

杭州冬季一次污染过程分析

谭月, 古丽达娜·俄坦拜, 吴思怡

石河子气象局, 新疆 石河子

收稿日期: 2022年10月23日; 录用日期: 2022年11月22日; 发布日期: 2022年11月30日

摘要

采集杭州冬季一次污染事件的气溶胶颗粒物样品, 分析了样品中PM_{2.5}, 碳质组分(OC、EC)和无机水溶性离子组分, 并收集了SO₂、NO₂等气体前体物和气象数据。结果表明, PM_{2.5}日浓度为79.73~90.76 μg/m³, 无机水溶性离子的质量浓度占PM_{2.5}质量浓度的28.30~40.07%。所测组分中总阳离子摩尔浓度水平要高于总阴离子, 但阴、阳离子比值较稳定。SOR和NOR的数值体现前体物转化成二次水溶性离子的能力。在本次采样过程中, 高湿度, 低温导致低臭氧浓度, 有利于SO₂生成SO₄²⁻的非均相化学反应, 不利于NO₂生成NO₃⁻的光化学反应。NO₃⁻的质量浓度/SO₄²⁻的质量浓度>1, 说明污染物的来源多为移动源, 可能是汽车尾气排放等。OM的质量浓度为21.16~36.72 μg/m³, EC的质量浓度为1.52~3.43 μg/m³。TCA占PM_{2.5}的28.44~44.33%。OC/EC的值为7.65~9.93, 均大于2。都体现杭州市遭受严重的二次污染。

关键词

气溶胶颗粒物, 无机水溶性离子, PM_{2.5}

Analysis of a Pollution Process in Hangzhou in Winter

Yue Tan, Etanbai Gulidana, Siyi Wu

Shihezi Weather Bureau, Shihezi Xinjiang

Received: Oct. 23rd, 2022; accepted: Nov. 22nd, 2022; published: Nov. 30th, 2022

Abstract

Collected aerosol particulate samples from a pollution event in Hangzhou in winter, analyzed PM_{2.5}, carbonaceous components (OC, EC) and inorganic water-soluble ionic components in the samples,

and collected gas precursors such as SO_2 and NO_2 data. The results showed that the daily $\text{PM}_{2.5}$ concentration was $79.73\sim 90.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and the mass concentration of inorganic water-soluble ions accounted for $28.30\sim 40.07\%$ of the $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration, respectively. The molar concentration of total cations in the measured components is higher than the total anions, but the ratio of anions to cations is relatively stable. The values of SOR and NOR reflect the ability of precursors to convert into secondary water-soluble ions. In this sampling process, high humidity and low temperature lead to low ozone concentration, which is beneficial to the heterogeneous chemical reaction of SO_2 to generate SO_4^{2-} , and is not conducive to the photochemical reaction of NO_2 to generate NO_3^- . The mass concentration of NO_3^- / the mass concentration of $\text{SO}_4^{2-} > 1$, indicating that the sources of pollutants are mostly mobile sources, which may be automobile exhaust emissions. The mass concentration of OM is $21.16\sim 36.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and the mass concentration of EC is $1.52\sim 3.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$. TCA accounted for $28.44\sim 44.33\%$ of $\text{PM}_{2.5}$ respectively. The mass concentration of OC/EC are $7.65\sim 9.93$, both of which are greater than 2. All these conclusions reflect the severe secondary pollution disaster in Hangzhou.

Keywords

Aerosol Particulate Matter, Inorganic water-Soluble Ions, $\text{PM}_{2.5}$

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 背景介绍

我国的霾污染呈现区域性特征分布特征,尤其是长三角、京津冀与四川盆地等人口密集、工业发达的大型城市群是我国的重霾区。长江三角洲是中国东部经济发达、工业活跃、人口稠密的地区[1],因此生产生活需要大量消耗化石燃料,这使长江三角洲成为产生有害污染物和二次气溶胶的重要来源[2]。杭州(市中心地理坐标: $30^{\circ}16'N$ 、 $120^{\circ}12'E$ 。),浙江省省会,处于浙江省的西北角、长江流域下游地区。截止2020年,杭州市下辖10个区。因此,杭州可以作为一个用来研究长三角地区空气污染特征的典型性城市。

杭州市北部、东部、南部群山环绕,西南地势较高,东北地势较低。冬季以西北风,夏季以西南风为盛行风向,这种类似盆地的地形与西向的盛行风向使得大气污染物容易被山区阻隔,在背风破滞留,不容易扩散[3]。洪盛茂等[4]利用大量的数据资料分析得出,西北-东南与东北-西南走向的两条灰霾带很容易在地形的作用下,致使污染物停留在杭州地区,发生灰霾事件。

自2002年以来,杭州市开始重视环境保护的重要性,政府采取许多控制污染、保护环境措施,包括清洁能源替代、产业结构调整等,以期能够较大幅度优化、改善能源消费结构。煤炭消费比重从2010年的46.2%下降到2015年的28.9%左右[5]。自2015年底起,随着重工业,燃煤型等能源企业的取缔改革,杭州已成为响应国家可持续发展战略的“三无”城市(无钢铁生产企业、无燃煤火电厂、无黄标车)[5]。根据《2006年杭州市环境状况公报》显示:杭州市的年均 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度为 $77.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。《2018年杭州市环境状况公报》数据表明:杭州市经过数十年的综合环境治理,年均 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度为 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$,下降 $37.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,下降率为48.39%。随着环境的不断治理,杭州市的年均 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度已经很接近国家 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度年均标准($35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [6]。

