

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2016.0185

陶士康. 2016. 2015 世界互联网大会期间嘉兴市大气细颗粒物污染特征及来源研究——以单颗粒气溶胶质谱技术为例[J]. 环境科学学报, 36(8): 2761-2770

Tao S K. 2016. Pollution characteristics and source apportionment of fine particles in Jiaxing City during the period of the Second World Internet Conference: A case study by single-particle mass spectrometry[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(8): 2761-2770

2015 世界互联网大会期间嘉兴市大气细颗粒物污染特征及来源研究

——以单颗粒气溶胶质谱技术为例

陶士康

国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海市环境科学研究院, 上海 200233

收稿日期: 2016-02-22 修回日期: 2016-05-06 录用日期: 2016-05-06

摘要: 基于单颗粒气溶胶质谱技术, 于 2015 年 12 月 12—23 日互联网大会期间开展了嘉兴市细颗粒物污染特征和来源研究。结果显示, 观测期间共捕捉到 5 次不同的污染过程, 分别为: 管控期的区域输送(P1)-清洁天(P2)-本地排放(P3)过程, 以及管控后的污染反弹(P4)-重污染程(P5)过程。污染期间(P1、P5), 硝酸盐含量及比例均有显著增加, 并且增加的主要是老化的硝酸盐颗粒, 表明硝酸盐的二次转化对长三角地区高浓度细颗粒物形成具有重要影响。受管控措施和南下的强冷空气影响, 会议期间, 除有机碳和生物质燃烧组分外, $PM_{2.5}$ 质量浓度及其它各组分浓度均有不同程度的下降。管控措施解除后(P5), 受区域输送和本地污染物积累共同作用, 颗粒物浓度开始反弹并持续升高, 硝酸盐和 EC 组分均有明显增加, 并且呈现早、晚双峰值。源解析结果显示, P5 期间颗粒物浓度反弹与机动车尾气排放密切相关。研究表明, 实施管控措施对降低机动车尾气排放和 $PM_{2.5}$ 质量浓度、改善环境空气质量等效果显著。

关键词: 细颗粒物; 化学组分; 来源解析; 单颗粒气溶胶质谱技术; 世界互联网大会

文章编号: 0253-2468(2016)08-2761-10 中图分类号: X513 文献标识码: A

Pollution characteristics and source apportionment of fine particles in Jiaxing City during the period of the Second World Internet Conference: A case study by single-particle mass spectrometry

TAO Shikang

State Environmental Protection Key Laboratory of the Formation and Prevention of Urban Air Pollution Complex, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233

Received 22 February 2016; received in revised form 6 May 2016; accepted 6 May 2016

Abstract: The Single Particle Aerosol Mass Spectrometry (SPAMS) was employed to analyze chemical components and source apportionment of fine particles during the period of the Second World Internet Conference (WIC) (12th to 23rd Dec., 2015) in Jiaxing City, Zhejiang Province. A five-stage episode, long range transport (P1) - cleaning day (P2) - local emission (P3) - pollution rising (P4) - heavy pollution (P5), was observed during this WIC observation. Aged nitrate concentration increased significantly during P1 and P5, indicating secondary chemical transformation made a great contribution to the formation of haze in the Yangtze River Delta (YRD). Due to the contingent pollution control policies and strong cold air invasion from the Northern China, chemical components concentration of fine particles except those of organic carbon (OC) and biomass burning decreased dramatically during the conference held. After the termination of contingent pollution control policies, concentration of fine particles dominated by nitrate and elemental carbon (EC) increased significantly with morning and evening peaks as a result of vehicle emissions. It was proven that implementation of pollution control policies were effective and critical for improving air quality in the YRD during the WIC.

Keywords: fine particles; chemical composition; source apportionment; single particle aerosol mass spectrometry; world internet conference

基金项目: 环保公益性行业科研专项 (No.201409008); 国家科技支撑计划 (No.2014BAC22B03)

Supported by the Commonweal Project in Ministry of Environment Protection (No.201409008) and the National Key Technology R&D Program (No.2014BAC22B03)

作者简介: 陶士康 (1982—), 男, 工程师 (博士), E-mail: taosk@saes.sh.cn; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: TAO Shikang (1982—), male, engineer (Ph.D.), E-mail: taosk@saes.sh.cn; * Corresponding author

1 引言(Introduction)

长三角地区是我国工业体系最发达、能源消耗最密集、大气污染物排放最大、大气复合污染最严重的区域之一。2012年,长三角地区以占全国3.5%的国土面积、16.1%的人口,创造了全国24.3%的GDP。随着城市化和工业化进程的加快及机动车保有量的快速增长,长三角地区成为当前我国大气复合污染最为突出的区域之一。根据环保部有关资料统计,2015年长三角地区 $PM_{2.5}$ 年均质量浓度为 $52 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,远高于国家二级标准限值 $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。特别是近年来频发的高浓度细颗粒物污染,给长三角地区环境空气质量造成了前所未有的压力。2013年12月,长三角部分城市 $PM_{2.5}$ 小时浓度甚至超过了 $600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。以细颗粒物($PM_{2.5}$)为主的复合型大气污染已成为长三角地区当前面临的最突出大气污染问题(Chan *et al.*, 2008)。

为改善空气质量,摸清长三角地区 $PM_{2.5}$ 污染成因和颗粒物来源情况,有关各方投入了大量人力、物力开展相关研究。前人通过离线滤膜采样(Cheng *et al.*, 2013)、碳组分分析仪(周敏等, 2013)等技术手段,开展了长三角地区典型污染过程与颗粒物理化性质关系、碳组分变化特征等研究,建立了长三角灰霾污染类型及成因、能见度与颗粒物浓度及化学组分间的定量关系;同样,基于离线滤膜采样方法(Huang *et al.*, 2010, 2012; Fu *et al.*, 2010),对长三角地区典型天气条件下的 $PM_{2.5}$ 化学组分和形成机制进行了系列研究。然而,传统离线滤膜采样方法由于分辨率低、分析步骤繁琐等原因,已经越来越不能满足当前环保管理实际需求,尤其是随着公众环保意识的提高和重污染事件的频发,要求环保部门能够在第一时间掌握当前大气污染状况,因此,越来越多的在线设备投入到实际应用中。Zhang等(2015)运用在线质谱和离子色谱等设备,对冬季长三角地区气溶胶的化学组分、来源和演变过程进行了深入研究,发现低挥发性产物受区域长程传输影响尤为明显,并且二次无机离子对 $PM_{1.0}$ 贡献显著;周敏等(2012)基于在线气体及气溶胶组分分析仪,开展了秋冬季灰霾、沙尘等典型污染过程中颗粒物质量浓度与颗粒物化学组分变化特征分析;Wang等(2009; 2010)运用单颗粒质谱技术对高污染城区的硝酸盐颗粒成因进行了深入研究,发现颗粒态硝酸铵容易在高湿、低温的环境下形成。此外,

