

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018072601

刘盈盈, 殷宝辉, 王静, 等. 济南冬季大气重污染过程颗粒物组分变化特征[J]. 环境化学, 2018, 37(12): 2749-2757.

LIU Yingying, YIN Baohui, WANG Jing, et al. Characteristics of airborne particles compositions during winter heavy pollution days in Ji'nan[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(12): 2749-2757.

## 济南冬季大气重污染过程颗粒物组分变化特征\*

刘盈盈<sup>1</sup> 殷宝辉<sup>1</sup> 王 静<sup>1</sup> 王歆华<sup>1</sup> 侯鲁健<sup>2</sup> 马银红<sup>1</sup>  
王 健<sup>1</sup> 赵雪艳<sup>1</sup> 姜 艳<sup>1\*\*</sup>

(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. 济南市环境保护科学研究院, 济南, 250101)

**摘 要** 为研究济南市冬季大气重污染过程的颗粒物化学组分特征, 于 2017 年 11 月 15 日—12 月 30 日在市监测站及跑马岭清洁对照点同步采集 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>, 并对其质量浓度、水溶性离子及碳组分进行分析, 结果表明重污染过程中 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 质量浓度比均超过 0.6. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (硝酸盐)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (硫酸盐)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (铵盐)、OC (有机碳) 浓度及百分占比与颗粒物浓度同步增加, 其中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、OC 的浓度增加倍数远大于 PM<sub>2.5</sub> 的浓度增加, 重污染日市监测站 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、OC 质量浓度分别是非污染日的 5.1 倍、8.8 倍、8.3 倍、7.0 倍, 跑马岭重污染日 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、OC 质量浓度分别是非污染日的 3.0 倍、3.9 倍、3.7 倍、4.6 倍; 且 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 质量百分占比涨幅比 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的大, 说明重污染天气下 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 对 PM<sub>2.5</sub> 浓度增加的贡献更大. 通过经验公式计算得出市监测站和跑马岭 SOC 质量浓度分别占 OC 的 82.4% 和 92.3%, 说明重污染期间 SOC 是 OC 主要组成部分. 二次无机离子和二次有机碳是导致重污染的主因, 表明在冬季重污染过程中, 大气化学反应非常重要, 这可能与空气静稳和湿度较大的气象条件、前体物的大量积累、液相非均相化学过程的加强紧密相关. 重污染天气下需要重视 NO<sub>2</sub> 对 SO<sub>2</sub> 液相催化氧化作用, 严格控制 NO<sub>2</sub> 的排放.

**关键词** 济南, 重污染, PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub>.

## Characteristics of airborne particles compositions during winter heavy pollution days in Ji'nan

LIU Yingying<sup>1</sup> YIN Baohui<sup>1</sup> WANG Jing<sup>1</sup> WANG Xinhua<sup>1</sup> HOU Lujian<sup>2</sup>  
MA Yinhong<sup>1</sup> WANG Jian<sup>1</sup> ZHAO Xueyan<sup>1</sup> JIANG Yan<sup>1\*\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China; 2. Jinan Institute of Environmental Protection Science, Ji'nan, 250101, China)

**Abstract:** To study the chemical composition characteristics of atmospheric particulates during a air pollution episode in Ji'nan in winter, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples were collected simultaneously at two sites (Shizhan and Paomaling which is the background site) from November 15<sup>th</sup> to December 30<sup>th</sup> in 2017. Chemical composition (i.e., water soluble ions and carbonaceous species) of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in heavy pollution days and non-pollution days were analyzed. The results showed that the concentration ratios of PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> exceeded 0.6 in heavy pollution days. This indicated that heavy pollution was caused by fine particulate. The concentrations and percentages of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and

2018 年 7 月 26 日收稿 (Received: July 26, 2018).

\* 总理基金, 山东省科技发展计划项目 (2014GSF117038) 和济南市科技计划项目 (201509001-2) 资助.

**Supported by** the Primer Minister Foundation, Shandong Science and Technology Development Plan Project (2014GSF117038) and Ji'nan Science and Technology Project (201509001-2).

\*\* 通讯联系人, Tel: 13311217529, E-mail: 526665649@qq.com

**Corresponding author,** Tel: 13311217529, E-mail: 526665649@qq.com

OC increased synchronously with the concentration of particulate matter. The concentrations of  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  and OC in heavy pollution days were 5.1 times, 8.8 times, 8.3 times and 7.0 times of non-pollution days in Shizhan, respectively. The concentrations of those chemical species in heavy polluted days were 3.0, 3.9, 3.7 and 4.6 times of the polluted days respectively in Paomaling. It indicated that the secondary particles were the main cause of heavy pollution. Moreover, the percentage of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$  in  $\text{PM}_{2.5}$  increased more than that of  $\text{NO}_3^-$ , indicating that  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$  contributed more to the increasing of  $\text{PM}_{2.5}$  concentration in heavy pollution period. According to estimation, the mass of SOC in Shizhan stations and Paomaling accounted for 82.4% and 92.3% of OC, respectively, indicating that SOC was the main component of OC during heavy pollution days. It was concluded that the  $\text{PM}_{2.5}$  pollution episode in winter was mainly caused by formation of secondary inorganic particles and SOC. It may be closely related to the accumulation of precursors, enhancement of heterogeneous process and changes of physical conditions such as humidity. The high humidity provided favorite liquid phase reaction conditions for  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  transformation toward particulate phase and accelerated the generation of nitrate and sulfate. The degree of heavy pollution can be effectively reduced by controlling the emission reduction of  $\text{NO}_2$  and  $\text{SO}_2$ . Especially, it is necessary to control  $\text{NO}_2$  emissions which can catalytically oxidize  $\text{SO}_2$ .

