

张吉,黄柳斌,赵敏,等.海陆交换对崂山臭氧和二次气溶胶的影响[J].中国环境科学,2023,43(6):2683-2693.

Zhang J, Huang L B, Zhao M, et al. Effects of sea-land exchange on ozone and secondary aerosols in Mount Lao [J]. China Environmental Science, 2023,43(6):2683-2693.

海陆交换对崂山臭氧和二次气溶胶的影响

张吉,黄柳斌,赵敏,孙悦,赵峰,陈天舒,刘玉虹,李洪勇,单业,牟江山,姜悦如,王新锋,朱玉姣,申恒青,董灿,王文兴,薛丽坤*(山东大学环境研究院,山东青岛266237)

摘要:为探究不同尺度海陆交换对中国沿海近地面臭氧(O₃)和二次气溶胶的影响,本文开展2021年春季崂山大气污染综合观测,通过基于HYSPLIT模型的气团分类程序,依据经过海洋的轨迹长度将气团划分为陆地型、海洋型和混合型,出现概率分别为44.5%、35.6%和19.9%。陆地型气团控制下日间本地O₃光化学净生成活跃,最高达 $9.12 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$,而陆地型和混合型气团控制下中小尺度海陆循环或海洋O₃输入有利于站点夜间维持较高O₃浓度。陆地型气团控制下NO₃⁻为细颗粒物(PM_{2.5})中浓度最高的水溶性无机离子组分(WSIIs),与高浓度NH₄⁺促进NO₃⁻生成有关;而海洋型气团主要水溶性离子组分为SO₄²⁻,与较高相对湿度促进SO₄²⁻生成有关。本研究证实了沿海地区大气二次污染物特征在海陆气团控制下的显著差异。

关键词: 海陆交换; 气团划分; 崂山; 臭氧; 二次气溶胶

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)06-2683-11

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2023.0076

Effects of sea-land exchange on ozone and secondary aerosols in Mount Lao. ZHANG Ji, HUANG Liu-bin, ZHAO Min, SUN Yue, ZHAO Feng, CHEN Tian-shu, LIU Yu-hong, LI Hong-yong, SHAN Ye, MU Jiang-shan, JIANG Yue-ru, WANG Xin-feng, ZHU Yu-jiao, SHEN Heng-qing, DONG Can, WANG Wen-xing, XUE Li-kun*(Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China). *China Environmental Science*, 2023,43(6): 2683~2693

Abstract: To investigate the influence of multiscale sea-land exchange on surface ozone (O₃) and secondary aerosols in coastal China, a comprehensive field campaign was carried out at Mount Lao in the spring of 2021. By employing the HYSPLIT model, the air masses can be divided into three types, i.e., Continental, Marine, and Mixed types, according to their total length of crossing oceans. The probabilities of these air masses were 44.5%, 35.6%, and 19.9%, respectively. Compared to Marine and Mixed types, the net photoproduction of O₃ was more active under the control of Continental air masses, which can be up to $9.12 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$. The high-concentration night-time ozone under Continental and Mixed air masses controlled were related to sea-land breezes and ozone input from ocean regions, respectively. Furthermore, the difference in the composition of fine particulate matter (PM_{2.5}) under the control of different air masses types was also investigated. NO₃⁻ was the dominant water-soluble inorganic ions (WSIIs) in PM_{2.5} for Continental air masses, which may be attributed to the promoted NO₃⁻ formation by the high concentration of NH₄⁺. SO₄²⁻ was the dominant WSIIs for Marine air masses, owing to the promoted SO₄²⁻ formation resulting from the higher relative humidity. These results confirmed the significant differences in the characteristics of atmospheric secondary pollutants in coastal areas under the control of different air masses.

Key words: sea-land exchange; air mass classification; Mount Lao; ozone; secondary aerosols

近年来,我国沿海地区出现了PM_{2.5}^[1-3]和O₃^[4-7]污染事件的报道,该地区属于典型的季风气候区,冬夏盛行风向相反^[8-9],海陆交换剧烈。在大尺度天气系统的控制下,沿海地区受到具有鲜明陆地或海洋性质的气团,或兼具两者性质的入海回流及沿岸气团等的交替影响^[10-11],如果天气系统较弱,则在海陆温差或地形因素的驱动下,沿岸可能会出现中小尺度海陆交换过程,如海陆风^[12-14]。多尺度复杂且密集的海陆交换形成了沿海地区独特的局地环境,也必然显著影响该地区大气二次污染物的时空分布。

二次水溶性无机离子(SO₄²⁻, NO₃⁻和NH₄⁺,合称SIAs)是PM_{2.5}的重要组分,可降低大气能见度并促进雾霾形成^[15]。大气中的SIAs主要通过气相、液相或非均相等多种途径生成^[16],而气象因素是决定其反应机制和速率的重要因素^[17-19]。因此具有不同气象性质的气团将显著影响沿海地区SIAs的生成

收稿日期: 2022-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42061160478);国家自然科学基金青年科学基金资助项目(41905113,41922051)

* 责任作者, 教授, xuelikun@sdu.edu.cn

过程,从而导致 $PM_{2.5}$ 组成和浓度的明显差异.例如,近/沿海地区 $PM_{2.5}$ 的硫酸化率在来自海洋气团的控制下可能高于来自陆地的气团^[20],而 NO_3^- 浓度可能恰好相反^[11].此外,来自内陆的气团可将 O_3 或其前体物输送至近海,而海洋地区较高的光化学反应速率和较弱的一氧化氮(NO)滴定效应有利于 O_3 的形成和长期维持^[12],继而不同尺度系统作用下裹挟高浓度 O_3 的海风登陆可能会加剧沿海地区的光化学污染^[21-22].活跃的海陆交换加剧了沿海地区大气污染的复杂性.因此,探究不同尺度海陆循环在 $PM_{2.5}$ 和 O_3 等大气二次污染物生成中的作用有利于加强对沿海地区大气污染的全面认识.

本文以青岛为例,于 2021 年 4~5 月在崂山 ($36.146^\circ N$; $120.677^\circ E$) 开展大气综合观测实验,探究大气 O_3 、 $PM_{2.5}$ 及相关前体物浓度特征;利用 HYSPLIT 模型的 Ensemble 模式开发了定量划分海陆气团的程序,并结合基于观测的化学盒子模型,研究不同途径对 O_3 重污染的贡献,旨在全面探究海陆交换对沿海地区大气 O_3 和 SIAs 的时空分布、变化模态以及形成机制等方面的影响.

1 研究方法

1.1 研究地点

观测站点位于崂山山区东南支脉(海拔 166m),面向黄海,距离海洋的直线距离约 1km.崂山处于华北平原等严重空气污染地区的东南部,同时也是东南向海洋气团登陆的第一站^[23-24].站点位于青岛市区东北方向约 20km 处,青岛市是山东省最大的沿海城市,同时也是世界上最大的综合性港口之一,拥有发达的航运业^[25-26].站点周边其他人为源主要包括唯一一条公路的机动车辆以及附近村落规律的生活排放,整体而言受局地排放的影响较小.因此,崂山站是研究不同尺度海陆交换对沿海地区大气污染特征影响的理想选址.

