DOI:10.13878/j.cnki.jnuist.2020.06.002

孙金金[1] 黄琳[1] 龚康佳[1] 王雪颖[1] 李婧祎[1] 秦墨梅[1] 于兴娜[2] 胡建林[1]

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

摘要

自 2014 年以来,中国细颗粒物($PM_{2.5}$)浓度大幅度下降,但臭氧(O_3)浓度逐年缓慢上升,厘清 $PM_{2.5}$ 和 O_3(P-O)相关性尤为关键.在本研究中,2014—2019 年北京和南京 $PM_{2.5}$ 年均质量浓度下降幅度分别为-6.86 和-6.15 $\mu g\cdot m^{-3}\cdot a^{-1}$;而日最大 8 小时平均 O_3 质量浓度(MDA8 O_3)年均增长幅度为 1.50 和 1.75 $\mu g\cdot m^{-3}\cdot a^{-1}$.研究期间,北京地区 MDA8 O_3 质量浓度小于 100 $\mu g\cdot m^{-3}$,P-O 呈负相关;而当质量浓度大于 100 $\mu g\cdot m^{-3}$ 时,P-O 为正相关.通过 Pearson 相关系数研究 P-O 两者相关性.在两个城市每月相关性分析中,在每日时间尺度 5—9 月为强的正相关;而小时时间尺度 11 月至次年 2 月趋于负相关.在北京,P-O 每月和季节相关性变化大于南京.在日变化中,夏季在 16 时为强的正相关,春秋两季在 13—17 时为弱的正相关,而在春、秋和冬季 8 时,却为强的负相关.

关键词

$PM_{2.5}$;臭氧;相关性分析;北京;南京

中图分类号 X511

文献标志码 A

收稿日期 2020-10-09

资助项目 国家重点研发计划(2018YFC0213800);国家自然科学基金(41675125,42007187)

作者简介

孙金金,男,硕士生,研究方向为大气污染控制和空气质量数值模拟. jinjinsun@nuist.edu.cn

黄琳(通信作者),女,博士,教授,研究方向为空气污染气象学、大气污染控制和健康效应等.huang_nuist@163.com

1 南京信息工程大学 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室/大气环境与装备技术协同创新中心,南京,210044

2 南京信息工程大学 气象灾害教育部重点实验室/气候与环境变化国际合作联合实验室/气象灾害预报预警与评估协同创新中心/中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室,南京,210044

0 引言

细颗粒物(空气动力学直径≤2.5 μm,$PM_{2.5}$)污染对呼吸系统、心血管系统等方面会造成严重的健康伤害[1-3].地表臭氧(O_3)是一种危害人体健康、植被作物和陆地生态系统的有害气态污染物[4-6].当前,$PM_{2.5}$ 和 O_3(P-O)是影响我国环境空气质量的主要污染物,大量研究表明有效实施 P-O 协同控制是解决我国复合大气污染问题的关键所在,也是我国下一阶段空气清洁行动的最大挑战[7-12].

自 2013 年,我国开始实施《大气污染防治行动计划》,采取了一系列严格的大气污染控制措施,使我国的大气污染形势发生了重大的改变.2013—2017 年,中国 $PM_{2.5}$ 质量浓度下降 30%~40%,细颗粒物浓度已经得到有效控制[13-17].与此同时,我国地表 O_3 污染有所恶化.2013—2017 年间,华北地区每日最大 8 小时平均 O_3(MDA8 O_3)有明显增长趋势,质量浓度增长幅度有 1.37 $\mu g\cdot m^{-3}\cdot a^{-1}$[18].同一时期,我国东部地区的主要城市 O_3 体积分数以 $(1\sim3)\times10^{-9}$ a^{-1} 的速度增加[19].2014—2018 年间,我国城市地区 MDA8 O_3 在以平均每年 4.6% 的速度增长[20].

我国地表 O_3 污染逐渐恶化的原因主要有,一者是近年来注重颗粒物的治理,$PM_{2.5}$ 浓度下降,大气中的 HO_2 自由基损失量减少,同时到达地面的太阳辐射增加,两者都有利于 O_3 的形成,O_3 浓度随之逐年上升[18,21-22].同时,地面 O_3 浓度的上升改变大气的氧化性[23],利于 $PM_{2.5}$ 二次组分(硝酸盐和二次有机气溶胶)的生成,硝酸盐和二次有机气溶胶的占比和重要性都有所上升[24-28].另一个原因是我国对 O_3 的前体物(氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOC_S))的减排比例不协调,O_3 与 NO_x 和 VOC_S 存在复杂的非线性关系[29].据估算,近些年以来,我国 NO_x 排放量下降幅度超过 20%,但氨(NH_3)和 VOCs 人为排放量却有增无减[14,19-20,30].若处于 VOC 控制区的情景下,这会对 O_3 浓度生成产生相反的效果,导致 O_3 浓度上升[19,30-31].

硝酸盐和二次有机气溶胶是由复杂的化学反应生成,其前体物也是 NO_x 和 VOC_S[26,32].尽管 P-O 形成机制不同,但 P-O 有共同的前体物(NO_x 和 VOC_S),使得两者存在一定的相关性,并为两者的协同

控制提供了基础.目前对 P-O 相关性已经做了一些研究[10,33-37],但这些研究在研究范围、时间尺度、研究方法等方面都有着不小的差异,同时 P-O 还受到不同时刻、地形、气象条件、污染物排放量等因素的影响,故他们得出的结论不尽相同.主要结果有,在中国研究发现 P-O 在夏季呈强正相关,在冬季呈负相关[35,37-39].

