被动采样监测珠江三角洲 NO_x 、 SO_2 和 O_3 的空间分 布特征

赵阳1,邵敏1*,王琛2,王伯光2,陆思华1,钟流举3

(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,北京 100871;2. 暨南大学环境工程系, 广州 510632;3. 广东省环境监测中心,广州 510030)

摘要:为获得珠江三角洲区域污染特征,采用被动扩散采样技术,在珠江三角洲 200 km × 200 km 网格区域内测量 11 月两周暴 露的 NO_x、SO₂和O₃浓度水平,采用克里格空间插值法(Kriging)获取 NO_x、SO₂和O₃的空间分布特征,并与源清单和已有模型 结果比对.采用反向轨迹方法模拟了O₃的输送途径.结果表明,采样期间珠江三角洲地区 NO_x、SO₂和O₃的平均浓度水平分别 为 75.9、37.3和 36.2 μg/m³,最大浓度分别达到 195.7、95.9和 81.8 μg/m³.与珠江三角洲区域监测网同期常规监测结果相 比,被动采样获得的 NO_x、SO₂和O₃浓度水平分别低了 18.6%、33.5%和 37.5%.在空间分布上,NO_x的高值区域主要集中在 广州、佛山、中山和深圳等城市聚集区;SO₂呈现出西高东低的趋势,当地的电厂和工业源贡献较大;O₃的高值区主要在珠江 三角洲南部地区.对臭氧高值区的反向轨迹分析表明 53% 的气团输送来自 NO_x高值区,O₃的水平输送形成了珠江三角洲 O₃ 北低南高的格局.

关键词:被动采样;氮氧化物;二氧化硫;臭氧;珠江三角洲;空间分布;反向轨迹 中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)02-0324-06

Characterizing Spatial Patterns of NO_x , SO_2 and O_3 in Pearl River Delta by Passive Sampling

ZHAO Yang¹, SHAO Min¹, WANG Chen², WANG Bo-guang², LU Si-hua¹, ZHONG Liu-ju³

(1. State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3. Guangdong Provience Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510030, China)

Abstract: Concentrations of NO_x, SO₂ and O₃ were measured by passive sampling within 200km × 200km grid in Pearl River Delta (PRD). Sampling period was two weeks in November, 2009. Spatial distributions of NO_x, SO₂ and O₃ were obtained by Kriging interpolation method. The results were compared with emission inventories and modeling results. The transportations of O₃ were evaluated by using backward trajectories of air parcels. During the sampling period, the mean concentrations of NO_x, SO₂ and O₃ were 195. 7 μ g/m³, 37.3 μ g/m³ and 36.2 μ g/m³, respectively. And the highest concentrations of NO_x, SO₂ and O₃ were 195.7 μ g/m³, 95.9 μ g/m³ and 81.8 μ g/m³. Comparing with routine measurements from the regional monitoring network in PRD, the results by passive method were 18.6%, 33.5% and 37.5% lower for NO_x, SO₂ and O₃, respectively. The spatial patterns demonstrated that higher NO_x concentrations often appeared in cities such as Guangzhou, Foshan and Shenzhen. SO₂ concentrations were higher in west and lower in east. High SO₂ concentrations are mainly from emission of power plants and industrial sources. Concentrations of O₃ showed the highest levels in the south of PRD. Backward trajectory analysis for higher ozone areas indicated that 53% of the air masses were from the region with high concentration of NO_x. The horizontal transportation caused higher ozone in the south while lower in north in PRD.

