

中图分类号: X513
UDC: 502.3/.7

学校代码: 10055
密级: 公开

南开大学
硕士学位论文
天津市灰霾与非灰霾天气下
大气颗粒物污染特征的差异

Contrast of pollution characteristics of different particulate
matter during hazy and nonhazy days in Tianjin

论文作者 魏欣

指导教师 冯银厂 教授

申请学位 理学硕士

培养单位 环境科学与工程学院

学科专业 环境科学

研究方向 大气污染控制工程

答辩委员会主席 王玉秋

评阅人 张裕芬 史国良

南开大学研究生院

二〇一三年五月



南开大学学位论文使用授权书

根据《南开大学关于研究生学位论文收藏和利用管理办法》，我校的博士、硕士学位获得者均须向南开大学提交本人的学位论文纸质本及相应电子版。

本人完全了解南开大学有关研究生学位论文收藏和利用的管理规定。南开大学拥有在《著作权法》规定范围内的学位论文使用权，即：(1)学位获得者必须按规定提交学位论文(包括纸质印刷本及电子版)，学校可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究生学位论文，并编入《南开大学博硕士学位论文全文数据库》；(2)为教学和科研目的，学校可以将公开的学位论文作为资料在图书馆等场所提供校内师生阅读，在校园网上提供论文目录检索、文摘以及论文全文浏览、下载等免费信息服务；(3)根据教育部有关规定，南开大学向教育部指定单位提交公开的学位论文；(4)学位论文作者授权学校向中国科技信息研究所及其万方数据电子出版社和中国学术期刊(光盘)电子出版社提交规定范围的学位论文及其电子版并收入相应学位论文数据库，通过其相关网站对外进行信息服务。同时本人保留在其他媒体发表论文的权利。

非公开学位论文，保密期限内不向外提交和提供服务，解密后提交和服务同公开论文。
论文电子版提交至校图书馆网站：<http://202.113.20.161:8001/index.htm>。

本人承诺：本人的学位论文是在南开大学学习期间创作完成的作品，并已通过论文答辩；提交的学位论文电子版与纸质本论文的内容一致，如因不同造成不良后果由本人自负。
本人同意遵守上述规定。本授权书签署一式两份，由研究生院和图书馆留存。

作者暨授权人签字： 魏欣

2013 年 5 月 27 日

南开大学研究生学位论文作者信息

论文题目	天津市灰霾与非灰霾天气下大气颗粒物污染特征的差异				
姓 名	魏欣	学号	2120100473	答辩日期	2013 年 5 月 25 日
论文类别	博士 ☐ 学历硕士 ☒ 硕士专业学位 ☐ 高校教师 ☐ 同等学力硕士 ☐				
院/系/所	环境科学与工程学院		专业	环境科学	
联系电话	15022373096		Email	weixin880307@yahoo.com.cn	
通信地址(邮编)：天津市南开大学西区学生公寓 7 号楼 (300071)					
备注：			是否批准为非公开论文		否

注：本授权书适用我校授予的所有博士、硕士的学位论文。由作者填写(一式两份)签字后交校图书馆，非公开学位论文须附《南开大学研究生申请非公开学位论文审批表》。

南开大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下进行研究工作所取得的研究成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律責任由本人承担。

学位论文作者签名： 魏欣 2013 年 5 月 27 日

非公开学位论文标注说明

(本页表中填写内容須打印)

根据南开大学有关规定，非公开学位论文须经指导教师同意、作者本人申请和相关部门批准方能标注。未经批准的均为公开学位论文，公开学位论文本说明为空白。

论文题目						
申请密级	☐ 限制(≤2 年)		☐ 秘密(≤10 年)		☐ 机密(≤20 年)	
保密期限	20	年	月	日至 20	年	月 日
审批表编号			批准日期	20	年	月 日

南开大学学位评定委员会办公室盖章(有效)

注：限制★2 年(可少于 2 年)；秘密★10 年(可少于 10 年)；机密★20 年(可少于 20 年)

中文摘要

天津处于我国华北灰霾污染区域之中,近年来灰霾天数呈增多趋势,2010年灰霾日达75天,占全年20.5%。灰霾污染已成为不容忽视且亟待研究解决的严重问题。2011年5~12月于天津市环境监测中心楼顶采集不同粒径大气颗粒物样品114个,并收集了相应气象资料。本文根据污染物质与气象数据的情况对灰霾作出界定,在此基础上将能见度进行了分类;同时对不同粒径颗粒物的质量浓度、化学组分(无机元素、水溶性离子、碳组分)在不同能见度下的特征进行了分析比较,得到灰霾日与非灰霾日大气颗粒物污染的特征;最后利用CMB模型找出了颗粒物来源,确定灰霾发生的敏感性因素,以期为天津市有效诊断灰霾污染提供参考。主要结论如下:

(1)灰霾日定义为观测日7时能见度小于10km且日均相对湿度(RH)<90%,同时排除降水、扬沙、沙尘暴、浮尘和烟幕天气。将能见度分为 $V \leq 2\text{km}$ 、 $2\text{km} < V < 4\text{km}$ 、 $4\text{km} \leq V < 5\text{km}$ 、 $5\text{km} \leq V < 8\text{km}$ 、 $8\text{km} \leq V < 10\text{km}$ 、 $V \geq 10\text{km}$ 6类。

