

上海市秋季一次典型颗粒物污染过程特征及成因分析

张嘉伟,王东方*,林子杰

(上海建科环境技术有限公司,上海 201108)

摘要:以上海市 2020 年 10 月的一次典型颗粒物污染过程为研究对象,利用轻型无人机在上海崇明东滩进行 $PM_{2.5}$ 的垂直观测,结合周边大气超级站监测数据及多模型模拟等对污染期间颗粒物的垂直分布特征及成因进行分析。结果表明:22 日 11:00 200 m 高度以下 $PM_{2.5}$ 浓度随着高度的增加而降低,200 m ~ 400 m 高度 $PM_{2.5}$ 浓度反而随着高度的增加而上升,与 400 m 处海洋气团的稀释作用减弱且受到周边邻近区域污染排放的影响有关;硝酸盐是颗粒物的首要贡献组分,占比达 44.4%;夜间相对湿度高达 95%,颗粒物含水量增长且与硝酸盐增速呈高度正相关关系($R=0.928$),丰富的水汽含量极大促进了 NO_2 经非均相反应进入颗粒态;二次转化源、生物质燃烧、燃煤源等对二次颗粒物污染起决定作用。

关键词:颗粒物;硝酸盐;污染过程;垂直分布;轻型无人机;上海市

中图分类号:X513 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2024)06-0083-05

Characteristics and Causes of A Typical Particulate Matter Pollution Process in Autumn in Shanghai

ZHANG Jiawei, WANG Dongfang*, LIN Zijie

(Shanghai Jianke Environmental Technology Co., Ltd., Shanghai 201108, China)

Abstract: Taking a typical particulate matter pollution process in October 2020 in Shanghai as the research object, a light UAV was used to conduct vertical observation of $PM_{2.5}$ in Dongtan Chongming, Shanghai, the vertical distribution characteristics and causes of particulate matter during the pollution period were analyzed combining the monitoring data from surrounding atmospheric superstations and multi-model simulation. The results showed that at 11:00 on the 22nd, the concentration of $PM_{2.5}$ decreased with the increase of height below 200 m, and increased with the increase of height between 200 m and 400 m, which was related to the weakening of the dilution of oceanic air masses at 400 m and the impact of pollution emission from the surroundings. Nitrate was the main contributor to particulate matter, accounting for 44.4%. The relative humidity at night was 95%. The increases of water content in particulate matter was highly positively correlated with the increase of nitrate ($R=0.928$), and water vapor promoted NO_2 to enter the particulate state through heterogeneous reactions. Secondary conversion sources, biomass and coal combustion played a decisive role in secondary particulate matter pollution.

Key words: Particulate matter; Nitrate; Pollution process; Vertical distribution; Light UAV; Shanghai

上海市作为我国最大的经济中心,能源消耗大,污染排放密集,以 $PM_{2.5}$ 污染为特征的大气复合污染问题突出^[1]。近年来,以硝酸盐、硫酸盐、有机物为主要成分的二次颗粒物爆发式增长现象频发^[2],针对二次组分的污染特征、形成机制及影响因素的研究成为国内外关注的热点,气相氧化转化、液相反应、气溶胶界面化学反应、酸催化等化学

转化路径被逐渐揭示^[3-4]。分析高污染过程中细颗粒物快速增长的成因及影响因素,对于明确污染

收稿日期:2023-10-03;修订日期:2024-09-10

基金项目:上海市科技攻关基金资助项目(20dz1204009);上海市生态环境局科研基金资助项目(沪环科 2020-39)