Key words: passive sampler; NO_x; SO₂; O₃; Pearl River Delta; spatial distribution; backward trajectory

珠江三角洲由珠江沿岸广州、深圳、佛山、珠海、 东莞、中山、惠州、江门、肇庆等9个城市组成,面积 为4.17×10⁴km²,约占广东省面积的23.2%^[1].该 地区是中国工业化和城市化程度最高的地区之一, 随着快速的经济和工业发展,空气质量不断恶 化^[1,2].由于城市间的污染存在相互影响,大气污染 的区域特征显著^[3]. 染规律和制定控制对策十分重要.目前,一般采用化 学扩散模型^[4,5]、卫星遥感数据反演^[6-8]来获得大 气污染物的空间分布.Wang等^[9]应用 STEM-2K1 和 MM5 模型模拟了珠江三角洲 NO_x、SO₂、CO 和 O₃等

因此,大气污染物的区域分布特征对于研究污

收稿日期:2010-02-21;修订日期:2010-04-04

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A309)

作者简介:赵阳(1984~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气臭 氧的临界水平区划,E-mail:yangz93@gmail.com

^{*} 通讯联系人, E-mail: mshao@ pku. edu. cn

污染物浓度的区域分布,并分析了不同排放源对大 气污染物浓度的影响.程艳丽等^[10]模拟了珠江三角 洲地区 O₃ 的空间特征,并分析了不同人为源排放对 O₃ 生成的贡献.但是模型模拟需要高分辨率的源排 放清单数据^[4],因此结果具有很大的不确定性^[11]. 而利用卫星遥感数据的方法,结果往往需要二次精 细化的订正^[12],很难准确给出地面的污染物浓度 水平.

被动扩散采样技术是区域空气质量评价和风险 分析的一种有效方法.被动采样技术的开发和使用 源于监测职业暴露危害^[13],随着该技术的发展,它 在空气质量监测方面的用途逐渐地得到了肯定,目 前已在国内外得到很多应用^[14-17],并且可以在森 林、郊区等不便于监测的地区布点^[18,19].与在线监 测的结果比较,具有较好的一致性或相关性^[20-22].

本研究采用被动采样技术,获得珠江三角洲区 域内的 NO_x、SO₂ 以及 O₃ 的浓度水平及空间分布特 征,并与已有的源清单和模型结果对比,划分重点污 染区,分析污染来源.对于二次污染物 O₃,通过气团 的反向轨迹分析其传输路径,以期为区域间污染传 输和前体物控制提供参考和科学依据.

1 材料与方法

1.1 被动扩散采样的原理

被动扩散采样技术的基本原理是分子扩散,即 气体分子由高浓度区(采样器开放的一端,即外界 大气)向低浓度区(采样器闭合的一端)扩散,采样 器内安装有吸收物质,特定的气体被采样器内的高 效吸收物质吸收后,可以认为采样器闭合一端的浓 度几乎为0,即被完全吸收,这样气体分子在采样期 间就被源源不断地吸收进来.

气体污染物在采样器扩散腔中传递的过程都遵循 Fick's 定律,其数学表达式为:

$$W = \left(\frac{D \times A}{L}\right) \times c \times t = K \times c \times t$$

对于特定的气体污染物和特定的被动式采样器,其扩散系数 D、总有效扩散面积 A 和总的有效扩散 E k 是一定值,因此 K 是一个常数,它相当有泵采样器的流量,称为被动式采样器的采样速率. 当已知 K,测得被吸收层所采集的被测污染物含量 W 和采样时间 t,可由上式计算出空气中污染物的 浓度 c,这就是被动式采样器的基本原理^[23].

1.2 珠江三角洲区域布点

站点的选择要考虑点位的空间代表性、所覆盖

区域的大小、受污染物时空变化的影响,以及点位的 安全性等综合因素.参考 2008 年香港-广东省环境 监测中心联合的大气中挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)网格采样的站点分布,从 2009-11-21~2009-12-04,在珠江三角洲 78 个站点 进行了 NO_x、SO₂ 以及 O₃ 的被动采样实验,每个站 点各放置 3 种气体的被动采样器,每种气体各有 2 个相同的被动采样器进行平行样分析.同时选择清 洁点位,在广州麓湖公园环境监测子站放置了空白 采样.采样期间记录了采样时间,采样点周边情况以 及天气情况等.

