

10.13358/j.issn.1008-813x.2018.03.23

济南夏季降水过程对大气污染物的影响

李明艳¹, 孙明虎^{2*}

(1. 山东省冶金设计院股份有限公司, 山东 济南 250101;

2. 济南市环保局, 山东 济南 250101)

摘要: 利用2016年6月—9月济南大气污染物连续监测数据和同期的降水数据, 分析了夏季降水对大气污染物的清除效果。结果表明, 降水对大气污染物的清除效率, 最高的是PM₁₀, PM_{2.5}、SO₂、NO₂次之, 对O₃的清除效率最低。降水对颗粒物的清除效率高于对气态污染物的清除效率, 两者的降水清除机制不同。降水量大于5 mm时, 降水对污染物有一定的清除效果, 且清除效果随雨量增大而增大。降水时长为10~15 h时, 降水事件对大气污染物的清除效率最高。

关键词: 济南; 降水; 大气污染物; 清除效果

中图分类号: X51

文献标识码: A

文章编号: 1008-813X(2018)03-0090-04

The Impact of Summer Precipitation on Atmospheric Pollutants in Jinan

Li Mingyan¹, Sun Minghu^{2*}

(1. Shandong Provincial Metallurgical Engineering Co., Ltd, Jinan Shandong 250101, China;

2. Jinan Environmental Protection Bureau, Jinan Shandong 250101, China)

Abstract: The continuous monitoring data of air pollutants and precipitation data in Jinan from June to September in 2016 were used to analyze the effect of summer precipitation on air pollutants removal. Results showed that precipitation had the highest removal efficiencies on PM₁₀, followed by PM_{2.5}, SO₂ and NO₂, while it had the lowest removal efficiency on O₃. The removal efficiency of precipitation on particulate matter was higher than that on gaseous pollutants due to differences in precipitation system. When precipitation was greater than 5 mm, it had a certain removal effect on pollutants, and the removal efficiency increased with the amount of rainfall. When precipitation last for 10~15 h, it had the highest removal efficiency on air pollutants.

Key words: Jinan, precipitation, atmospheric pollutant, scavenging effect

我国城市化进程发展到目前阶段, 城市区域的环境问题已经成为一个不容忽视、急需解决的问题^[1]。就大气环境问题而言, 其主要表现为以臭氧超标和颗粒物超标为主要特征的复合型污

染。受地理和能源结构影响, 这种大气复合污染态势在京津冀区域城市尤甚, 对居民身体健康、当地生态环境均造成了严重的负面影响^[2]。

PM_{2.5}、PM₁₀、NO_x、SO₂、O₃等作为城市大气

收稿日期: 2018-04-04

作者简介: 李明艳(1984-), 女, 山东济南人, 毕业于重庆大学化学专业, 硕士, 工程师, 主要从事环境影响评价、环境监测、污染物治理技术研究等工作。

*通讯作者: 孙明虎(1986-), 男, 山东济南人, 毕业于山东大学环境工程专业, 博士, 主要从事环境行政管理工作。

中最主要的污染物,主要来自于人为活动的贡献。这些大气污染物的去除主要是以干沉降和湿沉降的方式进行,这很大程度上是受降水、风、温度、湿度等气象因素的影响^[9]。降水作为湿沉降最主要的形式,在各种气象因素中占主导地位。目前,国内外开展了一系列关于降水与大气污染物关系的研究。这些研究可以归为两类:一类是通过观测降水过程前后大气污染物浓度变化情况,分析降水对污染物的影响,如陈小敏等^[4]研究了不同雨量时大气污染物受降水的影响程度存在的差异,周国兵^[5]分析了颗粒物及部分气态污染物浓度随降雨持续时间而变化的情况;另一类研究是通过数值模拟的形式,研究降水与大气污染物之间的参数化关系,如赵海波^[6]数值模拟了降雨时气溶胶的湿沉降过程。

济南市作为工业大省山东省的省会城市,工业结构偏重,大气污染物排放量居高不下,是环保部统计的全国大气污染最为严重的十个城市之一。目前关于降水对济南城区大气污染物影响的相关研究尚未报道。本研究在济南市一大学校区设立观测点,于2016年6月—8月开展了大气综合连续观测,利用大气污染物浓度及降水的观测数据,分析了不同降水强度、降水时长下大气污染物清除效果的差异,以期对济南大气污染防治提供参考。