2. 研究目的与意义

长三角地区作为中国经济的发展前沿和飞速增长区,多年来不合理的经济增长模式是建立对生态环境的负面影响上[3]。而研究位于长三角地区经济发展快速的杭州市空气污染状况,可以一定程度上反映出长三角空气污染特征。

本研究希望通过了解杭州市大气颗粒物排放状况,进一步分析出污染源和颗粒物的传输路径,从而评估污染源对环境所造成的不良影响,找到引起空气质量下降的因素,为长三角地区的空气污染治理提供参考。

3. 研究方法

3.1. 采样地点

本研究采样点设在浙江省杭州市浙江大学紫金港校区东四教学楼四楼楼顶(东经 117°94'69、北纬 37°79'12),距离地面 12 m。采样点以南 200 m 左右有高架——余杭塘路,车流量较多。采样点周围主要是浙大教学区。采样时间为 2017 年 12 月 21~25 日。

3.2. 采样方法与仪器

本次实验采用武汉天虹中流量大气采样器(TH-150A 型)采集 $PM_{2.5}$ 样本,该采样器的采样流量为 100 L/min。每天早上 8 点到晚上 19 点 30 分,晚上 8 点至第二天早上的 7 点 30 分是采样的时间,每次的采样时长为 11.5 h,两次采样的间隔时长为 30 min,用来取下采集完 $PM_{2.5}$ 样本的的采样膜,更换新的采样膜,并调试设备参数。采样膜使用直径为 90 mm 的石英滤膜,使用前,石英滤膜需要在 600℃ 的马弗炉内高温杀菌,静置冷却后、存放在恒温、恒湿条件下(温度为 20℃,湿度为 $50 \pm 2\%$)称重。称石英滤膜前,塑料膜盒需要用酒精擦拭干净,并晾干,以防细菌滋生,污染样本。称出石英滤膜的重量后,将滤膜放进干净的,标好序号的膜盒中,密封保存。采集完 $PM_{2.5}$ 样本的石英滤膜需要再次放入膜盒中密封保存,然后在冰箱中冷藏[7]。

本次实验采用单颗粒采样器(DKL-2 型),采集粒径在 0.01~10 μm 范围内的气溶胶单颗粒,该采样器的采样流量设置为 1.0 L/min,每天早上 8 点到晚上 19 点 30 分,晚上 8 点至第二天早上的 7 点 30 分是采样的时间,每次的采样时长为 11.5 h。另外,该采样器采用透射电镜铜网膜来采集气溶胶单颗粒样本[7]。

3.3. 分析方法

1) 本研究使用高精度数字天平(Sartorius ME5-F,精度为 0.001 mg)在恒温、恒湿条件下(温度为 20℃,湿度为 $50 \pm 2\%$)称取采样 $PM_{2.5}$ 前后石英滤膜的重量,利用此温、湿条件下,采样体积的变化、采样前后 $PM_{2.5}$ 石英滤膜的增重量等因素,来计算 $PM_{2.5}$ 质量浓度。

2) 本研究使用 OC/EC 分析仪测量 $PM_{2.5}$ 样本中的有机碳(OC)与元素碳(EC)质量分布情况。根据 Gray 等[8]的研究,我们可以将 OC 质量浓度乘以 1.4,来获得有机物(OM)质量浓度,反之亦然。

3) 本研究使用离子色谱仪(Dionex ICs-90)测量 $PM_{2.5}$ 样本中无机水溶性离子组分的质量浓度。该实验分为样品预处理和样品分析两个步骤,预处理是裁下四分之一的 $PM_{2.5}$ 石英滤膜样本,放入已经加入 10 ml 去离子水的干净小塑料管中,在经过 20 min 的超声水浴后,使用聚丙烯无菌注射器(1 ml,直径 0.22 μm 的过滤头)将样品溶液转移至干净的小塑料瓶(预处理进行两遍) [7]。随后将小塑料瓶中的样品溶液转移至自动进样器中进行样品分析,最后分析获得 5 种阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})和 4 种阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-})浓度[3]。

4. 数据分析与讨论

4.1. PM_{2.5} 及水溶性离子特征

杭州市 21~25 日出现了一次较典型的大气污染过程, 由气象观测资料(见表 1)可知, 污染发生时, 温度较低, 在 10℃ 以下, 地面风主要为 1 级, 风速 < 1.5 m/s, 基本处于静风或微风状态, 该次污染过程发生在冬季, 受盛行风向、地形因素等条件影响, 污染物不容易扩散, 相对湿度为 41%~70%, 随着污染过程的进行, 23 日, 相对湿度达到最大值, 为 70%, 这表明 23 日气溶胶颗粒物处在一个高湿度大气环境, 空气质量指数为 95~132, 空气质量较差。

Table 1. Weather conditions and Air Quality Index (AQI)

表 1. 气象条件及空气质量指数(AQI)

| 日期 | 气温/℃ | 相对湿度/% | 风级 | AQI |
|-------|------|--------|----|-----|
| 12/21 | 6 | 51 | 1 | 95 |
| 12/22 | 7 | 58 | 1 | 122 |
| 12/23 | 9 | 70 | 1 | 132 |
| 12/24 | 10 | 41 | 2 | 124 |