还有学者对气溶胶老化过程及混合态特征进行了相关研究(牟莹莹等, 2013)。从内容上看,上述研究更多地侧重于从颗粒物形成机制、机理角度分析颗粒物理化特征,对来源解析及指导环保应急管理还有待深入研究。

本研究突破传统离线滤膜采样方法的技术局限,以“第二届世界互联网大会(乌镇峰会)”为研究背景,基于单颗粒气溶胶质谱技术(Single Particle Aerosol Mass Spectrometry, SPAMS),辅以多波段黑碳仪、HYSPLIT模型(Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Mode)等技术手段,开展嘉兴地区细颗粒物化学组分、污染特征和来源解析研究。与传统滤膜采样及其它在线分析方法相比,SPAMS具有高时间分辨率、自定义参数设置、可以对单一气溶胶粒子进行分析等优点,对于研究颗粒物混合态特征和老化过程,分析颗粒物来源具有十分重要的意义。本研究将重点分析互联网大会环保措施管控期间和管控之后,细颗粒物在化学组分、污染特征和来源方面的变化情况,评估管控措施对环境空气质量的影响,并为2016年在杭州召开的G20峰会做技术储备。

2 实验方法(Experimental)

2.1 观测条件和数据来源

运用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS, 型号: 0515)开展细颗粒物化学组分在线观测。观测点位于嘉兴市环境监测站院内,该点位处于嘉兴市中心区域,濒临南湖景区,附近有大量住宅区和商业区,无大的污染源。采样口距离地面约15 m,周边360°无遮挡物,颗粒物经过 $PM_{2.5}$ 旋风切割器(URG-2000-30ED)后通过一根约2.5 m长的1/4'导电橡胶管竖直进入硅胶干燥管,然后通过质量流量控制器(Mass Flow Controller, MFC)将引流的辅路流量控制在 $2.9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,另外 $0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的主流量进入SPAMS。SPAMS及MFC设备由广州禾信分析仪器有限公司研发生产。

黑炭分析仪型号为Magee AE-33,常规气体、 $PM_{2.5}$ 质量浓度和气象参数(温度、湿度、风向、风速、气压、能见度等)等数据来自于当地国控站点。

本次观测时间为2015年12月12—23日,其中,12—18日为管控期,19—23日为管控后的观测期,互联网大会召开时间为12月16—18日。

2.2 分析方法

2.2.1 HYSPLIT 轨迹模型 采用美国大气海洋局

(NOAA)开发的 HYSPLIT 轨迹模式,结合 NCEP(美国国家环境预报中心)提供的 GDAS 气象数据(ftp://arlftp.arl.hq.noaa.gov/pub/archives/gdas1),选取互联网举办地乌镇(120°54' E,30°64' N)作为模拟受点,每天逐小时(00:00—23:00)计算得到乌镇的 48 h 空气后向轨迹,轨迹计算起始点高度为 100 m。

2.2.2 单颗粒气溶胶质谱技术 本研究基于单颗粒气溶胶质谱技术(SPAMS),利用示踪离子法(Marker)开展细颗粒物来源解析。单颗粒气溶胶质谱仪工作的基本原理在相关文献中(Wang *et al.*, 2009;2010)有详细介绍,简而言之就是通过一套空气动力学透镜组将气溶胶粒子聚焦成直线飞行,然后通过不同能量的激光对颗粒物进行轰击,依据飞行时间计算出单一粒子的空气动力学直径和不同组分的质荷比(m/z),再根据颗粒物的化学组分及其特征离子峰进行组分分析和来源统计。

根据不同来源污染物的特征组分及其特征离子峰,并参照《大气颗粒物来源解析技术指南(试行)》,结合当地能源消费结构、环境污染物特征和管理需求,采用示踪离子法,将细颗粒物来源分为

七大类,分别为:扬尘、生物质燃烧、海盐、机动车尾气、燃煤、工业工艺源、二次无机盐和其它,其中,左旋葡聚糖归结为生物质燃烧源(Silva *et al.*, 1999; Dall *et al.*, 2006)。根据颗粒物主要离子组分特征离子峰,采用示踪离子法,将颗粒物化学组分分类如下:含钕颗粒、海盐、生物质燃烧、元素碳、有机碳、元素碳有机碳混合物、矿尘气溶胶、高分子物质、重金属、铁离子、氯离子、钾-硫组分、硝酸盐、硫酸盐、铵盐,剩余组分归结为其它。

需要说明的是,示踪离子法分类的基本依据为:特定组分或来源的颗粒物含有特征离子峰,根据这些特征离子峰对颗粒物进行分类。例如,矿尘气溶胶组分中通常含有地壳元素,如 40(Ca^+)、27(Al^+)、-76(SiO_3^-)、96(Ca_2O^+)等离子峰,因此,当某一单颗粒质谱中含有该类特征离子峰时,则认为此颗粒物化学组分为矿尘气溶胶,属于扬尘源;再如,左旋葡聚糖中通常含有 $m/z = -45$ 、-59、-71 等离子峰,因此,若某一单颗粒中含有该类离子峰,则认为是生物质燃烧源;其余组分或来源根据其特征离子峰,以此类推。颗粒物主要特征污染物组分及其离子峰具体见表 1。

