

珠三角城市近地面臭氧污染分布特征及变化趋势*

汪 宇¹ 彭钰雯^{2,3} 陈多宏^{1*} 叶斯琪¹ 周亦凌¹ 翟宇虹¹ 赵 燕¹

(1.广东省环境监测中心,国家环境保护区域空气质量监测重点实验室,

广东省环境保护大气二次污染研究重点实验室,广东 广州 510308;

2.山东大学海洋学院,山东 威海 264209;3.暨南大学环境与气候研究院,广东 广州 511436)

摘要 利用2013—2017年珠三角城市空气质量监测站的大气常规污染物逐时监测数据,探究珠三角区域臭氧(O_3)污染年际变化、季节变化、日变化特征。结果表明,珠三角 O_3 浓度秋季高冬春低,在一年之内呈现2月、5月、9—11月从低到高3个峰值;在一天之内呈现昼高夜低的单峰结构,峰值大多出现在午后15:00时。珠三角中部城市超标天数较多,沿海城市超标天数较少,大部分城市每年 O_3 超标天数逐渐增多。 O_3 月变化和日变化与 NO_2 呈现负相关。总体而言, NO_2 平均浓度越高的城市, O_3 昼夜爬升值越高。

关键词 珠三角 臭氧污染 时空分布 变化趋势

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2019.09.019

Distribution and trends of ground level O_3 pollution in the Pearl River Delta cities WANG Yu¹, PENG Yurwen^{2,3}, CHEN Duohong¹, YE Siqu¹, ZHOU Yiling¹, ZHAI Yuhong¹, ZHAO Yan¹. (1. Guangdong Environmental Monitoring Center, State Environmental Key Laboratory of Regional Air Quality Monitoring, Guangdong Environmental Protection Key Laboratory of Secondary Air Pollution Research, Guangzhou Guangdong 510308; 2. Marine College, Shandong University, Weihai Shandong 264209; 3. Institute for Environmental and Climate Research, Jinan University, Guangzhou Guangdong 511436)

Abstract: The continuous observation O_3 concentration in monitoring stations of the Pearl River Delta from 2013 to 2017 were used to study the annual, seasonal and diurnal distribution. The results showed that O_3 concentration of the Pearl River Delta is high in autumn and low in winter and spring, with three peaks in February, May and September to November from low to high, which made autumn the heaviest polluted season. Diurnal variations of O_3 concentration indicated high concentration during the day and low concentration at night, showing a single peak at 15:00. There were more O_3 polluted days in central cities of Pearl River Delta, while less polluted days in the coastal cities. The number of annual polluted days increased in most cities. Monthly and diurnal O_3 changes were inversely related to NO_2 . In general, cities with higher NO_2 concentration had a larger daily variation range of O_3 .

Keywords: Pearl River Delta; O_3 pollution; time and space distribution; trends

近10年来,珠三角近地面环境空气中二氧化硫(SO_2)、细颗粒物($PM_{2.5}$)、可吸入颗粒物(PM_{10})、氮氧化物(NO_x)等污染物年均浓度波动下降,臭氧(O_3)年均浓度波动上升。2017年珠三角近地面观测到的 O_3 平均浓度与2006年相比上升了21%,以 O_3 污染为代表的光化学污染日趋严重, O_3 已经成为制约珠三角空气质量全面达标的关键因素。

王雪梅等^[1]利用1999年广州3个监测点的近地面 O_3 浓度观测数据分析了 O_3 浓度变化,发现晴天 O_3 平均浓度大于多云天和阴雨天,由于冬季晴天占比最高, O_3 的季节平均浓度或小时最大浓度从高

到低依次均为冬季、秋季、夏季和春季,远郊区测点平均浓度高于市监测中心站。沈劲等^[2]利用2014—2016年广东近地面 O_3 观测数据分析,发现珠三角 O_3 浓度高于周边地区, O_3 最大8h浓度夏秋季节较高,冬春季节较低;有明显的跨省输送特征。