(2) PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度随能见度水平的提高呈降低趋势,能见度 $\leq 2\text{km}$ 的灰霾日 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度分别是非灰霾日的2.09倍和3.29倍。灰霾日平均 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 值为0.73,是非灰霾日的1.52倍,灰霾日呈细颗粒污染特性。

(3)灰霾日颗粒物中主要的无机元素为Si、Ca、Al、S、Fe、Na等,约占颗粒物成分的20~25%。 PM_{10} 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值在0.56~0.64之间,OC/EC值为1.84~2.84; $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值在0.42~0.65之间,OC/EC值为1.59~2.71。二次污染对能见度影响较大。

(4)非灰霾日颗粒物中主要的无机元素为Si、Al、S、Fe、Ca等,约占 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 成分的22.41%和13.05%。 PM_{10} 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值为0.55、OC/EC值为2.29, $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值为0.26、OC/EC值为1.93。 Ca^{2+} 在粗细颗粒物间的分布相比灰霾日波动较大,OC的富集程度远低于灰霾日。

(5)二次 NO_3^- 和二次 SO_4^{2-} 对灰霾日的贡献率各是非灰霾日的2.17和1.34倍,其他源并无此明显差异,说明二次粒子可能是天津市灰霾日的主要贡献者。因此控制光化学反应前体物及氧化性物质的排放会是缓解天津灰霾污染的有效途径。

关键词：能见度；颗粒物；灰霾；化学组分；天津市

Abstract

Tianjin being located in North China haze pollution regions has showed an increasing trend of haze days in recent years. There were 75 days of haze in 2010, accounting for 20.5% of the whole year. Haze pollution has become a serious problem of Tianjin City. 114 samples of particulate matters were collected from May to December 2011 on the roof of the Tianjin Environmental Monitoring Center, with their meteorological information. Author defined haze base on the data of pollutants and meteorology and classified the visibility. Then analysis and comparison on mass concentration, chemical components (inorganic element, soluble ions and carbonaceous components) in different particle sizes under each visibility ranges obtained pollution characteristics of particulate matters in hazy and non-hazy days. Finally author found out the main factors in hazy days by CMB modle. The main conclusions were as follows:

- (1) Hazy day was defined as visibility less than 10km at 7am and average relative humidity (RH) <90% excluding precipitation, sand dust weather. Visibility was classified into $V \leq 2\text{km}$, $2\text{km} < V < 4\text{km}$, $4\text{km} \leq V < 5\text{km}$, $5\text{km} \leq V < 8\text{km}$, $8\text{km} \leq V < 10\text{km}$ and $V \geq 10\text{km}$.
- (2) Concentrations of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ reduced with the increase of the level of visibility. $V \leq 2\text{km}$ of hazy days concentrations of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ were 2.09 and 3.29 times that of non-hazy days. $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ in hazy days was 0.73 which was 1.52 times of non-hazy days. Hazy days showed fine particle pollution characteristics.
- (3) In hazy days, major elements in particles were Si, Ca, Al, S, Fe and Na about 20~25% of particle compositions. $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ in PM_{10} was between 0.56 and 0.64 and OC/EC was between 1.84 and 2.84 while those in $\text{PM}_{2.5}$ were 0.42 to 0.65 and 1.59 to 2.71 respectively.
- (4) In non-hazy days, major elements in particles were Si, Al, S, Fe and Ca about 22.41% in PM_{10} and 13.05% in $\text{PM}_{2.5}$. $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ in PM_{10} was 0.55 and OC/EC was 2.29 while those in $\text{PM}_{2.5}$ were 0.26 and 1.93 respectively. There was a significant variability of Ca^{2+} on coarse and fine particles compare to hazy days and enrichment

of OC was much lower than that in hazy days.

(5) Contributions of secondary nitrate and sulfate in hazy days were 2.17 and 1.34 times higher than in non-hazy days, while other sources' contributions were not significant. These results demonstrated that secondary particles may be the primary source of haze. So control of precursors and oxidizing substances will be needed.

Key words: visibility; particulate mass; haze; chemical component; Tianjin City

目录

第一章 绪论	1
第一节 选题意义及背景	1
1.1.1 灰霾——朦胧的污染现象	1
1.1.2 我国灰霾污染现状	1
1.1.3 研究意义	3
第二节 国内外研究进展	3
1.2.1 灰霾形成的气象条件	4
1.2.2 灰霾日颗粒物组分研究	5
1.2.3 灰霾日能见度研究	9
1.2.4 灰霾日粒径特征研究	10
1.2.5 尚存在的问题	12
第三节 主要研究内容与技术路线	12
1.3.1 主要研究内容	12
1.3.2 技术路线	13
第二章 样品的采集与分析	14
第一节 采样区域概况	14
第二节 气象资料及大气污染物数据的获取	15
第三节 颗粒物样品的采集	15
第四节 滤膜的处理	15
2.4.1 采样前滤膜处理	15
2.4.2 采样后滤膜处理	16
2.4.3 实验前滤膜处理	16
第五节 样品分析	17

