ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第8期

Vol.39 No.8

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷　第 8 期
2018 年 8 月 15 日

目　次

利用 SPAMS 研究天津市夏季环境空气中细颗粒物化学组成特征

温杰, 史旭荣, 田瑛泽*, 徐娇, 史国良, 冯银厂
(南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300071)

摘要: 天津市作为京津冀大气污染传输通道及环渤海经济带的重要城市, 其环境空气中细颗粒物的化学组成特征及来源具有重大研究价值. 本研究于 2017 年 8 月利用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)采集了天津市津南区环境受体中细颗粒物的整月数据, 旨在描述天津市夏季环境空气中细颗粒物的组分特征, 定性判断主要污染源类. 通过 ART-2a 聚类、合并后获得 EC 类颗粒, Fe-NO_3 颗粒, Na-K 颗粒和金属类颗粒等 12 种颗粒类型, 并对各类型颗粒在粒径分布和日变化上的特征进行了研究. EC 颗粒随粒径增长数浓度占比降低, 扬尘类颗粒和 Fe-NO_3 颗粒相反; 日变化结果显示光化学反应能够影响 3 类 EC 颗粒的日变化趋势, 而 Fe-NO_3 颗粒日间占比提升与白天工业生产活动排放有关. 对观测时段内主要来向气团上颗粒物组成进行研究, 监测点位夏季主要受西北和西南方向气团来向影响, 当点位主要受西南方向上气团影响时, 燃煤源的颗粒影响较大, 而东南方向气团发生频率较高时, 生物质燃烧源颗粒与海盐源颗粒贡献相对较高.

关键词: SPAMS; 细颗粒物; 后向轨迹模拟; 聚类分析; 夏季天津
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)08-3492-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201712102

Analysis of Chemical Composition of the Fine Particulate Matter in Summer in Tianjin City via a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)

WEN Jie, SHI Xu-rong, TIAN Ying-ze*, XU Jiao, SHI Guo-liang, FENG Yin-chang
(State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: As an important megacity of the Beijing-Tianjin-Hebei air pollution transmission channel and the Bohai Sea Economic Zone, Tianjin is influenced by air pollution in recent years, thus research on the fine particulate matter in Tianjin is of vital value. In this study, single particle aerosol mass spectrometry (SPAMS) was used to measure data of Jinnan District in Tianjin during August 2017, to describe the chemical features of fine particles in summer ambient air and estimate the potential pollution sources of fine particles. By using the ART-2a clustering method, 12 classes of PM were acquired, such as elemental carbon particles, Fe-NO_3 particles, Na-K particles, and metal particles. After monitoring the size distribution and diurnal variation of fine particles, it was concluded that the ratio of EC particles decreased as the size increased, whereas dust particles and Fe-NO_3 particles showed the opposite trend; three types of EC particles varied differently in a day according to the photochemical reaction; and the ratio of Fe-NO_3 particles was elevated in the daytime because of industrial production during that period. Backward trajectories of daily airflow at the measured spot were also calculated. When the monitoring site was affected by the air mass from the southwest, coal-burning particles may have contributed more; whereas, when the air mass from the southeast occurred more frequently, biomass burning and sea salt particles possibly contributed more.

Key words: SPAMS; fine particulate matter; back trajectories simulation; cluster analysis; Tianjin summer

随着经济的较快发展, 城市化进程的加速, 现阶段我国大气颗粒物污染形势较为严峻[1,2], 而细颗粒物($PM_{2.5}$, 空气动力学当量直径≤2.5 μm)是重点关注的大气污染物之一[3]. $PM_{2.5}$能够吸收、散射太阳辐射, 影响气候变化, 降低大气能见度的同时, 其通过呼吸系统对人体造成的健康影响也不容忽视[4,5].

目前我国的大气污染类型已逐渐转变成为细颗粒物、气态污染物等为代表的复合型污染, 长三角, 华北地区和京津冀等区域近年来成为典型的复合污染区域, 较多研究重点对以上区域进行关注[6~8]. 而天津市地理位置位于我国华北地区, 也是京津冀大气污染传输通道上重要的超大城市. 2016 年, 天津市 $PM_{2.5}$平均质量浓度为 69 $\mu g \cdot m^{-3}$, 约为国家环境空气二级标准(35 $\mu g \cdot m^{-3}$)的 2 倍[9], 而天津市 2017 年发布的 $PM_{2.5}$源解析结果显

收稿日期: 2017-12-14; **修订日期**: 2018-02-27
基金项目: 中央高校基本科研业务费专项
作者简介: 温杰(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染防治, E-mail: wj9312@hotmail.com
* 通信作者, E-mail: tianyingze@hotmail.com

示，区域传输占到 22% ~34%[10]. 天津市面临的严重颗粒物污染问题近年来受到广泛关注，研究大多侧重于对细颗粒物浓度季度变化、组分特征的分析以及重污染天气下颗粒物的变化规律[11~13].

目前对于天津市环境空气中的细颗粒物化学组分特征分析目前的研究主要基于滤膜采样和离线实验室分析方法[14,15]，而近年来高分辨率的颗粒物在线监测设备逐渐受到人们关注并成熟应用在环境空气特征分析以及颗粒物来源解析的研究中，例如气溶胶飞行时间质谱仪(ATOFMS)[16]和单颗粒气溶胶质谱仪[17]等. 与传统的离线分析技术不同的是，气溶胶质谱技术分辨率高、信息量大、可靠性强，能够满足对颗粒的组分特征，粒径分布等的研究需求，进而挖掘深层次信息如颗粒物的老化过程，混合状态等[18]. 目前国内外学者已利用单颗粒气溶胶质谱仪研究北京[19]、广州[20]、上海[21]、重庆[22]、南宁[23]和石家庄[24]等城市的环境空气中颗粒物单颗粒质谱特征，针对天津市环境空气的该类型研究较为缺乏，因而使用 SPAMS 开展天津市环境空气中细颗粒物的研究，将填补这一空白.

夏季是天津地区大气颗粒物污染水平较轻的季节，以往研究侧重于描述污染天气下细颗粒物的组分特征及变化规律[25]，本文认为清洁天气环境受体的组分特征及污染源特定的研究价值在于对清洁天气环境中细颗粒物单颗粒质谱特征的准确把握，获取高时间分辨率的颗粒成分信息，有助于夏季特色污染源类的定性判断，为进一步开展大气颗粒物污染源类解析研究做好基础工作，也能够为环境管理提供科学依据，故选择利用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)测量了天津市夏季环境空气中典型的颗粒物粒径分布、化学组成及其混合状态，并根据颗粒的质谱特征对颗粒进行了分类，从日变化和粒径变化的角度讨论了各类型颗粒的组成变化，此外对监测点位进行后向轨迹模拟定性判断各气团来向上的颗粒物组分分布差异.