**Keywords:** Ji'nan, air pollution episode,  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2$ .

随着我国社会经济快速发展和能源消耗增加,大气颗粒物污染已成为影响我国空气质量的重要因素,尤其是我国北方地区,秋冬季节重污染天气频发,大城市区域大气重污染天数年均可达 150 d<sup>[1]</sup>.研究大气重污染过程的污染特征及成因,对制定重污染条件下污染源减排削峰措施非常必要.国内对重污染过程的研究主要集中在京津冀地区<sup>[2-10]</sup>.孙峰等<sup>[3]</sup>从全面综合的角度对 2013 年 1 月份北京重污染过程进行过分析,发现此次过程是由稳定气象条件导致局地污染物积累,再叠加华北区域性污染的影响共同造成.孙颖等<sup>[4]</sup>对北京、天津、唐山、保定城市群冬季细粒子污染展开研究,发现其主要污染成分为二次粒子.李云婷等<sup>[5]</sup>分析了 2015 年“十一”期间北京市大气重污染过程,发现区域传输包括秸秆焚烧对此次污染过程有一定影响,但本地机动车排放在不利气象条件下的积累、二次转化以及垂直方向空间的极端压缩是导致重污染的主要原因.Li 等<sup>[11]</sup>对华北平原泰山顶单个气溶胶粒子的分析发现,硫酸根离子( $\text{SO}_4^{2-}$ )和二次有机碳(SOC)是大气重污染过程中颗粒物成核增长的重要因素.Ye 等<sup>[12]</sup>对上海市 2009 年秋季一次重污染期间二次颗粒物进行研究,发现  $\text{NH}_3$ 对硫酸盐和硝酸盐的增强起关键作用.

本研究分析讨论了 2017 年 11 月 15 日—12 月 30 日采样期间济南市一次重污染过程中水溶性离子及碳组分变化特征,以期识别出导致重污染过程中颗粒物浓度增长的原因,为济南市重污染过程防治提供理论依据.

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 颗粒物样品采集

采样地点分别设在市监测站(经度 117.0494,纬度 36.6627,海拔 41 m)和跑马岭(经度 117.2231,纬度 36.4325,海拔 900 m).市监测站位于原济南市环境监测中心站楼顶,距离地面约 20 m,属于市中心区域,周围交通密集、无明显工业大气污染源,用以代表济南市城区的空气质量情况.跑马岭站属于清洁对照区,森林覆盖面积约 3000 多公顷,采样地点位于海拔近 900 m 的山顶上,周围无明显污染源.对环境空气  $\text{PM}_{2.5}$ 和  $\text{PM}_{10}$ 进行采样,采样时间为 2017 年 11 月 15 日—12 月 30 日,每日采样时间为 23 h(9:00—次日 8:00),如遇特殊情况(雨雪天气、设备故障等)临时调整采样时间.采样器为康姆德润达(无锡)测量技术有限公司生产的颗粒物自动换膜采样器(DERENDA PNS),采样流量为  $16.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ <sup>[13]</sup>.

### 1.2 样品称重及分析

#### 1.2.1 颗粒物采样滤膜

滤膜为石英纤维滤膜(47 mm, Whatman 公司),用于碳组分和水溶性离子组分分析.采样前石英滤

膜放入事先折好的铝箔袋中,于马弗炉 500 °C 烘烤 4 h (去除有机组分),待石英膜自然冷却后取出,密封保存.样品采集后,每个样品用滤膜盒(使用前用超纯水超声清洗)独立包装并密封保存.

### 1.2.2 称重

采样前后滤膜放在百万分之一自动称重天平系统(AWS-1 型,德国康姆德润达)中,恒温恒湿(温度  $20 \pm 1$  °C,湿度  $50 \pm 5\%$ )平衡 24—48 h 后进行称量,连续两次称量结果误差小于 0.04 mg.分析前,样品放置在 0—4 °C 冰箱内保存.最后根据实际采样体积计算空气中  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  的质量浓度.

### 1.2.3 离子分析

取 1/4 石英滤膜用于 9 种水溶性离子组分分析( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$  和  $Ca^{2+}$ )<sup>[14]</sup>,所用方法参考 HJ799—2016 和 HJ800—2016,所用仪器为戴安 Dionex ICS—2100 和 Dionex ICS-1100,滤膜剪碎后浸泡在 10 mL 去离子水中摇匀,置于超声波浴下浸提 15 min,静置 5 min 后,取其上清液用于离子色谱分析.

### 1.2.4 碳组分分析

取 1/4 石英滤膜用于碳组分分析,所用仪器为热碳分析仪(美国沙漠所 DRI Model 2001 A),方法为 IMPROVE(Interagency Monitoring of Protected Visual Environment) 的热光反射法<sup>[15]</sup>,IMPROVE 协议将有机碳定义为  $OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OPC$ ;  $EC = EC1 + EC2 + EC3 - OPC$ ;  $TC = OC + EC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + EC1 + EC2 + EC3$ ,其中 OC 指有机碳,EC 指元素碳,OC1、OC2、OC3 和 OC4 分别代表无氧加热阶段不同温度下的有机碳,EC1、EC2、EC3 分别代表有氧加热阶段不同温度下的元素碳,OPC 指裂解碳.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 颗粒物浓度时空变化特征

本研究中污染日为采样期间  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  超过环境空气质量标准(GB3095—2012)规定的二级日均值浓度限值(分别为  $150 \mu g \cdot m^{-3}$  和  $75 \mu g \cdot m^{-3}$ )<sup>[16]</sup>.图 1 是采样期间市监测站及跑马岭站  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  质量浓度时间序列变化图,可以明显看出 12 月 28 日—30 日市监测站  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  浓度大幅增长,日均最大值出现在 12 月 29 日,当日市监测站  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  分别为  $461 \mu g \cdot m^{-3}$  和  $256 \mu g \cdot m^{-3}$ ,跑马岭站  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  浓度分别为  $177 \mu g \cdot m^{-3}$  和  $125 \mu g \cdot m^{-3}$ .12 月 28 日—30 日期间市监测站和跑马岭站  $PM_{2.5}$  占  $PM_{10}$  的比重分别为 62% 和 65%,而在非污染日市监测站和跑马岭站  $PM_{2.5}$  占  $PM_{10}$  的比重分别为 46% 和 40%,可见重污染日时  $PM_{2.5}$  占比较高,重污染过程二次细颗粒物的形成非常重要.