表 1 主要污染物特征组分及其离子峰

Table 1 Markers and sources of common pollutants

类别	离子峰及特征组分	来源
扬尘 ^a	27(Al^+)、40(Ca^+)、56(CaO^+ or Fe^+)、-60(SiO_2^-)、-76(SiO_3^-)、-16(O^-)、-17(OH^-)、48(Ti^+)、64(TiO^+)、96(Ca_2O^+)、-79(PO_3^-)、39(K^+)、12(C^+)、36(C_3^+)、37(C_3H^+)、-26(CN^-)、113/115(K_2Cl^+)、97	建筑、道路、工业粉尘、地壳
生物质燃烧 ^b	(K_3SO_3^+)、213(K_3SO_4^+)、27(C_2H_3^+)、左旋葡聚糖($m/z = -45$ 、-59、-71)、-42(CNO^-)	秸秆及杂草焚烧
海盐 ^c	-35(Cl^-)、81($\text{Na}_2^{35}\text{Cl}^+$)、83($\text{Na}_2^{37}\text{Cl}^+$)、108(Na_2NO_3^+)	海洋
机动车尾气 ^d	40(Ca^+)、-79(PO_3^-)、-62(NO_3^-)、 $\text{C}_n^+(n>0)$	汽油车、柴油车
燃煤 ^e	27(C_2H_3^+)、7(Li^+)、39(K^+)、-32(S^-)、-64(SO_2^-)、-80(SO_3^-)、高分子物质($m/z = 178$ 、189、202、228、252、276)、 $\text{C}_n^+(n=1,3,4,5)$ 、OC($m/z = -43$ 、-63、-79)	燃煤电厂、锅炉
工业工艺源 ^f	63/65(Cu^+)、64/66/68(Zn^+)、99/101/103(ZnCl^+)、206/207/208(Pb^+)、-35(Cl^-)、EC、OC、-76(SiO_3^-)、-79(PO_3^-)	化工、冶金、水泥
二次无机盐 ^g	-97(HSO_4^-)、-62(NO_3^-)、-46(NO_2^-)、18(NH_4^+)	二次前体物转化

注:a. Silva *et al.*, 2000; Sullivan *et al.*, 2007a;2007b; b. Hudson *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2009;c. Sullivan *et al.*, 2007b; Arimoto *et al.*, 2006;d. Moffet *et al.*, 2009; Spencer *et al.*, 2006; e. Guazzotti *et al.*, 2003; Spencer *et al.*, 2008; f. Moffet *et al.*, 2008a; 2008b; g. Huang *et al.*, 2012; Fairlie *et al.*, 2010.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 污染过程分析

根据气流轨迹的方向和类型,将 2015 年 12 月 12—23 日期间抵达浙江乌镇的气团分为 5 类,具体

如图 1 和表 2 所示。图 1 和表 2 显示,2015 年 12 月 12—23 日期间,乌镇主要受北方(16.0%)、西北(36.5%)和西南(31.3%)方向 3 股气团控制。其中,北方气团(A 气团)从辽宁经渤海、胶东半岛及江苏东海沿线至上海、苏州、嘉兴等地抵达乌镇,出现概

率为 16.0%;西北气团(气团 B)从内蒙中部经山西、山东、江苏、安徽边境,以及管控区内的宜兴、湖州等地抵达乌镇,出现概率为 36.5%;西南气团(气团

C)从贵州经湖南、江西、安徽和管控区内的湖州等地抵达乌镇,出现概率为 31.3%。

表 2 2015 年 12 月 12—23 日不同气团概率及其主导下的嘉兴地区主要大气污染物浓度

Table 2 Mass concentration of common air pollutants and probability of trajectory clusters during 12—23 Dec, 2015 in Jiaxing City

聚类	方向	比例	PM _{2.5} / ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	PM ₁₀ / ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	SO ₂ / ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NO _x / ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
A	N	16.0%	65.4	82.8	19.5	81.1
B	NW	36.5%	119.3	139.9	35.0	50.9
C	SW	31.3%	159.4	180.2	30.2	89.0
D	S	7.3%	90.2	105.5	10.2	52.8
E	NW→ES	9.0%	81.7	107.6	16.5	110.4

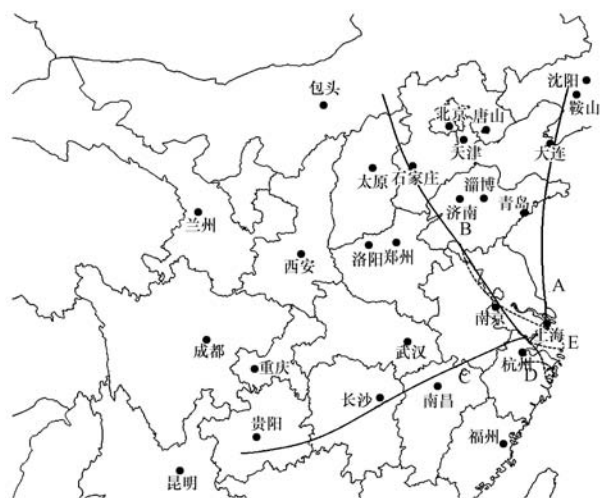


图 1 2015 年 12 月 12—23 日抵达乌镇的气团轨迹聚类分析

Fig.1 Backward trajectory cluster distribution (12—23 Dec, 2015)

图 2 为观测期间嘉兴市 PM_{2.5}小时质量浓度及主要气象参数随时间变化序列图。根据图 2 并结合单颗粒气溶胶质谱数据(图 4)可知,观测期间(12月12—23日)共发生了 5 次不同的污染过程,分别为:区域输送(P1:12日 2:00—16日 10:00)-清洁天(P2:16日 13:00—18日 1:00)-本地排放(P3:18日 9:30—11:30)-污染反弹(P4:18日 20:00—19日 2:00)-重污染程(P5:20日 21:00—23日 24:00)。

12—16日(P1,大会前的管控期),PM_{2.5}质量浓度持续上升,主要来自山西南部、山东西北部方向的冷空气过境输送引起,风速较大,细颗粒物浓度很高,PM_{2.5}小时浓度最高达 248 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;16—18日(P2,大会期间),受持续强冷空气影响,气温逐渐下降,空气质量转好,此时为清洁天;从 19日(P4,管控后)开始,管控措施解除,PM_{2.5}质量浓度

迅速反弹,最高小时浓度达 141 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;20—23日(P5,管控后),受低压场控制,风速很低,以静稳天气为主,大气扩散条件不利,使得污染物浓度持续升高,最高小时浓度达 334 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,为一次典型的重污染过程。值得注意的是,大会期间(18日)还观测到一次短暂的细颗粒物浓度上升过程(P3),根据单颗粒分析结果(图 5)并结合气象环境要素推测,该时段极有可能为本地排放引起的一次小概率污染事件。