1　材料与方法

1.1　实验观测

本研究观测点位设置在天津市津南区南开大学津南校区环境科学与工程学院二楼实验室中，距地面约5m，室外环境空气中的颗粒物通过电橡胶管进入单颗粒气溶胶质谱仪中测径分析(SPAMS 0515，广州禾信仪器股份有限公司). 该观测点位周边主要为办公楼，接近普通公路及高速公路. 此外近年来津南区第二产业发展较快，分布有大小工业园，2015 年第二产业占区县生产总值近 50%[26]. 本次观测时间为 2017 年 8 月 1 ~31 日. 因仪器原因 8 月 11、12 日数据缺失.

同步观测的还有 $PM_{2.5}$，PM_1 质量浓度及温度、湿度、风速、风向和能见度等气象参数，观测地点为南开大学超级站，距离 SPAMS 观测点约 1 km，时间分辨率均为 1 h.

1.2　SPAMS 工作原理

单颗粒气溶胶质谱仪测径范围为 0.2 ~2.0 μm，包括进样系统、测径与电离系统、飞行时间质谱检测系统，气溶胶颗粒物首先在测径区先后经过两束相距固定距离的激光束，测定颗粒物的具体速度进一步换算后得到颗粒粒径大小. 于电离区紫外激光脉冲电离颗粒，产生的正负离子经双极飞行时间质量检测系统后分析检测，该仪器具体原理可参照文献[17]. 与传统的离线分析技术相比，该仪器有以下优点：采用实时进样技术，无需对分析的样品进行前处理，分析速度极快，一个颗粒从进样至质谱分析仅需几十毫秒. 其次，能同时分析单个颗粒的粒径大小及化学组成，短时间内可获得大量具有统计学意义的单颗粒数据，是目前能够在线、全面、快速分析颗粒物的重要工具.

1.3　数据处理

采集的单颗粒数据采用在 MATLAB 平台上使用 YAADA 2.1 工具包(www.yaada.org)进行分析. 使用自适应共振神经网络(ART-2a)对颗粒物进行分类，该算法将质谱特征相似的颗粒自动归为一类，本研究中 ART-2a 使用的参数：警戒因子(相似度)0.95，学习效率为 0.05，迭代次数为 20 次.

1.4　后向轨迹与气象数据

本研究中后向轨迹分析采用基于 GIS 的 Hypslit 4.9 软件[27]对气团轨迹进行计算和聚类分析，用于计算的 2017 年 7 月与 8 月研究区域气象场资料为美国国家环境预报中心(NCEP)提供的全球资料同化系统(GDAS，global data assimilation system)数据(ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/reanalysis)，将南开大学津南校区(117.3°E，39.0°N)设为后向轨迹的起始点，起始高度选取 20 m，每天模拟 4 条后向轨迹，每条轨迹后退 48 h. 后对整个 8 月轨迹进行聚类，以得到不同的输送气流类型.

2　结果与讨论

观测期间 SPAMS 共采集到电离颗粒154 137

个. 观测期间 $PM_{2.5}$ 质量浓度 $\rho(PM_{2.5})$、$\rho(PM_1)$、SPAMS 电离颗粒数及相关气象参数的时间变化序列如图 1 所示，从中可以看出，$\rho(PM_{2.5})$ 及 $\rho(PM_1)$ 与 SPAMS 所测细颗粒物数浓度有较一致的变化趋势，说明 SPAMS 测量结果能很好反映大气细颗粒物污染情况. 2017 年 8 月，$\rho(PM_{2.5})$ 日均浓度最高达到 97.0 $\mu g \cdot m^{-3}$，平均质量浓度为 35.3 $\mu g \cdot m^{-3}$，$\rho(PM_1)$ 日均质量浓度最高达到 70.0 $\mu g \cdot m^{-3}$，平均浓度为 18.2 $\mu g \cdot m^{-3}$，平均温度为 26.8℃，平均相对湿度为 75.5%，平均能见度为 22.6 km，$\rho(PM_1)/\rho(PM_{2.5})$ 比值的平均值约为 0.48，整体污染水平较轻，观测期间无明显重污染过程. PM_1 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度随风速的升高和气温的降低有增长的趋势，能见度在观测期间保持良好的水平，随细颗粒物质量浓度升高而降低. 图 2 为根据观测期间风速风向观测结果绘制的风玫瑰图，从中可见，观测点位整个 8 月受来自渤海的东南方向海风影响和主导.

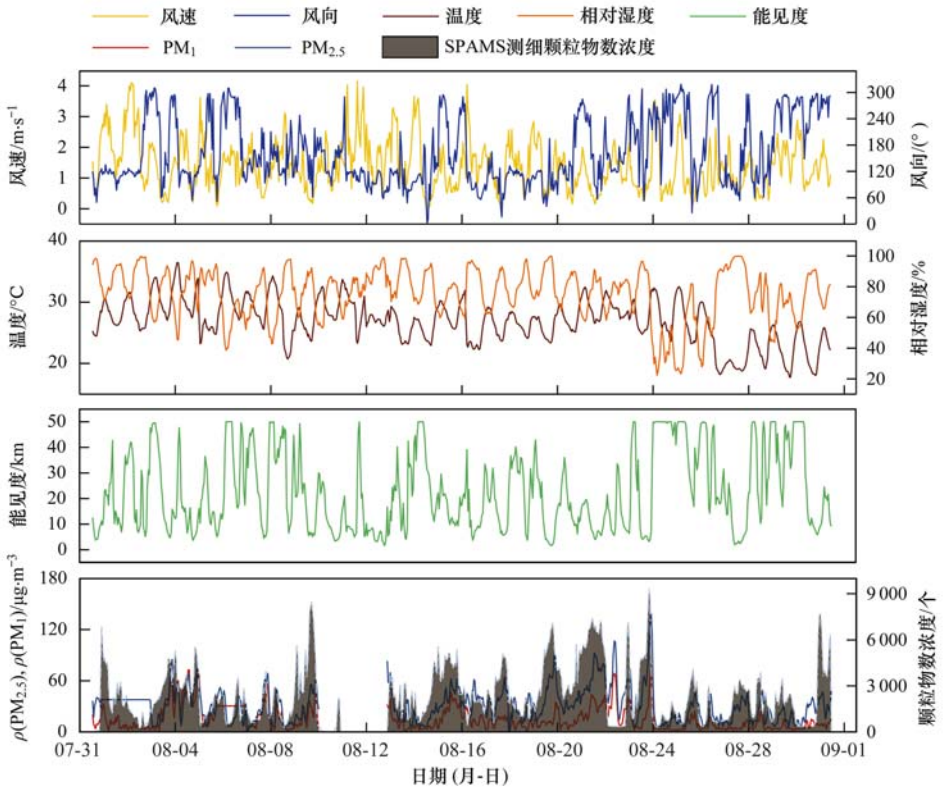

图 1 观测期间各气象参数、PM_1 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度及 SPAMS 所测细颗粒物数浓度小时变化

Fig. 1 Hourly variation of meteorological parameters, $\rho(PM_1)$, $\rho(PM_{2.5})$ and the number of calibrated particles measured by SPAMS

2.1 细颗粒物化学成分特征

ART-2a 算法聚类后，根据特征离子和质谱的相似性，将颗粒分为 298 类（占总颗粒数的前 98%），进一步对气溶胶颗粒人工合并成 12 类，根据其特征质荷比命名，分别是：①EC、②EC-NO_3、③EC-NO_3-SO_4、④Fe-NO_3、⑤K-Sec、⑥Na-K-EC、⑦Na-K-EC-Sec、⑧Na-K-Sec、⑨OC-Sec、⑩OCEC-Sec，⑪扬尘类颗粒和⑫金属类颗粒. 各种类颗粒的基本信息如表 1 所示，各类颗粒平均质谱图如图 3(a)~3(l)所示.