在污染物排放源没有显著变化的情况下,气象因素很大程度上影响了 O_3 浓度的变化^[3]。研究表明,太阳辐射强度较强时温度升高,较强的紫外线辐射提供了充足的光解原动力,空气中的氧化剂更活泼,此时 O_3 浓度增大的趋势更明显^[4]。当相对湿度较低时,有较大的概率出现较高的 O_3 浓度^[5]。风场

第一作者:汪 宇,男,1991年生,硕士,工程师,主要从事空气质量监测与预报研究。*通讯作者。

*广东省科技发展专项基金资助项目(No.2017B020216007);国家重点研发计划项目(No.2017YFC0212806)。

对污染物的输送具有重要的影响,不同的风向决定了污染物输送的方向,而风速大小则能反映污染物的输送效率或污染物的清除效率。小风使得前体物聚集,易达到高浓度,有利于本地光化学反应,而大风能起到清除污染物的作用, O_3 浓度下降。安俊琳等^[6]的研究表明,北京 O_3 浓度受气象因素影响存在季节变化,在夏季与温度相关性较高,主要受局地光化学反应控制,在冬季与风速相关性较高。潘月云等^[7]对一次珠三角近地面 O_3 污染事件分析,发现高压、均压场、大范围盛行下沉气流以及地面风速小的静稳天气是 O_3 污染过程持续或加重的主要天气背景。珠三角地区属于亚热带海洋季风气候,冬季盛行东北风,夏季盛行东南风,容易受副热带高压控制,有利于 O_3 等二次污染物的生成和区域传输^[8]。嵇萍等^[9]研究发现,夏季台风登陆前,珠三角地区晴热少云的气候条件有利于 O_3 光化学反应,同时台风外围下沉气流会将高空 O_3 输送至地面。

目前,大多数对珠三角 O_3 污染的研究都集中在短时间尺度内。本研究利用2013—2017年连续5年珠三角城市各监测站的 O_3 数据,分析珠三角城市 O_3 污染分布特征和演变趋势,为 O_3 污染防治、污染预报等提供参考。

1 数据与方法

选取珠三角9个城市作为研究对象,包括广州、佛山、东莞、惠州、江门、深圳、肇庆、中山、珠海。数据来源于广东省空气质量监测管理与发布系统(<http://113.108.142.147:20031/GDPublish/publish.aspx>),该系统在珠三角9个城市的国控空气自动监测子站一共有52个。采用赛默飞世尔TE49I型 O_3 监测仪对 O_3 进行监测,其原理为紫外光吸收法,监测量程0~50 mg/m³,最低检出限0.5 μg/m³。观测期间,严格执行《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统安装验收技术规范》(HJ 193—2013)和《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654—2013)等标准规定的质量保证和质量控制程序。每两天进行一次零跨校准,每两周进行一次精度检查,以保证数据准确可靠。选择南岭空气质量背景站(112°53′56″E, 24°41′56″N)作为珠三角背景点,与珠三角各城市进行比较分析。该站点海拔1 690 m,位于南岭自然保护区,周围为林地,南面直线距离广州中心城区约180 km。

• 1104 •

2 结果分析与讨论

2.1 O_3 浓度特征

依据《环境空气质量标准》(GB 3095—2012),计算了9个城市每日最大 O_3 的8 h滑动平均值(O_3 -8 h)的第90百分位数作为年评价浓度。2013年,珠三角 O_3 -8 h年评价质量浓度为155 μg/m³,2014年上升至156 μg/m³,2015年下降至145 μg/m³,2016年上升至151 μg/m³,2017年持续上升至165 μg/m³,创历史新高,并超过GB 3095—2012二级标准(160 μg/m³)。在2017年珠三角区域内仅惠州、深圳、肇庆3个城市达到GB 3095—2012二级标准,江门同比上升幅度最大(19.1%),其次是中山(18.3%)和珠海(11.1%)。