观测期间, 早上 8 点和晚上 19 点 30 分分别采样, 得到近 12 h 的 PM_{2.5} 质量浓度变化趋势图。见图 1 所示, 21 日污染过程开始, 并逐渐加重, PM_{2.5} 浓度从 21 日白天 70.15 μg/m³ 增长至夜间 92.73 μg/m³, 增加量为 22.58 μg/m³, 增长率为 32.19%。随后回落至 84.96 μg/m³, 22 日白天污染过程继续加重, 至夜间, 达到顶峰 96.55 μg/m³, 随后, 逐渐下降, 等到 25 日白天浓度已回落至 72.29 μg/m³, 同 21 日初始 PM_{2.5} 浓度(70.15 μg/m³)相当, 污染过程结束。此次污染过程中, PM_{2.5} 日质量浓度分别为 79.73~90.76 μg/m³, 均超出我国 2012 年公布的《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)二级日均标准(75 μg/m³), 四天 PM_{2.5} 日质量浓度超标率高达 106.31%~121.01%。

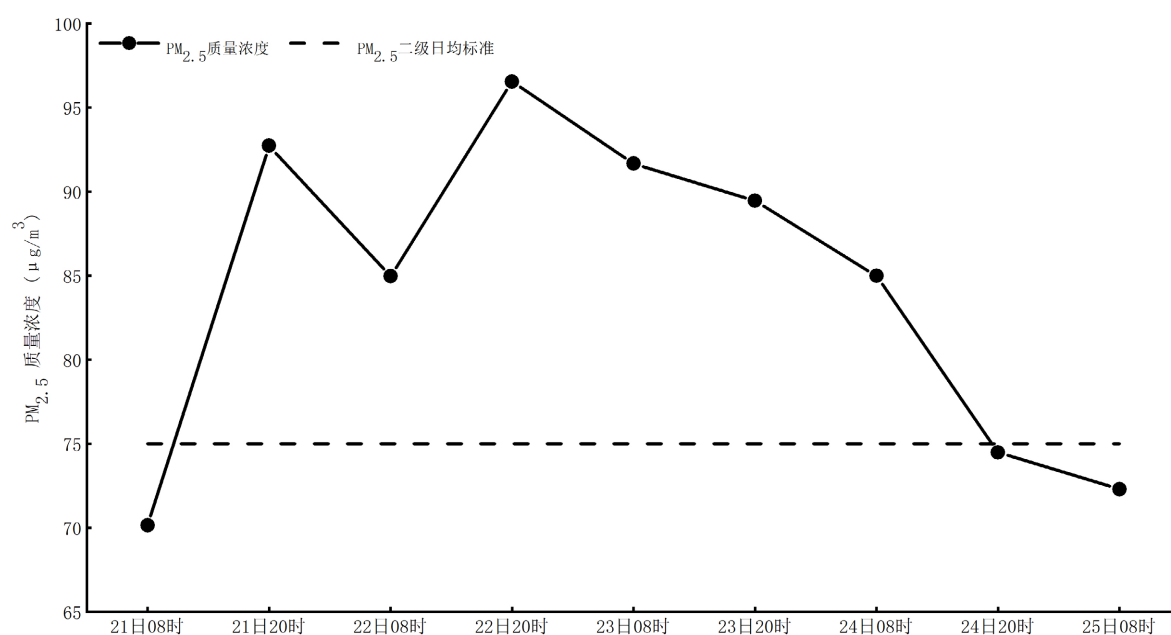


Figure 1. PM_{2.5} mass concentration change trend chart

图 1. PM_{2.5} 质量浓度变化趋势图

采样期间的大气 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性离子浓度见表 2。九种离子总质量浓度为 $25.63\sim 31.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 $28.30\%\sim 40.07\%$ ，比重较大。水溶性离子组分中，二次离子浓度为 $22.07\sim 28.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，占总离子浓度的 $81.7\%\sim 88.2\%$ ，也说明污染来源可能是二次人为污染源排出的硫酸盐、硝酸盐和铵盐等无机水溶性离子，且排放量较大，这些结果均表明杭州市冬季二次污染严重。 $\text{PM}_{2.5}$ 和 OM 质量浓度较高(见图 2)，离子浓度较高的是 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 。各水溶性离子浓度大小为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^-$ 。

Table 2. $\text{PM}_{2.5}$ and water-soluble ion concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

表 2. $\text{PM}_{2.5}$ 及水溶性离子浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

| 日期 | $\text{PM}_{2.5}$ | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} | F^- | Cl^- | SO_4^{2-} | NO_3^- |
|-------|-------------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|--------------|---------------|--------------------|-----------------|
| 12/21 | 81.44 | 0.29 | 4.65 | 0.68 | 0.14 | 2.95 | 0.03 | 1.70 | 4.14 | 17.19 |
| 12/22 | 90.76 | 0.17 | 4.98 | 0.60 | 0.12 | 2.20 | 0.00 | 1.10 | 4.33 | 16.61 |
| 12/23 | 90.56 | 0.14 | 4.30 | 4.30 | 0.11 | 1.69 | 0.00 | 0.85 | 4.46 | 13.31 |
| 12/24 | 79.73 | 0.20 | 6.30 | 6.30 | 0.11 | 1.59 | 0.04 | 1.23 | 6.14 | 15.75 |