2.1.1 EC 类颗粒（EC、EC-NO_3 和 EC-NO_3-SO_4）

天津市 8 月空气中细颗粒物主要含有 EC 类颗粒，其颗粒数占观测期间总颗粒数的比值达到 56.1%，这也与近年来离线滤膜采样法分析的环境空气颗粒物化学组成结果相近[28]. EC 类颗粒包括 3 个颗粒物类别：EC、EC-NO_3 颗粒和 EC-NO_3-SO_4 颗粒. 这 3 种颗粒类别的平均质谱图分别如图 3(a)~3(c)所示.

其中 EC-NO_3 颗粒的含量最高，达到 25.0%，其平均质谱中表征 EC（元素碳）的信号峰（$^{12}C^+$、$^{36}C_3^+$、$^{48}C_4^+$、$^{60}C_5^+$、$^{24}C_2^-$ 及 $^{36}C_3^-$ 等）较高，表征 NO_3^- 的 $^{46}NO_2^-$ 和 $^{62}NO_3^-$ 峰强度较高，而其负离子谱图中 $^{97}HSO_4^-$ 碎片峰相对峰面积较低故同 EC-NO_3-SO_4 类颗粒作命名区分. EC-NO_3-SO_4 颗粒数占比次之（20.4%），该颗粒平均质谱中表现为出现较强的 $^{46}NO_2^-$、$^{62}NO_3^-$ 和 $^{97}HSO_4^-$ 峰和 EC 信号峰，并且

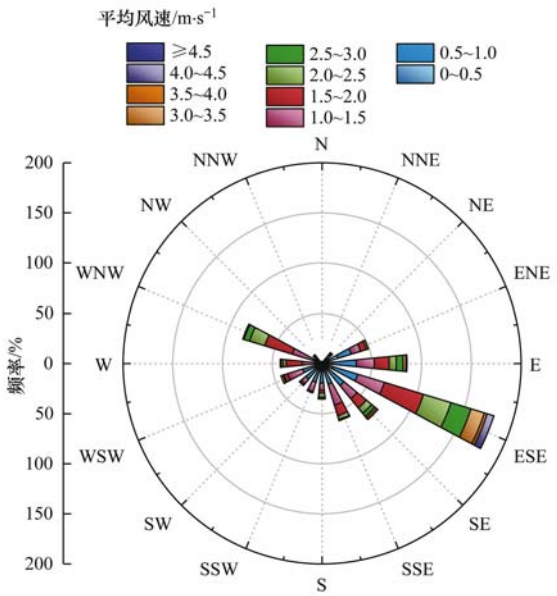

图 2　观测期间风速风向风玫瑰图

Fig. 2　Wind direction rose map for the measurement period

EC 信号峰相对分子质量较大（$^{84}C_7^+$，$^{120}C_{10}^+$ 和 $^{132}C_{11}^+$），说明较大相对分子质量的 EC 类组分更易同 SO_4^{2-} 形成包裹形态. 第 3 类为 EC 颗粒，占比 10.7%，其质谱特征较为鲜明，存在大量碳簇峰（$m/z = \pm 12n$，$n = 1, 2, 3, 4, \cdots$）. Sodeman 等[29]对于轻型汽油车尾气排放颗粒单颗粒质谱特征的研究显示，汽油车排放的颗粒中 EC 类颗粒为主要颗粒，推测本研究中天津市夏季环境受体中的 EC 类颗粒受机动车尾气影响较大.

2.1.2　Na-K 类颗粒

Na-K 类颗粒包括 Na-K-EC-Sec（7.5%），Na-K-EC（3.7%）及 Na-K-Sec 颗粒（2.2%）共 3 个类别. 3 类颗粒质谱特征均表现为 $^{23}Na^+$ 相对峰面积最高，$^{39}K^+$ 其次. 其中 Na-K-EC-Sec 颗粒质谱特征表现为 $^{23}Na^+$ 峰强度最高，元素碳中多为低相对分子质量如 $^{36}C_3^-$、$^{24}C_2^-$、$^{36}C_3^+$ 和 $^{60}C_5^+$，此外表征二次颗粒物的标识离子如 $^{46}NO_2^-$，$^{62}NO_3^-$ 及 $^{97}HSO_4^-$ 等在负离子谱图中相对峰强度较高，而 Na-K-EC 颗粒中二次组分峰强度微弱，相对地 Na-K-Sec 颗粒中 EC 碎片峰的对应质荷比峰强度较弱.

2.1.3　Fe-NO_3 颗粒

本研究中 Fe-NO_3 颗粒在总电离颗粒数的占比达到 7.4%，其正离子谱图中 $^{56}Fe^+$ 的特征峰峰强度最强，而负离子谱图中 $^{46}NO_2^-$ 及 $^{62}NO_3^-$ 信号较强，$^{97}HSO_4^-$ 信号强度相对较弱，这与 Zhang 等[30]对于富 Fe 颗粒的研究结果相似. 有研究表明 $^{56}Fe^+$ 能够作为冶金工业源及燃煤源的标识质荷比[31]，并且含 Fe 类颗粒在工业生产的高温条件下更易进行二次反应和老化[32]. 本研究中 Fe-NO_3 颗粒质谱信息中 $^{27}Al^+$ 峰强度微弱，且该颗粒和扬尘类颗粒数浓度在观测期间相关性（$R^2 = 0.32$）较低，说明两类颗粒可能有不同的来源，即 Fe-NO_3 颗粒由土壤尘、扬尘排放的可能性较低. 相比较于其他研究结果[33,34]，本研究中的 Fe-NO_3 颗粒占比较高，说明本研究点位环境空气受工业源的影响较大.

2.1.4　扬尘类颗粒

扬尘类颗粒在本研究中颗粒数占比为 6.9%，正负谱图中主要含有 $^{24}Mg^+$、$^{27}Al^+$、$^{40}Ca^+$、$^{56}Fe^+/^{56}CaO^+$、$^{60}SiO_2^-$、$^{76}SiO_3^-$ 和其他表征矿物质组分的特征峰，而且 $^{46}NO_2^-$ 和 $^{62}NO_3^-$ 相对峰强度在负离子谱图中较高，与 Zhang 等[34]于 2016 年夏季用 SPAMS 观测成都夏季环境受体中颗粒的特征颗粒结果相似，硝酸盐在颗粒物中含量较多反映在远距离传输过程中 NO_x 在扬尘类颗粒表面发生的异相反应相对于 SO_2 更强烈[35,36].

