



我国城市大气PM_{2.5}与O₃浓度相关性的时空特征分析

裴彦挺¹, 吴志军^{1*}, 尚冬杰¹, 张子睿¹, 徐楠¹, 宗韬谋¹, 赵罡¹, 汤丽姿¹, 郭松¹, 王帅², 刀谱², 王晓斐², 唐桂刚^{2*}, 胡敏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: zhijunwu@pku.edu.cn; tanggg@cncm.cn

2021-07-30 收稿, 2021-11-08 修回, 2021-11-12 接受, 2021-11-30 网络版发表

O₃和PM_{2.5}复合污染协同防控科技攻关预研课题(8201701819)和江苏省PM_{2.5}与臭氧协同控制重大专项(2019023)资助

摘要 近些年,我国大气PM_{2.5}的质量浓度显著降低,O₃污染加剧.为了厘清PM_{2.5}和O₃浓度相关性的时空差异,本研究分析了我国城市大气PM_{2.5}浓度与O₃日最大8 h滑动平均值(MDA8 O₃)和大气总氧化剂(O_x=O₃+NO₂)浓度之间的相关性.2015年以来,PM_{2.5}与O₃双超标天数大幅下降,现阶段双超标情况主要发生在京津冀地区的4~5月.在40°N以南的地区,PM_{2.5}与O₃浓度的相关性呈现显著的“南高北低、夏高冬低”的时空分布规律.较强的正相关关系出现在中纬度京津冀地区的夏季以及低纬度的珠江三角洲地区,表明这些区域O₃和PM_{2.5}的浓度具有相同的变化趋势;而在京津冀地区的冬季,由于PM_{2.5}中一次组分占比增高以及较弱的O₃光化学生成,O₃和PM_{2.5}浓度具有相反的变化趋势.不同于PM_{2.5}与MDA8 O₃之间的关系,PM_{2.5}与O_x在不同季节均表现出较好的正相关性,表明我国大气的强氧化性驱动了PM_{2.5}中二次组分的生成.在O₃超标的情况下(MDA8 O₃>160 μg/m³),PM_{2.5}和O₃浓度的相关性与PM_{2.5}浓度有关,当PM_{2.5}浓度低于50 μg/m³时,O₃与PM_{2.5}浓度具有较好的正相关性,呈现同步变化趋势;当PM_{2.5}浓度进一步增加时,二者浓度具有相反的变化趋势,说明更高浓度的PM_{2.5}可能会抑制O₃生成.

关键词 细颗粒物, 臭氧, 大气污染, 相关性分析

对流层O₃对大气化学、空气质量具有重要的影响^[1].O₃对人体健康也存在负面效应:暴露在高浓度O₃环境中会导致心肺功能改变,引起哮喘和心血管疾病;即使在低浓度O₃环境中,长期暴露也会增加呼吸系统和心血管系统疾病的患病风险^[2-4].由于O₃具有强氧化性,其大气浓度会影响大气中其他痕量气体及自由基的寿命^[5-7].从生成机制来看,挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)和氮氧化物(NO_x=NO+NO₂)是O₃生成中两类最重要的前体物,复杂的光化学反应和非均相反应使O₃与这两类前体物的浓度呈现非线性相关^[8-16].从全球O₃的时空分布规律来看,高浓度的地面

O₃主要出现在北半球中高纬度地区的夏季和秋季^[17,18].

2013年以来,我国大气PM_{2.5}、SO₂、NO₂、CO等污染物浓度显著降低^[19-23].同时,全国多个站点的观测结果显示O₃浓度呈现逐年升高的趋势^[19,21~27];2013~2017年间,各城市O₃浓度增速平均约为2.6 μg/(m³ a)^[28].部分城市的O₃小时均值浓度在夏季超过150 ppb(1 ppb=2.14 μg/m³),高于美国O₃污染最严重的洛杉矶地区^[29].目前,我国主要城市群的O₃浓度水平约与欧美等地1980年前后的浓度水平相当;且由于日间O₃浓度较高,人体O₃暴露水平甚至高于1980年前后的欧美地区^[21,29,30].在我国主要城市群的年均PM_{2.5}浓

引用格式: 裴彦挺, 吴志军, 尚冬杰, 等. 我国城市大气PM_{2.5}与O₃浓度相关性的时空特征分析. 科学通报, 2022, 67: 2008–2017

Qiu Y T, Wu Z J, Shang D J, et al. The temporal and spatial distribution of the correlation between PM_{2.5} and O₃ contractions in the urban atmosphere of China (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2008–2017, doi: 10.1360/TB-2021-0765

度仍高于世界卫生组织建议的 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 背景下^[23,31,32], O_3 污染问题凸显. 因此, 厘清 O_3 与 $\text{PM}_{2.5}$ 污染态势及其形成机制成为目前我国亟待解决的重要大气环境问题^[23,32].

O_3 生成与 $\text{PM}_{2.5}$ 之间存在复杂的关系^[31,33]. 颗粒物浓度的降低减弱了其对太阳光的吸收和散射, 增强了 O_3 的光化学生成^[34]. 同时, 颗粒物是 $\cdot\text{HO}_x$ ($\cdot\text{HO}_x = \cdot\text{OH} + \cdot\text{HO}_2$) 自由基重要的汇, 颗粒物浓度的降低使 $\cdot\text{HO}_x$ 自由基浓度升高, 进而促进了 O_3 的生成^[33]. 有学者认为在当前我国大气条件下, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度降低导致 $\cdot\text{HO}_x$ 自由基浓度的升高成为促使 O_3 浓度上升的重要原因^[31,33], 但外场观测获得的结论并不相同^[35].

尽管 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的生成机制不同, 但二者之间存在部分共同前体物, 如 NO_x 和VOCs, 这为 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 的协同控制提供了基础和依据. 目前已有部分关于 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 相关性分析的研究, 但针对全国范围长时间尺度下 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 , 以及 $\text{PM}_{2.5}$ 和大气总氧化剂 O_x ($\text{O}_x = \text{O}_3 + \text{NO}_2$) 的相关性研究仍较少. 本研究使用我国城市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 自动监测数据, 基于Spearman相关性分析等方法, 探讨了我国 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 以及 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_x 相关性的时空分布规律, 为 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 污染的协同控制提供科学支撑.