1.2 数据来源

近地面气温、相对湿度、风向风速和大气压等气象数据由 RS-FSXC*-1-1*超声波一体式气象站(山东仁科测控技术有限公司)实时测量,数据分辨率为 1min.痕量气体污染物(CO , SO_2 , NO , NO_2 和 O_3)由痕量水平分析仪系列(美国 Thermo Scientific 公司)实时测量,分辨率为 1min.除此之外,同步测定气态亚

硝酸 ($HONO$)、挥发性有机物(VOCs)、羰基化合物等其他气态污染物作为模式模拟的输入数据.大气 $HONO$ 浓度通过水基长光程吸收光谱仪(WLPAP)在线测量获得.使用苏玛罐现场采集环境空气样品,通过限流采样阀控制流量,采样体积为 3L,采样时间为 2h,然后采用多柱气相色谱(GC)耦合火焰离子化检测 (FID) 和质谱检测 (MSD) 系统 (GC-MS, Trace1300+ISQ;美国 Thermo Scientific 公司)分析苏玛罐空气样品中的 VOCs.气态羰基化合物的测量方法为 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 柱衍生法,使用含 DNPH 滤芯的小柱现场采集环境空气样品,采样流量为 $800 mL \cdot min^{-1}$,采样时间为 3h.然后采用高效液相色谱(Ultimate 3000;美国 Thermo Scientific 公司)分析包括甲醛、乙醛、丙酮等多种羰基化合物.上述方法的更多信息见表 1 和文献[27-31].

$PM_{2.5}$ 的测量分为在线和离线两种.其中使用 5030 型颗粒物同步混合监测仪(SHARP;美国 Thermo Scientific 公司)实时在线监测 $PM_{2.5}$ 浓度,数据分辨率为 30min.另外使用石英滤膜(美国 PALL 公司),通过大流量采样器(美国 Tisch Environmental 公司)采集了 $PM_{2.5}$ 样品.采样开始前,将石英膜放入马弗炉煅烧 4h,尽可能去除石英膜上的杂质.采样期间流量为 $1 m^3/min$,每 3h 更换一次石英滤膜(晚 22:00~次日 7:00 连续采样),共采集到 91 张样品膜和 6 张空白膜.使用同样预先煅烧的铝箔包装石英膜,储存在 $-20^\circ C$ 冰箱,用于进一步分析 $PM_{2.5}$ 中的组分.使用离子色谱分析仪(ICS 1100 和 ICS 6000;美国 Thermo Scientific 公司)分别测量 $PM_{2.5}$ 膜样品中的水溶性无机阴离子 (Cl^- , SO_4^{2-} 和 NO_3^-) 和阳离子 (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+}) 浓度.更多信息见表 1 和文献[32].

此外,不同高度水平风、垂直风速、大气边界层高度和 O_3 质量混合比等数据来自欧洲中期天气预报中心(ECMWF)的 ERA5 再分析数据^[13],数据时间分辨率为 1h,空间分辨率为 $0.25^\circ \times 0.25^\circ$.

1.3 模型模拟

1.3.1 气团类型定义和划分方法 采用混合单粒子拉格朗日积分轨道(HYSPLIT)模型分析气团到达观测站点之前 72h 的实际轨迹.所用气象数据为 GDAS1,模拟起始高度为 500m,分辨率为 1h.考虑到气象数据和模型数值方法有误差,仅计算单个轨迹存在不确定性,所以本文使用 Ensemble 模式,每小时

的模拟结果共有 27 条轨迹,涵盖了 x 、 y 和 z 方向所有可能的偏移,有效提高了精度^[33-34]。

表 1 观测仪器的检出限、准确度和测量范围
Table 1 Detection limits, accuracies and measurement ranges of instruments

项目	仪器名称	检出限	准确度	测量范围
气温			$\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (25 $^{\circ}\text{C}$)	-40 $^{\circ}\text{C}$ ~+80 $^{\circ}\text{C}$
相对湿度	RS-FSXCS-*1-*超声波一体式气象站		$\pm 3\%$ (60%,25 $^{\circ}\text{C}$)	0%~99%
风向			$\pm 3^{\circ}$	0~359 $^{\circ}$
风速			$\pm(0.2\text{m/s}\pm 0.02\times v)$ (v 为真实风速)	0~60m/s
大气压			$\pm 0.15\text{kPa}$ (25 $^{\circ}\text{C}$,75kPa)	0~120kPa
CO	Model 48i Trace Level Enhanced	40×10^{-9}		
SO ₂	Model 43i Trace Level Enhanced	0.12×10^{-9}		
NO 和 NO ₂	Model 42i Trace Level	0.05×10^{-9}		
O ₃	Model 49i	0.5×10^{-9}		
PM _{2.5}	5030 型颗粒物混合实时监测仪	低于 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\pm 5\%$	0~1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
HONO	水基长光程吸收光谱仪	5×10^{-12}	$\pm 10\%$	0~30 $\times 10^{-9}$
VOCs	多柱气相色谱耦合火焰离子化检测 and 质谱检测系统	0.02×10^{-9} $\sim 0.94\times 10^{-9}$	$\pm 5\%$	
羰基化合物	高效液相色谱	均低于 0.05×10^{-9}		
水溶性无机阴离子(Cl ⁻ ,SO ₄ ²⁻ 和 NO ₃ ⁻)和阳离子(Na ⁺ ,NH ₄ ⁺ ,K ⁺ ,Mg ²⁺ 和 Ca ²⁺)浓度	离子色谱分析仪(ICS 1100 和 ICS 6000)	均低于 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		

为避免单纯依靠目视和经验带来的主观误差,本研究依据气团经过海洋地区的轨迹长度占总长度的比例,定量判断每小时到达观测站点气团的属性.将获得的每小时各轨迹的坐标集合分别输入基于 Python 3.7.0 的程序中,首先判断轨迹的各坐标点是否位于海洋地区,进而分别计算每小时轨迹的总长度和经过海洋地区的轨迹长度.本研究定义经过海洋地区的轨迹长度小于等于总长度 20%的气团为陆地型,大于等于 50%的为海洋型,介于两者之间的为混合型。

1.3.2 基于观测的化学盒子模型模拟 本研究使用基于观测的零维大气氧化能力和光化学模型(OBM-AOCP)探究观测期间 O₃ 污染事件的光化学机制,模拟基于主化学机制(MCM V3.3.1).模型需输入气象参数(例如气温、相对湿度和大气压)和大气污染物(例如 CO, SO₂, NO, NO₂, O₃, HONO, VOCs 和 OVOCs)浓度,预运行模拟时段前 2d 以获取可靠模拟结果.模型输出本地化学过程的 O₃ 净产量(R_{chem}),其时间分辨率为 1h.实际 O₃ 变化率(R_{means})依据观测数据由公式(1)求得,时间分辨率为 1h:

$$R_{\text{means}} = \frac{d(\text{O}_3)}{dt} \quad (1)$$

物理过程(R_{tran})贡献由公式(2)求得,主要反应了

水平或垂直传输以及大气混合作用的影响,正值表示 O₃ 输入,负值表示 O₃ 输出或稀释,其时间分辨率为 1h:

$$R_{\text{tran}} = R_{\text{means}} - R_{\text{chem}} \quad (2)$$

更多有关模型的信息,参考文献[27,35-36].

