Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第4期 2019年4月
Vol. 40, No. 4 Apr., 2019

基于SOA转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟

高爽[1]，伯鑫[2,3*]，马岩[2,3]，雷团团[2,4]，王刚[5]，李时蓓[2,3]，陆朝阳[1]，毛娜[6]，郝明亮[7]，黄向峰[8]
(1. 南京大学环境规划设计研究院股份公司，南京 210093; 2. 环境保护部环境工程评估中心，北京 100012; 3. 环境保护部，国家环境保护环境影响评价数值模拟重点实验室，北京 100012; 4. 河北科技大学环境科学与工程学院，石家庄 050000; 5. 三捷环境工程咨询(杭州)有限公司，杭州 310012; 6. 沧州市环境保护科学研究院，沧州 061000; 7. 河北正润环境科技有限公司，石家庄 050000; 8. 中科弘清(北京)科技有限公司，北京 100012)

摘要: 基于沧州市2016年排放清单筛选出120家重点企业，采用重新编译代码后的CALPUFF空气质量模型，模拟了2017年秋冬季不同程度污染天气下120家重点企业$PM_{2.5}$、PM_{10}、SO_2、NO_2及二次生成硫酸盐、硝酸盐、二次有机气溶胶(SOA)的污染情况. 结果表明，120家重点企业$PM_{2.5}$、PM_{10}、SO_2和NO_2秋冬季平均模拟浓度占平均观测浓度的比例分别为:3.3%、5.7%、5.6%和2.9%; 一次排放的PM_{10}主要集中在沧州市西南部和东南部，二次转化的SOA、硫酸盐和硝酸盐主要集中在主城区和东南部; $PM_{2.5}$中SOA平均占比约为27.3%，重污染时段比例上升为29.0%; $PM_{2.5}$中烷烃气溶胶、甲苯气溶胶、二甲苯气溶胶和多环芳烃(PAH)气溶胶占比分别为:12.1%、6.0%、7.0%和2.2%. 120家重点企业精细化模拟结果显示，重污染天气以上120家重点企业的$PM_{2.5}$贡献浓度为3.02 μg·m^{-3}，占沧州市“三年作战计划”要求2018年下降浓度(6.00 μg·m^{-3})的50%; $PM_{2.5}$浓度贡献较大的企业包括某石油化工股份有限公司沧州分公司(0.41 μg·m^{-3})、某碳素有限公司(0.29 μg·m^{-3})、某石化股份有限公司聚海分公司(0.26 μg·m^{-3})、沧州某肥业有限公司(0.23 μg·m^{-3})、沧州某大化有限责任公司(0.19 μg·m^{-3})等，主要位于新华区、沧县和渤海新区. 本研究可为开展秋冬季每一家重点企业的错峰生产和应急减排提供科学依据.

关键词: CALPUFF模型; SOA化学转化机制; 挥发性有机物(VOCs); 排放清单; 精细化源解析
中图分类号: X131.1; X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2019)04-1575-10 **DOI:** 10.13227/j.hjkx.201809076

CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on $PM_{2.5}$ in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism

GAO Shuang[1], BO Xin[2,3*], MA Yan[2,3], LEI Tuan-tuan[2,4], WANG Gang[5], LI Shi-bei[2,3], LU Zhao-yang[1], MAO Na[6], HAO Ming-liang[7], HUANG Xiang-feng[8]
(1. Academy of Environmental Planning & Design, Co., Ltd., Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Appraisal Center for Environment and Engineering, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100012, China; 3. State Environmental Protection Key Laboratory of Numerical Modeling for Environment Impact Assessment, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100012, China; 4. School of Science and Technology of Environmental, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China; 5. Trinity Consultants China Office, Hangzhou 310012, China; 6. Cangzhou City Environmental Protection Science Research Institute, Cangzhou 061000, China; 7. Hebei Zhengrun Environmental Technology Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China; 8. Hong Qing Environmental Technology Co., Ltd., Beijing 100012, China)

Abstract: 120 main industrial installations were screened based on the emissions inventory of 2016 in Cangzhou City, and the air pollution effect of $PM_{2.5}$, PM_{10}, SO_2, NO_2, sulfates, nitrates, and secondary organic aerosol (SOA) was simulated for 2017 autumn-winter season for different levels of pollution using the CALPUFF model after code recompilation. The results showed that the ratios of the modelled and measured concentrations of $PM_{2.5}$, PM_{10}, SO_2, and NO_2 were 3.3%, 5.7%, 5.6%, and 2.9%, respectively. The areas most affected by pollution from primary PM_{10} were the southwest and southeast part of Cangzhou, while sulfate, nitrate, and SOA pollution mainly affected the southeast part. The proportion of SOA in the $PM_{2.5}$ was around 27.3%, and rose to 29.0% during heavily polluted periods. The aerosols of alkenes, tolune, xylene, and PAH in $PM_{2.5}$ accouted for 12.1%, 6.0%, 7.0%, and 2.2% of the total aerosols respectively. The result of the simulation of individual enterprises showed that their total contribution to $PM_{2.5}$ during heavily polluted periods was 3.02 μg·m^{-3}, accounting for 50% of the requirements in the “Three-year Plan” for Cangzhou City (6.00 μg·m^{-3}). The top 5 contributors were ① Petrochemical industry in Cangzhou (0.41 μg·m^{-3}), ② Carbon Co. Ltd. (0.29 μg·m^{-3}), ③ Petrochemical industry in Juhai (0.26 μg·m^{-3}), ④ Fertilizer Company (0.23 μg·m^{-3}), ⑤ Dahua Co. Ltd. (0.19

收稿日期: 2018-09-09; **修订日期:** 2018-10-22
基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0209, DQGG0304); 国家重点研发计划项目(2016YFC0208101); 国家自然科学基金项目(71673107)
作者简介: 高爽(1991~)，女，硕士研究生，主要研究方向为大气污染防治和源解析，E-mail: 1548148844@qq.com
* **通信作者**，E-mail: 188672200@qq.com

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

μg·m^{-3}). These industrial installations were mainly located in Xinhua District, Cangxian, and Bohai New District. This research can provide a scientific ground for production restrictions and limitations and emissions reduction of each industry during heavily polluted periods.

Key words: CALPUFF model; SOA transformation mechanism; volatile organic compounds (VOCs); emission inventory; refined source apportionment

河北省沧州市常住人口 779 万人，总面积 1.4 万 km^2，城中心面积占 1.4%. 2017 年人均 GDP 近 5 万元. 沧州市主要行业为铸造、石化、医药等，城区内工业企业数量约为 300 个，其中 VOCs 排放占比达到 11%. 随着工业快速发展，沧州大气环境污染问题日益受到关注. 根据环境质量公报[1]，2017 年沧州市环境空气质量综合指数为 6.89，在全国 74 城市排名 64; 2017 年全市 $PM_{2.5}$ 年均浓度为 66 μg·m^{-3}，按照“三年作战计划”要求，到 2018 年沧州市全市 $PM_{2.5}$ 平均浓度需下降 9%，达到 60 μg·m^{-3}.

