

卞国建,康娟,瞿群,等. 珠三角城市地区秋季 PM_{2.5} 污染事件的主要驱动因子[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2023, 38(1):99-104. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2023.01.013

BIAN G J, KANG J, QU Q, et al. Driving Factor and Implication for PM_{2.5} Pollution Episodes During Autumn in Urban Areas of the Pearl River Delta Region[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2023, 38(1): 99-104. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2023.01.013

珠三角城市地区秋季 PM_{2.5} 污染事件的主要驱动因子

卞国建¹,康娟¹,瞿群²,刘祚屹^{1*}

(1. 生态环境部华南环境科学研究所,广东广州 510655;2. 中环广源环境工程技术有限公司广东分公司,广东广州 510000)

摘要:在同步观测广州市秋季 PM_{2.5} 主要化学成分、相关污染气体和气象因子的基础上,分析了 PM_{2.5} 污染事件的主要成因.结果显示:秋季观测期间 PM_{2.5} 质量浓度均值为 (47±23) μg·m⁻³,黑碳(BC),NH₄⁺,NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 质量浓度均值分别为 (4.2±2.6), (3.5±2.8), (4.0±6.5) 和 (10.5±3.5) μg·m⁻³.PM_{2.5} 污染事件期间,PM_{2.5},BC,NH₄⁺,NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 质量浓度均值分别是非污染事件期间浓度的2.1,2.1,3.4,6.7 和 1.7 倍.NO₃⁻ 爆发性增长是 PM_{2.5} 污染事件主要驱动因素之一.夜间污染事件主要与 N₂O₅ 的水解有关,昼间污染事件主要与云过程有关.

关键词: 化学组分;O₃;N₂O₅;水解;云过程

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2023)01-0099-06

Driving Factor and Implication for PM_{2.5} Pollution Episodes During Autumn in Urban Areas of the Pearl River Delta Region

BIAN Guojian¹, KANG Juan¹, QU Qun², LIU Zuoyi¹

(1. South China Institute of Environment Sciences, Ministry of Ecological Environment, Guangzhou 510655, China;

2. Guangdong Branch, Zhonghuan Guangyuan Environmental Engineering Technology Co., Ltd., Guangzhou 510000, China)

Abstract: To investigate the key factor of PM_{2.5} pollution episodes, the dominant chemical components in PM_{2.5}, trace gases and meteorological factors were simultaneously measured at high time resolution in urban Guangzhou. The results show that the average concentration of PM_{2.5} during the autumn observation period is (47±23) μg·m⁻³, and the average concentrations of black carbon (BC), NH₄⁺, NO₃⁻ and SO₄²⁻ are (4.2±2.6), (3.5±2.8), (4.0±6.5) and (10.5±3.5) μg·m⁻³, respectively. During PM_{2.5} pollution events, the average concentrations of PM_{2.5}, BC, NH₄⁺, NO₃⁻ and SO₄²⁻ were 2.1, 2.1, 3.4, 6.7 and 1.7 times the concentrations during non-pollution events, respectively. The explosive growth of NO₃⁻ is one of the main driving factors of PM_{2.5} pollution events. The pollution events at night are mainly related to the hydrolysis of N₂O₅, and the pollution events during the day are mainly related to cloud processes.

Keywords: chemical components; ozone; N₂O₅; hydrolysis; cloud process

收稿日期:2020-07-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41775155; 41475119; 41603119)

*通信作者, E-mail: liuzuoyi@scies.org

可入肺颗粒物($PM_{2.5}$)是指空气动力学直径小于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒物.大量研究表明, $PM_{2.5}$ 可影响人体健康、环境空气质量、能见度和气候变化^[1-3].自2012年底我国颁布《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)以来,全国各地逐渐开展了 $PM_{2.5}$ 例行监测.特别是2013年9月国务院颁布实施的《大气污染防治行动计划》,明确要求到2017年京津冀、长三角和珠三角地区 $PM_{2.5}$ 年均值浓度要比2012年分别下降25%、20%和15%.2016年珠三角地区 $PM_{2.5}$ 年均值浓度下降程度不仅提前满足了《大气污染防治行动计划》的要求,且 $PM_{2.5}$ 年均值($32\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)还满足《环境空气质量标准》(GB 3095—2012).尽管珠三角地区已经采取一系列控制措施,但是2017年和2018年该区域 $PM_{2.5}$ 年均值并未呈现继续下降的趋势,给该地区 $PM_{2.5}$ 持续稳定达标带来较大的不确定性.已有的研究表明,该地区秋冬季 $PM_{2.5}$ 浓度普遍高于春夏季,因此,弄清秋冬季 $PM_{2.5}$ 污染成因对进一步提出有效的控制措施具有重要意义^[4].

