

华北平原城乡夏季 PM_{2.5} 组成特征及来源研究

周甜, 闫才青, 李小滢, 蔡靖, 郭晓霜, 王锐, 吴宇声, 曾立民, 朱彤, 张远航, 郑玫* (北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871)

摘要: 为研究华北平原细颗粒物(PM_{2.5})的组成特征及来源, 基于 CAREBEIJING-NCP 2014 大型观测项目, 于 2014 年夏季在北京城区和河北郊区望都进行了同步观测, 分析了两地 PM_{2.5} 中水溶性离子、元素、有机碳(OC)和元素碳(EC). 结果表明, 采样期间望都站点 PM_{2.5} 平均质量浓度为(71.47±38.04)μg/m³, 高于北京城区(51.44±30.94)μg/m³, PM_{2.5} 中各化学组分浓度也均表现为望都高于北京, 二次无机离子(硫酸盐、硝酸盐及铵盐)在两地 PM_{2.5} 中占比最高, 约为 60%. PM_{2.5} 中多种元素浓度也表现为望都均高于北京, 但富集因子分析表明, 北京市 PM_{2.5} 中元素富集因子更高. 来源分析表明, 两地 PM_{2.5} 中元素均受到工业源和尘源的影响; 此外, 观测期间两地均受到生物质燃烧影响. 后向轨迹分析表明, 当到达两地的气团来向相同时, 北京与望都 PM_{2.5} 浓度水平和化学组成呈现相似性, 但当气团来向不同时, 两地污染特征差异较大.

关键词: PM_{2.5}; 华北平原; 污染特征; 来源; 气团

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-0923(2017)09-3227-10

Chemical characteristics and sources of PM_{2.5} in urban and rural sites in the North China Plain during summer.

ZHOU Tian, YAN Cai-qing, LI Xiao-ying, CAI Jing, GUO Xiao-shuang, WANG Rui, WU Yu-sheng, ZENG Li-ming, ZHU Tong, ZHANG Yuan-hang, ZHENG Mei* (State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China). *China Environmental Science*, 2017,37(9):

Abstract: To study the chemical characteristics and sources of PM_{2.5} in the North China Plain (NCP), simultaneous fine particulate matter (PM_{2.5}) was sampled simultaneously in Beijing and Wangdu (Hebei) as part of the summer campaign of CAREBEIJING-NCP 2014. The samples were analyzed for water-soluble ions, elements, organic carbon (OC), and elemental carbon (EC). The average mass concentration of PM_{2.5} was higher in Wangdu (71 ± 38 μg/m³) than in Beijing (51 ± 31 μg/m³), as were all the components of PM_{2.5}. Secondary inorganic ions (SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, or SNA) dominated the PM_{2.5}, and accounted for 60% of its mass. The highest percentages of SNA appeared in air masses from the south and southeast, and reached 60%~70% of PM_{2.5}. Aerosol-crust enrichment factors of trace metals in Beijing were higher than in Wangdu. Industrial activities and dust were major sources of the elements. Biomass burning created up to 20%~40% of the PM_{2.5} during days when its influence was obvious. Back-trajectories showed that PM_{2.5} concentrations and major components at two sites were similar when the air masses came from the same direction, but different when the directions were different.

Key words: PM_{2.5}; the North China Plain; characteristics; sources; air mass

近年来,大气细颗粒物污染问题日益严峻,并受到广泛关注.相关研究表明,细颗粒物可导致大气能见度降低^[1],影响全球气候变化^[2],对人类健康有极大危害^[3-5].我国 2012 年发布的《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)^[6],首次将细颗粒物 PM_{2.5} 纳入环境空气污染物基本监测项目中.华北平原人口密集,经济繁荣,大气污染问题突出^[7],是我国灰霾高频出现的地区之一^[8].目前,已有研究从区域空气污染特征、影响因素及控制措施等

方面探讨了华北平原的大气污染问题.例如,Zhao 等^[9]指出京津冀地区气溶胶污染呈现空间相似性,Guo 等^[10]通过北京城郊夏季同步观测研究发现区域性二次污染严重.Pan 等^[11]通过多个站

收稿日期: 2016-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41121004、21190052); 国家科技支撑计划课题(2014BAC06B02); 环保部大气颗粒物化学成分在线监测设备研制与应用示范项目(2013YQ060569)

* 责任作者, 教授, mzheng@pku.edu.cn

点同步观测,发现京津冀地区重金属污染严重,尤其是 As 元素均超过国家限值.Zhao 等^[12]对京津冀地区 PM_{2.5} 的源解析结果显示北京 PM_{2.5} 主要来自机动车源,而石家庄的燃煤贡献较为突出.受能源结构和污染控制措施的影响,北京与河北两地 PM_{2.5} 在空间分布和化学组成也具有一定的差异性^[13-15].然而,目前多数研究主要针对北京地区 PM_{2.5} 的污染特征分析^[12,16-17],在华北平原地区同步开展 PM_{2.5} 多组分比对的研究十分有限.

为充分认识华北平原大气污染传输与转化过程,由北京大学组织的 CAREBEIJING-NCP 2014 综合观测于 2014 年夏季在河北望都展开.本研究依托此次大型观测项目,侧重于研究北京和望都两地的 PM_{2.5} 组成特征与来源.

1 研究方法

1.1 样品采集

本研究于 2014 年 6 月 9 日~7 月 8 日期间在北京市区(39.99°N, 116.31°E)和河北省保定市望都县(38.66°N, 115.20°E)2 个采样站点同步采集了 PM_{2.5} 样品.采样点位如图 1 所示.其中,北京站点位于北京大学理科一号楼楼顶,采样点距离地面约 15m 高,该站点位于北京市西北方位四环与五环之间,东面约 150m 处有一条交通主干道,南面约 200m 为北四环路,此外无其他明显污染源.望都观测点位于华北平原中部的望都生态园,周围被农田包围,站点北部靠近高速公路 G107(相距约 3.5km),东北方和西南方分别是保定(相距约 35km)和石家庄(相距约 90km)两个典型工业城市.采样仪器安装在距地面约 7m 高的集装箱顶.两站点之间相距约 170km.气象数据于监测点配置的小型气象监测站获得.

