5}成为北京空气质量超标的主要污染物. 通过剖析3次PM_{2.5}污染过程、3次O₃污染过程、3次PM_{2.5}与O₃双污染过程, 发现PM_{2.5}爆发时和O₃爆发前对应着高氮氧化物(NO_x)浓度. PM_{2.5}超标天多发生在冬季及其前后, 且一个污染过程持续时间较长, PM_{2.5}浓度变化呈现横跨多天的山峰型或阶梯型; 而O₃超标天多发生在夏季及其前后, O₃浓度呈现明显的日变化规律, 即日间高夜间低; 当O₃污染持续时间较长时, 可能发展成O₃与PM_{2.5}双超标, 此时两种污染物的浓度会在时间序列上呈现一定的峰谷交替现象, 且与湿度的昼夜变化规律较为吻合. 本研究结果可为相关部门明晰与协同控制PM_{2.5}和O₃提供一定的理论依据, 在现阶段大气污染防治已取得长足进展的基础之上, 进一步提升空气质量.

关键词 PM_{2.5}, O₃, 大气污染, 气象条件, 气态前体物, 颗粒物化学组成

细颗粒物(PM_{2.5})和对流层臭氧(O₃)是我国大气复合污染的核心污染物, 也是当前大气污染防治的关键, 直接影响空气质量、人体健康和气候变化^[1]. PM_{2.5}是在大气中一次排放或二次生成的空气动力学粒径小于2.5 μm的颗粒物, 它的化学成分复杂, 主要由有机物、无机盐、金属、矿物元素、黑碳等组成^[2,3]. PM_{2.5}的来源多样, 一方面来源于天然与人类活动的一次排放, 比如火山爆发、海盐飞沫、机动车尾气、燃煤排放、工业生产等^[4]; 另一方面来源于人为与天然源排放的气态

前体物在大气中的二次转化, 比如挥发性有机物(VOCs)、氮氧化物(NO_x)、二氧化硫(SO₂)二次转化生成的二次有机物、硝酸盐、硫酸盐等^[5]. PM_{2.5}一般能够在大气中停留1~2周, 会对大气能见度和辐射平衡造成影响^[6]; 且PM_{2.5}能够到达肺泡组织, 诱发心血管、呼吸系统等疾病^[7]. 全球尺度下的对流层O₃除少量(约10%)来源于平流层的输送外, 大部分来源于对流层中的光化学反应生成, 其中NO_x和VOCs是O₃生成的重要气态前体物^[8]. O₃具有较强的氧化性, 被人体吸入后会

引用格式: 张子睿, 胡敏, 尚冬杰, 等. 2013~2020年北京大气PM_{2.5}和O₃污染演变态势与典型过程特征. 科学通报, 2022, 67: 1995~2007

Zhang Z R, Hu M, Shang D J, et al. The evolution trend and typical process characteristics of atmospheric PM_{2.5} and O₃ pollution in Beijing from 2013 to 2020 (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 1995~2007, doi: [10.1360/TB-2021-0753](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0753)

强烈刺激呼吸道并且增加心血管系统的负担^[9~11]。

大气中的光化学反应是对流层O₃和PM_{2.5}中二次组分的重要生成途径,且VOCs和NO_x均是O₃与PM_{2.5}中二次组分的重要气态前体物,因此两者在大气中的浓度、日变化、演变规律可能具有一定的相关性^[12]。PM_{2.5}中的无机盐、黑碳、棕色碳等组分会对太阳光造成散射与吸收,直接影响辐射强迫^[13,14];部分PM_{2.5}可以作为云凝结核,通过改变云量间接影响辐射强迫,辐射强迫的改变最终又会影响到O₃的二次生成^[15]。而对流层O₃的浓度高低又会影响到大气氧化性,间接影响PM_{2.5}中二次组分的生成^[16]。一些气态前体物和自由基,例如过氧化氢(H₂O₂)、二氧化氮(NO₂)、三氧化氮(NO₃)、五氧化二氮(N₂O₅)等物质被PM_{2.5}摄取并发生非均相反应,均会对O₃循环和PM_{2.5}的化学组分构成产生复杂的影响^[17,18]。此外,O₃可直接与PM_{2.5}中的组分发生非均相反应,影响颗粒物的老化进程^[19]。

华北地区主要受由PM_{2.5}与O₃作为主要特征污染物的区域复合型污染影响,而北京作为华北地区的核心城市,在2014年实施了大气污染防治条例,2018年开展了打赢蓝天保卫战3年行动计划,京津冀及周边地区在2018~2019年秋冬季也施行了大气污染综合治理攻坚行动。这些重大举措大幅改善了空气质量,同时使北京大气复合污染特征发生改变,即一次排放的污染物下降,而二次转化生成的污染物的比重逐渐上升^[20]。2012~2020年北京冬季的观测结果表明,PM_{2.5}在高湿静稳的天气下爆发与累积,同时伴随较低的O₃浓度;PM_{2.5}浓度变化多呈现山峰型或阶梯型,而其化学组分从2012年的有机物与硫酸盐主导,过渡到2014~2015年的有机物、硫酸盐和硝酸盐共同主导,再到2016年以后的有机物与硝酸盐主导^[20,21]。相比于冬季,北京夏季O₃出现高浓度的频率明显更高,从而提供了高浓度的大气氧化剂(O_x=NO₂+O₃),有助于二次有机气溶胶特别是低氧化态氧化性有机气溶胶的生成,可能会促进O₃与PM_{2.5}双污染过程的发生^[22]。

《2020年北京市生态环境状况公报》显示,2020年北京市的年均PM_{2.5}浓度仅为38 μg/m³,超过国家二级标准(35 μg/m³)8.6%;NO₂年均浓度为29 μg/m³,达到国家二级标准(40 μg/m³);SO₂年均浓度为4 μg/m³,达到国家二级标准(60 μg/m³);O₃日最大8 h滑动平均第90百分位数浓度值为174 μg/m³,超过国家二级标准(160 μg/m³)9%。相比于2015年,2020年北京市年均的PM_{2.5}、NO₂、SO₂和O₃日最大8 h滑动平均第90百分

数浓度值分别下降了52.9%、42.0%、70.4%和14.1%。未来北京将更加注重PM_{2.5}和O₃的协同控制^[23,24]。本文分析了2013~2020年北京PM_{2.5}与O₃污染的演变态势,有助于明晰PM_{2.5}与O₃对北京近年来空气质量影响权重的变化。此外,每当出现大气污染过程时,比如冬季的重霾天气,公众会对空气质量格外关注。因此本文重点选取了2013~2020年间,由PM_{2.5}、O₃分别主导或者共同主导的污染过程,分析其气象、气态前体物,O₃和PM_{2.5}浓度与组成的变化规律,阐明其污染特征,为相关部门协同控制PM_{2.5}和O₃提供科学依据。