作者简介:张嘉伟(1993—),女,上海人,硕士,主要研究方向为大气环境污染管控。

* 通信作者:王东方 E-mail: wangdongfang@ sribs. com

物的来源及管控具有一定意义。

污染物浓度除受大气化学反应的控制外,也受区域输送、大气扩散条件等的影响。传统的垂直观测方式主要有气象塔、探空气球、飞机观测、卫星遥感等^[5-6],无人机由于其高便携性、高灵活性及低经济成本等优势成为污染物垂直观测的新方法,已被广泛应用^[7-8]。本研究利用搭载有颗粒物传感器的轻型无人机,对上海崇明东滩2020年10月的一次颗粒物污染期间的PM_{2.5}浓度进行了垂直观测,结合拉格朗日大气扩散模型模拟,分析污染期间PM_{2.5}的垂直分布特征及传输过程。同时,结合上海崇明东滩大气超级站高分辨率监测数据及多模型模拟等手段,对污染期间颗粒物的组分特征及成因、来源进行详细探讨,以期为上海市颗粒物污染防治提供支撑。

1 材料与方法

1.1 地面观测数据来源

本研究使用的常规污染物监测数据来源于上海市环境监测网络崇明东滩站点。地面气象参数来源于上海市崇明区标准气象观测站。颗粒物化学成分数据来源于上海市崇明东滩超级站。选用时段为2020年10月21日—24日。

1.2 无人机观测

本研究选用搭载有颗粒物传感器的轻型无人机,于上海崇明东滩点位对大气不同高度层的PM_{2.5}进行观测。无人机搭载深圳智人Sirius-E2V2型空气监测仪,颗粒物传感器基于光散射法测定PM_{2.5}。基于对本次区域性颗粒物污染过程的形势预判,初步推断污染气团将从北方经东北洋面传输至上海。为有效观测区域性污染输送对上海市空气质量的影响,本次实验观测地点选址位于上海市区东北方向的崇明东滩区域,距离上海市区约50 km,该区域为污染物进入上海的首站,受城市污染物排放影响较小,周边为开阔的稻田,场地平坦,无明显高大建筑。于2020年10月22日11:00、15:10、16:00、21:15分别进行了4驾次升空观测,每次升空时间约5 min,最大飞行高度约550 m。10 m以下受起飞降落扬尘的影响明显,数据予以剔除。

1.3 模型方法

1.3.1 ISORROPIA热力学模型

气溶胶液态水含量(ALWC)可为气态污染物

的液相转化提供反应媒介,对二次气溶胶的形成起重要作用。本研究利用ISORROPIA热力学模型,采用亚稳态(Metastable)&封闭(Forward)模式进行液态水含量的模拟。其基于化学组分(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻)的浓度及温湿度信息模拟气溶胶系统的热力学平衡^[9]。

1.3.2 拉格朗日大气扩散模型(LPDM)

LPDM模型着眼于流点,是描述给定气象场中流点位置随时间变化的一种方法。其模拟结果一般为释放粒子在特定空间网格内的停留时间,物理上可代表该网格点对给定受体点的气象贡献^[10]。研究基于美国NOAA开发的HYSPPLIT4模式进行拉格朗日大气扩散模拟,利用NCEP的1°×1°的GDAS数据驱动模式运行,LPDM的水平分辨率设定为0.1°×0.1°^[5,11]。

1.3.3 受体模型分析方法

颗粒物来源解析采用USEPA发布的PMF5.0模型^[12]。模型输入的资料包括:20种颗粒物组分信息、PM_{2.5}质量浓度及各组分的不确定性资料。当因子数为7时,Qrobust/Qtrue=1,模型拟合效果较好,各组分的残差在-3.0~3.0范围内,R²均>0.8。

1.4 数据分析方法

本研究对PM_{2.5}的质量平衡,基于NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、有机物(OM)、EC、地壳物质、痕量元素及其他组分进行重构。有机物以1.6倍的OC计^[13],地壳物质和痕量元素分别基于Malm等^[14]和Zhang等^[15]推荐的公式计算。

2 结果与讨论

2.1 污染过程概况

2020年10月21日—23日,上海市出现一次典型的颗粒物污染过程,图1(a)(b)为10月21日—24日上海崇明东滩颗粒物和气象参数监测结果。由图1可见,第一阶段为二次颗粒物污染:21日夜间—22日早间,崇明东滩点位近地面以静风和弱西北风为主,风速仅约0.5 m/s,扩散条件较差,受21日明显降水的影响(日降水量4.1 mm),相对湿度维持在95%以上;高湿静稳、扩散不利的气象条件使得崇明东滩点位PM_{2.5}值于21日19:00起迅速上升,并于22日0:00出现PM_{2.5}值超标(78 μg/m³),2:00达到峰值103 μg/m³,轻度污染,超过国标二级限值(75 μg/m³)37.3%,