北京站点采用美国 Met One 公司八通道采样器(SUPER SASS),流量为 6.7L/min,望都站点采用武汉天虹四通道采样器(TH-16A),流量为 16.7L/min.北京样品采集时间为 09:00~次日 08:00,共获得 30 个样品,望都分白天(08:00~17:00)和晚上(17:30~次日 7:30)采样,共获得 60 个样品,本研究将望都昼夜 PM_{2.5} 浓度的平均值作为望都

的日均值.采样滤膜为直径 47mm 的 Teflon 滤膜(Whatman Inc., USA)和石英滤膜(Pall 7202,Pall Inc.,USA).

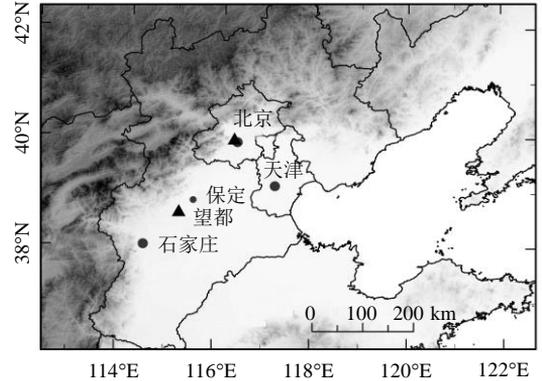


图 1 采样点位:北京和望都

Fig.1 Sampling sites in Beijing and Wangdu

黑色三角形表示采样点

1.2 样品分析

PM_{2.5} 的质量浓度根据 Teflon 滤膜采样前后的质量变化来计算.Teflon 滤膜用于水溶性离子和元素分析.本研究中使用离子色谱(IC,阴离子为 DionexICS-2000;阴离子为 DionexICS-2500)分析水溶性离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺),具体实验方法参见文献[10].采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Thermo X series, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)进行元素分析,采样滤膜首先在密闭的微波消解仪(MARS5, CEM Corporation, USA)中经 HNO₃、HCl 和 HF 强酸消解,完全消解后的溶液稀释至 100mL,再利用 ICP-MS 进行元素分析,包括:Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Ba、Tl、Pb 和 Th.内标 Rh 和 Re,加入至样品中一同测试,具体实验方法可参考文献[18].此外,利用 Sunset OCEC 分析仪(Sunset Laboratory Inc., USA)基于热光透射法 NIOSH/TOT 测定有机碳(OC)和元素碳(EC),具体原理可参见文献[19].

1.3 质量控制与保证

本研究中所用的石英滤膜在采样前于马弗炉中 550°C 下烘烤 5.5h,以去除本底有机物的干

扰.Teflon 滤膜于采样前后分别放置于恒温恒湿的超净室($T=(20\pm 1)^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=(40\pm 5)\%$)中平衡至少 24h,并用十万分之一天平(AX105DR 型,瑞士 Mettler Toledo)称量.两站点于采样开始与结束时分别采集一个野外空白样品,以扣除由于人为操作带来的误差干扰.采样结束后,所有滤膜样品放置于冰箱内于 -18°C 冷冻保存.

样品分析过程中进行了严格的质量保证与控制.无机离子分析中使用 7 个浓度梯度的离子标准溶液进行校准,并保证标准曲线 R^2 在 0.99 以上;于每次更换离子色谱淋洗液后重新进行标准溶液校准;本研究中两采样点样品的阴阳离子电荷平衡接近 1:1.元素分析中使用 GBW07403 (GSS-3)号标准土壤样品,确保元素分析偏差小于 5%;每个样品至少测定 3 次以上,以其平均值作为检测结果,并保证多次测定结果的相对标准偏差 $\text{RSD}\% < 10\%$;加标回收率结果显示,Se 的回收率最低,为 76%,其他元素回收率在 90~120% 之间.OCEC 分析中,于样品正式分析前,烧炉腔空白,保证空白的总碳值小于 $0.1\mu\text{gC}$;每分析 10 个样品,随机抽取其中一个样进行重复实验,2 次检测结果偏差 $<5\%$.本研究中,各项指标的空白值均在样品值的 5% 以内,所有数据均已扣除空白值.

1.4 质量重建

PM_{2.5} 的化学组成主要为二次无机离子(SNA)、有机物(OM)、EC、矿物组分(Mineral)和其他组成(Others)等 5 大类.其他组成为 PM_{2.5} 质量浓度减去前 4 种组成之和.本研究中,OM 以 OC 的 1.4 倍估算^[20];矿物组分则通过元素氧化物 $1.89\text{Al} + 2.14\text{Si} + 1.4\text{Ca} + 1.43\text{Fe} + 1.66\text{Mg} + 1.67\text{Ti}(\text{Si}=3.9\cdot\text{Al})$ 的总和表示^[21].质量重建结果显示,这 5 类主要组分占到总 PM_{2.5} 质量浓度的 91% 以上.

2 结果与讨论

2.1 观测期间 PM_{2.5} 质量浓度及气象条件

2.1.1 PM_{2.5} 质量浓度 观测期间,两地 PM_{2.5} 质量浓度如图 2 所示.北京和望都 PM_{2.5} 质量浓度分

别为 $(51.44\pm 30.94)\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(71.47\pm 38.04)\mu\text{g}/\text{m}^3$,均低于环境空气质量标准(GB3095-2012)的二级日均浓度限值 $75\mu\text{g}/\text{m}^3$,但远超过美国环境空气质量标准浓度限值 $35\mu\text{g}/\text{m}^3$.观测期间,北京 PM_{2.5} 浓度变化范围为 $12.62\sim 116.91\mu\text{g}/\text{m}^3$,超过 $75\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的天数占 29%;望都为 $26.45\sim 129.82\mu\text{g}/\text{m}^3$,超过 $75\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的天数占 40%.北京采样点和北京国控站点(<https://www.aqistudy.cn/>,44 个站点日均)PM_{2.5} 浓度之间的相关系数 R^2 为 0.69,望都和保定(29 个站点日均)国控点浓度的相关系数 R^2 为 0.68,表明了 2 个采样点是具有区域代表性的.两地 PM_{2.5} 相关系数 r 为 0.6,变化趋势具有一定的相似性.总体来看,望都虽位于郊区,但 PM_{2.5} 浓度水平高于北京,这可能是由于望都受到本地来源及周边工业城市的影响所致.