点位覆盖了珠江三角洲大部分区域,覆盖面积 约为200 km×200 km,并呈10×10 的网格分布,覆 盖范围为东经112.70°~114.63°,北纬21.80°~ 23.62°.除去网格内全是水面的部分和香港地区,78 个点位分别作为所在网格的代表.具体点位分布如 图1所示,其中包括14个乡村点,54个居民区,3个 教育文化区,4个旅游景区,3个工业区.采样器放置 高度尽量保证在距地面2~10 m的范围内,并且通 风良好.采样结束后,全部78个点位的采样器得到 回收,共回收样品151个,回收样品的有效率为 96.8%.





1.3 分析方法

采样结束后样品运回北京大学,在两周内进行 集中分析,本研究中采用了意大利国家研究理事会 大气污染研究所研制开发的被动采样器"分析家" (Analyst)^[24,25],其测量的准确度和精密度如表 1 所 示.大气中的 NO_x 被吸收物质吸收后转化为 NO_2^- , O_3 被转化为 NO_3^- , SO_2 被转化为 SO_4^{2-} ,经提取后均 采用 Dionex 公司 ICS2500 型离子色谱进行定量.本

实验中测试分析阴离子时采用的是 AS11 的色谱 柱,淋洗液采用质量分数为 50% 的 NaOH 溶液配置 而成,实验过程用水一律采用 MilliQ 产生的电阻率 为18.2MΩ · cm 的高纯水. 样品分析所需的标准样 品分别为环境保护部标准样品研究所购买的100 mg/L NO,⁻标准溶液,500 mg/L SO²⁻标准溶液和

500 mg/L以 N 计的 NO₃ 标准溶液. 在分析测量时 每个样品均减除了外场空白.考虑被动采样器测量 的准确度,在分析时认为重复样之间相对偏差超出 采样器准确度范围内的为不合格的样品,数据予以 舍弃. 这样共得到 NO, 的有效点位 71 个, O, 的有效 点位 76 个, SO, 的有效点位 77 个.

1	хı	110 _x	O_2 1	н Оз	120	9J /	1+ 1	1 H J 39. 3	X.	
Table 1	Par	ameters	of NO	D., S	50,	and	0, 1	oassive	samplers	3

污染气体	被测物质	准确度/%	精确度/%	检测限
NOx	NO_2^-	± 20	≤5	1.0×10 ⁻⁹ (暴露1周)
SO_2	SO_4^2 -	± 25	≤7	2.0×10 ⁻⁹ (暴露1周),0.5×10 ⁻⁹ (暴露1个月)
03	NO_3^-	± 25	≤7	2.0×10 ⁻⁹ (暴露1周),0.5×10 ⁻⁹ (暴露1个月)

2 结果与讨论

2.1 主要大气污染物的浓度水平

采样期间,珠江三角洲地区的 NO_x、SO₂和 O₃ 的平均浓度分别为 75.9、37.3 和 36.2 μg/m³. 虽然

珠江三角洲整体 NO, SO, 和 O, 的浓度水平并不高, 但高值地区与低值地区的浓度水平差异显著,具体 统计结果如表 2 所示. NO, SO, 和 O, 的最大浓度分 别达到了 195.7、95.9 和 81.8 μg/m³,浓度水平在 珠江三角洲平均水平的2倍以上,可见通过被动采 表 2 被动采样观测珠江三角洲 NO_x SO_x 和 O_x 浓度的基本统计参数/ μ g·m⁻³

Table 2 Basic statistical parameters of concentrations of NO₂, SO₂ and O₃ by passive sampling in Pearl River Delta/ μ g·m⁻³

污染气体	算数均值	标准偏差	最大值	最小值	中位数	有效点位
NOx	75.9	31.3	195.7	28.0	71.7	71
SO_2	37.3	24.5	95.9	4.2	33.5	77
O ₃	36.2	12.1	81.8	17.5	33.6	76

样结果划分重污染地区还是很有必要的.

