DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021042204
李刚, 王海林, 伯鑫, 等. 2017 年冬季沧州市一次重污染过程 $PM_{2.5}$ 污染特征及成因[J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2551-2560.
LI Gang, WANG Hailin, BO Xin, et al. $PM_{2.5}$ pollution characterization and cause analysis of a heavy pollution event in winter 2017, Cangzhou City[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (8): 2551-2560.

2017 年冬季沧州市一次重污染过程 $PM_{2.5}$ 污染特征及成因 *

李 刚[1] 王海林[2] 伯 鑫[3] 高元官[1] 张佳浩[1] 杨小阳[1] 任丽红[1] **
（1. 中国环境科学研究院，环境基准与风险评估国家重点实验室，北京，100012；2. 北京市环境保护科学研究院，北京，100037；3. 生态环境部环境工程评估中心，北京，100012）

摘 要 沧州市位于京津冀区域大气污染传输的重要通道上，研究沧州市大气重污染特征和成因对于研究传输通道上污染物的组分和通量具有重要意义. 2017 年 11 月 29 日—12 月 5 日在沧州市区、泊头市、青县和黄骅市进行一次重污染过程的 $PM_{2.5}$ 采样，对样品进行水溶性离子、无机元素（不可溶）和碳组分分析，并将整个观测期分为污染前期 (11 月 29 日—12 月 1 日)、污染期 (12 月 2—3 日) 和污染后期 (12 月 4—5 日) 进行研究. 结果表明，沧州市区 $\rho(PM_{2.5})$ 在污染前期、污染期和污染后期分别为 53.4、178、45.4 μg·m^{-3}，$\rho(PM_{2.5})$ 最大小时值为 296 μg·m^{-3}. 12 月 2 日沧州市区、泊头市、青县和黄骅市 $\rho(PM_{2.5})$ 的日均值均达到最大，4 个点位分别为 248、248、230、236 μg·m^{-3}，表明污染较重. 沧州市在污染前期、污染期和污染后期的水溶性离子浓度分别为 35.6、95.6、22.7 μg·m^{-3}，其中 $\rho(NH_4^+)$、$\rho(NO_3^-)$ 和 $\rho(SO_4^{2-})$(二次无机盐) 在全市 $PM_{2.5}$ 中的总占比为 78.4%. 污染期水溶性离子中 $\rho(NO_3^-)$ 占比变化最大，在污染前期、污染期和污染后期的浓度分别为 12.5、43.5、6.98 μg·m^{-3}，$\rho(NO_3^-)/\rho(SO_4^{2-})$ 由污染前期的 1.63 增加到污染期的 2.22，说明机动车排放对此次污染形成的贡献较大. 沧州市在污染前期、污染期和污染后期的 ρ(OC) 与 ρ(EC) 二者之和分别为 18.6、27.9、16.1 μg·m^{-3}，$\rho(OC)/\rho(EC)$ 分别为 3.49、3.13 和 3.43，说明 3 个观测期均存在二次有机气溶胶的生成，污染期一次排放的含碳物质略高于另外两个观测期. 污染期无机元素明显增加，ρ(K) 在无机元素中的占比增加了 5%—10%，说明生物质燃烧是此次重污染过程的主要贡献源之一. 此次污染过程中，污染期以较小的东北风为主，平均风速低于 1 m·s^{-1}，最低小时温度达-4 ℃，最大相对湿度达 99%，静稳天气条件不利于污染物的扩散和输送，静稳天气条件下机动车、燃煤和生物质燃烧等污染物的排放和不断积累是此次重污染形成的主要原因.

关键词 重污染，$PM_{2.5}$，污染特征，成因分析，沧州市，京津冀.

$PM_{2.5}$ pollution characterization and cause analysis of a heavy pollution event in winter 2017, Cangzhou City

LI Gang[1] *WANG Hailin*[2] *BO Xin*[3] *GAO Yuanguan*[1] *ZHANG Jiahao*[1]
YANG Xiaoyang[1] *REN Lihong*[1] **
(1. State Key Laboratory of Environment Criteria and Risk Assessment , Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing, 100012, China; 2. Beijing Municipa Research Institute of Environmental Protection, Beijing, 100037, China; 3. Appraisal Center for Environment and Engineering Ministry of Environmental Protection, Beijing, 100012, China)

Abstract Cangzhou located in the important atmospheric pollutants transport channel of Beijing-

2021 年 4 月 22 日收稿(Received：April 22，2021).
* 国家自然科学基金（41705136）和中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (2019YSKY-025) 资助.
Supported by National Natural Science Foundation of China (41705136) and Basic Scientific Research Funds in Nation Nonprofit Institutes (2019YSKY-025).
** 通信联系人 **Corresponding author**，E-mail：renlh@craes.org.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Tianjin-Hebei region. The study on chemistry characteristics and causes of heavy atmospheric pollution in Cangzhou is important for researching the components and fluxes of pollutants in the transport channel. $PM_{2.5}$ samples were collected at four sites (downtown area of Cangzhou city, Botou, Qingxian and Huanghua) during a heavy pollution process from November 29th to December 5th, 2017. The water-soluble ions, inorganic elements and carbonaceous components of $PM_{2.5}$ were analyzed and discussed. According to the level of $\rho(PM_{2.5})$, the whole observation period was divided into three phases: before pollution phase (from November 29th to December 1th), pollution phase (from December 2th to 3th) and after pollution phase (from December 4th to 5th). The results showed that the $\rho(PM_{2.5})$ of Cangzhou City in three phases were 53.4, 178 and 45.4 μg·m^{-3}, respectively. The maximum hourly $\rho(PM_{2.5})$ is up to 296 μg·m^{-3}, The maximum daily concentration appeared on December 2nd with 248, 248, 230 and 236 μg·m^{-3} in downtown of Cangzhou City, Botou, Qingxian and Huanghua, respectively, idicating that the pollution in Cangzhou was heavy. The total concentration of water-soluble ions in Cangzhou were 35.6, 95.6 and 22.7 μg·m^{-3} in three phases, respectively. The sum of $\rho(NH_4^+)$, $\rho(NO_3^-)$ and $\rho(SO_4^{2-})$ (SNA) accounted for 78.4% of $\rho(PM_{2.5})$. The proportion of $\rho(NO_3^-)$ in water-soluble ions of pollution phase had a biggest increase, The $\rho(NO_3^-)$ in three phases were 12.5, 43.5 and 6.98 μg·m^{-3}, respectively. $\rho(NO_3^-)/\rho(SO_4^{2-})$ increased from 1.63(before pollution phase) to 2.22 (pollution phase), indicating that the motor exhaust emission had more contribution to the heavy pollution event. The total concentrations of organic carbon (OC) and element carbon (EC) in three phases were 18.6, 27.9 and 16.1 μg·m^{-3}, respectively. The $\rho(OC)/\rho(EC)$ were 3.49, 3.13 and 3.43, respectively. It suggested that secondary organic aerosols (SOA) formed in all phases, and the contribution of primary emissions to carbonaceous compounds had a little increase in pollution phase. Inorganic elements increased significantly in pollution phase, The proportion of $\rho(K)$ in inorganic elements increased by 5%—10%, showing that biomass burning was one of the major sources of the heavy pollution. During the pollution phase ,it was dominated by weak northeast wind, wind speed less than 1 m·s^{-1}, the minimum hourly temperature with -4℃ and the maximum relative humidity with 99 %. The stable meteorological conditions were not beneficial to the diffusion and transportation of pollutants, and the accumulation of pollutants emitted from motor vehicles, coal and biomass burning were the major causes of the heavy pollution.