2 结果与讨论

2.1 观测期间大气污染物及气团特征

2.1.1 大气污染物特征 由表 2 和图 1 可见,CO、SO₂、NO 和 NO₂ 等大气一次污染物的昼间浓度明显高于夜间,峰值出现在正午和傍晚,与附近餐饮排放有关,夜间浓度变化较小,反映了此时段污染物的背景水平.O₃ 的平均浓度是 $(47.8\pm 12.9)\times 10^{-9}$,且在观测期间出现了 4 个未达标日(定义为 O₃ 日最大 8h 浓度超过 75×10^{-9}).与一次污染物相比,O₃ 的日变化幅度更小,特别是在当地时间 14:00 观测到峰值(53×10^{-9})后,其浓度基本保持恒定到 22:00.该地区夜间高浓度 O₃ 也在其他研究中有所报道^[37].PM_{2.5} 的平均浓度为 $(22.5\pm 21.2)\mu\text{g}/\text{m}^3$,观测期间未出现超标事件,但出现了数次 PM_{2.5} 短时高浓度过程,特别是在 2021 年 5 月 8 日的沙尘事件中,PM_{2.5} 小时浓度最高可达 119.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.观测期间,水溶性无机离子(WSIIs)的浓度合计 14.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{2.5} 总浓度的

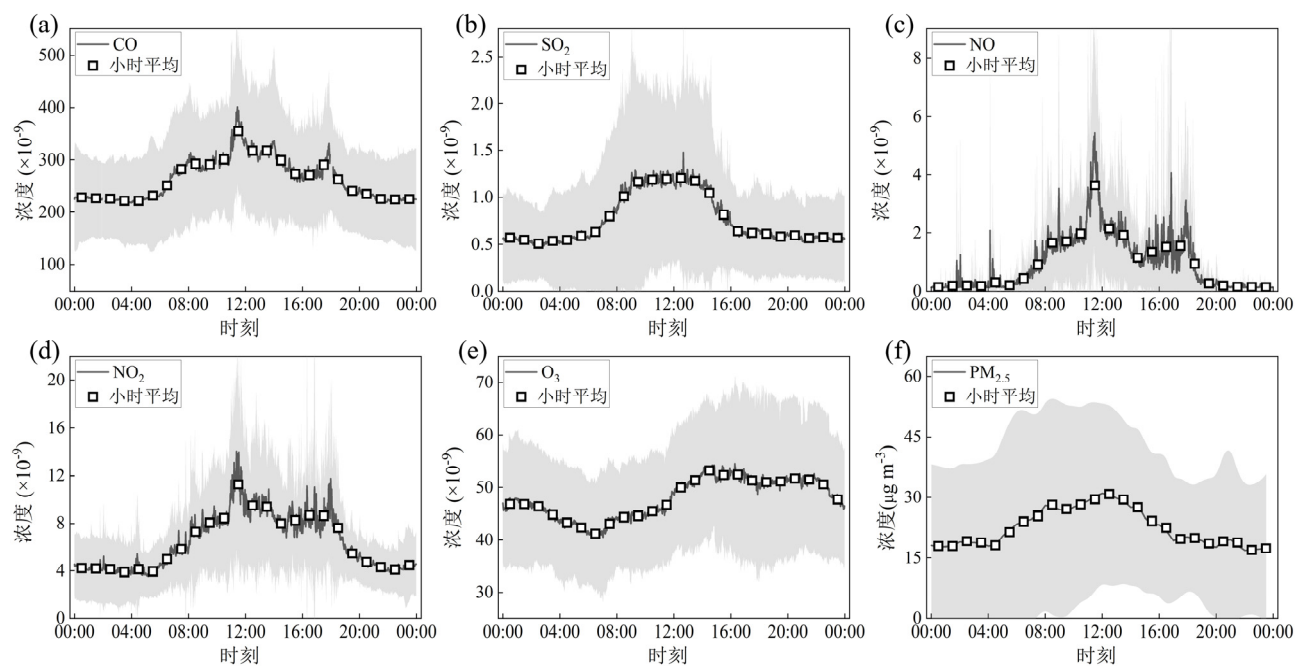
55.68%,其中 SIA 的平均浓度最大, NO_3^- , SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的浓度分别为 $(4.78\pm 5.21) \mu\text{g}/\text{m}^3$, $(3.14\pm 1.93) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(2.58\pm 2.18) \mu\text{g}/\text{m}^3$.与青岛市 2006 年春季观测结果相比,WSIIs 的总浓度大幅下降,但是主导 WSIIs 由 SO_4^{2-} 变为 NO_3^- [38].此外,观测期间 WSIIs 和 3 种 SIA 的平均浓度均低于 Yao 等[39]2011 年春

季在黄河入海口自然保护区的实测水平,除 NO_3^- 浓度外均低于 Zhang 等[40]2015 年春季在广西涠洲岛的实测水平.这印证了自 2013 年以来严格大气污染治理政策的效果,相关措施的实施推动了中国 $\text{PM}_{2.5}$ 前体物的显著减排,使 SIA 的浓度保持快速下降的趋势[41].

表 2 观测期间气象参数及大气污染物汇总

Table 2 A summary of meteorological conditions and air pollutants for the observation campaign

类别	项目	平均	陆地型	混合型	海洋型
气象	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	15.1 ± 3.4	16.5 ± 3.8	15.1 ± 3.0	13.6 ± 2.3
	相对湿度 (%)	68 ± 26	49 ± 19	70 ± 22	89 ± 17
痕量气体及颗粒物	$\text{CO} (\times 10^{-9})$	263 ± 100	288 ± 109	282 ± 117	223 ± 61
	$\text{SO}_2 (\times 10^{-9})$	0.76 ± 0.72	1.07 ± 0.81	0.81 ± 0.67	0.36 ± 0.29
	$\text{NO} (\times 10^{-9})$	0.94 ± 1.23	1.04 ± 1.37	1.25 ± 1.30	0.66 ± 0.94
	$\text{NO}_2 (\times 10^{-9})$	6.34 ± 3.84	7.42 ± 4.31	6.96 ± 3.62	4.72 ± 2.66
	$\text{O}_3 (\times 10^{-9})$	47.8 ± 12.9	48.4 ± 14.5	49.8 ± 13.0	45.8 ± 10.1
	$\text{PM}_{2.5} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	22.5 ± 21.2	29.1 ± 24.8	22.4 ± 18.4	14.1 ± 13.5
WSIIs	$\text{Na}^+ (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	0.93 ± 0.62	1.09 ± 0.62	0.70 ± 0.62	0.79 ± 0.50
	$\text{NH}_4^+ (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	2.58 ± 2.18	3.01 ± 2.21	2.31 ± 2.84	1.76 ± 0.75
	$\text{K}^+ (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	0.34 ± 0.28	0.45 ± 0.26	0.27 ± 0.32	0.11 ± 0.06
	$\text{Mg}^{2+} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	0.14 ± 0.11	0.19 ± 0.12	0.08 ± 0.03	0.06 ± 0.03
	$\text{Ca}^{2+} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	1.88 ± 1.84	2.64 ± 2.04	0.84 ± 0.60	0.64 ± 0.60
	$\text{Cl}^- (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	0.31 ± 0.26	0.37 ± 0.28	0.31 ± 0.25	0.16 ± 0.19
	$\text{NO}_3^- (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	4.78 ± 5.21	6.35 ± 5.11	3.87 ± 6.29	1.35 ± 1.30
	$\text{SO}_4^{2-} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	3.14 ± 1.93	3.44 ± 1.91	2.88 ± 2.55	2.86 ± 1.01

图 1 观测期间痕量气体污染物和 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度日变化Fig.1 The diurnal variation of trace gaseous pollutants and $\text{PM}_{2.5}$ during the observation campaign

阴影部分表示标准偏差

2.1.2 海陆气团特征 如图 2 所示,观测期间陆 地型气团占比为 44.5%,主要来自于京津冀和山东

内陆地区,从偏西或偏北方向抵达崂山.由于气团途经中国大气污染严重的地区,这类气团可能裹挟大量的一次或二次污染物^[42].海洋型气团出现的概率为 35.6%,从偏东或偏南方向到达崂山,这类气团主要来自黄海和东海,所经地区的排放源主要为船舶和海洋生物等.第 3 类混合型气团发生概率相对较低,仅占到观测期间的 19.9%.这类气团所经地区主要为山东半岛南部及其近海,代表了入海气团回流以及沿岸气流两种特殊情况.图 3

对比了不同气团控制下的气象参数(温度和湿度)及其日变化特征.陆地型气团具有相对强烈的“干热”特征,平均相对湿度低于海洋气团和混合气团,但温度的日变化明显大于其他气团,因而与海洋的温差可能更明显,有利于海陆风等小尺度过程的形成.海洋型气团的日较差明显较小,几乎全天表现为“湿冷”的特点,可能由于该气团含有丰富的水汽.混合气团的温度和湿度变化基本介于陆地型与海洋型之间.