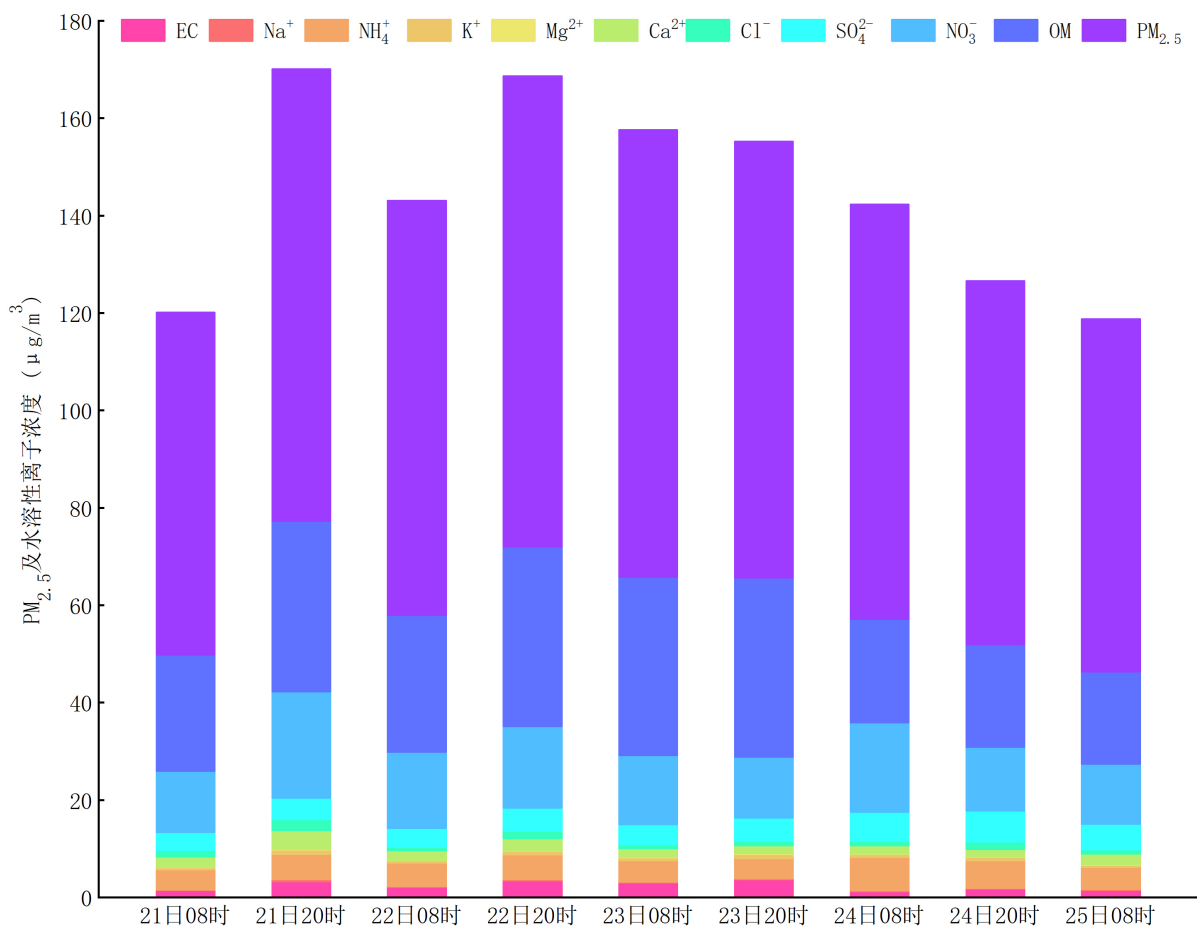


Figure 2. $\text{PM}_{2.5}$ and water-soluble ion concentration distribution ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

图 2. $\text{PM}_{2.5}$ 及水溶性离子浓度分布图($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

4.2. 阴、阳离子平衡分析

阴、阳离子的浓度状况能够体现所测溶液的酸碱性状况。通过统计采样期间阴、阳离子质量浓度分布情况，进而计算阴、阳离子的摩尔浓度比[9] [10] [11]，判断出阴、阳离子平衡状况，阴、阳离子总摩尔浓度计算公式为：

$$\text{总阴离子摩尔浓度}(\Sigma\text{阴离子}) = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{Cl}^-}{35.5} + \frac{\text{F}^-}{19} \quad (1)$$

$$\text{总阳离子摩尔浓度}(\Sigma\text{阳离子}) = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{\text{Ca}^{2+}}{20} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} \quad (2)$$

采样期间，总阳离子摩尔浓度要高于总阴离子摩尔浓度，阴离子的摩尔浓度为 0.332~0.418 $\mu\text{mol}/\text{m}^3$ ，阳离子的摩尔浓度分别为 0.359~0.462 $\mu\text{mol}/\text{m}^3$ (见图 3)。23 日阴、阳离子浓度最低，同时相对湿度最大，达到 70%，怀疑有少量降水产生，冲刷污染物，使得污染物下沉减少。总阴离子摩尔浓度和总阳离子摩尔浓度的比值为 0.911~0.925 (见图 3)，分布较为稳定，这表明阴、阳离子平衡状况较好。