1 数据与分析方法

1.1 自动监测数据的获取

本研究使用的2015~2020年 $\text{PM}_{2.5}$ 和 NO_2 、 O_3 的监测数据均来自中国环境监测总站(China National Environmental Monitoring Center, CNEMC)自动监测网, 所有污染物数据的监测均遵循大气环境自动监测规范. 本研究使用的浓度均为日评价值, 其中 $\text{PM}_{2.5}$ 和 NO_2 为日均值, O_3 为日最大8 h滑动平均值(ozone maximum daily 8 hour average, MDA8 O_3).

1.2 数据的分析方法

分析 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 相关性时, 使用Spearman相关系数作为评价指标. 与其他研究使用的Pearson相关系数^[28,36~38]相比, Spearman相关系数的使用不受以下两个条件约束: (1) 两组数据均应满足正态分布, 或接近正态的单峰分布; (2) 两组数据均是连续的, 且可以用一个单调函数描述两组数据之间的关系. 当相关系数 $R > 0.4$ 或 $R < -0.4$ 时, 认为两组数据之间具有强正相关或强负相关关系; 当 $0.1 < R < 0.4$ 或 $-0.4 < R < -0.1$ 时两组数据

具有弱正或负相关关系; 如果 $-0.1 < R < 0.1$, 则认为两组数据之间不具有统计意义上的相关性. 正相关性越强, 表明 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 的浓度同向变化的趋势越强; 负相关性越强, 表明 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 浓度越倾向于反向变化.

1.3 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组分分析

由于CNEMC自动监测网缺少 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分的相关信息, 我们以北京大学城市大气定位观测站(Peking University atmosphere environment monitoring station, PKUERS)为代表, 分析 $\text{PM}_{2.5}$ 中化学组分与 O_3 的相关性. 关于PKUERS点位的详细介绍可参考文献^[24,39,40]. 使用自动采样器(2025i型, Thermo Fisher公司, 美国)在Teflon滤膜($\Phi = 47 \text{ mm}$, Whatman公司, 美国)上采集 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 每个样品的采样时长为23小时55分, 采样流量为 $16.7 \text{ L}/\text{min}$. 样品采集后立刻在 -20°C 条件下进行保存. 样品分析之前, 在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$, $35\% \pm 5\%$ 相对湿度下平衡24 h.

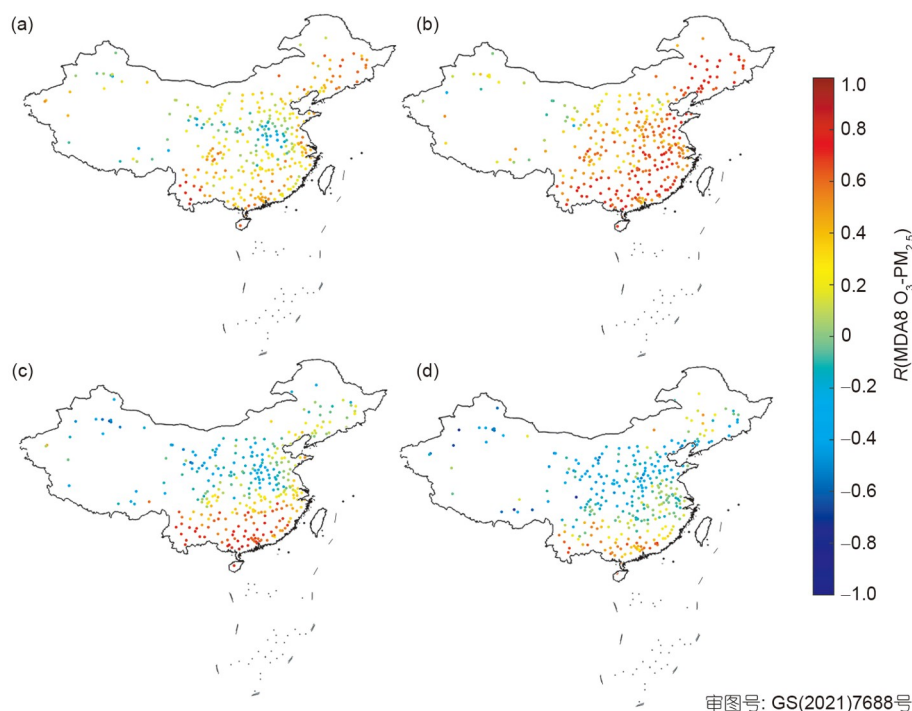
使用离子色谱(ICS 2500型、IC Integration型, Thermo Fisher公司, 美国)对 $\text{PM}_{2.5}$ 样品的水溶性离子组分(包括 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})进行分析^[41]. 剔除了不满足以下条件的 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分数据以进行数据质控: (1) 非沙尘天; (2) 周边无显著一次排放(如生物质燃烧、建筑施工等); (3) 阴离子与阳离子总电荷数之比介于0.8~1.2.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 大气浓度相关性的时空分布规律

本研究以2020年为例, 分析 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 浓度的相关性. 受新型冠状病毒肺炎疫情影响, 2020年相较于其他年份污染物排放量较低, 但这在一定程度上可以反映我国空气质量持续改善的情形. 我国大气 O_3 浓度的高值通常出现在夏秋季, 而 $\text{PM}_{2.5}$ 的高值出现在冬季, 不同年际之间具有相同的变化规律^[42,43]. 图1表示的是我国337个城市 $\text{PM}_{2.5}$ 与MDA8 O_3 在不同季节的相关性. 其中春季为3~5月, 夏季为6~8月, 秋季为9~11月, 冬季为1~2和12月.

如图1所示, 除夏季外, 其他季节 $\text{PM}_{2.5}$ 与MDA8 O_3 的相关系数在 40°N 以南区域呈现明显的“南高北低”的空间分布规律: 在 $30^\circ \sim 40^\circ\text{N}$ 的中纬度地区, 相关系数显著低于 20°N 左右的低纬度地区. 以冬季为例, 如图1(d)所示, 京津冀地区的 $\text{PM}_{2.5}$ 与MDA8 O_3 具有弱负相关关



审图号: GS(2021)7688号

图1 2020年春季(a)、夏季(b)、秋季(c)、冬季(d)的PM_{2.5}与MDA8 O₃相关系数的空间分布

Figure 1 The spatial distribution of the correlation coefficients between PM_{2.5} and MDA8 O₃ concentrations in spring (a), summer (b), autumn (c), and winter (d) in 2020

系($R < -0.2$), PM_{2.5}与O₃浓度具有反向变化的趋势; 珠江三角洲(以下简称珠三角)地区则呈现强正相关关系($R > 0.6$), 说明PM_{2.5}与O₃浓度的变化趋势相同. 这种空间分布规律与Chu等人^[28]报道的结果类似. 在时间分布上, 相关系数存在“夏高冬低”的规律, 且这种规律在40°N以南地区随着纬度的升高越来越显著. 这与孙金金等人^[37]和姚懿娟等人^[38]对北京、南京和广州的O₃与PM_{2.5}相关性分析结果类似.