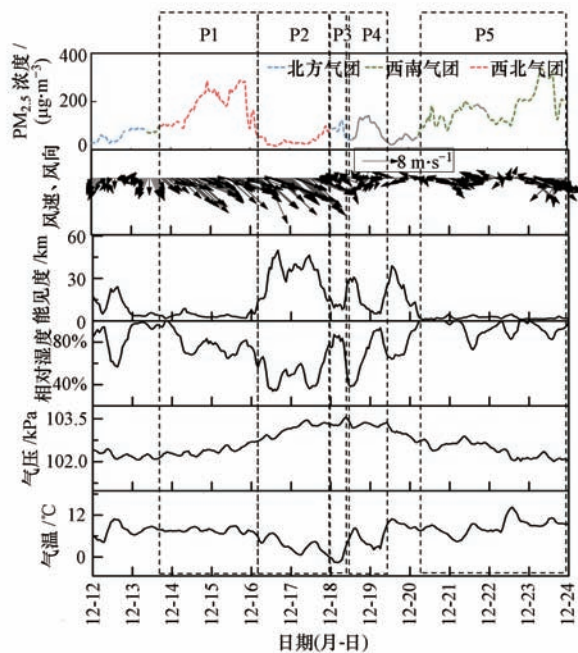


图 2 2015 年 12 月 12—23 日嘉兴市 PM_{2.5}质量浓度及气象要素变化序列图

Fig.2 Mass concentration of PM_{2.5} and meteorological conditions from 12 to 23 Dec, 2015 in Jiaxing City

3.2 数据质量分析

目前,SPAMS 表征的颗粒物浓度通常是以 266 nm 电离激光每小时打击到的有效颗粒物数量进行统计分析.这里的有效颗粒物指的是单一气溶胶粒子被电离后,同时含有正、负质谱图的颗粒.图 3 为

SPAMS 小时电离颗粒物数量与 $PM_{2.5}$ 小时质量浓度相关性分析结果,可以看出,SPAMS 每小时电离到的有效颗粒物数量与 $PM_{2.5}$ 小时质量浓度具有显著的相关性,二者相关系数 $r=0.87$,表明 SPAMS 电离到的颗粒物具有较好的代表性.

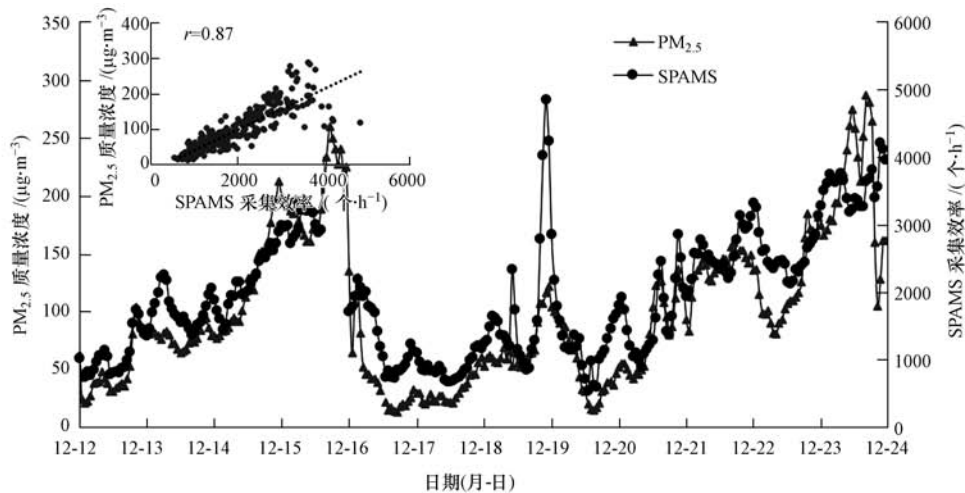


图 3 SPAMS 小时电离颗粒物数量与 $PM_{2.5}$ 小时质量浓度相关性

Fig.3 Correlation between hourly hit particles by SPAMS and hourly mass concentration of $PM_{2.5}$

3.3 化学组成特征分析

3.3.1 化学组分特征 根据气象资料及气团轨迹聚类分析可知,P1 期间,主要受来自西北方向污染气团的影响, $PM_{2.5}$ 质量浓度迅速增加,小时均值达 $157 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,大气能见度急剧下降,为典型的区域输送污染过程.与 P2~P4 过程相比,P1 期间元素碳含量很高,表明一次排放很明显;同时,硝酸盐含量也大幅增加,平均占比达 38%.

会议期间(P2 过程),受北方冷空气南下及严控措施影响,空气质量转好,污染物浓度大幅下降, $PM_{2.5}$ 平均质量浓度为 $45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.此时,尽管污染物浓度较低,但生物质燃烧及有机碳相对含量却很高,表明该期间秸秆焚烧对区域大气环境质量的影响很大,应该引起重视.

值得注意的是,会议期间还观测到一次短暂的细颗粒物浓度上升过程,从化学组分上看,硝酸盐和硫酸盐含量均很低,表明二次作用并不明显;相反,一次污染物浓度相对较高,很可能与本地排放有关.其中,高分子量物质含量急剧上升,达 16.7%,重金属组分和钾-硫含量(7.3%)也非常高.钾-硫组分的存在往往与煤炭燃烧有关(Wang *et al.*, 2015),表明会议期间捕捉到的这次短暂污染事件,很可能与本地煤炭燃烧有关.

管控措施解禁后(P4 过程),细颗粒物浓度便开始迅速反弹,从侧面也印证了管控措施对降低 $PM_{2.5}$ 浓度有显著效果.P4 期间增加的主要是元素碳有机碳(14%)和有机碳(18.8%)颗粒物,同时,钾-硫含量也较高.P4 期间,受区域输送和本地污染物积累的共同影响,硝酸盐、元素碳及富铁类物质大量增加(图 4).

总体而言,两次区域性大范围污染过程中(P1 和 P5),元素碳含量均很高,表明一次排放对区域性污染有重要影响.硝酸盐含量和比例均大幅增加,占比甚至超过 50%,表明硝酸盐的二次转化对长三角地区冬季高浓度细颗粒物的形成具有重要影响.

3.3.2 老化过程分析 颗粒物的老化特征在一定程度上可以表征一次排放和二次生成对细颗粒物污染的相对重要性.一般而言,颗粒物老化程度越高,一次新鲜排放的贡献就越小,细颗粒物污染可能更多地来自于大气污染物二次转化或区域输送;反之,颗粒物老化程度越低,则颗粒物越新鲜,往往以本地一次排放为主(Lee *et al.*, 2003; Sullivan *et al.*, 2007c).