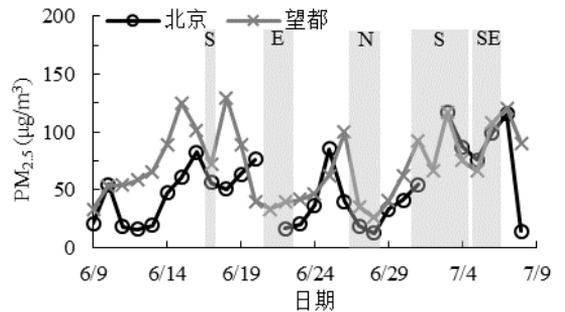


图 2 观测期间北京和望都 PM_{2.5} 的时间序列变化
Fig.2 PM_{2.5} concentrations during the sampling period in Beijing and Wangdu

灰色背景部分表示两地气团来向相同的时段;S、E、N 和 SE 分别表示气团来自南方、东方、北方和东南方

2.1.2 气象条件 图 3 给出了观测期间北京和望都采样点的温度、相对湿度以及风向风速图.结果显示,两地气温接近,均约为 27°C ,呈显著相关($r=0.86, p<0.01$);望都的相对湿度为 $(67\pm 19)\%$,高于北京 $(54\pm 17)\%$.两地的主导风向均为东南风,但也受到其他风向的影响,北京偏北和偏东风较常见,而望都以偏南和偏西风为主.北京平均地面风速为 $(1.9\pm 0.8)\text{m/s}$,略高于望都 $(1.2\pm 0.8)\text{m/s}$,风速是影响大气稳定性和扩散传输能力的重要因素^[22].

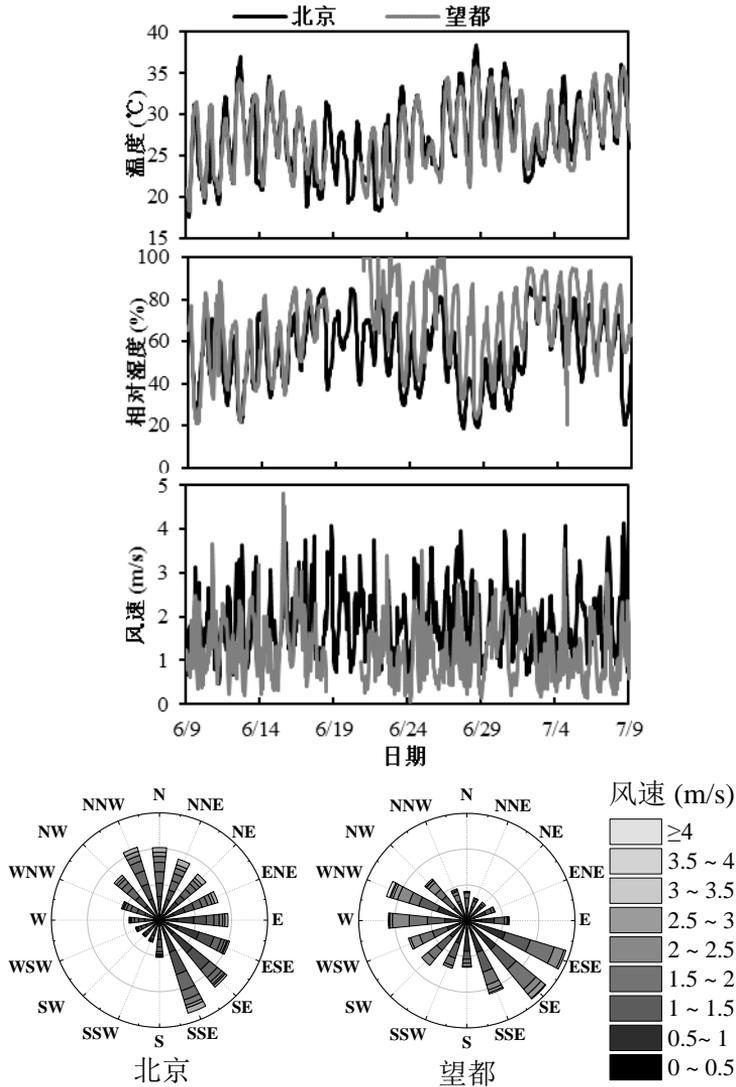


图3 观测期间两地温度、相对湿度、风速和风向玫瑰图

Fig.3 Temperature, relative humidity, wind speed and wind rose at two observational sites during sampling period

运用后向轨迹初步分析气团传输对两地 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的影响表明,受不同来向气团影响时, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度存在明显差异^[12].当气团来向较为相似时,两地有较为一致的响应.如受到北方气团影响时(图2中标记的6月27、28日),北京和望都地区风速较大,相对湿度降低(图3), $\text{PM}_{2.5}$ 浓度降至 $20\sim 30\mu\text{g}/\text{m}^3$.7月1~6日受南方和东南方气团影响,两地相对湿度有所增加,但两时段温度变化不明显,同时风速降低,两地 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度同步增加.

2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分对比

2.2.1 水溶性离子 表1对比了2个采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 中各组分的质量浓度均值及其在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比.结果显示,望都 $\text{PM}_{2.5}$ 及各种化学组分的质量浓度均高于北京.水溶性离子在两地 $\text{PM}_{2.5}$ 中含量均最高,北京和望都 SNA 浓度分别为 $(32.49\pm 24.42)\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(41.95\pm 26.58)\mu\text{g}/\text{m}^3$,约占 $\text{PM}_{2.5}$ 的63%和59%,与 Zhao 等^[12]对京津冀的研究结果(42%~61%)相近,而北京冬季 SNA 的比例约为30%~40%^[8,12],显示北京夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SNA 的比例更高.Guo 等^[10]在 CAREBEIJING-2006 研究

中指出,颗粒物二次转化是夏季细颗粒物污染的主要原因。

表 1 两个采样点 PM_{2.5} 化学组分质量浓度和占比
Table 1 Mass concentrations and relative contributions of chemical components in PM_{2.5} at the two sampling sites