1 仪器与方法

2013~2020年北京大气PM_{2.5}与O₃的超标天数统计数据、2015~2020年PM_{2.5}与O₃的浓度数据来源于中国环境监测总站(<http://www.cnemc.cn/>)。典型污染过程的污染物浓度与气象参数均是北京大学PKUERS站点的观测结果,该站点处于北京市海淀区北京大学校园内理科一号楼的楼顶,距离地面20 m,为典型的城市站点。此大气观测超级站点的详细介绍见Tan等人^[25]的研究。污染过程中的气象参数(温度、相对湿度、风速、风向)由微型气象仪(美国Met One公司)测定;气态污染物(SO₂、NO_x、CO、O₃)由美国Thermo-Fisher公司的气体分析仪进行测定,型号分别为43i(测定SO₂)、42i(测定NO_x)、48i(测定CO)、49i(测定O₃);PM_{2.5}浓度由微震荡颗粒物监测仪(美国Thermo-Fisher公司,型号1400a)测定。黑碳浓度由黑碳仪(美国Magee Scientific公司,型号Aethalometer-31)测定。非难熔亚微米颗粒物(nonrefractory-PM₁, NR-PM₁)的化学组分,包括有机物、硝酸盐、硫酸盐、铵盐、氯盐,由高分辨率飞行时间气溶胶质谱(美国Aerodyne公司,型号HR-ToF-AMS)测定。配合HR-ToF-AMS的数据,可采用结合HR-ToF-AMS的正矩阵因子分解法(AMS-PMF, PMF: Positive matrix factorization)解析颗粒有机物的来源,区分为一次有机物与二次有机物^[26~28]。已有研究表明,可以用亚微米颗粒物(PM₁)的化学组成来近似代表细颗粒物(PM_{2.5})的化学组成^[29]。部分时段存在高时间分辨率的AMS-PMF解析结果的缺失,因此使用有机碳(OC)/元素碳(EC)分析仪(美国Sunset Laboratory公司,型号5L)测量基于膜采样的OC与EC数据,再通过OC/EC最小比值法粗略估算一次有机物与二次有机物^[30]。为了获得污染过程期间的主导气团信息,利用美国国家海洋和大气管理局的空气资源实验室与澳大利亚气象局

联合研发的一种用于计算及分析大气污染物输送、扩散轨迹的HYSPLIT模型(https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php), 计算污染过程期间气团48 h的后向轨迹^[31]。北京市国控站点和PKUERS站点的空间分布详见图S1与S2。

2 结果与讨论

2.1 北京大气PM_{2.5}与O₃污染的演变态势

根据环境空气质量标准(GB3095-2012)中大气污染物的二级标准限值, 将PM_{2.5}日均浓度超过75 μg/m³的污染天定义为PM_{2.5}超标天, 将O₃日最大8 h滑动平均值超过160 μg/m³的污染天定义为O₃超标天。将连续出现2 d及以上PM_{2.5}超标天的过程, 定义为PM_{2.5}污染过程, 时常伴随霾污染; 将连续出现2 d及以上O₃超标天的过程, 定义为O₃污染过程。PM_{2.5}与O₃双污染过程定义为存在PM_{2.5}和O₃同一天或者相邻天超标, 连续2 d达

到轻度污染水平。表1为北京2015~2020年PM_{2.5}污染过程的月度统计结果, 我们发现PM_{2.5}污染过程在全年整体的发生频次、持续时间与峰值浓度均呈现逐年下降的趋势。2018~2020年的5~8月均出现了无PM_{2.5}污染过程的现象, 且其他月份PM_{2.5}污染过程的总持续天数也保持在个位数。与此同时, PM_{2.5}污染高发的秋冬季(1~3月、10~12月)污染过程的发生频次、持续时间和峰值浓度也呈现了逐年下降的趋势。如表S1所示, 2013~2020年的PM_{2.5}超标天数逐年下降, 2017年较2016年的PM_{2.5}超标天数降幅最高(31%)。与2013年PM_{2.5}超标155 d相比, 2020年仅超标了35 d, 降幅为77%, 表明北京大气PM_{2.5}控制成效显著。2020年的4~9月, 每月超标天数被控制在2 d以内, 6和8月甚至达到了无PM_{2.5}超标的水平; 但是, 2020年1、2、10、11月的PM_{2.5}超标天数依旧有6~8 d, 即平均每周都有1.5~2 d PM_{2.5}超标致霾的现象。如图1所示, PM_{2.5}在全年与霾污染高发月份(1~3月、10~12月)的浓度也呈现逐年下降

表1 北京2015~2020年PM_{2.5}污染过程的月度统计^{a)}

Table 1 Monthly statistics of Beijing's PM_{2.5} pollution processes from 2015 to 2020

月份	2015年		2016年		2017年		2018年		2019年		2020年	
	污染过程 次数/总持 续天数 (d)	PM _{2.5} 最 大日均值 (μg/m ³)	污染过程 次数/总持 续天数 (d)	PM _{2.5} 最 大日均值 (μg/m ³)	污染过程 次数/总持 续天数 (d)	PM _{2.5} 最 大日均值 (μg/m ³)	污染过程 次数/总持 续天数 (d)	PM _{2.5} 最 大日均值 (μg/m ³)	污染过程 次数/总持 续天数 (d)	PM _{2.5} 最 大日均值 (μg/m ³)	污染过程 次数/总持 续天数 (d)	PM _{2.5} 最 大日均值 (μg/m ³)
1月	4/15	172, 150, 342, 207	4/9	266, 124, 136, 124	3/14	462, 139, 348	1/2	133	1/5	217	1/5	173
2月	4/13	143, 124, 274, 217	1/3	150	3/10	243, 242, 91	2/7	141, 168	2/6	138, 92	2/7	208, 111
3月	4/14	220, 206, 118, 140	3/11	307, 275, 119	3/12	85, 214, 112	5/12	165, 117, 233, 105, 183	3/9	184, 110, 124	0/0	—
4月	2/6	160, 108	3/6	137, 83, 146	2/4	122, 113	3/8	206, 115, 133	1/2	96	0/0	—
5月	1/6	103	1/2	81	1/2	77	0/0	—	0/0	—	0/0	—
6月	2/10	93, 167	2/4	118, 78	0/0	—	0/0	—	0/0	—	0/0	—
7月	2/4	96, 120	4/8	117, 99, 95, 118	1/2	79	0/0	—	0/0	—	0/0	—
8月	0/0	—	0/0	—	0/0	—	0/0	—	0/0	—	0/0	—
9月	2/6	139, 125	2/6	91, 148	2/5	128, 106	1/2	100	0/0	—	0/0	—
10月	2/8	277, 278	3/13	168, 230, 215	2/5	116, 161	2/5	153, 120	1/2	125	2/5	139, 82
11月	2/11	203, 266	5/16	234, 158, 186, 263, 99	2/6	148, 119	3/8	161, 220, 216	1/3	139	2/5	109, 105
12月	2/8	246, 180	6/18	249, 128, 220, 397, 147, 306	1/4	179	1/2	182	2/5	184, 89	0	—

a) “—”表示由于该月无PM_{2.5}污染过程, 因此污染过程中的PM_{2.5}最大日均值处为空值

图1 2015~2020年PM_{2.5}与O₃浓度的年际变化。以日均值进行统计, O₃浓度为O₃日最大8 h滑动平均值

Figure 1 The inter-annual changes of PM_{2.5} and O₃ concentrations from 2015 to 2020. Based on daily averages, O₃ concentration is the maximum 8-h moving average