如图1所示,珠三角的大多数城市 O_3 月均浓度在2月、5月有两个小高峰,在9—11月达到一年中的峰值。珠海10月 O_3 平均质量浓度(79 μg/m³)为城市峰值中最高,广州3月 O_3 平均质量浓度(27 μg/m³)为城市月均值中最低。在冬季的12月、1月和2月,惠州、深圳、珠海的 O_3 平均浓度显著高于其他城市。春季的3—5月,珠三角区域 O_3 浓度大体持续升高。在夏季的6月时,珠三角南部城市(江门、深圳、中山、珠海)的 O_3 平均浓度显著低于珠三角北部城市(东莞、佛山、广州、惠州、肇庆),这可能与珠三角地区夏季盛行西南方向的南海季风这一气候特征有关。6—9月,珠三角区域 O_3 平均质量浓度持续升高,并在秋季达到峰值后在11月回落至47 μg/m³左右,12月与11月持平。

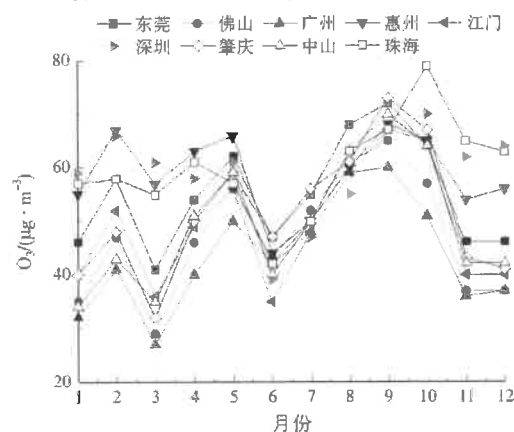


图1 2013—2017年珠三角各城市 O_3 月平均质量浓度
Fig.1 Monthly average O_3 concentration of cities in Pearl River Delta from 2013 to 2017

从日变化来看,珠三角每日 O_3 质量浓度变化呈现白天高、夜间低的特征,在下午15:00左右达到一天的峰值。每日峰值从2013年的97 μg/m³,上升到2014年的99 μg/m³,2015年略下降至91

$\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2016 年上升至 $94 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2017 年持续升高至 $105 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。2013—2017 年, 每日峰值波动上升, 主要是日间光化学反应增强导致的。从日变化来看, 2017 年夜间浓度与其他年份相差不大, 日间 12:00—15:00 时段上升明显。如图 2 所示, 对珠三角 9 个城市及南岭背景站的 O_3 浓度小时值(各时刻 5 年的平均值)进行分析, 发现珠三角 9 个城市平均 O_3 浓度日变化规律为早上 8:00 开始升高, 在午后达到峰值后回落, 夜间 O_3 浓度较低。其中, 东莞 O_3 小时质量浓度峰值 $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 为珠三角 9 个城市中最高。峰值最低的是珠海和深圳, 为 $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。除了中山在 16:00 达到峰值之外, 其他 8 个城市均在 15:00 达到一天内的 O_3 浓度峰值。总体而言, 午后峰值越低的的城市, 夜间浓度反而越高, 但城市间差异不大。南岭背景站 2015 年的臭氧浓度日变化曲线与城市站有很大差异, 夜间没有下降, 日间也没有峰值, 全天 O_3 质量浓度稳定在 $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右。由于前体物 NO_2 浓度较低, 背景站 O_3 主要来源不是近地面人为源排放前体物的光化学反应, 其日变化特征主要与气象条件相关, 白天上升气流为主, 扩散条件好, 浓度降低, 夜间下沉气流为主, 受对流层顶部和平流层富含 O_3 气团补充, 浓度升高。从各季节来看, 秋季珠三角 O_3 平均浓度日变化曲线的峰值最高, 各季节夜间浓度相差不大。 O_3 浓度峰值出现的时间大多在午后 15:00, 但是夏季会提前至 14:00, 冬季会推迟至 16:00。

