孙 维,白雯宇,徐 勃,等.2023 年年末淄博市一次 $PM_{2.5}$ 重污染过程特征和成因分析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4184-4194.
Sun W, Bai W Y, Xu B, et al. Analysis of characteristics and causes of a heavy $PM_{2.5}$ pollution in Zibo City at the end of 2023 [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4184-4194.

2023 年年末淄博市一次 $PM_{2.5}$ 重污染过程特征和成因分析

孙 维[1,2],白雯宇[2*],徐 勃[3],王 健[2],刘妍慧[2],王晓丽[1**],耿春梅[2],杨 文[2] (1.天津理工大学环境科学与安全工程学院,天津 300384；2.中国环境科学研究院,北京 100012；3.山东省淄博生态环境监测中心,山东 淄博 255040)

摘要: 基于淄博超站在线监测的 $PM_{2.5}$ 中化学组分及气象数据对 2023 年 12 月 25 日至 2024 年 1 月 6 日期间的 $PM_{2.5}$ 污染过程进行了相关分析.结果表明:观测期间 $PM_{2.5}$ 的平均浓度为(133±67) μg/m^3,二次无机离子(NO_3^-、SO_4^{2-}和 NH_4^+)占比均值为 58.3%,其中 NO_3^-的浓度最高,占比为 26.9%;硫氧化率和氮氧化率均值分别为 0.46 和 0.29,均大于 0.1,表明本次污染过程中存在明显的 SO_4^{2-}和 NO_3^-的二次生成过程;NO_3^-的形成主要受 HNO_3 的限制,而高湿环境下的非均相反应是其形成的主要途径;正定矩阵因子模型确定了 $PM_{2.5}$ 的 6 个主要来源,分别是二次硝酸盐(30.2%)、二次硫酸盐(26.8%)、燃煤源(18.4%)、机动车源(15.3%)、工业源(5.3%)和扬尘源(4.0%),浓度权重分析进一步揭示了对 $PM_{2.5}$ 贡献占比较大的来源,比如二次硝酸盐等的主要贡献路径区域是本地和周边城市.

关键词: 淄博市；重污染；成因分析；二次生成；来源解析
中图分类号: X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)08-4184-11

Analysis of characteristics and causes of a heavy $PM_{2.5}$ pollution in Zibo City at the end of 2023.

SUN Wei[1,2], BAI Wen-yu[2*], XU Bo[3], WANG Jian[2], LIU Yan-hui[2], WANG Xiao-li[1**], GENG Chun-mei[2], YANG Wen[2] (1.School of Environmental Science and safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China；2.Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China；3.Zibo Eco-Environment Monitoring Center of Shandong Province, Zibo 255040, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4184~4194

Abstract：Based on the chemical components in $PM_{2.5}$ and meteorological data from the online monitoring of Zibo Super Station, relevant analyses were conducted for the $PM_{2.5}$ pollution period from December 25th, 2023 to January 6th, 2024. The results showed that during the observation period, the average concentration of $PM_{2.5}$ was (133±67) μg/m^3, and the average proportion of secondary inorganic ions (NO_3^-,SO_4^{2-} and NH_4^+) was 58.3%. Among them, the concentration of NO_3^- was the highest, accounting for 26.9%. The average values of the sulfur oxidation ratio and nitrogen oxidation ratio were 0.46 and 0.29, respectively, both greater than 0.1, indicating that there was an obvious secondary formation process of SO_4^{2-} and NO_3^- during this pollution process. The formation of NO_3^- was mainly limited by HNO_3, and the heterogeneous reaction under high-humidity conditions was the main pathway for its formation. The Positive Matrix Factorization (PMF) model identified six main sources of $PM_{2.5}$, namely secondary nitrates (30.2%), secondary sulfates (26.8%), coal burning sources (18.4%), motor vehicle sources (15.3%), industrial sources (5.3%), and dust sources (4.0%). Concentration Weighted Trajectory (CWT) analysis further revealed the main contribution path areas of sources with a relatively large contribution to $PM_{2.5}$, such as secondary nitrates, which were mainly from the local area and surrounding cities.

Key words：Zibo City；heavy pollution；cause analysis；secondary generation；source apportionment

2008 年以后中国快速的工业化与城市化进程加剧了全国雾霾污染,华北平原尤为严重[1-2].雾霾的主要组分是细颗粒物(空气动力学当量直径≤2.5 微米),其能显著降低能见度并危害居民健康[3-4].因此,2013 年起国务院实施了一系列的清洁空气行动计划,旨在实现各类空气污染物的源头减排[5-6].尽管空气质量有了明显改善,但华北平原等地区环境空气 $PM_{2.5}$ 污染仍然十分严重[2-7],比如 2019 年年底华北平原的一次 $PM_{2.5}$ 污染事件中,最高小时浓度超过 200 μg/m^3[8].因此,雾霾污染天的消除对于华北平原城市而言仍是一个难题.

山东省是我国北方 $PM_{2.5}$ 污染最严重的省份之一[9].淄博市是其中典型的工业城市代表,且该地地形较为复杂,秋冬季扩散条件较差,易发生污染.淄博市生态环境局历年工作总结报告中的数据显

收稿日期: 2025-01-15
基金项目: 中国环境科学研究院中央级公益性科研院所基本科研业务费项目(2024YSKY-57);淄博市生态环境局淄博市大气复合污染综合监测网络项目(No.SDGP370300202002000003)
* 责任作者, 工程师, bai.wenyu@craes.org.cn; ** 教授, tjutwxl@163.com

示[10-12],淄博市 2021~2023 年 $PM_{2.5}$ 年均浓度分别为 47μg/m^3、43μg/m^3 和 41μg/m^3,均超过国家年度二级标准(35μg/m^3).《空气质量持续改善行动计划》指出,到 2025 年,全国地级及以上城市重度及以上污染天数比例控制在 1%以内.淄博市 2023 年重污染天数多达 8d,同比增加 2d,达标形势严峻[13].

华北平原近年来 $PM_{2.5}$ 污染过程相关研究结果显示,该地区的雾霾成因已经发生了明显变化:北京市 $PM_{2.5}$ 中 NO_3^- 的贡献从 2012~2015 年的 15%~17%上升至 2018~2020 年的 24%~28%[14];华北平原 4 个城市(天津、唐山、保定、石家庄)$PM_{2.5}$ 中 NO_3^- 的平均贡献从 2014 年冬季的 11.1%上升到 2018 年冬季的 18.9%,而 SO_4^{2-} 占比变化趋势不显著[15];济南市 2006 年 $PM_{2.5}$ 中硫酸盐的贡献最高((36.25±16.77) μg/m^3,38.21%),而到 2016 年和 2021 年,硝酸盐成为 $PM_{2.5}$ 中贡献最高的水溶性无机离子((15.58±10.58) μg/m^3,30.06%和(19.45±14.95) μg/m^3,36.17%),说明水溶性无机离子中优势种由硫酸盐转变为硝酸盐,大气细颗粒物污染向硝酸盐型污染转化[16];此外长三角地区也有相似的观测结果,杭州市 $PM_{2.5}$ 中硫酸盐的贡献,2018 年冬季与 2013 年冬季相比下降了 40%,而硝酸盐的贡献增加了 25%[17].

淄博市 2015 年 1 月 11~25 日期间 $PM_{2.5}$ 的化学特征和形成研究结果[18]表明,$PM_{2.5}$ 中主要成分为二次无机气溶胶(SIA)和有机物(OM),占比分别为 59.4%和 33.6%,对 SIA 贡献最大的组分是 SO_4^{2-} (22.7%),其次是 NO_3^-(20.9%)和 NH_4^+(15.8%),从清洁天到重度污染天,SO_4^{2-} 从 18.6%上升到 26.1%,NO_3^- 从 15.9%上升到 19.1%,NH_4^+ 从 12%上升到 15.9%.而 2018 年 9 月 1 日至 2019 年 2 月 28 日在淄博市的观测结果[19]显示,$PM_{2.5}$ 中 SIA 的占比大小分别为 NO_3^- (26.3%)、SO_4^{2-} (17.0%)和铵盐(14.1%).NO_3^- 占比的上升和 SO_4^{2-} 占比的下降说明,淄博市同京津冀周边城市一样,$PM_{2.5}$ 污染已由硫酸盐主导变为硝酸盐主导,相关生成机制需要进一步研究探讨.淄博市 2022 年年度源解析结果也显示,二次颗粒物(49%)是当地 $PM_{2.5}$ 的最大贡献源,其次是机动车源(18%)、扬尘源(15%)、工业源(12%)和燃煤源(7%)[20].