环境中 $PM_{2.5}$ 组分包括一次排放和二次转化，二次转化过程又包括二次无机和有机转化[2,3]. 二次无机盐(SNA) SO_4^{2-}、NO_3^-，主要来自于前体物 SO_2 和 NO_x 的氧化过程，二次有机气溶胶(SOA)主要来自挥发性有机物(VOCs)转化，有研究表明 SOA、SNA 对 $PM_{2.5}$ 粒子贡献不可忽视[4~8]. 目前，沧州市大气污染来源研究主要集中在污染观测、气象条件分析等方面[9,10]，段菁春等[11]基于城区和郊区样品采集分析数据，对沧州市春季非甲烷总烃分布特征开展了研究，但涉及企业数量很少，也未按区县分析; 任妙春等[12]研究了沧州冬季重污染过程气象变化，但未深入开展重污染天气来源解析. 沧州市 $PM_{2.5}$ 组分和数值模型模拟研究较少，缺少重点工业企业对当地空气质量贡献研究报道. 城市空气污染治理亟须解决“一刀切”问题，因此，深入开展 $PM_{2.5}$ 精细化模拟、重污染天气来源分析是大气污染科学管控和重污染天气应急等工作的关键步骤.

国内外研究者采用 CALPUFF 模型开展了城市尺度、中小尺度范围大气污染研究. 如 Lee 等[13]采用 CALPUFF 模拟了冬夏季 SO_2、$PM_{2.5}$ 浓度分布，并对模型结果可靠性进行了分析; Holnicki 等[14]用 CALPUFF 模拟城市主要污染物浓度分布，结合排放和观测数据分析城市大气环境状况; Ghannam 等[15]应用 CALPUFF 模拟了沿海城市大气污染物浓度分布，分析了不同排放情景下差异; 孙博飞等[16]利用 CALPUFF 模型研究了钢铁烧结机烟气排放二噁英对土壤污染的影响; 伯鑫等[17]采用 CALPUFF 模拟了 2011 年京津冀火电企业排放对大气环境的影响. 但上述研究均未考虑 VOCs 二次化学转换对 $PM_{2.5}$ 的贡献，目前国内外 CALPUFF 模型研究中鲜有考虑 SOA 化学转化机制的应用[13~18].

针对现存问题，本研究重新编译了 CALPUFF 代码，突破了模拟污染物因子数量的局限性，开展了考虑 SOA 化学转化机制的秋冬季 120 家重点企业大气污染模拟研究，避免大多数研究因缺失 SOA 贡献而导致 $PM_{2.5}$ 模拟浓度不准确的问题. 此外，本研究模拟了每个企业在不同污染天气下对 $PM_{2.5}$ 的贡献浓度，开展了重污染天气下精细化来源解析，以期为沧州市实现 $PM_{2.5}$ 下降、完成“三年作战计划”目标要求、精准治霾等工作提供一定的科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域

研究区域为河北省沧州市. 沧州市设有 2 个区，辖 4 市、10 县及 3 个开发区，主城区包含运河区和新华区，主城区内设有 3 个国控站点(图 1). 沧州市 $PM_{2.5}$ 浓度呈现“西高东低”的空间分布特征，工业企业数量超过7 000个，重点行业有非金属制造业、黑色金属冶炼压延加工业、石化行业等. 国控站点附近也聚集着部分石化、橡塑、专用制品企业，对沧州市全年空气质量，尤其是采暖季影响显著.

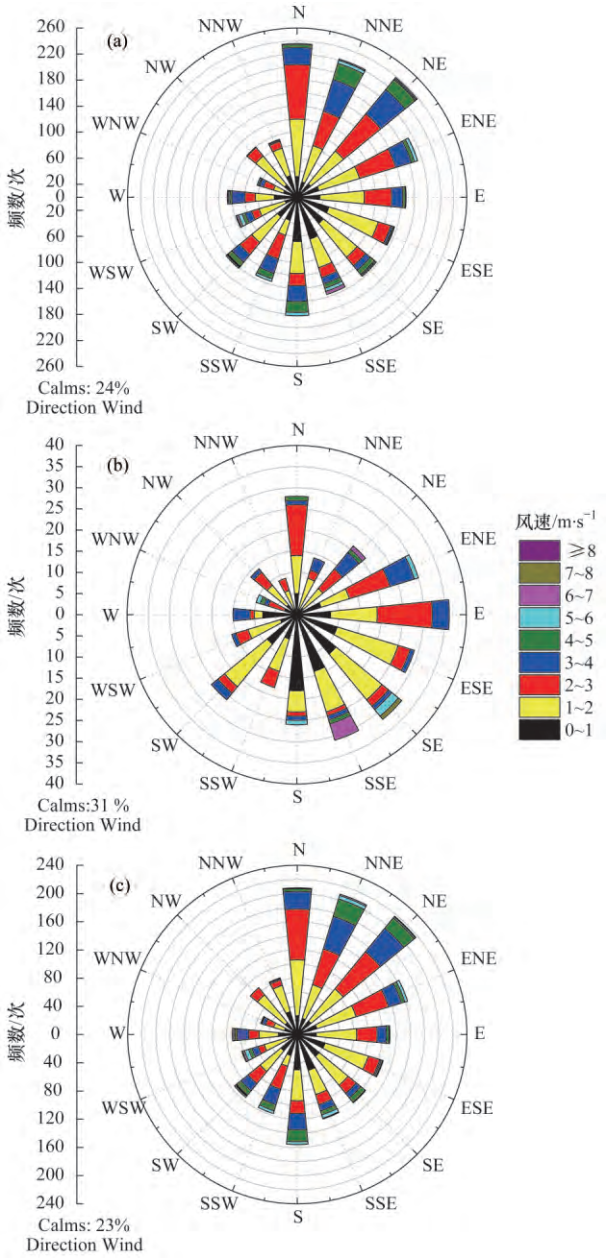
2017 年秋冬季平均、重污染天气和非重污染天气时段风速风向情况如图 2 所示. 秋冬季平均风向以北风、东北风和西南风为主导. 重污染天气时平均风速有所下降，小风静稳频次增多. 与非重污染时段相比，重污染过程受东风、东南和西南风影响



图 1 研究对象示意

Fig. 1 Map of Cangzhou City

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 秋冬季平均天气；(b) 重污染天气；(c) 非重污染天气

图 2　2017 年不同天气条件下风玫瑰图

Fig. 2　Wind rose map under different weather conditions in 2017

明显升高.

1.2　重点工业企业筛选方法

基于沧州市“自下而上”建立的 2016 年排放清单，工业源中排放量较大的行业有铸造、化工、火电等[19]，约占清单总排量的 50%. 本研究对 2016 工业企业排放量排序，首先筛选出污染物排放总量较大的重点企业；第二，在重点企业中根据 SO_2、NO_x、颗粒物和 VOCs 排放量进行分类排序，筛选出特征污染物排放量较大的企业；第三，城区内的重点排污企业按排放量排序，筛选出城区排放量较大的企业. 综合上述三个方面，筛选出沧州市 120 家重点企业.

2　基于 RIVAD + ISORROPIA + CalTechSOA 机制的 CALPUFF 模型研究方法

CALPUFF 模型为三维非稳态拉格朗日扩散模型，模型包括 CALMET、CALPUFF、CALPOST 等模块. CALMET 是三维气象模块，含有海风程序可用来模拟沿海城市的海陆风影响；CALPUFF 为污染预测模块，能模拟非稳态情况(静小风、熏烟、环流、海岸效应等)，模拟范围从几十米到几百公里中等尺度，其基本公式可参见文献[20 ~ 23]；CALPOST 为后处理模块. CALPUFF 已广泛应用到区域大气污染研究、环评等工作，模型结果验证良好[24 ~ 27].