的趋势。2015年全年PM_{2.5}浓度均值约为78 μg/m³, 2020年全年PM_{2.5}浓度均值约为38 μg/m³, 降幅约为51%; 2015年霾污染高发月PM_{2.5}浓度均值约为103 μg/m³, 2020年霾污染高发月PM_{2.5}浓度均值约为44 μg/m³, 降幅约为57%。

表2为北京2015~2020年O₃污染过程的月度统计结果, 相比于PM_{2.5}污染过程, O₃污染过程的发生频次、持续时间与峰值浓度并没有明显的年际变化趋势。O₃污染过程多在5~7月高频的爆发, 北京在这3个月期间大约1/3时间内都处于O₃污染过程之中。如表S2所示, 相比于PM_{2.5}超标天数的年际变化, 2013~2020年的O₃超标天数并没有明显的年际变化趋势, 且2018年全年的O₃超标天数首次超过了PM_{2.5}的超标天数, 表明O₃可能正在取代PM_{2.5}成为北京主要的大气污染物。如图1所示, 相比于PM_{2.5}的年际变化, O₃日最大8 h滑动平均值在2015~2020年间并没有明显的变化趋势。如图S3和S4的2015~2020年PM_{2.5}与O₃的污染日历所示, PM_{2.5}浓度在逐年下降, PM_{2.5}主导的污染过程的持续时间和峰值浓度也在逐年降低。但与此同时, O₃主导的污染过程的发生频次与峰值浓度在2015~2020年间并没有明显的变化趋势。另有研究表明, 2015~2018年间因PM_{2.5}污染导致的呼吸道、心血管等疾病造成的死亡人数下降了25%左右, 而O₃污染引起的疾病死亡人数却上升了约19%^[32]。综上所述, PM_{2.5}对北京空气质量和人体健康

的影响权重相对下降, 而O₃的影响权重可能相对上升。表S3对PM_{2.5}与O₃双污染过程进行了年际间的统计, 我们发现双污染过程的发生频次与总持续天数呈现逐年下降的趋势。2013年的双污染过程在4~10月均有发生, 而2020年仅在4~5月发生, 表明空气质量出现总体逐渐改善的趋势。

2.2 北京大气典型PM_{2.5}污染过程特征

选取2013~2020年间3次典型PM_{2.5}污染过程, 分别为: (1) 2013年1月25日~2月1日有机物与硫酸盐主导的山峰增长型; (2) 2015年11月2~6日有机物和硝酸盐主导的山峰增长与阶梯累积耦合型; (3) 2017年12月26~30日有机物与硝酸盐主导的阶梯累积型。

图2所示为2017年12月26~30日PM_{2.5}的污染过程。PM_{2.5}浓度呈现阶梯式抬升, 12月28日达到轻度污染水平, 12月29日达到中度污染水平, 12月30日中午污染清除。CO浓度变化反映了本地一次排放、边界层变化的影响。本次污染过程主要受来自偏西北方向气团的影响(图S5(a)), 近地表的风向多变, 且风速总体较低, 不利于污染物的扩散, 但在12月30日中午风速突然升高, 使得颗粒物被快速清除。12月26~30日期间的温度在-5~6°C间波动, 温度会影响大气中污染物的气粒分配过程, 低温使得半挥发性物质更容易在颗粒相凝结, 从而抬高颗粒物的浓度。12月28~30日的相对湿度在60%~

表 2 北京2015–2020年O₃污染过程的月度统计^{a)}

Table 2 Monthly statistics of Beijing's O₃ pollution processes from 2015 to 2020

月份	2015年		2016年		2017年		2018年		2019年		2020年	
	污染过程 次数/总持 续天数 (d)	O ₃ 最大8 h 滑动平均 值 (μg/m ³)	污染过程 次数/总持 续天数 (d)	O ₃ 最大8 h 滑动平均 值 (μg/m ³)	污染过程 次数/总持 续天数 (d)	O ₃ 最大8 h 滑动平均 值 (μg/m ³)	污染过程 次数/总持 续天数 (d)	O ₃ 最大8 h 滑动平均 值 (μg/m ³)	污染过程 次数/总持 续天数 (d)	O ₃ 最大8 h 滑动平均 值 (μg/m ³)	污染过程 次数/总持 续天数 (d)	O ₃ 最大8 h 滑动平均 值 (μg/m ³)
1月	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–
2月	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–
3月	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–
4月	2/5	207, 193	1/3	214	0/0	–	1/2	211	1/2	188	1/3	275
5月	2/9	233, 201	2/8	228, 184	2/8	253, 235	3/6	192, 233, 208	4/11	188, 202, 197, 261	3/7	285, 177, 209
6月	3/7	225, 216, 200	3/14	231, 206, 220	3/13	192, 242, 243	5/13	243, 223, 188, 194, 255	3/17	209, 240, 258	4/17	272, 234, 213, 204
7月	2/13	251, 210	3/15	222, 171, 213	4/14	234, 282, 214, 237	2/8	221, 209	4/16	237, 227, 233, 206	3/10	190, 217, 169
8月	3/7	185, 252, 248	2/4	202, 223	0/0	–	2/7	217, 187	0/0	–	1/2	168
9月	1/3	194	1/2	167	1/2	227	1/2	170	4/15	243, 182, 189, 198	0/0	–
10月	1/2	183	0/0	–	0/0	–	0/0	–	1/2	199	0/0	–
11月	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–
12月	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–	0/0	–

a) “–”表示由于该月无O₃污染过程, 因此污染过程中的O₃最大日均值处为空值

90%间波动, 为颗粒物的增长提供了典型的高湿环境, 有利于颗粒物液态水含量的增加, 从而促进颗粒相对气态物质的摄取与颗粒物中液相反应的发生, 增加颗粒物中二次组分浓度^[33]. 12月27~30日期间气态前体物NO_x浓度维持在较高的水平, 特别是在12月29~30日, NO_x浓度接近200 ppb(1 ppb=10⁻⁹ m³/m³), 为颗粒物中硝酸盐的生成提供了充足的气态前体物. PM_{2.5}与O₃浓度的时间序列变化规律各异, O₃浓度维持在极低的水平. 如表S4所示, PM_{2.5}浓度与CO浓度($r=0.97$)、相对湿度($r=0.88$)、NO_x浓度($r=0.87$)有较强的正相关性. PM_{2.5}的化学组分对认识污染过程尤为重要, 颗粒物中主要以二次组分为主, 二次转化生成的无机盐(硫酸盐、硝酸盐、铵盐)占比高达52%, 其中硝酸盐占比最高, 约为PM_{2.5}的25%, 其次是硫酸盐与铵盐, 分别为14%、13%; 有机物中一次排放的有机物占比为20%, 二次生成的有机物占比为18%. 图S6展示了2013、2015年两次典型PM_{2.5}污染过程的气象条件、污染物浓度、颗粒物化学组分占比随时间的变化规律. 其中, 2013年1月25日~2月1日的污染过程中PM_{2.5}浓度呈现阶梯式抬升, 峰值可达到400 μg/m³, 在1月29日达到严重污染水平;