在本研究中,我们选择北京和南京作为主要研究城市,收集了 2014—2019 年 P-O 的小时浓度数据,同时考虑了两个时间尺度,即每日时间尺度和每小时时间尺度,试图从较长的研究年份、不同研究城市和两种时间尺度下,全面探讨 P-O 相关性的日变化、月均变化和年均变化,以确定 P-O 相关性在我国近些年来的变化,寻找 P-O 共同控制的可能,为以后空气污染控制策略提供参考,以进一步改善我国的空气质量.

1 数据收集和研究方法

1.1 研究城市和数据收集

华北地区和长三角地区是我国人口最集中和经济最发达的两个主要地区,这两个地区都有大量的城市群.在本研究中,为了对比两个地区 P-O 相关性的不同和相似之处,在两个区域各选择一个代表性的研究城市,北京和南京分别是两个地区的特大城市,之前也有许多研究选择北京和南京作为两个地区的代表城市[25,40-42],进行空气污染的研究.

我们分析了两个研究城市 P-O 小时空气质量监测数据,数据来自于中国国家环境监测中心(CNEMC)公布网站(http://113.108.142.147:20035/emcpublish/).P-O 小时浓度数据的时间跨度为 2014 年 1 月 1 日到 2019 年 12 月 31 日.P-O 小时浓度数据集的测量方法在先前的一些研究和其中的参考文献中有详细的介绍[39,43-44],本文不再赘述.在本研究中,北京和南京国控观测站点的小时平均浓度代表各自城市站点的每小时浓度.

1.2 相关性分析方法

P-O 之间的相关关系,我们考虑了小时和每日两种时间尺度.表 1 列出了用于计算 P-O 两个时间尺度下相关系数的计算数据标准.这里使用的小时时间尺度的指标是同一时刻的每小时 P-O 浓度,而每日时间尺度的指标是 MDA8 O_3 和 24 小时日平均质量浓度.选择这些指标是基于我国当前的国家空气质量标准.

表 1 用于计算每日和小时时间尺度的时间相关性的数据标准

Table 1 Indicators for calculating temporal correlations on daily and hourly time scales

污染物	每日时间尺度	小时时间尺度
O_3	MDA8 O_3	城市每小时质量浓度
$PM_{2.5}$	24 小时每日浓度	城市每小时质量浓度

本研究采用 Pearson 相关系数(Pearson Correlation Coefficient(COR),其量值记为 P_{COR})计算 P-O 之间的相关性值,量化 P-O 之间的相关性.Person 相关系数适用于两个变量的观测值是成对出现的,每对观测值之间相互独立,该系数在研究不同污染物之间的关系中被广泛使用[10,34,37],故也适用于 P-O 观测浓度的计算.

计算公式如下:

$$P_{COR}=\frac{\sum_{i=1}^{n}[(X_i-\bar{X})(Y_i-\bar{Y})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(X_i-\bar{X})^2}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(Y_i-\bar{Y})^2}},\quad(1)$$

式中变量 X 和变量 Y 分别代表 $PM_{2.5}$ 和 O_3 质量浓度,$\bar{X}$ 和 $\bar{Y}$ 分别为 P-O 质量浓度的平均值,i 代表时间指标,n 代表样本数.相关系数绝对值小于 0.3 为弱相关,大于 0.5 为强相关.

所有的相关性分析均使用 MATLAB(R2016b)软件进行.2014—2019 年小时和每日时间尺度下,计算每小时、每月、四季和多年的 P-O 相关系数.

2 结果与讨论

2.1 浓度变化趋势

表 2 和图 1 显示了 2014—2019 年北京和南京的 $PM_{2.5}$ 和 MDA8 O_3 每年和每月的平均观测浓度.如表 2 所示:从 2014—2019 年,两个城市 $PM_{2.5}$ 年均质量浓度分别下降 49% 和 48%,平均的变化幅度分别为 -6.86 和 -6.15 $\mu g\cdot m^{-3}\cdot a^{-1}$,与之前研究结果一致[45-48].从图 1a,1c 可以看出秋冬季的月均质量浓度下降尤为剧烈,例如北京的 10 月至次年 2 月,原因是国家在冬季采取的严格的管控措施[49].然而,北京和南京的 MDA8 O_3 年均质量浓度呈逐年缓慢上升趋势,研究期间,分别上升 9% 和 10%,平均变化幅度分别为 1.50 和 1.75 $\mu g\cdot m^{-3}\cdot a^{-1}$,与之前的研究结果相一致[50-51],尤其明显的是在夏季的月份,如图 1b,1d 所示:5—8 月,北京和南京的月平均 MDA8 O_3 质量浓度超过空气质量标准规定的 160 $\mu g\cdot m^{-3}$.

综上所述,近 6 年来北京和南京由于实施了有效的污染控制措施使得 $PM_{2.5}$ 质量浓度持续下降,但同时 O_3 污染却没有得到控制,O_3 污染情况加剧,尤其是夏季 O_3 污染.

表 2　2014—2019 年北京和南京,$PM_{2.5}$ 和 MDA8 O_3 年平均观测质量浓度

Table 2　Annual average $PM_{2.5}$ and MDA8 O_3 mass concentrations in Beijing and Nanjing during 2014-2019

	城市	年均质量浓度/(μg·m^{-3})					
		2014	2015	2016	2017	2018	2019
$PM_{2.5}$	北京	84.11	80.12	72.40	56.50	49.98	43.07
	南京	76.38	56.81	47.85	36.78	40.82	39.50
MDA8 O_3	北京	99.78	99.13	98.88	102.42	104.24	108.08
	南京	102.38	101.73	108.10	119.45	94.43	112.60

图 2 显示了在小时和每日时间尺度上,随着 O_3 质量浓度的上升 $PM_{2.5}$ 质量浓度对应的变化情况.在北京的两个时间尺度,当 O_3 质量浓度小于 100 μg·m^{-3}时,O_3 平均质量浓度的上升对应着 $PM_{2.5}$ 平均质量浓度下降,两者相关性为负,原因是 $PM_{2.5}$ 的气溶胶辐射效应和表面非均相化学反应减弱,使大气光化学反应增强和自由基含量增加,导致 O_3 升高[8,21-22].当 O_3 质量浓度大于 100 μg·m^{-3}时,O_3 平均质量浓度上升的同时 $PM_{2.5}$ 平均质量浓度也随着上升,两者相关性由负变为正,原因是大气氧化能力增强和加速二次转化[23].在南京,当 O_3 质量浓度在 150 μg·m^{-3}左右时,也出现上述的现象.P-O 之间确实存在着某种相关性,下一节中会进一步讨论在研究期间,P-O 在每个月、四季和每小时相关性的变化情况.