项目	质量浓度		PM _{2.5} 中占比		
	北京	望都	北京	望都	
PM _{2.5}	51.44±30.94	71.47±38.04	(%)		
SO ₄ ²⁻	13.84±10.25	21.64±16.06	26.9	30.0	
NO ₃ ⁻	10.72±10.01	11.27±11.10	20.8	15.6	
NH ₄ ⁺	7.93±5.60	9.60±7.37	15.4	13.3	
水溶性离子(μg/m ³)	K ⁺	0.66±0.46	1.22±1.04	1.3	1.7
	Cl ⁻	0.35±0.34	1.25±1.70	0.7	1.7
	Na ⁺	0.20±0.13	0.25±0.14	0.4	0.4
	Ca ²⁺	0.20±0.10	0.42±0.29	0.4	0.6
	Mg ²⁺	0.05±0.07	0.05±0.09	0.1	0.1
	含碳组分(μg/m ³)	OC	7.67±2.36	10.71±7.38	14.9
	EC	1.30±0.47	1.58±0.99	2.5	2.2
			(‰)		
	Fe	227±64	420±224	4.4	5.8
	Ca	214±167	636±469	4.2	8.9
	Al	150±75	894±1308	2.9	12.5
	Zn	86.2±56.5	267±177	1.7	3.7
	Pb	43.9±26.3	98.1±59.4	0.8	1.4
	Mn	17.0±5.9	24.2±11.4	0.3	0.3
	Cu	11.3±8.0	24.9±20.3	0.2	0.3
	Ti	5.78±5.39	33.4±22.0	0.1	0.5
元素(ng/m ³)	Ba	5.18±1.55	11.0±7.2	0.1	0.2
	Se	3.56±1.80	5.47±4.09	0.07	0.08
	As	2.36±3.33	6.01±8.37	0.05	0.08
	Cr	2.13±2.69	6.40±5.51	0.04	0.09
	V	1.32±0.97	7.35±11.02	0.03	0.1
	Cd	0.88±0.67	2.82±1.86	0.02	0.04
	Ni	1.26±1.17	2.00±1.99	0.02	0.03
	Co	0.26±0.25	0.30±0.20	0.01	<0.01
	Tl	0.67±0.47	1.46±0.94	0.01	0.02
	Mo	0.55±0.27	1.03±1.13	0.01	0.01
	Th	0.02±0.02	0.08±0.06	<0.01	<0.01

两地 SNA 与 PM_{2.5} 均呈现显著正相关($r > 0.90, p < 0.01$).结合图 1 和图 4,当 PM_{2.5} 浓度较高时,SNA 的贡献最大,例如,PM_{2.5} 浓度高于 100μg/m³时,两地 SNA 在 PM_{2.5} 中占比均约为 70%;而 PM_{2.5} 低于 50μg/m³时,SNA 贡献约为 40%.Sun 等^[23]研究指出 SNA 是造成 PM_{2.5} 持续快速增长的主要组分,华北平原夏季细粒子的二次污染问

题突出,控制大气二次无机组分及其重要气态前体物,如 SO₂、NO_x 和 NH₃ 等对于 PM_{2.5} 污染治理十分关键。

大气颗粒物中 SO₄²⁻和 NO₃⁻主要来源于气态前体物 SO₂、NO_x 的转化,NO₃⁻/SO₄²⁻比值常被用于指示机动车和燃煤源的相对贡献^[24].本研究中,北京和望都 NO₃⁻/SO₄²⁻的平均比值分别为 0.72 和 0.60;同时,北京 NO₃⁻在 PM_{2.5} 中占 20.8%,高于望都(15.6%),表明北京城区比望都受到相对较高的机动车源影响。

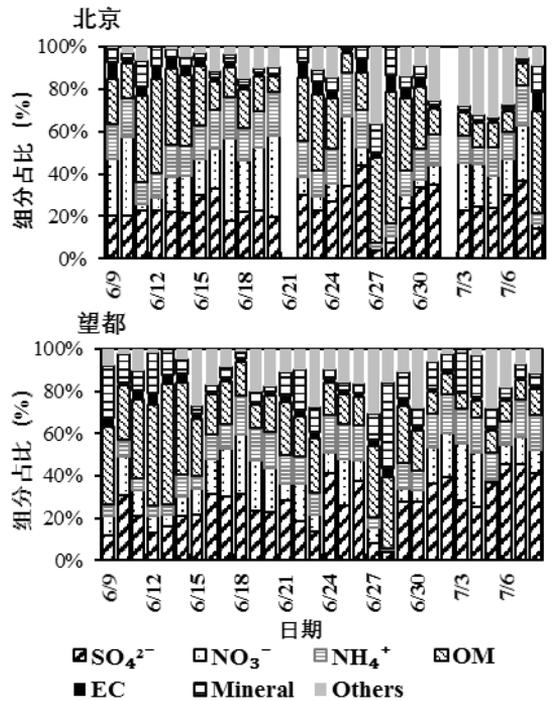


图 4 北京和望都不同化学组分对 PM_{2.5} 的贡献
Fig.4 Relative contributions of chemical components to PM_{2.5} in Beijing and Wangdu

2.2.2 碳质组分 两地 PM_{2.5} 中碳质组分(OM+EC)均约占 23%,是 PM_{2.5} 中除 SNA 外的重要组成.本研究中,北京站点 PM_{2.5} 中 OC 与 EC 质量浓度低于望都,低于 Zheng 等^[25]对 2000 年北京夏季的研究结果,而接近于上海^[26];望都 OC 与 EC 的质量浓度接近于 Yao 等^[27]禹城(华北平原中部农村)的观测结果.如图 4 所示,不同于 SNA,含碳物质在低浓度 PM_{2.5} 中比例较高,例如,在 6 月 27 和 28 日,两地含碳组分在 PM_{2.5} 的比例可达

40%~80%, SNA 仅为 10%~20%;而在高浓度的 PM_{2.5}时(7月 1~7 日),含碳组分仅占 10%~15%.