为分析颗粒物污染过程和来源贡献,本文将不同信号强度的颗粒态硝酸盐浓度进行逐小时统计分析,以探讨不同污染过程中颗粒物生成-老化衰

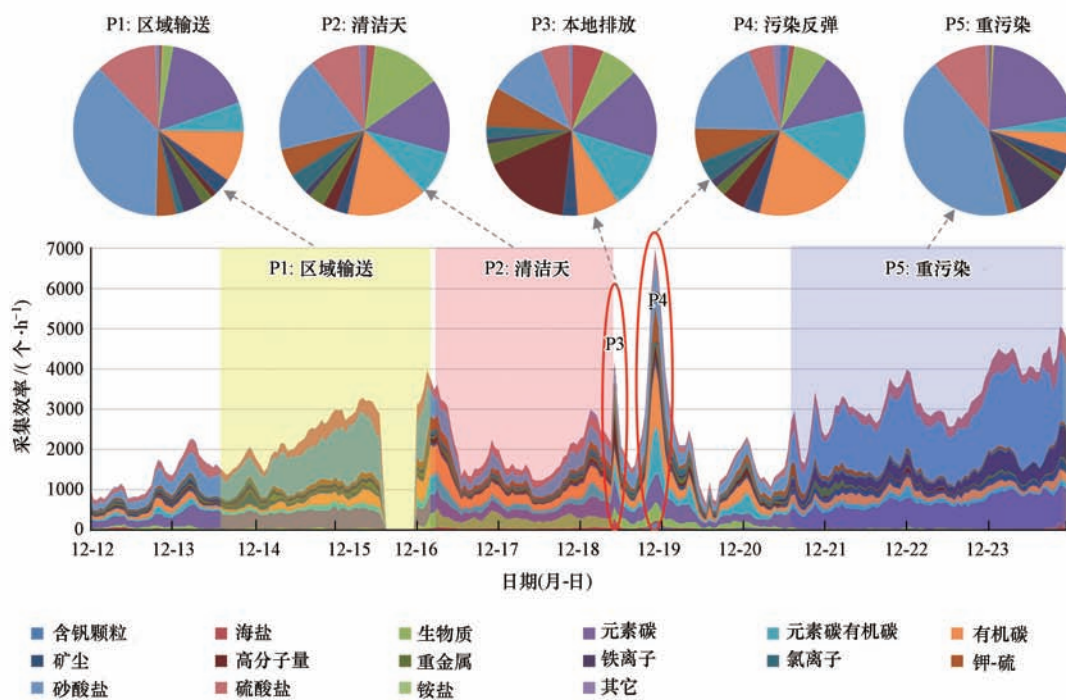


图 4 不同污染过程中 $PM_{2.5}$ 化学组成变化

Fig.4 Hourly resolved numbers of chemical compositions of fine particles by SPAMS

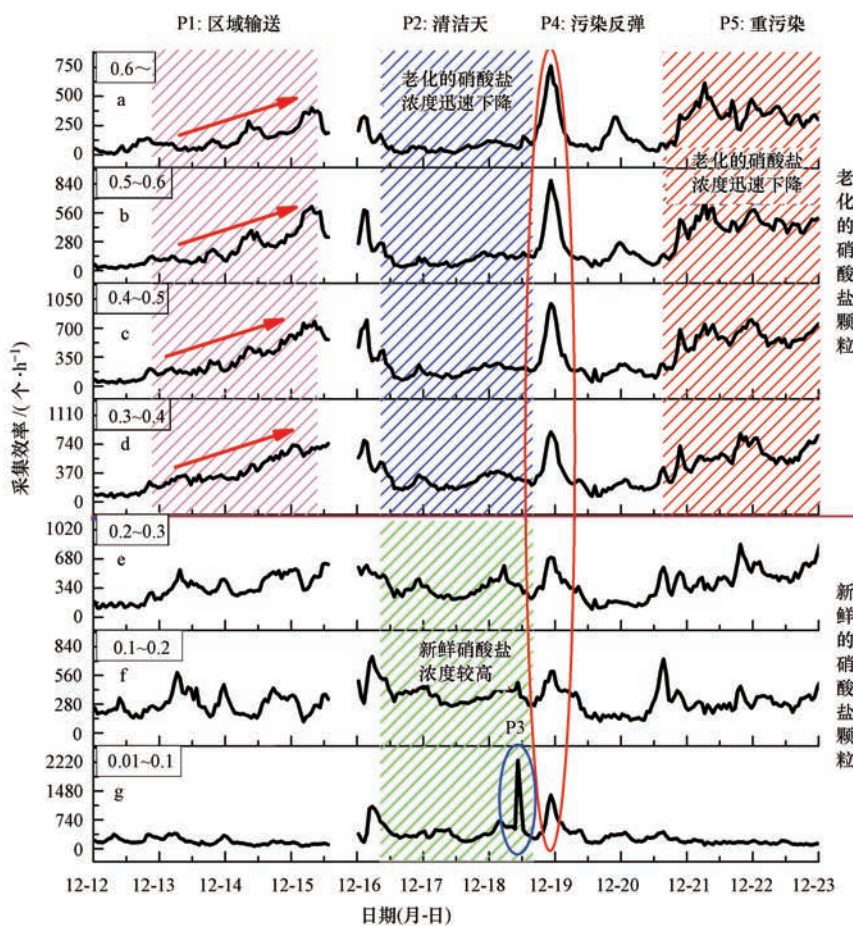


图 5 不同信号强度下颗粒态硝酸盐小时浓度变化(a~d:老化的硝酸盐颗粒;e~g:新鲜的硝酸盐颗粒;图中数据如 0.01~0.1 表示相对信号强度)

Fig.5 Hourly resolved numbers of nitrate in different relative intensities (a~d indicating aged nitrate; e~g indicating fresh nitrate)

变规律(图 5).其中,将相对信号强度大于 0.3 的硝酸盐表征为老化的硝酸盐颗粒(图 5a~d);反之,将相对信号强度小于 0.3 的硝酸盐表征为新鲜硝酸盐颗粒(图 5e~g).