相关系数形成“南高北低、夏高冬低”的时空分布规律与前体物排放、O₃生成机制、区域传输等密切相关^[14,44]. 相关机制的分析需要更多的观测参数和模型分析, 已经超出了本研究的分析范畴. 本研究主要从纬度和温度的影响分析这种时空分布规律. 在以珠三角为代表的低纬度地区和以京津冀为代表的中纬度地区, 夏季由于太阳天顶角较高, 因此具有较强的光照通量^[15,44-46], 较强的光照强度提高了O₃的光化学生成速率, 使O₃快速生成并累积. O₃浓度与温度具有非线性正相关性^[47-49], 通常认为, 温度对O₃生成主要存在以下两方面的影响: 一是提高了天然源VOCs的排放速率^[48]; 二是提高了O₃光化学生成反应的速率常数. 后者通常被认为是主要的影响因素^[50], 由此夏季的高温进一步

促进了O₃的累积. 目前, 关于O₃与PM_{2.5}在夏季具有较强的正相关性有两种可能的原因. 部分研究认为, O₃浓度的升高使大气氧化性增强, 促进了SO₂、NO₂转化为二次无机盐以及部分VOCs转化为二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)^[36,38,51]. 也有研究认为, O₃与PM_{2.5}具有VOCs、NO_x等共同的前体物, 夏季PM_{2.5}浓度较低导致气溶胶单次散射反照率较低^[52], 对光照强度的削弱有限; ·HO₂自由基的浓度未被显著降低, 在较强的光化学反应条件下, 这些前体物通过光化学反应同时促进O₃与PM_{2.5}中二次组分的生成, 导致二者具有较强的正相关关系^[28,53]. 因此, 在低纬度地区及中纬度地区的夏季, O₃与PM_{2.5}更容易出现浓度相同变化的趋势, 二者具有较好的正相关性. 对于中纬度地区的冬季而言, 由于供暖等一次排放的影响以及较稳定的大气条件, PM_{2.5}浓度较高且一次组分的占比相较于夏季有显著提高. 此外, 冬季太阳高度角较低, 较弱的光照强度降低了O₃的光化学生成. 因此, 在京津冀等地区的冬季, O₃与PM_{2.5}的浓度通常具有反向变化的趋势, 二者呈负相关关系.

综上所述, 低纬度地区和中纬度地区的夏季, 较强的光照强度和较高的温度有利于O₃快速生成并累积,

增强大气氧化性并促进颗粒物中二次组分的生成。同时较强的光照也有利于颗粒物中二次组分的光化学生成。二者共同导致了低纬度地区和中纬度地区夏季PM_{2.5}与O₃浓度具有较强的正相关性。而在中纬度地区的冬季,较弱的光照强度以及一次排放导致的PM_{2.5}浓度升高,使PM_{2.5}与O₃浓度通常呈反向变化的趋势。因此,PM_{2.5}与MDA8 O₃的相关系数在40°N以南地区具有“南高北低、夏高冬低”的时空分布规律。

2.2 PM_{2.5}与大气氧化性相关性的时空分布规律

二次组分是我国大气颗粒物的主要化学组分,说明我国大气具有强氧化性^[54-56]。其中,大气氧化能力(atmospheric oxidation capacity, AOC)可以用于表征大气氧化性;大气总氧化剂O_x(O_x=O₃+NO₂)的浓度被证明可以用于描述城市地区的AOC^[57]。图2为不同季节我国336个城市O_x与PM_{2.5}的相关系数。

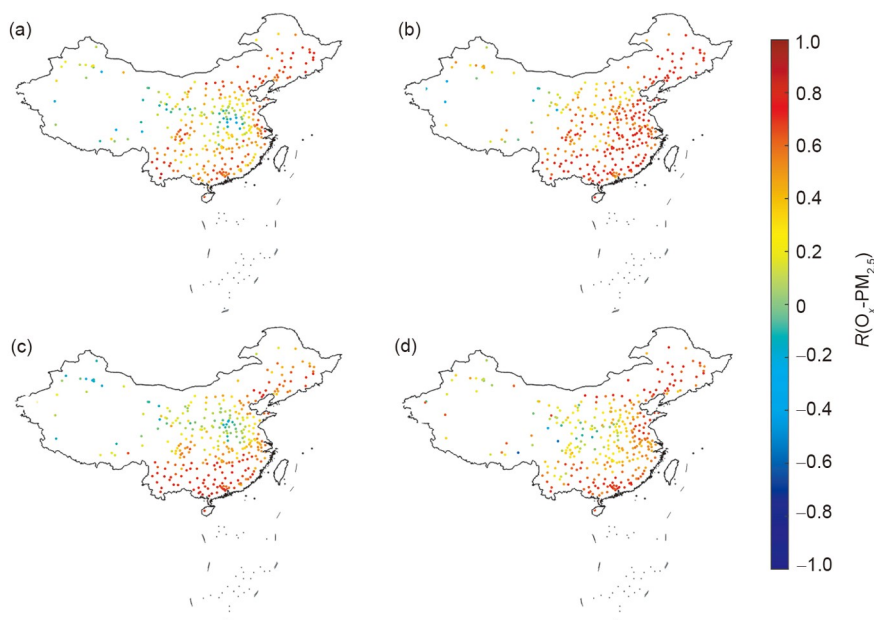
与MDA8 O₃相比, O_x与PM_{2.5}的关系在全国范围内明显有更强的正相关性: 其中长江三角洲地区的平均R(MDA8 O₃-PM_{2.5})=0.17, R(O_x-PM_{2.5})上升到0.42, 上升幅度最大; 珠三角地区的R(MDA8 O₃-PM_{2.5})=0.37, 而R(O_x-PM_{2.5})上升到0.44, 变化幅度最小。大气氧化性与PM_{2.5}的相关性在全国范围内整体较好, 说明由于大气氧化性的增强导致了PM_{2.5}中二次组分浓度的升高, 使