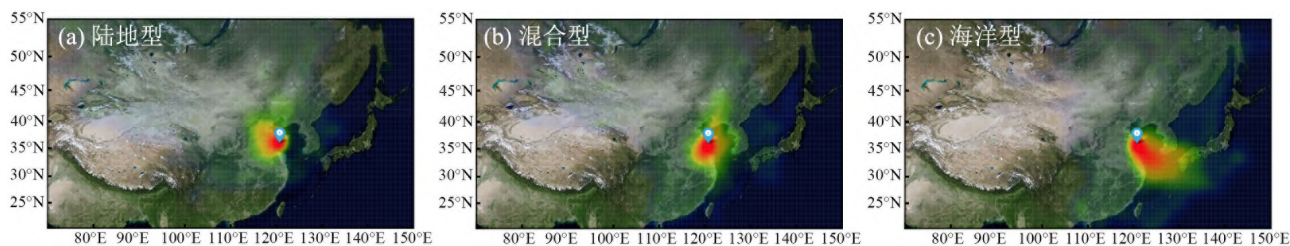


图 2 不同类型气团轨迹热点图

Fig.2 The heatmap of different types of air masses trajectories

2.2 海陆气团对臭氧的影响

如图 3 所示,3 种类型气团控制下的 CO 、 SO_2 、 NO 和 NO_2 等一次污染物浓度的日变化基本一致,均呈现出昼间高夜间低的规律,但陆地型气团控制下的平均浓度更高,推测主要原因是上游内陆地区的传输贡献.与一次污染物不同, O_3 在 3 种气团控制下的模态不一致.陆地型气团控制下 O_3 日间浓度相对较高,可能是该类型气团干热的气象条件以及裹挟的前体物有利于日间 O_3 原位生成反应的进行,其控制下日 O_3 浓度于 15:00 出现峰值,且日落后续维持高浓度;混合型气团的特点是夜间相对更高的 O_3 浓度,由于夜间没有太阳辐射,原位 O_3 生成反应停止,此高浓度 O_3 应来源于区域传输;而在海洋型气团控制下, O_3 全日浓度差距较小,归因于此气团湿冷的性质不利于 O_3 经日间光化学反应生成.

5 月 17~18 日 O_3 日最大 8h 浓度连续超标,气团轨迹分析表明,污染期间站点先后由陆地型和混合型气团控制.因此,选取该事件探讨不同气团控制下 O_3 污染的形成演变机制.由图 4 和图 5 可见,5 月 17 日天气晴好,全天由陆地型气团控制.上午崂山站气温快速升高,湿度快速下降,且大范围西北风便于内陆地区的前体物向崂山站输送,这些有利条件共同

提高了本地光化学反应的速率.模拟结果显示,本地 O_3 净生成速率在 12:00 达到最大,为 $9.12 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$.这一速率低于 Liu 等^[36]在 2019 年秋季厦门 ($19.1 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$)以及马伟等^[43]在 2018 年秋季威海 ($14.16 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$)等沿海城区 O_3 污染事件中计算的最大净生成速率.此阶段 O_3 的实测变化速率与模型模拟的 O_3 净生成速率基本一致,物理传输的影响不明显.较高的 O_3 净生成速率促进了 O_3 的不断积累,在 14:00 观测到了 O_3 峰值浓度 (86.6×10^{-9}).随着内陆气温的快速升高,海陆间出现显著温差,如图 5 所示,5 月 17 日下午起半岛南部沿海地区地面水平风向转为偏南海风,同时垂直方向出现上升气流,而 875hPa 高度维持西北陆风,形成中小尺度海陆循环.近地面清洁海风的侵入和上升气流的出现对 O_3 起到稀释扩散的效果,并由高空陆风向海洋方向输送.此阶段物理传输过程对近地面 O_3 浓度表现为强烈的负贡献,超过了本地 O_3 化学过程的净生成,导致了实测 O_3 浓度的下降.日落后,出现静稳天气^[44],夜间稳定边界层高度低于站点海拔,表明观测地点位于残留层.由于夜间本地排放较弱,且低海拔城区的 NO 等污染物难以到达残留层,使夜间 O_3 化学消耗速率较低,模拟结果基本低于 $2 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$.另一方面,近地面海风维持至凌晨,有利于海上 O_3 的回流,导致物理过程

在夜间并未表现出明显的稀释扩散作用,个别时段甚至对观测点 O₃ 浓度有正贡献.两种因素的叠加促使夜间 O₃ 长时间维持在较高浓度水平,下降缓慢.总体来说,陆地型气团控制下,日间有利的前体物和气象条件促进本地光化学反应生成 O₃,而中小尺度海

陆风循环的出现改变了 O₃ 的时空分布特征,特别是不利于夜间 O₃ 浓度下降,使得沿海地区 O₃ 污染更加复杂.为尽可能避免日最大 8h O₃ 浓度不达标,需要强有力的管控措施,以最大程度削减 O₃ 的日间生成速率和峰值浓度.