Keywords heavy atmospheric pollution, $PM_{2.5}$, pollution characterization, cause analysis, Cangzhou City, Beijing-Tianjin-Hebei.

随着经济的快速发展和城市化进程的加快,我国大气污染问题越发严重,大气细颗粒物 ($PM_{2.5}$, 空气动力学直径小于等于 2.5 μm 的大气颗粒物) 在秋冬季频繁爆表,京津冀、长三角、珠三角和汾渭平原等区域已成为大气污染频发的重点区域,污染天数越来越长,涉及区域面积越来越广[1-4]. 大气污染会影响人们正常的生产生活,危害人体健康[5-6]. 郭新彪等[7] 认为,有针对性地控制大气 $PM_{2.5}$ 污染,对人体健康意义深远. 研究大气重污染特征和成因是科学防控的关键,全国多个城市先后进行了大气重污染特征和成因分析的研究[8-11]. 王永宏等[12] 通过分析沧州市 2009 年 7 月—2011 年 7 月的 $\rho(NO_x)$、$\rho(O_3)$、$\rho(SO_2)$ 和 $\rho(PM_{10})$ 等污染物的数据变化特征,认为沧州市秋冬季污染物主要为 NO_x、SO_2 以及 PM_{10},夏季污染物主要为 O_3. 徐美等[13] 研究发现,沧州市细颗粒物 ($PM_{2.5}$) 为大气环境的首要污染物,污染天数占比达 68%,冬季沧州市本地排放贡献最大,本地排放和不利的气象条件是污染形成的主要原因. 张敬巧等[14] 发现,机动车排放形成的二次无机转化是重污染过程形成的主要原因之一. Zheng 等[15] 研究认为机动车和燃煤排放生成的 OA、SOA 等物质是造成京津冀区域 $PM_{2.5}$ 污染的主因之一. Chowdhury 等[16] 研究认为生物质燃烧排放能明显提高空气中 EC 和 K 等物质的浓度,是重污染天气形成的主要污染源之一. 我国大气重污染过程是一个复合型污染,通常由气象条件、污染物排放、光化学反应和区域输送等因素引起,而低温、高湿的静稳天气条件和污染物的高排放量,最易形成大气重污

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

染天气[17－19].

沧州市位于京津冀区域的东部, 是京津冀区域与山东及东南地区大气污染物进行区域传输的重要通道, 研究沧州市重污染过程中的污染特征和成因, 对于研究京津冀区域大气污染具有重要意义.在沧州市辖区共布设 4 个采样点, 包括沧州市市区、黄骅市、青县和泊头市, 于 2017 年冬季一次大气重污染过程采集了全天 $PM_{2.5}$ 滤膜样品. 以此次重污染天气为研究对象, 结合气象资料、细颗粒物浓度数据、颗粒物中水溶性离子、无机元素和碳组分含量, 对此次沧州市冬季重污染过程中 $PM_{2.5}$ 的污染特征和成因进行了分析[20－22].

1　材料与方法(Materials and methods)

1.1　采样点设置

共设置 4 个采样点, 如图 1 所示, 分别位于沧州市区、黄骅市、青县和泊头市, 沧州市区采样点为国控点, 其他 3 个采样点为河北省控点. 采样点均设置在建筑物顶部, 采样口距地面垂直距离均在 6 m 以上, 各采样点周围无明显污染源, 因此能够代表周围区域大气环境污染水平.

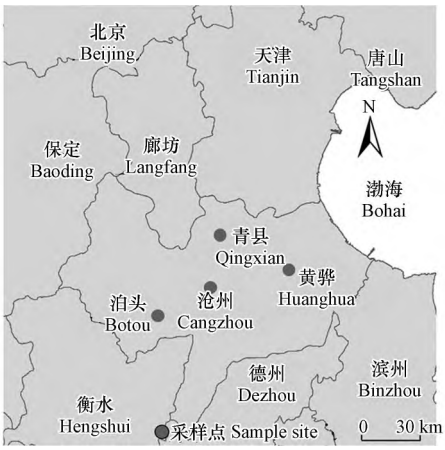


图 1　4 个采样点

Fig.1　Four sample sites

1.2　$PM_{2.5}$ 样品采集与分析

1.2.1　$PM_{2.5}$ 样品采集

沧州市 4 个采样点样品采集均使用武汉天虹 TH-16A 型四通道同源大气颗粒物采样器, 各通道采样流量均为 16.7 $L \cdot min^{-1}$. 采样日期为 2017 年 11 月 29 日—12 月 5 日, 共采集 7 d, 采样时间为每天 10:00—翌日 09:00, 累积采样时长 23 h. 分别选用石英纤维滤膜 (Q 膜, Pall, Sweden) 和聚丙烯滤膜 (P 膜, Whatman, Sweden) 进行采样, 采样前将 Q 膜置于马弗炉中 450 ℃ 煅烧 4 h, 将 P 膜置于马弗炉中 60 ℃ 烘烤 4 h, 以去除滤膜内的挥发性成分, 每个采样点每天采集直径 47 mm 的 Q 膜和 P 膜各 1 张, 累计采集样品数量 28 组, 采后样品放入膜盒, 并用铝箔纸包裹牢固后送回实验室, 在-5 ℃ 以下温度环境中保存.