2.1.5　OC 类颗粒

OC 类颗粒包括 OCEC-Sec 颗粒（4.7%）和 OC-Sec 颗粒（1.6%）两类，其主要质谱特征表现为正离子谱图中出现明显的 $^{27}C_2H_3^+$、$^{38}C_3H_2^+$、$^{43}C_2H_3O^+$、$^{51}C_4H_3^+$、$^{63}C_5H_3^+$ 以及表征 PAH 的 +74 质荷比信号峰，此外，表征二次组分的 $^{97}HSO_4^-$，$^{62}NO_3^-$ 和 $^{46}NO_2^-$ 等质荷比在正离子谱图中峰面积较强，与 Zhang 等[34]的研究成果吻合. OCEC-Sec 颗粒平均质谱中出现了 OC 标识粒子及 EC 碎片峰，即该类颗粒为 OC 与 EC 的内混颗粒，而 $^{39}K^+$ 在正离子谱图中信号较强，与 Li 等[35]的研究结果吻合. 该结果表明，老化的 OC 颗粒更易同硫酸盐混合[36]，而较强 $^{39}K^+$ 信号峰也在 OC 类颗粒中发现，推测该类颗粒同生物质燃烧源有一定关系.

2.1.6　金属类颗粒

金属类颗粒在观测期间总电离颗粒数中的占比为 2.4%，包含富 V 颗粒，富 Cu 颗粒及富 Pb 颗粒，图 3(1) 展示的为所有含重金属组分颗粒的平均质谱图，其中峰强度较强的有 $^{40}Ca^+$、$^{51}V^+$、$^{56}Fe^+$、$^{63}Cu^+$、$^{55}Mn^+$ 和 $^{206,207,208}Pb^+$ 等. $^{51}V^+$ 质荷比可代表残油燃烧和机动车排放的示踪信息[37~39]. 而 $^{206,207,208}Pb^+$ 可视作钢铁工业，水泥工业及汽油车尾气排放源的标识信息[40]，金属类颗粒的来源可能主要是工业排放源及机动车尾气源.

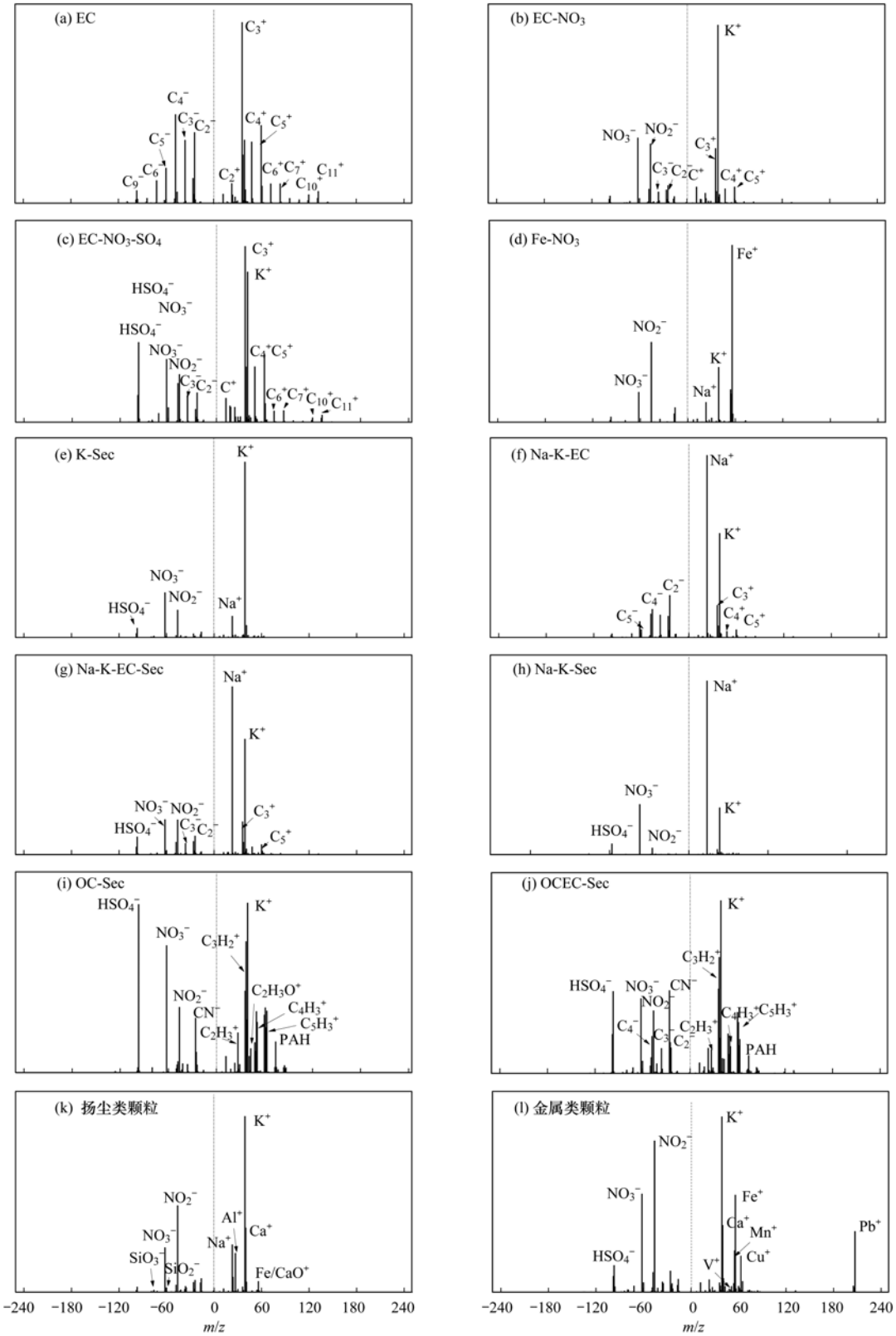

图 3 观测细颗粒物主要类型及平均质谱图

Fig. 3 Average mass spectra of the main classes of fine particulate matters

2.2 细颗粒物化学成分粒径分布特征

本文研究了环境空气中各类颗粒物在粒径变化特征，有助于进一步识别各颗粒类别的来源. 观测期间各类颗粒物数浓度占比随粒径变化特征如图 4 所示，从中可见，EC-NO_3 及 EC-NO_3-SO_4 颗粒在 0.5 ~ 1.1 μm粒径段数浓度占比最高，随粒径增