1 研究方法

1.1 观测站点和样品采集

观测点设置在山东大学洪楼校区内,位于济南市历城区,属于城市的东北区域,附近主要为居民区及商业建筑,校区东侧为二环路高架桥,交通量较大,周围10 km范围内无较大的工业排放源。该站点的观测仪器设置在一教学楼顶(36.68°N, 117.07°E),海拔高度约52 m,采样口距地面约15 m。样品的采集与输送分析均采用聚四氟乙烯材料,尽量避免仪器本身对样品造成污染。在对大气污染物进行连续监测的同时,观测降水事件。

观测始于2016年6月1日,到2016年8月31日结束。

1.2 实验仪器

本研究中,PM_{2.5}、PM₁₀、NO₂、SO₂、O₃均采用美国赛默飞世尔公司(Thermo Fisher)生产的大气环境监测仪器进行分析。为防止出现PM_{2.5}质量浓度反高于PM₁₀的“倒挂”现象^[7],PM_{2.5}和

PM₁₀的观测均采用MODEL 1405F监测仪,采用滤膜动态测量系统(FDMS)配合微量振荡天平法对颗粒物(PM)质量浓度进行测量。NO₂的观测采用42C型化学发光NO-NO₂-NO_x分析仪,其最低检出限为0.05×10⁻⁹(体积分数),零漂小于0.025×10⁻⁹/24 h,跨漂±1%/24 h。SO₂的观测采用43S型紫外脉冲荧光法分析仪,其最低检出限为0.6×10⁻⁹(体积分数),零漂小于1×10⁻⁹(24 h),跨漂±0.5%/(7 d)。O₃观测采用Model 49C型紫外光度法分析仪,最低检出限为1×10⁻⁹(体积分数),精度为1×10⁻⁹(体积分数),零漂为0.4%/24 h,跨漂为±2%/(7 d)。大气污染物的观测为24 h连续进行,利用观测仪器自带的软件(TEI for Windows)每5 min记录一次浓度数据。浓度数据的处理以及作图分别用Microsoft Excel和Origin两个软件进行。降水量数据来源于布设在同一观测点的LVCJY-02气象数据自动采集仪。

2 结果与讨论

2.1 大气污染物的降水清除效率

整个观测期间,PM_{2.5}、PM₁₀、NO₂、SO₂、O₃的浓度日均值变化范围分别为0.005~0.235 mg/m³、0.009~0.311 mg/m³、0.004~0.057 mg/m³、0.005~0.062 mg/m³、0.011~0.191 mg/m³。PM_{2.5}、PM₁₀、NO₂、SO₂、O₃的夏季日平均浓度分别为0.055 mg/m³、0.097 mg/m³、0.031 mg/m³、0.030 mg/m³、0.108 mg/m³。对照《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)二级标准限值,除NO₂、SO₂外,PM_{2.5}、PM₁₀、O₃均存在日平均浓度超标的现象,这反映出济南市的大气污染主要表现为颗粒物与臭氧的复合型污染。

为定量研究降水对大气污染物的影响,引入降水清除效率的概念,具体表示为降水前大气中污染物的浓度与降水后大气污染物浓度的差值占降水前污染物浓度的比例^[4]。当降水清除效率大于0时,表明降水使得大气污染物浓度出现降低,空气质量好转;当降水清除效率小于0时,表明降水后大气污染物浓度出现升高,可能有其他污染源对当地大气污染物进行补充^[8]。

不同场次的降水对同一大气污染物的清除效率是不同的,同一场次的降水对不同大气污染物的清除效率也是不尽相同的。整个夏季观测期间,降水对PM_{2.5}的清除效率为-5.53%~33.75%,平均清除率为7.54%;对PM₁₀的清除效率为-10.32%~

44.21%，平均清除率为 10.34%；对 NO₂ 的清除效率为 -7.01%~26.29%，平均清除率为 3.91%；对 SO₂ 的清除效率为 -9.17%~39.11%，平均清除率为 5.11%；对 O₃ 的清除效率为 -15.17%~22.19%，平均清除率为 2.04%。由此可见，大多数降水事件中，大气污染物浓度均出现了明显下降，湿沉降对于净化环境空气有着不容忽视的作用。在部分降水事件中，雨后大气污染物浓度不降反升，这说明大气污染物在受到云下冲刷的同时，还会受到本地污染源不稳定排放和外来污染源输送等因素的影响^[9]。

2.2 大气污染物的清除效率差异

分析不同大气污染物的降水清除效率，发现降水对颗粒物的清除效率要高于对气态污染物的清除效率。这是因为降水对颗粒物的清除主要是通过布朗运动、惯性碰撞以及电作用，使得雨滴与颗粒物发生碰并，从而达到将颗粒物从空气中清除的效果^[9]；对于气态污染物，在云下冲刷过程中它们与雨滴在气液界面上通过物理溶解或者发生化学反应的方式而被吸收，从而在空气中被清除。比较降水对颗粒物和气态污染物的作用机理，颗粒物的清除方式主要为物理过程，效率较高，气态污染物的清除方式则涉及物理化学过程且普遍效率不高。