对采样滤膜要求为, Q 膜的截留效率高于 99.7%, P 膜对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99.7 %, 滤膜的孔径为 0.2 μm, 厚度为 2 mm, 压降小于 1.8 kPa, 机械性能和跌落试验数据均符合标准要求, 样品采集和保存执行 HJ 656—2013《环境空气颗粒物 ($PM_{2.5}$) 手工监测方法 (重量法) 技术规范》中的相关要求[23－27].

1.2.2　$PM_{2.5}$ 样品化学分析与质量控制

采集样品的后续处理和分析包括: 滤膜称重、水溶性离子分析、无机元素分析和碳分析.

使用百万分之一天平 (Sartorius, BSA223S, Germany) 对 Q 膜和 P 膜进行称重, 并根据采样体积和重量对两种滤膜称重结果进行对比分析, 确定两种滤膜质量浓度的差异特征. 利用戴安离子色谱仪 (DIONEX, ICS-900, America) 对 P 膜样品中的 $\rho(Na^+)$、$\rho(Mg^{2+})$、$\rho(Ca^{2+})$、$\rho(K^+)$、$\rho(NH_4^+)$、$\rho(SO_4^{2-})$、$\rho(F^-)$、

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$\rho(Cl^-)$ 和 $\rho(NO_3^-)$ 进行定量分析. 分离柱 (Dionex IonPacTM, AS22- NO. 064141, America) 为 4 mm×250 mm, 淋洗液用 4.5 mol·L^{-1} Na_2CO_3 和 1.4 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ 的混合溶液. 根据质控要求 10% 样品量分析时要做平行样品分析, 用于确定样品化学分析的可靠性. 使用 Q 膜进行碳组分分析, 分析成分包括总碳 (TC)、有机碳 (OC) 和元素碳 (EC).

利用电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS, Agilent 7800, America) 对 P 膜进行元素分析, 取 1/4 面积滤膜, 放置于聚四氟乙烯消解罐中, 加入 5 mL MOS(金属-氧化物-半导体 Metal-Oxide-Semiconductor) 级高纯硝酸, 放置 2 h 后再加入 2 mL MOS 级盐酸, 2 mL 优级纯 H_2O_2, 加盖密封后, 用微波消解萃取仪消解 (在 10 min 内升至 190 ℃ 后至少保持 30 min). 待消解罐冷却至室温, 再利用赶酸器在 140 ℃ 下将消解液浓缩至约 0.5 mL(约 4—5 h), 用超纯水转移定容为 25 mL, 然后进行仪器分析. 分析元素均为不可溶成分的金属元素, 包括 Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Cd、Sn、Sb、Ba 和 Pb, 共 23 种[28－31].

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 污染变化特征

2017 年 11 月 29 日—12 月 5 日观测期间, 沧州市出现了一次以 $PM_{2.5}$ 为首要污染物的严重污染过程, 由图 2(a)沧州市区自动站小时 $\rho(PM_{2.5})$ 值可知, 重污染从 12 月 2 日 03:00 开始, 至 12 月 3 日 11:30 结束, 共持续约 32 h. 为获取整个沧州市辖区污染情况, 对 4 个采样点样品化学成分的浓度进行对比和平均, 并将整个观测期分为污染前期 (11 月 29 日—12 月 1 日)、污染期 (12 月 2—3 日) 和污染后期 (12 月 4—5 日)3 个时期进行讨论.

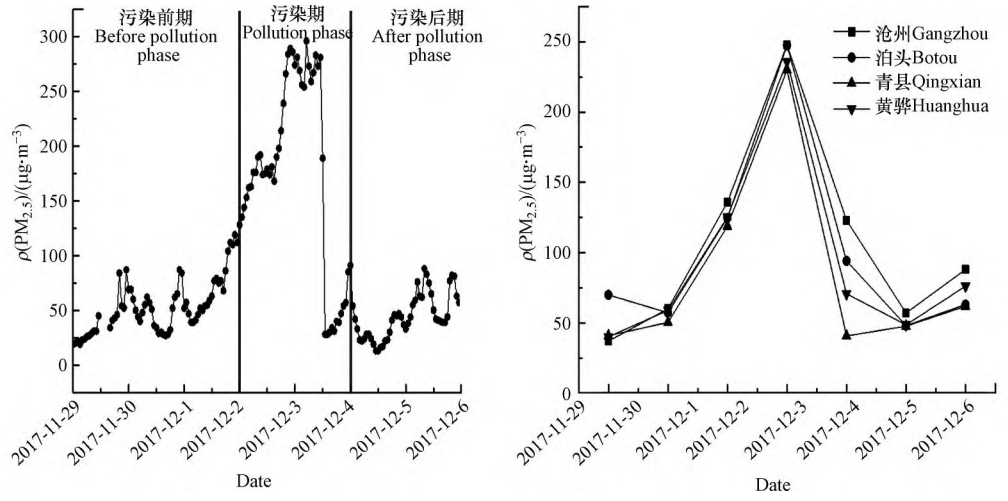


图 2 采样期间沧州市(a)和 4 个采样点位(b)$\rho(PM_{2.5})$ 变化情况

Fig.2 Concentrations of $PM_{2.5}$ during sampling periods in Cangzhou City(a)and sampling periods at 4 sites

观测期间沧州市 $\rho(PM_{2.5})$ 呈先缓慢上升后迅速下降的变化特征如图 2 所示, 12 月 1 日 05:00 开始 $\rho(PM_{2.5})$ 逐渐积累呈上升趋势, 污染前期 $\rho(PM_{2.5})$ 的日均值为 53.4 μg·m^{-3}; 12 月 2 日 18:00 的 $\rho(PM_{2.5})$ 为 214 μg·m^{-3}, 达到重度污染浓度值水平, 12 月 2 日 19:00—12 月 3 日 11:00 达到严重污染浓度值水平, $\rho(PM_{2.5})$ 超过 250 μg·m^{-3} 共持续约 16 h, 污染期的 $\rho(PM_{2.5})$ 日均值为 178 μg·m^{-3}, 高于《环境空气质量标准》(GB3095—2012) 二级标准限值 (150 μg·m^{-3}); 12 月 3 日 05:00 的 $\rho(PM_{2.5})$ 小时均值达到峰值 296 μg·m^{-3}, 13:00 的 $\rho(PM_{2.5})$ 快速降至 28 μg·m^{-3}, 空气质量转为优, 污染后期 $\rho(PM_{2.5})$ 的日均值为 45.4 μg·m^{-3}.