O_x与PM_{2.5}具有较好的正相关性。

PM_{2.5}和O_x的时空分布规律与MDA8 O₃类似。对于空间分布而言, 在40°N以南区域, 低纬度地区的相关系数高于中高纬度地区。对于时间分布, 在夏季全国几乎所有城市都表现出了强正相关性(R>0.6), 说明大气氧化性增强与PM_{2.5}浓度升高是同步的。在冬季, 大部分城市PM_{2.5}与O_x的相关系数在全年最小, 但对比图1(d), PM_{2.5}与O_x的相关系数在冬季远高于MDA8 O₃, 说明相比O₃, 冬季PM_{2.5}的浓度更倾向于与大气氧化性具有同步的变化趋势。这可能与冬季O_x中NO₂占比较高、PM_{2.5}中硝酸盐的浓度升高有关。

O_x与颗粒物中二次组分的生成密切相关。在北京等地的观测结果证明, PM_{2.5}中二次有机物的占比最高可以超过80%^[27,58,59]。实施O₃控制对降低大气氧化性及进一步降低PM_{2.5}浓度具有重要意义。而如图2(d)所示, 高纬度西北地区部分城市冬季O_x与PM_{2.5}浓度呈弱负相关(R~-0.2), 说明一次排放对当地冬季PM_{2.5}的贡献仍较高。

为了进一步厘清O₃及O_x对PM_{2.5}浓度的影响, 我们分析了MDA8 O₃及O_x与PM_{2.5}化学组分之间的相关性。根据已有研究, PM_{2.5}中的二次无机组分主要为SO₄²⁻、NO₃⁻以及NH₄⁺, 这3种离子统称为SNA(sulfate, nitrate, and ammonium)^[41,60]。定义S/P=SNA/PM_{2.5}, 量化SNA在



审图号: GS(2021)7688号

图2 2020年春季(a)、夏季(b)、秋季(c)、冬季(d)的PM_{2.5}与O_x相关系数的空间分布

Figure 2 The spatial distribution of correlation coefficients of O_x and PM_{2.5} in spring (a), summer (b), autumn (c), and winter (d) in 2020

PM_{2.5}中的占比,分析2020年不同季节S/P与MDA8 O₃及O_x的相关系数,结果总结在表1中。

如表1所示,除春季外,S/P与O_x的相关系数都强于MDA8 O₃;且在所有季节S/P与O_x都具有较强的正相关性($R>0.4$)。结合表1与图2,O_x与S/P的相关性强于O_x与PM_{2.5},说明大气氧化性的升高与PM_{2.5}中二次组分的生成具有较好的一致性。S/P与MDA8 O₃的相关性也呈“夏高冬低”的时间分布规律,S/P与MDA8 O₃在所有季节均具有正相关关系($R>0.1$)。上述结果表明,O₃浓度的升高有利于大气氧化性的升高,促进PM_{2.5}中二次组分的生成,使PM_{2.5}浓度升高;考虑到较强的光照强度,夏季MDA8 O₃与PM_{2.5}强正相关性($R=0.85$)可能受到大气氧化性的升高与颗粒物中二次组分的光化学反应生成两方面的影响。

2.3 我国重点城市区域PM_{2.5}与O₃双超标情况分析

为了确定我国PM_{2.5}与O₃出现双超标的空间分布情况,对每个城市出现双超标的天数进行了分析。对某区域各月份双超标天数的统计规则为:如果在同一个月内,该区域有至少一个站点出现了双超标,则该日记为双超标日,对一个月的双超标日进行加和得到该月的超标天数。考虑到我国颗粒物浓度不断降低的现状,PM_{2.5}的日均值分别以生态环境部《环境空气质量标

表1 2020年不同季节北京S/P与MDA8 O₃及O_x的相关系数

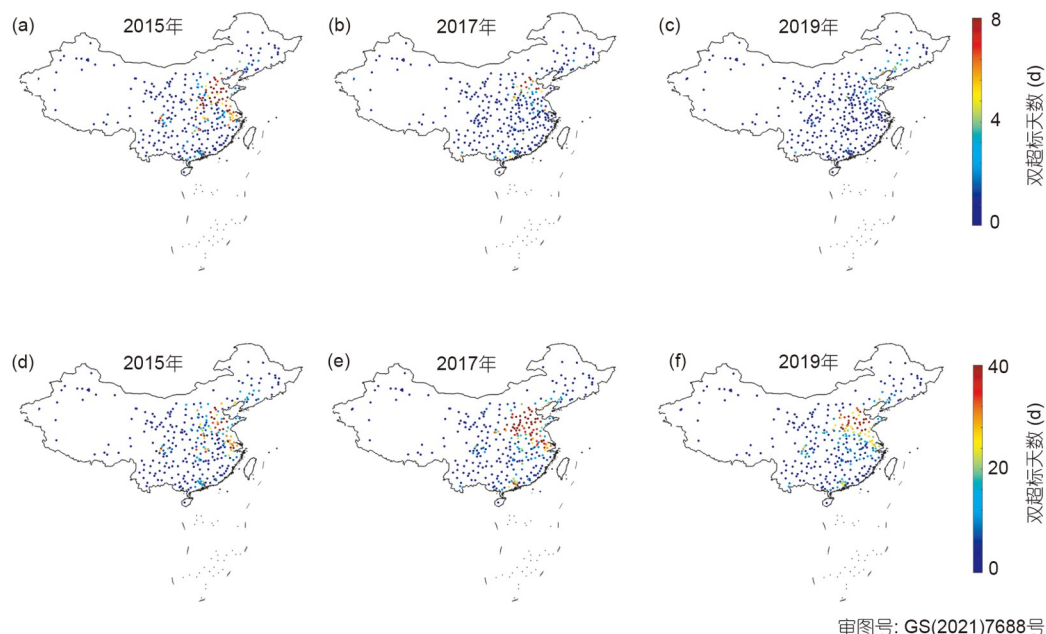
Table 1 The correlation coefficients of MDA8 O₃, O_x and S/P ratio in different seasons of 2020 in Beijing

季节	$R(\text{MDA8 O}_3\text{-S/P})$	$R(\text{O}_x\text{-S/P})$
春季	0.63	0.47
夏季	0.85	0.82
秋季	0.52	0.58
冬季	0.15	0.51

准》(GB3095-2012)中规定的75 μg/m³和世界卫生组织建议的35 μg/m³为标准,MDA8 O₃以《环境空气质量标准》中规定的160 μg/m³为标准。分别选择2015、2017、2020年进行分析,结果如图3所示。