本文于 2023 年 12 月 25 日至 2024 年 1 月 6 日期间,基于淄博市大气复合污染综合观测站对 $PM_{2.5}$ 组分、气象参数等同期观测的数据,对淄博市经历的一次长时间尺度的以 $PM_{2.5}$ 为首要污染物的大气污染过程进行分析,以期达到以下研究目的:分析 $PM_{2.5}$ 组分的浓度水平和时间分布特征;研究雾霾演变过程中关键增长物种的形成机制;阐明各源贡献的演变规律;识别各 $PM_{2.5}$ 源的潜在来源区域.这些结果可加深对冬季频繁发生的雾霾污染事件的理解,对当地制定重污染天气管控政策提供参考.

1　材料与方法

1.1　观测点位概况

观测点位于山东省淄博生态环境监测中心(36.82°N,118.05°E)院内南侧楼顶(距地面约 12m),具体地理位置如图 1 所示.站点紧邻柳泉路,周边是居住商用混合区,无明显工业污染源.

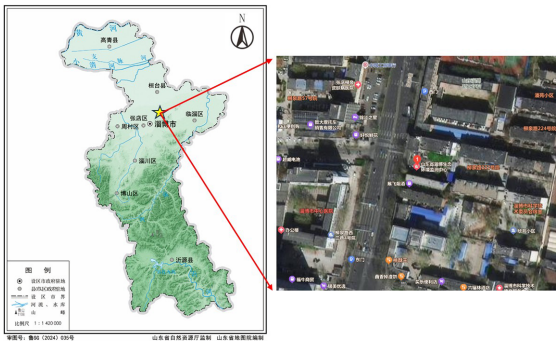


图 1　观测站点地理位置

Fig.1　The geographical location of observation site

1.2　观测设备

本研究所涉及到的在线监测设备信息见表 1 所示.

表 1　设备信息

Table 1　Equipment information

序号	设备名称	设备型号	厂家
1	氮氧化物分析仪	42i	美国赛默飞
2	二氧化硫分析仪	43i	美国赛默飞
3	一氧化碳分析仪	48i	美国赛默飞
4	臭氧分析仪	49i	美国赛默飞
5	$PM_{2.5}$ 分析仪	5014i	美国赛默飞
6	原位气体和气溶胶成分监测仪	S-611	上海阳耀
7	OC/EC 分析仪	OCEC-610	杭州朋谱
8	重金属分析仪	HMCA-3200	北京中晟泰科
9	微波辐射计	TK001	青岛天朗环境
10	气象站	WXT530	芬兰维萨拉

1.3　地表通风系数

地表通风系数指大气混合层高度乘以混合层高度内平均风速,代表边界层内大气水平扩散能力,值越小越不利于污染物扩散.计算公式如下:

$$V_E = H \cdot V_h \tag{1}$$

式中:V_E 为地表通风系数(m^2/s),H 为边界层高度(m)(本文的边界层高度数据由微波辐射计观测的气象数据换算所得),V_h 为 1000hPa 平均风速(m/s)[21].

1.4 POC、SOC 计算方法

运用计算方便的最小比值法[22]定量估算 POC 和 SOC 浓度.

$$POC = EC \times \left(\frac{OC}{EC}\right)_{min} \tag{2}$$

$$SOC = OC\text{-}EC \times \left(\frac{OC}{EC}\right)_{min} \tag{3}$$

式中:POC 为一次有机碳质量浓度,$\mu g/m^3$;SOC 为二次有机碳的质量浓度,$\mu g/m^3$;OC 和 EC 分别为有机碳和元素碳的浓度,$\mu g/m^3$;$(OC/EC)_{min}$ 表示监测期间最小值.

1.5 NOR、SOR 计算方法

硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR)分别反映了气态污染物 SO_2、NO_2 向 SO_4^{2-}、NO_3^-的二次转化程度[23-24].研究表明,氮、硫转化率小于 0.1 时,硫酸盐和硝酸盐以一次排放为主;当其大于 0.1 时,硫酸盐和硝酸盐的产生以二次生成为主.SOR 和 NOR 的计算公式如下:

$$SOR = \frac{nSO_4^{2-}}{nSO_4^{2-} + nSO_2} \tag{4}$$

$$NOR = \frac{nNO_3^-}{nNO_3^- + nNO_2} \tag{5}$$

1.6 PMF 模型

美国环境保护署(U.S.EPA)开发的正定矩阵因子分解(PMF)模型已被广泛应用于解析环境空气中 $PM_{2.5}$ 的来源贡献[25-26].该模型是基于受体点的大量观测数据来估算污染源的组成和对环境浓度的贡献.基本原理就是利用权重计算出颗粒物中各化学组分的误差,然后通过最小二乘法确定其主要的污染源及其贡献率:假设 X 为 $n\times m$,矩阵,n 为样品数,m 为化学成分数目,将矩阵 X 分解为矩阵 G 和矩阵 F:其中 G 为 $n\times p$ 的颗粒物排放源源贡献矩阵,F 为 $p\times m$ 的污染物源成分谱矩阵,p 为主要污染源的数目,E 表示样本的观测值与模拟值之间的残差矩阵[27].其基本公式为:

$$X = G \times F + E \tag{6}$$

为得到目标函数 Q 的最小解,PMF 模型利用多迭代运算机制使样品的浓度矩阵分解,最终得到优化的矩阵 G 和 F[28],计算过程如下所示:

$$Q = \sum_{i=1}^{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}}\right)^2 \tag{7}$$

式中:e_{ij} 为观测值与模拟值的残差;u_{ij} 为不确定性,模型输入组分浓度的不确定度计算方法如下,若样品浓度小于或等于检测方法的最低检出限(MDL)时,根据下式计算:

$$Unc = \frac{5}{6} \times MDL \tag{8}$$

若样品的浓度大于检测方法的最低检出限(MDL)时,根据下式计算[29]:

$$Unc = \sqrt{\left(Error\ Fraction \times Concentration\right)^2 + \left(0.5 \times MDL\right)^2} \tag{9}$$

在 PMF 模型中输入水溶性离子、碳组分和微量元素,根据物种的信噪比、缺失值百分比和低于检测限的百分比,将物种分为“强”、“弱”和“差”.本研究将 312 个样本和 31 个物种的数据集(2023 年 12 月 25 日至 2024 年 1 月 2 日)输入 PMF 模型进行源解析.为了找到最优因子数,采用 PMF 模型对 5-7 个因子进行了检验.通过检查该模型的性能,包括缩放残差的分布和因子的可解释性,选择最适合数据的模型.

1.7 后向轨迹模型

基于文献[30]开发的 MeteoInfo 软件中的 TrajStat 工具对淄博市进行后向轨迹、聚类分析和浓度权重分析.受体点位置为山东省淄博生态环境监测中心(36.82°N,118.05°E),模拟计算 2023 年 12 月 25 日至 2024 年 1 月 2 日期间典型时刻(0、4、8、12、16 和 20 时)(UTC)72h 后向轨迹.考虑到 500m 高度的风场能准确反应边界层的平均流场特征,故模拟高度选为 500m[31].

轨迹聚类分析法依据气团轨迹数据的空间相似性和亲疏程度,将到达研究点的气团轨迹划分为不同的类别,可以判断不同时间段主导气流的方向和污染物的潜在源.轨迹聚类分析是在 TrajStat 上进行的[32].本文采用欧拉距离算法对后向轨迹进行聚类.