本研究采用了 CALPUFF 6.42 版本对 2017 年秋冬季沧州市 120 家重点企业的污染情况进行模拟，坐标系为通用横墨卡托坐标系(50，UTM)，地形资料为来自美国地质勘探局(USGS，90 m)，土地利用类型数据精度为 30 m[28]，地面气象数据来自沧州市气象站实测数据，高空探测资料和降水资料来自气象模式 WRF，并通过 CALWRF 转换程序转换 WRF 模式的输出结果，用于运行 CALMET 模式生成三维逐时气象场. CALMET 模块中垂直方向包含 10 层，顶层高度分别为 20、40、80、160、320、640、1 200、2 000、3 000和4 000 m，水平网格分辨率为 3 km，东西向 85 个格，南北向 80 个格点.

CALPUFF 模型包括 5 种化学反应机制：①MESOPUFF Ⅱ；②RIVAD；③RIVAD + ISORROPIA；④SOA；⑤RIVAD + ISORROPIA + CalTechSOA. 5 种机制输入、输出参数比较见表 1. 前 3 种化学机制用于计算无机气溶胶的生成，第 4 种用于计算有机气溶胶的生成，RIVAD + ISORROPIA + CalTechSOA 可同时考虑无机和有机气溶胶的化学转化. 由于我国城市 $PM_{2.5}$ 中二次粒子贡献占重要地位[29]. VOCs 是 $PM_{2.5}$ 生成的重要前体物，根据光化学反应活性不同，VOCs 不同组分在大气中发生一系列光化学反应，与硫酸盐、硝酸盐共同形成二次粒子，因此本研究采用了 RIVAD + ISORROPIA + CalTechSOA 机制，在考虑 SO_2 向硫酸盐、NO/NO_2 向硝酸盐的转化基础上，增加一次有机碳 POC、4 种 VOCs 组分及其转化产物[30]. 本研究将 VOCs 排放量分担到 4 种 VOCs 组分(甲苯、二甲苯、长链烷烃和多环芳烃)，建立了沧州重点企业 VOCs 成分谱，同时考虑 SNA 和 SOA 的化学转化，在国内外中尺度模拟中鲜有使用. 沧州市重点企业 VOCs 排放量较大，SOA 对 $PM_{2.5}$ 贡献不容忽视，因此选用该机制十分有必要.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1 CALPUFF 模型常用气溶胶化学机制输入、输出参数比较[1)]

Table 1 Comparison of the input and output parameters of 5 aerosol chemism in the CALPUFF model

气溶胶化学机制	输入参数	输出参数
MESOPUFF Ⅱ	$PM_{2.5}$、SO_2、NO_x	硫酸盐、硝酸盐、$PM_{2.5}$
RIVAD	$PM_{2.5}$、SO_2、NO、NO_2	硫酸盐、硝酸盐、$PM_{2.5}$
RIVAD + ISORROPIA	$PM_{2.5}$、SO_2、NO、NO_2	硫酸盐、硝酸盐、$PM_{2.5}$
SOA	$PM_{2.5}$、甲苯、二甲苯、A-萜烯、B-萜烯	甲苯气溶胶、二甲苯气溶胶、A-萜烯气溶胶、B-萜烯气溶胶、$PM_{2.5}$
RIVAD + ISORROPIA + CalTechSOA	$PM_{2.5}$、SO_2、NO、NO_2、甲苯、二甲苯、烷烃、多环芳烃(PAH)、萜烯、POC	硫酸盐、硝酸盐、甲苯气溶胶、二甲苯气溶胶、烷烃气溶胶、PAH 气溶胶、萜烯气溶胶、POC 气溶胶、$PM_{2.5}$

1) 本研究主要讨论工业源，因萜烯主要来自天然源排放，故 RIVAD + ISORROPIA + CalTechSOA 机制中未输入萜烯数据

3 结果与讨论

3.1 120 家重点企业污染物排放情况

图 3 给出了沧州市 120 家重点企业各区县的数量和常规污染物排放量分布，图 4 是常规污染物排放量的空间分布. 120 家重点企业 SO_2、NO_x、$PM_{2.5}$、PM_{10}和 VOCs 的年排放量分别为: 2.1、2.4、1.2、3.2 和 2.3 万 t，由图 4 可知，SO_2 排放量较大的企业主要分布在国控点东部的渤海新区、黄骅市、西南部的东光县等; NO_x 排放量较大的企业主要分布在国控点东部的渤海新区、黄骅市、西北部的任丘市等; $PM_{2.5}$、PM_{10}排放量较大的企业主要分布在国控点东部的渤海新区、西部的沧县、西南部的东光县等; VOCs 排放量较大的企业主要分布在国控点东部的渤海新区、黄骅市、东南部的盐山县等. 主城区企业的 VOCs 排放量占 120 家企业的 11% 以上，其他污染物占比在 5% 以下，说明沧州城区内重点企业以 VOCs 污染为主; 渤海新区 SO_2 和 NO_x 排放量占 120 家企业的 60% 以上，主要和渤海新区里有三家大型煤化工企业有关.

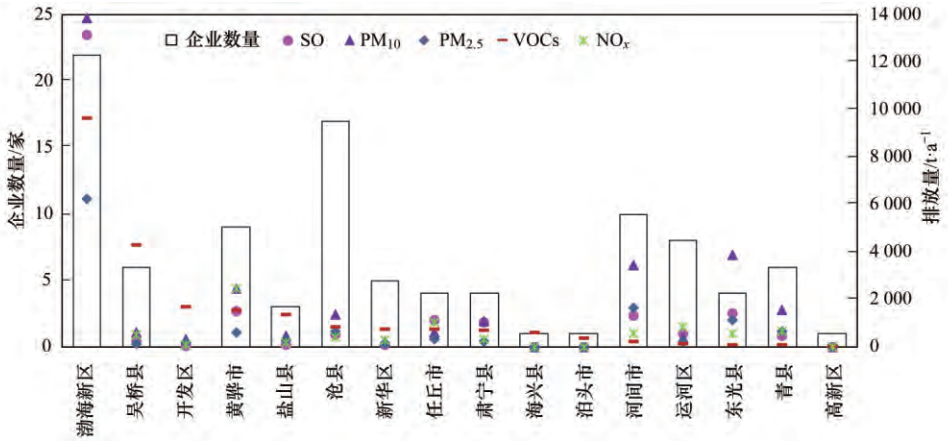


图 3 沧州市 120 家重点企业区县数量和排放量分布

Fig. 3 Emissions and the district distribution of the 120 main industrial installations in Cangzhou City

3.2 120 家重点企业排放贡献模拟研究

3.2.1 模拟浓度与观测浓度对比

考虑 SOA 化学转化机制的 CALPUFF 模拟浓度与观测浓度对比见表 2，可以看出，120 家重点企业秋冬季 PM_{10}、$PM_{2.5}$、SO_2 和 NO_2 平均模拟浓度分别占秋冬季平均观测浓度的 5.7%、3.3%、5.6% 和 2.9%. 其中 $PM_{2.5}$平均贡献了 2.30 $\mu g \cdot m^{-3}$，因此研究这 120 家企业污染贡献和实施有效减排与管控对实现 $PM_{2.5}$浓度的下降(要求 2018 年沧州市平均下降 6.00 $\mu g \cdot m^{-3}$) 具有重要意义.