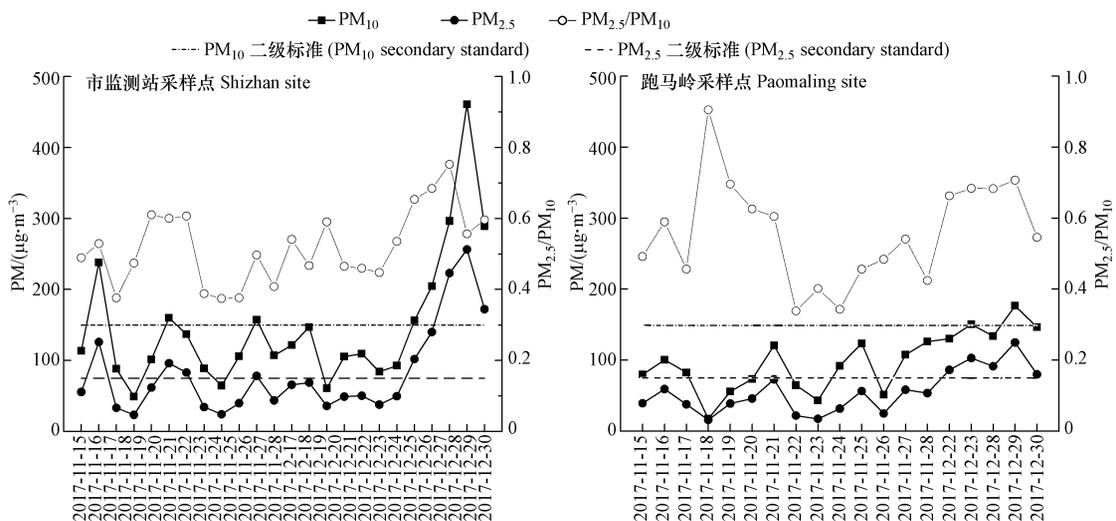


图 1 采样期间各采样点  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  质量浓度 ( $\mu g \cdot m^{-3}$ ) 时间变化

Fig.1 Time series of  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  mass concentration during sampling period

## 2.2 重污染日及非污染日颗粒物化学组分特征

如表 1 所示,根据环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)(HJ633-2012),市监测站在 2017 年 12 月 28—30 日超标倍数在 1.3—2.4 之间,已达到重度污染以上等级,同期跑马岭站的污染水平为中度污染。

表 1 采样期间市监测站和跑马岭站污染日 PM<sub>2.5</sub>浓度分析

Table 1 Analysis of PM<sub>2.5</sub> concentration on pollution days at each site during the sampling period

日期 date	PM <sub>2.5</sub> -市监测站 ShiZhan/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	PM <sub>2.5</sub> -跑马岭站 PaoMaLing/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	二级标准限值 Secondary standard limits/( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	市监测站超标倍数 ShiZhan exceed multiple	跑马岭站超标倍数 PaoMaLing exceed multiple
2017/11/16	125.9	/	75.0	0.7	/
2017/11/20	96.1	/	75.0	0.3	/
2017/11/21	83.0	/	75.0	0.1	/
2017/11/25	78.2	/	75.0	0.0	/
2017/12/22	102.1	86.3	75.0	0.4	0.2
2017/12/23	140.1	102.9	75.0	0.9	0.4
2017/12/28	223.0	91.4	75.0	2.0	0.2
2017/12/29	256.4	124.8	75.0	2.4	0.7
2017/12/30	172.2	80.0	75.0	1.3	0.1

注: /代表未超过二级日均值浓度限值(/ is lower than second-level concentration limit of daily average)

### 2.2.1 水溶性离子组成特征

如表 2 所示,分析采样期间非污染及重污染天气下 PM<sub>2.5</sub> 中的水溶性离子发现,市监测站重污染日质量浓度是非污染日的 4.8 倍,其中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量浓度分别是非污染日的 8.8、8.3 和 5.1 倍,质量百分比分别是 1.8 倍、1.8 倍和 1.1 倍;同期跑马岭站重污染日质量浓度是非污染日的 2.9 倍,其中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量浓度分别是非污染日的 3.9、3.7 和 3.0 倍,质量百分比分别是 1.3、1.4 倍、1.1 倍。可见重污染日期间 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 组分浓度大幅增加,其增加幅度大于 PM<sub>2.5</sub> 总体质量浓度的增加。且 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 质量百分比占比涨幅比 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 涨幅大,说明重污染天气下 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 对 PM<sub>2.5</sub> 浓度增加的贡献更大。

表 2 市监测站和跑马岭站非污染日和重污染日二次离子在 PM<sub>2.5</sub> 中的含量

Table 2 Contents of water soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in non-polluted and heavy polluted days at each sampling site

市监测站/污染等级 ShiZhan/pollution degree	分类 Classification	PM <sub>2.5</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SNA
非污染日	浓度 Concentration/( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	44.9	10.6	4.6	3.9	19.2
	质量百分比 Mass percent/%	/	22.6	10.4	8.6	41.6
重污染日	浓度 Concentration/( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	217.2	54	40.5	32.4	126.9
	质量百分比 Mass percent/%	/	25.4	18.4	15.1	58.8
重/非	浓度比 Concentration ratio	4.8	5.1	8.8	8.3	6.6
	质量比 Mass percent	/	1.1	1.8	1.8	1.4
跑马岭站/污染等级 PaoMaLing/pollution degree	分类 Classification	PM <sub>2.5</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SNA
非污染日 non pollution days	浓度 Concentration/( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	33.9	9.2	3.9	4	17.2
	质量百分比 Mass percent/%	/	24.9	11.8	10.9	47.6
重污染日 heavy pollution days	浓度 Concentration/( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	98.7	28	15.1	14.6	57.5
	质量百分比 Mass percent/%	/	28.2	15.1	14.9	58.2
重/非 Heavy/Non pollution	浓度比 Concentration ratio	2.9	3.0	3.9	3.7	3.3
	质量比 Mass percent	/	1.1	1.3	1.4	1.2