浓度权重分析法(CWT)可进行浓度加权轨迹分析.地理场被划分为网格单元,每个网格单元覆盖0.5°×0.5°的面积.CWT 定义为:

$$C_{ij}=\frac{\sum_{l=1}^{M}C_l*\tau_{ijl}}{\sum_{l=1}^{M}\tau_{ijl}}*W\left(n_{ij}\right) \tag{10}$$

$$W\left(n_{ij}\right)=\begin{cases}1.00, 3n_{ave}<n_{ij}\\0.70, 1.5n_{ave}<n_{ij}<3n_{ave}\\0.42, n_{ave}<n_{ij}<1.5n_{ave}\\0.05, n_{ij}<n_{ave}\end{cases} \tag{11}$$

式中:C_{ij} 表示 ij 单元格内后向轨迹 l 的平均权重浓度;C_l 表示轨迹 l 通过 ij 单元格的 $PM_{2.5}$ 浓度;τ_{ijl} 表示轨迹 L_{ij} 单元格中停留的时间.当 n_{ij} 小于每个网格平均轨迹端点数的三倍时,应将加权函数 $W(n_{ij})$乘入 CWT 值,以减小单元格内的不确定性[33].

本研究在源解析结果的基础上,通过将 PMF 源贡献与相关的后向轨迹相结合,考察了远距离输送和附近源的贡献影响.

2　结果与讨论

2.1　$PM_{2.5}$ 与化学组分污染特征

图 2 为观测期间 $PM_{2.5}$ 及其化学组分以及气象参数的时间序列.观测期间,$PM_{2.5}$ 的平均浓度为(133±67) μg/m^3,日均浓度范围为 64~261μg/m^3.参照国家环境空气质量标准和本研究中 $PM_{2.5}$ 日均浓度范围,将整个观测期间的污染程度分为 3 类:当 35μg/m^3<$PM_{2.5}$≤75μg/m^3 时,定义为良;当 75μg/m^3<$PM_{2.5}$≤115μg/m^3 时,定义为轻度污染;当 $PM_{2.5}$>115μg/m^3 时,定义为中度及以上污染.基于上述的分类,如图 2(a)所示,在本研究观测期间,良、轻度污染和中度及以上污染等级的天数占比分别为 30.8%、15.4%、53.8%,其中中度及以上污染天下 $PM_{2.5}$ 平均浓度为(184±49) μg/m^3,是良的 2.9 倍((64±6) μg/m^3).

此外,在中度及以上污染天中,风速和边界层高度在 3 个污染等级中处于较低水平,均值分别为 0.7m/s 和 413m.从良到轻度污染天,通风系数也显著下降,均值下降了 52.0%,反映了污染期间十分不利的扩散条件.

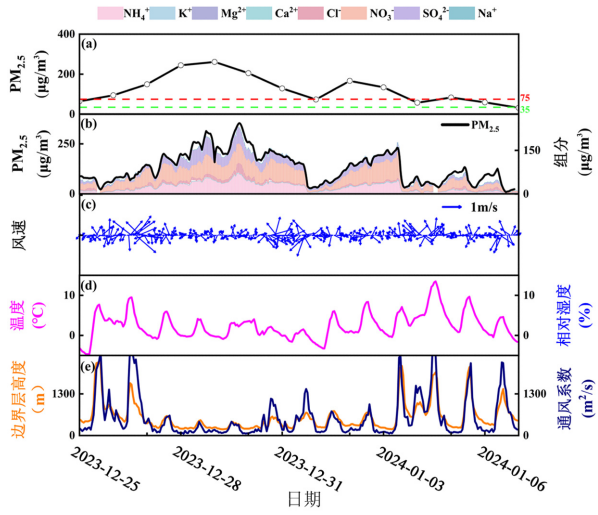


图 2　观测期间(a)$PM_{2.5}$ 质量浓度、(b)$PM_{2.5}$ 质量浓度与水溶性离子浓度、(c)风速与风向、(d)温湿度和(e)边界层高度与通风系数的时间序列

Fig.2　Time series of (a) the mass concentration of $PM_{2.5}$, (b) the concentration of $PM_{2.5}$ and the water−soluble ions, (c) the wind speed and direction, (d) the temperature and humidity, and (e) the boundary layer height and ventilation coefficient during the observation period

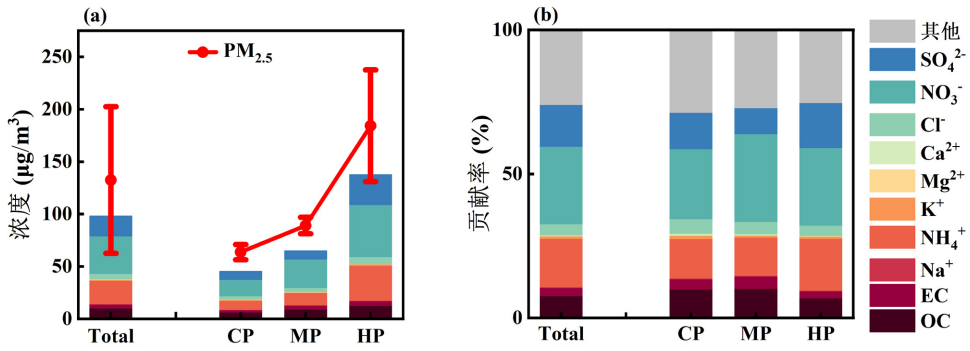


图 3　(a)不同 $PM_{2.5}$ 及其化学组分的质量浓度和(b)各化学组分对 $PM_{2.5}$ 的贡献

Fig.3　(a)Mass concentrations of different $PM_{2.5}$ and its chemical components, and (b)the contributions of each chemical component to $PM_{2.5}$

从图 2(b)可以看出,$PM_{2.5}$ 中化学组分与 $PM_{2.5}$ 的浓度呈现相似的变化趋势.结合图 3 来看,二次无机离子(NO_3^-、SO_4^{2-}、NH_4^+,简称 SNA)是观测期间 $PM_{2.5}$ 的主要成分,占比均值为 58.3%,其中 NO_3^-浓度((35.6±17.2) μg/m^3)最高,占比为 26.9%;NH_4^+((22.3±14.0)μg/m^3)、SO_4^{2-}((19.2±13.8)μg/m^3)和 OC((10.2±3.6) μg/m^3)浓度在 $PM_{2.5}$ 中的占比依次为 16.9%、14.5%和 7.7%;Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}和 Cl^-等水溶性离子浓度较低,总和为 5.3%;EC 仅占 $PM_{2.5}$ 的 2.8%.此外,尽管 OC 浓度从良到中度及以上污染天显著增加(由 6.3μg/m^3 增至 12.7μg/m^3),但其对 $PM_{2.5}$ 的贡献占比显著降低(由 9.9%降至 6.9%),这意味着污染日 OC 的积累程度比 $PM_{2.5}$ 的其他组分弱.

根据式(2)和式(3)估算结果表明,从良到中度及以上污染天,POC 和 SOC 在 $PM_{2.5}$ 中的比例均呈下降趋势(POC:5.8%下降到 4.0%,SOC:4.0%下降到 2.9%).其中 SOC 比例下降的原因可能与有机物的老化过程减弱有关.

2.2 二次转化

为了更好地研究二次转化对本次污染过程的影响,进一步探讨了 SNA、SOC 对 $PM_{2.5}$ 贡献的演变规律(图 4).结合图 3 结果可以看出,随着 $PM_{2.5}$ 浓度的升高,NO_3^-的贡献占比上升幅度在 MP 阶段最为明显,SO_4^{2-}和 NH_4^+上升幅度是在 HP 阶段最为明显,表明 NO_3^-和 SO_4^{2-}的形成在 $PM_{2.5}$ 污染中起关键作用.