表 1　ART-2a 聚类后各颗粒类型信息

Table 1　Information regarding the main classes of PM after clustering by ART-2a

颗粒类型	具体类型	颗粒数占比/%	标识组分及对应质荷比
EC 类颗粒	EC	10.8	元素碳[$\pm 12n$,($n=1,2,3\cdots$)]
	$EC-NO_3$	25.0	元素碳、NO_2^-、NO_3^-
	$EC-NO_3-SO_4$	20.4	元素碳、NO_2^-、NO_3^-、HSO_4^-
Na-K 类颗粒	Na-K-EC	3.7	Na^+、K^+、元素碳
	Na-K-EC-Sec	7.5	Na^+、K^+、元素碳、NO_2^-、NO_3^-、HSO_4^-
	Na-K-Sec	2.2	Na^+、K^+、NO_2^-、NO_3^-、HSO_4^-
$Fe-NO_3$ 颗粒	$Fe-NO_3$	7.4	Fe^+、NO_2^-、NO_3^-
OC 类颗粒	OCEC-Sec	1.6	$C_3H_2^+$、$C_2H_3O^+$、$C_4H_3^+$ 等、NO_2^-、NO_3^-
	OC-Sec	4.7	有机碳碎片、元素碳、NO_2^-、NO_3^-
扬尘类颗粒	扬尘类颗粒	6.9	Al^+、Ca^+、Fe^+、SiO_2^-、SiO_3^-
金属类颗粒	金属类颗粒	2.4	Fe^+、Ca^+、Mn^+、Cu^+、V^+
其它	K-Sec	5.7	K^+、NO_2^-、NO_3^-、HSO_4^-
	未归类	1.7	

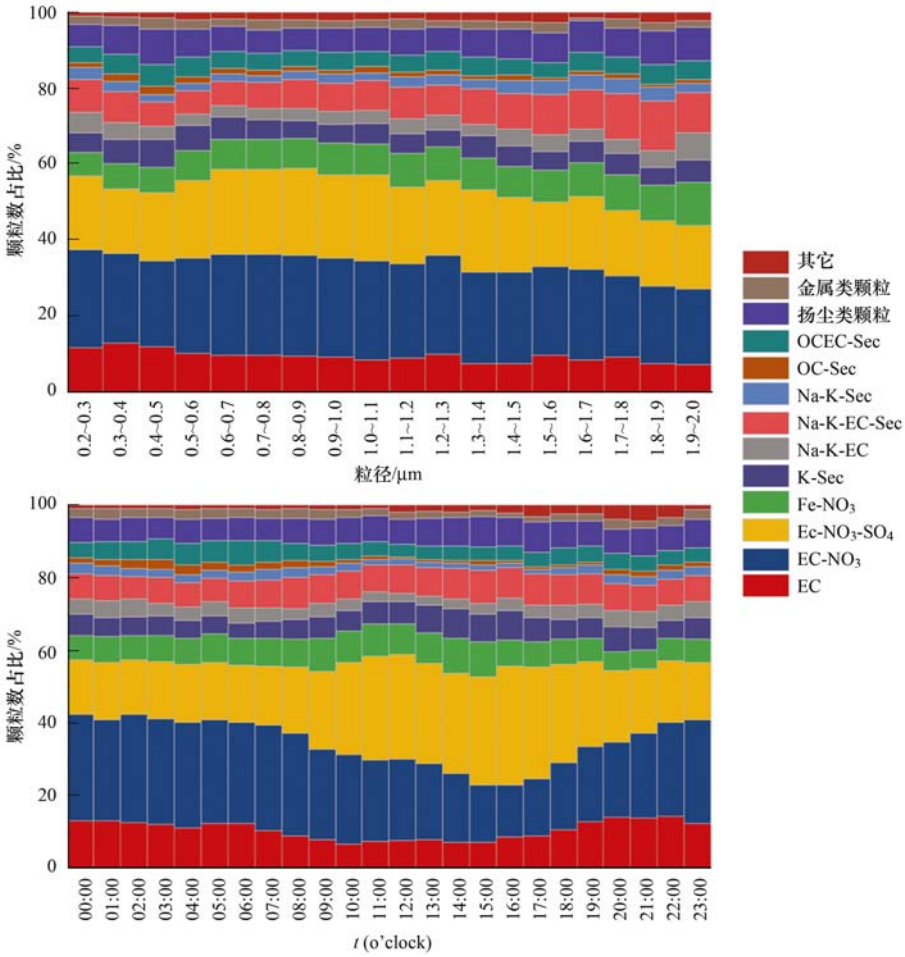

图 4　细颗粒中各类颗粒物数浓度粒径分布及日变化

Fig. 4　Size distribution and hourly variations of different classes of fine particulate matter over a day

长，数浓度占比变低，推测颗粒表面发生的二次反应更多集中在小粒径段，而 $Fe-NO_3$ 作为工业源的标识颗粒，占比随着粒径的增大而逐渐升高. 扬尘类颗粒，Na-K 类颗粒粒径分布特征与 $Fe-NO_3$ 颗粒相似，扬尘类颗粒质谱特征中有土壤源、扬尘源的标识质荷比信息(Ca，Si 和 Al)，与离线方法获得的源成分谱组分及粒径分布特征相符[41]. Na-K 类颗粒(包括 Na-K-Sec、Na-K-EC-Sec 和 Na-K-EC 这 3

类)在 0.2 ~ 0.5 μm 及 1.3 ~ 2.0 μm 粒径段含量较高，相关研究表明 Na-K 类颗粒可能来自的污染源种类较多，包括机动车尾气、海盐、生物质燃烧和工业排放等[42,43]，Na-K-EC 颗粒中有较强的$^{35}Cl^-$信号峰，Na-K-EC-Sec 颗粒中有微弱的$^{81,83}Na_2Cl^+$信号峰，结合观测点位地理位置及 Na-K 颗粒在大粒径段集中的结论，推测海盐源对大粒径段 Na-K 颗粒有一定影响.

2.3 细颗粒物化学成分日变化特征

图 5 是细颗粒物数浓度及在线监测 $PM_1/PM_{2.5}$ 质量浓度日变化趋势，细颗粒物数浓度与颗粒物质量浓度日变化呈现出相似的变化规律，即凌晨 04:00后开始升高，白天 09:00 ~ 10:00 达到峰值后逐渐下降，16:00 后开始上升，夜间趋于稳定. 早高峰人为活动和工业生产的开展导致颗粒物浓度上升，晚高峰形成于夜间 22:00 ~ 23:00，是颗粒物在夜间累积形成过程的表征.

图 4 为观测期间主要类型颗粒数浓度的日变化百分比堆积图，EC 类 3 种颗粒类别含量的相对高低的日变化趋势为:EC-NO_3-SO_4 颗粒数浓度在中午及午后时段(11:00 ~ 15:00)逐渐升高，EC 颗粒和 EC-NO_3 颗粒在相应时段逐渐减少，且 EC-NO_3 颗粒在夜间(22:00 ~ 次日 06:00)数浓度占比较高，日间占比逐渐降低，傍晚(18:00 以后)逐步升高.

夏季光照时间延长且强度强，11:00 ~ 15:00 时段为光化学反应集中的时间段，推测该时段内可能在 EC 颗粒表面发生了气态前体物 SO_2、NO_x 的非均相反应从而导致 EC-NO_3-SO_4 的生成，光化学反应产生的 OH 自由基以及臭氧等可以作为 SO_2 氧化反应的催化剂，加速 EC-NO_3-SO_4 颗粒的形成. 有研究表明 EC 和 SO_4^{2-} 是燃煤源的标识成分，因此 EC-NO_3-SO_4 可能受到燃煤源排放影响[44]，EC-NO_3-SO_4 颗粒日间颗粒数浓度占比的升高与机动车尾气源和燃煤源等日间人为活动源有较大关联.