注: SNA(指二次无机水溶性离子), [SNA] = [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] + [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]

市监测站采样期间 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 质量百分比分别为 11.3% 和 9.7%, 略低于杨晓倩等<sup>[17]</sup> 2013 年 11—12 月份在济南市市区获得的值(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 12.33%; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 10.70%), 但 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量百分比(23.9%) 高于

杨晓倩等<sup>[17]</sup>的值(15.53%)。根据济南市统计年鉴 2013 年济南市机动车保有量为 140 万辆,2016 年济南市机动车保有量为 182.4 万辆,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要来自机动车尾气排放 NO<sub>x</sub>二次转化,可见济南市机动车保有量的增加对 PM<sub>2.5</sub>中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的贡献在增加。杨凌霄等<sup>[18]</sup>2004 年 11 月—2005 年 9 月对济南市城区 PM<sub>2.5</sub>研究,发现 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>占 PM<sub>2.5</sub>质量的 20.88%,显著高于本研究非污染日时市监测站 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>占比(10.4%),略高于本研究中重污染日时市监测站 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>占比(18.4%)。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>主要由工业排放 SO<sub>2</sub>转化形成,说明近几年脱硫工艺有显著效果,大气细颗粒物中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>占比大幅降低,但重污染天时 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>仍然是大气细颗粒物污染的主要影响因子。

硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)分别用来指示大气中 SO<sub>2</sub>和 NO<sub>x</sub>的转化程度,SOR 和 NOR 越高,表示气态污染物的氧化程度越高<sup>[19-20]</sup>,硫酸盐和硝酸盐的形成越多。

$$\text{SOR} = n\text{-SO}_4^{2-} / (n\text{-SO}_4^{2-} + n\text{-SO}_2)$$

$$\text{NOR} = n\text{-NO}_3^- / (n\text{-NO}_3^- + n\text{-NO}_2)$$

其中, $n\text{-SO}_4^{2-}$ 、 $n\text{-SO}_2$ 、 $n\text{-NO}_3^-$ 、 $n\text{-NO}_2$ 分别表示硫酸根、二氧化硫、硝酸根、二氧化氮摩尔浓度。

本研究计算得到了市监测站、跑马岭站重污染日与非污染日 SOR 和 NOR。市监测站重污染日 SOR 和 NOR 平均值分别为(0.42±0.09)和(0.31±0.03),非污染日 SOR 和 NOR 平均值分别为(0.11±0.04)和(0.13±0.06),污染最严重的 12 月 29 日 SOR 和 NOR 分别为 0.53 和 0.32;跑马岭站重污染日 SOR 和 NOR 平均值分别为(0.34±0.09)和(0.37±0.07),非污染日 SOR 和 NOR 平均值分别为(0.15±0.06)和(0.29±0.13),污染最严重的 12 月 29 日该采样点 SOR 和 NOR 分别为 0.46 和 0.38。结合图 2 和图 3 采样期间 SOR、NOR 变化趋势与颗粒物浓度变化趋势基本同步,二次离子的转化对颗粒物浓度的增加起到重要作用。市监测站重污染期间(12 月 28—30 日)SOR 大于 NOR,跑马岭站在 12 月 29 日 SOR 大于 NOR,说明重污染时气态 SO<sub>2</sub>转化成硫酸盐的程度要大于 NO<sub>2</sub>转化成硝酸盐的程度。

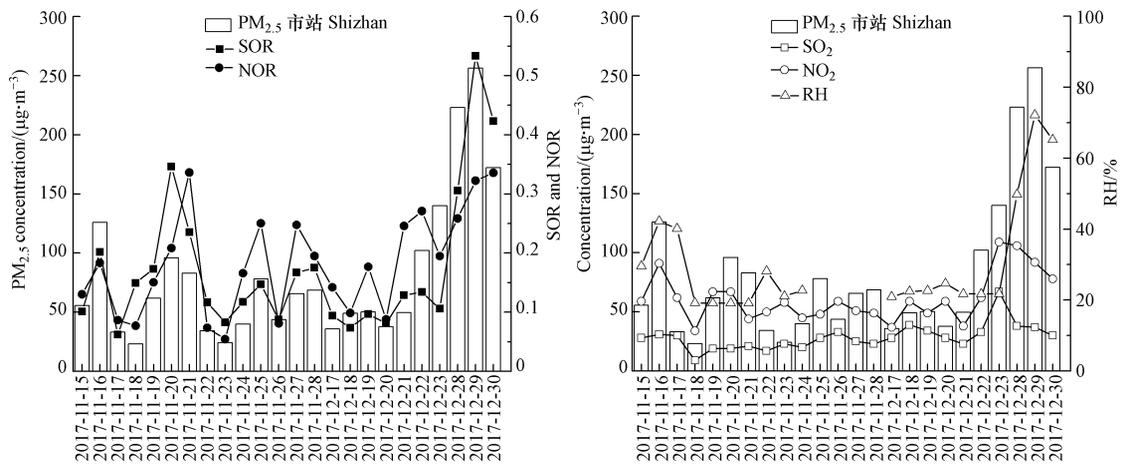


图 2 市监测站 PM<sub>2.5</sub>、RH、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NOR、SOR 时间变化

Fig. 2 Time series of PM<sub>2.5</sub>、RH、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NOR、SOR concentrations and RH during the sampling period