在本研究中,根据式(4)和式(5)计算得出,SOR 和 NOR 的值分别为 0.46 ± 0.19 和 0.29 ± 0.09,均大于 0.1,表明淄博市本次污染过程中 SO_2 和 NO_2 的二次转化均较为强烈.此外,SOR 和 NOR 随 $PM_{2.5}$ 浓度的升高呈现较为相似的演化形式(图 4(b)):在 $PM_{2.5}$ 浓度低于 100μg/m^3 时,SOR 和 NOR 随 $PM_{2.5}$ 浓度的增加而缓慢增加;在 100μg/m^3<$PM_{2.5}$<150μg/m^3 下时,SOR 和 NOR 随 $PM_{2.5}$ 浓度的增加而迅速增加;$PM_{2.5}$ 大于 150μg/m^3 时,与 SOR 呈上升态势不同, NOR 上升趋势不明显,且后期波动较大.SOR 和NOR 的演变规律再次证实了 NO_3^-和 SO_4^{2-}的形成对雾霾持续污染的重要性.此外,由于本次观测不包含二次有机气溶胶成分及其复杂的气态前体物,故使用 SOC/OC 来表征污染过程中二次有机气溶胶(SOA)的贡献变化[23].从图 4(b)可以看出,随着 $PM_{2.5}$ 浓度的增加,SOC/OC 的演化趋势则与 SOR 和 NOR 不同,没有明显上升趋势,而是在 0.4 上下波动,说明雾霾形成过程中 SOA 不是导致 $PM_{2.5}$ 浓度上升的主因.

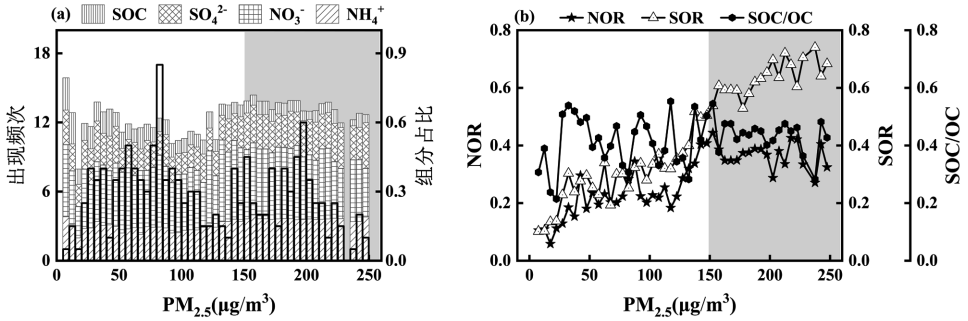


图 4 各 $PM_{2.5}$ 浓度下(a)二次组分和(b)氧化速率演变规律

Fig.4 Under different $PM_{2.5}$ concentration the evolution law of (a) secondary components and (b) oxidation rate

2.3 硝酸盐形成机制

综上,考虑到 NO_3^-在雾霾演变过程中的重要性,有必要了解其化学生成机制.对于硝酸盐,均相反应和非均相反应都是其重要的生成机制[34].硝酸铵(NH_4NO_3)已被证明是硝酸盐的主要形式,它是由周围大气中的 NH_3 或 NH_4^+中和气态或液态 HNO_3 产生的[35].因此,为了阐明硝酸盐的形成原因,本研究从两个因素进行讨论:(1)大气氨与(2)相对湿度和臭氧的影响.

2.3.1 大气氨的影响

气态 NH_3 优先与大气中的 H_2SO_4 反应生成 NH_4HSO_4,再反应生成$(NH_4)_2SO_4$,随后,当有剩余 NH_3 时,与 HNO_3 反应生成 NH_4NO_3[36].如图 5(a)所示,在整个观测期间,NH_4^+与 SO_4^{2-}的摩尔比始终大于 2,说明在 H_2SO_4 完全中和后,有过量的 NH_4^+与 HNO_3 反应.而 NO_3^-几乎可以被过量的 NH_4^+完全抵消($[NH_4^+]_{过量}=[NH_4^+]-2\times[SO_4^{2-}]$,单位:mol)(图 5(b)),这意味着淄博市冬季大气环境处

于富氨状态,有利于气态 HNO_3 ($NH_3(g)+HNO_3(g)\leftrightharpoons NH_4NO_3(p)$)分解为颗粒态[37].也就是说,颗粒态硝酸盐的形成不受 NH_3 的限制,而是受到该区域 HNO_3 形成的限制.

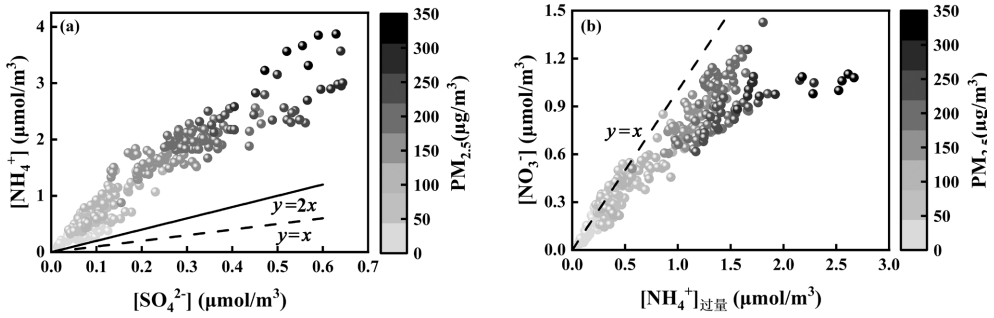


图 5　NH_4^+、SO_4^{2-}、NO_3^-的摩尔浓度比较

Fig.5　Comparison of molar concentrations of NH_4^+, $SO_4^{2-}$and NO_3^-

气粒分配系数可以描述为颗粒态的摩尔浓度除以总摩尔浓度(气态+颗粒态),或者 $\varepsilon(NO_3^-)=[NO_3^-]/([HNO_3]+[NO_3^-])$[38].本次污染过程中半挥发性物种的平均分配比率如下(图 6):$\varepsilon(NO_3^-)=0.98\pm0.01$,$\varepsilon(NH_4^+)=0.51\pm0.15$,$\varepsilon(Cl^-)=0.94\pm0.05$.这反映了 HNO_3–NO_3^-和 HCl–Cl^-以颗粒相为主,NH_3–NH_4^+以气相为主.冬季 NO_3^-的高颗粒相分配与观测期间高 NH_3 浓度((18±9)μg/m^3)和低温((2±3)℃)有关.

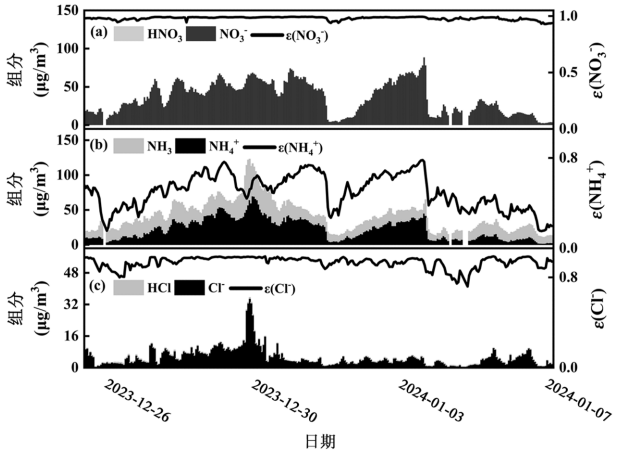


图 6　半挥发性物种的气态和颗粒态浓度时间序列及其分配率

Fig.6　Time series of gaseous and particulate concentrations of semi-volatile species and their partition ratios

2.3.2　均相和非均相反应机制的贡献　如 2.3.1 节所述,本次污染过程中硝酸盐的形成受到了 HNO_3 的限制.因此,为了阐明均相和非均相反应机制对 HNO_3 形成的贡献大小,研究了 O_3 和相对湿度对 NOR 的影响(图 7).从图 7(a)观察到相对湿度较低情况下 O_3 与 NOR 的同步增加趋势,特别是当相对湿度低于 50%时(r =0.55,P<0.01)(图 7(b)),表明气相氧化过程(如白天的 NO_2+OH 或夜间的 NO_3+碳氢化合物)是低相对湿度条件下硝酸盐形成的主要途径[39].同样,当 O_3 低于 80μg/m^3 时,观察到 NOR 随相对湿度的增加而增加(图 7(c)、(d)).然而,在整个观测期间,受高相对湿度影响的样品多于受高 O_3 浓度影响的样品(图 7(b)和(d)),这突出了非均相过程对本次污染过程中硝酸盐形成的重要性,这与已有研究有所不同.陈巧等[40]对淄博 2021 年元宵节期间 $PM_{2.5}$ 污染形成机制的分析结果表明均相反应是 NO_3^-的主要生成机制;Li 等[19]在 2018 年 9 月~2019 年 2 月期间基于观测数据的分析结果也是强调了均相反应对 NO_3^-生成的重要性.因此在未来的研究中会基于长时间的观测数据利用盒子模型等工具对当地 NO_3^-生成机制进行定量化分析.