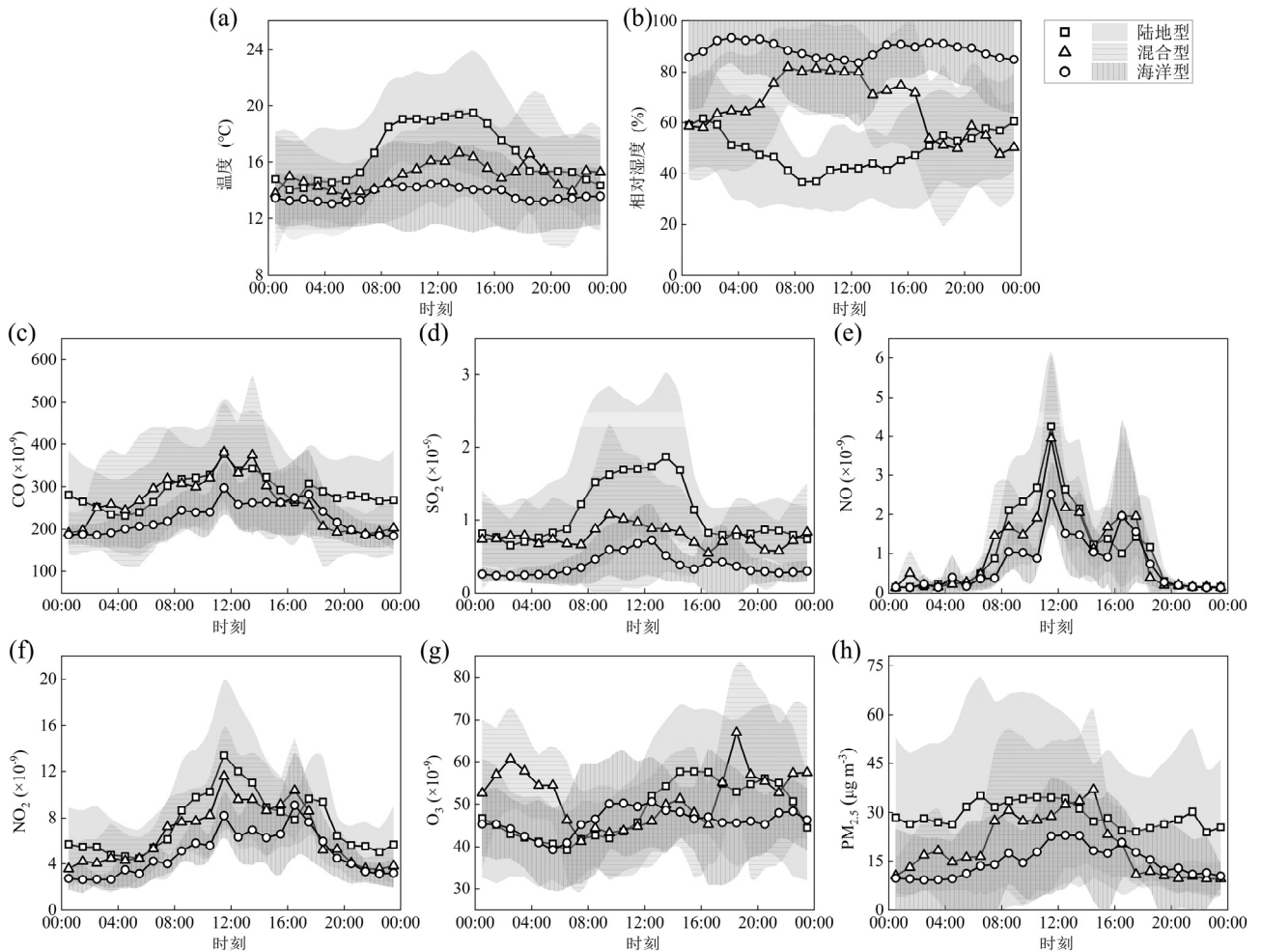
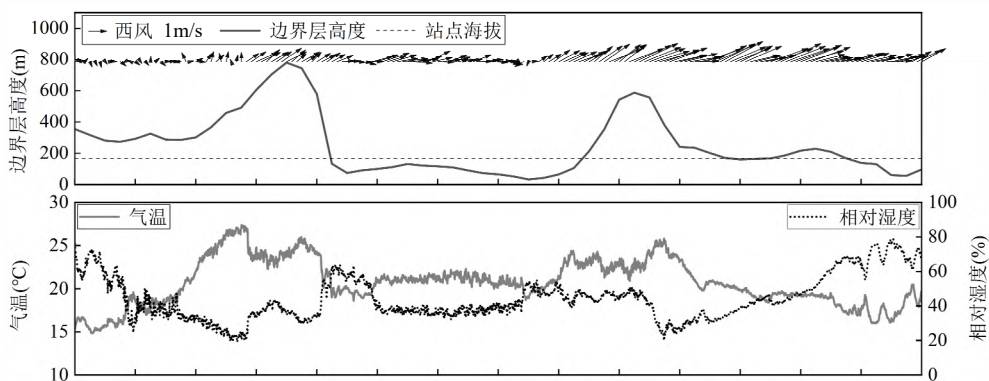


图3 不同类型气团控制下气象及污染物日变化

Fig.3 The diurnal variation of meteorological conditions and air pollutants under different air masses controlled

阴影部分表示标准偏差



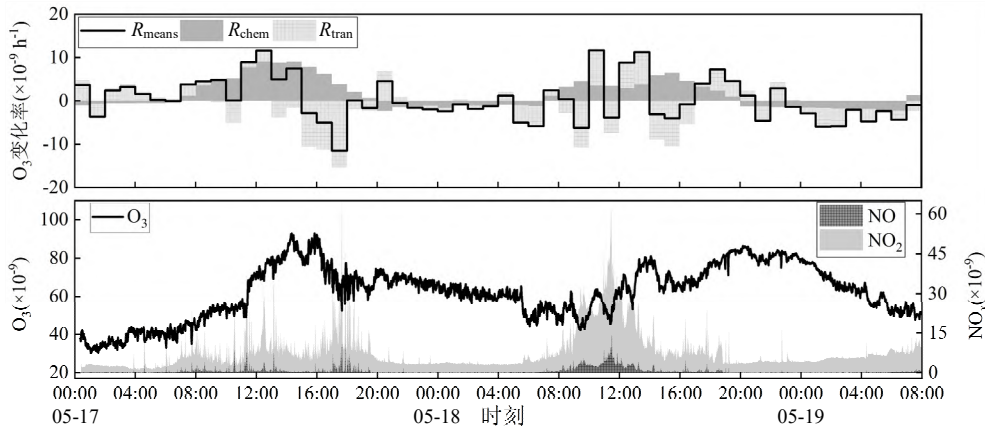


图 4 2021 年 5 月 17 日~19 日 O₃ 与其相关指标、其他痕量气体污染物以及气象因素的时间变化序列

Fig.4 Timeseries of ozone, others trace gaseous atmospheric pollutants and meteorological conditions from May 17th to May 19th, 2021

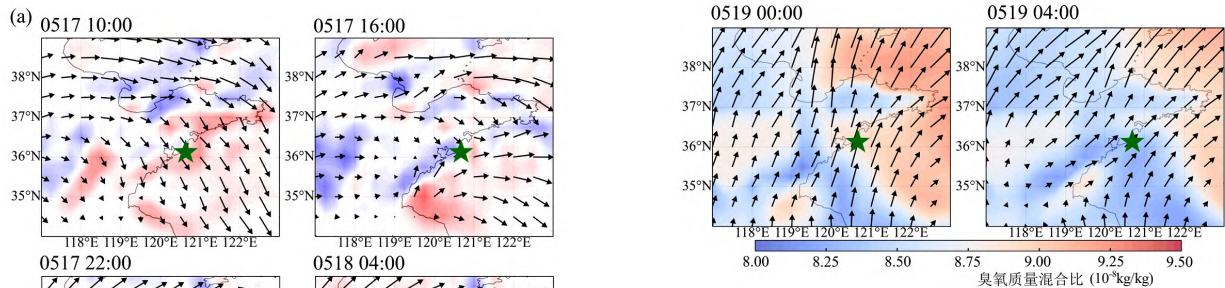
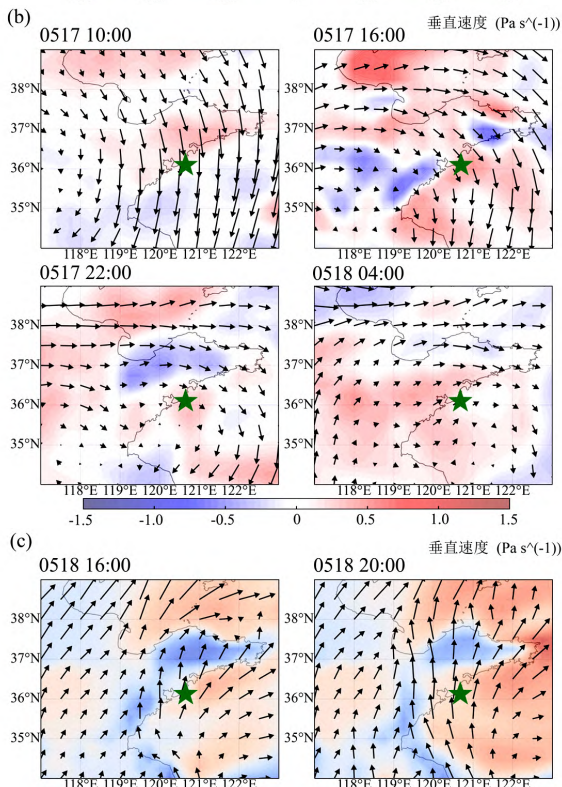