2.2　P-O 相关性

图 3 描述的是在 2014 至 2019 年间,两个时间尺度下,两个研究城市不同月份的 P-O 相关系数.在北京近 6 年相关性分析中,如图 3a 所示,每日尺度下,不同月份的 P-O COR 有显著的变化,在 5—9 月 COR 值大于 0.5,是强的正相关关系;而在冬季 11 月至次年 2 月中 COR 值小于-0.5,这 4 个月平均 COR 值为-0.6,是显著的负相关关系,其他月份的 COR 是在正负之间过渡.图 3c 北京小时尺度下,在 11 月至次年 2 月的相关性类似,唯一不同的是在 5—9 月 COR 值在 0 至 0.3 之间,为弱的正相关.在图 3b 南京的每日尺度中,6—9 月 COR 值大于 0.5,P-O 两者是强的正相关,与北京结果相同,而其余月份的 COR 值在 0 至 0.5 之间,是弱的正相关关系.图 3d 南京小时尺度中,5—9 月情况与北京的相同,但其他月的 COR 值在-0.5 至 0 之间,相关性是弱的负相关.由此可见,在小时和每日时间尺度上,两个城市在 5—9 月 P-O 都为正相关关系,每日的正相关更为显著,为强的正相关;北京在 11 月至次年 2 月的

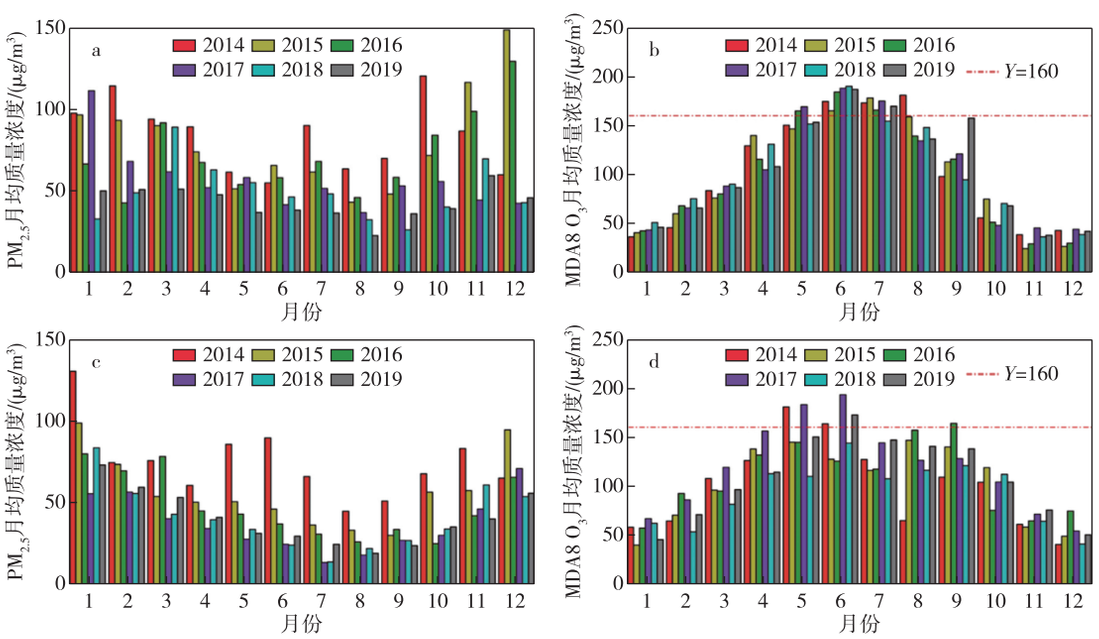


图 1　2014—2019 年北京(a,b)和南京(c,d),$PM_{2.5}$(a,c)和 MDA8 O_3(b,d)月平均观测质量浓度

Fig. 1　Observed monthly average $PM_{2.5}$(a,c) and MDA8 O_3(b,d) mass concentrations in Beijing (a,b) and Nanjing (c,d) during 2014-2019