2.2 被动采样数据与常规在线监测数据的比较

在采样区域,有9个被动采样的点位与珠江三 角洲常规监测的环境监测子站位置重叠,分别为广 州麓湖公园(C4)、佛山惠景城(D3)、东莞豪岗小学 (D6)、惠州金果湾(D9)、江门东湖(F2)、广州万顷 沙(F5)、深圳荔园(F8)、中山紫马玲(G4)和珠海唐 家(H5).为了评估被动采样数据的有效性和质量, 本研究对比了该9个点位的被动采样结果与2009 年同期的常规在线监测结果,如图2所示.



图 2 被动采样数据与同期在线监测数据的对比

Fig. 2 Comparison of concentrations by passive sampling and stations on-line monitoring

从图 2 中可以看出,除个别站点外,被动采样器 获得的大气污染物的浓度水平低于同期常规监测的 结果. 与在线监测结果比较, 被动采样获得的 NO, 、 SO, 和 O, 的浓度分别平均低了 18.6%、33.5% 和 37.5%.这可能是因为采样期间环境因素不稳定造成的,被动采样的效率受到风向、风速、温度、相对湿度、采样时间等因素的影响^[13].张兆年等^[20]认为被动采样器在环境条件持续稳定满足采样条件时,被动采样器与自动站监测结果无显著性差异;在环境条件不能持续稳定满足采样条件时,二者监测结果有显著性差异,但仍有较大的相关性,经过一定处理后仍可进行2种监测数据的转换与应用.本研究中,2种方法得到的NO_x和SO₂浓度具有很好的相关性(*p*<0.05),所以采用被动采样技术可以给出比较可靠的污染物浓度的相对水平和空间分布特征.但2种方法得到的臭氧浓度并没有显著的相关性,这在评估臭氧空间分布特征时可能带来一定的不确定性,如何改进臭氧被动采样的准确性还有待研究. 2.3 3种大气污染物的区域分布

根据被动采样获得的珠江三角洲地区 78 个站 点的 NO_x、SO₂和O₃的浓度水平,本研究采用克里 格(Kriging)插值法获得 3 种大气污染物在采样网 格区域内的空间分布.克里格插值(Kriging)又称空 间局部插值法,是在有限区域内对区域化变量进行 无偏最优估计的一种方法,被广泛应用到区域污染 分析和风险评价等研究中^[26-28].本研究中采用普通 克里格插值法,选用使得块金值(nugget)最小的 Exponential模型,得到如图 3 所示的 3 种大气污染 物的区域分布.

从图 3 中可以看出 NO_x 的高值区域主要集中 在广州、佛山、中山和深圳等人口稠密、交通密集的 城市密集区. 有研究表明大气中 NO_x 主要来自于边 界层内的直接排放且化学活性很强,受局地人为活 动的影响较大^[29],所以 NO_x 的浓度与源排放有很大 关系,叶堤等^[30]认为 NO₂ 的分布与交通强度密切相 关, Wang 等^[9]也得到相同结果,认为汽车尾气对 NO_x 浓度有重要贡献.

珠江三角洲地区的 SO₂则主要呈现出西高东低的趋势,根据 Zheng 等^[11]估算的 2006 年珠江三角 洲主要污染物的排放清单显示,SO₂ 的主要排放源 也在珠江三角洲的西南部地区,这里集中了较多的 电厂和工业,珠江三角洲 SO₂ 排放的 91.4% 来源于 发电厂和工业源,其中电厂占 50.7%,大的点源对 当地 SO₂ 污染有重要贡献^[3].根据 Wang 等^[9]模型 模拟的结果表明,电厂排放对 SO₂ 浓度的贡献最大, 占到 32.9%,工业居第二位,贡献 30.0%.

O₃的空间分布则呈现出了由北向南梯度增高的趋势,这与程艳丽等^[10]模拟的结果相符.这一分



布特征是上风向地区形成的 O₃ 水平传输,以及由上 风向输送和本地产生的臭氧前体物发生光化学反应 共同作用的结果.

对于 NO_x 和 SO₂ 这种一次污染物,与 2006 年 珠江三角洲 3 km × 3 km 网格的污染物排放清单^[11] 进行对比, NO_x 和 SO₂ 的空间分布特征和源排放特 征基本一致,说明当地局地源对于 NO_x 和 SO₂ 的贡 献较大.