对颗粒物和大气污染物的降水清除效率进行相关性分析，结果如表 1 所示。由表 1 可知，NO₂、SO₂、O₃ 的两两之间显示出较高的正相关关系，说明气态污染物的云下冲刷作用机理可能存在相似之处；颗粒物之间也表现出较好的正相关关系，说明颗粒物的降水作用机理也是相同的；而两类颗粒物的降水清除效率与三种气态污染物的降水清除效率之间相关性均不明显，这说明颗粒物的降水冲刷机理与气态污染物的降水清除机理可能存在较大差异。

颗粒物的降水清除效率表现为 PM_{2.5} 的清除效率 (7.54%) 小于 PM₁₀ 的 (10.34%)，这是因为 PM₁₀ 粒径较大，更容易受到干湿沉降的影响，而 PM_{2.5} 粒径较小，相较于 PM₁₀，其不易与雨滴发生碰并，大气停留时间更长。气态污染物的降水清除效率，最高的是 SO₂ (5.11%)，其次是 NO₂ (3.91%)，O₃ 清除效率最低 (2.04%)。气态污染物清除效率的差异主要是不同气体被水滴吸收的程度不同导致的。气态污染物虽然都是通过物理或者化学方式被雨滴所吸收，但不同气体的

吸收程度并不相同，表现为 SO₂ 被水吸收程度 > NO₂ 被水吸收程度 > O₃ 被水吸收程度，这正与它们的降水清除效率排序相吻合。

表 1 大气污染物的降水清除效率相关性

物种	PM _{2.5}	PM ₁₀	NO ₂	SO ₂	O ₃
PM _{2.5}	1				
PM ₁₀	0.920	1			
NO ₂	0.566	0.512	1		
SO ₂	0.678	0.601	0.879	1	
O ₃	0.599	0.644	0.923	0.877	1

2.3 降水量对大气污染物的影响

表 2 不同降水量时大气污染物的降水清除效率

降水量 p /mm	PM _{2.5} /%	PM ₁₀ /%	NO ₂ /%	SO ₂ /%	O ₃ /%
0.1 ≤ p < 1	-2.59	-4.32	-5.27	-7.52	-5.64
1 ≤ p < 5	-0.89	1.77	0.54	1.11	0.76
5 ≤ p < 10	5.98	12.34	7.33	8.82	9.94
10 ≤ p < 20	9.96	20.67	8.21	10.13	-3.61
p ≥ 20	29.57	36.21	20.56	23.54	18.85

为研究不同降水量 (p) 时大气污染物清除效率的差异，将降水事件的雨量划分为 6 个等级，利用大气污染物浓度数据，计算出各类大气污染物在不同雨量的降水事件中的清除效率 (表 2)。从表 2 可见，降雨量 p < 5 mm 时，污染物的降水清除效率在 0 左右，甚至出现负值，表明降水并没有对大气污染物产生明显的清除作用，污染物浓度表现为小幅上升或者维持稳定，小微量级的降水事件并不能够有效去除污染物。这主要是因为降水事件的雨量较小时，难以形成对颗粒物的有效冲刷，对气态污染物也无法完成气液传质过程。当降雨量 p ≥ 5 mm 时，降水对大气污染物清除效果明显，清除效率随雨量的增加有不同程度的增加。颗粒物 (PM_{2.5}、PM₁₀) 在雨量较大时，清除效率随降水量增加而逐渐升高；但气态污染物并没有表现出这一现象，反而在 5 mm ≤ p < 10 mm 和 10 mm ≤ p < 20 mm 时，气态污染物 (NO₂ 和 SO₂) 表现出清除效率增长的停滞，O₃ 甚至出现负增长，这可能是夏季对流雨中出现闪电导致 O₃ 增多。各类大气污染物的清除效率在降雨量 p ≥ 20 mm 时，均达到了最大值，降水对大气污染物的清除率范围为 18.85%~36.21%，清除率大小排序为 PM₁₀ > PM_{2.5} > SO₂ > NO₂ > O₃。