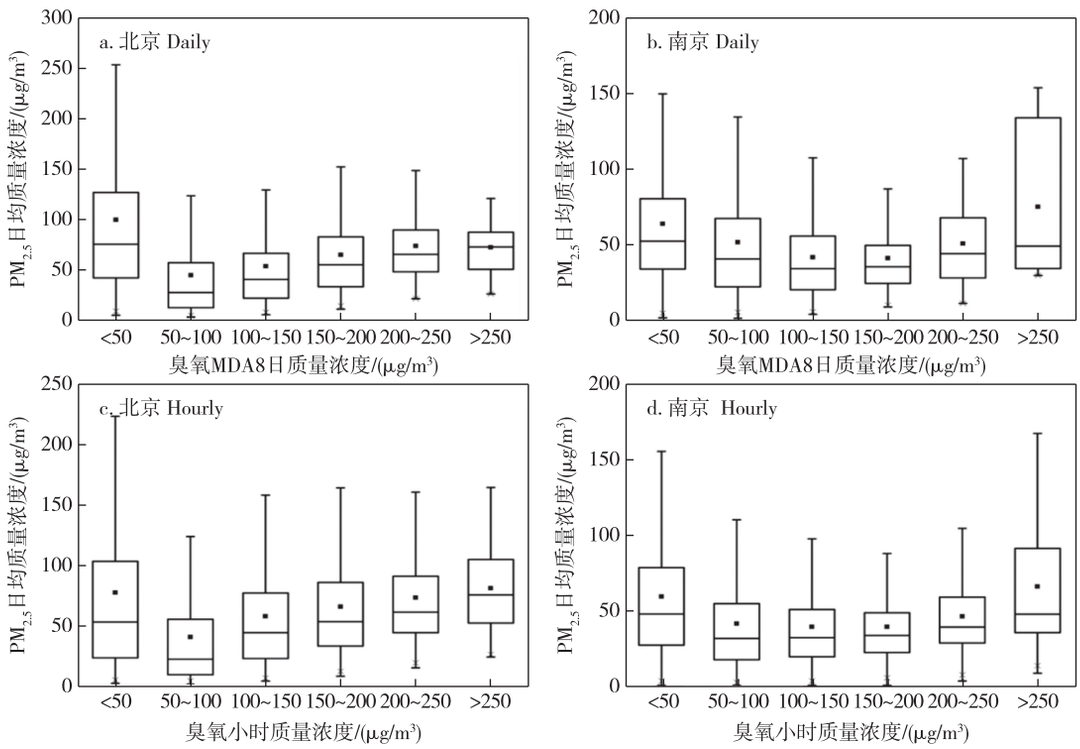


图 2　小时和每日时间尺度下,北京(a,c)和北京(b,d)不同臭氧质量浓度和 $PM_{2.5}$ 的箱线图

Fig. 2　Boxplots of different O_3 and $PM_{2.5}$ mass concentrations on hourly and daily timescales for Beijing (a,c) and Nanjing (b,d)

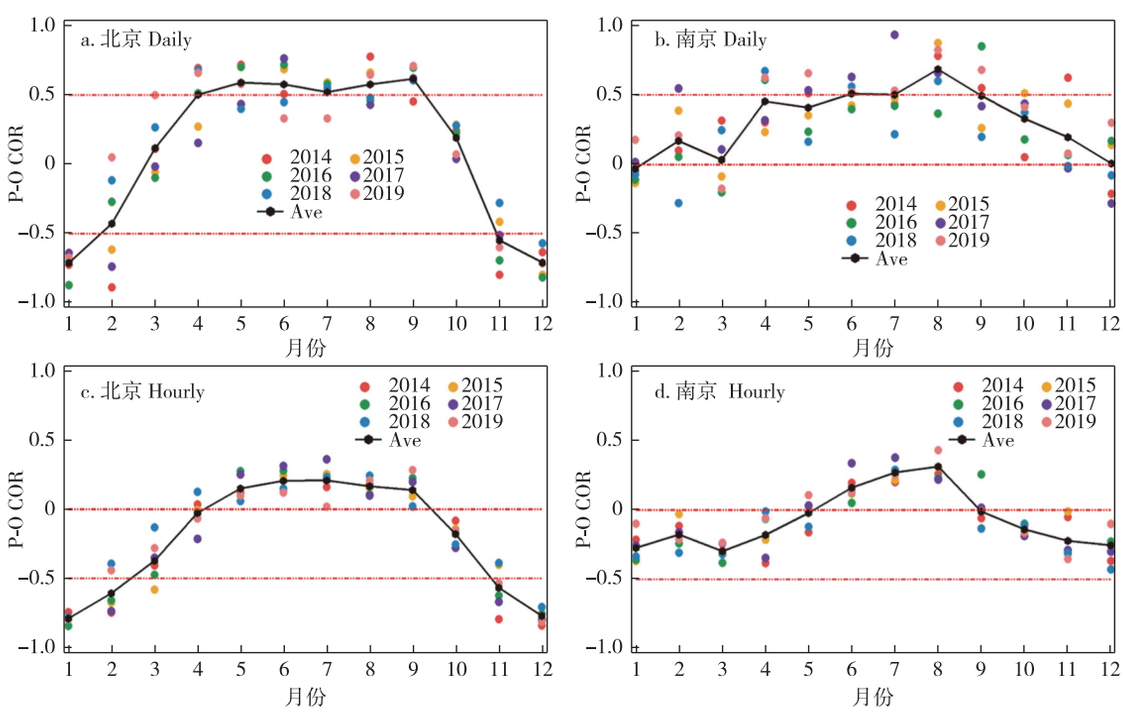


图 3　两个时间尺度,北京(a,c)和南京(b,d)每个月 P-O COR

Fig. 3　Monthly P-O COR on two timescales for Beijing (a,c) and Nanjing (b,d) during 2014-2019

负相关关系比南京的更为显著,是强的负相关,并且小时尺度比每日尺度的负相关更为显著.北京的逐月相关性的变化幅度较大,南京相对平缓一些,这可能是城市所在纬度不同而导致的[36].

图 4 显示了两个城市在两个时间尺度上的 P-O 相关系数在不同季节的变化情况.结果表明,在两种时间尺度上,P-O 在夏季更趋于正相关,而在冬季更趋于负相关.与之前的研究结果相一致[35,37-39].在夏季,每日的正相关性更为显著,为强的正相关,小时时间尺度是弱的正相关,南京的 COR 值多数年份大于北京的;在冬季,北京的负相关关系比南京的更为显著,是强的负相关,且小时比每日时间尺度计算出的负相关更为显著.此外,北京 P-O 相关性的季节变化幅度比南京的大,与图 3 的结果一致.P-O 夏季趋于正相关,可能是夏季 $PM_{2.5}$ 浓度较低,光照强烈,由于两者有共同的前体物,并且 P-O 通过光化学反应同时产生,故相关性为正.P-O 冬季趋于强负相关,可能是冬季 $PM_{2.5}$ 浓度较高,光照较弱和自由基相对少,影响 O_3 的生成,故相关性为负.