由图 5 可知,P1 期间随着区域污染物的逐步输送,硝酸盐信号强度也同步增强(图 5a~d 红色箭头所示),表明颗粒物老化作用在加强.到了 P2 期间,北方冷空气过境,颗粒物被稀释,前期输送来的污染物开始逐步消散,颗粒物浓度迅速降低(图 5a~d 蓝色斜线覆盖),此时本地生成的新鲜硝酸盐颗粒浓度则稳中有升(图 5e~g 绿色斜线覆盖).从 12 月 20 日下午开始(P5 过程),受区域输送和本地污染物积累共同影响,老化的硝酸盐颗粒浓度迅速上升(图 5a~d 红色斜线覆盖),表明二次转化作用再次加强.

P3 过程中只有信号强度极低的硝酸盐颗粒生成(图 5g),硝酸盐颗粒十分新鲜,以本地源贡献为主.P4 过程受管控措施解禁和气象条件改变等多重

因素影响,本次排放和区域输送均有贡献,使得无论是新鲜的还是老化的硝酸盐颗粒物浓度均有不同程度的上升.

3.4 来源解析

图 6 和图 7 分别为基于单颗粒气溶胶质谱技术得到的细颗粒物来源时间变化序列图和不同时段来源组成对比图.P1 期间,气流轨迹经过南京、常州等机动车保有量较大的城市(图 1 中 B 气团),受上游污染物区域输送影响,嘉兴地区的机动车尾气贡献及比例(21.8%)仍然很高.会议期间(P2 过程),受管控措施及冷空气南下共同影响,PM_{2.5}浓度开始大幅下降,但二次无机盐比例很高,P2 期间硝酸盐信号强度很低(图 5),主要以本地生成的新鲜颗粒物为主;生物质燃烧和工业工艺源占比均有增加.P3 期间,燃煤组分(36.1%)和工业工艺源(16.7%)明显增加,表明人为活动强度在增加,暗示有关部门在环保执法期间,要时刻保持警惕,严格排查各类违法行为.

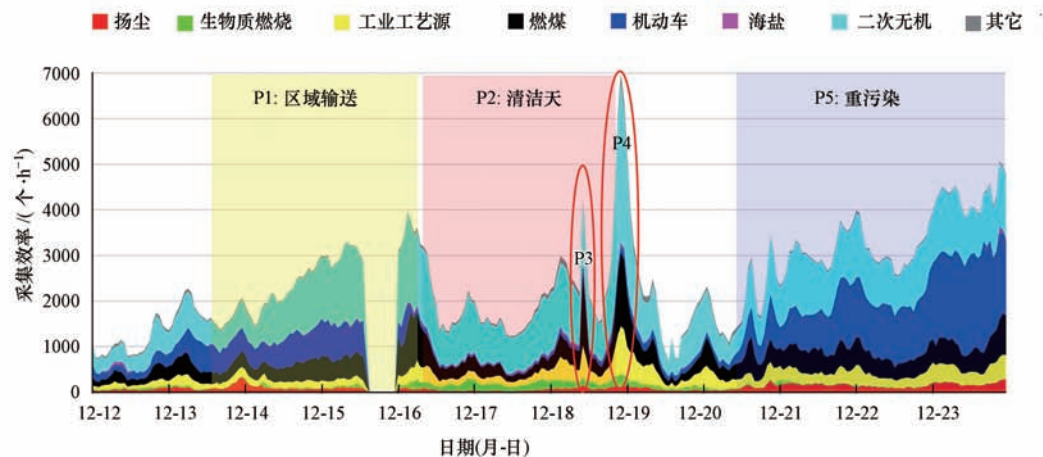


图 6 细颗粒物来源解析时间变化序列图

Fig.6 Source apportionment of hourly resolved numbers of fine particles

一旦管控措施解禁(P4 过程),颗粒物浓度便开始迅速反弹,此时二次无机盐组分(50.1%)增加明显,燃煤(21.1%)、工业工艺源(15.0%)等一次源增加也很明显,推测大气中二次组分的增加并非都是由二次反应直接生成,也有可能由一次源的大量排放,促进污染物二次生成有关.P3 和 P4 过程表明,一次源排放对细颗粒物浓度的贡献仍然十分明显,同时也表明实施管控措施对降低颗粒物浓度、改善环境空气质量状况具有显著效果.

管控措施解除之后(P5 过程),颗粒物浓度持续升高(图 6、图 7),来源解析结果表明,此时颗粒

浓度的增加主要是由机动车尾气(38.4%)和二次无机盐增加引起,从化学组分上看,元素碳和硝酸盐均有明显增加(图 4).

图 8 为管控措施解除后(P5 期间),硝酸盐和黑炭气溶胶浓度日变化图.由图 8 可知,P5 期间元素碳和硝酸盐组分均出现了早高峰(8:00—10:00)和晚高峰(16:00—17:00),由此可见,机动车尾气排放对 P5 期间颗粒物浓度的升高具有重要影响.值得注意的是,元素碳和硝酸盐颗粒除了早、晚高峰值外,还出现了夜高峰,这与研究团队在上海地区观测到的结果一致,推测很有可能与卡车、货车等机

动车的夜间出行量增加有关.