从空间分布来看, 4 个采样点手工采样测得 $\rho(PM_{2.5})$ 的变化曲线在此次重污染过程中均呈倒“V”字形. 由图 2(b)可知, 自 11 月 30 日开始, 4 个城市 $\rho(PM_{2.5})$ 的值接近, 且均呈现逐渐上升的趋势, 12 月 2 日均达到峰值, 说明 4 个城市污染程度和变化趋势相同, 12 月 2 日沧州市区、泊头市、青县和

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

黄骅市的 $\rho(PM_{2.5})$ 日均值分别为 248、248、230 和 236 μg·m^{-3}. 12 月 3 日开始, 4 个城市 $\rho(PM_{2.5})$ 的值先后降低, 其中最北部的青县 $\rho(PM_{2.5})$ 值降低最快, 分析认为是北方洁净空气的进入所致.

11 月 29 日—12 月 5 日沧州市大气环境污染物浓度变化明显, 如图 3 所示, 分析 4 个采样点气态污染物的浓度均值, 污染期 $\rho(SO_2)$、$\rho(NO_2)$、$\rho(O_3)$ 和 $\rho(CO)$ 日均值分别为 55.5、94、0 μg·m^{-3} 和 2.7 mg·m^{-3}, 均低于《环境空气质量标准》(GB3095—2012) 二级标准限值〔$\rho(SO_2)$ 为 150 μg·m^{-3}、$\rho(NO_2)$ 为 80 μg·m^{-3}、$\rho(O_3)$ 为 160 μg·m^{-3}、$\rho(CO)$ 为 4 mg·m^{-3}〕, 12 月 3 日沧州市的 $\rho(SO_2)$、$\rho(NO_2)$、$\rho(CO)$ 和相对湿度 (RH) 都达到了峰值, $\rho(SO_2)$、$\rho(NO_2)$、$\rho(CO)$ 的日均值浓度分别为 63、105 μg·m^{-3} 和 3.7 mg·m^{-3}, 温度达到最低值-4 ℃, 污染程度也达到最大, 分析认为不利气象条件和大气污染物的排放和积累是此次重污染过程形成的重要条件[32].

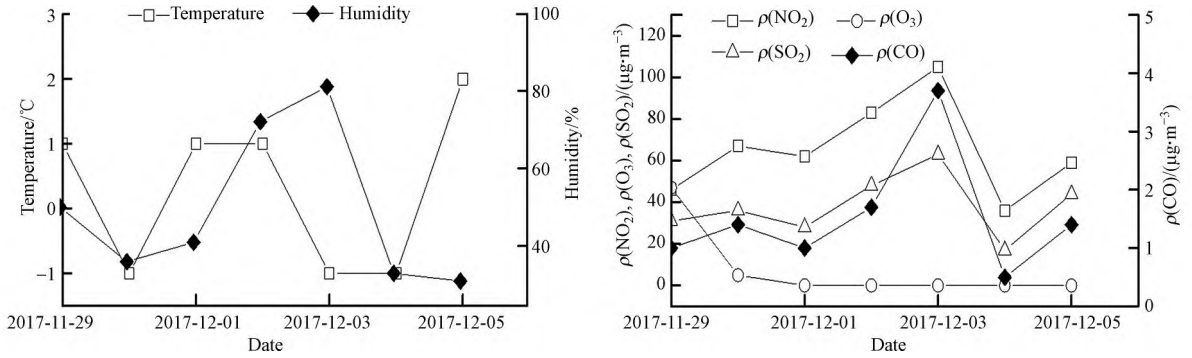


图 3　观测期温度、相对湿度和气态污染物浓度变化特征

Fig.3　Variation of temperature, humidity and gaseous pollutant concentrations during monitoring periods

2.2　$PM_{2.5}$ 样品成分特征

沧州市 4 个采样点 $PM_{2.5}$ 样品主要分析成分为水溶性离子、无机元素和碳成分, 各成分在污染前期、污染期和污染后期的浓度变化如图 4 和表 1 所示, 污染期 $\rho(NO_3^-)$、$\rho(SO_4^{2-})$、$\rho(NH_4^+)$ 在 $\rho(PM_{2.5})$ 中的占比较高, 在污染后期明显降低, 而 $\rho(OC)$、$\rho(EC)$、无机元素和其他离子浓度的占比在污染期均降低, 说明相对于其他成分, 从 12 月 2 日凌晨污染开始逐渐加重时, $\rho(NO_3^-)$、$\rho(SO_4^{2-})$ 和 $\rho(NH_4^+)$ 之和在 $\rho(PM_{2.5})$ 中的占比也逐渐增大, 二次无机盐的生成对此次污染贡献较大. 相对于污染前期和污染后期, 污染期 4 个采样点 $\rho(NO_3^-)$ 均升高, 沧州市区、黄骅市、青县和泊头市分别升高 48.1—55.8、17.8—21.1 、30.9—37.3 、27.4—32.0 μg·m^{-3}, 同时 4 个采样点中沧州市区的 $\rho(NO_3^-)$ 在 $\rho(PM_{2.5})$ 中的占比变化最大, 由污染前期的 20% 增至污染期的 33%, 污染后期又降至 15%, 说明 $\rho(NO_3^-)$ 的升高对此次重污染的形成有很大贡献, 尤其是对沧州市区的贡献最大.