图 5 2021 年 5 月 17 日~19 日风场和 O₃ 浓度变化

Fig.5 Wind field and ozone change from May 17th to May 19th, 2021

(a)近地面;(b)875hPa 高度;(c)近地面。(a)和(b)中垂直速度正值表示下沉气流,负值表示上升气流



5 月 18 日日出后观测站点近地面及高空均为偏南海风主导,使得气团类型由陆地型逐渐向混合型过渡.其日间本地 O₃ 净生成速率明显低于前一日,最大值仅为 $6.48 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$,区域传输交替性地表现为正或负贡献.在两者作用下,日间 O₃ 浓度呈现波动上升的趋势.如图 5 所示,入夜后近海形成了高浓度 O₃ 区,在西南风的作用下逐渐向东北方向移动,并登陆山东半岛南部沿岸.虽然夜间本地化学过程转为 O₃ 净消耗,但在物理过程的持续输入下,崂山站实测 O₃ 浓度保持增长,至 20:00 达到本日峰值浓度 83.8×10^{-9} .凌晨高浓度 O₃ 气团过境后,崂山站实测 O₃ 浓度开始逐渐下降.刘超等^[45]利用 WRF-CAMx 模式对 2019 年 6 月青岛夜间 O₃ 浓度升高事件进行探究,推测主要原因是来自南方内陆地区的 O₃ 在南风的作用下向黄海传输,并进一步影响青岛沿岸.混合型气团夜间输送 O₃ 的前提是较弱的 NO 滴定或干沉降作用,可以从此时段较低 NO 和 NO₂ 浓度得以证实.因此,

海陆风或混合型气团可在夜间将近海地区近地面 O_3 向陆地方向输送,从而导致沿海地区夜间的高浓度 O_3 过程.这突出了更大范围 O_3 联防联控工作的重要性,以尽可能减少 O_3 及其前体物由内陆地区向近海地区输送和累积.

2.3 海陆气团对二次水溶性离子组分的影响

由表2可见,随着海洋影响的加大,除 Na^+ 离子外,其他离子组分的浓度均表现出逐渐下降的趋势,归因于海洋地区排放源强度相对较弱.值得注意的是,3种气团控制下 $PM_{2.5}$ 中浓度最大的 WSIs 不同,陆地型和混合型气团均为 NO_3^- ,而海洋型气团为 SO_4^{2-} .Tian 等^[46]在天津的内陆与沿海对比观测也发现了 $PM_{2.5}$ 中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 相对丰度的明显差异.造成这种现象的原因,与海陆排放源差异的直接影响有关,其生成过程中反应速率的差异也可能是造成这种现象的重要原因.

为评估不同类型排放源的贡献,本文计算了不同气团类型控制下非海盐硫酸盐($nss-SO_4^{2-}$)与 NO_3^- 的质量比, $nss-SO_4^{2-}$ 的计算方法如式(3)^[47-48]:

$$[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.253 \times [Na^+] \quad (3)$$

陆地型和混合型的平均比值分别为0.50和0.70,反映了移动源的强烈贡献^[47].由图2可知,影响崂山的陆地型和混合型气团主要途径京津冀及其周边地区,这一地区机动车保有量大,是氮氧化物($NO_x = NO + NO_2$)的重要来源,据报道^[49],2014年京津冀地区机动车排放的 NO_x 高达544.7 kt,所以陆地型和混合型气团中可能裹挟相对丰富的 NO_3^- 前体物.而海洋型气团 $nss-SO_4^{2-}$ 与 NO_3^- 的平均比值达到1.98,如图2所示,这类气团主要途径黄海和东海,人为排放源主要为航运和捕鱼业,以重油为燃料的船舶会排放大量的含硫化合物^[47].另外,含硫化合物(例如二甲基硫)也是海洋中天然源的重要排放物^[11],所以海洋型气团中 SO_4^{2-} 前体物可能比 NO_3^- 前体物更为丰富.由排放源类别造成的前体物差异是导致各气团二次气溶胶丰度差异的重要原因.

继续探究不同气团控制下 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的氧化生成效率.通常计算氮氧化率(NOR)来评估不同气团控制下 NO_3^- 的氧化生成效率^[17],如公式(4):

$$NOR = \frac{n[NO_3^-]}{n[NO_3^-] + n[NO_2]} \quad (4)$$

式中, $n[NO_3^-]$ 和 $n[NO_2]$ 分别为 NO_3^- 和 NO_2 物质的量

浓度, $\mu mol m^{-3}$.NOR越大,表示 NO_3^- 氧化生成效率越大,当 NOR 值大于0.1时,为高 NO_3^- 氧化性^[50].陆地型气团的平均 NOR 最高,为0.19,而海洋型气团的 NOR 相对最低,均值仅为0.09,表明其 NO_3^- 生成相对不活跃.如图6所示, NOR 与 NH_4^+ 的浓度存在正相关($R^2=0.66$). Zhang 等^[51]在临安背景站也发现了相似的关系,认为 NH_4^+ 的生成过程可能促进了 NO_3^- 的转化.陆地型气团中的 NH_4^+ 浓度最高,达 $(3.01 \pm 2.21) \mu g/m^3$,这可能是导致其 NOR 最高的原因之一.

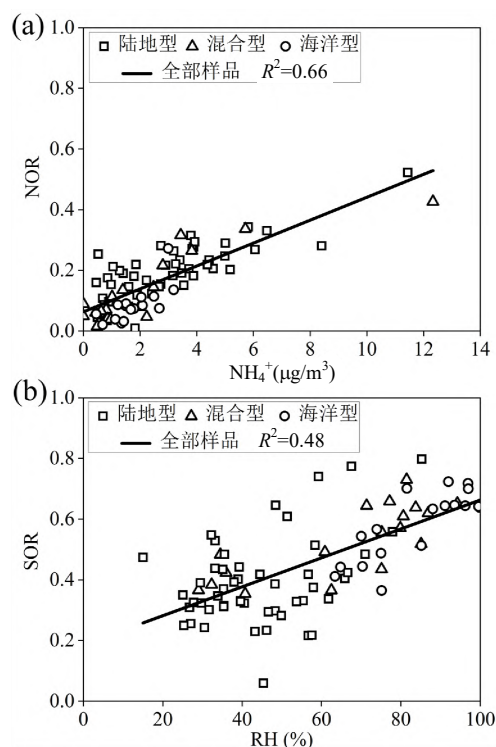


图6 NOR、SOR 的相关性分析

Fig.6 Some correlation analysis for NOR and SOR

(a) NOR 和 NH_4^+ 的质量浓度;(b) SOR 和相对湿度(RH)