夜间 EC-NO_3 颗粒占比增加，这可能与N_2O_5在潮湿的气溶胶表面发生均相水解反应生成 NO_3^- 有关，而日间颗粒物中的 NO_3^- 在高温条件(>30℃)分解，且同有机物质反应生成 PAN、O_3 等光化学产物可能会导致 EC-NO_3 颗粒占比降低. Fe-NO_3 颗粒在日间数浓度占比高于夜间，说明日间开展的工业生产活动对 Fe-NO_3 颗粒的排放有一定影响.

2.4 观测时段内各来向气团对细颗粒物的影响

污染物在大气中的传输过程会影响 $PM_{2.5}$ 的组分特征. 本研究对观测点位进行后向气流轨迹模拟，并对 115 条轨迹进行聚类，分析出 8 月观测点位的主要气团流向来自 5 个方向，如图 6 所示，轨迹 1 是来自西北偏西方向内陆的气团且传输距离较长，轨迹 2 是来自东南方向的海风气团，轨迹 3 来自西南方向为主要气团来向，发生频率为 31.0%，且属于短距离传输，轨迹 4 来自西北偏北方向，发生频率为 26.7%，而轨迹 5 来自天津市东部. 综合分析发生频率和观测颗粒物数浓度在各气团来向的分布，可见天津市津南区 8 月受到西北方向的长距离气团传输以及西南方向的短距离气团传输的影响. 针对每条轨迹研究细颗粒中各类颗粒数浓度占比情况，各条轨迹上颗粒物组分含量情况各有差异，EC 颗粒在轨迹 5 上数浓度占比最高(62.3%)，轨迹 2 上占比最低(46.7%)，在正东方向上(天津市滨海新区)EC 颗粒表征的污染源类(燃煤、工业锅和机动车等)对观测点位影响较大. 而主要气团轨迹 3、4 上，EC 类颗粒数占比也超过 50%，因此在来自正东方向的气团上燃煤源、工业源等源类对观测点位影响程度相对较大，短距离传输过程也使细颗粒经历了二次反应和老化，张伟等[45]对京津冀区域工业源大气污染排放量进行核算，表明天津滨海新区工业 SO_2、NO_x 排放量较大，因此在本研究观测期间该区域工业源排放对当地细颗粒物组成有一定影响. Na-K 类颗粒和 OC 类颗粒均呈现出在轨迹 2 方向数浓度占比最高的情况，可以判断当监测点位受东南方向气团影响时，Na-K 类颗粒及 OC 类颗粒代表的生物质燃烧源等的影响相对较高，由于轨迹 2 代表的气团主要由海风传输，当天津区域主要受该方向上气团影响时，海盐源携带的 Na-K 颗粒对监测点位影响相对较高，同时轨迹 2 方向上 EC 类颗粒及 Fe-NO_3 颗粒占比相对偏低，推测来自

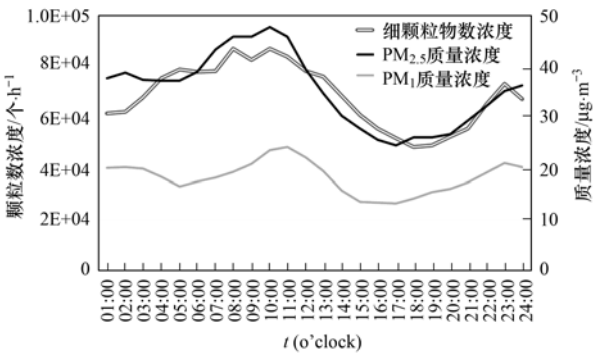

图 5 观测期间 SPAMS 观测细颗粒物数浓度及 $PM_1/PM_{2.5}$ 质量浓度日变化

Fig. 5 Hourly variations in number concentration of fine PM measured by SPAMS and mass concentrations of $PM_1/PM_{2.5}$ over a day

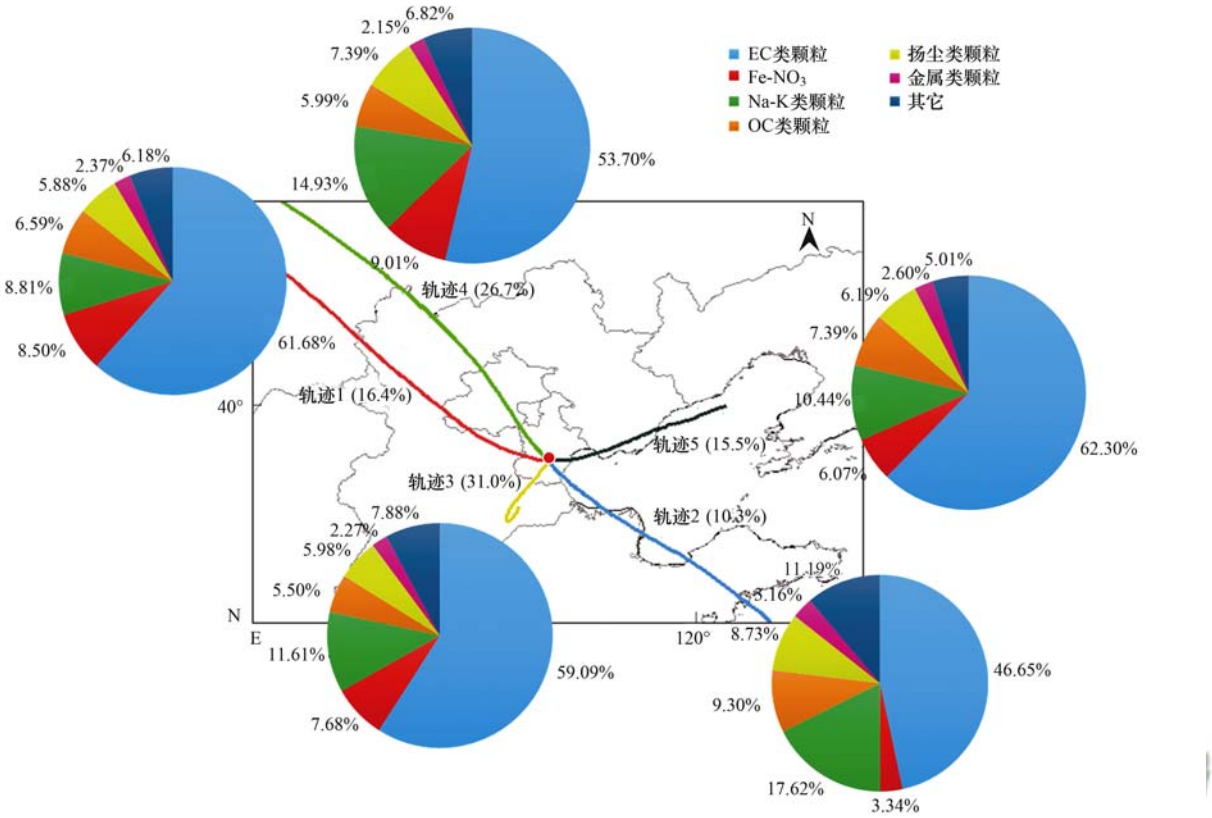

图 6　观测期间观测点位主要气团来向及各来向上细颗粒组成特征

Fig. 6　Major wind directions for the measurement spot during August 2017 and the fine particulate matter compositions from every direction

渤海方向上的气流对细颗粒有一定的清洁作用.