第三章 灰霾与非灰霾颗粒物浓度特征及其差异	20
第一节 灰霾日与非灰霾日的界定	20
第二节 灰霾日与非灰霾日能见度分类	22
第三节 不同能见度下颗粒物的质量浓度	24
第四节 本章小结	25
第四章 灰霾与非灰霾颗粒物组分特征及其差异	27
第一节 能见度 $\leq 2\text{km}$ 时 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组成特征	27
第二节 $2 < \text{能见度} < 4\text{km}$ 时 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组成特征	31
第三节 $4 \leq \text{能见度} < 5\text{km}$ 时 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组成特征	34
第四节 $5 \leq \text{能见度} < 8\text{km}$ 时 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组成特征	37
第五节 $8 \leq \text{能见度} < 10\text{km}$ 时 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组成特征	40
第六节 能见度 $\geq 10\text{km}$ 时 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组成特征	44
第七节 本章小结	47
第五章 灰霾与非灰霾颗粒物来源构成及其差异	50
第一节 源样品的采集与分析	50
第二节 源与受体成分谱的建立	51
第三节 天津市大气颗粒物来源解析结果	53
第四节 本章小结	54
第六章 结论、创新点与不足	55
第一节 主要结论	55
第二节 创新点	56
第三节 不足	57
参考文献	59
致谢	64

个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果	65
-----------------------------	----

第一章 绪论

第一节 选题意义及背景

1.1.1 灰霾——朦胧的污染现象

灰霾已成为社会普遍关注的环境污染现象，其最早可追溯到 20 世纪 50 年代伦敦烟雾事件^[1]，有 12000 多人丧生。90 年代发现的亚洲棕色云让灰霾引发了国内外关注^[2-3]。根据中国气象局《地面气象观测规范》，灰霾定义为：“大量极细微的干尘粒等均匀地浮游在空中，使水平能见度小于 10 千米的空气普遍有混浊现象，使远处光亮物微带黄、红色，使黑暗物微带蓝色。”灰霾的形成是气象条件和污染因素共同作用的结果，大气边界层特性、空气污染物、气象要素是主要的背景条件、诱发条件和控制条件。针对多地区灰霾的研究揭示人类行为排放的颗粒物是灰霾的绝对贡献者。这些颗粒物主要来自化石燃料及生物质（动物尸体、生活垃圾、植物秸秆等）燃烧产生的颗粒物和工业生产生活排放的有毒有害颗粒物。

灰霾发生时的大气处于逆温、相对湿度小于 90%，大气中的颗粒物易沉积在人体的呼吸道和肺部，其中的有机碳、重金属等物质会产生毒性甚至诱发疾病和癌症^[4]。此外也会影响心理健康，易产生悲观情绪，调节不及时隐患很。三是影响交通，低能见度使交通阻塞，事故频发。更严峻的是大气中的二次气溶胶颗粒加速了光化学反应，使光化学烟雾等气象灾害提前到来。

1.1.2 我国灰霾污染现状

我国分布着四个灰霾污染区域：东部的长三角地区；西南部的四川盆地；南部的珠三角地区；北部的黄、淮海地区。随着工业化和城市化进程的加速，这些地区全年的灰霾污染天数从过去的几天增加到 100 至 200 天，污染严重到能见度不足 2 千米。20 世纪 50 年代广州年均灰霾日只有 2 天（平均能见度 9.1km），80 年代灰霾每年发生 116 天（平均能见度 7.9km），近些年经治理每年

仍有 96 天发生灰霾（平均能见度 7.6km）^[5]。

我国环渤海地区是一次烟尘、SO₂、NO_x 及 VOCs 等光化学反应生成的二次颗粒物排放强度最大的地区，颗粒物污染亦最严重，能见度水平较低^[6]（见图 1.1）。天津市位于北纬 38°34'至 40°15'，东经 116°43'至 118°04'之间，属于北部的黄、淮海霾污染区又处环渤海地区中心，气象条件不利于污染物扩散时，常出现灰霾。近年天津市灰霾有加剧趋势，2009 年天津年灰霾日不足 60 天，而 2010 年灰霾日达 75 天，占全年天数的 20.5%。