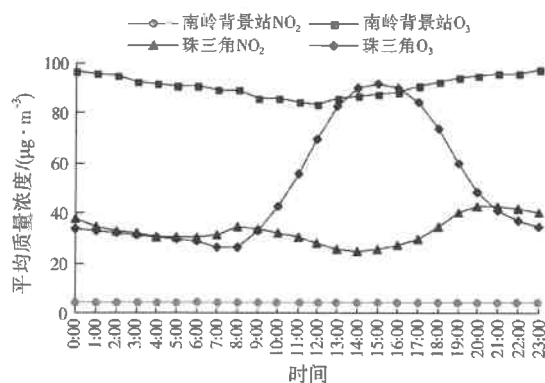


图2 珠三角及南岭背景站 O_3 、 NO_2 日变化曲线
Fig.2 Diurnal O_3 and NO_2 concentration of Pearl River Delta and Nanling background station

2.2 O_3 污染特征

按照 GB 3095—2012、《环境空气质量评价技术规范(试行)》(HJ 663—2013)和《环境空气质量指数(AQI)技术规范(试行)》(HJ 633—2012)的相关规定, 统计 2013—2017 年一共 1 826 d, 珠三角各城市每日 O_3 -8 h 所处的空气质量级别。各城市分别有

0~8 d 数据无效。如图 3 所示, 在各城市的数据有效天当中, 东莞 O_3 -8 h 超标天数最多, 合计达到 267 d, 占全部有效天的 14.6%, 其次为佛山、江门和中山。深圳、惠州和珠海的超标天数明显少于其他城市, 其中深圳超标天数最少, 5 年来仅 48 d 超标, 占全部有效天的 2.6%。各城市 O_3 -8 h 超标天主要为轻度污染, 中度和重度污染合计占超标天数的比例为 6.3%(深圳)~24.0%(江门), 江门、东莞、广州、中山的超标天数当中, 中度和重度污染占比高于其他城市。深圳、惠州和珠海未发生重度污染。

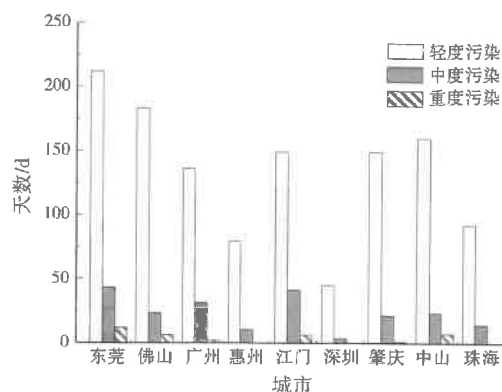


图3 2013—2017 年珠三角各城市 O_3 -8 h 不同污染等级的天数

Fig.3 Days of different polluted level of O_3 -8 h of cities in Pearl River Delta from 2013 to 2017

比较各城市每年 O_3 -8 h 的超标天数(见图 4), 可以发现佛山、广州、惠州、江门、肇庆、中山等城市 2015 年超标天数最少, 之后连续两年超标天数显著增加, 尤其是江门、佛山、中山 2017 年超标天数增幅明显高于前几年。东莞 2014 年超标天数明显多于其他年份, 其余年份超标天数差异不大。深圳和珠海自 2014 年起超标天数大体逐渐增多。由此可见, 珠三角 O_3 -8 h 超标最严重的区域已从东莞等地向佛山、江门、中山等城市转移, 可能与东莞产业结构由高耗能的劳动密集型产业向先进制造业转型有

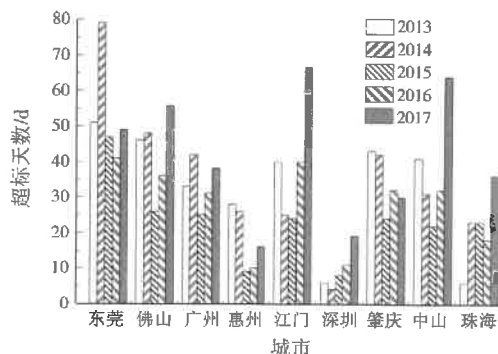


图4 珠三角各城市每年 O_3 -8 h 超标天数
Fig.4 O_3 -8 h polluted days of cities in Pearl River Delta in each year