15:00时PM_{2.5}恢复至良的水平(56 μg/m³),总超标时长为15 h。第二阶段为沙尘过程影响:22日15:00起风速增大,扩散转好,首要污染物由前期的PM_{2.5}转为PM₁₀,PM_{2.5}/PM₁₀由14:00的0.70迅速降至0.46,由于沙尘主体暂未到达,颗粒物浓度仍有短暂下降趋势;22日21:00起,点位PM₁₀值呈明显上升趋势,23日9:00PM₁₀值最高,达131 μg/m³,至23日午后PM_{2.5}/PM₁₀维持在0.25左右,粗颗粒物污染特征明显。

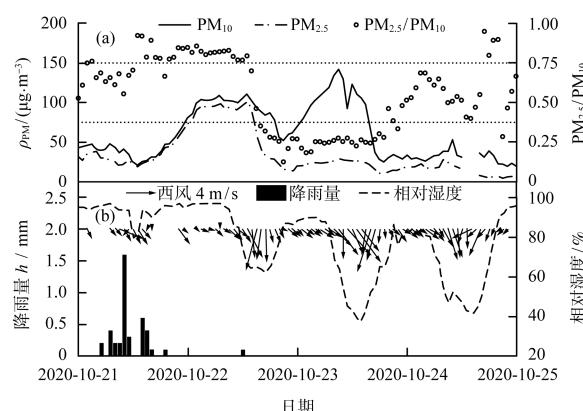


图1 颗粒物和气象参数监测结果

Fig. 1 Monitoring results of particulate matter and meteorological parameters

2.2 颗粒物垂直分布及传输过程

10月22日11:00、15:10、16:00及21:15这4个时段崇明东滩无人机PM_{2.5}的垂直观测结果见图2。由图2可见,从近地面PM_{2.5}值的时间变化

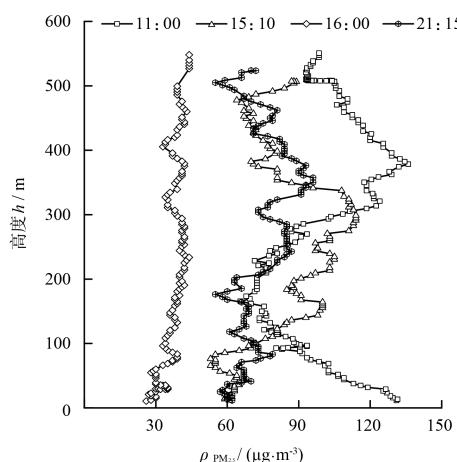


图2 4个时段PM_{2.5}质量浓度的垂直分布

Fig. 2 Vertical distribution of PM_{2.5} concentration during 4 time periods

上看11:00最高,午后至夜间逐渐降低,与地面站监测结果的变化趋势相一致。垂直分布结果显示,22日11:00200 m高度以下PM_{2.5}值总体随着高度的增加而降低,200 m处PM_{2.5}值约72 μg/m³,相较近地面衰减幅度约45.0%,这符合污染物的局地累积特征;在200 m~400 m范围内,PM_{2.5}值反而随着高度的增加而增大,400 m处PM_{2.5}值相较200 m处增幅约88.9%;400 m以上,PM_{2.5}值再次随着高度的增加而降低。结合LPDM模型对22日11:00不同高度气团后48 h的溯源结果,发现崇明东滩近地面10 m、200 m及高空700 m处气团主要来自本地和上风向周边城市,同时一定程度上受到东部洋面洁净气团的稀释作用,而400 m高度气团则主要来自本地及上风向内陆城市,海洋气团的稀释作用明显减弱。