关于珠三角地区 $PM_{2.5}$ 的研究较为丰富,涉及 $PM_{2.5}$ 的污染特征、来源解析和健康风险等多个方面,为进一步制定切实可行的控制措施提供了重要的科学依据^[5-11].珠三角地区主要城市广州、深圳、珠海和香港等城市的 $PM_{2.5}$ 观测研究表明,水溶性无机盐和碳组分是 $PM_{2.5}$ 中的主要化学成分,二者占 $PM_{2.5}$ 质量浓度基本相当,约为40%左右^[4].近年来珠三角地区 $PM_{2.5}$ 污染过程多数发生在秋冬季且持续较短,基本是由水溶性无机盐(尤其是硝酸盐)浓度快速增加引起的^[12].挥发性有机物(VOCs)和氮氧化物(NO_x)是 $PM_{2.5}$ 和 O_3 的共同前体污染物,同时 O_3 还可进一步参与氧化反应促进 $PM_{2.5}$ 的生成^[13].鉴于 $PM_{2.5}$ 和 O_3 交替成为我国东部沿海城市首要大气污染物,长三角和珠三角地区对大气氧化性的观测研究表明:大气氧化性的增强可以促进 O_3 污染,同时也促进 NO_3 自由基生成,进而增加 N_2O_5 生成概率,最终影响 $PM_{2.5}$ ^[14-16].上述研究对进一步理解 $PM_{2.5}$ 和 O_3 内在联系具有重要的指导意义.然而,对于大多数研究机构来讲,很难具备直接观测氧化自由基的能力,为此本研究拟尝试利用常规大气化学成分观测资料来探讨 O_3 污染对 $PM_{2.5}$ 污染事件的影响.为了探讨 O_3 污染是否能显著地影响 $PM_{2.5}$ 的污染过程,本研究选取 O_3 污染较为严重的秋季,在广州城区同步开展 $PM_{2.5}$ 化学成分和 O_3 等污染气体的同步在线观测,探讨秋季广州城区 $PM_{2.5}$ 污染过程是否与 O_3 污染存在关联,以期为珠三角地区 $PM_{2.5}$ 持续改善提供参考依据.

1 实验与方法

1.1 采样点位和时间

本研究采样地点位于生态环境部华南环境科学研究所西区综合楼楼顶大气观测研究站($23^{\circ}07'N$, $113^{\circ}21'E$),距离地面约50 m.该观测研究站周边5 km范围内无明显工业源,仅受到道路交通源的影响,观测资料能较好地代表典型城市大气环境.本研究观测从2015年10月15日至11月6日,合计23 d^[17].

1.2 在线 $PM_{2.5}$ 、水溶性离子和污染气体

$PM_{2.5}$ 由振荡天平法颗粒物监测仪(TEOM, Rp Co., Ltd., USA)进行在线测量.水溶性离子(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_2^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 和 F^-)和污染气体(包括 SO_2 、 NH_3 和 HNO_3)由在线离子色谱(IGAC, Model S-611, Machine Shop, Fortelice International Co., Ltd., Taiwan, China)进行测量.此外, NO_2 和 O_3 分别由在线氮氧化物(42i)和臭氧分析仪(49i)进行测量.上述污染物浓度观测的时间分辨率均为1 h^[17].