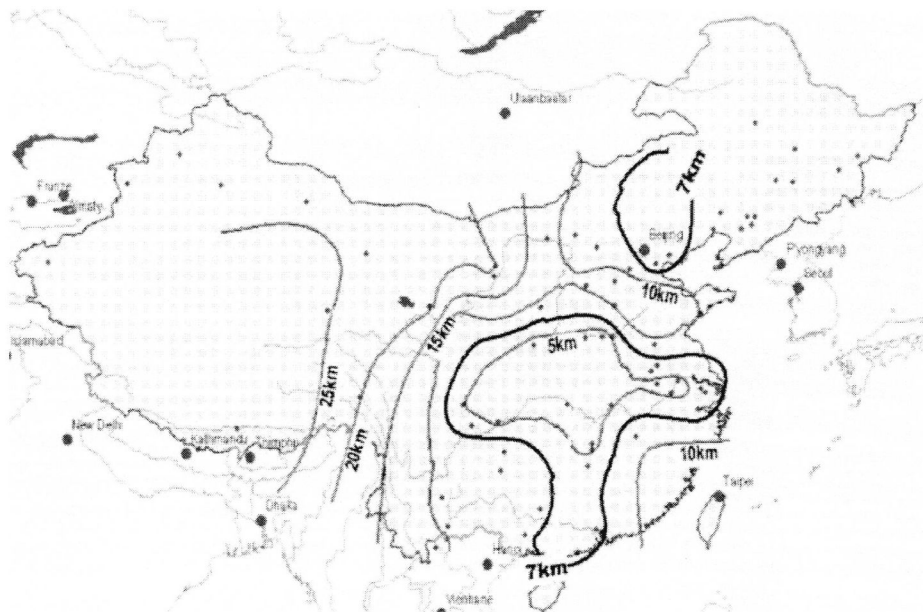


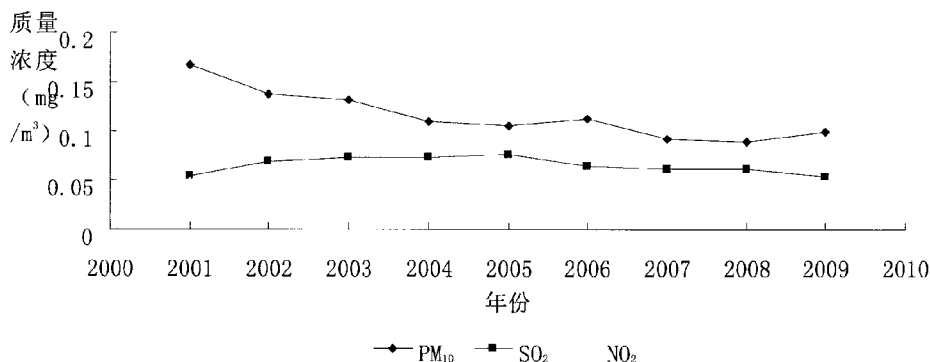
图 1.1 2005 年中国能见度的空间分布

天津在快速发展下，全市机动车保有量逐年增高，2010 年末达到 156.69 万辆，比上年增长 21.5%^[7]，其环境空气质量主要受 SO₂、PM₁₀、NO₂ 的影响。从表 1.1 与图 1.2 可以看出治理灰霾的诱发物（PM₁₀、SO₂ 和 NO₂）始终是天津需解决的问题。

表 1.1 2006~2010 年天津市机动车保有量

年份	天津市机动车保有量（万辆）
2010	158.59
2009	130.55

2008	109.23
2007	94.24
2006	81.66

图 1.2 2001~2009 年天津市 PM₁₀、SO₂ 和 NO₂ 质量浓度年均值变化曲线

1.1.3 研究意义

吴兑^[8]的霾与雾概念模型表明二者存在本质区别。灰霾作为一种在我国逐渐普遍的污染现象，我国对其的治理程度也逐渐加强。新修订的《环境空气质量标准》将已 PM_{2.5} 纳入监管范畴，同时我国已把区域大气复合污染与灰霾综合控制研究列入国家环境保护“十二五”科技发展规划中。旨在针对光化学污染与颗粒物污染研究典型区域光化学污染与灰霾的成因和控制对策。“973 课题”明确指出灰霾是研究的重点：“大气气溶胶分布、变化及其气候影响。深入认识我国不同区域大气气溶胶分布与变化特点及区域大气灰霾形成机理，研究关键气溶胶的辐射气候效应，为我国制订相应政策提供科学支撑。”

本论文着眼于不同粒径下大气颗粒物的组分与浓度，同时参考其他气象参数加以佐证，试图找出灰霾与非灰霾日颗粒物污染特征的差异，从微观层面对两者进行区分与识别。同时对不同能见度下组分差异的研究，为建立灰霾诊断指标提供参考并得到适合天津市灰霾日颗粒物的判别依据。

第二节 国内外研究进展

灰霾在中国呈范围广频率高的特点,我国多个城市均被灰霾问题困扰。杭州、广州、武汉、兰州、重庆等城市四季灰霾频发呈冬春季高于夏秋季的季节变化特征^[9-10]。国内的灰霾研究仍为初期阶段,而国外对灰霾的研究起步较早。主要研究方向有:灰霾形成的气象条件;灰霾日颗粒物组分;灰霾日能见度;灰霾日粒径特征。

1.2.1 灰霾形成的气象条件

灰霾不同于雾从微观和宏观的角度可阐述为,在非饱和条件下,非水溶性霾粒子与水溶性的霾粒子均不可能转化为雾滴且在霾层内部不存在因潜热释放而盛行的微弱的上升气流^[8,11]。结合粒子的曲率作用分析次微粒子的吸湿性特征可认为,地势较低处所见的低能见度是雾层,且需一定的过饱和度得以稳定存在,而在城市出现各方向能见度均匀恶化为灰霾所致。

在一段时期内,因自然及人为排放的气溶胶颗粒总量大致稳定,故灰霾的决定条件是气象^[12]。于群等^[13]对灰霾的监测认为灰霾从形成到消失全程可划分为累积至出现、持续和消失。各时期均与当时的气象条件有关。当某地区气象条件不利于污染物传输扩散,颗粒物浓度累积到一定值时出现灰霾;下一时刻的气象条件仍不利于污染物传输扩散时灰霾持续;直至颗粒物浓度降到一定值时灰霾消失。

静风是形成灰霾原因之一。风速较大时湍流较强,有利于污染物水平与垂直方向上的输送和扩散,从而气溶胶和大气污染物不易形成堆积。反之,静风时不利于污染物的扩散,易发生灰霾^[14]。王淑英等^[15]对北京 1989~1999 年能见度与地面气象观测数据进行分析得到 08 时低能见度状况下,风速 ≤ 2 m/s 发生的频率在 91.2%。江浙地区也得到类似的研究结果^[9,16],因静风和早晚逆温频率较高^[17]导致灰霾的发生。