上海市崇明区10月21日—23日不同时段、不同高度处后48 h气流轨迹见图3(a)(b)(c)。由图3(a)可见,11:00400 m高度气流存在明显的抬升过程,说明可能受到周边邻近区域近地面污染排放的影响。由此可见,二次颗粒物污染阶段,不利气象条件下本地污染累积叠加局地近距离输送,导致了本次PM_{2.5}污染过程的发生。22日午后,西北偏北风风速逐渐增大,15:00风速最大为5.7 m/s,扩散条件转好,近地面PM_{2.5}值迅速降低。垂直观测结果显示,15:00PM_{2.5}值在300 m以下总体随着高度的增加而增大,300 m处测定值最高约114 μg/m³,相较近地面增幅约86.9%,且在150 m~300 m高度存在明显波动。结合气流轨迹来看[见图3(b)],高空气流主要来自偏北方向且存在明显抬升,表明随着风速明显增大,受到沙尘前锋强气流携带北方及周边区域低层污染物输送的影响明显,16:00在100 m~300 m范围内PM_{2.5}值较15:00明显降低且波动程度减小,与风速增大污染扩散及沙尘到达前高空相对洁净气流的补充有关。

22日21:00起,沙尘主体将至,近地面PM₁₀值逐渐升高,PM_{2.5}值进一步降低且在各高度层的分布趋于均匀。22日夜间—23日气流轨迹由PM_{2.5}污染阶段的局地短距离气流转变为长距离偏北气流[见图3(c)],48 h传输距离1 500 km以上,传输高度最高达2 500 m,高空远距离传输特征明显。

2.3 颗粒物组分特征及成因分析

2020年10月21日—24日崇明东滩颗粒物组

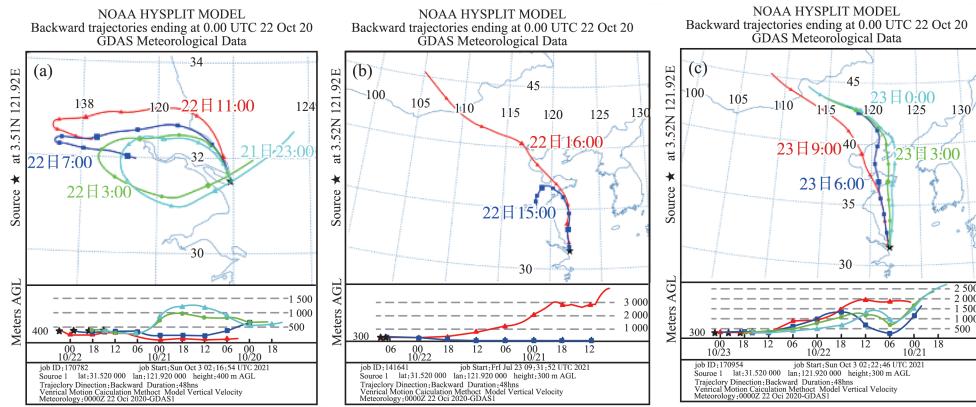


图3 不同时段、不同高度后48 h气流轨迹

Fig. 3 48 hour backward air flow trajectories at different time and heights

分分布特征见图4(a)(b)。由图4可见,PM_{2.5}超标阶段(10月22日0:00—14:00),NO₃⁻均值为42.3 μg/m³,占比为44.4%,是颗粒物的首要贡献组分。与超标前的时段相比(21日9:00—23:00),NO₃⁻值上升466.2%,占比增加20.6个百分点,上升幅度在各组分中最为突出。NO₂作为NO₃⁻生成的气态前体物,其值自21日午后起逐渐升高,至次日13:00维持在16 μg/m³~27 μg/m³之间,显著高于10月的月均水平(5 μg/m³),NO₂的累积为NO₃⁻的形成提供了充足的前体物。