2.3.3　白天和夜间非均相反应的比较　为了进一步了解昼夜非均相反应的相对重要性,分别探讨了白天和夜间 NOR 与相对湿度的关系(图 8(a))以及硝酸盐浓度和占比的昼夜变化(图 9).可以看出,在中低相对湿度条件下(不高于 70%),白天 NOR 随相对湿度升高而升高,在大于 70%时则呈现下降趋势.NOR 在白天的变化趋势可以用不同相对湿度条件下硝酸盐主导生成机制的不同来解释:当相对湿度较低时,气相反应主导硝酸盐生成,因此,午后随着太阳辐射的增强,硝酸盐浓度和占比在下午 13:00 和 14:00 达到峰值;然而,随着相对湿度的增加(通常伴随着多云的气象条件和大气氧化能力的降低),均相反应受到抑制,因此非均相反应成为白天硝酸盐生成的潜

在途径[39].相反,夜间 NOR 随相对湿度的升高而升高,且硝酸盐浓度及占比在夜间 20 时至次日凌晨 0 时随时间推移逐渐升高,表明非均相反应是夜间硝酸盐生成的主要因素.

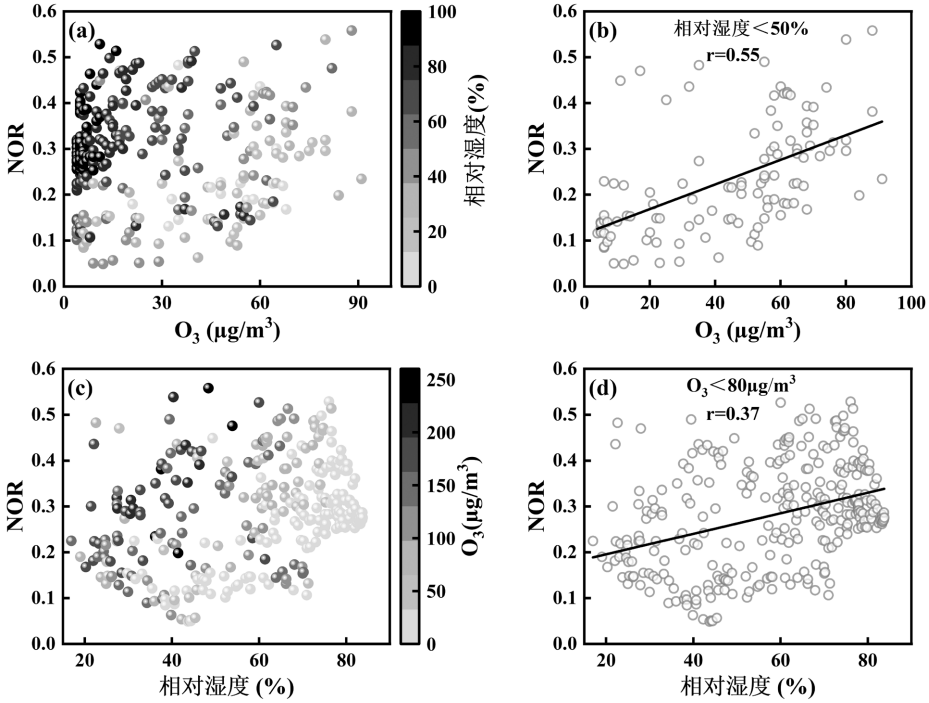


图 7 观测期间 NOR 与 O_3 和相对湿度的散点图

Fig.7 Scatter plot of NOR versus O_3 and relative humidity during the observation period

为了更好地探讨相对湿度对非均相反应的影响,本研究将观测期间分为低相对湿度(RH<50%)、中等相对湿度(50%≤RH<70%)和高相对湿度(RH≥70%)3 类,如图 8(b)所示.在夜间 19 点~次日早晨 7 点时段,高相对湿度条件下的 NOR 值都高于低相对湿度条件下的 NOR 值,说明非均相反应对该时段硝酸盐形成的重要性.相反,在中等相对湿度条件下,下午 1 点到 4 点的 NOR 值有所增加,这可能是由于该时段太阳辐射和大气氧化能力的增强,导致均相反应增强.

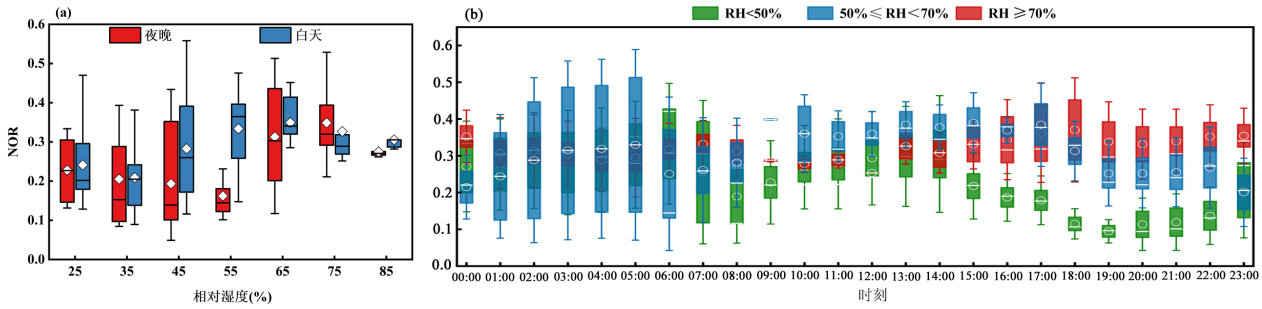


图 8 NOR 与相对湿度的关系

Fig.8 Relationship between NOR and relative humidity

2.4 $PM_{2.5}$ 源解析

2.4.1 来源识别 本研究通过 EPA PMF 5.0 模型确定了 $PM_{2.5}$ 的 6 个合理来源,大多数物种的模型结果都得到了很好的解释,重建的 $PM_{2.5}$ 浓度与实测值非常吻合(R^2=0.92).如图 9 所示,根据颗粒物主要源的标识组分,贡献因子包括扬尘源、二次硝酸盐、工业源、机动车源、燃煤源和二次硫酸盐.因子识别过程如下:

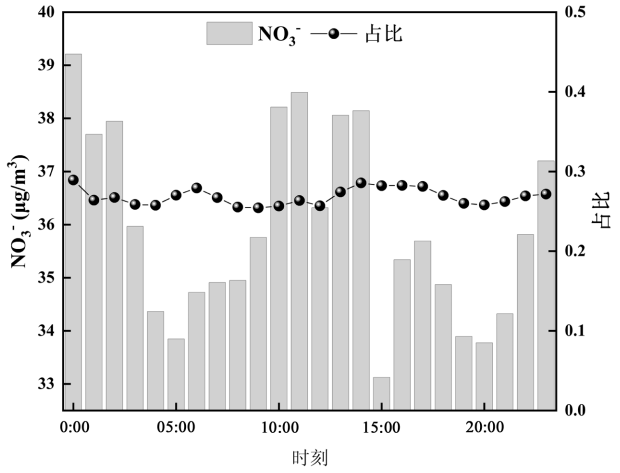


图 9　硝酸盐日变化

Fig.9　The diurnal variation of nitrate

由于因子 1 具有较高的 Ca 元素(78.2%)和 Si 元素(76.2%).地壳元素(Ca、Fe、Si 和 Mn)被广泛用作矿物粉尘的示踪剂,包括土壤扬尘、建筑扬尘、道路扬尘和沙尘[41].因此,该因子被确定为扬尘源.因子 2 具有较高的 NO_3^-(51.1%)和 NH_4^+(40.5%),符合二次硝酸盐的特征[42].因此,该因子被确定为二次硝酸盐.因子 3 具有较高的 Mg^{2+}(62.5%)、Ca^{2+}(61.5%)、Cr(38.8%)、V(38.0%)和 Ti(37.5%),这可归因于工艺过程.Mg^{2+}和 Ca^{2+}与监测工业过程中的废水有关;Cr 在不锈钢生产排放的颗粒物中含量丰富;钒在工业过程中用以合金以改善钢的性能;钛具有轻型高强度的特点,用以电力设备和医疗等民用工业领域[43].因此,该因子被确定为工业源.因子 4 具有较高的 Zn(65.6%)和 EC(17.0%),将其确定为机动车源.EC 与尾气排放有关,主要来自汽油或柴油燃料的不完全燃烧,而 Zn 与机动车非尾气源有关,如刹车和轮胎磨损碎片[44].因子 5 具有较高的 EC(50.9%)、OC(41.4%)和 Cl (40.8%),这些元素被广泛认为是煤燃烧的示踪剂.因此,该因子被确定为燃煤源.因子 6 具有较高的 SO_4^{2-}(50.6%),并且 NH_4^+(23.8%)也有一定的占比,符合二次硫酸盐的特征[42].因此,该因子被确定为二次硫酸盐.

如图 10(a)所示,二次颗粒物(二次硝酸盐(30.2%)和二次硫酸盐(26.8%),57.0%)是淄博市 $PM_{2.5}$ 的主要来源,其次是燃煤源(18.4%)、机动车源(15.3%)、工业源(5.3%)和扬尘源(4.0%).此结论与 zhao 等[45] 2016 年供暖季的研究结果基本一致,但该研究中道路扬尘源的贡献相对较高(>12%),这应该与近年来淄博市政府执行严格的道路扬尘管控政策有关.通过源解析结果可以看出,淄博市二次源对 $PM_{2.5}$ 贡献最高,且从良到污染天,二次硝酸盐的贡献占比从 11.3%上升到 36.9%,是贡献上升明显的来源,说明该地二次转化程度较高;燃煤源和移动源分别排名第二和第三,反映出该地能源结构偏煤,产业结构偏重,机动车排放较高.因此,该地需对高耗煤企业的污染物排放限值予以严格把控,尽量淘汰落后产能,且持续进行燃煤锅炉烟气的监测工作.与此同时,针对移动源所产生的影响,淄博市可以在污染天对机动车施行单双号限行举措,并且展开对重型载货车辆尾气的检测工作.

为了更好地理解雾霾污染的形成机制,本研究还分析了 $PM_{2.5}$ 从低浓度到高浓度的源贡献演化规律.从图 10(b)可以看出,随着 $PM_{2.5}$ 的增加,二次硝酸盐贡献占比呈现先上升后下降的趋势,二次硫酸盐则呈现先上升后下降的趋势,这与 NOR 和 SOR 的变化趋势规律也较为一致,表明二次源对污染天的贡献显著.

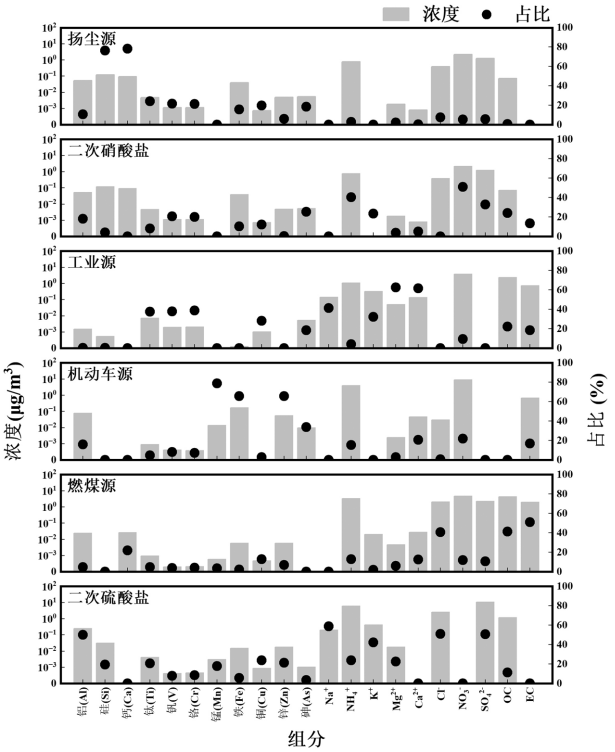


图 10　$PM_{2.5}$ 源谱特征

Fig.10　source profiles of $PM_{2.5}$

2.4.2　潜在源区域分析　本文通过 CWT 分析确定了不同来源的潜在污染区域.从 WCWT 分析结果来看(图 12),扬尘源和工业源的高值主要集中在山东

省中部与西南部,表明扬尘源和工业源在本地贡献较大,应加强本地各类扬尘和工业排放的管理.二次硝酸盐的高值主要以本省为主,因此应加强本省尤其是本地的前体物减排措施.机动车源的高值在山东省的中部、辽宁省的西南部以及其间的渤海地区,这可能与节假日期间车流量较大有关.燃煤源的高值主要在本地,这可能与观测期间该地大部分时段都处于低温高湿的气象条件有关.二次硫酸盐的高值主要在本地以及辽宁省中部.

综上所述,各源类高值主要集中在山东省中部地区,说明本次污染过程以本地生成为主,是一次区域性的污染过程.

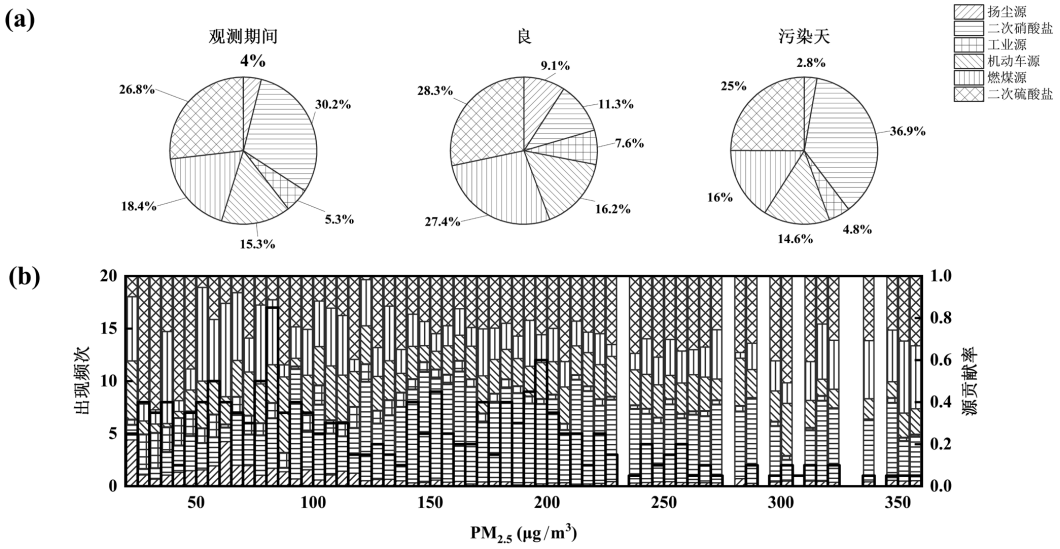


图 11 不同污染水平下 $PM_{2.5}$ 的源贡献及源贡献随 $PM_{2.5}$ 增加的演化规律

Fig.11 Source contributions to $PM_{2.5}$ under different pollution levels, and evolution pattern of source contributions as $PM_{2.5}$ increases