对比图3(a)~(c)可以看出,随着颗粒物质量浓度的逐渐降低,我国PM_{2.5}与O₃双超标天数也显著降低。以北京为例,按照PM_{2.5}浓度为75 μg/m³的标准,2015年出现同时超标的天数为31 d,而2020年仅有2 d。但如果按照35 μg/m³的标准,我国PM_{2.5}与O₃双超标情况主要出现在中纬度的京津冀地区。即使在PM_{2.5}浓度较低的2020年,该区域也存在20 d以上的双超标情况。虽然珠三角地区PM_{2.5}平均浓度较低,但广州和深圳两个大城市在2020年也出现了15 d以上的双超标天。

为了区分PM_{2.5}与O₃双超标天在各月份中出现的频



审图号: GS(2021)7688号

图3 我国PM_{2.5}与O₃双超标天数的空间分布情况。(a)~(c) PM_{2.5}标准为75 μg/m³; (d)~(f) PM_{2.5}标准为35 μg/m³

Figure 3 The spatial distribution of the number of days with both PM_{2.5} and O₃ concentrations exceeding the air quality standards. The standard of PM_{2.5} is 75 μg/m³ in (a)~(c), and 35 μg/m³ in (d)~(f)

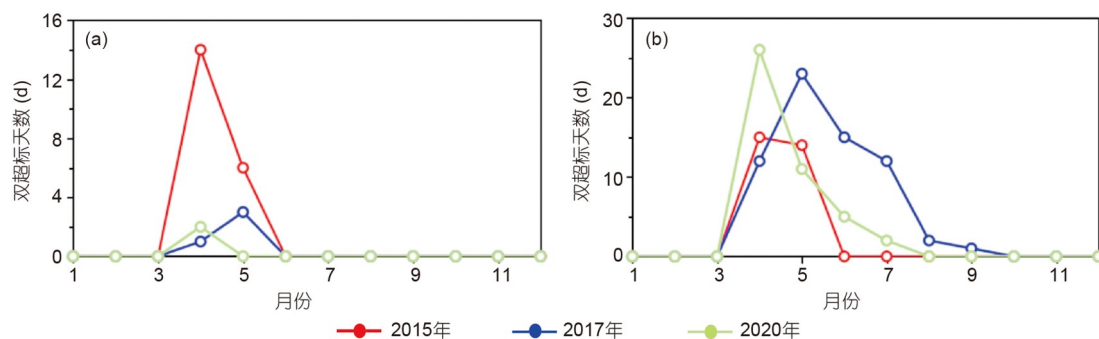


图4 京津冀地区2015、2017、2020年每月双超标天数。PM_{2.5}的标准分别为: (a) 75 µg/m³; (b) 35 µg/m³
Figure 4 The number of days with both PM_{2.5} and O₃ concentrations exceeding the air quality standards over the BTH area in 2015, 2017 and 2020. The standard of PM_{2.5} is 75 (a) and 35 µg/m³ (b)

次, 图4以京津冀地区为例, 分别按照PM_{2.5}的75 µg/m³以及35 µg/m³的标准, 给出了2015、2017、2020年各月份出现双超标的天数。可以发现, PM_{2.5}与O₃双超标情况主要出现在每年的4、5月。

对比图4(a)和(b), 以35 µg/m³为PM_{2.5}的标准, 京津冀地区的双超标态势仍不容乐观, 随着O₃浓度的逐年提高, 双超标天数由2015年的每月最高15 d, 增加到了2020年的每月最高26 d。因此, 随着O₃污染形势日益严峻, 在京津冀地区实施PM_{2.5}与O₃的协同控制十分关键。

结合图3和4, 得到我国PM_{2.5}与O₃双超标的时空分布规律如下: 双超标出现的高频地区是中纬度的京津冀地区; 而双超标的高频时间段为每年的4、5月。在该区域的春夏之交采取PM_{2.5}与O₃的协同控制, 对区域环境的改善至关重要。

在O₃超标(MDA8 O₃ ≥ 160 µg/m³)的情况下, 分析了不同PM_{2.5}浓度对PM_{2.5}与MDA8 O₃相关性的影响。将PM_{2.5}浓度分为PL1(PM_{2.5} ≤ 35 µg/m³)、PL2(35 µg/m³ < PM_{2.5} ≤ 50 µg/m³)和PL3(PM_{2.5} > 50 µg/m³)三级, 并分别分析了这3种情况下PM_{2.5}与O₃的相关性。以北京和徐州作为中纬度地区城市的代表, 分析了2015、2017、2020三年O₃超标期间PM_{2.5}不同浓度区间的相关系数R, 结果见表2。

如表2所示, 随着PM_{2.5}浓度升高, 相关系数降低。当PM_{2.5}浓度低于50 µg/m³时, O₃与PM_{2.5}的浓度在北京仍有较好的同步变化趋势(R~0.4); 徐州的同步变化趋势比北京弱(R<0.2)。但当PM_{2.5}浓度高于50 µg/m³时, 北京和徐州的相关系数均转为弱负相关(R~-0.2), 可能是由于随着PM_{2.5}浓度升高, O₃的生成被抑制, 导致PM_{2.5}与O₃浓度的变化趋势相反。本研究中PM_{2.5}临界浓度低于Chu等人^[28]和Li等人^[33]的模拟结果, 与Shao等

表2 北京和徐州O₃超标天不同PM_{2.5}浓度区间的相关系数^{a)}

Table 2 The correlation coefficients of different PM_{2.5} concentrations when O₃ concentrations exceeding the air quality standards in Beijing and Xuzhou^{a)}

PM _{2.5} 浓度区间	PL1	PL2	PL3
北京	0.47 (41)	0.36 (33)	-0.19 (92)
徐州	0.12 (22)	0.05 (50)	-0.16 (43)

a) 括号内代表数据点的个数

人^[61]基于观测数据进行建模得到的结果更为接近。有研究认为, PM_{2.5}对O₃浓度的影响存在一个阈值: 当PM_{2.5}浓度低于这一阈值时, 由于对光照强度的削弱有限, O₃通过光化学生成并累积, 大气氧化性增强, 促进了颗粒物中二次组分的生成, 使PM_{2.5}与O₃的浓度出现同步上升; 而当PM_{2.5}浓度高于这一阈值时, 光照强度的削弱和·HO_x自由基浓度的降低将抑制O₃生成, 大气中非均相反应消耗包括O₃在内的氧化剂, 颗粒物中的二次组分不断生成, 使PM_{2.5}与O₃浓度的变化趋势相反^[31,33]。但目前针对这一阈值对应的PM_{2.5}浓度仍未达成共识, 可能与季节、纬度、当地源排放等因素有关^[28,33,62]。

由于O₃生成与大气光化学反应有关, 而PM_{2.5}的生成途径较多。因此, 为了研究光化学反应强烈的白天和不存在光反应的夜间PM_{2.5}与O₃的相关性, 以经度相近的北京和徐州为例, 分析了表2中O₃超标天的白天(8:00~20:00)和夜间(20:00~次日8:00)PM_{2.5}与O₃的相关关系。

在白天, PM_{2.5}与O₃的浓度在两个城市均具有同步变化的趋势。与表2的结果类似, 相较于徐州(R=0.23)而言, 这种同步变化的趋势在北京(R=0.52)更强。在夜间

两个城市的相关系数均显著低于白天(北京 $R=0.21$, 徐州 $R=-0.05$), 证明白天的光化学反应促进了 O_3 以及 $PM_{2.5}$ 中二次组分的生成; 在夜间 O_3 的光化学生成减弱, NO 的滴定反应不断消耗 O_3 , 导致 O_3 与 $PM_{2.5}$ 浓度的变化趋势相反.