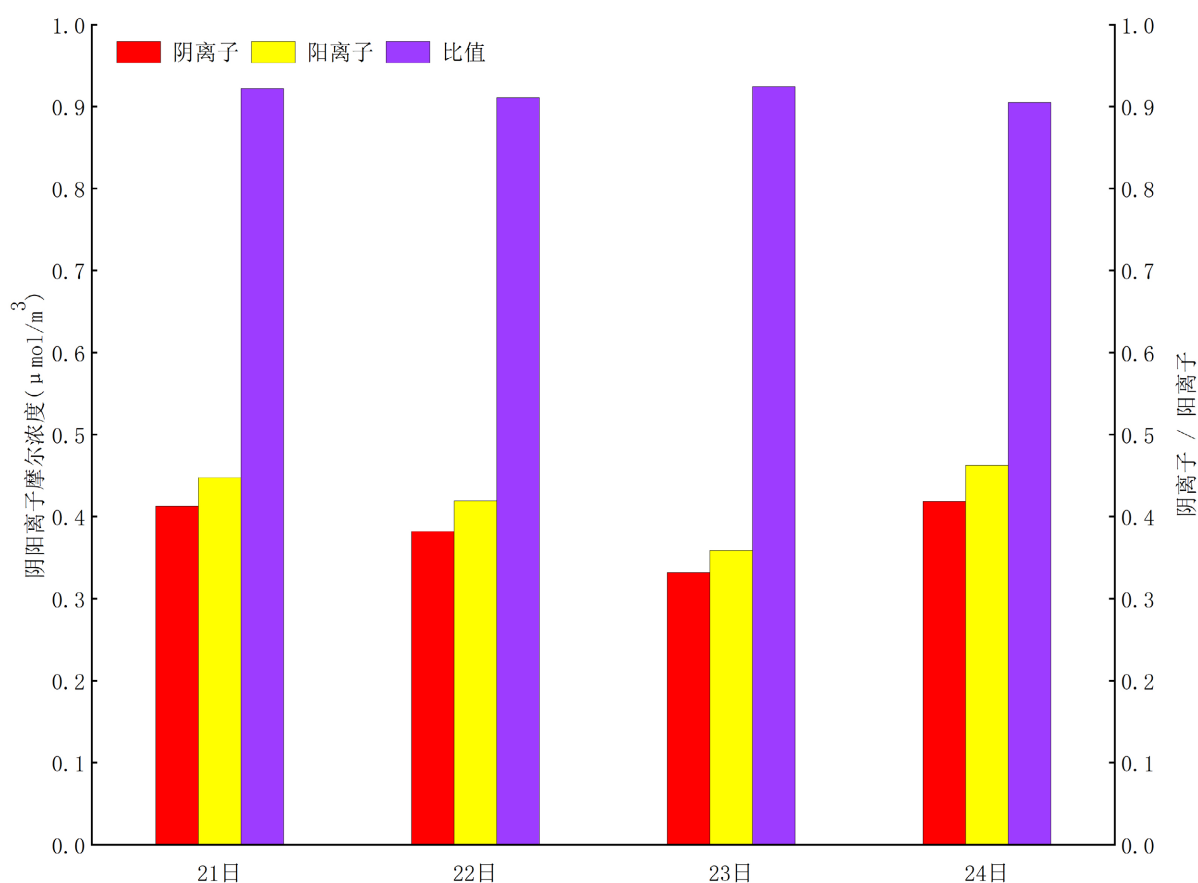


Figure 3. Anion and cation molar concentration ($\mu\text{mol}/\text{m}^3$) and its ratio ($\Sigma\text{anion}/\Sigma\text{cation}$)

图 3. 阴、阳离子摩尔浓度($\mu\text{mol}/\text{m}^3$)及其比值($\Sigma\text{阴离子}/\Sigma\text{阳离子}$)

4.3. 二次污染物分析

前体物 SO_2 、 NO_2 经过转化，将会生成大气颗粒物中的二次水溶性离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ，因此，前体物的浓度将会直接影响相对应离子浓度的大小。另外，气态前体物 SO_2 、 NO_2 转化为水溶性离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^-

的速率受当地的气候条件影响, 比如: 温度, 湿度, 压强, 风向等。通常用硫(S)和氮(N)的氧化率(sulfur oxidation ratio, SOR and nitrogen oxidation ratio, NOR)来表示前体物转化成对应离子的比率[12] [13]。SOR 和 NOR 的值的多少能够表示经过前体物 SO_2 、 NO_2 转化生成的二次水溶性离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的多少。SOR 和 NOR 的计算公式:

$$\text{SOR} = \frac{\text{SO}_4^{2-}/96}{(\text{SO}_4^{2-}/96) + (\text{SO}_2/64)} \quad (3)$$

$$\text{NOR} = \frac{\text{NO}_3^-/62}{(\text{NO}_3^-/62) + (\text{NO}_2/46)} \quad (4)$$

采样期间的气态前体物的质量浓度、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的离子浓度以及 SOR 和 NOR 见表 3, SO_2 的质量浓度为 14~22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。 NO_2 的质量浓度为 57~99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。我们发现, 气态前体物 SO_2 、 NO_2 的质量浓度大小并不完全同二次水溶性离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的离子浓度大小完全对应, 这说明二次水溶性离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 可能有别的来源, 也可能是气象条件影响离子的反应生成。

采样期间, SOR 的均值是 0.16。大气中 SO_2 容易被氧化成 SO_3 , 再结合 H_2O 变成 H_2SO_4 , 经过均相或者非均相的成核作用, 形成硫酸的气溶胶溶液, 并同时发生化学反应生成硫酸盐[14]。 SO_2 在对流层会被 OH 自由基氧化, 在水溶胶中, SO_2 会跟 H_2O_2 发生液相氧化反应, 另外, SO_2 也会在单组分矿物颗粒物($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 , MgO 等)的表面, 同 O_3 发生非均相化学反应生成硫酸盐[14]。我们可以看到, 采样期间 SOR 的值分别为 0.147~0.175, 23 日达到最大值, 而 23 日杭州温度低, 相对湿度大, 达到 70%, 且风速较小, 扩散条件较差。容易出现低 O_3 浓度值, 低 O_3 浓度表明 23 日光化学活动是虚弱的, 进一步暗示出硫酸盐主要通过非均相化学反应生成。