2.3 P-O 相关性的日变化

由于不同时刻的气象条件、污染物排放量等因素的不同,导致 P-O 都有明显的日变化.研究发现,2013—2016 年北京和上海的爆发性增长过程中,$PM_{2.5}$ 小时浓度具有双峰现象,在早晚出行高峰有高值,8—9 时和 18—19 时,低值在 16 时左右[28].本研究中发现北京和南京的季节性平均 $PM_{2.5}$ 小时浓度呈单峰分布,高峰在 8—9 时,最低值在 16 时左右,而 O_3 浓度的日变化趋势却相反,峰值在 14—16 时,最低值在 7—9 时.故长时间跨度 P-O 小时浓度的峰值和低值是相对的.此外还发现,在夏季南京大气光氧化反应剧烈的过程中,在 8 时 O_3 质量浓度基本在 60 $\mu g \cdot m^{-3}$ 以下,而到 12 时,可骤增长到 180 $\mu g \cdot m^{-3}$ 以上,增长速率达 30 $\mu g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$.

图 5 显示 2014—2019 年间,四季和全年 P-O COR 值的日变化.如图 5 所示,在北京和南京全年和四季中,P-O COR 值的变化趋势和臭氧日变化相似,0—8 时都有下降趋势,在 8 时左右达到最低值,随后 COR 值上升,在 14—16 时达到最大,随后下降,这可能是大气氧化性的变化而导致的.在夏季,只有在 8 时左右 COR 值为负或者接近于 0,其他时刻 COR 值都大于 0,在 16 时左右 COR 值大于 0.4,为强的正相关.而在冬季,北京的所有时刻的 P-O COR 值都为负,0—24 时 P-O 都为强的负相关,而南京会在 14—15 时 P-O COR 值大于 0,呈微弱的正相关.夏季和冬季 P-O COR 值的不同变化,可能是由于气象的差异造成的,例如气象要素温度、相对湿度和风速的不同,需要以后进一步的分析证明.两城市在春秋季都有部分时刻(13—17 时)COR 值大于 0,其余时刻 COR 值小于 0,在 8 时左右为强烈负相关.

Chu 等[34]指出由于不利气象条件或污染物区域输送的影响,各种大气污染物浓度同步增长,导致 $PM_{2.5}$ 和气态污染物(NO_x 和 SO_2)普遍存在强正相

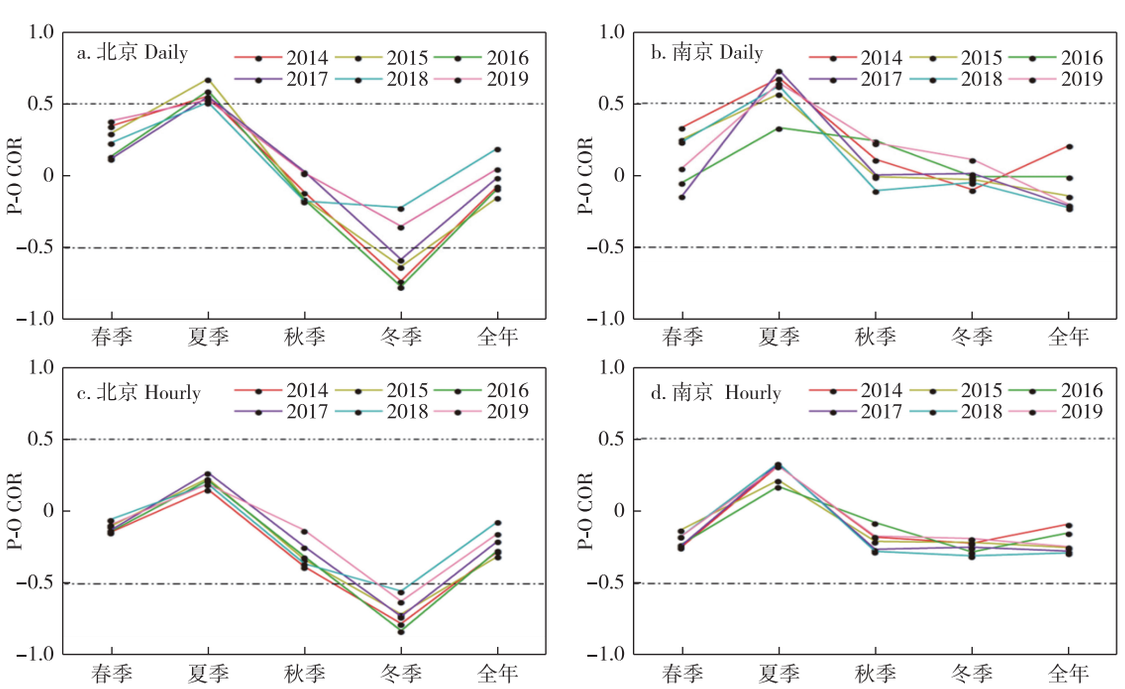


图 4 两个时间尺度,北京(a,c)和南京(b,d)四个季节和全年 P-O COR

Fig. 4 Seasonal and annual P-O COR on two timescales for Beijing (a,c) and Nanjing (b,d) during 2014-2019