3　结论

(1)观测结果显示天津市 8 月 $PM_{2.5}$ 平均质量浓度为 35.3 $\mu g \cdot m^{-3}$，整体污染水平较轻，对 SPAMS 观测环境空气中的细颗粒进行 ART-2a 聚类，共获得 12 类颗粒，包含表征机动车尾气排放和燃煤源排放的 EC 颗粒，表征生物质燃烧、燃煤及海盐源的 Na-K 颗粒，代表工业源的 $Fe\text{-}NO_3$ 颗粒及 OC 颗粒、扬尘类颗粒、金属类颗粒等. 其中 $EC\text{-}NO_3$ 颗粒占总电离颗粒数的比例最高，$EC\text{-}NO_3\text{-}SO_4$ 颗粒其次.

(2)颗粒物化学组成的粒径分布特征显示，EC 颗粒随粒径增长数浓度占比降低，扬尘类颗粒和 $Fe\text{-}NO_3$ 颗粒在大粒径段分布较多，Na-K 颗粒在小粒径段和大粒径段数浓度占比较高；细颗粒物化学成分日变化特征较鲜明，3 类 EC 颗粒分别在午间及夜间有不同的变化趋势，夏季光化学反应影响了 3 类颗粒日变化差异的产生，$Fe\text{-}NO_3$ 颗粒在日间数浓度占比提升与工业生产时间段有一定联系.

(3)后向轨迹模拟各来向气团上的细颗粒组成表明，天津市夏季受西南来向气态影响时，燃煤源和机动车尾气源排放颗粒影响相对较高，而受东南方向气团影响时，生物质燃烧源类代表颗粒和海风传输的海盐颗粒占比较高.

参考文献：

[1] Yang F, Tan J, Zhao Q, *et al*. Characteristics of $PM_{2.5}$ speciation in representative megacities and across China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(11): 5207-5219.

[2] Che H Z, Zhang X Y, Li Y, *et al*. Haze trends over the capital cities of 31 provinces in China, 1981-2005[J]. Theoretical and Applied Climatology, 2009, **97**(3-4): 235-242.

[3] 李莉, 安静宇, 严茹莎. 基于细颗粒物来源追踪技术的 2013 年 12 月上海市严重污染过程中 $PM_{2.5}$ 的源贡献分析[J]. 环境科学, 2015, **36**(10): 3543-3553.
Li L, An J Y, Yan R S. Source contribution analysis of the fine particles in Shanghai during a heavy haze episode in December, 2013 based on the particulate matter source apportionment technology[J]. Environmental Science, 2015, **36**(10): 3543-3553.

[4] Chen Y J, Zhi G R, Feng Y L, *et al*. Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw - coal combustion in China[J]. Geophysical Research Letters, 2006, **33**(20): L20815.

[5] Dockery D W, Pope C A, Xu X P, *et al*. An association between air pollution and mortality in six U. S. cities[J]. New England Journal of Medicine, 1993, **329**(24): 1753-1759.

[6] Wang Q Y, Huang R J, Cao J J, *et al*. Contribution of regional

transport to the black carbon aerosol during winter haze period in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2016, **132**: 11-18.

[7] 孙娟, 束炯, 鲁小琴, 等. 上海地区气溶胶特征及 MODIS 气溶胶产品在能见度中的应用[J]. 环境污染与防治, 2007, **29**(2): 127-131.
Sun J, Shu J, Lu X Q, *et al*. Shanghai aerosol characteristics and application of MODIS aerosol product to retrieval visibility [J]. Environmental Pollution and Control, 2007, **29**(2): 127-131.

[8] 史国良, 陈刚, 田瑛泽, 等. 天津大气 $PM_{2.5}$ 中碳组分特征和来源分析[J]. 环境污染与防治, 2016, **38**(1): 1-7.
Shi G L, Chen G, Tian Y Z, *et al*. Characteristic and sources of carbon fractions in $PM_{2.5}$ in Tianjin urban area [J]. Environmental Pollution and Control, 2016, **38**(1): 1-7.

[9] 天津市环境保护局. 2016 年 12 月及全年天津市及各区环境空气质量状况通报[EB/OL]. http://www.tjhb.gov.cn/root16/mechanism/office/201701/t20170112_25373.html, 2017-01-12.

[10] 中华人民共和国环境保护部. 天津市 $PM_{2.5}$ 来源解析[EB/OL]. http://dqhj.mep.gov.cn/dqhjzl/dqklwyjx/201709/t20170915_421693.shtml, 2017-09-15.

[11] 孙韧, 张文具, 董海燕, 等. 天津市 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子化学特征及来源分析[J]. 中国环境监测, 2014, **30**(2): 145-150.
Sun R, Zhang W J, Dong H Y, *et al*. Chemical character and source analysis of water-soluble irons in PM_{10} and $PM_{2.5}$ in Tianjin city[J]. Environmental Monitoring in China, 2014, **30**(2): 145-150.

[12] 刘爱霞, 韩素芹, 姚青, 等. 2011 年秋冬季天津 $PM_{2.5}$ 组分特征及其对能见度的影响[J]. 气象与环境学报, 2013, **29**(2): 42-47.
Liu A X, Han S Q, Yao Q, *et al*. Characteristics of chemical composition of $PM_{2.5}$ and its effect on visibility in autumn and winter of 2011 in Tianjin [J]. Journal of Meteorology and Environment, 2013, **29**(2): 42-47.

[13] 吴琳, 冯银厂, 戴莉, 等. 天津市大气中 PM_{10}、$PM_{2.5}$ 及其碳组分污染特征分析[J]. 中国环境科学, 2009, **29**(11): 1134-1139.
Wu L, Feng Y C, Dai L, *et al*. Characteristics of PM_{10}, $PM_{2.5}$ and their carbonaceous species in Tianjin City [J]. China Environmental Science, 2009, **29**(11): 1134-1139.

[14] 霍静, 李彭辉, 韩斌, 等. 天津秋冬季 $PM_{2.5}$ 碳组分化学特征与来源分析[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(12): 1937-1942.
Huo J, Li P H, Han B, *et al*. Character and source analysis of carbonaceous aerosol in $PM_{2.5}$ during autumn-winter period, Tianjin[J]. China Environmental Science, 2011, **31**(12): 1937-1942.

[15] Gu J X, Bai Z P, Liu A X, *et al*. Characterization of atmospheric organic carbon and element carbon of $PM_{2.5}$ and PM_{10} at Tianjin, China[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2010, **10**(2): 167-176.

[16] Prather K A, Nordmeyer T, Salt K. Real-time characterization of individual aerosol particles using time-of-flight mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1994, **66**(9): 1403-1407.