PM_{2.5}中硫酸盐占比最高, 约为PM_{2.5}的24%. 而2015年11月2~6日的污染过程与2017年12月26~30日的污染过程, 在NO_x和SO₂浓度、PM_{2.5}浓度与化学组成方面较为类似, 但2015年11月2~6日PM_{2.5}的污染过程主要受西南方向气团的影响.

2.3 北京大气典型O₃污染过程特征

选取2013~2020年间3次典型O₃污染过程, 观测时间分别为: 2013年8月2~3日、2015年6月7~10日、2016年5月26~28日.

图3所示为2016年5月26~28日的O₃污染过程, O₃浓度在27与28日的下午15:00~16:00达到峰值, 小时平均值超过了180 μg/m³, 8 h滑动平均值超过了160 μg/m³, 达到轻度污染水平. CO浓度上升可能反映本地的一次排放强度较高, 为二次污染物的生成提供了有利条件. 本次污染过程主要受来自偏南方向气团的影响(图S5(b)), 近地表的风向以偏南风为主. 5月26~28日期间的温度在18~32℃间波动, 特别是5月27与28日的下午, 温度保持在30℃以上, 较高的温度和较强的光照有利于光化学反应的进行与O₃的生成. 同时温度也会影响污

图2 2017年冬季典型PM_{2.5}污染过程的气象条件、污染物浓度、颗粒物化学组分占比的演变规律

Figure 2 The evolution of meteorological conditions, pollutant concentrations, and the proportion of particulate chemical components in a typical PM_{2.5} pollution process in the winter of 2017

染物在颗粒相与气相中的分配过程, 高温使得一些半挥发性物质更容易向气相进行分配, 为气相氧化过程提供反应物。5月26~28日的相对湿度在11%~56%间波动, 总体相对湿度较低, 不利于颗粒物液态水含量的升高, 从而减轻了颗粒相对气态物质的摄取与颗粒物中液相反应的发生^[33]。NO_x浓度在两次O₃污染爆发前均出现高值, 为5月27和28日下午出现的O₃高值提供了充足的气态前体物。PM_{2.5}与O₃的浓度在时间序列的变化各异。如表S4所示, O₃浓度与风速($r=0.70$)和温度($r=0.80$)有较好的正相关性。PM_{2.5}中的化学组分对认识污染过程尤为重要, 占比最高的是来自一次排放与二次生成的有机物, 占比高达53%; 其次是二次转化生成的无机盐(硫酸盐、硝酸盐、铵盐)占比为39%, 其中硫酸

盐占比最高, 约为PM_{2.5}的22%, 其次是铵盐和硝酸盐, 占比分别为9%、8%。图S7展示了2013年8月2~3日、2015年6月7~10日两次O₃污染过程, 其污染发生与消除时的气象条件、污染物浓度、颗粒物化学组分占比随时间的变化规律与2016年5月26~28日的过程较为类似。

2.4 北京大气典型PM_{2.5}与O₃双污染过程特征

2013~2020年间共选取3次典型PM_{2.5}与O₃双污染过程, 分别为: 2013年8月15~17日的PM_{2.5}&O₃独立变化型、2015年5月21~29日的PM_{2.5}&O₃峰谷交替型、2016年5月16~22日的PM_{2.5}&O₃峰谷交替型。

如图4所示, 2016年5月17~22日的PM_{2.5}和O₃双污染

图3 2016年夏季典型O₃污染过程的气象条件、污染物浓度、颗粒物化学组分占比的演变规律

Figure 3 The evolution of meteorological conditions, pollutant concentrations, and the proportion of particulate chemical components in a typical O₃ pollution process in the summer of 2016

过程共持续了6 d, O₃与PM_{2.5}浓度呈现周期性波动, 交替出现峰值; PM_{2.5}在17、18、20~22日达到轻度污染水平, 在19日达到中度污染水平; O₃在18、21、22日达到轻度污染水平, 在17、19、20日达到中度污染水平. 本次污染过程主要受来自偏东南方向气团的影响(图S5(c)), 近地表的风向以偏南风为主, 且风速呈现周期性波动, 风速较低时对应着PM_{2.5}的峰值, 风速较高时则对应着PM_{2.5}的谷值. 17~22日期间的温度在13~33℃间波动, 较高的温度和较强的光照有利于光化学反应的进行, 加速了O₃与颗粒物中二次组分的生成. 17~22日期间的相对湿度在12%~75%间波动, 较高的相对湿度有利于颗粒物液态水含量的增加, 从而促进颗粒相对气态物质的摄取与颗粒物中的液相反应^[33]. NO_x是同

时影响O₃与PM_{2.5}生成的重要气态前体物, 17~22日期间NO_x呈周期性波动, 几乎每次PM_{2.5}爆发时或O₃污染爆发前都对应着较高的NO_x浓度. 与NO_x相比, SO₂浓度一直维持在较低的水平. PM_{2.5}和O₃的浓度在时间序列的变化上呈现峰值与谷值交替出现的现象, 这与温湿度的昼夜变化规律较为吻合, O₃峰值常出现在相对高温低湿的条件下, 而PM_{2.5}峰值则常出现在相对低温高湿的条件下. PM_{2.5}中的化学组分对认识污染过程尤为重要, 污染爆发时颗粒物中主要以二次组分为主, 二次转化生成的无机盐(硫酸盐、硝酸盐、铵盐)占比高达49%, 其中硫酸盐占比最高, 约为PM_{2.5}的23%, 其次为硝酸盐与铵盐, 占比分别为15%、11%; 一次排放与二次生成的有机物占比约为48%. PM_{2.5}浓度与气象要素

图4 2016年夏季典型PM_{2.5}与O₃双污染过程的气象条件、污染物浓度、颗粒物化学组分占比的演变规律

Figure 4 The evolution of meteorological conditions, pollutant concentrations, and the proportion of particulate chemical components in a typical PM_{2.5} and O₃ double pollution process in the summer of 2016