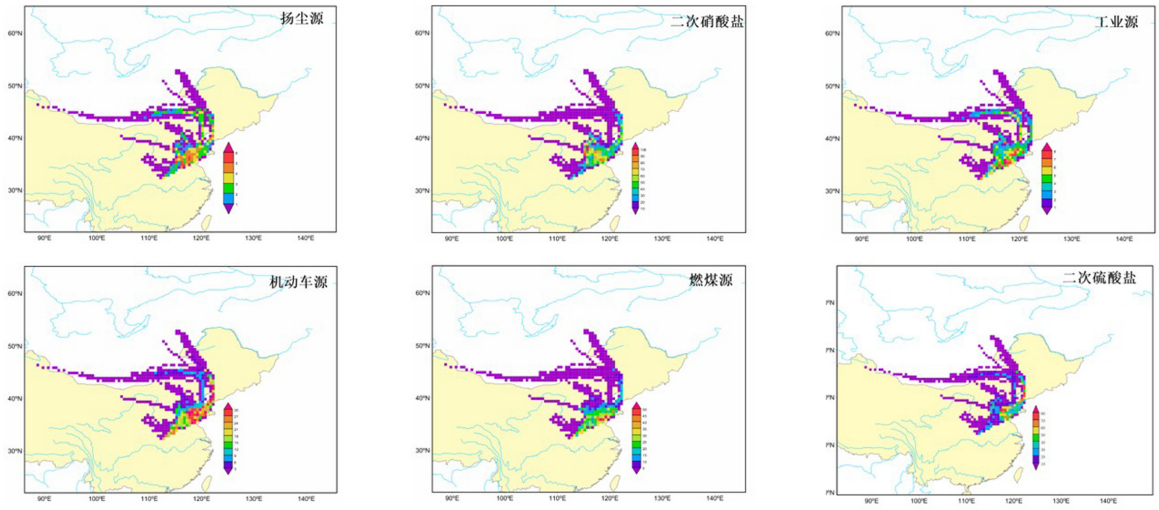


图 12 $PM_{2.5}$ 各源类的潜在污染区域

Fig.12 potential pollution areas of $PM_{2.5}$ sources

3 结论

3.1 观测期间 $PM_{2.5}$ 平均浓度为(133±67) μg/m^3,其中 NO_3^-含量最高,其次是 NH_4^+、SO_4^{2-}和 OC,从二次生成特征来看,NO_3^-和 NOR 值的百分比均随 $PM_{2.5}$ 的增加而增加,凸显了 NO_3^-生成在冬季雾霾污染中的重要作用.

3.2 冬季淄博市大气环境属于富氨状态,NO_3^-的生成受 HNO_3 的限制,而高湿环境下的非均相反应过程是 NO_3^-的主要生成途径.

3.3 PMF 源解析结果表明淄博市本次污染过程的来源贡献中二次硝酸盐贡献最大(30.2%),其次为二

次硫酸盐(26.8%)、燃煤源(18.4%)和机动车源(15.3%),工业源(5.3%)和扬尘源(4.0%)贡献相对较小.

3.4　WCWT分析结果表明,贡献较大的二次硝酸盐和二次硫酸盐等主要贡献区域是本地和周边城市.因此为减少重污染天气的发生,淄博市需要对本地气态前体物的排放进行严格的管控.

参考文献：

[1] Lina G, Lijuan C, Yong Z, et al. Re-evaluating the distribution and variation characteristics of haze in China using different distinguishing methods during recent years [J]. Science of the Total Environment, 2020,732:138905.

[2] Miao Y, Liu S, Guo J, et al. Unraveling the relationships between boundary layer height and $PM_{2.5}$ pollution in China based on four-year radiosonde measurements [J]. Environmental Pollution, 2018,243: 1186-1195.

[3] Pui D Y H, Chen S C, Zuo Z. $PM_{2.5}$in China: Measurements, sources, visibility and health effects, and mitigation [J]. Particuology, 2014, 13(1):1-26.

[4] Li Q, Zhang H, Jin X, et al. Mechanism of haze pollution in summer and its difference with winter in the North China Plain [J]. Science of the Total Environment, 2022,806:150625.

[5] Aydin G. Recycling of abrasives in abrasive water jet cutting with different types of granite [J]. Arabian Journal of Geosciences, 2014, 7(10):4425-4435.

[6] Feng Y, Chen D, Zhao X. Impact of aerosols on terrestrial gross primary productivity in North China using an improved boreal ecosystem productivity simulator with satellite-based aerosol optical depth [J]. GIScience & Remote Sensing, 2019,57(2):258-270.

[7] Song C, Wu L, Xie Y, et al. Air pollution in China: Status and spatiotemporal variations [J]. Environmental Pollution, 2017,227:334-347.

[8] Li Q, Zhang H, Cai X, et al. The impacts of the atmospheric boundary layer on regional haze in North China [J]. npj Climate and Atmospheric Science, 2021,4(1):9.

[9] Fu S, Xie C, Zhuang P, et al. Study of persistent foggy-hazy composite pollution in winter over Huainan through ground-based and satellite measurements [J]. Atmosphere, 2019,10(11):656.

[10] 淄博市环境生态局.淄博市生态环境局 2021 年工作总结和 2022 年工作计划 [EB/OL]. https://epb.zibo.gov.cn/gongkai /channel_c_5f9fa491ab327f36e4c13066_n_1605682616.39/doc_624283b6dadff59aeac09b5f.html2022-01-06/2025-01-06.
Zibo Municipal Bureau of Environmental Ecolog. 2021work summary and 2022work plan of Zibo municipal bureau of ecology and environment. [EB/OL]. https://epb.zibo.gov.cn/gongkai /channel_c_5f9fa491ab327f36e4c13066_n_1605682616.39/doc_624283b6dadff59aeac09b5f.html2022-01-06/2025-01-06.

[11] 淄博市环境生态局.淄博市生态环境局 2022 年工作总结和 2023 年工作计划 [EB/OL]. https://epb.zibo.gov.cn/gongkai/ channel_c_5f9fa491ab327f36e4c13066_n_1605682616.39/doc_6513895bc6fbb945ff0b9a54.html2023-01-14/2025-01-06.
Zibo Municipal Bureau of Environmental Ecolog. 2022work summary and 2023work plan of Zibo municipal bureau of ecology and environment. [EB/OL]. https://epb.zibo.gov.cn/gongkai/ channel_c_5f9fa491ab327f36e4c13066_n_1605682616.39/doc_6513895bc6fbb945ff0b9a54.html2023-01-14/2025-01-06.

[12] 淄博市环境生态局.淄博市生态环境局 2023 年工作总结和 2024 年工作计划 [EB/OL]. https://epb.zibo.gov.cn/gongkai/ channel_c_5f9fa491ab327f36e4c13066_n_1605682616.39/doc_65e81126141678b38855dbf8.html2024-01-05/2025-01-06.
Zibo Municipal Bureau of Environmental Ecolog. 2023work summary and 2024work plan of Zibo municipal bureau of ecology and environment. [EB/OL]. https://epb.zibo.gov.cn/gongkai/ channel_c_5f9fa491ab327f36e4c13066_n_1605682616.39/doc_65e81126141678b38855dbf8.html2024-01-05/2025-01-06.

[13] 淄博市环境生态局.2023 年全市环境统计年度报告 [EB/OL]. https://epb.zibo.gov.cn/gongkai/channel_61c03ee0770bd4a 19987b606/doc_667e519eae2a72e089b5264d.html2024-05-01/2025-01-06.
Zibo Municipal Bureau of Environmental Ecolog. 2023annual report on municipal environmental statistics. [EB/OL]. https://epb.zibo.gov.cn/gongkai/channel_61c03ee0770bd4a19987b606/doc_667e519eae2a72e089b5264d.html2024-05-01/2025-01-06.

[14] Zhou W, Xu W, Wang Q, et al. Machine learning elucidates the impact of short-term emission changes on air pollution in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2022,283:119192.