孙玫玲等^[18]对天津 2000~2004 年地面风速观测数据进行统计,结果表明秋冬季较易出现静风,静风频发月份为 1 月和 10 月;每日中 02~08 时静风次数最多且维持时间最长,14~18 时静风次数最少且维持时间最短。长时间的静风对污染物扩散的抑制,使近地面层污染物质的浓度成倍增加^[18], PM_{10} 、 SO_2 和 NO_2 (2003 年 10 月)三种污染物静风时的平均浓度是非静风时的 2.17、1.80 和 1.50 倍。

空气湿度是低能见度天气形成的直接条件^[14]，且能见度与相对湿度呈负相关。广州地区对灰霾的研究表明极低能见度是在相对湿度 89%下发生的，亦是相对湿度最高日^[19]。相对湿度较大时，大气中水溶性气溶胶颗粒更易吸收水汽生长，使其散射消光作用加强而降低能见度^[15]。姚青等^[20]对天津冬季灰霾与非灰霾的观测统计（见表 1.2）发现，与非灰霾时相比，霾时的能见度下降 68%、相对湿度上升 79%、PM₁₀ 和 PM_{2.5} 质量浓度各上升 163%和 189%，揭示了灰霾与污染物浓度、相对湿度的关系。

表 1.2 灰霾大气下的污染特征

	霾时	非霾时	平均值
能见度/km	5.52	17.25	11.59
相对湿度/%	55	31	42
PM ₁₀ 质量浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	193.55	73.68	133.29
PM _{2.5} 质量浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	178.31	61.79	120.57
SO ₂ 体积浓度/ 10^{-3}	74.72	43.28	58.92
NO ₂ 体积浓度/ 10^{-3}	62.08	35.18	48.89
O ₃ 体积浓度/ 10^{-3}	18.75	17.76	18.25
样本数	715	770	1485

气压场的减弱有利于灰霾的形成。周宁芳等^[21]对我国冬半年灰霾特征的分析得出：江淮、华北、华南三个区域地面气压减小，灰霾发生的机率较大，分别为 71 %、59 %和 54 %。江崑等^[22]对深圳 14 时地面 ΔP_{24} 的出现频率统计也得到相似结论：负压变时灰霾的出现频率最高；气压变化不大时灰霾的出现频率最低。

1.2.2 灰霾日颗粒物组分研究

细颗粒表面上污染物的非均相反应促进灰霾的形成^[23]。灰霾时细颗粒物中主要成分为硝酸盐、硫酸盐、有机物、元素碳和地壳矿物质^[24]。颗粒物的飞行时间质谱显示上述组分并非独立存在，而是以混合态存于气溶胶之中。例如元素碳多附着在有机物和硫酸盐构成的粒子上。由于不同地区的污染特征和颗粒物组成有较大的空间差异^[25-32]，这必然导致了不同地区的灰霾过程存在着一定

的不同，如表 1.3 所示，但尚缺乏在不同灰霾形成机制下颗粒物成分特征的探讨。

表 1.3 不同地区灰霾与非灰霾颗粒物组分的差异（单位：μg/m³）

		PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5} /PM ₁₀	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	OC; OC/PM _{2.5}	EC
广	灰霾	235.5	--	--	33.02	30.38	18.18	38.14;0.16	7.78
州	非灰霾	94.7	--	--	8.27	4.68	3.40	15.35;0.16	4.73
上	灰霾	175.16	282~512	>0.6	37.02	29.20	23.57	--;0.13	--
海	非灰霾	55.88	43~88	<0.5	9.56	6.76	7.37	--;0.11-0.20	--
北	灰霾	329.8	592.1	0.54	13.78	21.32	10.00	--	--
京	非灰霾	--	--	0.37	0.94	1.71	1.41	--	--
南	灰霾	141.65	--	--	23.83	17.01	12.86	--	--
京	非灰霾	98.04	--	--	19.30	9.96	6.57	--	--
韩	灰霾	131	--	--	20.3	26.5	10.3	29.26;--	9.75
国	非灰霾	40.1	--	--	3.35	4.81	2.34	11.76;--	7.23

对北京地区灰霾天气下颗粒物的研究发现，PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的浓度分别是非灰霾日的 6 倍和 4.2 倍，其中 SO₄²⁻、K⁺、NO₃ 的含量是非灰霾日的 10 倍以上，NH₄⁺ 含量是非灰霾日的 7 倍以上。灰霾日硫与氮的高氧化速率^[33]是二次组分浓度水平较高的原因。图 1.3 是北京灰霾日与非灰霾日 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的浓度及其组分（HFS 表示南部的灰霾—雾；HFW 表示西部的灰霾—雾；NHF 表示非灰霾—雾）。前者偏酸性后者偏碱性，且北京市冬季霾日硫酸钙与硫酸铵的含量比约 2：3，而正常天气比为 1：3；氯化铵的含量为 9.6%，正常天气含量为 5.9%。这显示出氯化铵受灰霾的影响较明显^[34]。