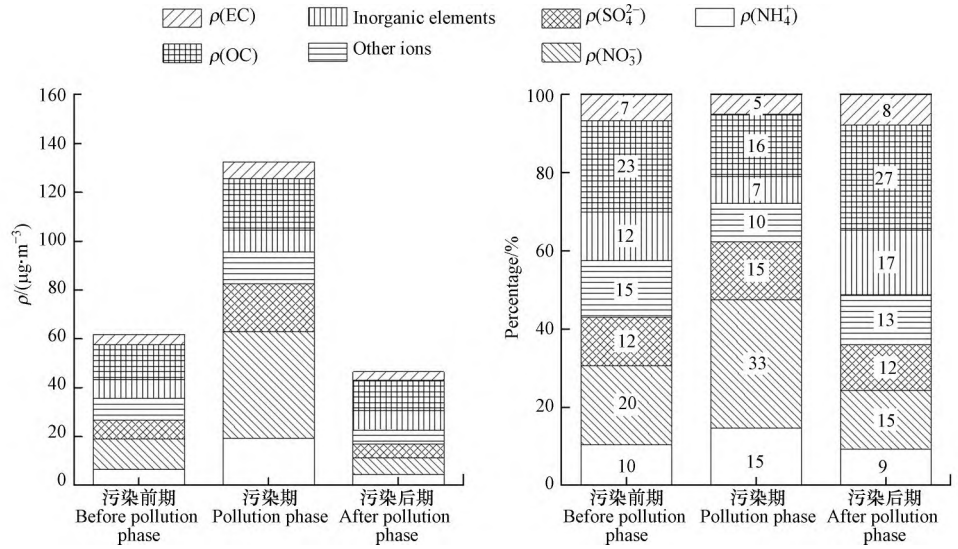


图 4　观测期 $PM_{2.5}$ 的成分特征

Fig.4　Compositions of $PM_{2.5}$ during sampling periods

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1 $\rho(PM_{2.5})$ 成分浓度(μg·m^{-3})

Table 1 Component concentrations of $\rho(PM_{2.5})$

日期Date	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	其他离子Other ions	无机元素Inorganic elements	OC	EC
污染前期	6.42	12.5	7.66	8.98	7.65	14.5	4.16
污染期	19.3	43.5	19.6	13.1	8.93	21.1	6.75
污染后期	4.36	6.98	5.45	5.88	7.72	12.5	3.65

通常 $\rho(NO_3^-)$ 主要来自机动车和燃煤排放,$\rho(SO_4^{2-})$ 的升高通常来自燃煤排放,$\rho(NO_3^-)/\rho(SO_4^{2-})$ 由污染前期的 1.63 增加到污染期的 2.22,说明机动车排放对此次污染形成的贡献较大[33]. 污染期 ρ(OC)、无机元素和其他离子的浓度占比下降较大,分别降低了 8%—11%、5%—9% 和 5%—6%,说明这些成分对应的污染源对污染形成的贡献小于机动车和燃煤排放的贡献.

2.2.1 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子变化特征

沧州市在污染前期、污染期和污染后期的水溶性离子浓度分别为 35.6、95.6、22.7 μg·m^{-3},3 个观测时期的 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子分析结果表明,此次重污染过程 $PM_{2.5}$ 成分中 NH_4^+、NO_3^-和 SO_4^{2-}为离子的主要成分,整个观测期 ρ (NH_4^+)、$\rho(NO_3^-)$、$\rho(SO_4^{2-})$ 之和占水溶性离子质量浓度的 78.4%,污染期最高,为 86.3%. 4 个城市离子均值中 $\rho(NO_3^-)$ 的占比在污染期增加最为明显,在污染前期、污染期和污染后期的浓度分别为 12.5、43.5、6.98 μg·m^{-3}. 如图 5 所示,由污染前期的 35% 升至污染期的 46%,污染后期又降至 31%. 污染期沧州市区离子成分中 $\rho(NO_3^-)$ 最高,为 64.1 μg·m^{-3},青县、泊头市和黄骅市的 $\rho(NO_3^-)$ 依次为 43.5、39.0、27.4 μg·m^{-3},4 个城市中 $\rho(SO_4^{2-})$ 的大小依次为沧州市区>青县>泊头市>黄骅市,说明此次污染过程受机动车排放影响较大,且沧州市区机动车尾气排放和燃煤排放对污染的贡献大于其他 3 个城市. Na^+和 K^+在 3 个观测期的离子浓度占比也较高,且浓度占比均呈先下降后上升的趋势,其中占比较高的 ρ (Na^+) 由污染前期的 14% 降低到污染期的 9%,污染后期又升高到 14%,说明 Na^+对污染的形成有一定影响,但不是最主要的污染源离子成分.

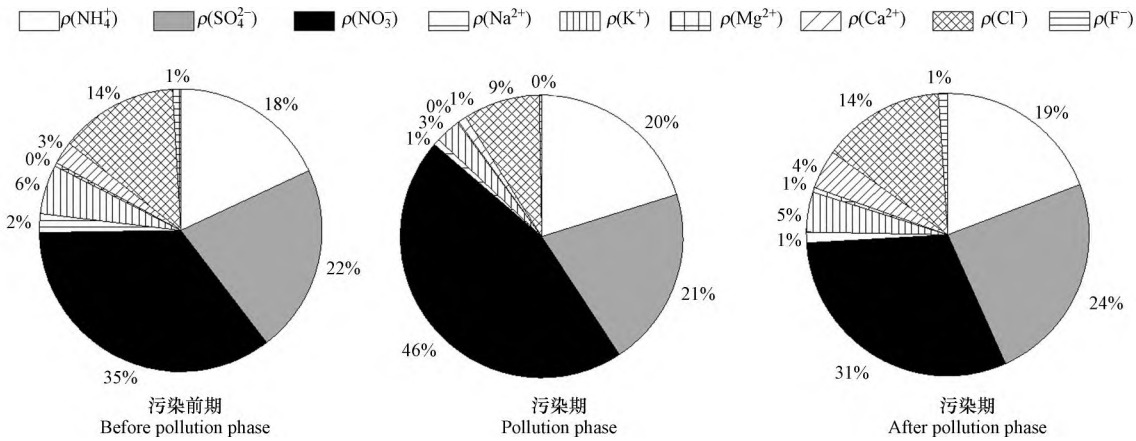


图 5 3 个观测期 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子质量浓度占比

Fig.5 Proportion of water soluble ions in $PM_{2.5}$ during 3 sampling periods

2.2.2 $PM_{2.5}$ 中无机元素和碳成分变化特征

由图 6 可知污染前期、污染期和污染后期 $PM_{2.5}$ 中无机元素浓度变化明显,其中,ρ(Si) 在无机元素中占比最大,ρ(K) 次之. ρ(Si) 和 ρ(K) 的占比在污染前期、污染期和污染后期的变化也最为明显. ρ(K) 由污染前期的 1.6 μg·m^{-3} 增至污染期的 2.4 μg·m^{-3},升高了 50%,污染后期又降至 1.2 μg·m^{-3},相对于污染前期和污染后期,污染期 ρ(K) 在无机元素中的占比升高了 5%—10%,说明无机元素中 K 对重污染形成的贡献较大. K 元素是一种植被营养元素,通常认为生物质燃烧是其主要贡献源之一[34],说明