Table 3. Precursor concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), ion concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), SOR and NOR

表 3. 前体物浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、离子浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、SOR 和 NOR

| 日期 | SO_4^{2-} | NO_3^- | SO_2 | NO_2 | SOR | NOR |
|-------|--------------------|-----------------|---------------|---------------|-------|-------|
| 12/21 | 4.14 | 17.19 | 16.00 | 76.00 | 0.147 | 0.144 |
| 12/22 | 4.33 | 16.16 | 15.00 | 87.00 | 0.161 | 0.121 |
| 12/23 | 4.46 | 13.31 | 14.00 | 99.00 | 0.175 | 0.091 |
| 12/24 | 6.14 | 15.75 | 22.00 | 57.00 | 0.157 | 0.170 |

采样期间, NOR 的值分别为 0.091~0.170, NOR 的均值为 0.131。 NO_2 的光解导致 O_3 生成, 同时, 过氧自由基 HO_2 和 RO_2 引起 NO 向 NO_2 转化, 进一步提供生成 O_3 的 NO_2 源, 同时形成了含 N 的二次污染物过氧乙酰硝酸酯(PAN)、 HNO_3 , 且相对湿度较低, 容易出现高臭氧浓度值[14]。我们可以看出 NOR 在污染期间有所下降, 这可能是由于温度较低, 相对湿度较高, 因而臭氧浓度较低, 光化学反应减弱造成的。SOR 在 23 日有一个明显的高值(见图 4), NOR 却有一个明显的低值, 也体现出光化学反应减弱, 前体物 SO_2 更容易通过非均相化学反应生成 SO_4^{2-} 。

NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的质量浓度比值可以初步判断颗粒物是由移动污染源还是固定污染源产生的[15], 当比值小于 1 时, 说明固定源的贡献高于移动源; 当比值大于 1 时, 说明移动源的贡献高于固定源。比值情况见图 4, 显然, 比值均大于 1, 说明污染物的来源多为移动源, 这主要归功于城市汽车尾气排放等, 而固定源(石油化工、燃煤电厂等)的排污状况随着近年来的环境治理逐渐改善。