本文通过公式(5)计算硫氧化率(SOR)来评估 SO_2 的转化效率^[17]:

$$SOR = \frac{n[SO_4^{2-}]}{n[SO_4^{2-}] + n[SO_2]} \quad (5)$$

式中: $n[SO_4^{2-}]$ 和 $n[SO_2]$ 分别为 SO_4^{2-} 和 SO_2 物质的量浓度, $\mu mol/m^3$.陆地型、混合型 and 海洋型3类气团的 SOR 分别为0.39,0.53和0.58,均大于0.25,表明 SO_4^{2-} 氧化生成反应在3种情况下效率都比较高^[50],然而 SO_4^{2-} 在海洋型气团中的氧化生成效率最高,在陆地型气团中的效率最低,与 NO_3^- 完全相反.进一步讨论 SOR 与其他参数的关系(图6),发现 SOR 与其对应的

相对湿度呈正相关($R^2=0.48$),且在混合型和海洋型样品中更显著(R^2 分别为 0.60 和 0.66).Liu 等^[16]和 Ma 等^[17]的研究也报告了类似的变化趋势,并指出气溶胶颗粒随相对湿度的增加而吸湿增长,为 SO_4^{2-} 的液相非均相生成反应提供了有效介质,从而促进了 SOR 的增大.因此,在富含水汽的海洋型和混合型气团控制下,前体物向 SO_4^{2-} 的氧化转化过程可能比陆地型气团更为活跃.总的来说,排放源、气象条件和其他污染物浓度条件的差异导致海陆气团控制下 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 前体物和生成速率都存在显著差异,最终造成了 WSII 组分丰度的明显不同.

3 结论

3.1 2021 年春季崂山观测期间,影响站点的气团可定量划分为陆地型(44.5%)、混合型(19.9%)和海洋型(35.6%),上述气团分别从山东内陆及京津冀、山东半岛南部沿海和黄海及东海等方向到达观测站点.

3.2 不同类型气团控制下,除 O_3 外其余痕量气体浓度均为昼间高,夜间低.陆地型气团控制下的 O_3 污染事件中,日间出现活跃的 O_3 本地化学生成,最高达 $9.12 \times 10^{-9} \text{h}^{-1}$.陆地型及混合型气团控制下观测到夜间 O_3 浓度下降缓慢甚至上升,与海陆风和海洋地区 O_3 的输送有关,不同尺度的海陆循环改变了沿海地区 O_3 的时空分布特征.

3.3 陆地型气团控制下 $\text{PM}_{2.5}$ 中浓度最高的 SIA 为 NO_3^- ,海洋型气团中的 SO_4^{2-} 浓度超过了 NO_3^- ,可能与内陆地区移动源排放更活跃,而船舶和海洋自然源的含硫化合物排放更多有关.NOR 与 SOR 分别与 NH_4^+ 浓度和相对湿度呈正相关,表明陆地型气团中更高的 NH_4^+ 浓度促进了 NO_3^- 氧化生成,海洋型气团更高的相对湿度促进了 SO_4^{2-} 氧化生成,上述因素共同造成了不同气团 SIA 主导组分的差异.

参考文献:

[1] Shao M, Dai Q L, Yu Z J, et al. Responses in $\text{PM}_{2.5}$ and its chemical components to typical unfavorable meteorological events in the suburban area of Tianjin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,788:147814.

[2] Gao Y, Shan H Y, Zhang S Q, et al. Characteristics and sources of $\text{PM}_{2.5}$ with focus on two severe pollution events in a coastal city of Qingdao, China [J]. *Chemosphere*, 2020,247:125861.

[3] 张 强,薛 迪,王 爽,等.青岛市 $\text{PM}_{2.5}$ 重污染天气演变过程分析 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(10):3623-3635.
Zhang Q, Xue D, Wang S, et al. Analysis on the evolution of $\text{PM}_{2.5}$ heavy air pollution process in Qingdao [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(10):3623-3635.

[4] Zhan C C, Xie M. Exploring the link between ozone pollution and stratospheric intrusion under the influence of tropical cyclone Ampil [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,828:154261.

[5] Li Y, Zhao X J, Deng X J, et al. The impact of peripheral circulation characteristics of typhoon on sustained ozone episodes over the Pearl River Delta region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022,22(6):3861-3873.

[6] 陈多宏,沈 劲,陈瑶瑶,等.2020 年珠三角 O_3 污染特征及主要成因 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(11):5000-5007.
Chen D H, Shen J, Chen Y Y, et al. Characteristics and main causes of ozone pollution in the Pearl River Delta in 2020 [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(11):5000-5007.

[7] 赵文龙,张春林,李云鹏,等.台风持续影响下中山市大气 O_3 污染过程分析 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(12):5531-5538.
Zhao W L, Zhang C L, Li Y P, et al. Analysis of the ozone pollution process in Zhongshan under the continuous influence of typhoons [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(12):5531-5538.

[8] 江 滢,罗 勇,赵宗慈.近 50 年我国风向变化特征 [J]. *应用气象学报*, 2008,19(6):666-672.
Jiang Y, Luo Y, Zhao Z C. Characteristics of wind direction change in China during recent 50 years [J]. *Journal of Applied Meteorological Science*, 2008,19(6):666-672.

[9] 张宇静,赵天良,殷翀之,等.徐州市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 作用关系的季节变化 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(6):2267-2272.
Zhang Y J, Zhao T L, Yin C Z, et al. Seasonal variation of the relationship between surface $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 concentrations in Xuzhou [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(6):2267-2272.

[10] 陈多宏,何俊杰,张国华,等.不同气团对广东鹤山大气超级监测站单颗粒气溶胶理化特征的影响 [J]. *生态环境学报*, 2015,24(1):63-69.
Chen D H, He J J, Zhang G H, et al. The influence of different air masses on the single particle aerosol physical and chemical characteristics in Heshan atmospheric supersite of Guangdong [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015,24(1):63-69.

[11] Song S K, Shon Z H, Bae M S, et al. Effects of natural and anthropogenic emissions on the composition and toxicity of aerosols in the marine atmosphere [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806:150928.

[12] Wang H, Lyu X P, Guo H, et al. Ozone pollution around a coastal region of South China Sea: interaction between marine and continental air [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(6):4277-4295.

[13] Zhao D D, Xin J Y, Wang W F, et al. Effects of the sea-land breeze on coastal ozone pollution in the Yangtze River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,807:150306.

[14] 肖 犇,贾洪伟,徐佳佳,等.上海北侧区域海陆风对污染物扩散的影响 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(4):1552-1561.
Xiao B, Jia H W, Xu J J, et al. Effects of land and sea breeze on pollutant diffusion in northern Shanghai [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(4):1552-1561.