1.3 在线黑碳和气象因子及大气混合层高度观测

利用黑碳仪(AE-31, Magee Co., Ltd., USA)对黑碳(BC)进行测量,该仪器安装 $PM_{2.5}$ 切割头,采样流量为 $5\ \text{l}\cdot\text{min}^{-1}$,时间分辨率为5 min.地面气象因子温度(Temp)、相对湿度(RH)和风速(WS)采用维萨拉6参数自动气象站((Vaisala Company, Helsinki, Finland, model MAWS201)进行观测,观测的时间分辨率为10 min.气溶胶垂直后向散射强度利用云高仪(Vaisala Corp., Helsinki, Finland; Model CL-31)进行观测,观测的时间分辨率30 s.基于云高仪自带CL31-MH软件(version 1.5)对气溶胶垂直后向散射强度进行反演获得大气混合层高度.

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 污染特征及污染事件识别

秋季观测期间 PM_{2.5} 小时浓度均值为 $(47 \pm 23) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 中 PM_{2.5} 日均值浓度标准 $(75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ 的 63%. 与广州城区相同点位的历史同期监测资料相比, 2015 年秋季 PM_{2.5} 浓度与 2014 年秋季相当 $(48 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$, 但是显著小于 2009 年秋季 $89 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[7,18]. 上述结果表明, 广州 PM_{2.5} 污染得到有效控制, 但使其持续改善依然存在困难.

图 1 为秋季观测期间 PM_{2.5} 及其主要化学成分小时浓度变化趋势. 由图 1 可知: PM_{2.5} 中主要化学成分 BC, NH₄⁺, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 与 PM_{2.5} 小时浓度变化趋势基本一致. 观测期间 PM_{2.5} 中主要化学成分 BC, NH₄⁺, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度均值分别为 (4.2 ± 2.6) , (3.5 ± 2.8) , (4.0 ± 6.5) 和 $(10.5 \pm 3.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 观测期间 PM_{2.5} 日均值仅 10 月 15 日超过 $75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其他时间段均满足日均值标准. 为了便于研究 PM_{2.5} 污染成因, 本研究将 PM_{2.5} 小时浓度连续 6 h 以上超过 $75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 定义为一次污染事件. 基于上述约束条件, 可将 10 月 15 日 0:00—12:00 (污染事件 1)、10 月 15 日 20:00—10 月 16 日 7:00 (污染事件 2) 和 10 月 28 日 10:00—18:00 (污染事件 3) 定义为污染事件. 3 次污染事件期间, PM_{2.5}, BC, NH₄⁺, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度均值分别为 (94.5 ± 21.6) , (8.8 ± 2.2) , (11.6 ± 3.6) , (24.5 ± 11.7) 和 $(17.9 \pm 2.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别是观测期间非污染事件期间浓度的 2.1, 2.1, 3.4, 6.7 和 1.7 倍. 由此可见, 广州秋季 NO₃⁻ 污染过程是 PM_{2.5} 污染事件重要的驱动因素之一.