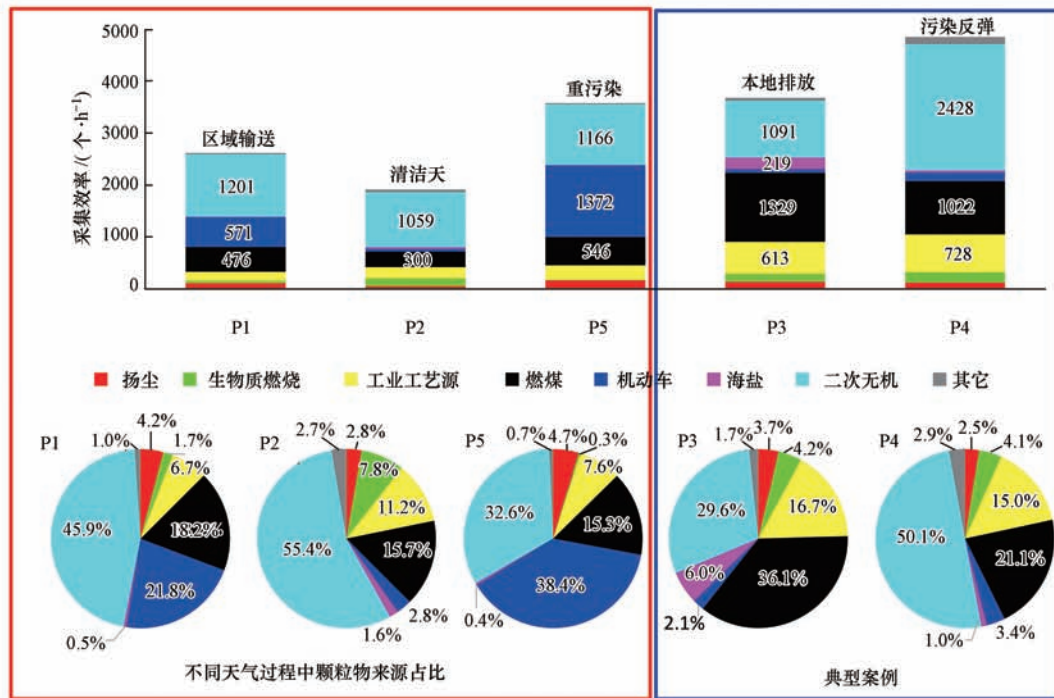


图 7 不同污染过程中细颗粒物来源贡献及比例

Fig.7 Contribution and chemical composition of fine particles in different episodes

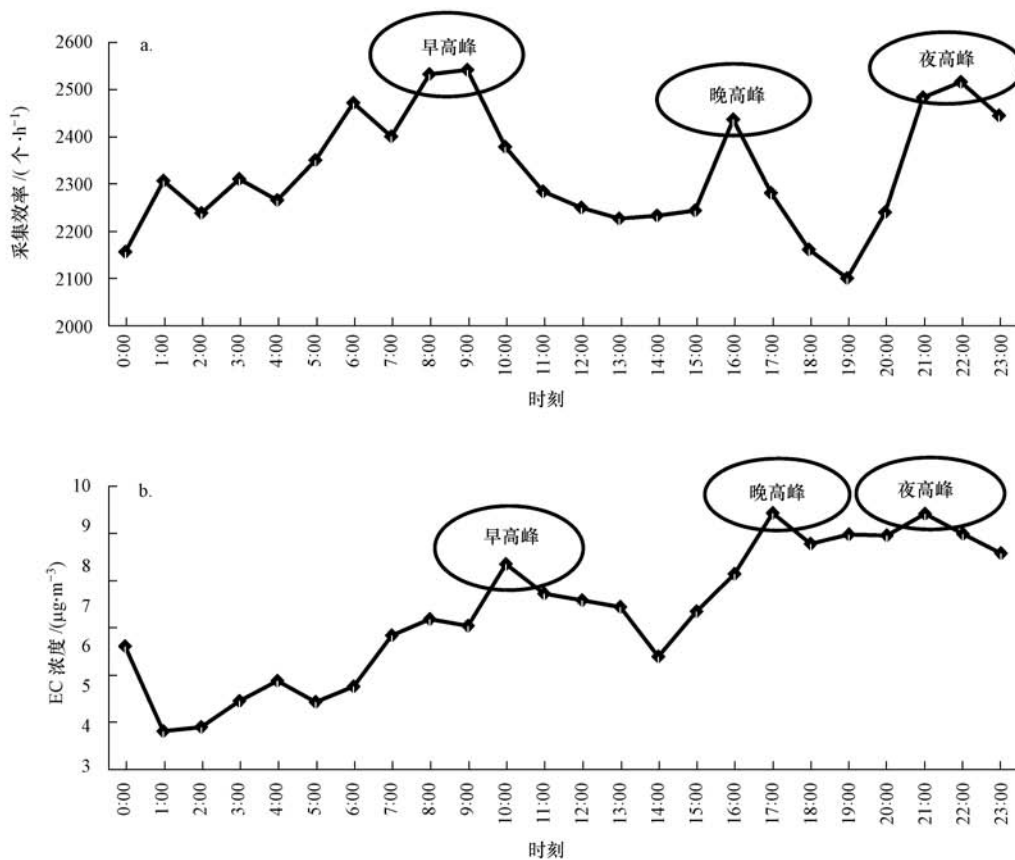


图 8 管控措施解除后(P5 期间)硝酸盐采集效率(a)和黑炭气溶胶浓度(b)日变化

Fig.8 Hourly concentration of nitrate(a) and EC(b) after the termination of pollution control policies(period P5)

上述研究表明,与管控后的重污染期间(P5 过程)相比,管控期间(P1~P4)机动车尾气含量及比例均呈大幅下降趋势,表明管控措施对降低机动车尾气排放效果显著.同时也暗示,控制机动车尾气排放仍然是长三角地区今后大气污染防治的关键.

4 结论(Conclusions)

1)本次研究共观测到 5 次不同的污染过程,分别为:区域输送(P1:12—16 日)-清洁天(P2:16—18 日)-本地排放(P3:18 日)-污染反弹(P4:18—19 日)-重污染程(P5:20—23 日).其中,P1 主要来自西北方向的气团长距离输送引起,P2 为冷空气南下污染物清除过程,P3 为会议期间捕捉到的一次短暂的污染事件,P4 为管控措施刚解禁后污染物浓度迅速反弹过程,P5 由污染物本地积累和区域输送共同影响.

2)污染过程中(P1 和 P5),硝酸盐含量及占比均有显著增加,表明硝酸盐的二次转化对长三角地区高浓度细颗粒物的形成具有重要影响.污染期间,增加的主要是老化的硝酸盐颗粒,新鲜的硝酸盐颗粒变化并不明显.

3)受区域输送和本地污染物积累共同作用而产生的污染,硝酸盐和元素碳组分均有明显增加;对于以区域输送为主的污染,硝酸盐增加的幅度显著高于其它组分,老化作用明显.

4)会议期间还观测到一次短暂的高污染事件(P3 期间),新鲜硝酸盐颗粒和富钾-硫组分增加,主要由本地源排放引起,推测与当地燃煤过程有关.

5)管控措施解除以后(P5 过程),颗粒物浓度持续升高,硝酸盐和元素碳含量明显增加,并且二者呈现出明显的早、晚高峰值和夜高峰值.源解析结果表明,P5 期间污染物浓度反弹主要是由机动车尾气排放引起.

6)研究表明,实施管控措施对降低机动车尾气排放和 $PM_{2.5}$ 质量浓度、改善环境空气质量效果显著.同时也暗示,减少机动车尾气排放仍然是长三角地区今后改善环境空气质量的关键.