- [15] Wu X, Deng J J, Chen J S, et al. Characteristics of water-soluble inorganic components and acidity of PM_{2.5} in a coastal city of China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017,17(9):2152-2164.
- [16] Liu P F, Ye C, Xue C Y, et al. Formation mechanisms of atmospheric nitrate and sulfate during the winter haze pollution periods in Beijing: gas-phase, heterogeneous and aqueous-phase chemistry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020,20(7):4153-4165.
- [17] Ma P K, Quan J N, Jia X C, et al. Effects of ozone and relative humidity in secondary inorganic aerosol formation during haze events in Beijing, China [J]. *Atmospheric Research*, 2021,264:105855.
- [18] Zhang R, Sun X S, Shi A J, et al. Secondary inorganic aerosols formation during haze episodes at an urban site in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018,177:275-282.
- [19] Ding J, Dai Q L, Zhang Y F, et al. Air humidity affects secondary aerosol formation in different pathways [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,759:143540.
- [20] 林佳梅,易辉,佟磊,等.气团来源对沿海城市 PM_{2.5} 中二次水溶性无机离子形成特征的影响研究 [J]. *生态环境学报*, 2019,28(4):795-802.
- Lin J M, Yi H, Tong L, et al. Study on the influence of air masses on secondary water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in a coastal city [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019,28(4):795-802.
- [21] Bei N F, Zhao L N, Wu J R, et al. Impacts of sea-land and mountain-valley circulations on the air pollution in Beijing-Tianjin-Hebei (BTH): A case study [J]. *Environmental Pollution*, 2018,234:429-438.
- [22] Gu Y X, Yan F X, Xu J M, et al. A measurement and model study on ozone characteristics in marine air at a remote island station and its interaction with urban ozone air quality in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020,20(22):14361-14375.
- [23] Zhang Q, Xue D, Liu X H, et al. Process analysis of PM_{2.5} pollution events in a coastal city of China using CMAQ [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019,79:225-238.
- [24] 柯碧钦,何超,杨璐,等.华北地区地表臭氧时空分布特征及驱动因子 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(4):1562-1574.
- Ke B Q, He C, Yang L, et al. The spatiotemporal variation of surface ozone and the main driving factors in North China [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(4):1562-1574.
- [25] Chen D S, Wang X T, Nelson P, et al. Ship emission inventory and its impact on the PM_{2.5} air pollution in Qingdao Port, North China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017,166:351-361.
- [26] 陶文鑫,谭玉冉,张宜升,等.海运低硫管控政策下青岛 PM_{2.5} 和 PM₁ 金属元素污染特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2023.
- Tao W X, Tan Y R, Zhang Y S, et al. Characteristics and source analysis of PM_{2.5} and PM₁ metal elements in Qingdao under marine low-sulfur regulation [J]. *China Environmental Science*, 2023.
- [27] Chen T S, Xue L K, Zheng P G, et al. Volatile organic compounds and ozone air pollution in an oil production region in northern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020,20(11):7069-7086.
- [28] Chen Y, Wang W G, Lian C F, et al. Evaluation and impact factors of indoor and outdoor gas-phase nitrous acid under different environmental conditions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020,95:165-171.
- [29] Yang J, Shen H Q, Guo M Z, et al. Strong marine-derived nitrous acid (HONO) production observed in the coastal atmosphere of northern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2021,244:117948.
- [30] Liu Y H, Shen H Q, Mu J S, et al. Formation of peroxyacetyl nitrate (PAN) and its impact on ozone production in the coastal atmosphere of Qingdao, North China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 778:146265.
- [31] Shen H Q, Liu Y H, Zhao M, et al. Significance of carbonyl compounds to photochemical ozone formation in a coastal city (Shantou) in eastern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,764:144031.
- [32] 宋杰.山东省不同地区冬季大气细颗粒物中水溶性有机碳污染特征研究 [D]. 青岛:山东大学, 2021.
- Song J. Characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particulate matter in different regions of Shandong province in winter [D]. Qingdao: Shandong University, 2021.
- [33] Yu S C, Mathur R, Kang D W, et al. A study of the ozone formation by ensemble back trajectory-process analysis using the Eta-CMAQ forecast model over the northeastern US during the 2004 ICARTT period [J]. *Atmospheric Environment*, 2009,43(2):355-363.
- [34] Hegarty J, Mao H, Talbot R. Synoptic influences on springtime tropospheric O₃ and CO over the North American export region observed by TES [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009,9(11):3755-3776.
- [35] Xue L K, Wang T, Gao J, et al. Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014,14(23):13175-13188.
- [36] Liu T T, Hong Y W, Li M R, et al. Atmospheric oxidation capacity and ozone pollution mechanism in a coastal city of southeastern China: analysis of a typical photochemical episode by an observation-based model [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022,22(3):2173-2190.
- [37] Zhang J, Wang C, Qu K, et al. Characteristics of ozone pollution, regional distribution and causes during 2014-2018 in Shandong Province, East China [J]. *Atmosphere*, 2019,10(9):501.
- [38] Wu R D, Zhou X H, Wang L P, et al. PM_{2.5} Characteristics in Qingdao and across coastal cities in China [J]. *Atmosphere*, 2017,8(4):77.
- [39] Yao L, Yang L X, Yuan Q, et al. Sources apportionment of PM_{2.5} in a background site in the North China Plain [J]. *Science of the Total Environment*, 2016,541:590-598.
- [40] Zhang K, Shang X N, Herrmann H, et al. Approaches for identifying PM_{2.5} source types and source areas at a remote background site of South China in spring [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,691:1320-1327.
- [41] Liu S G, Geng G N, Xiao Q Y, et al. Tracking daily concentrations of PM_{2.5} chemical composition in China since 2000 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,56(22):16517-16527.
- [42] 臧星华,鲁垠涛,姚宏,等.中国主要大气污染物的时空分布特征研究 [J]. *生态环境学报*, 2015,24(8):1322-1329.
- Zang X H, Lu Y T, Yao H, et al. The temporal and spatial distribution characteristics of main air pollutants in China [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015,24(8):1322-1329.
- [43] 马伟,王章玮,郭佳,等.一个沿海城市大气臭氧的本地生成过程及其对前体物的敏感性 [J]. *环境科学学报*, 2019,39(11):3593-3599.
- Ma W, Wang Z W, Guo J, et al. Sensitivity of ambient atmospheric

- ozone to precursor species and local formation process in a coastal city [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019,39(11):3593-3599.
- [44] 王 宏,郑秋萍,洪有为,等.2017 年漳州海陆风特征与冬春季污染物浓度关系 [J]. *气象与环境学报*, 2020,36(3):33-40.
- Wang H, Zheng Q P, Hong Y W, et al. Characteristics of sea-land breeze and its relationship with pollutant concentrations during winter and spring in 2017 in Zhangzhou [J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 2020,36(3):33-40.
- [45] 刘 超,张恒德,张天航,等.青岛"上合峰会"期间夜间臭氧增长成因分析 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(8):3332-3341.
- Liu C, Zhang H D, Zhang T H, et al. The causes of ozone concentration growth in the night during the "Shanghai Cooperation Organization Summit" in Qingdao [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(8):3332-3341.
- [46] Tian Y Z, Liu J Y, Han S Q, et al. Spatial, seasonal and diurnal patterns in physicochemical characteristics and sources of $PM_{2.5}$ in both inland and coastal regions within a megacity in China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018,342(15):139-149.
- [47] Sun J F, Chen H, Mao J B, et al. Secondary inorganic ions characteristics in $PM_{2.5}$ along offshore and coastal areas of the megacity Shanghai [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2021,126(20):e2021JD035139.
- [48] Zhang M, Chen J M, Wang T, et al. Chemical characterization of aerosols over the Atlantic Ocean and the Pacific Ocean during two cruises in 2007 and 2008 [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2010,115:D22302.
- [49] Yang W, Yu C Y, Yuan W, et al. High-resolution vehicle emission inventory and emission control policy scenario analysis, a case in the Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) region, China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018,203:530-539.
- [50] Yin L Q, Niu Z C, Chen X Q, et al. Characteristics of water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5-10}$ in the coastal urban agglomeration along the Western Taiwan Strait Region, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014,21:5141-5156.
- [51] Zhang Y R, Zhang H L, Deng J J, et al. Source regions and transport pathways of $PM_{2.5}$ at a regional background site in East China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017,167:202-211.

作者简介: 张 吉(1998-),男,山东济南人,山东大学硕士研究生,主要从事大气污染观测与模拟研究,jizhang@mail.sdu.edu.cn.