表 2 120 家重点企业污染模拟浓度结果与观测浓度对比

Table 2 Comparison of the simulation results and measured concentrations for the 120 main industries

污染物	秋冬季模拟浓度 /$\mu g \cdot m^{-3}$	秋冬季观测浓度 /$\mu g \cdot m^{-3}$	比例/%
PM_{10}	6.37	110.54	5.7
$PM_{2.5}$	2.30	68.37	3.3
SO_2	1.64	28.50	5.6
NO_2	1.62	56.57	2.9

3.2.2 排放贡献模拟空间分布

研究区域内 $PM_{2.5}$、PM_{10}、SO_2、NO_2、SOA、硫酸盐和硝酸盐的秋冬季平均质量浓度分布见图 5，120 家重点企业对 PM_{10}贡献主要在沧州市西南部，以泊头、献县部分区域为主，高值浓度超过 154.00 $\mu g \cdot m^{-3}$; 二次转化的 SOA、硫酸盐和硝酸盐贡献主要在沧州市东南部，其中 SOA 高值浓度出现在东南部的海兴县部分区域，高值浓度超过 0.03

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

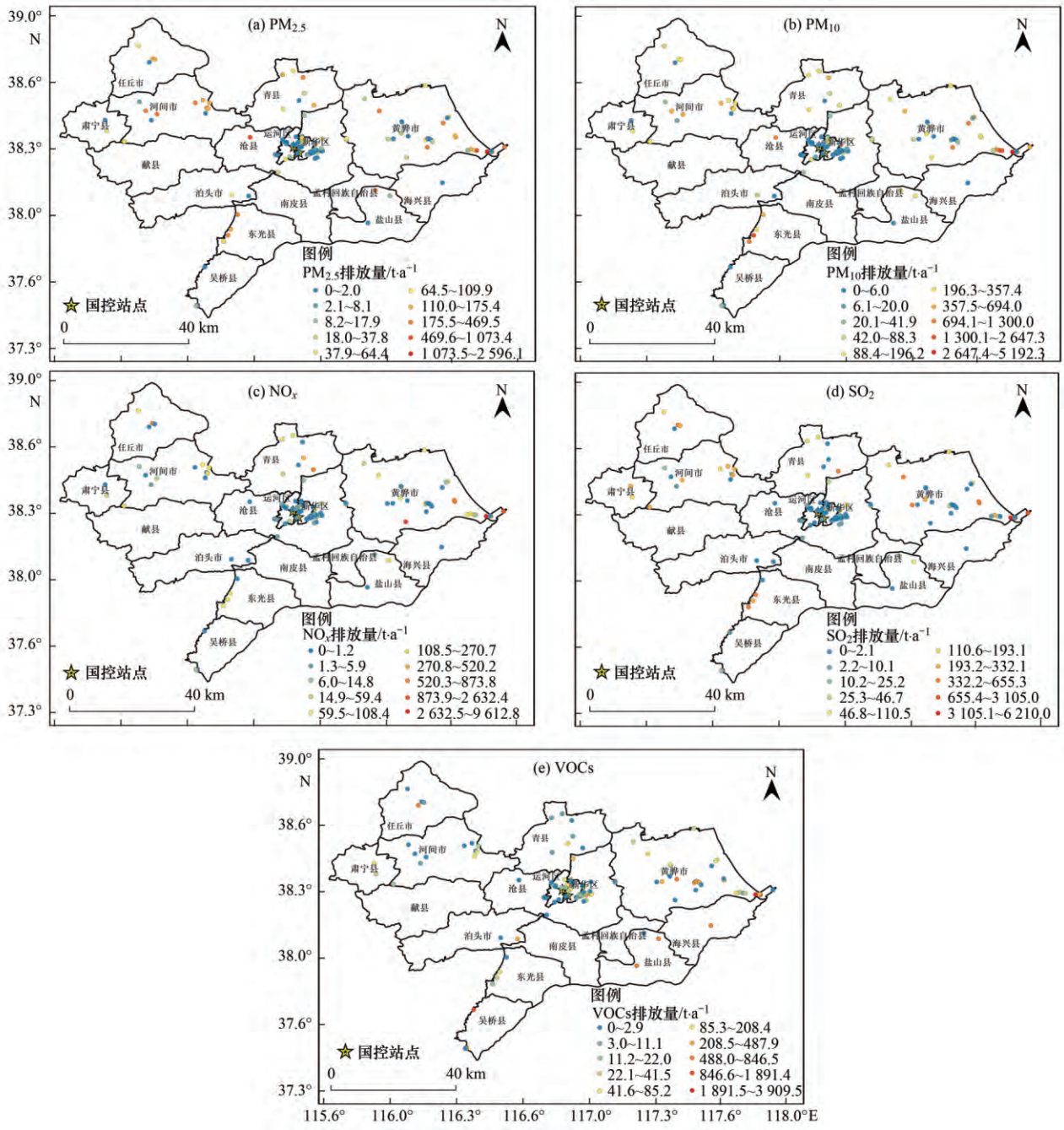


图 4　沧州市 120 家重点企业污染物排放量空间分布

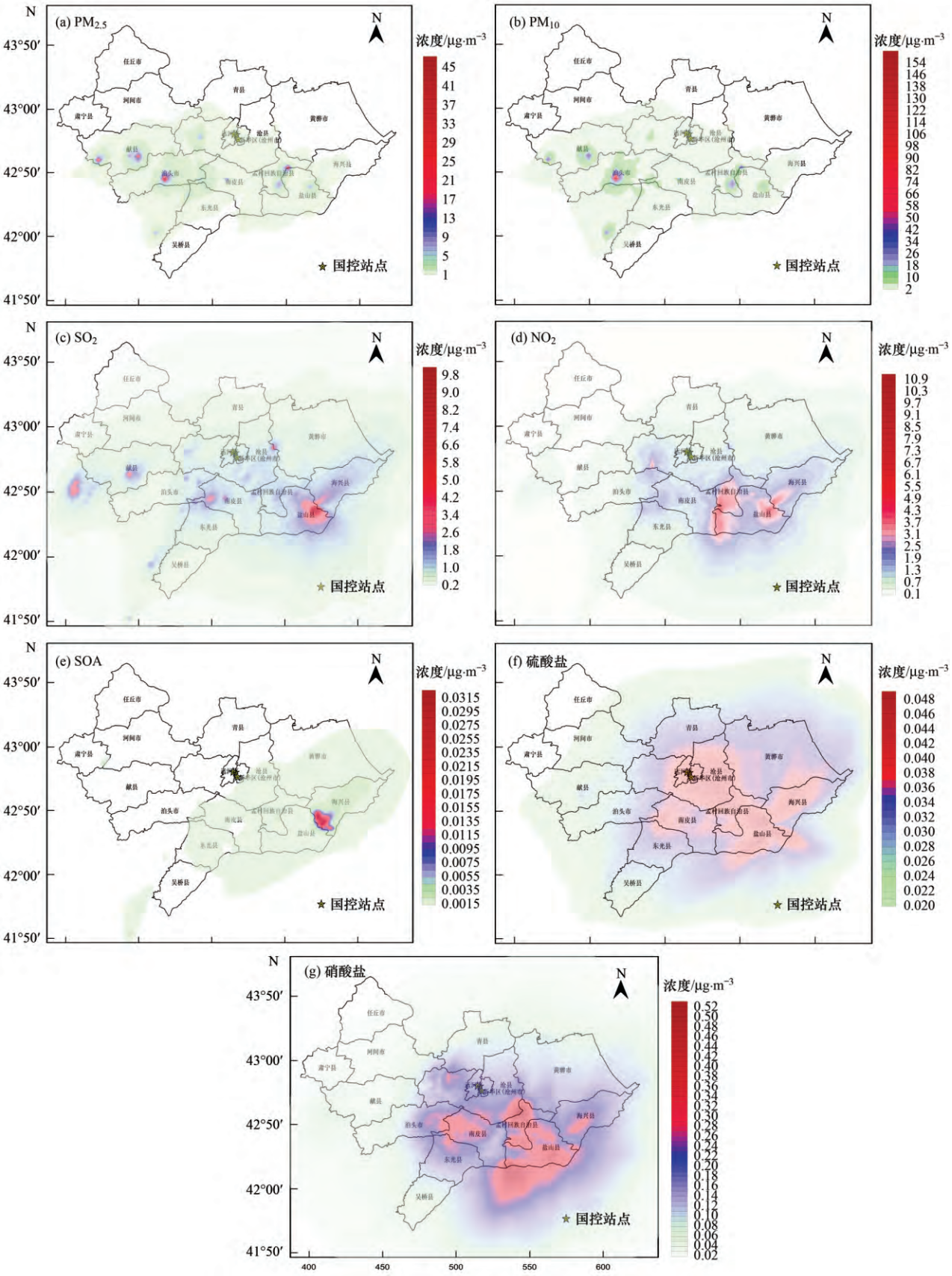
Fig. 4　Spatial distribution of the pollutant emission of the 120 main industrial installations in Cangzhou City