综上所述，在微量降水 (<1 mm) 时，降水只能减少污染物浓度增长幅度，并不能使污染物浓度下降；1 mm ≤ p < 5 mm 时，降水能将大气中

增加的污染物去除,使污染物浓度维持在雨前水平上; $5\text{ mm} \leq p < 10\text{ mm}$ 时,降水不但能清除当日新增加的污染物,同时也能清除雨前积存的污染物; $10\text{ mm} \leq p < 20\text{ mm}$ 时,颗粒物的清除效率进一步提升,但气态污染物的清除能力与前一个雨量等级相比提升不大,甚至出现负增长;强降水 ($\geq 20\text{ mm}$) 时,降水对各类大气污染物的清除作用最强^[4]。

2.4 降水时长对大气污染物的影响

表3 不同降水时长对大气污染物的清除效率

降水时长 t/h	$\text{PM}_{2.5}/\%$	$\text{PM}_{10}/\%$	$\text{NO}_2/\%$	$\text{SO}_2/\%$	$\text{O}_3/\%$
$0 \leq t < 5$	-3.21	-5.07	-4.14	-5.45	-2.56
$5 \leq t < 10$	5.34	8.57	1.57	3.21	0.87
$10 \leq t < 15$	30.56	37.86	24.34	32.13	21.03
$15 \leq t < 20$	15.74	20.07	18.56	28.66	-16.54

降水对大气污染物的影响,除了和降水量有关外,与降水时长 (t) 也有着重要联系^[10]。将降水时长划分为4个等级,计算不同时长下大气污染物的清除效率,结果如表3所示。由表3可见,降水事件的持续时间不同时,大气污染物的清除效率也存在较大差异。一般来说,降水事件持续时间越长,污染物清除效率越高。 $t < 5\text{ h}$ 时,污染物清除效率均为负值,这是因为对污染物清除效果较差的小微雨量降水基本持续时间都较短,拉低了这一时长等级的清除效率。 $5 \leq t < 10\text{ h}$ 时,降水对污染物有一定的清除效果,其中 PM_{10} 清除效率最高,为 8.57%。 $10 \leq t < 15\text{ h}$ 时,各类大气污染物的清除效率随降水时长的增加而进一步提升,普遍达到 20% 以上。 $15 \leq t < 20\text{ h}$ 时,降水对污染物的清除效果相比前一等级稍有下降;此时降水对 SO_2 的清除效率最高,为 28.66%。由此可见,持续时间较长的降水事件,其对污染物的清除效率并不一定最高。这是因为持续时间长的降水,在降水后期,大气污染物浓度已降至较低水平,粒子尺度也较小,雨滴对污

染物的清除以扩散和迁移等低效方式进行,降水对污染物的清除能力较弱^[4]。

3 结论

(1) 观测期间,降水对 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均清除率为 7.54%,对 PM_{10} 的平均清除率为 10.34%,对 NO_2 的平均清除率为 3.91%,对 SO_2 的平均清除率为 5.11%,对 O_3 的平均清除率为 2.04%。

(2) 气态污染物清除效率与颗粒物的清除效率间相关性较差,气态污染物与颗粒物的降水清除机制存在差异。

(3) 5 mm 降水是大气污染物清除效率由负值转为正值的一个雨量分界。

(4) 大气污染物清除效率随降水事件时长增加而递增,时长达到 10~15 h 时,清除效率最高。

参考文献

- [1] 任阵海,万本太,苏福庆,等.当前我国大气环境质量的几个特征[J].环境科学研究,2004,17(1):1-6.
- [2] 吴莹,吉东生,宋涛,等.夏秋季北京及河北三城市的大气污染联合观测研究[J].环境科学,2011,32(9):2741-2749.
- [3] 戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,2006.
- [4] 陈小敏,邹倩,周国兵.重庆主城区冬春季降水强度对大气污染物影响[J].西南师范大学学报(自然科学版),2013,38(7):113-121.
- [5] 周国兵,王式功.重庆市主城区空气污染天气特征研究[J].长江流域资源与环境,2010,19(11):1345-1349.
- [6] 赵海波,郑楚光.降雨过程中气溶胶湿沉降的数值模拟[J].环境科学学报,2015,25(12):1590-1596.
- [7] 潘本锋,郑皓皓,李莉娜,等.空气自动监测中 $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} “倒挂”现象特征及原因[J].中国环境监测,2014,30(5):90-95.
- [8] 王妮,何太蓉,刘金萍.重庆城区夏季降水对大气污染物的清除效果分析[J].环境工程,2017,35(4):69-73.
- [9] 邹长伟,黄虹,杨帆,等.大气颗粒物和气态污染物的降雨清除效率及影响因素[J].环境科学与技术,2017,40(1):133-140.
- [10] 娄彩荣,刘红玉,李玉玲,等.大气颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10}) 对地表景观结构的响应研究进展[J].生态学报,2016,36(21):6719-6729.

(编辑:程俊)