关,沿海空气质量较好的深圳、惠州、珠海等城市 O_3 -8 h 超标问题也日益严峻。

2.3 O_3 与 NO_2 的关系

有研究表明广州冬季处于挥发性有机物 (VOCs) 控制区^[10]。李泽琨^[11]使用数值模型进行敏感性测试研究发现,夏季和秋季珠三角地区整体为 VOCs 控制区,降低 NO_x 的排放反而导致 O_3 平均浓度升高。珠三角地区 O_3 浓度的时空变化规律符合这种 VOCs 控制区的特征。

图 1 中珠三角 2013—2017 年 5 年平均 O_3 浓度月变化中,2 月出现一个小高峰。因为 2 月受到春节假期的影响,珠三角城区车流量大幅减少, NO_x 排放量都大幅下降,造成 2 月 NO_2 浓度明显低于 1 月和 3 月 (见图 5)。这种特征与梁永贤等^[12]用 CMAQ 模型在深圳的模拟研究结果较为一致,通过机动车限行有效降低深圳市 NO_2 等污染物的浓度,但是会对 O_3 质量浓度造成小于 $10 \mu g/m^3$ 的提高。2 月珠三角城市的 O_3 升高,是否是因为春节期间 NO_2 浓度下降造成的,还需要进一步研究论证。

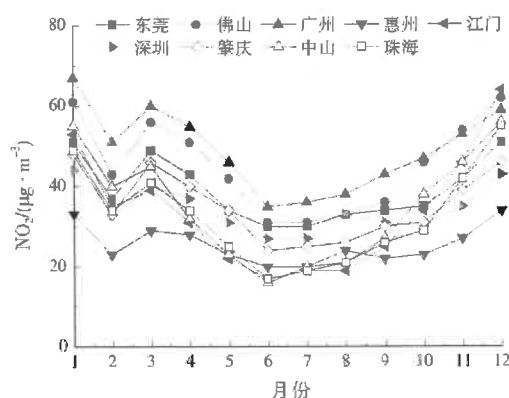


图 5 2013—2017 年珠三角月均 NO_2 质量浓度变化
Fig.5 Monthly average NO_2 concentration of cities in Pearl River Delta from 2013 to 2017

基于珠三角各城市 2013—2017 年的小时值数据,得到各城市 O_3 日变化曲线,图 6 展示了各城市 O_3 日变化曲线的最低值、爬升值 (最高值与最低值之差) 和平均值以及各城市的 NO 和 NO_2 小时浓度的平均值。从 O_3 平均浓度空间分布特征来看,珠三角 9 城 O_3 平均浓度差异不大,最低为广州 ($41 \mu g/m^3$),最高为惠州 ($59 \mu g/m^3$),说明珠三角 O_3 污染呈现区域性。 O_3 前体物 NO 和 NO_2 平均浓度较高的为广州和佛山,其 O_3 平均值相对低于其他城市,而 NO 和 NO_2 平均浓度较低的惠州,其 O_3 平均值则相对高于其他城市。

如图 2 所示,城市 O_3 与 NO_2 浓度的日变化呈现

类似负相关的关系,当 NO_2 浓度上升时 O_3 浓度下降,当 O_3 达到峰值时往往是 NO_2 浓度最低的时候。如不考虑反应气象条件差异,理论上 NO_2 浓度越高的城市,白天 O_3 生成光化学反应越强,午后 O_3 最高值就越高, NO 浓度越高的城市,夜间滴定消耗作用越强,夜间 O_3 最低值越低。广州和佛山的 NO 和 NO_2 平均浓度高于其他城市,白天 O_3 光化学生成作用与夜间滴定消耗作用都强于其他城市,由于夜间消耗较多,造成其夜间 O_3 浓度最低值低于其他城市,而白天生成较多,因此 O_3 昼夜爬升值较高。东莞 NO_2 浓度略低于广州和佛山,说明其白天 O_3 光化学生成作用也比较活跃,而 NO 浓度则与其他城市持平,其夜间 O_3 浓度最低值在珠三角 9 城居中,说明夜间滴定消耗作用不强,由于夜间消耗作用相对不强,而白天生成作用较强,造成东莞 O_3 昼夜爬升值以及白天 O_3 最高值相对较高。惠州 NO 和 NO_2 平均浓度明显低于江门、中山、肇庆等城市,白天光化学生成作用强度低,其夜间滴定消耗作用最弱,由于白天生成少,同时夜间消耗也少,惠州 O_3 昼夜爬升值略低于江门、中山、肇庆等城市。尽管珠海和深圳的 NO 和 NO_2 浓度高于惠州,但是珠海、深圳 O_3 爬升值却低于惠州,这是因为除 NO_x 浓度外,气象条件和 VOCs 前体物等其他因素也会影响 O_3 日变化特征,初步猜测由于珠海和深圳作为海滨城市,昼夜气象条件受到海陆风等局地小气候影响,造成 O_3 昼夜变化特征与其他城市有所差异。