[15] Li X, Bei N, Hu B, et al. Mitigating NO_x emissions does not help alleviate wintertime particulate pollution in Beijing-Tianjin-Hebei, China [J]. Environmental Pollution, 2021,279:116931.

[16] 秦佳茜.山东省典型城市 $PM_{2.5}$ 污染特征变迁及政策对其影响 [D]. 济南:山东大学环境研究院, 2023.
Qin J Q. The changes in $PM_{2.5}$ pollution characteristics in typical cities of Shandong Province and the impact of policies on them [D]. Jinan: Environmental Research Institute of Shandong University, 2023.

[17] Niu Y, Li X, Qi B, et al. Variation in the concentrations of atmospheric $PM_{2.5}$and its main chemical components in an eastern China city (Hangzhou) since the release of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in 2013 [J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2021,15(2):321-337.

[18] Li H, Ma Y, Duan F, et al. Typical winter haze pollution in Zibo, an industrial city in China: Characteristics, secondary formation, and regional contribution [J]. Environmental Pollution, 2017,229:339-349.

[19] Li H, Ma Y, Duan F, et al. Characterization of haze pollution in Zibo, China: Temporal series, secondary species formation, and PM_x distribution [J]. Chemosphere, 2022,286:131807.

[20] Zhao R, Wang J, Gao Z, et al. Key drivers and source mechanisms of oxidative potential in fine particles from an industrial city of North China Plain [J]. Science of the Total Environment, 2025,959:178171.

[21] 陈　璇,王晓玲,陈赛男,等.不同天气型下武汉城市圈 $PM_{2.5}$ 污染及大气层结特征分析 [J]. 环境科学学报, 2022,42(8):52-63.
Chen X, Wang X L, Chen S N, et al. Analysis of $PM_{2.5}$pollution and atmospheric stratification characteristics in wuhan metropolitan area under different weather types [J]. Journal of Environmental Science,

2022,42(8):52−63.

[22] 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.

[23] Wang H, Tian M, Chen Y, et al. Seasonal characteristics, formation mechanisms and source origins of $PM_{2.5}$ in two megacities in Sichuan Basin, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018,18(2):865−881.

[24] Tian M, Wang H, Chen Y, et al. Highly time−resolved characterization of water−soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ in a humid and acidic mega city in Sichuan Basin, China [J]. Science of the Total Environment, 2017,580:224−234.

[25] Kong L, Tan Q, Feng M, et al. Investigating the characteristics and source analyses of $PM_{2.5}$ seasonal variations in Chengdu, Southwest China [J]. Chemosphere, 2020,266:128990.

[26] Liu Y, Zheng M, Yu M, et al. High−time−resolution source apportionment of $PM_{2.5}$ in Beijing with multiple models [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019,19(9):6595−6609.

[27] Paatero P, Tapper U. Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1993,18(2):183−194.

[28] 林楚雄,姚沛廷,彭 杏,等.深圳市城区冬季大气 $PM_{2.5}$ 在线来源解析 [J]. 中国环境科学, 2023,43(2):506−513.
Lin C X, Yao P T, Peng X, et al. Online source analysis of winter atmospheric $PM_{2.5}$ in urban areas of Shenzhen City [J]. China Environmental Science, 2023,43(2):506−513.

[29] 滑彤昕,刘 蕾,温 维,等.基于多模式的北京 $PM_{2.5}$ 组分特征及氧化潜势分析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(1):37−47.
Hua P X, Liu L, Wen W, et al. Analysis of the component characteristics and oxidation potential of $PM_{2.5}$in Beijing based on Multi−Modes [J]. China Environmental Science, 2024,44(1):37−47.

[30] Wang Y Q, Zhang X Y, Draxler R R. TrajStat: GIS−based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long−term air pollution measurement data [J]. Environmental Modelling & Software, 2009,24(8):938−939.

[31] 蒲 茜,李振亮,曹云擎,等.重庆市 2015~2020 年秋冬季 $PM_{2.5}$ 污染传输路径与潜在源贡献分析 [J]. 环境科学学报, 2022,42(5):49−59.
Pu Q, Li Z L, Cao Y Q, et al. Analysis of $PM_{2.5}$ pollution transmission paths and potential source contributions in Chongqing during the autumn and winter of 2015~2020 [J]. Journal of Environmental Science, 2022,42(5):49−59.

[32] 黄光球,雷 哲.西安市大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 的输送路径和潜在源分析 [J]. 云南大学学报(自然科学版), 2019,41(6):1191−1200.
Huang G Q, Lei Z. Analysis of the transport path and potential source of atmospheric particulate matter $PM_{2.5}$ in Xi'an [J]. Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition), 2019,41(6):1191−1200.

[33] 王中杰,霍 娟,杜惠云,等.2015~2019 年日照市 $PM_{2.5}$ 长期变化特征及其潜在源区分析 [J]. 中国环境科学, 2021,41(9):3969−3980.
Wang Z J, Huo J, Du H Y, et al. Analysis of the long − term variation characteristics of $PM_{2.5}$ and its potential source areas in Rizhao City from 2015 to 2019 [J]. China Environmental Science, 2021,41(9):3969−3980.

[34] Peng J, Hu M, Shang D, et al. Explosive secondary aerosol formation during severe haze in the north china plain [J]. Environmental Science and Technology, 2021,55(4):2189−2207.

[35] Lin Y C, Zhang Y L, Fan M Y, et al. Heterogeneous formation of particulate nitrate under ammonium−rich regimes during the high−$PM_{2.5}$ events in Nanjing, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020,20(6):3999−4011.

[36] Huang B F, Dai M, Wen Z J, et al. Influence of ammonium nitrate on the crystallisation of ammonium sulfate [J]. Environmental Technology, 2024,45(11):2196−2204.

[37] Song S, Nenes A, Gao M, et al. Thermodynamic modeling suggests declines in water uptake and acidity of inorganic aerosols in Beijing winter haze events during 2014/2015−2018/2019 [J]. Environmental Science and Technology Letters, 2019,6(12):752−760.

[38] Guo H, Liu J, Froyd K D, et al. Fine particle pH and gas−particle phase partitioning of inorganic species in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017,17(9):5703−5719.

[39] Alexander B, Sherwen T, D Holmes C, et al. Global inorganic nitrate production mechanisms: Comparison of a global model with nitrate isotope observations [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020,20(6):3859−3877.

[40] 陈 巧,吴丽萍,徐 勃,等.淄博 2021 年元宵节 $PM_{2.5}$ 水溶性离子污染特征 [J]. 环境科学, 2022,43(2):629−638.
Chen Q, Wu L P, Xu B, et al. Pollution characteristics of water−soluble ions of $PM_{2.5}$ in Zibo during the Lantern Festival in 2021 [J]. Environmental Science, 2022,43(2):629−638.

[41] Cui Y, Ji D, Chen H, et al. Characteristics and sources of hourly trace elements in airborne fine particles in urban Beijing, China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2019,124(21):11595−11613.

[42] Dai Q, Liu B, Bi X, et al. Dispersion normalized PMF provides insights into the significant changes in source contributions to $PM_{2.5}$ after the COVID−19 outbreak [J]. Environmental Science and Technology, 2020,54(16):9917−9927.

[43] Zheng H, Zhang J, Zhang Y, et al. Theoretical study on microwave scattering mechanisms of sea surfaces covered with and without oil film for Incidence angle smaller than 30° [J]. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 2020,59(1):37−46.

[44] Bukowiecki N, Lienemann P, Hill M, et al. Real−world emission factors for antimony and other brake wear related trace elements: Size−segregated values for light and heavy duty vehicles [J]. Environmental Science and Technology, 2009,43(21):8072−8078.

[45] Zhao X, Wang J, Xu B, et al. Causes of $PM_{2.5}$ pollution in an air pollution transport channel city of northern China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021,29(16):23994−24009.

作者简介: 孙 维(2000−),男,内蒙古包头人,硕士研究生,主要研究方向为 $PM_{2.5}$ 污染成因.sunweiyaonuli@163.com.