2.2.3 元素组分 由表 1 可见,望都各元素的质量浓度明显高于北京,其中 Al、Ti 和 V 尤为突出(6 倍);Ca、Cr、Cd 次之(3 倍).根据源谱^[28,29]提供的信息,Al、Ti 可来自于尘源或燃煤灰飞,在望都较高浓度的 Al、Ca 和 Ti 等元素,可能与河北较高的工业活动以及采样点周围有农田覆盖等情况有关(土壤尘和道路尘都有较高的贡献所致).Cr、Cd 和 V 等浓度远高于北京,说明望都受到了明显的工业生产、燃煤等影响.

富集因子(EF)常被用于评价大气颗粒物不同元素的富集程度,并根据 EF 值大小粗略地判断颗粒物的来源(人为源和自然源)^[30].EF 计算公式如下:

$$EF = (X / Al)_{\text{样品}} / (X / Al)_{\text{地壳}} \quad (1)$$

式中:X 为某元素的质量浓度,地壳中某元素的含量借鉴 Taylor and McLennan^[31]的建议值.以往研究有采用 Al、Fe、Ti、Si、Mn、Ca 等地壳元素作为参比元素,本研究中,Al 和 Ti 的浓度在望都比北京高出约 6~7 倍,而 Ca 和 Fe 仅高约 2~3 倍,考虑到工业源谱^[28]中 Ca 和 Fe 的相对丰度较大,因此 Al 和 Ti 更适合作为地壳源的参比元素,Ca 也可来源于建筑水泥尘^[32],而 Ca-Ti 在两地相关性较好(表 2,r>0.6),因此 Ti 可能受到一定人为源影响.相比较而言,Al 受人为影响更小,最终本研究选择 Al 作为地壳源的参比元素.通常认为,富集因子 EF 小于 10,则说明该元素主要来自于地壳源;EF 大于 10,则说明该元素受到了人为源的影响;EF 值越高,说明人为源富集程度越高.

图 5 对比了北京和望都各元素的富集因子和两地的浓度比值,元素 Ba、Ti、V、Co、Mn、Ca、Fe、Cr、Ni 和 Se 的平均 EF 值小于 10,表明这些元素主要来自于地壳源;K 的 EF 值接近 10,说明除了自然源的贡献外,两地可能受到了人为源(如生物质燃烧)的影响;Cu、Tl、Zn、Pb、As 元素的平均 EF 值在 10~100 之间,表明这 5 种元素受人为活动影响明显.Pan 等^[11]研究显示,Cu、Tl、Zn 和 As 元素与燃煤排放活动息息相关.清单^[33]表明,Pb 主要来源于工业燃煤.Cd 的富集因

子在两地均最高,高达 1000.排放清单显示^[33],人为活动排放到大气中的元素 Cd 主要来源于有色金属冶炼(44%)和燃煤工业锅炉(23%),这表明工业活动对于颗粒物中元素 Cd 的贡献明显.需要注意的是,虽然北京元素浓度较低,但富集因子分析显示元素的富集程度更高,尤其是 Cd、Pb、As、Zn、Tl 和 Cu 等.

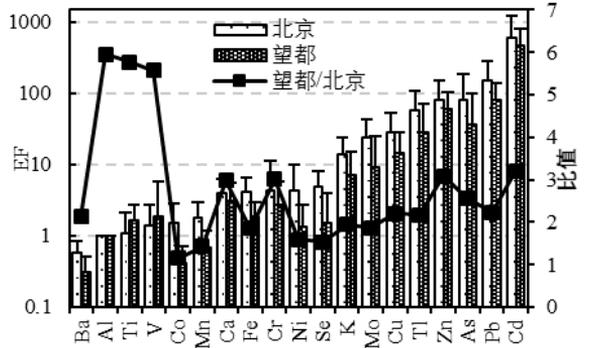


图5 北京和望都PM_{2.5}中元素富集因子(EF)和浓度比值
Fig.5 Enrichment factors and concentration ratio of elements in PM_{2.5} in Beijing and Wangdu

2.3 影响两地污染特征的因素分析

2.3.1 元素来源 应用统计分析软件 SPSS 2.0 对两地 PM_{2.5} 中元素进行 Pearson 相关性分析,如表 2 所示.由表 2 的相关性矩阵可知,两地的 Ca-Ti 均呈现显著相关性(r>0.6,p<0.01),文献研究表明,Ca 和 Ti 主要来自于土壤尘、建筑尘或者扬尘等尘源^[11],这表明两地均受到尘源影响.Fe、Mn、Cu、Zn、Cd 和 Pb 主要来源于钢铁生产、工业燃煤和机动车排放等^[33],这些金属两地两两之间均呈现显著相关性(p<0.05)(除 Fe-Cu 在望都的 r 为 0.25),表明两地可能受到上述源的影响.以上分析表明,元素相关性分析表明尘和工业源在两地均是重要的源类.

2.3.2 生物质燃烧 采样期间,北京和望都 PM_{2.5} 中 K⁺平均浓度分别为(0.66±0.46)μg/m³ 和 (1.22±1.04)μg/m³,由此可见,望都 K⁺浓度水平更高,约是北京的 2 倍.6 月 15 日北京和望都 K⁺浓度同时达到最高值,分别为 1.78μg/m³ 和 5.50μg/m³,超过平均浓度的 5 倍和 3 倍.Nie 等^[34]

研究指出生物质燃烧时段, K⁺/PM_{2.5} 分别大于 2%, 卫星火点分布 (<https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/firemap/>), 如图 6 所示, 发现该日采样点周围出现火点, 进一步说明该日有可能受到生物质燃烧的影响。同时, 根据美国宇航局 NASA 提供的

表 2 北京和望都 PM_{2.5} 中元素的 Pearson 相关性矩阵(白色背景区域表示北京, 灰色背景区域表示望都)
Table 2 Pearson correlation coefficients for trace elements in Beijing and Wangdu (Beijing data in white area, Wangdu data grey area)