或气态污染物没有强相关性, 而O₃浓度与温度($r=0.81$)有较强的正相关性(表S4)。图S8展示了2013、2015年典型PM_{2.5}与O₃双污染过程的气象条件、污染物浓度、颗粒物化学组分占比随时间的变化规律。其中, 2013年8月15~17日污染过程PM_{2.5}中硫酸盐占比(35%)高于有机物(29%), 其PM_{2.5}与O₃浓度随时间的变化各异。而2015年5月21~29日与2016年5月16~22日两个污染过程的气象条件、污染物浓度等随时间的演变规律较为相似。

2.5 北京大气典型PM_{2.5}污染、O₃污染、PM_{2.5}与O₃双污染过程的特征汇总

表3与图S9汇总了9次典型污染过程(包括3次PM_{2.5}污染过程、3次O₃污染过程、3次PM_{2.5}与O₃双污染过程)的气象条件、污染物特征, 有利于初步归纳3类污染

过程“发生-发展-消除”的演变规律。其中, 将3次PM_{2.5}污染过程、2013年的O₃污染过程、2013年的PM_{2.5}与O₃双污染过程中的一次有机物和二次有机物, 根据AMS-PMF方法进行区分。将2015年的O₃污染过程以及PM_{2.5}与O₃双污染过程中的一次有机物和二次有机物, 根据OC/EC最小比值法进行粗略区分(因为高时间分辨率AMS-PMF数据的缺失)。2015年的O₃污染过程以及PM_{2.5}与O₃双污染过程中由于OC/EC和AMS-PMF数据的缺失, 因此无法区分一次与二次有机物。

在不同类别污染过程的高发时期方面, PM_{2.5}污染过程多发生在冬季及其前后; O₃污染过程、PM_{2.5}与O₃双污染过程均多发生在夏季及其前后。冬季PM_{2.5}污染爆发时, O₃的均值与峰值浓度很低, 污染过程持续时间较长; 而夏季O₃污染过程爆发时, 一般持续时间较短,

表 3 北京9次典型PM_{2.5}污染、O₃污染、PM_{2.5}与O₃双污染过程的特征汇总

Table 3 Summary of the characteristics of nine typical PM_{2.5} pollution, O₃ pollution, and PM_{2.5} and O₃ double pollution processes in Beijing

	PM _{2.5} 污染过程			O ₃ 污染过程			PM _{2.5} 与O ₃ 双污染过程		
	2013/1/25 ~2/1	2015/11/2 ~6	2017/12/26 ~30	2013/8/2 ~3	2015/6/7 ~10	2016/5/26 ~28	2013/8/15 ~17	2015/5/21 ~29	2016/5/16 ~22
超标天数 (d)	6	4	3	2	1	2	2	8	6
气团方向	西北	西南	西北	偏南	偏南	偏南	偏南	偏南	东南
风速均值 ^{a)} (m/s)	1.6 (8.7)	1.4 (4.5)	0.2 (5.5)	1.7 (4.6)	1.8 (6.2)	2.9 (6.2)	1.5 (4.3)	2.4 (6.5)	2.2 (6.6)
温度均值 ^{b)} (°C)	-1.4 (-7.2~5.2)	11 (2~21)	0.3 (-4.6~6.2)	28 (22~34)	24 (17~33)	26 (18~32)	31 (28~35)	27 (17~35)	25 (13~33)
相对湿度均值 ^{b)} (%)	54 (16~81)	50 (17~76)	48 (12~89)	59 (34~86)	47 (16~81)	30 (11~56)	72 (36~87)	42 (10~79)	36 (12~75)
NO _x 均值 ^{a)} (ppb)	114 (247)	98 (301)	77 (248)	19 (54)	28 (119)	18 (131)	26 (67)	33 (168)	36 (199)
SO ₂ 均值 ^{a)} (ppb)	47 (133)	4.5 (15)	3.7 (9.2)	1.0 (3.6)	1.7 (9.3)	2.7 (15)	1.1 (6.1)	0.9 (5.7)	4.2 (13)
O ₃ 均值 ^{a)} (μg/m ³)	9.4 (80)	27 (121)	15 (69)	106 (265)	73 (228)	93 (176)	74 (221)	117 (290)	110 (229)
PM _{2.5} 均值 ^{a)} (μg/m ³)	179 (445)	91 (192)	86 (235)	45 (114)	34 (100)	37 (99)	119 (248)	71 (158)	49 (113)
PM _{2.5} 中优势组分	有机物 (36%, 一次 有机物14%, 二次有机物 22%)、硫酸 盐(24%)	有机物(38%, 一次有机物 17%, 二次有 机物21%)、 硝酸盐(30%)	有机物(38%, 一次有机物 20%, 二次有 机物18%)、 硝酸盐(25%)	有机物(38%, 一次有机物 13%, 二次有 机物25%)、 硫酸盐(28%)	有机物(39%, 一次有机物 18%, 二次有 机物21%)、 硫酸盐(24%)	有机物 (53%)、硫 酸盐(22%)	硫酸盐 (35%)、有 机物(29%, 一次有机物 7%, 二次有 机物22%)	有机物 (35%, 一次 有机物22%, 二次有机物 13%)、硫酸 盐(31%)	有机物 (48%)、硫 酸盐(23%)
PM _{2.5} 中二次组分 与O ₃ 的相关性	相关性 不明显	相关性 不明显	相关性 不明显	中等正相关 Pearson r=0.46	- ^{c)}	- ^{c)}	弱正相关 Pearson r=0.22	- ^{c)}	- ^{c)}
首要污染物浓度 的直观变化特点	PM _{2.5} 变化呈 现山峰型, 污染在风速 较高时段被 清除	PM _{2.5} 变化呈 现山峰型与 阶梯型的耦 合, 污染在风 速较高时段 被清除	PM _{2.5} 变化 呈现阶梯型, 污染在风速 较高时段被 清除	O ₃ 浓度呈现 明显的昼夜 变化: 日间高, 夜间低	O ₃ 浓度呈现 明显的昼夜 变化: 日间高, 夜间低	O ₃ 浓度呈 现明显的 昼夜变化: 日间高, 夜 间低	PM _{2.5} 变化呈 现较不明显 的阶梯型; O ₃ 浓度呈现 明显的昼夜 变化: 日间 高, 夜间低	PM _{2.5} 与O ₃ 浓度呈现明 显的昼夜变 化: O ₃ 日间 高, 夜间低; PM _{2.5} 夜间 高, 日间低	PM _{2.5} 与O ₃ 浓度呈现明 显的昼夜变 化: O ₃ 日间 高, 夜间低; PM _{2.5} 夜间 高, 日间低

a) 括号内为最大值; b) 括号内为范围; c) “-”表示空值

当持续时间较长时则有可能同时具有较高的PM_{2.5}均值或者峰值浓度, 甚至演变成PM_{2.5}与O₃双污染过程。

在主导气团来向方面, PM_{2.5}污染过程的主导气团多来自西北或者西南方向; 而O₃污染、PM_{2.5}与O₃双污染过程的主导气团多来自偏南和东南方向。在风速方面, 较低的风速都有利于污染物的累积, 而大风天有利于污染物的清除。不论是在PM_{2.5}污染过程还是在PM_{2.5}与O₃双污染过程中, PM_{2.5}浓度爆发时对应更小的风速, 而PM_{2.5}大幅下降时则对应较高的风速; 而O₃却在风速较高时没有明显的削减, 有时反而上升。此外, 如表S4所示, 风速与O₃污染过程或PM_{2.5}和O₃双污染过程中O₃浓度有较好的正相关性, 可能是由于风速较高更容易伴随晴朗无云的天气, 强光照下从而更有利于O₃的二次生成。