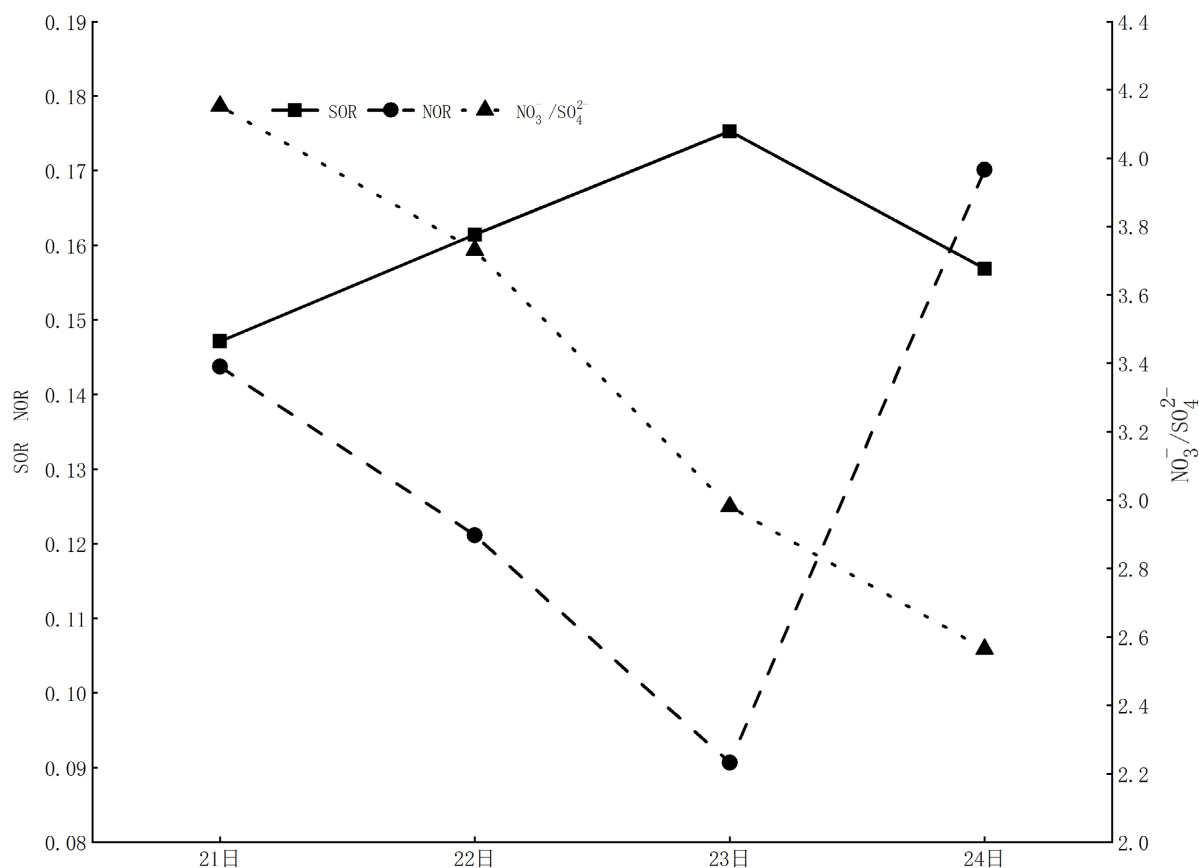


Figure 4. The mass concentration ratio of SOR, NOR and NO_3^- , SO_4^{2-}

图 4. SOR、NOR 和 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的质量浓度比

4.4. OC、EC 分析

采样期间 OM 的日均质量浓度分别为 21.16~36.72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, EC 的质量浓度分别为 1.52~3.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (见表 4), 总碳气溶胶(TCA)指的是 $\text{PM}_{2.5}$ 中所有有机碳和元素碳的总和, TCA 的质量浓度分别为 22.68~40.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. TCA 分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 28.44%~44.33%, 由此可见, 碳质组分也是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分之一。从 TCA 的质量浓度和 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳质组分占比的昼、夜变化趋势可以看出, 白天 TCA 的浓度略低于夜晚(见图 5), 这可能是由于夜晚大气边界层降低造成的。

Table 4. Daily mass concentration of EC, OM, $\text{PM}_{2.5}$ and TCA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

表 4. EC、OM、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 TCA 的日质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

| 日期 | EC | OM | OC | TCA | OC/EC |
|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| 12/21 | 2.42 | 28.41 | 21.01 | 31.83 | 8.70 |
| 12/22 | 2.87 | 32.53 | 23.23 | 35.40 | 8.01 |
| 12/23 | 3.43 | 36.72 | 26.23 | 40.14 | 7.65 |
| 12/24 | 1.52 | 21.16 | 15.11 | 22.68 | 9.93 |

OC 与 EC 的比值结果在一定程度上可以判断有无二次有机碳(SOC)生成。Chow J C 等研究显示[16]: 当 OC/EC 值大于 2 时, 大气气溶胶中含有 SOC。OC 的质量浓度为 15.11~26.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, OC/EC 的值为 7.65~9.93 (见表 4)。比值均大于 2, 说明大气气溶胶中有较高含量的 SOC, 进一步表明杭州市冬季二次污染严重。另外, 由于汽车尾气排放多排放氮氧化物, 因而, 高浓度的 EC 和 NO_3^- 表明机动车尾气排放是杭州市一个重要污染源。

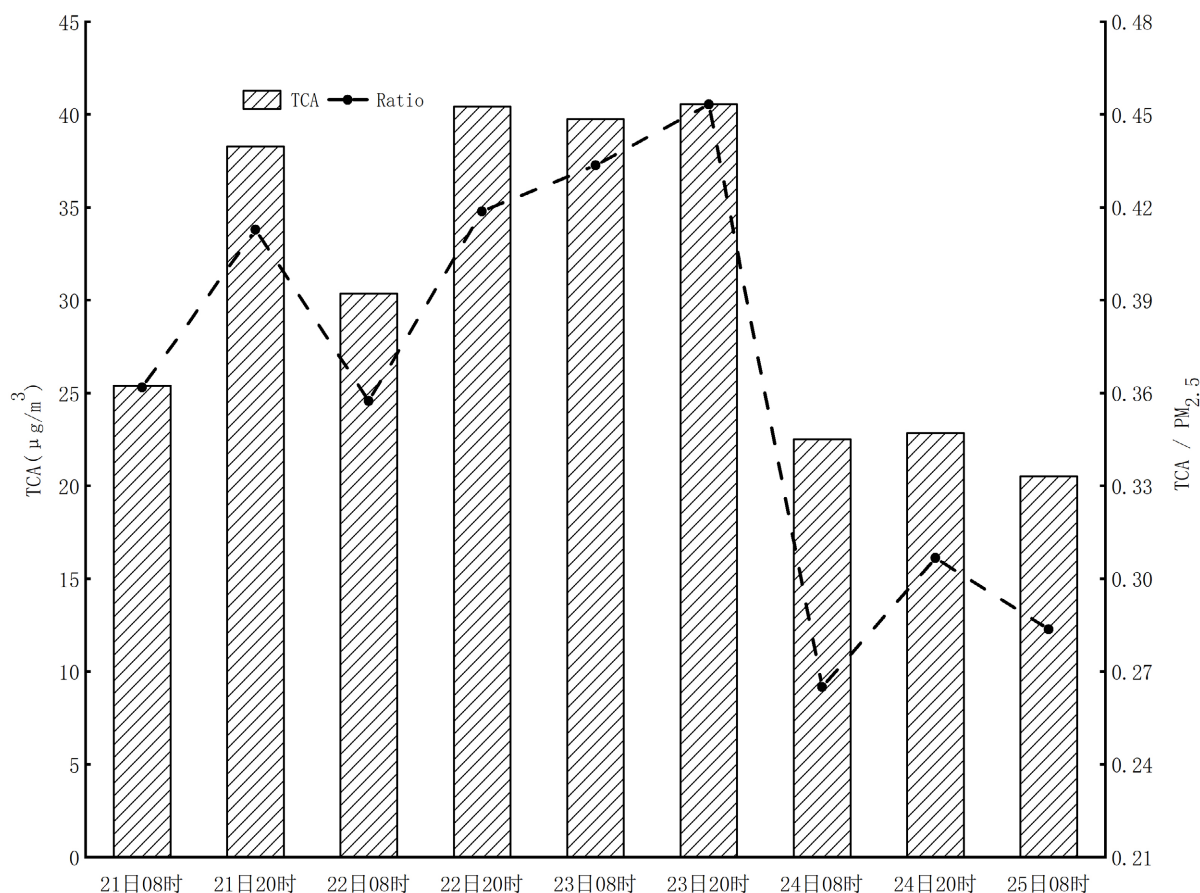


Figure 5. TCA mass concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), TCA/ $\text{PM}_{2.5}$