日间气态硝酸主要源于NO₂与OH自由基的气相氧化,而夜间颗粒态NO₃⁻则主要来自N₂O₅的气相生成与非均相水解^[16-17]。21日夜间—22日早间,点位相对湿度高达95%,ALWC由21日19:00的30.8 μg/m³升高至22日3:00的95.9 μg/m³,上升了2.1倍。同时,21日—22日ALWC与NO₃⁻呈明显的正相关关系,相关系数R为0.928。从氮转化率(NOR)^[18]来看,随着夜间二次转化的推进,NOR出现明显增长,22日3:00为0.66,相较21日19:00(0.27)上升了1.4倍。表明具有丰富水汽且带有氧化性的大气环境有利于大量NO_x通过多相反应进入颗粒态^[19],从而导致NO₃⁻浓度及占比显著升高。将硝酸盐与阳离子进行偏相关分析,发现站点NH₄⁺与NO₃⁻小时浓度偏相关系数最高,为0.99,其次是与K⁺,为0.68,表明NO₃⁻主要以NH₄NO₃、KNO₃的形式存在。

自22日14:00起,PM_{2.5}值开始下降,由13:00的101 μg/m³降至15:00的56 μg/m³,而NOR却由13:00的0.60快速上升至15:00的0.82,结合

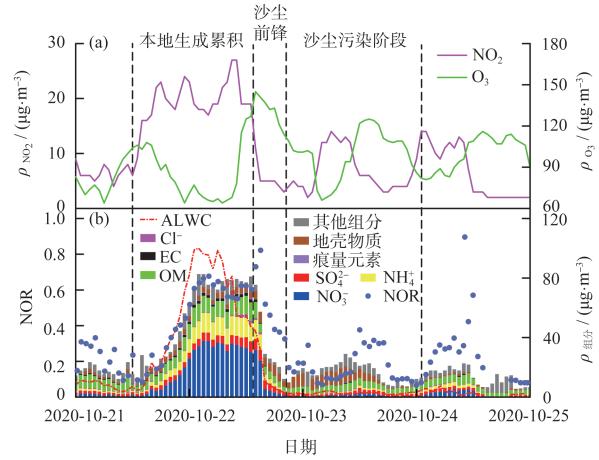


图4 颗粒物组分分布特征

Fig. 4 Composition distribution characteristics of particulate matter

上文无人机15:00垂直观测结果可知,此时NOR的增长是在偏北气流影响下受到老化气团输送的影响;16:00起,NOR迅速降低,PM_{2.5}/PM₁₀降至0.4以下,颗粒物中地壳物质含量有所上升,由于沙尘主体并未到达且较大的风速条件使得扩散较好,地壳物质含量在20:00仍有短暂下降趋势,也表明此阶段为沙尘主体到来前的过渡期。22日22:00起,沙尘主体到达,点位PM₁₀、地壳物质含量均逐渐升高,至23日16:00一直处于沙尘影响阶段,地壳物质为PM_{2.5}的主要化学成分(9.2 μg/m³),占比为37.5%。

2.4 颗粒物来源解析

基于K⁺、Ca²⁺、NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、OC、EC、Si、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Pb、Ti等20种

组分监测数据,利用PMF模型开展2020年10月21日—23日PM_{2.5}来源解析。结果表明,10月21日—23日崇明东滩颗粒物来源中二次无机盐(硝酸盐及铵盐)、燃煤源、二次硫酸盐、生物质燃烧源、扬尘源、船舶排放源和工艺过程源的贡献占比分别为51.5%、11.0%、10.3%、10.2%、7.8%、6.8%和2.4%。PM_{2.5}超标阶段二次无机盐(硝酸盐及铵盐)来源占比高达71.1%,其次为生物质燃烧源(10.6%)、燃煤源(6.6%)等。沙尘影响阶段,扬尘源占比最高,可达30.9%,其次为二次硫酸盐(21.9%)。

3 结语

2020年10月21日—23日的上海市典型颗粒物污染过程期间,PM_{2.5}值的垂直廓线随着污染阶段的演变呈现出差异化的分布特征,可有效反映不同污染形势、不同气象条件下,不同高度层大气受局地和区域污染输送的影响,对于明确PM_{2.5}的累积、传输和扩散过程有一定价值。