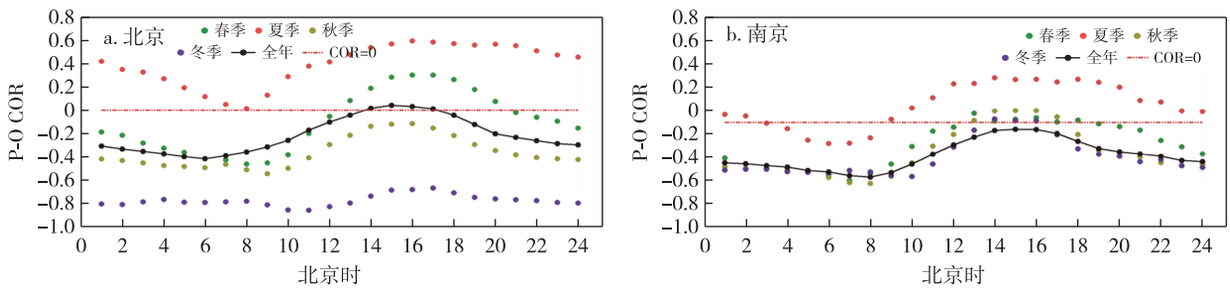


图 5 北京和南京四季和全年 P-O COR 的日变化

Fig. 5 Diurnal variations of seasonal and annual P-O COR for Beijing and Nanjing

关.而本研究发现,P-O 相关性不同,随着季节和时刻而变化,夏季 8 时左右时为负相关,其他都为正相关;春秋季,只在 13—16 时相关性为正,而冬季 P-O 为强的负相关.

在未来的研究中,将会考虑气象条件和前体物排放量对 P-O 相关性的影响,进一步明确不同季节里 P-O 相关性的主要影响因素,从而为两者的协同控制提供科学依据.

3 结论

利用 2014 年 1 月至 2019 年 12 月北京和南京的 $PM_{2.5}$ 和 O_3 的小时质量浓度,分析 P-O 质量浓度的变化情况,同时用 Pearson 相关系数研究 P-O 相关性的变化.探讨北京和南京在两种时间尺度下,P-O 相关性的日变化、月均变化和年均变化.主要结论有:

1)2014—2019 年,北京和南京的 $PM_{2.5}$ 年均质量浓度总体下降,分别下降 49% 和 48%,平均下降幅度分别为 -6.86 和 -6.15 $\mu g \cdot m^{-3} \cdot a^{-1}$;而 MDA8 O_3 年均质量浓度缓慢上升,分别上升 9% 和 10%,平均增长幅度分别为 1.50 和 1.75 $\mu g \cdot m^{-3} \cdot a^{-1}$.尤其是在夏季,$O_3$ 污染愈加严重.

2)研究期内,北京在两个时间尺度分析上,O_3 质量浓度小于 100 $\mu g \cdot m^{-3}$ 时,O_3 质量浓度的上升对应着 $PM_{2.5}$ 质量浓度下降,P-O 为负相关,当 O_3 质量浓度大于 100 $\mu g \cdot m^{-3}$ 时,O_3 质量浓度上升,$PM_{2.5}$ 质量浓度也有所上升,P-O 为正相关.南京也有上述现象,但 O_3 质量浓度值是 150 $\mu g \cdot m^{-3}$.

3)在两个时间尺度上,北京和南京在 5—9 月 P-O 都为正相关,每日时间尺度的正相关更为显著;北京在 11—次年 2 月为强的负相关,小时时间尺度的负相关更为显著.北京较南京,6 年中 12 个月的相关性变化幅度较大.

4)在两个时间尺度上,北京和南京的 P-O 在夏季为强的正相关,COR 值>0.5;而在冬季更趋于负相关,北京是强的负相关,COR 值<-0.5,南京是弱的负相关;夏季,每日时间尺度的正相关性更为显著,冬季小时时间尺度的负相关更为显著.

5)在小时时间尺度上,北京和南京的 P-O COR 值的变化趋势与 O_3 浓度日变化相似,8 时左右达到最低值,14—16 时达到最高.夏季在 16 时左右 COR 值>0.4,为强的正相关;冬季在 8 时左右 COR 值<-0.5,为强的负相关;春秋季都在 13—17 时 COR 值>0,为弱的正相关,8 时左右为强烈负相关.

参考文献

References

[1] Wang H,Li J W,Gao M,et al.Spatiotemporal variability in long-term population exposure to $PM_{2.5}$ and lung cancer mortality attributable to $PM_{2.5}$ across the Yangtze River Delta (YRD) region over 2010-2016:a multistage approach[J].Chemosphere,2020,257:127153

[2] Wang N,Mengersen K,Tong S L,et al.County-level variation in the long-term association between $PM_{2.5}$ and lung cancer mortality in China[J].Science of the Total Environment,2020,738:140195

[3] Xie Y,Dai H C,Zhang Y X,et al.Comparison of health and economic impacts of $PM_{2.5}$ and ozone pollution in China[J].Environment International,2019,130:104881

[4] Feng Z Z,de Marco A,Anav A,et al.Economic losses due to ozone impacts on human health,forest productivity and crop yield across China [J]. Environment International,2019,131:104966

[5] Lu X,Zhang L,Wang X L,et al.Rapid increases in warm-season surface ozone and resulting health impact in China since 2013 [J]. Environmental Science & Technology Letters,2020,7(4):240-247

[6] Feng Z Z,Hu T J,Tai A P K,et al.Yield and economic losses in maize caused by ambient ozone in the North China Plain (2014-2017)[J].Science of the Total Environment,2020,722:137958

[7] 李红,彭良,毕方,等.我国 $PM_{2.5}$ 与臭氧污染协同控制策略研究[J].环境科学研究,2019,32(10):1763-1778
LI Hong,PENG Liang,BI Fang,et al.Strategy of coordi-

nated control of $PM_{2.5}$ and ozone in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(10): 1763-1778

[8] Li K, Jacob D J, Liao H, et al. A two-pollutant strategy for improving ozone and particulate air quality in China[J]. Nature Geoscience, 2019, 12(11): 906-910

[9] Xiang S L, Liu J F, Tao W, et al. Control of both $PM_{2.5}$ and O_3 in Beijing-Tianjin-Hebei and the surrounding areas[J]. Atmospheric Environment, 2020, 224: 117259