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

生物质的燃烧对此次重污染形成具有一定贡献. 相比于污染前期和污染后期, 污染期 ρ(Si) 在元素成分中的占比下降了 5%—7%, 污染前期、污染期和污染后期的 ρ(Si) 依次为 2.5、2.4、2.6 μg·m^{-3}, 说明 ρ(Si) 对污染形成的贡献不大. 不同观测期 $\rho(PM_{2.5})$ 中无机元素分析结果表明, ρ(K) 和 ρ(Si) 占比均较大, 其他元素占比较小, 除 ρ(K) 在污染期明显增加以外, 其他元素质量浓度变化并不大, 说明元素成分中 ρ(K) 对污染的贡献最大, 既生物质燃烧是此次重污染形成的主要贡献源之一.

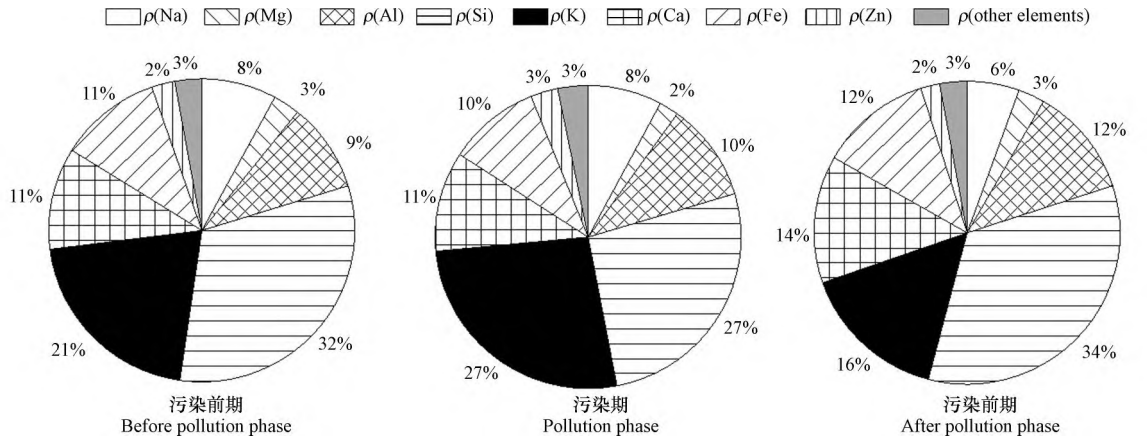


图 6　3 个观测期 $\rho(PM_{2.5})$ 中的无机元素占比

Fig.6　The proportion of inorganic elements in $\rho(PM_{2.5})$ during 3 sampling periods

污染期, 泊头市 ρ(Si) 最高, 为 4.0 μg·m^{-3}, 其次是黄骅市, 为 3.1 μg·m^{-3}, 青县和沧州市区的 ρ(Si) 较低; 泊头市、青县和沧州市区的 ρ(K) 均达到 2.8 μg·m^{-3}, 相比于污染前期, 泊头市 ρ(K) 升高了 1.1 μg·m^{-3}, 升高了 63.8%, 青县 ρ(K) 升高了 0.9 μg·m^{-3}, 升高了 49.5%, 黄骅市升高了 28.1%, 说明污染期 4 个采样点中生物质燃烧对泊头市污染贡献最大.

相对于污染前期和污染后期, 污染期沧州市区、黄骅市、青县和泊头市的 ρ(TC) 分别升高了 0.8—1.5 μg·m^{-3}、0.07—0.1 μg·m^{-3}、0.3—1.0 μg·m^{-3} 和 0.2—0.6 μg·m^{-3}, 说明此次污染过程沧州市区 ρ(TC) 的增幅最大. 沧州市在污染前期、污染期和污染后期的 ρ(OC) 与 ρ(EC) 二者之和分别为 18.6、27.9、16.1 μg·m^{-3}, 污染期 ρ(OC) 和 ρ(EC) 比污染前期分别升高了 45.8% 和 62.3%, 说明污染期 ρ(EC) 积累较快. 一般认为 ρ(OC)/ρ(EC)>2 时存在二次有机气溶胶(SOA)的生成, 比值越高, 说明 SOA 的生成越多, ρ(OC)/ρ(EC) 在污染前期、污染期和污染后期分别为 3.49、3.13 和 3.43, 说明此次污染过程 3 个阶段均存在二次有机气溶胶(SOA)的生成, 污染期一次排放的含碳物质略高于另外两个阶段, 同时污染期 ρ(OC)/ρ(EC) 降低说明积累速度 ρ(EC) >ρ(OC), 通常 EC 主要来自机动车尾气和燃煤等一次源贡献.

2.3　天气条件

观测期沧州市气团方向经历了从东北到西北的转变过程, 已有研究表明[35], 东北区域在冬季易受生物质燃烧的影响, 而西北气团会带来清洁冷空气. 由图 3 可知, 12 月 3 日之前大气温度逐渐降低, 最低小时温度为-4 ℃, 相对湿度逐渐升高, 最高为 99%, 以较小的东北风为主, 平均风速低于 1 m·s^{-1}, 这种静稳天气条件不利于污染物的传输和扩散, 污染物易积累形成重污染天气. 静稳天气条件下沧州市区 12 月 1 日上午的 $\rho(PM_{2.5})$ 从 50 μg·m^{-3} 开始不断增加, 12 月 3 日上午增至 296 μg·m^{-3}, $\rho(PM_{2.5})$ 达到峰值, 空气污染严重. 图 7 可知, 12 月 3 日中午过后, 气团由东北方向转变为西北方向, 气团移动速度增大, 同时大气温度升高, 湿度由 99% 降至 63%, 西北洁净空气的快速进入稀释和扩散了污染物浓度, 重污染天气快速好转.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