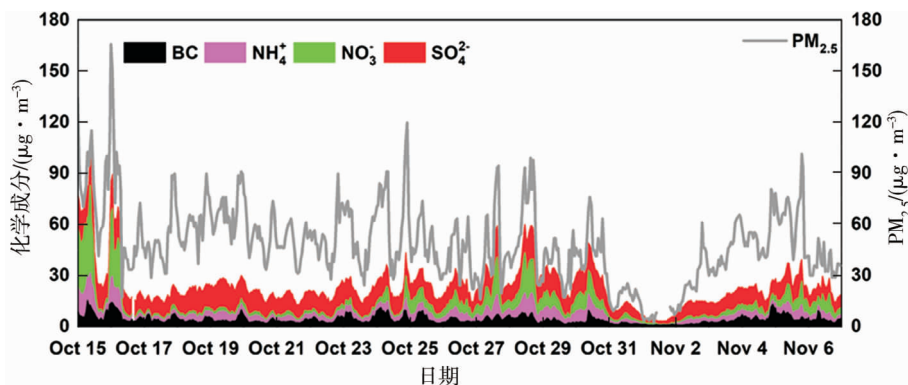


图 1 秋季观测期间 PM_{2.5} 及其主要化学成分逐时变化趋势

2.2 PM_{2.5} 污染事件期间前体污染气体浓度特征

通常情况下, NO₃⁻ 的来源主要是 N₂O₅ 的水解 (夜间)、HNO₃ 和 NH₃ 反应 (昼间), 其中 N₂O₅ 主要是来自 NO₂ 和 O₃ 这 2 种前体物的化学反应^[19-20]. 为了进一步探讨 NO₃⁻ 的生成机制, 本研究收集了与上述机制相关的前体气体污染物 (HNO₃, NO₂, O₃ 和 NH₃). 污染事件期间上述污染气体和 NO₃⁻ 小时浓度变化趋势见图 2. 由图 2 可知: 10 月 15 日和 10 月 16 日夜间污染事件期间, NO₃⁻ 小时浓度在快速增长之前, NO₂ 小时浓度均保持在较高的水平, 表明 NO₃⁻ 中 N 元素主要来自 NO₂. 由于缺乏 10 月 14 日的相关数据, 无法完整地解读污染事件 1 (10 月 15 日 0:00—12:00) 的发展过程, 因此本研究优先解读污染事件 2 (10 月 15 日 20:00—16 日 7:00) 的发展过程. 10 月 15 日 23:00 之前, NO₃⁻ 基本保持在 $5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下, 23:00 突然上升至 $15.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 并在 10 月 16 日 1:00 达到 $40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 随后呈现下降趋势, 并在 16 日 8:00 再次降到 $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下. 污染事件 2 发生之前, O₃ 小时浓度峰值浓度出现在 15 日 13:00, 随后逐渐下降, 并在 19:00 降低到 $10 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 与此同时 NO₂ 小时浓度谷值 (14:00) 却逐渐上升, 从 15:00 约 $40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 逐渐上升, 并在 23:00 上升到 $180 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其主要原因是光化学反应生成的 O₃ 逐渐被机动车排放的 NO 消耗生成 NO₂. 当到了夜晚阳光消失时, NO₂ 和 O₃ 可反应生成 NO₃⁻ 自由基, NO₃⁻ 自由基与 NO₂ 进一步生成 N₂O₅. 当夜间环境湿度上升时, N₂O₅ 溶解在液相水中进而水解成 NO₃⁻. 此外, 该污染过程期间 NO₂ 与 NO₃⁻ 日变化趋势类似, 主要

是与大气混合层高度日变化有关(见图3).进一步结合图4可知,污染事件1和污染事件2期间(夜间)环境相对湿度(RH)均较高($>70\%$),表明夜间较高的环境湿度有利于 N_2O_5 水解,促进 NO_3^- 的生成.

值得注意的是,污染事件2持续的时间仅8 h,16日7:00后突然消失,主要原因是环境相对湿度RH突然从70%下降到50%以下,较低的环境相对湿度不利于 NH_4NO_3 以气溶胶形式存在.通常情况下, NH_4NO_3 风化相对湿度大约为55%^[13].由此,也可以解释10月15日污染事件1持续时间较长的原因,即10月15日环境相对湿度直到10:00才下降到55%以下.随着阳光越来越强烈,环境温度越来越高,环境相对湿度越来越低,导致 NH_4NO_3 逐渐风化和挥发.

按照传统理论来讲,污染事件3发生在昼间, NO_3^- 升高应该与 NH_3 和 HNO_3 均相化学反应有关.然而,从图2可知,在 NO_3^- 小时浓度升高期间, NH_3 和 HNO_3 气体小时浓度却同步升高而不是下降,表明 NH_3 和 HNO_3 均相化学反应并非导致28日 NO_3^- 浓度上升的主要因素.值得注意的是,28日昼间环境湿度基本保持在50%~60%之间,与15日和16日昼间环境相对湿度基本保持在40%以下不同,较高的环境相对湿度也有利于 NO_3^- 以气溶胶形式存在.该污染事件期间昼间 NO_3^- 升高的原因可能与云过程(“气溶胶—云—气溶胶”)有关.大气颗粒物尤其二次无机盐吸湿性强容易成云,同时也以液相形态存储在云中.当昼间太阳辐射较强时,可能将云蒸干,使得 NO_3^- 从液相变回颗粒相,同时较强的太阳辐射也意味着垂直湍流较强,有机会将高空颗粒相 NO_3^- 垂直输送至近地面,进而导致地面 NO_3^- 和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度增加^[13].