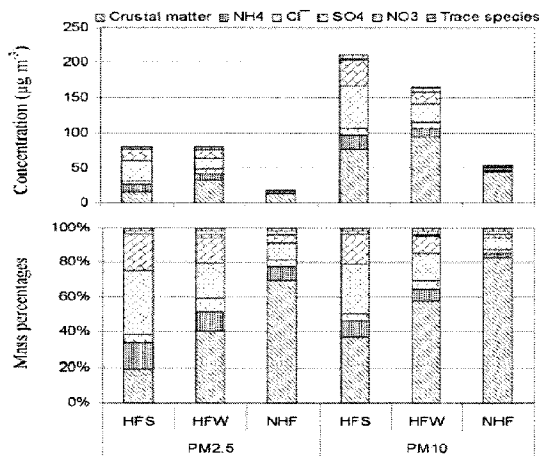


图 1.3 北京灰霾日与非灰霾日 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的浓度及其组分的变化

广州地区灰霾日 OC、SO₄²⁻、NO₃⁻对 PM_{2.5} 贡献最大，而正常天气下为 OC、SO₄²⁻、EC。一、二次粒子的浓度在灰霾期间均远高于非灰霾期间。由于灰霾日硝酸盐与硫酸盐的氧化速率变大使二次粒子的浓度增加^[35]。在灰霾日 SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺在 PM_{2.5} 中所占比率由正常天气的 17.27%升到 34.64%；二次颗粒物 SOC、SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺在 PM_{2.5} 中所占比率由正常天气的 45%升到 69%。广州灰霾日和非灰霾日颗粒物浓度及组分见图 1.4。

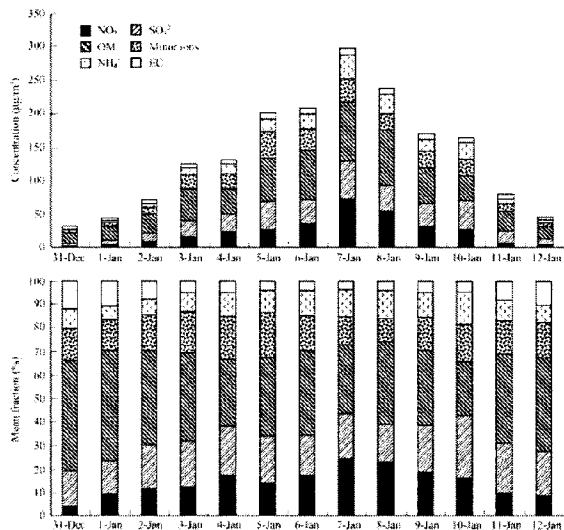


图 1.4 广州灰霾日和非灰霾日颗粒物的浓度及组分的变化

长三角地区灰霾的主要污染物是 $\text{PM}_{2.5}$ 其占到 PM_{10} 的 60% 以上，而在正常天气下该比值通常不超过 50%。在 $\text{PM}_{2.5}$ 中， SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 占了颗粒物总质量的 52%，而冬季正常天气下这一般为 42% 左右。此外， NO_2^- 和 $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ 的浓度较平日增长明显^[36]。 $\text{PM}_{2.5}$ 中各组分的浓度在灰霾日和非灰霾日的对比见表 5。由于含碳气溶胶是形成灰霾的主要因素之一，BingHou 等^[37] 针对上海灰霾与非灰霾时含碳气溶胶含量的差异划分了 3 种灰霾类型，即 OC、EC、 SO_2/NO_2 （以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 形式）见图 1.5。

表 1.4 上海灰霾日和非灰霾日 $\text{PM}_{2.5}$ 中各离子浓度对比

Concentrations of ions in $\text{PM}_{2.5}$ from 14 to 18 January 2007 in Shanghai						
Ion	Unit	Good/moderate days ^a	14 January 2007	15 January 2007	18 January 2007	18 January 2007 (daytime)
$\text{PM}_{2.5}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	55.88	37.21	88.68	175.16	341.20
F ⁻	$\mu\text{g m}^{-3}$	0.11	0.11	0.05	0.10	0.26
HCOO ⁻	$\mu\text{g m}^{-3}$	0.02	0.02	0.00	0.16	0.26
MSA ²⁻	$\mu\text{g m}^{-3}$	0.07	0.00	0.04	0.38	0.50
Cl ⁻	$\mu\text{g m}^{-3}$	2.56	2.03	4.54	7.96	5.79
NO_2^-	$\mu\text{g m}^{-3}$	0.72	0.06	0.20	0.27	0.24
NO_3^-	$\mu\text{g m}^{-3}$	6.76	5.22	11.11	29.20	52.22
$\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	0.70	0.36	0.42	0.47	0.54
SO_4^{2-}	$\mu\text{g m}^{-3}$	9.56	7.09	9.98	37.02	76.79
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	0.07	0.01	0.23	0.37	1.21
PO_4^{3-}	$\mu\text{g m}^{-3}$	0.01	0.00	0.00	0.14	0.35
Na^+	$\mu\text{g m}^{-3}$	0.81	0.46	2.03	1.36	1.93
NH_4^+	$\mu\text{g m}^{-3}$	7.37	4.99	4.85	23.57	34.32
K^+	$\mu\text{g m}^{-3}$	1.33	0.88	1.00	4.90	7.72
Mg^{2+}	$\mu\text{g m}^{-3}$	0.19	0.10	0.57	0.25	0.43
Ca^{2+}	$\mu\text{g m}^{-3}$	1.56	0.60	1.54	1.29	2.52
TWST ^b	$\mu\text{g m}^{-3}$	31.85	21.93	36.38	107.44	185.06
$\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$	$\mu\text{g m}^{-3}$	25.70	17.30	25.95	89.79	163.32
TWST/ $\text{PM}_{2.5}$ (%)	%	57	59	41	61	59
$\text{NO}_3^-/\text{PM}_{2.5}$ (%)	%	12	14	13	17	17
$\text{SO}_4^{2-}/\text{PM}_{2.5}$ (%)	%	17	19	11	21	25
$(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+)/\text{PM}_{2.5}$ (%)	%	42	46	29	51	52