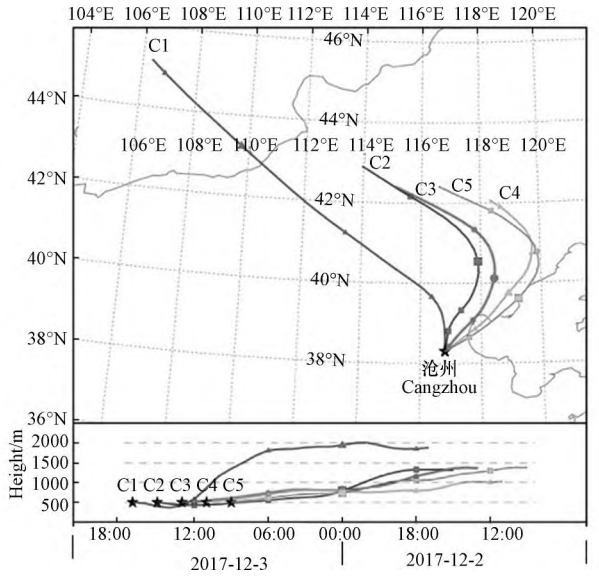


图 7 污染过程期间 24 h 气团后向轨迹

Fig.7 The 24 h backward trajectory of air masses during pollution periods

3 结论(Conclusion)

(1) 此次污染过程的首要污染物为 $PM_{2.5}$, 沧州市区 $\rho(PM_{2.5})$ 在污染前期、污染期和污染后期分别为 53.4、178 和 45.4 μg·m^{-3}, 污染期 $\rho(PM_{2.5})$ 最大小时均值为 296 μg·m^{-3}, 沧州市区、泊头市、青县和黄骅市 $\rho(PM_{2.5})$ 的最大日均值分别为 248、248、230、236 μg·m^{-3}. 沧州市水溶性离子浓度在污染前期、污染期和污染后期分别为 35.6、95.6、22.7 μg·m^{-3}, 污染期水溶性离子的浓度在 $\rho(PM_{2.5})$ 中占比升高 11%—15%, 其中 $\rho(NO_3^-)$、$\rho(SO_4^{2-})$ 和 $\rho(NH_4^+)$ 在 $\rho(PM_{2.5})$ 中占比最大, 为 78.4%, 说明二次反应是此次污染形成的主要原因之一. 污染期水溶性离子中 $\rho(NO_3^-)$ 占比变化最大, 在污染前期、污染期和污染后期的浓度分别为 12.5、43.5、6.98 μg·m^{-3}, 说明 $\rho(NO_3^-)$ 的增加对沧州市的污染贡献较大, $\rho(NO_3^-)/\rho(SO_4^{2-})$ 由污染前期的 1.63 增加到污染期的 2.22, 说明相对于燃煤排放的二次硫酸盐, 机动车排放和二次反应对此次污染形成的贡献更大.

(2) 污染前期、污染期和污染后期 $\rho(OC)$ 与 $\rho(EC)$ 之和分别为 18.6、27.9、16.1 μg·m^{-3}, $\rho(OC)/\rho(EC)$ 分别为 3.49、3.13 和 3.43(均大于 2), 说明污染期 $\rho(PM_{2.5})$ 中碳含量增加, $\rho(EC)$ 的增加幅度大于 $\rho(OC)$, 既污染期存在二次有机气溶胶(SOA)的生成, 同时机动车尾气、燃煤等过程中元素碳(EC)的排放量有所增加. 污染期 $\rho(K)$ 在无机元素中的占比增加了 5—10%, 说明生物质燃烧对此次污染贡献较大;

(3) 污染期气象条件以较小的东北风为主, 最低小时温度-4 ℃, 最大湿度 99%, 这种静稳天气条件不利于污染物的传输和扩散, 静稳天气条件下机动车、燃煤和生物质燃烧等污染物的排放和不断积累是形成此次重污染的主要原因.

参考文献 (References)

[1] ZHANG Q, ZHENG Y X, TONG D, et al. Drivers of improved $PM_{2.5}$ air quality in China from 2013 to 2017 [J]. PNAS, 2019, 116(49): 24463-24469.

[2] FU H B, CHEN J M. Formation, features and controlling strategies of severe haze-fog pollutions in China [J]. Science of the Total Environment, 2017, 578: 121-138.

[3] WANG J, ZHANG J S, LIU Z J, et al. Characterization of chemical compositions in size-segregated atmospheric particles during severe haze episodes in three mega-cities of China [J]. Atmospheric Research, 2017, 187: 138-146.

[4] 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.

[5] 梁锐明, 殷鹏, 周脉耕. 大气$PM_{2.5}$长期暴露对健康影响的队列研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2016, 33(2): 172-177.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

LIANG R M, YIN P, ZHOU M P. Long-term exposure to fine particulate air pollution and health effects: A review of recent cohort studies [J]. Journal of Environment and Health, 2016, 33(2): 172-177(in Chinese).

[6] 蒋慧, 雷宁生, 黎林. 大气细颗粒物中元素污染特征及对健康的影响 [J]. 职业与健康, 2018, 34(14): 2007-2009,2013.
JIANG H, LEI N S, LI L. Pollution characteristics and influence on health of chemical elements in atmospheric fine particulate matter [J]. Occupation and Health, 2018, 34(14): 2007-2009,2013(in Chinese).

[7] 郭新彪, 魏红英. 大气$PM_{2.5}$对健康影响的研究进展 [J]. 科学通报, 2013, 58(13): 1171-1177.
GUO X B, WEI H Y. Progress on the health effects of ambient $PM_{2.5}$ pollution [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(13): 1171-1177(in Chinese).

[8] SUN X, YIN Y, SUN Y W, et al. Seasonal and vertical variations in aerosol distribution over Shijiazhuang, China [J]. Atmospheric Environment, 2013, 81: 245-252.

[9] 王新, 聂燕, 陈红, 等. 兰州城区大气$PM_{2.5}$污染特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1619-1628.
WANG X, NIE Y, CHEN H, et al. Pollution characteristics and source apportionment of $PM_{2.5}$ in Lanzhou city [J]. Environmental Science, 2016, 37(5): 1619-1628(in Chinese).

[10] LIU Z D, LIU J G, WANG B, et al. Aerosol observation in Fengtai area, Beijing [J]. Particuology, 2008, 6(3): 214-217.