μg·m^{-3}；硫酸盐高值浓度出现在主城区、沧县、孟村县、盐山县和南皮县部分区域，高值浓度超过 0.05 μg·m^{-3}；硝酸盐高值浓度出现在沧县、孟村县、盐山县、南皮县和海兴县部分区域，高值浓度超过 0.52 μg·m^{-3}. 由于 $PM_{2.5}$ 受一次排放和二次转化共同影响，因此 $PM_{2.5}$ 在西南和东南部均有浓度高值出现，在献县、泊头和孟村县部分区域高值浓度可达到 45.00 μg·m^{-3} 以上. 可以看出，一次排放的 PM_{10} 主要集中在沧州市西南部和东南部，二次转化的 SOA、硫酸盐和硝酸盐主要集中在主城区和东南部.

3.2.3　考虑 SOA 化学转化的 $PM_{2.5}$ 组分特征

图 6 给出了 120 家重点企业模拟的 $PM_{2.5}$ 组分占比，可以看出一次排放贡献最高，占比 59.4%，项目团队的 CMB 源解析结果显示一次排放占比 51%，与本研究结果较为相符. 秋冬季 SOA 占 $PM_{2.5}$ 浓度的 27.3%，SOA 贡献比例约是二次无机气溶胶的 2 倍，表明二次有机气溶胶对国控点 $PM_{2.5}$ 浓度贡献不可忽视，考虑 SOA 化学转化机制的 CALPUFF 模拟提高了 $PM_{2.5}$ 模拟结果的准确性（相比于不考虑 SOA 化学转化的污染模拟，本研究 $PM_{2.5}$ 模拟浓度提高 1/4）.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



坐标轴表示通用横墨卡托坐标系(UTM),单位 km

图 5 秋冬季 120 家重点企业排放的 $PM_{2.5}$、PM_{10}、SO_2、NO_2、SOA、硫酸盐和硝酸盐平均浓度分布

Fig. 5 Distribution of average concentration of $PM_{2.5}$, PM_{10}, SO_2, NO_2, SOA, sulfate, and nitrate from the 120 main industrial installations in the autumn-winter season

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

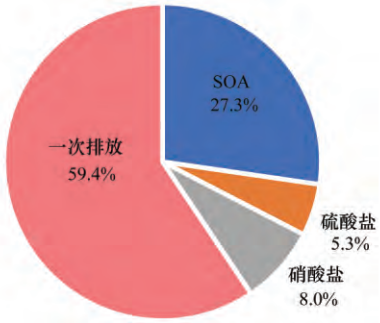


图 6　120 家重点企业秋冬季模拟 $PM_{2.5}$ 组分占比

Fig. 6　Proportions of the $PM_{2.5}$ components for the 120 main industrial installations in the autumn-winter season

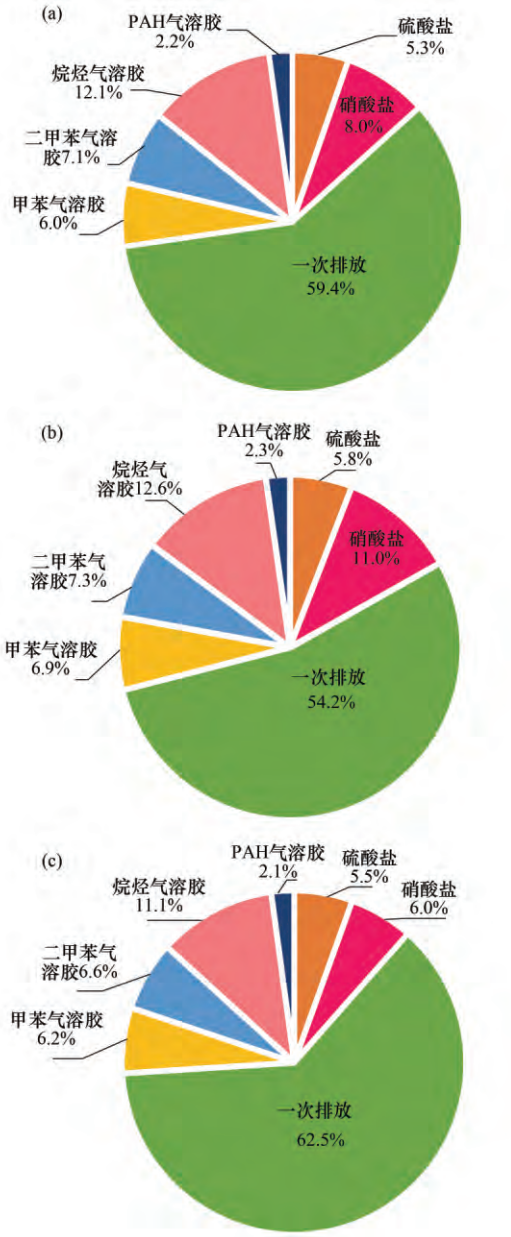
根据 AQI 指数对秋冬季重污染天气和非重污染天气分别开展模拟研究，$PM_{2.5}$ 组分占比情况如图 7 所示. 不同程度污染天气下硫酸盐比例基本不变，硝酸盐、SOA 比例随着污染程度加重而增加，一次排放比例随着污染程度加重而降低，说明重污染天气发生时，SOA 和硝酸盐的贡献共同促进了 $PM_{2.5}$ 浓度的增加，一次排放贡献相对减小，与文献[31]研究结果有相似性.