市监测站臭氧(O<sub>3</sub>)在重污染日时为 9 µg·m<sup>-3</sup>,在非污染日时臭氧浓度为 32 µg·m<sup>-3</sup>;说明在 PM<sub>2.5</sub>重污染日,气相光化学反应减弱,而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度在重污染日的浓度远大于非污染日,推测增加的这部分 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>来自非气相光化学二次生成。市监测站在重污染日时平均气温 3.7 °C,相对湿度 62.4%,风速为 0 m·s<sup>-1</sup>;非污染日时气温 5.5 °C,相对湿度 24.4%,风速 0.9 m·s<sup>-1</sup>;同期跑马岭站污染日时气温 -1.8 °C,相对湿度 80.5%,风速 2.8 m·s<sup>-1</sup>,非污染日时气温 -2.3 °C,风速 4.1 m·s<sup>-1</sup>,相对湿度 54.7%。重污染日 RH 大于非污染日,进一步说明 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>可能来自液相化学反应。SUN 等<sup>[21]</sup>发现液体水在气溶胶形成中起非常重要的作用,特别是通过水相反应影响硫酸盐的生成,在 RH>50%时硫酸盐呈现出更快的增长速率。从图 2 和图 3 中可以看出,RH 的变化规律与 PM<sub>2.5</sub>浓度变化一致,本文中各采样点 SOR、NOR 及 RH 变化趋势与 SUN 等<sup>[21]</sup>的研究非常吻合,重污染的天气条件下 RH 升高促进了 NO<sub>2</sub>和 SO<sub>2</sub>的非均相转化<sup>[22]</sup>。这与清华大学贺克斌等<sup>[23]</sup>的研究相一致,表明在气溶胶-水的反应体系中,

$\text{NO}_x$  不仅是硝酸盐的前体物,也可能是硫酸盐形成的重要氧化剂.在重污染日时,伴随着高湿度的条件下, $\text{NO}_2$ 可在大气气溶胶液相中快速氧化  $\text{SO}_2$ ,生成硫酸盐,导致硫酸盐的生成速度加快.因此重污染天气下需控制气态前体物的排放量进而减少二次无机粒子的生成,可以有效减轻灰霾的程度.

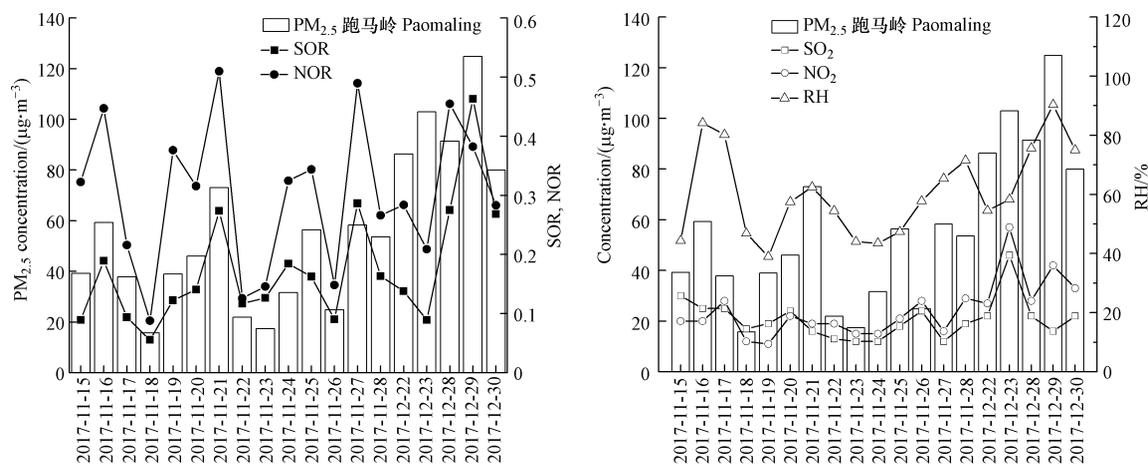


图3 跑马岭站  $\text{PM}_{2.5}$ 、RH、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、NOR、SOR 时间变化

Fig.3 Time series of  $\text{PM}_{2.5}$ 、RH、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、NOR、SOR concentrations and RH during the sampling period

### 2.2.2 碳组分变化特征

表3是市监测站和跑马岭站非污染日及重污染天气条件下OC、EC平均质量浓度及其在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的质量百分比.从质量浓度来看,市监测站和跑马岭站重污染天气下OC质量浓度分别是非污染日时7.0倍和4.6倍,均大于 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的增长;EC质量浓度分别是非污染日时1.7倍和0.6倍,均小于同期 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的增长.从质量百分比来看,市监测站和跑马岭站重污染日EC在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比均低于非污染日,OC在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比均高于非污染日.说明重污染日OC浓度显著增加也是引起本次重污染 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度增加的原因之一.

表3 非污染日和重污染日各采样点OC、EC浓度及在 $\text{PM}_{2.5}$ 中质量百分比对比

Table 3 Content of OC and EC in  $\text{PM}_{2.5}$  in non-polluted and heavy polluted days at each sampling site

站点 Station	天气状况 Weather conditions	浓度 Concentration/( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )		质量百分比 Mass percent/%	
		OC	EC	OC	EC
市监测站 ShiZhan	非污染日 Non pollution days	4.3	1.7	9.8	4.0
	重污染 Heavy pollution days	30.2	2.9	14.0	1.3
	重/非污染日 Heavy/non pollution	7.0	1.7	1.4	0.3
跑马岭站 PaoMaLing	非污染日 Non pollution days	2.3	0.9	7.0	2.7
	重污染 Heavy pollution days	10.7	0.5	10.7	0.6
	重/非污染日 Heavy/non pollution	4.6	0.6	1.5	0.2

通常EC是生物质或化石燃料不完全燃烧直接排放的产物,OC除了来自燃烧源的一次排放,还来自VOCs等前体物的二次转化<sup>[24-25]</sup>.Turpin等认为OC、EC相关性越好,说明OC与EC有着相近的污染源<sup>[26-27]</sup>;如果OC中含有二次转化生成的有机碳(SOC, secondary organic carbon),则二者相关性通常一般或较差.图4为采样期间市监测站和跑马岭站 $\text{PM}_{2.5}$ 中OC与EC质量浓度的相关性分析.如图4所示,两个采样点在非污染天OC与EC质量浓度的相关性较好(市监测站和跑马岭站 $R^2$ 分别为0.75和0.83),重污染日时相关性差,可能存在SOC的生成.