在温湿度方面, PM_{2.5}污染过程中PM_{2.5}的爆发伴随

着相对较低的温度和较高的相对湿度; O₃污染过程中O₃的爆发伴随着相对较高的温度和较低的相对湿度。如表S4所示, 相对湿度与PM_{2.5}污染过程中PM_{2.5}浓度有较好的正相关性, 而温度与O₃污染过程或PM_{2.5}与O₃双污染过程中的O₃浓度有较好的正相关性。

在NO_x浓度方面, 因为NO_x为O₃及PM_{2.5}中硝酸盐的重要气态前体物, 因此在PM_{2.5}爆发时和O₃污染爆发前伴随高NO_x浓度。3类污染过程中, PM_{2.5}污染过程中的NO_x平均浓度和峰值浓度最高, 其次是PM_{2.5}与O₃双污染过程, 最后是O₃污染过程。如表S4所示, NO_x浓度与PM_{2.5}污染过程中的PM_{2.5}浓度有较好的正相关性。

在SO₂浓度方面, 除2013年1月25日~2月1日的PM_{2.5}污染过程中SO₂浓度很高外, 其他污染过程的SO₂浓度均相对较低。这与近些年北京及周边城市大力推行煤改气、煤改电有关, 使得北京的SO₂在2013~2020

年呈现明显的逐年递减趋势,并在2014~2015年经历了断崖式削减^[20,34].

在PM_{2.5}优势组分方面,3类污染过程中的有机物(含一次与二次有机物)占比最高.此外,在2013年冬季PM_{2.5}的污染过程中,北京SO₂浓度较高,因此对应较高的硫酸盐占比^[35];而在2015年之后的冬季PM_{2.5}污染过程中,SO₂浓度大幅下降,硝酸盐逐渐取代硫酸盐成为颗粒物中占比更高的组分,且其占比有逐年上升的趋势^[20,21].夏季及其前后的O₃污染过程或者PM_{2.5}与O₃双污染过程中,硫酸盐占比较高,这可能主要来自于区域传输或背景贡献;另外,夏季的高温更有利于半挥发性硝酸盐与有机物向气相的分配,反而导致低挥发性的硫酸盐在颗粒物中具有更高的占比^[36].PM_{2.5}与O₃浓度随时间的变化仅仅在两类污染物同时爆发时,存在峰谷交替现象,这可能与温湿度的日变化规律有关.PM_{2.5}高值常出现在低温高湿的时段,而O₃高值常出现在高温低湿的时段.在首要污染物浓度的直观变化特点方面,冬季及其前后的PM_{2.5}污染过程中,PM_{2.5}浓度变化在静稳条件下形成横跨多天的山峰型或者阶梯型;而在夏季及其前后的O₃污染或者PM_{2.5}与O₃双污染过程中,PM_{2.5}与O₃则更倾向呈现随昼夜而峰谷交替的日变化特征.

此外,如表3所示,根据已有数据可分析5次污染过程中PM_{2.5}中二次组分(二次有机物+二次无机盐)与O₃的相关性规律.其中2013年8月2~3日的O₃污染过程以及2013年8月15~17日的PM_{2.5}与O₃双污染过程中,PM_{2.5}中的二次组分与O₃有一定的正相关性,可能与两者均是光化学的二次生成产物有关.而在秋冬季的PM_{2.5}污染过程中,PM_{2.5}与O₃二次组分没有明显的相关性,这可能是由于秋冬季总体O₃浓度较低,而且O₃仅仅在下午可能出现小高峰,但PM_{2.5}浓度在污染爆发后可能一直维持在较高水平.

3 结论

2013年以来,北京先后实施了大气污染防治行动计划、打赢蓝天保卫战3年行动计划等举措,极大地改善了空气质量.本文聚焦于主要影响北京空气质量的PM_{2.5}与O₃这两大污染物,重点从污染过程角度分析其逐年演变态势,探讨典型污染过程中PM_{2.5}、O₃的污染特征,以及PM_{2.5}、O₃与各类气态污染物、气象因素间的关联.

(1) PM_{2.5}污染过程在全年与秋冬季的发生频次、

持续时间、峰值浓度均逐年下降;而O₃污染过程并没有明显的年际变化趋势,每年的5~7月中大约有1/3时间处于O₃污染过程之中.此外,PM_{2.5}的超标天数和平均浓度均在逐年下降,且冬季霾污染高发时期PM_{2.5}超标现象的发生频次与PM_{2.5}峰值浓度也呈现下降趋势,表明近些年北京的PM_{2.5}控制成效十分显著.相比之下,O₃超标天数、平均浓度、O₃污染高发季节的O₃超标频次与峰值浓度,并没有明显的年际变化趋势.此外,2018年全年的O₃超标天数首次超过了PM_{2.5}的超标天数,表明O₃可能正在取代PM_{2.5}成为造成北京空气质量超标的主要污染物.

(2) PM_{2.5}污染过程的主导气团多来自西北或者西南方向;而O₃污染、PM_{2.5}与O₃双污染过程的主导气团多来自偏南与东南方向.NO_x是O₃和PM_{2.5}中硝酸盐的重要气态前体物,研究发现在PM_{2.5}爆发时和O₃污染爆发前伴随高NO_x浓度;3类污染过程中,PM_{2.5}污染过程中的NO_x平均浓度和峰值浓度最高,其次是PM_{2.5}与O₃双污染过程.在冬季的PM_{2.5}污染爆发时,O₃的均值与峰值浓度很低,而在夏季的O₃污染过程爆发时,则有可能在同一时期具有较高的PM_{2.5}浓度,甚至演变成PM_{2.5}与O₃双污染过程.在PM_{2.5}优势组分方面,3类污染过程中的有机物(含一次与二次有机物)占比最高;其次是硝酸盐与硫酸盐,且硝酸盐的占比逐年上升,硫酸盐的占比逐年下降.PM_{2.5}与O₃的时间序列仅仅在两类污染物同时爆发时,存在随昼夜的峰谷交替现象,这可能与温湿度的日变化规律有关,PM_{2.5}高值易出现在低温高湿的时段,而O₃高值易出现在高温低湿的时段.在首要污染物浓度的直观变化特点方面,PM_{2.5}污染过程中PM_{2.5}浓度变化在静稳条件下可以形成横跨多天的山峰型或者阶梯型;而在O₃污染或者PM_{2.5}与O₃双污染过程中,PM_{2.5}与O₃的浓度则更倾向呈现峰谷交替的日变化特征.PM_{2.5}污染过程中,PM_{2.5}与相对湿度、NO_x有较好的正相关性;O₃污染过程以及PM_{2.5}和O₃双污染过程中,O₃与温度、风速有较好的正相关性.