2.4 影响 O₃ 生成气团的轨迹分析

近地面臭氧是挥发性有机物(VOCs)与氮氧化物发生一系列光化学反应生成的二次污染物.O₃的生成不仅取决于污染源的排放,还取决于随污染输送、扩散和化学寿命而变化的气团的化学特征.光化

根据卫星数据计算臭氧高值点 J2 (21.88°N, 112.94°E)在采样期间高空 200 m 当地时间 00:00、 06:00、12:00 和 18:00 (UTC + 08)的反向轨迹,共 计 72 条[如图 4(a)],可见气团主要来自于东北方



向. 笔者对得到的反向轨迹进行聚类分析,使用 kmeans 聚类算法,共分为4类,气团从北方输送的占 到了11%,北北东方向42%,北东东方向36%,东 部海面方向为11% [如图4(b)].对于J2点,气团 从东北方 NO_x高值区输入的占到了全部的53%,在 输送过程中 NO_x与 VOCs 反应,生产 O₃,使 O₃浓度 最大值多出现在下风向地区,从而形成珠江三角洲 O₃北低南高的格局.



图 4 采样期间 J2 点的反向轨迹和聚类分析



3 结论

(1)采样期间,珠江三角洲地区的 NO_x、SO₂和O₃的平均浓度分别为 75.9、37.3和 36.2 μg/m³.
与同期的珠江三角洲区域常规监测对比,被动采样方法获得的监测结果略低.2种方法获得的 NO_x和 SO₂结果具有很好的相关性.

(2)空间分布上,NO_x的高值区域主要集中在 广州、佛山、中山和深圳等人口稠密、交通密集的城 市聚集区.SO₂主要呈现出西高东低的趋势.O₃的 高值区则主要集中在珠江三角洲南部.

(3)反向轨迹和聚类分析可以显示气团的主要 输送轨迹,O,高值点的气团有53%来自东北方NO_x 高值区,O₃的水平输送形成珠江三角洲O₃北低南 高的格局.

致谢:本研究在采样过程中得到了暨南大学环 境工程系和广州市环境监测中心站的帮助,在此表 示感谢.

参考文献:

 [1] 李伟铿,王雪梅,张毅强.珠江三角洲地区工业排放变化对 SO₂和NO_x及其二次污染物浓度的影响[J].环境科学研究, 2009,22(2):207-214.

- [2] Chan C K, Yao X. Air pollution in mega cities in China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(1): 1-42.
- [3] 王淑兰,张远航,钟流举,等.珠江三角洲城市间空气污染的 相互影响[J].中国环境科学,2005,25(2):133-137.
- [4] 吴烨,郝吉明,傅立新.澳门半岛机动车排放污染物的浓度空间分布研究[J].上海环境科学,2002,21(6):338-343.
- [5] 陈莉,白志鹏,苏笛,等.利用 LUR 模型模拟天津市大气污染 物浓度的空间分布[J].中国环境科学,2009,29(7):685-691.
- [6] 王耀庭,王桥,杨一鹏,等.利用 Landsat/TM 影响监测北京地 区气溶胶的空间分布[J].地理与地理信息科学,2005,21
 (3):19-22.
- [7] 李本纲,冉阳,陶澍.北京市气溶胶的时间变化与空间分布特征[J].环境科学学报,2008,28(7):1425-1429.
- [8] 王跃启,江洪,肖钟湧,等.基于 OMI 数据的中国臭氧总量时 空动态信息提取[J].环境科学与技术,2009,32(6):177-180.
- [9] Wang X, Carmichael G, Chen D, et al. Impacts of different emission sources on air quality during March 2001 in the Pearl River Delta (PRD) region [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(29): 5227-5241.
- [10] 程艳丽,白郁华,李金龙,等.不同人为源排放对珠江三角洲 地区 O₃ 生成贡献的数值模拟[J].环境科学学报,2008,28 (4):791-798.
- [11] Zheng J Y, Zhang L J, Che W W, et al. A highly resolved temporal and spatial air pollutant emission inventory for the Pearl

的运行轨迹.