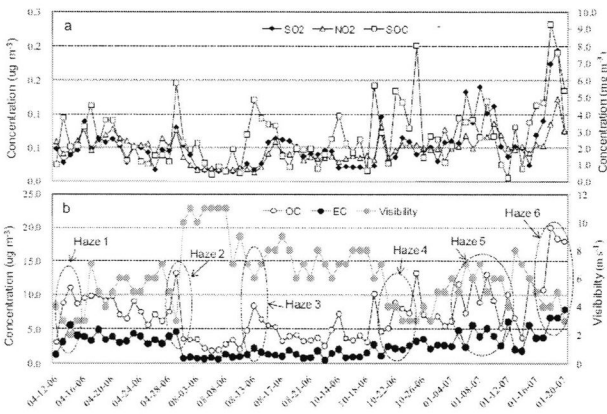


图 1.5 上海灰霾与非灰霾能见度与组分的变化

Kang^[38] 等研究了韩国首尔灰霾天气下酸性气体污染物和 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学特征，灰霾日 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度为 $131\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。灰霾日主要成分离子 (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+)、

有机物及 EC 是分别占 44%、31%和 8.7%。非灰霾日, $PM_{2.5}$ 平均浓度仅为 $40.1\mu g/m^3$, 主要组分的百分比为有机物(42%)、离子(26%)和 EC(19%)。灰霾日较高水平的 (OC+EC)/EC 值主要归因于生物质燃烧的远距离输送并非二次有机碳的生成。首尔灰霾日和非灰霾日 $PM_{2.5}$ 浓度及其组分的变化见图 1.6。

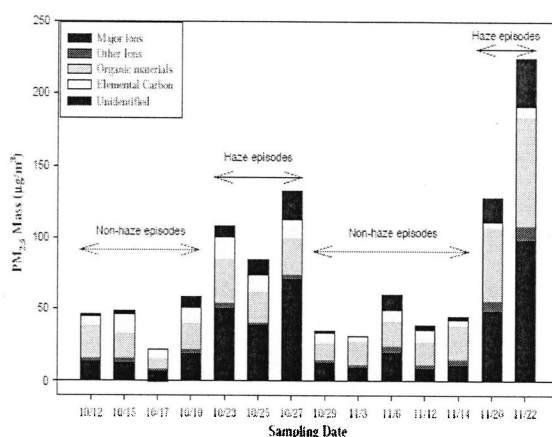


图 1.6 首尔灰霾日和非灰霾日 $PM_{2.5}$ 浓度及其组分的变化

1.2.3 灰霾日能见度研究

美国 IMPROVE 研究计划给出颗粒物消光系数(Bext)的计算公式^[39]:

$$Bext = 3f(RH)[(NH_4)_2SO_4 + NH_4NO_3] + 4[POM] + 10[LAC] + 1[fine \text{ soil}] + 0.6[coarse \text{ mass}] + 10, \quad (1)$$

式中 Bext 的单位是 M/m , 化学组分的单位是 $\mu g/m^3$;

$$(NH_4)_2SO_4 = 4.125[S]; \quad NH_4NO_3 = 1.29[NO_3^-];$$

$$POM(\text{particulate organic matter}) = 1.4[OC];$$

$$LAC(\text{light-absorbing carbon}) = EC;$$

$$\text{fine soil} = 2.2[Al] + 2.49[Si] + 1.63[Ca] + 2.42[Fe] + 1.94[Ti];$$

$$\text{coarse mass} = PM_{10}\text{mass} - PM_{2.5}\text{mass};$$

$f(RH)$ 是相对湿度增长系数^[40];

10 是清洁空气散射系数。

陶俊等^[41]参考前人的研究结论^[42-43], 将上式进行简化修正, 修正后公式为:

$$b_{\text{ext}} = 3f(\text{RH})[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3] + 4[\text{POM}] + 10[\text{EC}] + 16[\text{NO}_2] \quad (2)$$

其中 $[\text{NO}_2]$ 的单位是 mg/m^3 。同时研究了广州两次灰霾过程, 其消光系数分别为 903 M/m 和 624 M/m , 广州冬季大气消光系数的主要贡献者是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、POM、 NH_4NO_3 、EC 和 NO_2 , 而前四因子对消光系数总贡献达 94.8%。

有机气溶胶、硫酸盐和 EC 对南京能见度的下降贡献最大。城区内颗粒物的消光系数占到总消光系数的 95%以上, 而 NO_2 对消光的贡献不足 5%, 其结果表明颗粒物中的硫酸铵、EC 和有机物直接导致能见度的降低^[16]。毛宇清等^[44]利用 2004~2007 年南京站常规观测数据和同期污染物浓度数据, 通过支持向量机建立了南京地区灰霾日分类预报模型, 同时根据回归方法建立了南京市有霾日 14 时能见度预报模型。

古金霞等^[45]利用 M9003 浊度计, 辅以同期气象资料和污染物浓度, 观察颗粒物的散射消光对能见度的影响, 其结果散射消光占总消光 83.5%以上, 细颗粒物是影响能见度的主要因素。同时计算了 $\text{PM}_{2.5}$ 的总散射效率和对细粒子的散射效率, 依次为 6.05 平方米/克和 3.4 平方米/克。根据颗粒物散射消光的日变化特征得出了天津市三种散射消光类型 (单峰型、双峰型和平滑型)。