在未来大气污染防治计划的制定中,可能更需要考虑PM_{2.5}与O₃主导的不同类别的污染过程在发生时段、气象条件、气态前体物、颗粒物化学组成、日变化、污染随时间的演变规律等多方面的异同,再结合PM_{2.5}与O₃对近些年空气质量影响权重的演变态势,从而科学制定协同管控的侧重点;同时加强PM_{2.5}和O₃污染过程高发时期的监测与预报预警,最终实现进一步提升空气质量的目标.

参考文献

- 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
- Zhang R, Wang G, Guo S, et al. Formation of urban fine particulate matter. *Chem Rev*, 2015, 115: 3803–3855
- Tang L L, Zhang Y J, Sun Y L, et al. Chemical composition and optical properties of submicron fine particles in persistent haze weather in Nanjing (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2014, 59: 1955–1966 [汤莉莉, 张运江, 孙业乐, 等. 南京持续雾霾天气中亚微米细颗粒物化学组分及光学性质. 科学通报, 2014, 59: 1955–1966]
- Cao G L, Zhang X Y, Gong S L, et al. List of major particulate matter and pollutant gas emission sources in China (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2011, 56: 261–268 [曹国良, 张小曳, 龚山陵, 等. 中国区域主要颗粒物及污染气体的排放源清单. 科学通报, 2011, 56: 261–268]
- Hu M, Guo S, Peng J, et al. Insight into characteristics and sources of PM_{2.5} in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China. *Natl Sci Rev*, 2015, 2: 257–258
- Huang Y L, Yang X. Influence of fine particulate matter on atmospheric visibility (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 1165–1170 [黄元龙, 杨新. 大气细颗粒物对大气能见度的影响. 科学通报, 2013, 58: 1165–1170]
- Chan C K, Yao X. Air pollution in mega cities in China. *Atmos Environ*, 2008, 42: 1–42
- Stevenson D S, Dentener F J, Schultz M G, et al. Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone. *J Geophys Res*, 2006, 111: D08301
- Chuang K J, Yan Y H, Chiu S Y, et al. Long-term air pollution exposure and risk factors for cardiovascular diseases among the elderly in Taiwan. *Occup Environ Med*, 2011, 68: 64–68
- Guo X B, Wei H Y. Progress on the health effects of ambient PM_{2.5} pollution (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 1171–1177 [郭新彪, 魏红英. 大气PM_{2.5}对健康影响的研究进展. 科学通报, 2013, 58: 1171–1177]
- Hu B, Chen R, Xu J X, et al. Health effects of smog ultrafine particles (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2808–2823 [胡彬, 陈瑞, 徐建勋, 等. 雾霾超细颗粒物的健康效应. 科学通报, 2015, 60: 2808–2823]
- Wu J, Wang Y, Liang J, et al. Exploring common factors influencing PM_{2.5} and O₃ concentrations in the Pearl River Delta: Tradeoffs and synergies. *Environ Pollut*, 2021, 285: 117138
- Tan T Y, Guo S, Wu Z J, et al. Impact of aging process on atmospheric black carbon aerosol properties and climate effects (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 4235–4250 [谭天怡, 郭松, 吴志军, 等. 老化过程对大气黑碳颗粒物性质及其气候效应的影响. 科学通报, 2020, 65: 4235–4250]
- Wang Y J, Hu M, Li X, et al. The chemical composition, source and generation mechanism of brown carbon in atmospheric particulates (in Chinese). *Prog Chem*, 2020, 32: 627–641 [王玉珏, 胡敏, 李晓, 等. 大气颗粒物中棕色碳的化学组成、来源和生成机制. 化学进展, 2020, 32: 627–641]
- Forkel R, Werhahn J, Hansen A B, et al. Effect of aerosol-radiation feedback on regional air quality—A case study with WRF/Chem. *Atmos Environ*, 2012, 53: 202–211
- Xu W, Han T, Du W, et al. Effects of aqueous-phase and photochemical processing on secondary organic aerosol formation and evolution in Beijing, China. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 762–770
- 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
- 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
- Zhang S, Li D, Ge S, et al. Rapid sulfate formation from synergetic oxidation of SO₂ by O₃ and NO₂ under ammonia-rich conditions: Implications for the explosive growth of atmospheric PM_{2.5} during haze events in China. *Sci Total Environ*, 2021, 772: 144897
- 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
- Li J, Gao W, Cao L, et al. Significant changes in autumn and winter aerosol composition and sources in Beijing from 2012 to 2018: Effects of clean air actions. *Environ Pollut*, 2020, 268: 115855
- Duan J, Huang R J, Li Y, et al. Summertime and wintertime atmospheric processes of secondary aerosol in Beijing. *Atmos Chem Phys*, 2020, 20: 3793–3807
- Chen T. Report on the implementation of the “Beijing Three-year Action Plan to Win the Blue Sky Defense War”—September 19, 2019 at the 15th Meeting of the Standing Committee of the 15th Beijing Municipal People’s Congress (in Chinese). Beijing Comm Stand Comm Natl People’s Congress, 2019, 5: 2–6 [陈添. 关于《北京市打赢蓝天保卫战三年行动计划》实施情况的报告——2019年9月19日在北京市第十五届人民代表大会常务委员会第十五次会议上. 北京市人大常委会公报, 2019, 5: 2–6]