	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
Al	1	0.22	0.29	-0.06	0.70**	0.29	0.22	0.20	0.08	0.00	0.20	-0.09	0.19	-0.06
Ca	-0.03	1	0.62**	-0.11	-0.02	0.52**	0.87**	-0.27	0.03	0.34	0.08	-0.06	0.35	0.14
Ti	0.21	0.74**	1	0.35	0.20	0.23	0.59**	0.06	0.05	0.07	0.68**	-0.02	0.09	-0.01
V	-0.03	0.08	0.08	1	0.44*	-0.18	0.03	0.54**	-0.01	-0.10	0.17	-0.14	-0.13	-0.12
Cr	-0.30	0.26	0.22	-0.35	1	0.18	0.14	0.45*	0.27	-0.02	0.04	-0.15	0.10	-0.02
Mn	-0.06	0.01	0.42*	0.29	0.09	1	0.73**	-0.02	0.53**	0.71**	-0.37	0.15	0.76**	0.74**
Fe	-0.15	-0.02	0.35	0.43*	-0.03	0.90**	1	-0.04	0.25	0.47**	-0.10	-0.06	0.47**	0.41*
Ni	-0.23	0.15	0.28	-0.29	0.85**	0.09	0.01	1	0.07	0.00	0.02	-0.04	0.01	0.06
Cu	-0.14	-0.16	0.28	0.14	0.16	0.70**	0.56**	0.20	1	0.57**	-0.20	0.12	0.45*	0.66**
Zn	-0.19	-0.24	0.28	0.23	0.08	0.81**	0.78**	0.17	0.93**	1	-0.35	0.18	0.69**	0.82**
As	0.06	0.08	0.38*	0.14	-0.01	0.24	0.16	0.07	0.08	0.15	1	0.05	-0.24	-0.36
Se	-0.07	-0.15	0.15	0.38*	-0.03	0.26	0.23	0.13	0.34	0.42*	0.26	1	0.16	0.29
Cd	-0.07	-0.18	0.34	0.15	0.18	0.76**	0.61**	0.18	0.88**	0.98**	0.26	0.54**	1	0.63**
Pb	-0.18	-0.23	0.21	0.42*	0.01	0.86**	0.83**	0.08	0.77**	0.90**	0.27	0.44*	0.85**	1

注: **表示在0.01水平(双侧)上显著相关; *表示在0.05水平(双侧)上显著相关。加粗数字表示相关性较高。

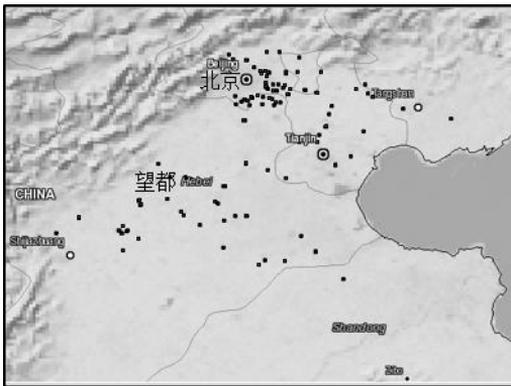


图 6 6月15日华北平原火点分布图(图来自 NASA)
Fig.6 Active fires in the North China Plain on 15 June (from NASA)

根据文献显示,6月是华北平原小麦收获季节,秸秆焚烧频繁^[27]。Wang等^[35]研究指出华北平原夏季小麦秸秆燃烧期间,PM_{2.5}、OC和K⁺浓度明显升高。Duan等^[36]研究显示北京小麦秸秆露

天燃烧阶段K⁺/OC比值为0.19~0.21。Li等^[37]对小麦源谱研究结果中K⁺/OC高达0.26。本研究中15日K⁺/OC比值达到最高值,分别为0.22和0.19(图7所示),这也印证了生物质燃烧影响。如图7所示K⁺与OC的散点图中,两地都显示了明显的相关性,但望都K⁺和OC的浓度比北京更高,尤其是在6月13~15日。OC的浓度在13和14日分别达到32和26μg/m³,但K⁺/OC小于15日的比值,这可能是因为望都除了生物质燃烧外,其他燃烧过程都会对当地的OC产生贡献。

为计算生物质燃烧的贡献,本研究运用比值法进行初步估算,假设PM_{2.5}中的K⁺全部来自生物质燃烧贡献。采用Li等^[37]对山东小麦秸秆燃烧实验的源谱结果,运用下述公式进行估算:

$$\text{生物质燃烧贡献}(\%) = \frac{(K^+ / PM_{2.5})_{\text{环境样品}}}{(K^+ / PM_{2.5})_{\text{生物质燃烧源样品}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:环境样品为受到生物质燃烧影响的样品,生物质燃烧源样品中 $K^+/PM_{2.5}$ 为 9.94%。通过比值法进行了粗略估算,生物质燃烧对北京和望都的 $PM_{2.5}$ 贡献分别为 12%和 16%,其中 15 日北京和望都生物质燃烧的贡献分别为 23%和 42%。