River Delta region, China and its uncertainty assessment [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(32): 5112-5122.

- [12] 齐瑾,张鹏,张文建,等. 基于 SCIATRAN 模型的二氧化氮 DOAS 反演敏感性试验 [J]. 气象学报,2008,66 (3): 396-404.
- [13] 李艳红. 被动式吸收采样监测空气中二氧化硫、二氧化氮主 要影响因素探讨[J]. 环境保护科学,2009,35(2): 80-82.
- [14] Carmichael G R, Ferm M, Thongboonchoo N, et al. Measurements of sulfur dioxide, ozone and ammonia concentrations in Asia, Africa, and South America using passive samplers [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37 (9-10): 1293-1308.
- [15] Seethapathy S, Gorecki T, Li X J. Passive sampling in environmental analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1184(1-2): 234-253.
- [16] 帕丽达·牙合甫. 被动式采样器在大区域大气 VOC 监测中的 应用[J]. 环境工程,2007,25(6):75-77.
- [17] 李晶. 扩散法测定沈阳市环境空气中的二氧化氮[J]. 环境科 学与管理,2008,33(5):130-133.
- [18] Cox R M. The use of passive sampling to monitor forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: a review and some case studies. [J]. Environmental Pollution, 2003, **126**: 301-311.
- [19] Gerosa G, Ferretti M, Bussotti F, et al. Estimates of ozone AOT40 from passive sampling in forest sites in South-Western Europe[J]. Environmental Pollution, 2007, 145(3): 629-635.
- [20] 张兆年,张彩香.浅析被动采样器监测环境空气质量数据的可比性[J].中国环境监测,2006,22(4):42-44.
- [21] 陈魁,张震,梅鹏蔚,等.被动采样监测环境空气中 SO₂和 NO₂[J].环境监测管理与技术,2007,19(5):43-45.

- Sekine Y, Watts S F, Rendell A, et al. Development of highly sensitive passive sampler for nitrogen dioxide using porous polyethylene membrane filter as turbulence limiting diffuser[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(18): 4079-4088.
- [23] 陈桂贻,汤利民,陈志莲.被动式采样器的现状与发展[J].中 国卫生检验杂志,2000,10(4):494-496.
- [24] Manes F, De Santis F, Giannini M A, et al. Integrated ambient ozone evaluation by passive samplers and clover biomonitoring mini-stations[J]. Science of the Total Environment, 2003, 308 (1-3): 133-141.
- [25] 吴光英,刘峰磊,邹强."分析家"被动采样器在区域空气质量 评估中的应用[J].污染防治技术,2006,**19**(4):67-69.
- [26] Liu L J S, Rossini A J. Use of Kriging models to predict 12-hour mean ozone concentrations in metropolitan Toronto -A pilot study [J]. Environment International, 1996, 22(6): 677-692.
- [27] Tranchant B J S, Vincent A P. Statistical interpolation of ozone measurements from satellite data (TOMS, SBUV and SAGE II) using the kriging method[J]. Annales Geophysicae-Atmospheres Hydrospheres and Space Sciences, 2000, 18(6): 666-678.
- [28] 赵文慧,宫辉力,赵文吉,等.北京市可吸入颗粒物的空间分 布特征及与气象因子的 CCA 分析[J].地理与地理信息科 学,2009,25(1):71-74.
- [29] 李杰,吴其重,高超,等.东亚春季边界层臭氧的数值模拟研究[J].环境科学研究,2009,22(1):1-6.
- [30] 叶堤,陈刚才,陶俊,等.重庆市春季大气 NO₂ 浓度空间分布 特征研究[J].四川环境,2005,**24**(1): 34-37.
- [31] Draxier R R, Hess G D. An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition [J]. Australian Meteorological Magazine, 1998, 47(4): 295-308.