PM_{2.5}污染期间硝酸盐浓度快速增长,与颗粒物含水量呈现高度正相关关系,相对湿度明显升高,说明丰富的水汽含量极大促进了NO₂经非均相反应进入颗粒态,夜间的非均相反应是PM_{2.5}污染期间硝酸盐生成的重要途径。随着污染阶段转变,颗粒物组分显示明显差异,有效反映出污染物的生成转化过程。PM_{2.5}源解析结果显示,污染期间二次无机盐(硝酸盐、铵盐)占比最高,PM_{2.5}超标阶段可达70%以上,生物质燃烧源、燃煤源占比也较高,应重点加强本地及周边区域机动车等移动源、燃煤源、生物质燃烧源等污染的管控。

[参考文献]

- [1] 杨广利,吴鑫宇,蔡奕,等.江淮平原东部城市大气PM_{2.5}组成和污染特征研究[J].环境监测管理与技术,2022,34(6):26-30.
- [2] 陈新星,李洁,张良瑜,等.南京市冬季PM_{2.5}中水溶性离子污染特征研究[J].环境监测管理与技术,2022,34(2):12-15.
- [3] HONG Y W, XU X B, LIAO D, et al. Source apportionment of PM_{2.5} and sulfate formation during the COVID-19 lockdown in a coastal city of southeast China[J]. Environmental Pollution, 2021,286:1-9.
- [4] WANG W G, LIU M Y, WANG T T, et al. Sulfate formation is dominated by manganese-catalyzed oxidation of SO₂ on aerosol surfaces during haze events[J]. Nature Communications, 2021,12(1):1-10.
- [5] WANG D F, HUO J T, DUAN Y S, et al. Vertical distribution and transport of air pollutants during a regional haze event in eastern China: A tethered mega-balloon observation study [J]. Atmospheric Environment, 2021,246:118039.
- [6] 唐健雄,杨秀峰,顾行发,等.高分六号卫星遥感估算大气细颗粒物方法研究[J].遥感信息,2023,38(1):18-25.
- [7] 张晓旭,王丹.无人机监测在城市环境大气污染物扩散数值模拟中的应用[J].环境监测管理与技术,2019,31(2):44-46.
- [8] 曲雅微,王体健,袁成,等.基于无人机的大气细颗粒物与臭氧污染探测与溯源研究进展[J].环境科学,2023,44(12):6595-6609.
- [9] NENES A, PANDIS S N, PILINIS C. ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols[J]. Aquatic Geochemistry, 1998, 4(1): 123-152.
- [10] 谢郁宁.长江三角洲西部地区细颗粒硫酸盐变化特征及形成机制研究[D].南京:南京大学,2017.
- [11] DING A J, WANG T, FU C B. Transport characteristics and origins of carbon monoxide and ozone in Hong Kong, South China[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, 118(16):9475-9488.
- [12] 姚玉刚,姚沈良,王东方.苏州工业园区春季一次典型臭氧污染过程分析[J].环境监测管理与技术,2023,35(5):26-31.
- [13] 陈源,谢绍东,罗彬.成都市大气细颗粒物组成和污染特征分析(2012—2013年)[J].环境科学学报,2016,36(3):1021-1031.
- [14] MALM W C, SISLER J F, HUFFMAN D, et al. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1994,99(D1):1347-1370.
- [15] ZHANG R, JING J, TAO J, et al. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(14):7053-7074.
- [16] WU C, ZHANG S, WANG G H, et al. Efficient heterogeneous formation of ammonium nitrate on the saline mineral particle surface in the atmosphere of East Asia during dust storm periods[J]. Environmental Science and Technology, 2020, 54(24):15622-15630.
- [17] 卢苗苗,韩素芹,刘可欣,等.天津冬季两个典型污染过程高浓度无机气溶胶成因及来源分析[J].环境科学,2024,45(5):2581-2595.
- [18] SUN Y L, ZHUANG G S, TANG A H, et al. Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(10):3148-3155.
- [19] LOU S, HOLLAND F, ROHRER F, et al. Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta-China in summer 2006: measurement and model results[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(22):11243-11260.

本栏目编辑 吴珊