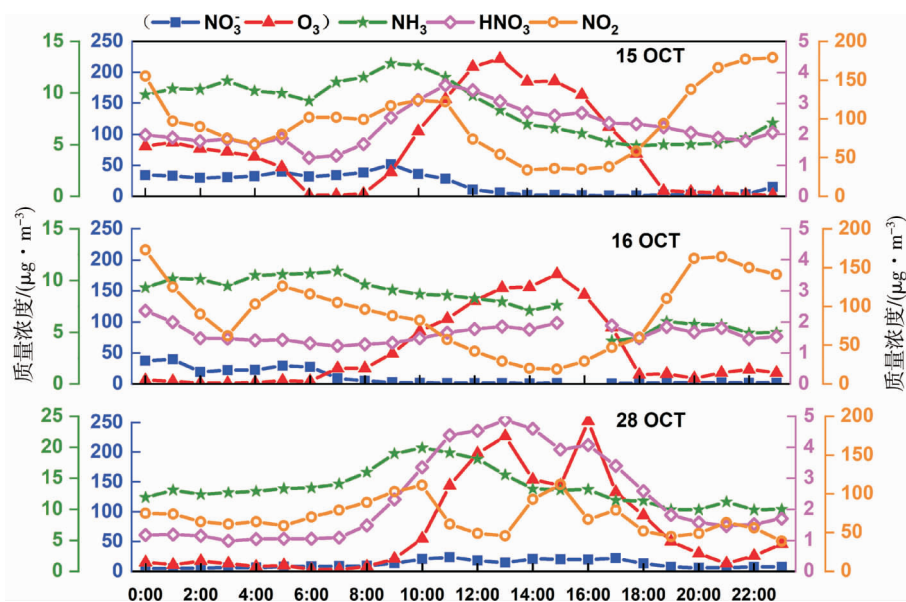


图2 污染事件期间 NO_3^- 及其主要前体气体小时浓度变化

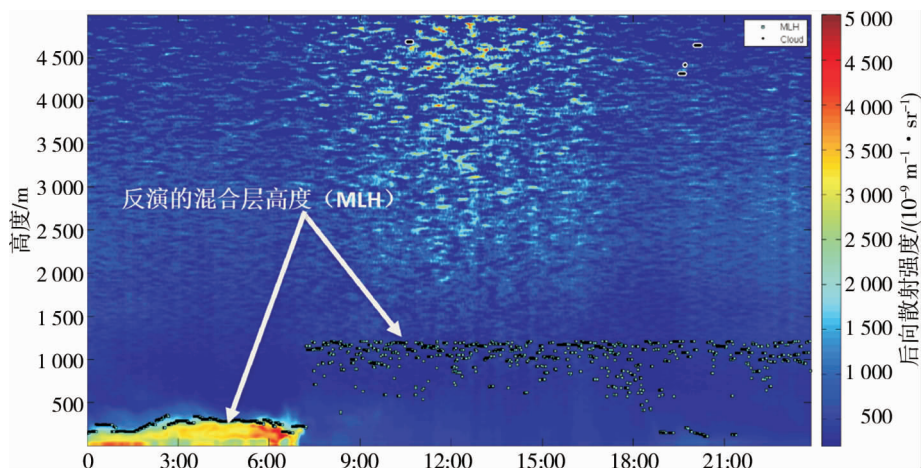


图3 10月16日混合层高度日变化特征

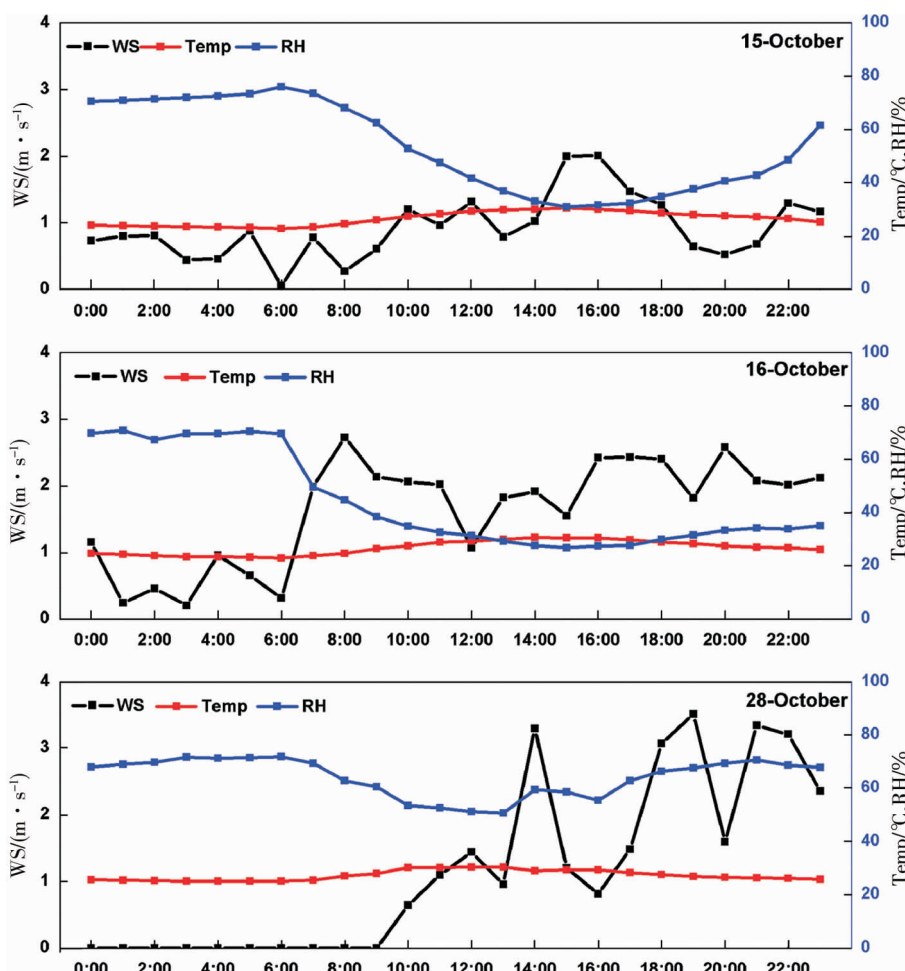


图 4 污染事件期间风速和温湿度小时值变化

2.3 PM_{2.5}污染事件的启示

近 10 年来,珠三角采取强有力的大气污染防治措施,PM_{2.5}及其主要化学成分尤其是 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 均显著下降^[7].然而,广州 PM_{2.5}已经持续 3 a 达标,但是均是略微低于 35 μg·m⁻³,且 PM_{2.5}年均值浓度持续保持在 30~35 μg·m⁻³,进一步降低的难度较大.PM_{2.5}年均值浓度较高的主要原因是秋冬季经常出现 PM_{2.5}污染事件.从已有的 PM_{2.5}源解析研究结果来看,该地区 PM_{2.5}主要来自二次无机气溶胶、燃煤源、船舶源、机动车源以及扬尘等^[7].