有研究将OC/EC比值为2作为判断大气中二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)生成的临界值<sup>[28-29]</sup>,也有研究者取OC/EC=2.2<sup>[30]</sup>.本研究中重污染日市监测站和跑马岭OC/EC分别为18.6和27.1,远大于2.2,说明这两个站点在重污染日存在明显的二次有机气溶胶.跑马岭站的二次有机物污

染较市站更严重.非污染日时市监测站和跑马岭站 OC/EC 分别为 2.6 和 3.8, 与于海斌等<sup>[31]</sup>对济南 2014 年 APEC 后 OC/EC(3.08) 比较吻合, 说明济南市冬季普遍受到二次有机物污染, 重污染期间二次有机污染更加严重.

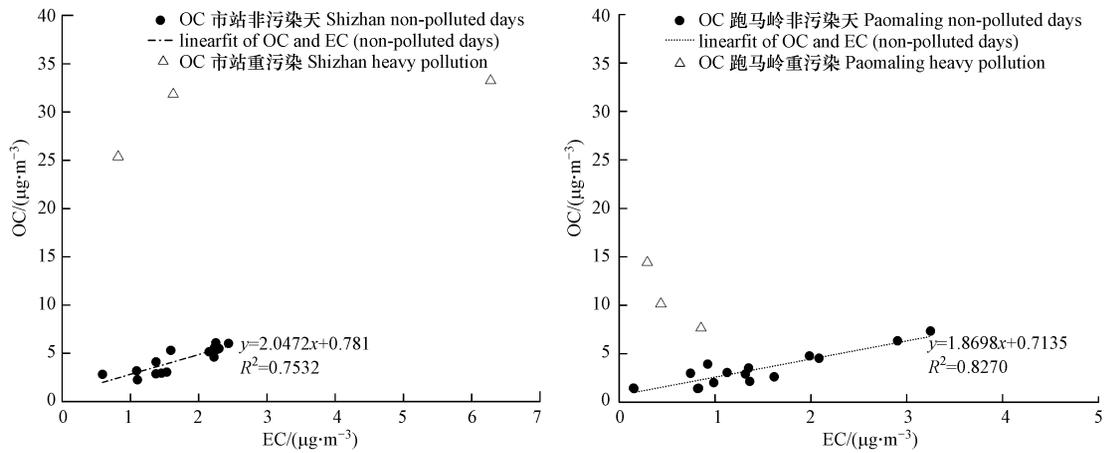


图 4 采样期间市监测站和跑马岭 OC 与 EC 浓度的相关性分析

Fig.4 Correlation analysis of EC and OC concentration in PM<sub>2.5</sub> of each site during the sampling period

由于 SOA 浓度的直接测量较为困难, 一般对 SOA 中的碳含量是通过二次有机碳(SOC)进行估算. 已有的文献中为定量描述 SOC 的贡献率采用了几种间接方法<sup>[32-33]</sup>, 本文采用以下经验公式<sup>[34-35]</sup>

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min} \quad (1)$$

式中, SOC 为二次有机碳的质量浓度, OC 为有机碳的质量浓度,  $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$  为采样期间所观测到的 OC/EC 最小值. 如表 4 所示, 通过式(1)计算得出重污染日市监测站 SOC 质量浓度为  $24.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 占对应 OC 质量浓度的 82.4%, 是非污染日 SOC/OC 的 3.1 倍; 占对应 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的 11.4%. 重污染日跑马岭站 SOC 质量浓度为  $9.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 占对应 OC 质量浓度的 92.3%, 是非污染日 SOC/OC 的 2.4 倍; 占对应 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的 10.0%. 可以看出重污染日 SOC 是 OC 的主要组成部分. 本研究中 SOC/OC 显著高于 Zhou 等<sup>[36]</sup>针对 2007—2008 年冬天济南雾霾天 SOC/OC 占比(42.7%)及 Zhang 等<sup>[37]</sup>针对 2013 年冬季济南雾霾天 SOC/OC 占比(60%), 说明近几年济南市重污染日时二次有机物污染愈发严重. 重污染日光化学反应削弱, 导致光化学氧化生成的 SOA 减少<sup>[38]</sup>, 但采用公式(1)估算出 SOC 显著升高, 说明重污染日的 SOA 主要来自大气液相反应的生成. Lim 等<sup>[39]</sup>研究中提到当有云凝结核(CCN)、湿度大(通常 70% 以上), 水溶性有机气体会极易通过液相反应生成 SOA, 本研究结果显示, 在 PM<sub>2.5</sub> 重污染日, 湿度明显高于非污染日, SOC 明显高于非污染日, 与 Lim 等的研究一致. 重污染日 SOC/OC 及 OC/EC 的变化, 可归结为采样期间前体物排放量的大量累积和不利扩散条件的综合作用, 重污染期间尽管辐射受到极大削弱, 大气化学反应过程仍然非常重要, 非均相过程的加强及湿度的增加等物理条件的改变有利于二次有机气溶胶的生成. 跑马岭站点在重污染日与非污染日时 SOC/OC 均大于市监测站相应日期, 这与跑马岭站的地理位置有关, 跑马岭地处济南市东南部, 平均海拔 700 m, 最高海拔近 900 m, 森林覆盖面积 3000 多公顷, 周围植物挥发出来的 VOC 转化成 SOC.