进一步分析 SOA 组分可知，烷烃气溶胶、甲苯气溶胶、二甲苯气溶胶和 PAH 气溶胶占 $PM_{2.5}$ 浓度的比例分别为: 12.1%、6.0%、7.0% 和 2.2%；4 种气溶胶占比在不同程度污染天气下变化不大. 芳烃气溶胶在 SOA 中占比最高，表明重污染天气时 $PM_{2.5}$ 受 SOA，尤其是芳烃气溶胶转化影响较大.

3.3　不同程度污染天气下精细化模拟和来源解析

通过每一家重点企业在不同程度污染天气下的模拟，开展不同程度污染天气下 $PM_{2.5}$ 的精细化来源解析研究. 图 8 是秋冬季平均、重污染天气和非重污染天气这 3 种情况下各企业贡献浓度的空间分布. 从图中可以看出，重污染天气发生时，城区重点企业贡献升高，$PM_{2.5}$ 贡献浓度上升 10%，由于城区 VOCs 排放较高(占比超过 11%)，重污染天气发生时二次有机气溶胶转化的贡献促进了 $PM_{2.5}$ 浓度的增加，与重污染天气 $PM_{2.5}$ 组分的相关研究具有一致性[32~36]. 重污染天气时沧州市东部、西南部和东南部重点企业的贡献增大，说明重污染时段引起 $PM_{2.5}$ 浓度上升的主要工业源可能来自站点东部、西南部和东南部，模拟结果与风向分析较为一致.

表 3 是不同污染天气下 $PM_{2.5}$ 浓度贡献排名前 15 的企业和每家企业 $PM_{2.5}$ 的模拟浓度. 重污染天气时段 120 家重点企业的 $PM_{2.5}$ 贡献浓度为 3.02 $\mu g \cdot m^{-3}$，城区企业 $PM_{2.5}$ 浓度上升了 1.02 $\mu g \cdot m^{-3}$，$PM_{2.5}$ 浓度贡献较大的企业包括某石油化工股份有限公司沧州分公司(0.41 $\mu g \cdot m^{-3}$)、某碳素有限公司(0.29 $\mu g \cdot m^{-3}$)、某石化股份有限公司聚海分公司(0.26 $\mu g \cdot m^{-3}$)、沧州某肥业有限公司(0.23 $\mu g \cdot m^{-3}$)、沧州某大化有限责任公司(0.19 $\mu g \cdot m^{-3}$)等，主要位于新华区、沧县和渤海新区. 根据“三年作战计划”要求，2018 年 $PM_{2.5}$ 平均浓度下降 6.00 $\mu g \cdot m^{-3}$，120 家重点企业重污染天气贡献的浓度已占其 50%，切实管控重点企业、有效开展秋冬季错峰生产和应急减排对完成“三年作战计划”具有关键作用. 本研究中对每家企业的污染模拟可为开展秋冬季错峰生产和应急减排提供科学依据.



(a) 秋冬季平均天气; (b) 重污染天气; (c) 非重污染天气

图 7　不同程度污染天气下模拟 $PM_{2.5}$ 组分变化

Fig. 7　Variation of the $PM_{2.5}$ components for different levels of pollution

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 CALPUFF 模拟不同污染程度下贡献前 15 大企业

Table 3 Top 15 industrial installations for different levels of pollution according to the CALPUFF model

序号	秋冬季平均			重污染天气			非重污染天气		
	重点企业	区县	$PM_{2.5}$ 贡献浓度/μg·m^{-3}	重点企业	区县	$PM_{2.5}$ 贡献浓度/μg·m^{-3}	重点企业	区县	$PM_{2.5}$ 贡献浓度/μg·m^{-3}
1	某石油化工股份有限公司沧州分公司	新华区	0.26	某石油化工股份有限公司沧州分公司	新华区	0.41	某碳素有限公司	沧县	0.26
2	某碳素有限公司	沧县	0.25	某碳素有限公司	沧县	0.29	某石油化工股份有限公司沧州分公司	新华区	0.24
3	沧州某肥业有限公司	沧县	0.23	某大化股份有限公司聚海分公司	渤海新区	0.26	沧州某肥业有限公司	沧县	0.24
4	某大化股份有限公司聚海分公司	渤海新区	0.21	沧州某肥业有限公司	沧县	0.23	沧州某金属制品有限公司	渤海新区	0.22
5	沧州某金属制品有限公司	渤海新区	0.20	沧州某大化有限责任公司	沧县	0.19	某大化股份有限公司聚海分公司	渤海新区	0.21
6	沧州某大化有限责任公司	沧县	0.11	沧州某金属制品有限公司	渤海新区	0.19	沧州某大化有限责任公司	沧县	0.10
7	沧州某球墨铸造有限公司	沧县	0.08	沧州某装备制造材料有限公司	渤海新区	0.09	沧州某球墨铸造有限公司	沧县	0.09
8	河间市某电力器材有限公司	河间市	0.07	河北某化工科技有限公司	渤海新区	0.09	河间市某电力器材有限公司	河间市	0.07
9	河北某化工科技有限公司	渤海新区	0.07	河间市某电力器材有限公司	河间市	0.08	河北某化工科技有限公司	渤海新区	0.06
10	黄骅某五金制品有限公司	黄骅市	0.05	沧州市某混凝土有限公司	新华区	0.07	黄骅某五金制品有限公司	黄骅市	0.06
11	沧州市某混凝土有限公司	新华区	0.05	沧州某球墨铸造有限公司	沧县	0.06	吴桥县某碳素有限公司	吴桥县	0.05
12	吴桥县某碳素有限公司	吴桥县	0.04	河间市某防火材料有限公司	河间市	0.06	沧州市某混凝土有限公司	新华区	0.04
13	河北省某化工有限责任公司	东光县	0.04	沧州开发区某铸件厂	运河区	0.04	河北省某化工有限责任公司	东光县	0.04
14	河间市某防火材料有限公司	河间市	0.04	沧州某建材集团有限公司	运河区	0.04	河北某药业股份有限公司	运河区	0.04
15	沧州某建材集团有限公司	运河区	0.03	吴桥县某碳素有限公司	吴桥县	0.04	河间市某防火材料有限公司	河间市	0.03

3.4 模拟的不确定性分析

图 9 显示了研究时段观测浓度与模拟浓度的时间序列. 观测浓度与模拟浓度的时间序列变化较为一致，部分时间段(如 12 月 28～30 日这 3 d 的重度污染期间) 观测和模拟浓度的变化趋势更为接近; 而部分时段观测和模拟浓度的变化有一定差异，本研究模拟的不确定性主要体现在以下 3 点: ①排放源的不确定性. 工业企业的产能产量、原辅料类型受一定的市场因素影响，可能导致排放源强有所波动; ②缺乏外来传输模拟. 根据项目团队的研究成果，沧州市 2017 年 $PM_{2.5}$ 来源解析的外来传输源占比超过 35%，本研究中未考虑此部分; ③未考虑其他本地源排放. 沧州市 2016 年排放清单中的工业企业数量超过7 000多家，除此之外，交通源、燃烧源、扬尘源等重点排放源并未纳入模型计算. 因此观测浓度除受 120 家重点企业污染影响外，还受其他多种因素的共同影响.