[10] Zhu J, Chen L, Liao H, et al. Correlations between $PM_{2.5}$ and ozone over China and associated underlying reasons [J]. Atmosphere, 2019, 10(7): 352

[11] 杜祯宇,殷惠民,张烃.细颗粒物与臭氧协同控制的方法和必要性[J].世界环境,2018(1):19-20
DU Zhenyu, YIN Huimin, ZHANG Ting. The methods and necessity of coordinated control of fine particulate matter and ozone [J]. World Environment, 2018(1): 19-20

[12] 张华,陈琪,谢冰,等.中国的 $PM_{2.5}$ 和对流层臭氧及污染物排放控制对策的综合分析[J].气候变化研究进展,2014,10(4):289-296
ZHANG Hua, CHEN Qi, XIE Bing, et al. $PM_{2.5}$ and tropospheric ozone in China and pollutant emission controlling integrated analyses[J]. Progressus Inquisitiones DE Mutatione Climatis, 2014, 10(4): 289-296

[13] 王跃思,李文杰,高文康,等.2013—2017 年中国重点区域颗粒物质量浓度和化学成分变化趋势[J].中国科学:地球科学,2020,50(4):453-468
WANG Yuesi, LI Wenjie, GAO Wenkang, et al. Trends in particulate matter and its chemical compositions in China from 2013 - 2017 [J]. Science China Earth Sciences, 2020, 50(4): 453-468

[14] Zheng B, Tong D, Li M, et al. Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, 18(19): 14095-14111

[15] 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[J]. National Science Review, 2020, 7(8): 1331-1339

[16] Feng Y Y, Ning M, Lei Y, et al. Defending blue sky in China: effectiveness of the "Air Pollution Prevention and Control Action Plan" on air quality improvements from 2013 to 2017[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 252: 109603

[17] Cheng J, Su J P, Cui T, et al. Dominant role of emission reduction in $PM_{2.5}$ air quality improvement in Beijing during 2013-2017: a model-based decomposition analysis [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, 19(9): 6125-6146

[18] Fan Y F, Ding X T, Hang J, et al. Characteristics of urban air pollution in different regions of China between 2015 and 2019 [J]. Building and Environment, 2020, 180: 107048

[19] Li K, Jacob D J, Liao H, et al. Anthropogenic drivers of 2013-2017 trends in summer surface ozone in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(2): 422-427

[20] Fan H, Zhao C F, Yang Y K. A comprehensive analysis of the spatio-temporal variation of urban air pollution in China during 2014-2018[J]. Atmospheric Environment, 2020, 220: 117066

[21] Xing J, Wang J D, Mathur R, et al. Impacts of aerosol direct effects on tropospheric ozone through changes in atmospheric dynamics and photolysis rates [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, 17(16): 9869-9883

[22] Li J, Wang Z, Wang X, et al. Impacts of aerosols on summertime tropospheric photolysis frequencies and photochemistry over central eastern China [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(10): 1817-1829

[23] Lu K D, Guo S, Tan Z F, et al. Exploring atmospheric free-radical chemistry in China: the self-cleansing capacity and the formation of secondary air pollution[J]. National Science Review, 2019, 6(3): 579-594

[24] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521): 218-222

[25] Sun P, Nie W, Wang T Y, et al. Impact of air transport and secondary formation on haze pollution in the Yangtze River Delta: in situ online observations in Shanghai and Nanjing [J]. Atmospheric Environment, 2020, 225: 117350

[26] Fu X, Wang T, Gao J, et al. Persistent heavy winter nitrate pollution driven by increased photochemical oxidants in northern China [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(7): 3881-3889

[27] Xu Q C, Wang S X, Jiang J K, et al. Nitrate dominates the chemical composition of $PM_{2.5}$ during haze event in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2019, 689: 1293-1303

[28] Sun J J, Liang M J, Shi Z H, et al. Investigating the $PM_{2.5}$ mass concentration growth processes during 2013-2016 in Beijing and Shanghai[J]. Chemosphere, 2019, 221: 452-463

[29] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12/13/14): 2063-2101

[30] Wang N, Lyu X P, Deng X J, et al. Aggravating O_3 pollution due to NO_x emission control in eastern China [J]. Science of the Total Environment, 2019, 677: 732-744

[31] 漏嗣佳,朱彬,廖宏.中国地区臭氧前体物对地面臭氧的影响[J].大气科学学报,2010,33(4):451-459
LOU Sijia, ZHU Bin, LIAO Hong. Impacts of O_3 precursor on surface O_3 concentration over China[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2010, 33(4): 451-459

[32] Guo S, Hu M, Zamora M L, et al. Elucidating severe urban haze formation in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014, 111(49): 17373-17378

[33] 邵平,辛金元,安俊琳,等.长三角工业区夏季近地层臭氧和颗粒物污染相互关系研究[J].大气科学,2017,41(3):618-628
SHAO Ping, XIN Jinyuan, AN Junlin, et al. An analysis on the relationship between ground-level ozone and particulate matter in an industrial area in the Yangtze River Delta during summer time[J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2017, 41(3): 618-628