无论如何,二次无机气溶胶(主要是 NH₄NO₃ 和 (NH₄)₂SO₄)是 PM_{2.5}最主要的来源,因此进一步控制 SO₂,NO_x 和 NH₃ 等前体物可有效改善 PM_{2.5}污染.

虽然本研究发现夜间 NO₃⁻ 爆发性增长主导了 PM_{2.5}的污染事件 1 和污染事件 2,且 NO₃⁻ 是最为重要的无机气溶胶的主要成分,但是昼间生成的 O₃ 和机动车排放的 NO_x 叠加较高的环境湿度易导致夜间 NO₃⁻ 爆发性增长.值得注意的是,O₃ 主要来自 VOCs 和 NO_x 光化学反应,还参与了 NO₃⁻ 的生成.因此,进一步控制城市 NO_x 排放不仅可以减少 O₃ 污染,还可以进一步改善 PM_{2.5}污染.

3 结论

- 1) 珠三角典型城市秋季观测期间 PM_{2.5}的污染事件主要是由于 NO₃⁻ 的爆发性增长引起的,NO₃⁻ 的浓度增加幅度显著高于其他化学成分.
- 2) N₂O₅ 的水解是夜间 NO₃⁻ 爆发性增长的主要影响因素,昼间 NO₃⁻ 突然升高则主要与云过程有关.
- 3) 降低秋季 O₃ 和 NO_x 污染水平,可降低因 N₂O₅ 的水解引起的 NO₃⁻ 爆发性增长的概率,进而降低 PM_{2.5}污染事件发生的概率.