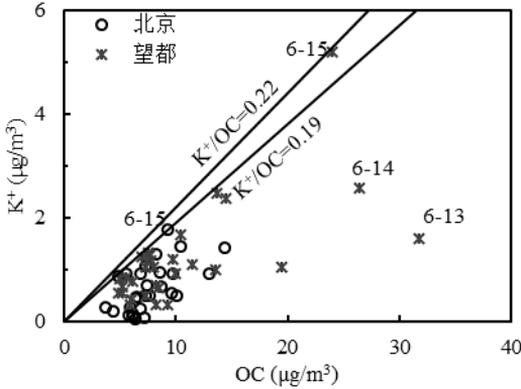


图 7 北京和望都 K^+ 与 OC 浓度相关性

Fig.7 Scatter plots of K^+ vs. OC in Beijing and Wangdu

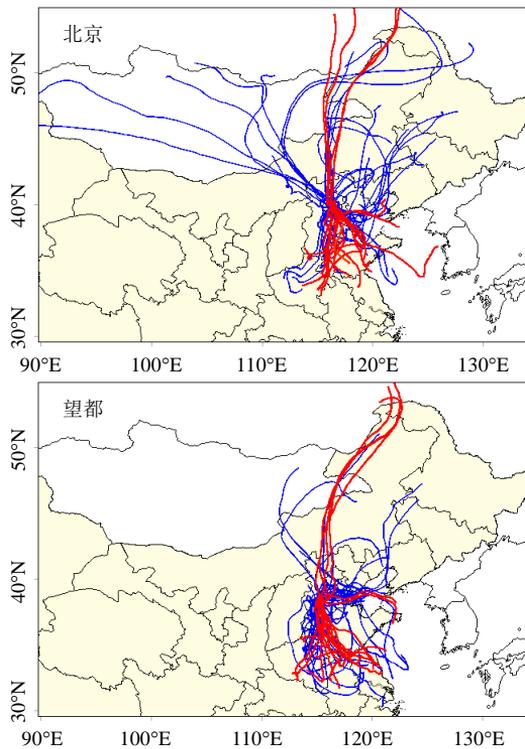


图 8 北京和望都昼夜 72h 后向轨迹

Fig.8 72-h back trajectories to Beijing and Wangdu
红色轨迹表示两地相同来向的气团

对受体点颗粒物浓度及其化学组分的影响,本研究结合后向轨迹进行分析.利用 HYSPLIT4.0 后向轨迹模型得到观测期间北京和望都每日(北京时间 12:00 和 0:00)达到观测站点气团的 72h 后向轨迹,所选高度为 500m,所有轨迹如图 8 所示.按照两地同一日受到相同来向和不同来向的气团影响进行分类,总轨迹中 1/3 为相同来向气团影响,图 8 中用红色标记,相同气团主要来自于 N、S、SE 和 E 四个方位(对应图 2 标记的观测日期).

图 9 为受相同来向气团影响时,北京和望都的 $PM_{2.5}$ 浓度与化学组分质量百分比.由图可见,两地 $PM_{2.5}$ 浓度在受到四个方向上气团影响时的变化趋势一致,均表现为 $SE>S>E\approx N$,这表明两地在受到南方气团传输影响时 $PM_{2.5}$ 浓度最高,受来自北方的气团影响时 $PM_{2.5}$ 浓度最低,南北气团差异导致的 $PM_{2.5}$ 浓度差约 $80\mu g/m^3$.

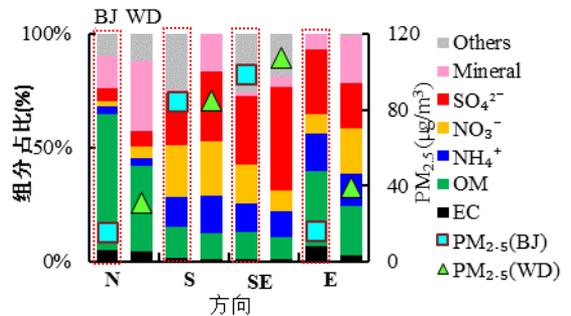


图 9 北京(BJ)和望都(WD)受相同来向气团影响时, $PM_{2.5}$ 浓度与化学组成的相对贡献

Fig.9 $PM_{2.5}$ concentrations and relative contributions of chemical components in $PM_{2.5}$ at Beijing (BJ) and Wangdu (WD) with air masses from the same direction

$PM_{2.5}(BJ)$ 与 $PM_{2.5}(WD)$ 分别表示北京和望都 $PM_{2.5}$ 浓度.图中 X 轴是气团来向.N、S、SE、E 分别表示北方、南方、东南方和东方

由图 9 可见,在相同来向气团影响下,两地 $PM_{2.5}$ 及其化学组分特征具有较好的一致性.当受到来自北方的气团影响时,两地 $PM_{2.5}$ 中含碳组分占比最高,北京和望都分别达 65%和 42%;同时,相比于其它来向气团影响时,北方气团下矿物质组分占比高,北京和望都分别为 14%和 31%;

2.3.3 传输气团的影响 为探讨大气输送气团

SNA 在两地 PM_{2.5} 中占比较低,约占 15%。长距离输送的北方气团来源于工业不发达的内蒙等北方地区,气团较干洁,湿度低。然而,当两地受到来自南方(S 和 SE)的气团影响时,SNA 在 PM_{2.5} 中的占比最高,两地约为 60%~70%,这可能是由于南方气团主要来自于河北南部、山东以及江苏北部等(图 8 中所示)工业分布较多的地区,携带高浓度污染物,同时气团湿度大^[7];当受到来自东方的气团影响时,两地 PM_{2.5} 浓度水平与受北方气团影响时相似,但化学组成却有显著差异,此时,PM_{2.5} 中 SNA 占比高达 50%~60%,矿物组分占比明显低于受北方气团影响时。这可能是由于东方气团主要来源于渤海,较为干净,但湿度大,因此 SNA 贡献比受北方气团影响时高。

如图 8 所示,将两地所有轨迹归类,北京地区除受到与望都相同来向的气团(N、S、SE 和 E)影响外,还主要受到来自西北(NW)和东北(NE)两个来向气团的影响,表明北京与望都可能受到不同气团的传输影响。通过对比不同来向气团时的差异,发现当两地受到不同来向气团影响时,PM_{2.5} 的浓度水平有所不同。例如,6 月 18~20 日期间两地 PM_{2.5} 浓度变化趋势相反(如图 2 所示)。北京 PM_{2.5} 浓度增加,而望都降低,进一步分析发现在此期间两地受到相反方向气团的影响,即 18 日,北京受到来自 NW 气团影响,而望都受 SE 气团影响,望都 PM_{2.5} 高出北京约 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;19 日,北京的气团来向主要是南方,望都的主要是东方,该日北京 PM_{2.5} 的浓度高出望都约 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由此可见,气团的来向与两地细颗粒物的浓度与组成是否一致有紧密的关系。

3 结论

3.1 2014 年夏季,北京和望都两地同步观测结果显示,望都 PM_{2.5} 和所分析的化学组分质量浓度均高于北京。两地 PM_{2.5} 相关系数为 0.6,变化趋势具有一定的相似性。

3.2 二次无机组分在夏季北京和望都 PM_{2.5} 中的占比分别为 63%和 59%,表现出二次污染特征。虽然望都 PM_{2.5} 中元素浓度均高于北京,但北京 PM_{2.5} 中元素(尤其是 Cd、Pb、As、Zn、Tl 和 Cu

等)富集因子更高。

3.3 来源分析表明,两地 PM_{2.5} 均受到尘源、工业活动和生物质燃烧的影响,北京受机动车影响较为显著。通过比值法粗略估算,发现在某些时段望都受到生物质燃烧影响明显,对 PM_{2.5} 的贡献可高达 40%。

3.4 后向轨迹分析表明,两地受相同来向气团影响时,PM_{2.5} 质量浓度和主要化学组分在两地较为相似,但受不同来向气团影响时,两地污染程度差异较大。

参考文献:

- [1] Cheng Y, He K B, Du Z Y, et al. Humidity plays an important role in the PM_{2.5} pollution in Beijing [J]. *Environmental Pollution*, 2015,197:68-75.
- [2] Du Z Y, He K B, Cheng Y, et al. A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing II: Light absorption properties [J]. *Atmospheric Environment*, 2014,48(2):235-241.
- [3] Mimura T, Ichinose T, Yamagami S, et al. Airborne particulate matter (PM_{2.5}) and the prevalence of allergic conjunctivitis in Japan [J]. *Science of the Total Environment*, 2014,487:493-499.
- [4] Ostro B, Lipsett M, Reynolds P, et al. Long-Term Exposure to Constituents of Fine Particulate Air Pollution and Mortality: Results from the California Teachers Study [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010,118(3):363-369.
- [5] Gao M, Guttikunda S K, Carmichael G R, et al. Health impacts and economic losses assessment of the 2013 severe haze event in Beijing area [J]. *Science of the Total Environment*, 2015,511: 553-561.
- [6] GB3095-2012 环境空气质量标准 [S].
- [7] 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.
- [8] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014,514(7521):218-222.
- [9] Zhao P S, Dong F, Yang Y D, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013,71(3):389-398.
- [10] Guo S, Hu M, Wang Z B, et al. Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: implication of regional secondary formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010,10(3):23955-23986.
- [11] Pan Y, Tian S, Li X, et al. Trace elements in particulate matter from metropolitan regions of Northern China: Sources, concentrations and size distributions [J]. *Science of the Total*

- Environment, 2015,537:9-22.
- [12] Zhao P S, Dong F, He D, et al. Characteristics of concentrations and chemical compositions for PM_{2.5} in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13(9):4631-4644.
- [13] Li X, Zhang Q, Zhang Y, et al. Source contributions of urban PM_{2.5} in the Beijing-Tianjin-Hebei region: Changes between 2006 and 2013 and relative impacts of emissions and meteorology [J]. Atmospheric Environment, 2015,123,Part A:229-239.
- [14] Lang J L, Cheng S Y, Wei W, et al. A study on the trends of vehicular emissions in the Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) region, China [J]. Atmospheric Environment, 2012,62(15):605-614.
- [15] Liang X, Zou T, Guo B, et al. Assessing Beijing's PM_{2.5} pollution: severity, weather impact, APEC and winter heating [J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science, 2015,471(2182):1-20.
- [16] Pan Y, Wang Y, Sun Y, et al. Size-resolved aerosol trace elements at a rural mountainous site in Northern China: importance of regional transport [J]. Science of the Total Environment, 2013, 461-462:761-771.
- [17] Sun Y L, Jiang Q, Xu Y S, et al. Aerosol characterization over the North China Plain: Haze life cycle and biomass burning impacts in summer [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2016,121(5):2508-2521.
- [18] 张士杰,戚小京,陆思华,等.ICP-MS 测定大气颗粒物中的痕量钒元素 [J]. 现代科学仪器, 2014,3:162:165.
- [19] 王莉华,董华斌,闫才青,等.气溶胶 OCEC 切割点确定方法改进及应用 [J]. 环境科学, 2012,33(9):2946-2952.
- [20] Lin P, Hu M, Deng Z, et al. Seasonal and diurnal variations of organic carbon in PM_{2.5} in Beijing and the estimation of secondary organic carbon [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2009,114(D2):1013-1033.
- [21] Zhang X Y, Gong S L, Shen Z X, et al. Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001ACE-Asia: 1.Network observations [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003,108(D9):469-474.
- [22] 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.
- [23] Sun Y L, Chen C, Zhang Y J, et al. Rapid formation and evolution of an extreme haze episode in Northern China during winter 2015 [J]. Scientific Reports, 2016,6:1-9.
- [24] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, et al. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005,39(21):3771-3784.
- [25] Zheng M, Salmon L G, Schauer J J, et al. Seasonal trends in PM_{2.5} source contributions in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2005,39(22):3967-3976.
- [26] Feng Y L, Chen Y J, Guo H, et al. Characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} samples in Shanghai, China [J]. Atmospheric Research, 2009,92(4):434-442.
- [27] Yao L, Yang L, Chen J, et al. Characteristics of carbonaceous aerosols: Impact of biomass burning and secondary formation in summertime in a rural area of the North China Plain [J]. Science of the Total Environment, 2016,557-558:520-530.
- [28] 郑玫,张延君,闫才青,等.上海 PM_{2.5} 工业源谱的建立 [J]. 中国环境科学, 2013,33(8):1354-1359.
- [29] 郑玫,张延君,闫才青,等.中国 PM_{2.5} 来源解析方法综述 [J]. 北京大学学报:自然科学版, 2014,50(6):1141-1154.
- [30] Duce R A, Hoffman G L, Zoller W H. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? [J]. Science, 1975,187(4171):59-61.
- [31] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. Reviews of Geophysics, 1995,33(2):241-265.
- [32] 马召辉,梁云平,张健,等.北京市典型排放源 PM_{2.5} 成分谱研究 [J]. 环境科学学报, 2015,35(12):4043-4052.
- [33] Tian H Z, Zhu C Y, Gao J J, et al. Quantitative assessment of atmospheric emissions of toxic heavy metals from anthropogenic sources in China: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and control policies [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015,15(17):10127-10147.
- [34] Nie W, Ding A J, Xie Y N, et al. Influence of biomass burning plumes on HONO chemistry in eastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015,15(3):1147-1159.
- [35] Wang L L, Xin J Y, Li X, et al. The variability of biomass burning and its influence on regional aerosol properties during the wheat harvest season in North China [J]. Atmospheric Research, 2015, 157:153-163.
- [36] Duan F K, Liu X D, Yu T, et al. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2004,38(9):1275-1282.
- [37] Li X H, Wang S X, Duan L, et al. Particulate and trace gas emissions from open burning of wheat straw and corn stover in China [J]. Environmental Science and Technology, 2007,41(17): 6052-6058.

作者简介: 周甜(1992-),女,湖南湘潭人,北京大学硕士研究生,主要从事 PM_{2.5} 来源解析研究。