[17] Li L, Huang Z X, Dong J G, *et al*. Real time bipolar time-of-flight mass spectrometer for analyzing single aerosol particles[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2011, **303**(2-3): 118-124.

[18] 蔡靖, 郑玫, 闫才青, 等. 单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪在细颗粒物研究中的应用和进展[J]. 分析化学, 2015, **43**(5): 765-774.
Cai J, Zheng M, Yan C Q, *et al*. Application and progress of single particle aerosol time-of-flight mass spectrometer in fine particulate matter research [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, **43**(5): 765-774.

[19] Ma L, Li M, Zhang H F, *et al*. Comparative analysis of chemical composition and sources of aerosol particles in urban Beijing during clear, hazy, and dusty days using single particle aerosol mass spectrometry [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, **112**: 1319-1329.

[20] Zhang G H, Han B X, Bi X H, *et al*. Characteristics of individual particles in the atmosphere of Guangzhou by single particle mass spectrometry [J]. Atmospheric Research, 2015, **153**: 286-295.

[21] 牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 等. 利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态[J]. 环境科学, 2013, **34**(6): 2071-2080.
Mu Y Y, Lou S R, Chen C H, *et al*. Aging and mixing state of particulate matter during aerosol pollution episode in autumn shanghai using a single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS)[J]. Environmental Science, 2013, **34**(6): 2071-2080.

[22] Chen Y, Yang F, Mi T, *et al*. Characterizing the composition and evolution of and urban particles in Chongqing (China) during summertime[J]. Atmospheric Research, 2016, **187**: 84-94.

[23] 刘慧琳, 陈志明, 毛敬英, 等. 利用 SPAMS 研究南宁市四季细颗粒物的化学成分及污染来源[J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 894-902.
Liu H L, Chen Z M, Mao J Y, *et al*. Analysis of chemical composition and pollution source of the fine particulate matter by the spams in the four seasons in Nanning[J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 894-902.

[24] 周静博, 任毅斌, 洪纲, 等. 利用 SPAMS 研究石家庄市冬季连续灰霾天气的污染特征及成因[J]. 环境科学, 2015, **36**(11): 3972-3980.
Zhou J B, Ren Y B, Hong G, *et al*. Characteristics and formation mechanism of a multi-day haze in the winter of Shijiazhuang using a single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS)[J]. Environmental Science, 2015, **36**(11): 3972-3980.

[25] 李伟芳, 白志鹏, 史建武, 等. 天津市环境空气中细粒子的污染特征与来源[J]. 环境科学研究, 2010, **23**(4): 394-400.
Li W F, Bai Z P, Shi J W, *et al*. Pollution characteristics and sources of fine particulate matter in ambient air in Tianjin City [J]. Research of Environmental Sciences, 2010, **23**(4): 394-400.

[26] 天津市统计局, 国家统计局天津调查总队. 2016 年天津统计年鉴[J]. 北京: 中国统计出版社, 2016.

[27] Roland D, Barbara S, Gl R, *et al*. Hysplit4 user's guide [EB/OL]. Maryland: National Oceanic and Atmospheric Administration Air Resources Laboratory, 2009. https://www.arl.noaa.gov/documents/reports/hysplit_user_guide.pdf.

[28] Tan J H, Zhang L M, Zhou X M, *et al*. Chemical characteristics and source apportionment of $PM_{2.5}$ in Lanzhou, China [J]. Science of the Total Environment, 2017, **601-602**: 1743-1752.

[29] Sodeman D A, Toner S M, Prather K A. Determination of single particle mass spectral signatures from light-duty vehicle emissions [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(12): 4569-4580.

[30] Zhang G H, Bi X H, Lou S R, *et al*. Source and mixing state of iron-containing particles in Shanghai by individual particle analysis[J]. Chemosphere, 2014, **95**: 9-16.

[31] Oravisjärvi K, Timonen K L, Wiikinkoski T, *et al*. Source contributions to $PM_{2.5}$ particles in the urban air of a town situated close to a steel works[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(8): 1013-1022.

[32] Flament P, Mattielli N, Aimoz L, *et al*. Iron isotopic fractionation in industrial emissions and urban aerosols [J]. Chemosphere, 2008, **73**(11): 1793-1798.

[33] 张贺伟, 成春雷, 陶明辉, 等. 华北平原灰霾天气下大气气溶胶的单颗粒分析[J]. 环境科学研究, 2017, **30**(1): 1-9.
Zhang H W, Cheng C L, Tao M H, *et al*. Analysis of single particle aerosols in the North China plain during haze periods [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, **30**(1): 1-9.

[34] Zhang J K, Luo B, Zhang J Q, *et al*. Analysis of the characteristics of single atmospheric particles in Chengdu using single particle mass spectrometry[J]. Atmospheric Environment, 2017, **157**: 91-100.

[35] Li L, Li M, Huang Z X, *et al*. Ambient particle characterization by single particle aerosol mass spectrometry in an urban area of Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2014, **94**: 323-331.

[36] Lang L, Wang Y L, Du S Y, *et al*. Characteristics of atmospheric single particles during haze periods in a typical urban area of Beijing: a case study in October, 2014[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, **40**: 145-153.

[37] Moffet R C, De Foy B, Molina L T, *et al*. Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, **8**(16): 4499-4516.

[38] Ault A P, Gaston C I, Wang Y, *et al*. Characterization of the single particle mixing state of individual ship plume events measured at the Port of Los Angeles[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(6): 1954-1961.

[39] Zhang G, Bi X, Li L, *et al*. Mixing state of individual submicron carbon-containing particles during spring and fall seasons in urban Guangzhou, China: a case study [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(9): 4723-4735.

[40] Widory D, Roy S, Le Moullec Y, *et al*. The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(7): 953-961.

[41] 冯银厂, 吴建会, 朱坦, 等. 济南市和石家庄市扬尘的化学组成[J]. 城市环境与城市生态, 2003, **16**(S1): 57-59.
Feng Y C, Wu J H, Zhu T, *et al*. Chemical composition of urban fugitive dust of Jinan and Shijiazhuang [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2003, **16**(S1): 57-59.

[42] Schmidl C, Bauer H, Dattler A, *et al*. Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(40): 9070-9079.

[43] Wang H L, Zhu B, Zhang Z F, *et al*. Mixing state of individual carbonaceous particles during a severe haze episode in January 2013, Nanjing, China[J]. Particuology, 2015, **20**: 16-23.

[44] Xu J, Li M, Shi G L, *et al*. Mass spectra features of biomass burning boiler and coal burning boiler emitted particles by single particle aerosol mass spectrometer [J]. Science of the Total Environment, 2017, **598**: 341-352.

[45] 张伟, 张杰, 汪峰, 等. 京津冀工业源大气污染排放空间集聚特征分析[J]. 城市发展研究, 2017, **24**(9): 81-87.
Zhang W, Zhang J, Wang F, *et al*. Spatial agglomeration of industrial air pollutant emission in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. Urban Development Studies, 2017, **24**(9): 81-87.

HUANJING KEXUE Vol. 39 No. 8
Environmental Science (monthly) Aug. 15, 2018

CONTENTS