表 4 非污染日和重污染日各采样点 OC、EC 浓度及在 PM<sub>2.5</sub> 中质量百分比对比

Table 4 Content of SOC, OC/EC and SOC/PM<sub>2.5</sub> in non-polluted and heavy polluted days at each sampling station

站点 Station	天气状况 Weather conditions	$(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$	SOC/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	SOC/OC		SOC/PM <sub>2.5</sub>	
				质量浓 度比/%	(SOC/OC)重/ (SOC/OC)非	质量浓 度比/%	(SOC/OC)重/ (SOC/OC)非
市监测站 ShiZhan	重污染 heavy pollution days	1.8	24.8	82.4	3.1	11.4	4.4
	非污染 non pollution days		1.2	26.7		2.6	
跑马岭站 PaoMaling	重污染 heavy pollution days	1.6	9.9	92.3	2.4	10.0	4.5
	非污染 non pollution days		0.9	39.0		2.2	

### 3 结论 (Conclusion)

(1) 济南市重污染过程中市监测站和跑马岭站两个采样点在重污染期间  $PM_{2.5}/PM_{10}$  占比均超过 60%, 表明细颗粒物是此次重污染的主要污染物。

(2) 市监测站和跑马岭站重污染日  $PM_{2.5}$  质量浓度是非污染日的 4.8 和 2.9 倍,  $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、OC 组分浓度大幅增加, 其增加程度要远大于  $PM_{2.5}$  浓度增加, 是造成此次重污染的主要因素; 且  $SO_4^{2-}$  和  $NH_4^+$  质量百分比的增长大于  $NO_3^-$ , 说明重污染天气下  $SO_4^{2-}$  和  $NH_4^+$  对  $PM_{2.5}$  浓度增加的贡献更大. 重污染天气下需加强对  $SO_2$  的控制, 同时要重视  $NO_2$  对  $SO_2$  催化氧化作用, 严格控制  $NO_2$  的排放。

(3) 济南市冬季  $PM_{2.5}$  重污染过程中, 虽然太阳辐射受到了极大削弱, 气相光化学反应较弱, 但受液相化学反应过程的影响较大, 这与前体物的大量累积、湿度较大以及颗粒物吸湿性等物理条件的改变紧密相关。

### 参考文献 (References)

- [1] SUN Y L, ZHUANG G S, TANG A H, et al. Chemical characteristics of  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  in haze-fog episodes in Beijing [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40:3148-3155.
- [2] THURSTON G D, ITO K, HAYES C G, et al. Respiratory hospital admissions and summertime haze air pollution in Toronto, Ontario: Consideration of the role of acid aerosols[J]. *Environmental Research*, 1994, 65(2):271-290.
- [3] 孙峰, 张大伟, 孙瑞雯, 等. 北京地区冬季典型  $PM_{2.5}$  重污染案例分析[J]. *中国环境监测*, 2014, 30(6):2-12.  
SUN F, ZHANG D W, SUN R W, et al. Typical heavy pollution episode analysis on  $PM_{2.5}$  in winter of Beijing [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2014, 30(6):2-12 (in Chinese).
- [4] 孙颖, 潘月鹏, 李杏茹, 等. 京津冀典型城市大气颗粒物化学成分同步观测研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(9):2733-2739.  
SUN Y, PAN Y P, LI X R, et al. Chemical composition and mass closure of particulate matter in Beijing, Tianjin and Hebei megacities, Northern China [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(9):2733-2739 (in Chinese).
- [5] 李云婷, 王占山, 安欣欣, 等. 2015 年“十一”期间北京市大气重污染过程分析[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(11):3218-3226.  
LI Y T, WANG Z S, AN X X, et al. Analysis on a heavy air pollution process in Beijing during national day holiday, 2015 [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(11):3218-3226 (in Chinese).
- [6] 刘庆阳, 刘艳菊, 杨峥, 等. 北京城郊冬季一次大气重污染过程颗粒物的污染特征[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(1):12-18.  
LIU Q Y, LIU Y J, YANG Z, et al. Daily variations of chemical properties in airborne particulate matter during a high pollution winter episode in Beijing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(1):12-18 (in Chinese).
- [7] 郑子龙, 张凯, 陈义珍, 等. 北京一次混合型重污染过程大气颗粒物元素组分分析[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(11):1219-1226.  
ZHENG Z L, ZHANG K, CHEN Y Z, et al. Study on elements in aerosols during a mixed serious pollution episode in Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(11):1219-1226 (in Chinese).
- [8] YANG L X, GAO X M, WANG X F, et al. Impacts of firecracker burning on aerosol chemical characteristics and human health risk level during the Chinese New Year Celebration in Jinan, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 476:57-64.
- [9] 高愈霄, 霍晓芹, 闫慧, 等. 京津冀地区大气重污染过程特征初步分析[J]. *中国环境监测*, 2016, 32(6):26-35.  
GAO Y X, HUO X Q, YAN H, et al. Preliminary analysis on the characteristics of heavy air pollution events in Beijing-Tianjin-Hebei Region [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2016, 32(6):26-35 (in Chinese).
- [10] 魏欣, 毕晓辉, 董海燕, 等. 天津市夏季灰霾与非灰霾天气下颗粒物污染特征与来源解析[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(11):1193-1200.  
WEI X, BI X H, DONG H Y, et al. Characteristics and sources of particulate matter during hazy and non-hazy episodes in Tianjin City in summer [J]. *Research of Environment Sciences*, 2012, 25(11):1193-1200 (in Chinese).
- [11] LI J H, ZHANG D Z, SHAO L Y, et al. Individual particle analysis of aerosols collected under haze and non-haze conditions at a high-elevation mountain site in the North China plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11:11733-11744.
- [12] YE X N, MA Z, ZHANG J C, et al. Important role of ammonia on haze formation in Shanghai [J]. *Environmental Research Letter* 2011, 6:2419-2424.
- [13] HJ656—2013. 环境空气颗粒物 ( $PM_{2.5}$ ) 手工监测方法 (重量法) 技术规范 [S].
- [14] 赵雪艳, 谷超, 杨焕明, 等. 新疆奎独乌区域冬季大气重污染过程  $PM_{2.5}$  组成特征及来源解析[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(10):1515-1523.  
ZHAO X Y, GU C, YANG H M, et al. Chemical composition and source apportionment of  $PM_{2.5}$  during a winter air pollution episode in the Kui-Du-Wu Area of Xinjiang Uygur Autonomous Region [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(10):1515-1523 (in Chinese).
- [15] CHOW J C, WATSON J G, LOWENTHAL D H, et al. Size-resolved aerosol chemical concentrations at rural and urban sites in central California, USA [J]. *Atmospheric Research*, 2008, 90:243-252.
- [16] GB/3095-2012 环境空气质量标准 [S].