- 24 Chen J, Peng J L, Xu Y S. Spatial-temporal distribution and health effects assessment of $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 in Beijing from 2014 to 2020 (in Chinese). *Environ Sci*, 2021, 42: 1–24 [陈菁, 彭金龙, 徐彦森. 北京市2014~2020年 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 时空分布与健康效应评估. *环境科学*, 2021, 42: 1–24]
- 25 Tan T, Hu M, Li M, et al. New insight into $\text{PM}_{2.5}$ pollution patterns in Beijing based on one-year measurement of chemical compositions. *Sci Total Environ*, 2018, 621: 734–743
- 26 Ulbrich I M, Canagaratna M R, Zhang Q, et al. Interpretation of organic components from positive matrix factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 2891–2918
- 27 Zhou W, Xu W, Kim H, et al. A review of aerosol chemistry in Asia: Insights from aerosol mass spectrometer measurements. *Environ Sci-Process Impacts*, 2020, 22: 1616–1653
- 28 Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, et al. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 2009, 326: 1525–1529
- 29 Sun Y, He Y, Kuang Y, et al. Chemical differences between PM_1 and $\text{PM}_{2.5}$ in highly polluted environment and implications in air pollution studies. *Geophys Res Lett*, 2020, 47: e2019GL086288
- 30 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
- 31 Stein A F, Draxler R R, Rolph G D, et al. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull Am Meteorol Soc*, 2015, 96: 2059–2077
- 32 Kuerban M, Waili Y, Fan F, et al. Spatio-temporal patterns of air pollution in China from 2015 to 2018 and implications for health risks. *Environ Pollut*, 2020, 258: 113659
- 33 Xiao Y, Wu Z J, Guo S, et al. Formation mechanism of secondary organic aerosol in aerosol liquid water: A review (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 3118–3133 [肖瑶, 吴志军, 郭松, 等. 大气气溶胶液态水中二次有机气溶胶生成机制研究进展. *科学通报*, 2020, 65: 3118–3133]
- 34 Cheng J, Su J, Cui T, et al. Dominant role of emission reduction in $\text{PM}_{2.5}$ air quality improvement in Beijing during 2013–2017: A model-based decomposition analysis. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 6125–6146
- 35 Hu W, Hu M, Hu W W, et al. Seasonal variations in high time-resolved chemical compositions, sources, and evolution of atmospheric submicron aerosols in the megacity Beijing. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 9979–10000
- 36 Li J, Cao L, Gao W, et al. Seasonal variations in the highly time-resolved aerosol composition, sources and chemical processes of background submicron particles in the North China Plain. *Atmos Chem Phys*, 2021, 21: 4521–4539

补充材料

图S1 北京市国控站点分布

图S2 PKUERS站点位置

图S3 2015~2020年 $\text{PM}_{2.5}$ 污染日历

图S4 2015~2020年 O_3 污染日历

图S5 3次典型污染过程的后向轨迹图

图S6 2013、2015年典型 $\text{PM}_{2.5}$ 污染过程的气象条件、各类污染物浓度、颗粒物化学组分占比随时间的变化规律

图S7 2013、2015年典型 O_3 污染过程的气象条件、各类污染物浓度、颗粒物化学组分占比随时间的变化规律

图S8 2013、2015年典型 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 双污染过程的气象条件、各类污染物浓度、颗粒物化学组分占比随时间的变化规律

图S9 北京市典型 $\text{PM}_{2.5}$ 污染、 O_3 污染、 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 双污染过程的污染物与气象条件随时间的演化规律

表S1 北京市2013~2020年逐月 $\text{PM}_{2.5}$ 超标天统计

表S2 北京市2013~2020年逐月 O_3 超标天统计

表S3 北京市2015~2020年 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 双污染过程月度统计

表S4 污染过程中首要污染物与其他因子的相关性分析

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 “2013~2020年北京大气PM_{2.5}和O₃污染演变态势与典型过程特征”

The evolution trend and typical process characteristics of atmospheric PM_{2.5} and O₃ pollution in Beijing from 2013 to 2020

Zirui Zhang¹, Min Hu^{1*}, Dongjie Shang¹, Yao Xiao¹, Shuya Hu¹, Yanting Qiu¹, Nan Xu¹, Taomou Zong¹, Gang Zhao¹, Lizi Tang¹, Song Guo¹, Shuai Wang², Xu Dao², Xiaofei Wang², Guigang Tang² & Zhijun Wu¹

¹ International Joint Laboratory for Regional Pollution Control, Ministry of Education, State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

² China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China

* Corresponding author, E-mail: minhu@pku.edu.cn

Fine particulate matter (PM_{2.5}) and tropospheric ozone (O₃) are currently the two air pollutants of the greatest concern in China, affecting air quality and human health. Since 2013, Beijing has implemented multiple measures such as the “Air Pollution Prevention and Control Action Plan” and the “Three-Year Action Plan for Winning the Blue Sky Defense War”, which have significantly reduced primary emissions and improved air quality. This study focuses on the two major pollutants: PM_{2.5} and O₃, which are tightly related to the secondary formation chemistry in ambient air. The statistical data on the number of days during the period from 2013 to 2020 on which the concentration of PM_{2.5} and O₃ in Beijing exceeds the standard were obtained from the China National Environmental Monitoring Center, as well as the concentration data of PM_{2.5} and O₃ from 2015 to 2020. The pollutant concentrations and meteorological parameters of the typical pollution process are the observation results of the typical urban site “PKUERS” located on top of the Science Building No.1 of Peking University campus in Haidian District, Beijing. In addition, the characteristics of the annual evolution of PM_{2.5} and O₃ pollution, as well as the “generation-development-elimination” law of the typical pollution processes are revealed. Studies have shown that the frequency, duration, and peak concentration of the PM_{2.5} pollution process are all decreasing year by year. Compared with 155 d of PM_{2.5} exceeding the standard in 2013, there are only 35 d of PM_{2.5} exceeding the standard in 2020 (a decrease of 77%), indicating that Beijing’s atmospheric PM_{2.5} control has made remarkable progress. However, in the months of October, November, January and February of 2020, there are still 6–8 d of PM_{2.5} exceedance every month, or 1.5–2 d of exceedance per week, which implies that PM_{2.5} pollution always exists in the cold season. In contrast, the trend of interannual change of O₃ pollution process is not evident, about 1/3 of the time from May to July of each year is exposed to O₃ pollution. In 2018, the number of days when O₃ exceeded the standard surpassed PM_{2.5} for the first time, suggesting that O₃ may gradually replace PM_{2.5} as the most important pollutant in Beijing. Moreover, this paper summarizes three PM_{2.5} pollution processes, three O₃ pollution processes, and three PM_{2.5} and O₃ dual pollution processes. It is shown that high NO_x concentrations are often associated with the occurrence of PM_{2.5} and O₃. PM_{2.5} episodes mainly occur in winter, and a pollution process lasts for a long time, the change of PM_{2.5} concentration shows a peak or a step pattern; while O₃ episodes mainly occur in summer, the O₃ concentration shows an obvious daily variation, high concentration during the day and low concentration at night. When O₃ pollution lasts for a long time, it can turn into a double episode of O₃ and PM_{2.5} pollution. In this case, the concentration of both pollutants may show an alternating peak-and-valley phenomenon, and this is consistent with the daily variation in temperature and relative humidity. In terms of dominant PM_{2.5} components, organic matter (including primary and secondary organic matter) accounted for the highest proportion of the three types of pollution processes, followed by nitrate and sulfate. The proportion of nitrate has increased over the years, while the proportion of sulfate has declined. In summary, this study could provide a theoretical basis for relevant departments to clarify and coordinate the control of PM_{2.5} and O₃, and further improve the air quality based on the substantial progress made in air pollution prevention and control at the current stage.

PM_{2.5}, O₃, atmospheric pollution, meteorological condition, gaseous precursor, particulate chemical composition

doi: [10.1360/TB-2021-0753](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0753)