图 5. TCA 质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、TCA/ $\text{PM}_{2.5}$

5. 结论

1) 2017 年 12 月 21~25 日的这次污染过程中, $\text{PM}_{2.5}$ 日浓度分别为 79.73~90.76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 都超过国家二级日均 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的标准(75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 四天 $\text{PM}_{2.5}$ 日浓度超标率达 6.31%~21.01%。

2) 采样期间, 日均 $\text{PM}_{2.5}$ 中九种水溶性离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 的总碳气溶胶(TCA)质量浓度分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 28.30%~40.07% 和 28.44%~44.33%, 说明水溶性离子组分和 TCA 是占杭州市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成成分。其中二次离子, 占到水溶性离子的 81.7%~88.2%, OC/EC 的值分别为 7.65~9.93, 均大于 2, 表明杭州市冬季二次污染严重。

3) 采样期间, 总阳离子摩尔浓度要稍高于总阴离子摩尔浓度, 阴阳离子的平衡状况较好。白天 TCA 的浓度略低于夜晚, 主要由夜晚大气边界层降低导致的。

4) 采样期间, SOR 和 NOR 的均值分别是 0.276 和 0.231。随着污染的加重和相对湿度的升高, SOR

逐渐升高, 说明污染期间的硫酸盐主要来自于非均相化学反应生成。此外, 我们发现了高浓度的 NO_3^- 和 EC, 且 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的质量浓度比值大于 1, 说明污染物的来源多为移动源, 可能是汽车尾气排放等, 而固定源的排污状况随着近年来的环境治理逐渐改善。

参考文献

- [1] Zhou, Y., Fu, J.S., Zhuang, G. and Levy, J.I. (2010) Risk-Based Prioritization among Air Pollution Control Strategies in the Yangtze River Delta, China. *Environmental Health Perspectives*, **118**, 1204-1210. <https://doi.org/10.1289/ehp.1001991>
- [2] Cheng, Z., Wang, S., Jiang, J., Fu, Q., Chen, C., Xu, B., et al. (2013) Long-Term Trend of Haze Pollution and Impact of Particulate Matter in the Yangtze River Delta, China. *Environmental Pollution*, **182**, 101-110. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.043>
- [3] 叶荣民, 王洪涛, 董敏丽, 尹璐, 王俏丽, 李伟, 李素静. 舟山市大气细颗粒物组分特征及其污染来源解析[J]. 环境工程, 2019, 37(5): 122-128.
- [4] 洪盛茂, 焦荔, 徐昶, 等. 杭州市大气灰霾成因及关键污染因子预防控制研究[J]. 科技成果管理与研究, 2014(10): 62-65.
- [5] 陈文聪. 杭州地区大气颗粒物污染特征与来源解析[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [6] He, K.B., Yang, F.M., Ma, Y.L., et al. (2001) The Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, **35**, 4959-4970. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00301-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00301-6)
- [7] 张剑. 东北中部气溶胶单颗粒的物理化学特性及冬季灰霾形成研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2018.
- [8] Gray, H.A., Cass, G.R., Huntzicker, J.J., et al. (1986) Characteristics of Atmospheric Organic and Elemental Carbon Particle Concentrations in Los-Angeles. *Environmental Science & Technology*, **20**, 580-589. <https://doi.org/10.1021/es00148a006>
- [9] Hazi, Y., Heikkinen, M.S.A. and Cohen, B.S. (2003) Size Distribution of Acidic Sulfate Ions in Fine Ambient Particulate Matter and Assessment of Source Region Effect. *Atmospheric Environment*, **37**, 5403-5413. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.08.034>
- [10] Kato, N. (1996) Analysis of Structure of Energy Consumption and Dynamics of Emission of Atmospheric Species Related to the Global Environmental Change (SO_x , NO_x , and CO_2) in Asia. *Atmospheric Environment*, **30**, 757-785. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00110-7](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00110-7)
- [11] Rohrl, A. and Lammel, G. (2001) Low-Molecular Weight Dicarboxylic Acids and Glyoxylic Acid: Seasonal and Air Mass Characteristics. *Environmental Science & Technology*, **35**, 95-101. <https://doi.org/10.1021/es0000448>
- [12] Blando, J.D. and Turpin, B.J. (2000) Secondary Organic Aerosol Formation in Cloud and Fog Droplets: A Literature Evaluation of Plausibility. *Atmospheric Environment*, **34**, 1623-1632. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00392-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00392-1)
- [13] Sun, Y.L., Wang, Z.F., Fu, P.Q., et al. (2013) Aerosol Composition, Sources and Processes during Wintertime in Beijing China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, 4577-4592. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4577-2013>
- [14] 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.
- [15] Guo, W., Zhang, Z.Y., Zheng, N.J., et al. (2020) Chemical Characterization and Source Analysis of Water-Soluble Inorganic Ions in $\text{PM}_{2.5}$ from a Plateau City of Kunming at Different Seasons. *Atmospheric Research*, **234**, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104687>
- [16] Chow, J.C., Watson, J.G., Lu, Z.Q., et al. (1996) Descriptive Analysis of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} at Regionally Representative Locations during SJVAQS/AUSPEX. *Atmospheric Environment*, **30**, 2079-2112. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00402-5](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00402-5)