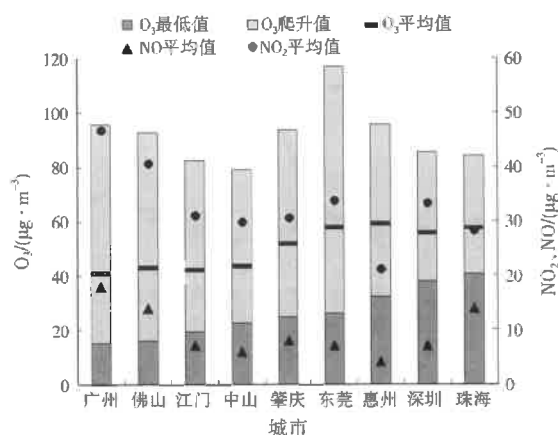


图 6 珠三角各城市 O_3 爬升值与 NO 、 NO_2 质量浓度
Fig.6 Diurnal range of O_3 and daily mean NO and NO_2 concentrations of cities in Pearl River Delta

3 结论与建议

2013—2017 年,珠三角 9 个城市的 O_3 浓度波动上升并在 2017 年达到了 5 年内的峰值。在一年中,

O₃浓度在2月、5月有两个小高峰,在9—11月的秋季达到一年的峰值。在夏季会出现珠三角南部城市的O₃浓度显著低于北部城市的现象,这可能与珠三角地区夏季盛行西南方向的南海季风这一气候特征有关。在一天中,O₃浓度变化呈现白天高、夜间低的特征,在下午15:00左右达到一天的峰值。2013—2017年,每日峰值波动上升,主要是日间光化学反应增强导致的。O₃浓度峰值出现的时间大多在午后15:00,夏季会提前至14:00,冬季会推迟至16:00。

珠三角中部的东莞、江门、佛山、中山等城市O₃-8 h超标天数多于其他城市,且O₃-8 h超标最严重的区域逐渐从东莞等地向江门、中山等城市转移。沿海的深圳、惠州、珠海O₃-8 h超标天数较少,但超标天数呈现增长趋势。

在NO₂浓度较高的珠三角城区O₃浓度出现夜间低值,在NO₂浓度较低的南岭背景站则没有明显的O₃浓度昼夜变化。总体而言,NO₂平均浓度更高的城市,O₃浓度昼夜差也越大,不同城市的污染特征存在差异,需要进一步对O₃各类前体物进行综合的观测研究。

参考文献:

- [1] 王雪梅,韩志伟,雷孝恩.广州地区臭氧浓度变化规律研究[J].中山大学学报(自然科学版),2003,42(4):106-109.
 - [2] 沈劲,黄晓波,汪宇,等.广东省臭氧污染特征及其来源解析研究[J].环境科学学报,2017,37(12):4449-4457.
 - [3] 奇奕轩.北京北郊夏季臭氧及其前体物污染特征及影响因素研究[D].北京:中国环境科学研究院,2017.
 - [4] JO W K, PARK J H. Characteristics of roadside air pollution in Korean metropolitan city (Daegu) over last 5 to 6 years: temporal variations, standard exceedances, and dependence on meteorological conditions[J]. Chemosphere, 2005, 59(11): 1557-1573.
 - [5] 刘建,吴兑,范绍佳,等.前体物与气象因子对珠江三角洲臭氧污染的影响[J].中国环境科学,2017,37(3):813-820.
 - [6] 安俊琳,王跃思,孙扬.气象因素对北京臭氧的影响[J].生态环境学报,2009,18(3):944-951.
 - [7] 潘月云,陈多宏,叶斯琪,等.2015年9月珠江三角洲一次区域大气污染过程特征分析[J].环境科学与技术,2017,40(1):188-192.
 - [8] CHAN C K, YAO X H. Air pollution in mega cities in China[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(1): 1-42.
 - [9] 嵇萍,汪宇,陈多宏,等.台风登陆前珠三角地区近地面O₃浓度升高的原因初探[J].环境污染与防治,2018,40(3):296-300.
 - [10] 王宇骏,黄新雨,裴成磊,等.广州市近地面臭氧时空变化及其生成对前体物的敏感性初步分析[J].安全与环境工程,2016,23(3):83-88.
 - [11] 李泽琨.珠江三角洲地区臭氧及其前体物非线性响应特征及控制对策研究[D].广州:华南理工大学,2015.
 - [12] 梁永贤,尹魁浩,胡泳涛,等.深圳市机动车限行对臭氧浓度影响分析[J].环境科学与技术,2013,36(1):197-201.
- 编辑:胡翠娟 (收稿日期:2018-11-12)
- +++++
- (上接第1102页)
- [13] 陈同斌,黄启飞,高定,等.中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J].环境科学学报,2003,23(5).
 - [14] 郭广慧,陈同斌,杨军,等.中国城市污泥重金属区域分布特征及变化趋势[J].环境科学学报,2014,34(10).
 - [15] 汤克勇.环境中的铬与铬的生理意义[J].皮革科学与工程,1996,6(3):41-45.
 - [16] DENYS S, CABOCHE J, TACK K, et al. In vivo validation of the unified BARGE method to assess the bioaccessibility of arsenic, antimony, cadmium, and lead in soils[J]. Environment Science & Technology, 2011, 45(18): 7888-7895.
 - [17] CHRISTINE G, SYLVAIN T, MICHEL A. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(6): 451-467.
 - [18] 任福民,汝宜红,许兆义,等.北京市生活垃圾重金属元素调查及污染特性分析[J].北方交通大学学报,2001,25(4).
 - [19] SÖRME L, LAGERKVIST R. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm[J]. Science of the Total Environment, 2002, 298(1): 131-145.
 - [20] 刘俊华,王文华,彭安,等.北京市二个主要工业区汞污染及其来源的初步研究[J].环境科学学报,1998,18(3):331-336.
 - [21] 程晓如,刘畅,龚兵,等.活性污泥法对城市污水中重金属的去除率研究[J].中国农村水利水电,2005(10):87-89.
 - [22] 李霞,李凤亭,张冰如.生物吸附法去除水中重金属离子[J].工业水处理,2004,24(3):1-5.
 - [23] WALTER I, MARTÍNEZ F, CALA V. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses[J]. Environmental Pollution, 2006, 139(3): 507-514.
 - [24] WEI Y J, LIU Y S. Effects of sewage sludge compost application on crops and cropland in a 3-year field study[J]. Chemosphere, 2005, 59(9): 1257-1265.
 - [25] CHENG H F, XU W P, LIU J L, et al. Application of composted sewage sludge (CSS) as a soil amendment for turfgrass growth[J]. Ecological Engineering, 2007, 29(1): 96-104.
 - [26] 李琼,华璐,徐兴华,等.城市污泥农用的环境效应及控制标准的发展现状[J].中国生态农业学报,2011,19(2):468-476.
 - [27] 涂剑成,赵庆良,杨倩倩.东北地区城市污水处理厂污泥中重金属的形态分布及其潜在生态风险评价[J].环境科学学报,2012,32(3):689-695.
 - [28] 中国科学院土壤背景值协作组.北京、南京地区土壤中若干元素的自然背景值[J].土壤学报,1979,16(4):319-328.
 - [29] 陈同斌,郑袁明,陈煌,等.北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J].环境科学,2004,25(1):117-122.
- 编辑:黄苇 (收稿日期:2019-01-11)