3 结论

本文通过分析MDA8 O_3 以及 O_x 与 $PM_{2.5}$ 浓度的Spearman相关系数, 量化了 O_3 与 $PM_{2.5}$ 之间的相关性. 我国MDA8 O_3 与 $PM_{2.5}$ 浓度的相关性在 $40^\circ N$ 以南地区呈现出“南高北低、夏高冬低”的时空分布规律: 较强的正相关出现在中纬度京津冀地区的夏季以及低纬度的珠三角地区, 其原因因为较强的光照强度导致 O_3 通过光化学生成并累积, O_3 浓度的升高导致大气氧化性增高, 促进了颗粒物中二次组分生成. 同时, 较强的光化学反应直接导致了颗粒物中二次组分的生成, 因此 $PM_{2.5}$ 与 O_3 浓度具有相同的变化趋势. 而在中纬度京津

冀地区的冬季, $PM_{2.5}$ 受一次排放的影响较夏季显著, 颗粒物中一次组分的占比上升; 同时 O_3 的光化学生成减弱, 因此二者呈现相反的变化趋势. 总体而言, O_x 与 $PM_{2.5}$ 相关性的时空分布规律同MDA8 O_3 类似, 但整体相关系数大于MDA8 O_3 , 说明我国较强的大气氧化性驱动 $PM_{2.5}$ 中二次组分的生成. O_3 是大气中一种重要的氧化剂, 因此控制 O_3 浓度有利于降低 $PM_{2.5}$ 中二次组分的占比, 进而降低 $PM_{2.5}$ 浓度.

本研究还按照《环境空气质量标准》中规定的和世界卫生组织推荐的 $PM_{2.5}$ 标准, 分别分析了全国337个站点 $PM_{2.5}$ 和 O_3 双超标事件的时空分布情况. 2015年以来, $PM_{2.5}$ 与 O_3 双超标天数大幅下降, 京津冀地区的4、5月出现 $PM_{2.5}$ 和 O_3 双超标事件的频率最高. 在 O_3 超标的情况下, $PM_{2.5}$ 和 O_3 浓度的相关性与 $PM_{2.5}$ 浓度有关: 当 $PM_{2.5}$ 浓度低于 $50 \mu g/m^3$ 时, 二者浓度具有相同的变化趋势, 随着 $PM_{2.5}$ 浓度的进一步提高, O_3 生成被抑制, $PM_{2.5}$ 与 O_3 浓度的变化趋势相反.

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)7688号.

参考文献

- Monks P S, Archibald A T, Colette A, et al. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15: 8889–8973
- Lim C C, Hayes R B, Ahn J, et al. Long-term exposure to ozone and cause-specific mortality risk in the United States. *Am J Respir Crit Care Med*, 2019, 200: 1022–1031
- Turner M C, Jerrett M, Pope III C A, et al. Long-term ozone exposure and mortality in a large prospective study. *Am J Respir Crit Care Med*, 2016, 193: 1134–1142
- Fleming Z L, Doherty R M, von Schneidemesser E, et al. Tropospheric ozone assessment report: Present-day ozone distribution and trends relevant to human health. *Elementa-Sci Anthropol*, 2018, 6: 12
- Hofzumahaus A, Rohrer F, Lu K, et al. Amplified trace gas removal in the troposphere. *Science*, 2009, 324: 1702–1704
- Lu K D, Hofzumahaus A, Holland F, et al. Missing OH source in a suburban environment near Beijing: Observed and modelled OH and HO_2 concentrations in summer 2006. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 1057–1080
- Lu K D, Rohrer F, Holland F, et al. Observation and modelling of OH and HO_2 concentrations in the Pearl River Delta 2006: A missing OH source in a VOC rich atmosphere. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 1541–1569
- Haagen-Smit A J. Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Ind Eng Chem*, 1952, 44: 1342–1346
- Kleffmann J. Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer. *ChemPhysChem*, 2007, 8: 1137–1144
- Mauzerall D L, Narita D, Akimoto H, et al. Seasonal characteristics of tropospheric ozone production and mixing ratios over East Asia: A global three-dimensional chemical transport model analysis. *J Geophys Res*, 2000, 105: 17895–17910
- Riedel T P, Wolfe G M, Danas K T, et al. An MCM modeling study of nitryl chloride ($CINO_2$) impacts on oxidation, ozone production and nitrogen oxide partitioning in polluted continental outflow. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 3789–3800
- Shao M, Lu S, Liu Y, et al. Volatile organic compounds measured in summer in Beijing and their role in ground-level ozone formation. *J Geophys Res*, 2009, 114: D00G06
- Wang T, Nie W, Gao J, et al. Air quality during the 2008 Beijing Olympics: Secondary pollutants and regional impact. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 7603–7615
- Wang T, Xue L, Brimblecombe P, et al. Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and