参考文献:

- [1] BELL M L, DOMINICI F, EBISU K, et al. Spatial and temporal variation in PM_{2.5} chemical composition in the United States for health effects studies[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2007, 115(7): 989–995.
- [2] PUI D Y, CHEN S C, ZUO Z. PM_{2.5} in China: Measurements, sources, visibility and health effects, and mitigation[J]. *Particology*, 2014, 2:1–26.
- [3] WANG L, ZHOU X, MA Y, et al. Carbonaceous aerosols over China—review of observations, emissions, and climate forcing [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 23(2): 1671–1680.
- [4] TAO J, ZHANG L, CAO J, et al. A review of current knowledge concerning PM_{2.5} chemical composition, aerosol optical properties and their relationships across China[J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2017, 17(15): 9485–9518.
- [5] CUI H, CHEN W, DAI W, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in Guangzhou combining observation data analysis and chemical transport model simulation[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 116: 262–271.
- [6] LAI S, ZHAO Y, DING A, et al. Characterization of PM_{2.5} and the major chemical components during a 1-year campaign in rural Guangzhou, Southern China[J]. *Atmospheric Research*, 2016, 167: 208–215.
- [7] TAO J, ZHANG L, CAO J, et al. Source apportionment of PM_{2.5} at urban and suburban areas of the Pearl River Delta region, south China—With emphasis on ship emissions[J]. *Science of The Total Environment*, 2017, 574: 1559–1570.
- [8] WANG X, BI X, SHENG G, et al. Chemical composition and sources of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Guangzhou, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 119(1/3): 425–439.
- [9] 陈多宏, 何俊杰, 张国华, 等. 不同天气类型广东大气超级站细粒子污染特征初步研究[J]. *地球化学*, 2014, 43(3): 217–223.
- [10] 符小晴, 彭晓武, 王钰钰, 等. 广州市大气 PM_{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价[J]. *环境与健康杂志*, 2018, 35(2): 154–158.
- [11] 王继康, 张恒德, 桂海林, 等. 能见度与 PM_{2.5} 浓度关系及其分布特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(7): 2985–2993.
- [12] 刘文彬, 王宇骏, 黄祖照, 等. 广州市冬季 PM_{2.5} 污染过程二次水溶性无机离子组分特征[J]. *环境监测管理与技术*, 2017, 29(4): 65–68.
- [13] WANG Y, GAO W, WANG S, et al. Contrasting trends of PM_{2.5} and surface-ozone concentrations in China from 2013 to 2017[J]. *National Science Review*, 2020, 7(8): 1331–1339.
- [14] TAN Z, LU K, HOFZUMAHAUS A, et al. Experimental budgets of OH, HO₂, and RO₂ radicals and implications for ozone formation in the Pearl River Delta in China 2014[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(10): 7129–7150.
- [15] CHEN X, WANG H, LIU Y, et al. Spatial characteristics of the nighttime oxidation capacity in the Yangtze River Delta, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 208: 150–157.
- [16] WANG H, CHEN X, LU K, et al. NO₃ and N₂O₅ chemistry at a suburban site during the EXPLORE-YRD campaign in 2018 [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 224: 117180.
- [17] TAO J, ZHANG Z, TAN H, et al. Observational evidence of cloud processes contributing to daytime elevated nitrate in an urban atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 186: 209–215.
- [18] TAO J, ZHANG L, HO K, et al. Impact of PM_{2.5} chemical compositions on aerosol light scattering in Guangzhou — the largest megacity in South China[J]. *Atmospheric Research*, 2014(135/136): 48–58.
- [19] ALEXANDER B, HASTINGS M G, ALLMAN D J, et al. Quantifying atmospheric nitrate formation pathways based on a global model of the oxygen isotopic composition ($\Delta^{17}\text{O}$) of atmospheric nitrate[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(14): 5043–5056.
- [20] ZHANG R, WANG G, GUO S, et al. Formation of urban fine particulate matter[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(10): 3803–3855.