4 结论

(1) 本研究选取的 120 家重点企业排放量分布能较为准确地反映区域总体排放特征. 主城区企业 VOCs 排放量占 120 家企业的 11% 以上，沧州城区内重点企业以 VOCs 污染为主.

(2) 120 家重点企业秋冬季 PM_{10}、$PM_{2.5}$、SO_2 和 NO_2 污染模拟浓度分别占秋冬季平均观测浓度的 5.7%、3.3%、5.6% 和 2.9%. 其中 $PM_{2.5}$ 平均模拟浓度为 2.30 μg·m^{-3}，秋冬季污染减排空间较大. 120 家重点企业一次排放的 PM_{10} 主要集中在沧州市西南部和东南部，二次转化的 SOA、硫酸盐和硝酸盐主要集中在主城区和东南部.

(3) 120 家重点企业秋冬季一次排放、SOA、硫酸盐、硝酸盐占 $PM_{2.5}$ 模拟浓度的比例分别为 59.4%、27.3%、5.3% 和 8.0%，考虑 SOA 化学转化的 $PM_{2.5}$ 模拟浓度提高了约 1/4. SOA 中烷烃气溶胶、甲苯气溶胶、二甲苯气溶胶和 PAH 气溶胶贡献分别为: 12.1%、6.0%、7.0% 和 2.2%，芳烃气溶胶在 SOA 中占比最高.

(4) 120 家重点企业精细化模拟结果显示，重污染天气以上 120 家重点企业的 $PM_{2.5}$ 贡献浓度为 3.02 μg·m^{-3}，占沧州市“三年作战计划”要求 2018

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

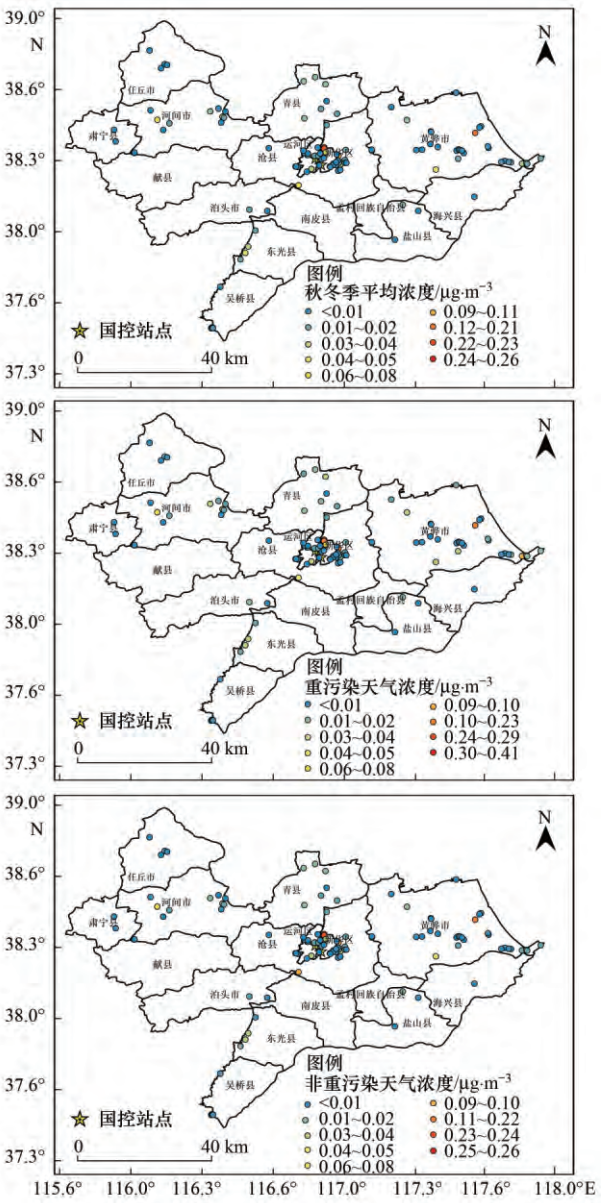


图 8　不同程度污染天气下 120 家重点企业 $PM_{2.5}$ 浓度贡献分布

Fig. 8　Distribution of $PM_{2.5}$ concentration for the 120 main industrial installations under different levels of pollution

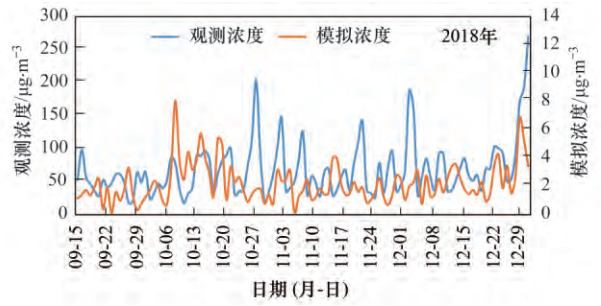


图 9　秋冬季 120 家重点企业 $PM_{2.5}$ 模拟浓度和观测浓度时间序列

Fig. 9　Time series of the modeled and measured $PM_{2.5}$ concentrations of the 120 main industrial installations during the autumn-winter season

年下降浓度(6.00 μg·m⁻³)的 50%. $PM_{2.5}$ 浓度贡献较大的企业包括某石油化工股份有限公司沧州分公司(0.41 μg·m⁻³)、某碳素有限公司(0.29 μg·m⁻³)、某石化股份有限公司聚海分公司(0.26 μg·m⁻³)、沧州某肥业有限公司(0.23 μg·m⁻³)、沧州某大化有限责任公司(0.19 μg·m⁻³)等, 主要位于新华区、沧县和渤海新区. 切实管控重污染天气下每家企业、有效开展秋冬季错峰生产和应急减排措施对完成"三年作战计划"具有关键作用. 本研究中对每家企业的污染模拟可为开展秋冬季错峰生产和应急减排提供科学依据.

致谢: 感谢沧州市环境保护局给予本文的帮助.

参考文献:

[1] **环境保护部. 环境保护部通报 2017 年 12 月和 1-12 月重点区域和 74 个城市空气质量状况** [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201801/t20180118_429903.htm, 2018-01-18.

[2] Bressi M, Sciare J, Ghersi V, *et al*. Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(16): 8813-8839.

[3] Waked A, Favez O, Alleman L Y, *et al*. Source apportionment of PM_{10} in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(7): 3325-3346.

[4] Zhao M F, Qiao T, Huang Z S, *et al*. Comparison of ionic and carbonaceous compositions of $PM_{2.5}$ in 2009 and 2012 in Shanghai, China [J]. Science of the Total Environment, 2015, **536**: 695-703.

[5] **唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学** [M]. (**第二版**). **北京: 高等教育出版社**, 2006.
Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. Atmosphere environmental chemistry (2nd ed.) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.

[6] Liu T Y, Li Z J, Chan M N, *et al*. Formation of secondary organic aerosols from gas-phase emissions of heated cooking oils [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, **17**(12): 7333-7344.

[7] Tuet W Y, Chen Y L, Fok S, *et al*. Inflammatory responses to secondary organic aerosols (SOA) generated from biogenic and anthropogenic precursors [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, **17**(18): 11423-11440.

[8] **陈文泰, 邵敏, 袁斌, 等. 大气中挥发性有机物(VOCs)对二次有机气溶胶(SOA)生成贡献的参数化估算** [J]. **环境科学学报**, 2013, **33**(1): 163-172.
Chen W T, Shao M, Yuan B, *et al*. Parameterization of contribution to secondary organic aerosol (SOA) formation from ambient volatile organic compounds (VOCs) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(1): 163-172.