- [17] 杨晓倩,刘仲,刘岚铮,等.2013年济南市大气PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子特征分析[J].中国公共卫生管理,2015,31(5):723-724.  
YANG X Q, LIU Z, LIU L Z, et al. Analysis of water-soluble ions in air PM<sub>2.5</sub> in jinan in 2013[J].Chinese Journal of Public Health Management, 2015,31(5):723-724 (in Chinese).
- [18] 杨凌霄,侯鲁健,吕波,等.济南市大气细颗粒物水溶性组分及大气传输的研究[J].山东大学学报(工学版),2007,37(4):99-103.  
YANG L X, HOU L J, LV B, et al. Study on the water-soluble ions in fine particle matter and the long-range transport of air masses in the city of Jinan[J].Journal of Shandong University(Engineering Science),2007,37(4):99-103 (in Chinese).
- [19] WANG Y, ZHUANG G S, TANG A, et al. The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2005,39:3771-3784.
- [20] 欧盛菊,吴丽萍,王信梧,等.典型“族群式”城市夏季大气颗粒物中水溶性离子化学特征及来源[J].环境科学研究,2018,31(4):669-678.  
OU S J, WU L P, WANG X W, et al. Chemical characteristics and sources of water-soluble ions of airborne particles during summer in the typical ‘group’ city[J]. Research of Environmental Sciences,2018,31(4):669-678 (in Chinese).
- [21] SUN Y, WANG Z F, FU P Q, et al. The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2013,77: 927-937.
- [22] XU L L, DUAN F K, HE K B, et al. Characteristics of the secondary water-soluble ions in a typical autumn haze in Beijing[J]. Environment Pollution,2017,227:296-305.
- [23] CHENG Y F, ZHENG G J, WEI C, et al. Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China[J]. Science Advances,2016,12(2):1-11.
- [24] 刘雨思,李杏茹,张怡萌,等.济南市秋冬季大气细粒子污染特征及来源[J].环境化学,2017,36(4):787-798.  
LIU S Y, LI X R, ZHANG Y M, et al. Characteristics and sources of fine atmospheric particles pollution in Jinan autumn and winter[J]. Environmental Chemistry, 2017,36(4):787-798 (in Chinese).
- [25] 安欣欣,张大伟,冯鹏,等.北京地区夏季PM<sub>2.5</sub>中碳组分和二次水溶性无机离子浓度特征[J].环境化学,2016,35(4):713-720.  
AN X X, ZHANG D W, FENG P, et al. Characteristics of carbon component and second water soluble ions of PM<sub>2.5</sub> in Beijing summer [J]. Environmental Chemistry, 2016,35(4):713-720 (in Chinese).
- [26] 杨超起,曾立民,唐静玥,等.无锡冬季和春季大气中细粒子化学组分及其特性分析[J].环境化学,2014,33(9):1501-1513.  
YANG Q C, ZENG L M, TANG J Y, et al. Analysis of the chemical components and characteristics of fine atmosphere particles in winter and spring in Wuxi[J]. Environmental Chemistry,2014,33(9):1501-1513 (in Chinese).
- [27] TURPIN B J, CARY R A, HUNTZICKER J J. An in-situ, time-resolved analyzed for aerosol organic and elemental carbon[J]. Aerosol Science Technology, 1990,12(1):161-171.
- [28] HOU B, ZHUANG G S, ZHANG R, et al. The implication of carbonaceous aerosol to the formation of haze: Revealed from the characteristics and sources of OC/EC over a mega-city in China[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,190:529-536.
- [29] CHOW J C, WATSON J G, LU Z, et al. Descriptive analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX[J].Atmospheric Environment,1996,30(12):2079-2112.
- [30] MENG Z Y,JIANG X M,YAN P, et al. Characteristics and sources of PM<sub>2.5</sub> and carbonaceous species during winter in Taiyuan, China [J]. Atmospheric Environment,2007,41(32):6901-6908.
- [31] 于海斌,薛荔栋,郑晓燕,等. APEC期间京津冀及周边地区PM<sub>2.5</sub>中碳组分变化特征及来源[J].中国环境监测,2015,31(2):48-52.  
YU H B, XUE L D, ZHENG X Y, et al. Characterization and sources of carbonaceous components in PM<sub>2.5</sub> mental monitoring in China, 2015,31(2):48-52 (in Chinese).
- [32] PANDIS S N, HARLEY R A, CASS G R, et al. Secondary organic aerosol formation and transport[J]. Atmospheric Environment, 1996, 26A: 2269-2282.
- [33] TURPIN B J, HUNTZICKER J J. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles Basin: A descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations[J]. Atmospheric Environment, 1991,25A: 207-215.
- [34] TURPIN B J, HUNTZICKER J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS[J]. Atmospheric Environment,1995,29(23):3527-3544.
- [35] CASTRO L M, PIO C A, HARRISON R M, et al. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations[J]. Atmospheric Environment,1999,33(17):2771-2781.
- [36] ZHOU S Z, YANG L X, GAO R, et al. A comparison study of carbonaceous aerosols in a typical North China Plain urban atmosphere: Seasonal variability, sources and implications to haze formation[J]. Atmospheric Environment,2017,149: 95-103, 35.
- [37] ZHANG J M, CHEN J M, YANG L X, et al. Indoor PM<sub>2.5</sub> and its chemical composition during a heavy haze-fog episode at Jinan, China [J]. Atmospheric Environment,2014,99: 641-649.
- [38] 郭松,胡敏,郭庆丰,等.二次有机气溶胶估算方法比较研究[J].化学学报,2014,72: 658-666.  
GUO S, HU M, GUO Q F, et al. Comparison of secondary organic aerosol estimation methods[J]. Acta Chim. Sinica, 2014, 72: 658—666 (in Chinese).
- [39] LIM Y B, TAN Y, PERRI M J, et al. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation[J]. Atmospheric Chemistry and Physics,2010,10: 10521-10539.