- effects. *Sci Total Environ*, 2017, 575: 1582–1596
- 15 Xue L, Wang T, Louie P K K, et al. Increasing external effects negate local efforts to control ozone air pollution: A case study of Hong Kong and implications for other Chinese cities. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 10769–10775
- 16 Jiang M Q, Lu K D, Su R, et al. Ozone formation and key VOCs in typical Chinese city clusters (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 1130–1141 [蒋美清, 陆克定, 苏榕, 等. 我国典型城市群O₃污染成因和关键VOCs活性解析. 科学通报, 2018, 63: 1130–1141]
- 17 Cooper O R, Parrish D D, Ziemke J, et al. Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation-based review. *Elementa-Sci Anthropol*, 2014, 2: 000029
- 18 Ghude S D, Lal D M, Beig G, et al. Rain-induced soil NO_x emission from India during the onset of the summer monsoon: A satellite perspective. *J Geophys Res*, 2010, 115: D16304
- 19 Li K, Liao H, Zhu J, et al. Implications of RCP emissions on future PM_{2.5} air quality and direct radiative forcing over China. *J Geophys Res-Atmos*, 2016, 121: 12985–13008
- 20 Li M, Wang T, Xie M, et al. Agricultural fire impacts on ozone photochemistry over the Yangtze River Delta region, East China. *J Geophys Res Atmos*, 2018, 123: 6605–6623
- 21 Lu X, Hong J, Zhang L, et al. Severe surface ozone pollution in China: A global perspective. *Environ Sci Technol Lett*, 2018, 5: 487–494
- 22 Zhang L, Liu L, Zhao Y, et al. Source attribution of particulate matter pollution over North China with the adjoint method. *Environ Res Lett*, 2015, 10: D84011
- 23 Zheng B, Tong D, Li M, et al. Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 14095–14111
- 24 Chen S, Wang H, Lu K, et al. The trend of surface ozone in Beijing from 2013 to 2019: Indications of the persisting strong atmospheric oxidation capacity. *Atmos Environ*, 2020, 242: 117801
- 25 Tang B Y, Xin J Y, Gao W K, et al. Characteristics of complex air pollution in typical cities of North China. *Atmos Ocean Sci Lett*, 2018, 11: 29–36
- 26 Zhao H, Zheng Y, Li C. Spatiotemporal distribution of PM_{2.5} and O₃ and their interaction during the summer and winter seasons in Beijing, China. *Sustainability*, 2018, 10: 4519
- 27 Wang Y H, Gao W K, Wang S, et al. Contrasting trends of PM_{2.5} and surface-ozone concentrations in China from 2013 to 2017. *Natl Sci Rev*, 2020, 7: 1331–1339
- 28 Chu B, Ma Q, Liu J, et al. Air pollutant correlations in China: Secondary air pollutant responses to NO_x and SO₂ control. *Environ Sci Technol Lett*, 2020, 7: 695–700
- 29 Li G, Bei N, Cao J, et al. Widespread and persistent ozone pollution in eastern China during the non-winter season of 2015: Observations and source attributions. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 2759–2774
- 30 Guan Y, Xiao Y, Wang F, et al. Health impacts attributable to ambient PM_{2.5} and ozone pollution in major Chinese cities at seasonal-level. *J Clean Prod*, 2021, 311: 127510
- 31 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
- 32 Ding A J, Fu C B, Yang X Q, et al. Ozone and fine particle in the western Yangtze River Delta: An overview of 1 yr data at the SORPES station. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 5813–5830
- 33 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
- 34 Yuan T, Remer L A, Bian H, et al. Aerosol indirect effect on tropospheric ozone via lightning. *J Geophys Res-Atmos*, 2012, 117: D18213
- 35 Tan Z, Hofzumahaus A, Lu K, et al. No evidence for a significant impact of heterogeneous chemistry on radical concentrations in the North China Plain in summer 2014. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 5973–5979
- 36 Zhu J, Chen L, Liao H, et al. Correlations between PM_{2.5} and ozone over China and associated underlying reasons. *Atmosphere*, 2019, 10: 352
- 37 Sun J J, Huang L, Gong K J, et al. Correlation between surface PM_{2.5} and ozone during 2014–2019 in Beijing and Nanjing (in Chinese). *J Nanjing Univ Inf Sci Technol (Nat Sci Ed)*, 2020, 12: 656–664 [孙金金, 黄琳, 龚康佳, 等. 2014~2019年北京和南京地区PM_{2.5}和臭氧质量浓度相关性研究. 南京信息工程大学学报(自然科学版), 2020, 12: 656–664]
- 38 Yao Y J, Wang M Y, Zeng C C, et al. Study on the pollution characteristics and interaction between PM_{2.5} and O₃ at different types of sites in Guangzhou (in Chinese). *China Environ Sci*, 2021, 41: 4495–4506 [姚懿娟, 王美圆, 曾春玲, 等. 广州不同站点类型PM_{2.5}与O₃污染特征及相互作用研究. 中国环境科学, 2021, 41: 4495–4506]
- 39 Tang R, Wu Z, Li X, et al. Primary and secondary organic aerosols in summer 2016 in Beijing. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 4055–4068
- 40 Wang H, Lu K, Chen X, et al. High N₂O₅ concentrations observed in urban Beijing: Implications of a large nitrate formation pathway. *Environ Sci Technol Lett*, 2017, 4: 416–420
- 41 Liu Y C, Wu Z J, Tan T Y, et al. Estimation of the PM_{2.5} effective hygroscopic parameter and water content based on particle chemical