[9] **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.

[10] **叶霞, 王剑, 刘伟, 等. 沧州市郊大气 PM_{10} 浓度变化特征分析** [J]. **环境化学**, 2013, **32**(8): 1588-1589.

[11] **段菁春, 周雪明, 张鹤丰, 等. 沧州市春季 NMHCs 空间分布特征** [J]. **环境科学**, 2017, **38**(5): 1769-1774.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Duan J C, Zhou X M, Zhang H F, *et al*. Spatial distribution characteristics of NMHCs in Spring in Cangzhou City [J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 1769-1774.

[12] 任妙春, 宋博, 王琼. 沧州市冬季一次大范围强浓雾天气过程分析 [A]. 见: 第31届中国气象学会年会S11第三届城市气象论坛——城市与环境气象 [C]. 北京: 中国气象学会, 2014.

[13] Lee H D, Yoo J W, Kang M K, *et al*. Evaluation of concentrations and source contribution of PM_{10} and SO_2 emitted from industrial complexes in Ulsan, Korea: Interfacing of the WRF-CALPUFF modeling tools [J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, **5**(4): 664-676.

[14] Holnicki P, Kałuszko A, Trapp W. An urban scale application and validation of the CALPUFF model [J]. Atmospheric Pollution Research, 2016, **7**(3): 393-402.

[15] Ghannam K, El-Fadel M. Emissions characterization and regulatory compliance at an industrial complex: An integrated MM5/CALPUFF approach [J]. Atmospheric Environment, 2013, **69**: 156-169.

[16] 孙博飞, 伯鑫, 张尚宣, 等. 钢厂烧结机烟气排放对土壤二噁英浓度的影响 [J]. 中国环境科学, 2017, **37**(11): 4222-4229.
Sun B F, Bo X, Zhang S X, *et al*. Effect of exhaust gas from sintering machines on the concentration of dioxin in soil around a steel plant [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(11): 4222-4229.

[17] 伯鑫, 王刚, 温柔, 等. 京津冀地区火电企业的大气污染影响 [J]. 中国环境科学, 2015, **35**(2): 364-373.
Bo X, Wang G, Wen R, *et al*. Air pollution effect of the thermal power plants in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. China Environmental Science, 2015, **35**(2): 364-373.

[18] 陈金胜, 伯鑫, 徐君妃, 等. 我国环境影响评价VOCs模拟研究进展 [J]. 环境工程, 2018, **36**(3): 143-147.
Chen J S, Bo X, Xu J F, *et al*. Research progress on VOCs simulation in environmental impact assessment in China [J]. Environmental Engineering, 2018, **36**(3): 143-147.

[19] 崔建升, 屈加豹, 伯鑫, 等. 基于在线监测的2015年中国火电排放清单 [J]. 中国环境科学, 2018, **38**(6): 2062-2074.
Cui J S, Qu J B, Bo X, *et al*. High resolution power emission inventory for China based on CEMS in 2015 [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(6): 2062-2074.

[20] Cui H L, Yao R T, Xu X J, *et al*. A tracer experiment study to evaluate the CALPUFF real time application in a near-field complex terrain setting [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(39): 7525-7532.

[21] 伯鑫. CALPUFF模型技术方法与应用 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.

[22] 伯鑫, 丁峰, 徐鹤, 等. 大气扩散CALPUFF模型技术综述 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, **21**(3): 9-13, 47.
Bo X, Ding F, Xu H, *et al*. Review of atmospheric diffusion spersion model CALPUFF technology [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2009, **21**(3): 9-13, 47.

[23] 伯鑫, 马继, 李时蓓, 等. CALPUFF大气模型多线程计算及业务系统 [A]. 2016中国环境科学学会学术年会论文集(第二卷) [C]. 海口: 中国环境科学学会, 2016.

[24] Tartakovsky D, Broday D M, Stern E. Evaluation of AERMOD and CALPUFF for predicting ambient concentrations of total suspended particulate matter (TSP) emissions from a quarry in complex terrain [J]. Environmental Pollution, 2013, **179**: 138-145.

[25] Rood A S. Performance evaluation of AERMOD, CALPUFF, and legacy air dispersion models using the Winter Validation Tracer Study dataset [J]. Atmospheric Environment, 2014, **89**: 707-720.

[26] Macintosh D L, Stewart J H, Myatt T A, *et al*. Use of CALPUFF for exposure assessment in a near-field, complex terrain setting [J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(2): 262-270.

[27] 王刚, 吴成志. 美国大气许可中$PM_{2.5}$评估方法及对中国的启示 [J]. 环境影响评价, 2015, **37**(6): 48-51, 78.
Wang G, Wu C Z. Overview of $PM_{2.5}$ assessment methods in US air permitting and reference to China thereof [J]. Environmental Impact Assessment, 2015, **37**(6): 48-51, 78.

[28] 伯鑫, 王刚, 田军, 等. AERMOD模型地表参数标准化集成系统研究 [J]. 中国环境科学, 2015, **35**(9): 2570-2575.
Bo X, Wang G, Tian J, *et al*. Standard systems of surface parameters in AERMOD [J]. China Environmental Science, 2015, **35**(9): 2570-2575.

[29] 田谧. 京津冀地区霾污染过程大气$PM_{2.5}$及前体物变化特征研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
Tian M. Characteristics of $PM_{2.5}$ and its precursor pollutants during haze in Beijing-Tianjin-Hebei region [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.

[30] 伯鑫, 吴忠祥, 王刚, 等. CALPUFF模式的标准化应用技术研究 [J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(120): 530-534.

[31] 虢俊龙. 石家庄霾污染过程大气颗粒物化学组分分析及来源解析 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
Guo J L. Study of chemical composition features and sources apportionment of atmospheric particulate matter during haze in Shijiazhuang [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.

[32] 杨孝文, 周颖, 程水源, 等. 北京冬季一次重污染过程的污染特征及成因分析 [J]. 中国环境科学, 2016, **36**(3): 679-686.
Yang X W, Zhou Y, Cheng S Y, *et al*. Characteristics and formation mechanism of a heavy winter air pollution event in Beijing [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(3): 679-686.

[33] 苏捷. 邯郸市冬季大气污染及$PM_{2.5}$化学组分的特征研究 [D]. 邯郸: 河北工程大学, 2013.
Su J. Characteristics of air pollution and chemical composition of $PM_{2.5}$ in Handan City in winter [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2013.

[34] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气VOCs对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究 [J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 424-433.
Wang Q, Chen C H, Wang H L, *et al*. Forming potential of secondary organic aerosols and sources apportionment of VOCs in autumn of Shanghai, China [J]. Environmental Science, 2013, **34**(2): 424-433.

[35] Han D M, Wang Z, Cheng J P, *et al*. Volatile organic compounds (VOCs) during non-haze and haze days in Shanghai: characterization and secondary organic aerosol (SOA) formation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(22): 18619-18629.

[36] 吴文景, 常兴, 邢佳, 等. 京津冀地区主要排放源减排对$PM_{2.5}$污染改善贡献评估 [J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 867-875.
Wu W J, Chang X, Xing J, *et al*. Assessment of $PM_{2.5}$ pollution mitigation due to emission reduction from main emission sources in the Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 867-875.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net