[11] PAN Y P, TIAN S L, LIU D W, et al. Fossil fuel combustion-related emissions dominate atmospheric ammonia sources during severe haze episodes: Evidence from (15)N-stable isotope in size-resolved aerosol ammonium [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(15): 8049-8056.

[12] 王永宏, 胡波, 王跃思, 等. 沧州市大气污染特征观测研究 [J]. 环境科学, 2012, 33(11): 3705-3711.
WANG Y H, HU B, WANG Y S, et al. Characteristics of atmospheric pollutants in Cangzhou [J]. Environmental Science, 2012, 33(11): 3705-3711(in Chinese).

[13] 徐美, 李秀荣. 沧州市环境空气质量变化特征 [J]. 沧州师范学院学报, 2017, 33(2): 53-57.
XU M, LI X R. Variation characteristics of air quality in Cangzhou city [J]. Journal of Cangzhou Normal University, 2017, 33(2): 53-57(in Chinese).

[14] 张敬巧, 吴亚君, 张萌, 等. 聊城冬季一重污染过程$PM_{2.5}$污染特征及成因分析 [J]. 环境科学, 2018, 39(9): 4026-4033.
ZHANG J Q, WU Y J, ZHANG M, et al. $PM_{2.5}$ pollution characterization and cause analysis of a winter heavy pollution event, Liaocheng city [J]. Environmental Science, 2018, 39(9): 4026-4033(in Chinese).

[15] ZHENG G J, DUAN F K, SU H, et al. Exploring the severe winter haze in Beijing: The impact of synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15(6): 2969-2983.

[16] CHOWDHURY S, DEY S, GUTTIKUNDA S, et al. Indian annual ambient air quality standard is achievable by completely mitigating emissions from household sources [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(22): 10711-10716.

[17] LI J, DU H Y, WANG Z F, et al. Rapid formation of a severe regional winter haze episode over a mega-city cluster on the North China Plain [J]. Environmental Pollution, 2017, 223: 605-615.

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

[19] ZHANG Y, HUANG W, CAI T Q, et al. Concentrations and chemical compositions of fine particles ($PM_{2.5}$) during haze and non-haze days in Beijing [J]. Atmospheric Research, 2016, 174/175: 62-69.

[20] 俞杰, 汪伟峰, 周军, 等. 宁波市冬季$PM_{2.5}$污染特征与来源解析 [J]. 环境科学与技术, 2015, 38(8): 150-155.
YU J, WANG W F, ZHOU J, et al. Analysis of pollution characteristics and sources of $PM_{2.5}$ in winter of Ningbo city [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(8): 150-155(in Chinese).

[21] 王敬, 毕晓辉, 冯银厂, 等. 乌鲁木齐市重污染期间$PM_{2.5}$污染特征与来源解析 [J]. 环境科学研究, 2014, 27(2): 113-119.
WANG J, BI X H, FENG Y C, et al. Pollution characteristics and source apportionment of $PM_{2.5}$ during heavy pollution process in Urumchi city [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(2): 113-119(in Chinese).

[22] 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.

[23] HUA Y, CHENG Z, WANG S X, et al. Characteristics and source apportionment of $PM_{2.5}$ during a fall heavy haze episode in the Yangtze River Delta of China [J]. Atmospheric Environment, 2015, 123: 380-391.

[24] 张宁宁, 曹军骥, 赵竹子, 等. 厦门$PM_{2.5}$污染类型及其成因分析 [J]. 地球环境学报, 2017, 8(1): 37-45.
ZHANG N N, CAO J J, ZHAO Z Z, et al. $PM_{2.5}$ pollution types in Xiamen and its causes [J]. Journal of Earth Environment, 2017, 8(1): 37-45(in Chinese).

[25] ZHANG Y W, ZHANG X Y, ZHANG Y M, et al. Significant concentration changes of chemical components of PM_1 in the Yangtze River Delta area of China and the implications for the formation mechanism of heavy haze-fog pollution [J]. Science of the Total Environment, 2015, 538: 7-15.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[26] ZHANG Q, GENG G N. Impact of clean air action on $PM_{2.5}$ pollution in China [J]. Science China Earth Sciences, 2019, 62(12): 1845-1846.

[27] 顾芳婷, 胡敏, 王渝, 等. 北京2009—2010年冬、春季$PM_{2.5}$污染特征 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(9): 2578-2584.
GU F T, HU M, WANG Y, et al. Characteristics of $PM_{2.5}$ pollutionin winter and spring of Beijing during 2009—2010 [J]. China Environmental Science, 2016, 36(9): 2578-2584(in Chinese).

[28] TOBO Y, IWASAKA Y, SHI G Y, et al. Balloon-borne observations of high aerosol concentrations near the summertime tropopause over the Tibetan Plateau [J]. Atmospheric Research, 2007, 84(3): 233-241.

[29] AN Z S, HUANG R J, ZHANG R Y, et al. Severe haze in Northern China: A synergy of anthropogenic emissions and atmospheric processes [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(18): 8657-8666.

[30] GUO S, HU M, ZAMORA M L, et al. Elucidating severe urban haze formation in China [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111(49): 17373-17378.

[31] 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.

[32] 张智胜, 陶俊, 谢绍东, 等. 成都城区$PM_{2.5}$季节污染特征及来源解析 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(11): 2947-2952.
ZHANG Z S, TAO J, XIE S D, et al. Seasonal variations and source apportionment of $PM_{2.5}$ at urban area of Chengdu [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(11): 2947-2952(in Chinese).

[33] CHEN L W A, WATSON J G, CHOW J C, et al. Wintertime particulate pollution episodes in an urban valley of the Western US: A case study [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(21): 10051-10064.

[34] 宋姣, 杨波. 生物质颗粒燃料燃烧特性及其污染物排放情况综述 [J]. 生物质化学工程, 2016, 50(4): 60-64.
SONG J, YANG B. Combustion characteristics and pollutants emission of biomass pellet fuels [J]. Biomass Chemical Engineering, 2016, 50(4): 60-64(in Chinese).

[35] 陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 等. 东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析 [J]. 环境科学, 2019, 40(11): 4810-4823.
CHEN W W, LIU Y, WU X W, et al. Spatial and temporal characteristics of air quality and cause analysis of heavy pollution in northeast China [J]. Environmental Science, 2019, 40(11): 4810-4823(in Chinese).

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net