- composition: Methodology and case study. *Sci China Earth Sci*, 2016, 59: 1683–1691
- 42 Sebald L, Treffeisen R, Reimer E, et al. Spectral analysis of air pollutants. Part 2: Ozone time series. *Atmos Environ*, 2000, 34: 3503–3509
- 43 Li H L, Wang Y J, Huang L, et al. Analysis of synergistic growth effects between ozone and secondary aerosol in typical cities in China (in Chinese). *Acta Sci Circumst*, 2020, 40: 4368–4379 [李红丽, 王杨君, 黄凌, 等. 中国典型城市臭氧与二次气溶胶的协同增长作用分析. *环境科学学报*, 2020, 40: 4368–4379]
- 44 Tao W, Yee J T, Xue L, et al. Observations of nitryl chloride and modeling its source and effect on ozone in the planetary boundary layer of southern China. *J Geophys Res-Atmos*, 2016, 121: 2476–2489
- 45 Lu K D, Zhang Y H, Su H, et al. Regional ozone pollution and key controlling factors of photochemical ozone production in Pearl River Delta during summer time. *Sci China Chem*, 2010, 53: 651–663
- 46 Zhang Y H, Hu M, Zhong L J, et al. Regional integrated experiments on air quality over Pearl River Delta 2004 (PRIDE-PRD2004): Overview. *Atmos Environ*, 2008, 42: 6157–6173
- 47 Pusede S E, Gentner D R, Wooldridge P J, et al. On the temperature dependence of organic reactivity, nitrogen oxides, ozone production, and the impact of emission controls in San Joaquin Valley, California. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 3373–3395
- 48 Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmos Environ*, 1999, 33: 1821–1845
- 49 Chen X, Huang F X, Xia X Q, et al. Analysis of tropospheric ozone long-term changing trends and affecting factors over northern China (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2659–2666 [陈希, 黄富祥, 夏学齐, 等. 华北地区对流层臭氧长期变化趋势及影响因子分析. *科学通报*, 2015, 60: 2659–2666]
- 50 Rubin J I, Kean A J, Harley R A, et al. Temperature dependence of volatile organic compound evaporative emissions from motor vehicles. *J Geophys Res-Atmos*, 2006, 111: D03305
- 51 Li L, Chen C H, Huang C, et al. Process analysis of regional ozone formation over the Yangtze River Delta, China using the community multi-scale air quality modeling system. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 10971–10987
- 52 Bian J, Pan L L, Paulik L, et al. *In situ* water vapor and ozone measurements in Lhasa and Kunming during the Asian summer monsoon. *Geophys Res Lett*, 2012, 39: L19808
- 53 Wang D, Zhou B, Fu Q, et al. Intense secondary aerosol formation due to strong atmospheric photochemical reactions in summer: Observations at a rural site in eastern Yangtze River Delta of China. *Sci Total Environ*, 2016, 571: 1454–1466
- 54 Tie X, Geng F, Guenther A, et al. Megacity impacts on regional ozone formation: Observations and WRF-Chem modeling for the MIRAGE-Shanghai field campaign. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 5655–5669
- 55 Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China. *Nature*, 2014, 514: 218–222
- 56 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
- 57 Tan Z, Lu K, Jiang M, et al. Daytime atmospheric oxidation capacity in four Chinese megacities during the photochemically polluted season: A case study based on box model simulation. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 3493–3513
- 58 Jia M, Zhao T, Cheng X, et al. Inverse relations of $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 in air compound pollution between cold and hot seasons over an urban area of East China. *Atmosphere*, 2017, 8: 59
- 59 Su J, Zhao P, Ding J, et al. Insights into measurements of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ and their gaseous precursors in Beijing. *J Environ Sci*, 2021, 102: 123–137
- 60 Liang Z, Zhao X, Chen J, et al. Seasonal characteristics of chemical compositions and sources identification of $\text{PM}_{2.5}$ in Zhuhai, China. *Environ Geochem Health*, 2019, 41: 715–728
- 61 Shao M, Wang W, Yuan B, et al. Quantifying the role of $\text{PM}_{2.5}$ dropping in variations of ground-level ozone: Inter-comparison between Beijing and Los Angeles. *Sci Total Environ*, 2021, 788: 147712
- 62 Yu J H, Zhang M G, Han X, et al. Numerical simulation and endogenous and exogenous source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ over Jiangsu Province in 2017 (in Chinese). *Environ Monit Forewarn*, 2021, 13: 14–18 [余进海, 张美根, 韩宵, 等. 2017年江苏省 $\text{PM}_{2.5}$ 数值模拟及内外源解析. *环境监控与预警*, 2021, 13: 14–18]

Summary for “我国城市大气PM_{2.5}与O₃浓度相关性的时空特征分析”

The temporal and spatial distribution of the correlation between PM_{2.5} and O₃ contractions in the urban atmosphere of China

Yanting Qiu¹, Zhijun Wu^{1*}, Dongjie Shang¹, Zirui Zhang¹, Nan Xu¹, Taomou Zong¹, Gang Zhao¹, Lizi Tang¹, Song Guo¹, Shuai Wang², Xu Dao², Xiaofei Wang², Guigang Tang^{2*} & Min Hu¹

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 authors, E-mail: zhijunwu@pku.edu.cn; tanggg@cncmc.cn

The mass concentrations of fine particles (PM_{2.5}) have decreased significantly in China in recent years, while surface ozone pollution shows an opposite trend. To better understand the combined PM_{2.5} and O₃ pollution in China's urban atmosphere, the Spearman correlation between PM_{2.5} mass concentration and daily maximum 8-hour average ozone concentration (MDA8 O₃) was analyzed in this study, as well as the correlation between the concentrations of PM_{2.5} and O_x (O_x=O₃+NO₂). Since 2015, the number of days when both O₃ and PM_{2.5} concentrations exceed the national ambient air quality standards has decreased significantly with the decrease in PM_{2.5} concentrations. The pollution combined O₃ and PM_{2.5} usually occurs in April and May in the Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) area. It is worth noting that the correlations between PM_{2.5} and MDA8 O₃ concentrations depend on regions and seasons on south of 40°N in China. A stronger positive correlation between the concentrations of PM_{2.5} and MDA8 O₃ in the Pearl River Delta (PRD) area was obtained throughout the year ($R>0.6$). In the BTH area, this type of relationship occurs only in summer ($R\sim 0.5$) whereas in winter, a weak negative correlation between PM_{2.5} and MDA8 O₃ concentrations was observed ($R<-0.2$). This may be due to a higher primary contribution of PM_{2.5} and a low concentration of O₃ due to low photochemical production compared to summer in wintertime. For the case of O₃ concentration exceeds national ambient air quality standards in Beijing and Xuzhou, MDA8 O₃ and PM_{2.5} concentrations correlate positively when $PM_{2.5} \leq 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In contrast, when $PM_{2.5} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a weak negative correlation was observed ($R\sim -0.1$), suggesting that high concentrations of particulate matter may inhibit O₃ formation on days when is polluted. However, the mechanism of such phenomenon remains confusing due to the complex relationship between the production of O₃ and PM_{2.5}. Meanwhile, PM_{2.5} and MDA8 O₃ concentrations show a stronger positive correlation during daytime when O₃ concentration exceeds the national ambient air quality standards, which is due to the strong photochemical formation of O₃ as well as secondary aerosols. Furthermore, the positive correlation coefficients between O_x and PM_{2.5} are significantly higher than those between PM_{2.5} and MDA8 O₃ in most cities. This result is consistent with the predominant contribution of secondary aerosol to PM_{2.5} mass concentrations, both in wintertime and in summertime, after the stringent control of primary source emissions. In addition, the chemical concentration of water-soluble inorganic composition in PM_{2.5} samples collected in urban Beijing was analyzed in this work using ion chromatography in 2020. Comparing the correlation coefficients between PM_{2.5} and MDA8 O₃ concentrations, there are stronger positive correlations in the concentrations between MDA8 O₃ and the ratio between PM_{2.5} mass concentration and secondary inorganic aerosols (SNA= sulfate + nitrate + ammonium). This result may be due to the fact that a high concentration of O₃ can promote the formation of secondary aerosols.

fine particles, ozone, atmospheric pollution, correlation analysis

doi: [10.1360/TB-2021-0765](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0765)