[34] Chu B W,Ma Q X,Liu J,et al.Air pollutant correlations in China:secondary air pollutant responses to NO_x and SO_2 control[J].Environmental Science & Technology Letters,2020.DOI:10.1021/acs.estlett.0c00403
[35] Jia M W,Zhao T L,Cheng X H,et al.Inverse relations of $PM_{2.5}$ and O_3 in air compound pollution between cold and hot seasons over an urban area of East China[J].Atmosphere,2017,8(12):59
[36] Chen J J,Shen H F,Li T W,et al.Temporal and spatial features of the correlation between $PM_{2.5}$ and O_3 concentrations in China[J].International Journal of Environmental Research and Public Health,2019,16(23):4824
[37] Zhao H,Zheng Y F,Li C.Spatiotemporal distribution of $PM_{2.5}$ and O_3 and their interaction during the summer and winter seasons in Beijing,China[J].Sustainability,2018,10(12):4519
[38] Chen K,Zhou L,Chen X D,et al.Acute effect of ozone exposure on daily mortality in seven cities of Jiangsu province,China:no clear evidence for threshold[J].Environmental Research,2017,155:235-241
[39] Wang Y G,Ying Q,Hu J L,et al.Spatial and temporal variations of six criteria air pollutants in 31 provincial capital cities in China during 2013-2014[J].Environment International,2014,73:413-422
[40] Shu L,Wang T J,Xie M,et al.Episode study of fine particle and ozone during the CAPUM-YRD over Yangtze River Delta of China:characteristics and source attribution[J].Atmospheric Environment,2019,203:87-101
[41] Yang Y R,Liu X G,Qu Y,et al.Characteristics and formation mechanism of continuous hazes in China:a case study during the autumn of 2014 in the North China Plain[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2015,15(14):8165-8178
[42] Li J Y,Liu Z R,Cao L M,et al.Highly time-resolved chemical characterization and implications of regional transport for submicron aerosols in the North China Plain[J].Science of the Total Environment,2020,705:135803
[43] Hu J L,Wang Y G,Ying Q,et al.Spatial and temporal variability of $PM_{2.5}$ and PM_{10} over the North China Plain and the Yangtze River Delta,China[J].Atmospheric Environment,2014,95:598-609
[44] Hu J L,Ying Q,Wang Y G,et al.Characterizing multi-pollutant air pollution in China:comparison of three air quality indices[J].Environment International,2015,84:17-25
[45] Zhai S X,Jacob D J,Wang X,et al.Fine particulate matter ($PM_{2.5}$) trends in China,2013-2018:separating contributions from anthropogenic emissions and meteorology[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2019,19(16):11031-11041
[46] Xiao Q Y,Geng G N,Liang F C,et al.Changes in spatial patterns of $PM_{2.5}$ pollution in China 2000-2018:impact of clean air policies[J].Environment International,2020,141:105776
[47] Xue T,Zheng Y X,Tong D,et al.Spatiotemporal continuous estimates of $PM_{2.5}$ concentrations in China,2000-2016:a machine learning method with inputs from satellites,chemical transport model,and ground observations[J].Environment International,2019,123:345-357
[48] Zhang Y M,Vu T V,Sun J Y,et al.Significant changes in chemistry of fine particles in wintertime Beijing from 2007 to 2017:impact of clean air actions[J].Environmental Science & Technology,2020,54(3):1344-1352
[49] Qiu J.Fight against smog ramps up:Chinese government to provide incentives for heavy polluters to go green,but analysts question whether its wider air-quality strategy goes far enough[J].Nature,2014,506(7488):273-275
[50] Liu R Y,Ma Z W,Liu Y,et al.Spatiotemporal distributions of surface ozone levels in China from 2005 to 2017:a machine learning approach[J].Environment International,2020,142:105823
[51] Chen L,Guo B,Huang J S,et al.Assessing air-quality in Beijing-Tianjin-Hebei region:the method and mixed tales of $PM_{2.5}$ and O_3[J].Atmospheric Environment,2018,193:290-301

Correlation between surface $PM_{2.5}$ and ozone during 2014-2019 in Beijing and Nanjing

SUN Jinjin[1] HUANG Lin[1] GONG Kangjia[1] WANG Xueying[1]
LI Jingyi[1] QIN Momei[1] YU Xingna[2] HU Jianlin[1]

1 Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control/Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology,Nanjing University of Information Science and Technology,Nanjing 210044

2 Key Laboratory of Meteorological Disaster,Ministry of Education/Joint International Research Laboratory of Climate and Environment Change/Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters/Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration,Nanjing University of Information Science and Technology,Nanjing 210044

Abstract It is particularly important to clarify the correlation between fine particulate matter ($PM_{2.5}$) and

O_3(P-O) in account of the seemingly increasing surface ozone and decreasing $PM_{2.5}$ trends in China since 2014. Therefore,observations of hourly $PM_{2.5}$ and O_3 data for Beijing and Nanjing during 2014 to 2019 were summarized to reveal their P-O correlations.The observations showed a decreasing trend of annual average $PM_{2.5}$ mass concentration,which was -6.86 and -6.15 $\mu g \cdot m^{-3} \cdot a^{-1}$ for Beijing and Nanjing,respectively.While the annual maximum daily 8-hour average O_3(MDA8 O_3) increased by 1.50 and 1.75 $\mu g \cdot m^{-3} \cdot a^{-1}$ for Beijing and Nanjing,respectively. O_3 pollution became more serious in summer for both cities.For Beijing,when O_3 mass concentration was below/above 100 $\mu g \cdot m^{-3}$,the increase of O_3 concentration would correspond to the decrease/increase of $PM_{2.5}$ concentration,indicating a negative/positive P-O correlation.The same varying P-O correlation existed for Nanjing,except for the different critical value of O_3 mass concentration of 150 $\mu g \cdot m^{-3}$.Significantly positive P-O correlation,indicated by Pearson correlation coefficient (COR) being larger than 0.5 on daily time scale,was found in both Beijing and Nanjing during May to September.While significantly negative P-O correlation,indicated by COR value being smaller than -0.5 on hourly time scale,was found for both Beijing and Nanjing during November to February.Compared with Nanjing,monthly and seasonal P-O correlation varied more greatly for Beijing.As for the diurnal variation,there was a significantly positive P-O correlation at 16:00 in summer and a weakly positive correlation during 13:00-17:00 in spring and autumn,and a significantly negative correlation at 08:00 in spring,autumn and winter.

Key words $PM_{2.5}$;O_3;correlation analysis;Beijing;Nanjing