参考文献(References):

Arimoto R, Kim Y J, Kim Y P, *et al.* 2006. Characterization of Asian dust during ACE-Asia [J]. *Global and Planetary Change*, 52 (1/4): 23-56

Begum B A, Kim E, Jeong C H, *et al.* 2005. Evaluation of the potential source contribution function using the 2002 Quebec forest fire

episode[J]. *Atmospheric Environment*, 39(20):3719-3724

Chan C K, Yao X. 2008. Air pollution in mega cities in China [J]. *Atmospheric Environment*, 42(1):1-42

Cheng Z, Wang S X, Jiang J K, *et al.* 2013. Long-term trend of haze pollution and impact of particulate matter in the Yangtze River Delta, China[J]. *Environmental Pollution*, 182:101-110

Cheng Z, Wang S, Fu X, *et al.* 2014. Impact of biomass burning on haze pollution in the Yangtze River Delta, China; a case study in summer 2011 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(9):4573-4585

Dall'Osto M, Harrison R M. 2006. Chemical characterization of single airborne particles in Athens (Greece) by ATOFMS [J]. *Atmospheric Environment*, 40(39):7614-7631

Fairlie T D, Jacob D J, Dibb J E, *et al.* 2010. Impact of mineral dust on nitrate, sulfate, and ozone in transpacific Asian pollution plumes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(8):3999-4012

Fu Q Y, Zhuang G S, Li J A, *et al.* 2010. Source, long-range transport, and characteristics of a heavy dust pollution event in Shanghai [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 115, D00K29, doi:10.1029/2009JD013208

Guazzotti S A, Suess D T, Coffee K R, *et al.* 2003. Characterization of carbonaceous aerosols outflow from India and Arabia; Biomass/biofuel burning and fossil fuel combustion [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 108 (D15), 4485, doi:10.1029/2002JD003277

Hopke P K. 2000. A guide to positive matrix factorization // Wills R D. Workshop on UNMIX and PMF as applied to $PM_{2.5}$ [M]. North Carolina: US Environmental Protection Agency. 6-8

Huang K, Zhuang G S, Li J A, *et al.* 2010. Mixing of Asian dust with pollution aerosol and the transformation of aerosol components during the dust storm over China in spring 2007 [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 115, D00K13, doi:10.1029/2009JD013145

Huang K, Zhuang G, Lin Y, *et al.* 2012. Typical types and formation mechanisms of haze in an Eastern Asia megacity, Shanghai [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(1):105-124

Hudson P K, Murphy D M, Cziczo D J, *et al.* 2004. Biomass-burning particle measurements: Characteristic composition and chemical processing [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 109 (D23), doi:10.1029/2003JD004398

Li L, Chen C H, Fu J S, *et al.* 2011. Air quality and emissions in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(4):1621-1639

Lee S H, Murphy D M, Thomson D S, *et al.* 2003. Nitrate and oxidized organic ions in single particle mass spectra during the 1999 Atlanta Supersite Project [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 108(D7), 8417, doi:10.1029/2001JD001455

Moffet R C, De Foy B, Molina L T, *et al.* 2008a. Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(16):4499-4516

Moffet R C, Desyaterik Y, Hopkins R J, *et al.* 2008b. Characterization of aerosols containing Zn, Pb, and Cl from an industrial region of Mexico City [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(19):7091-7097

- Moffet R C, Prather K A. 2009. In-situ measurements of the mixing state and optical properties of soot with implications for radiative forcing estimates [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(29): 11872-11877
- 牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 等. 2013. 利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态 [J]. *环境科学*, 34(6): 2071-2080
- Silva P J, Carlin R A, Prather K A. 2000. Single particle analysis of suspended soil dust from Southern California [J]. *Atmospheric Environment*, 34(11): 1811-1820
- Silva P J, Liu D Y, Noble C A, *et al.* 1999. Size and chemical characterization of individual particles resulting from biomass burning of local Southern California species [J]. *Environmental Science & Technology*, 33(18): 3068-3076
- Spencer M T, Holecek J C, Corrigan C E, *et al.* 2008. Size-resolved chemical composition of aerosol particles during a monsoonal transition period over the Indian Ocean [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 113(D16305), doi: 10.1029/2007JD008657
- Spencer M T, Prather K A. 2006. Using ATOFMS to determine OC/EC mass fractions in particles [J]. *Aerosol Science and Technology*, 40(8): 585-594
- Sullivan R C, Guazzotti S A, Sodeman D A, *et al.* 2007a. Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: 1213-1236
- Sullivan R C, Guazzotti S A, Sodeman D A, *et al.* 2007b. Mineral dust is a sink for chlorine in the marine boundary layer [J]. *Atmospheric Environment*, 41(34): 7166-7179
- Sullivan R C, Prather K A. 2007c. Investigations of the diurnal cycle and mixing state of oxalic acid in individual particles in Asian aerosol outflow [J]. *Environmental Science & Technology*, 41(23): 8062-8069
- Wang L T, Wei Z, Yang J, *et al.* 2014. The 2013 severe haze over the southern Hebei, China; model evaluation, source apportionment, and policy implication [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(6): 3151-3173
- Wang Q Z, Zhuang G S, Huang K, *et al.* 2015. Probing the severe haze pollution in three typical regions of China; Characteristics, sources and regional impacts [J]. *Atmospheric Environment*, 120: 76-88
- Wang X F, Gao S, Yang X, *et al.* 2010. Evidence for high molecular weight nitrogen-containing organic salts in urban aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(12): 4441-4446
- Wang X F, Zhang Y P, Chen H, *et al.* 2009. Particulate nitrate formation in a highly polluted urban area; a case study by Single-Particle Mass Spectrometry in Shanghai [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(9): 3061-3066
- Yang F, Chen H, Wang X N, *et al.* 2009. Single particle mass spectrometry of oxalic acid in ambient aerosols in Shanghai; Mixing state and formation mechanism [J]. *Atmospheric Environment*, 43(25): 3876-3882
- 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 2012. 上海市秋季典型大气高污染过程中颗粒物的化学组成变化特征 [J]. *环境科学学报*, 32(1): 81-92
- 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 2013. 上海秋季典型大气高污染过程中有机碳和元素碳的变化特征 [J]. *环境科学学报*, 33(1): 181-188