1.2.4 灰霾日粒径特征研究

灰霾日不论是小粒径粒子还是大粒径粒子都明显比非灰霾日高, 而且不同灰霾形成机制下, 颗粒物的粒径特征存在差异。

闵敏等^[46]研究了 2007 年 4 月香河的一次灰霾过程。通过分析灰霾前后颗粒物的体积浓度的变化, 认为此次灰霾过程有粗模态粒子的大量导入, 也说明干沉降过程并未有效的将大粒径颗粒物带到地面, 从而导致了灰霾的发生, 图 1.7 为颗粒物体积浓度与质量浓度的分布。

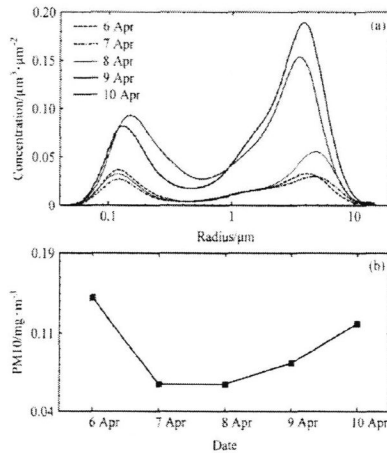


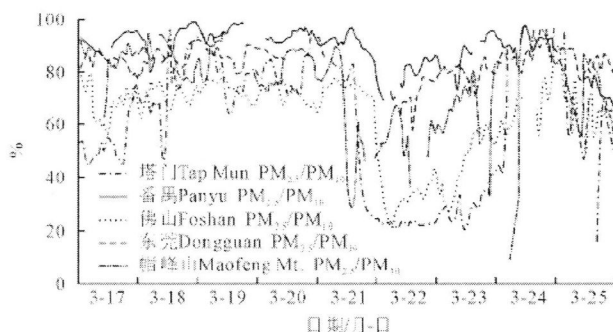
图 1.7 2007 年 4 月 6~10 日(a)气溶胶体积浓度分布和(b)PM10 的浓度分布

王杰等^[47]统计了北京奥运期间典型天气时段各模态粒子的数浓度，见表 1.5。与晴好时段相比，灰霾日核模态和爱根核模态的数浓度较低，而积聚模态的数浓度远高于晴好时段。由于能见度主要受大气中小粒径颗粒物吸收作用和大粒径颗粒物散射作用的影响^[48]，推测灰霾日大气能见度的降低主要受积聚模态粒子散射作用的影响。

表 1.5 不同天气条件下各模态粒子平均数量浓度

天气条件	核模态/ cm^{-3}	爱根模态/ cm^{-3}	积聚模态/ cm^{-3}	总浓度/ cm^{-3}
奥运时段	500	3800	1500	5800
灰霾	300	3300	2200	5800
晴好	1100	4800	500	6700

广州 2010 年 3 月 17~22 日珠三角发生的灰霾过程。比较 $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} 的变化，得出珠三角气溶胶浓度虽然明显下降，但大粒子的比重明显增加^[49-50]。从图 1.8 中可看出，珠三角灰霾前 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 范围在 80%~90%，是典型的细粒子污染特征。而冷空气到达后 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 有所下降，灰霾具有浮尘属性。

图 1.8 珠三角各站 PM_{2.5}/PM₁₀ 的时间序列

1.2.5 尚存在的问题

1、我国对长三角、珠三角和北京地区的灰霾与非灰霾天气进行过比较研究，但是并没有针对天津市灰霾与非灰霾二者差异的比较。

2、对灰霾现象的观测和判别标准，在相对湿度界定上南北方存在着差异。从颗粒物的角度更是缺乏对灰霾的判定依据和标准。

3、虽然气象因素、相对湿度、颗粒物的浓度和组分是影响灰霾形成的主要因素，但这三者影响能见度的机理尚未形成普遍认可的结论。在某一阈值范围内，相对湿度的影响可能要大些，而在其他阈值范围内，亦可能是颗粒物的影响处于首位。目前鲜有对这个阈值发现和确定的相关研究。

第三节 主要研究内容与技术路线

1.3.1 主要研究内容

针对以上存在的问题，本论文以 2011 年天津市《天津市环境空气颗粒物来源、污染特征综合调查》为依托，主要研究内容如下：

(1)、对 2011 年天津市各采样点采集的 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 颗粒物样品按同期气象因素进行粗分类，分为：灰霾日样品及非灰霾日样品。

(2)、采用 K 均值法对本研究期间能见度进行聚类分析，将能见度划分为小于 2km、2~4km、4~5km、5~8km、8~10km、大于 10km 六个区间，将颗粒物

样品依照各对应能见度区间予以分类。

(3) 依据上述分级, 分析 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 样品的质量浓度 (PM_{10} 浓度, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 的比例)、颗粒物成分 (水溶性离子, 无机元素, 碳组分) 的差异。

(4) 利用主成分分析法分析观测数据对灰霾日与非灰霾日进行差异比较, 从而得出天津地区灰霾在颗粒物特征上的判别依据, 即相对湿度与颗粒物信息对能见度的影响。

1.3.2 技术路线

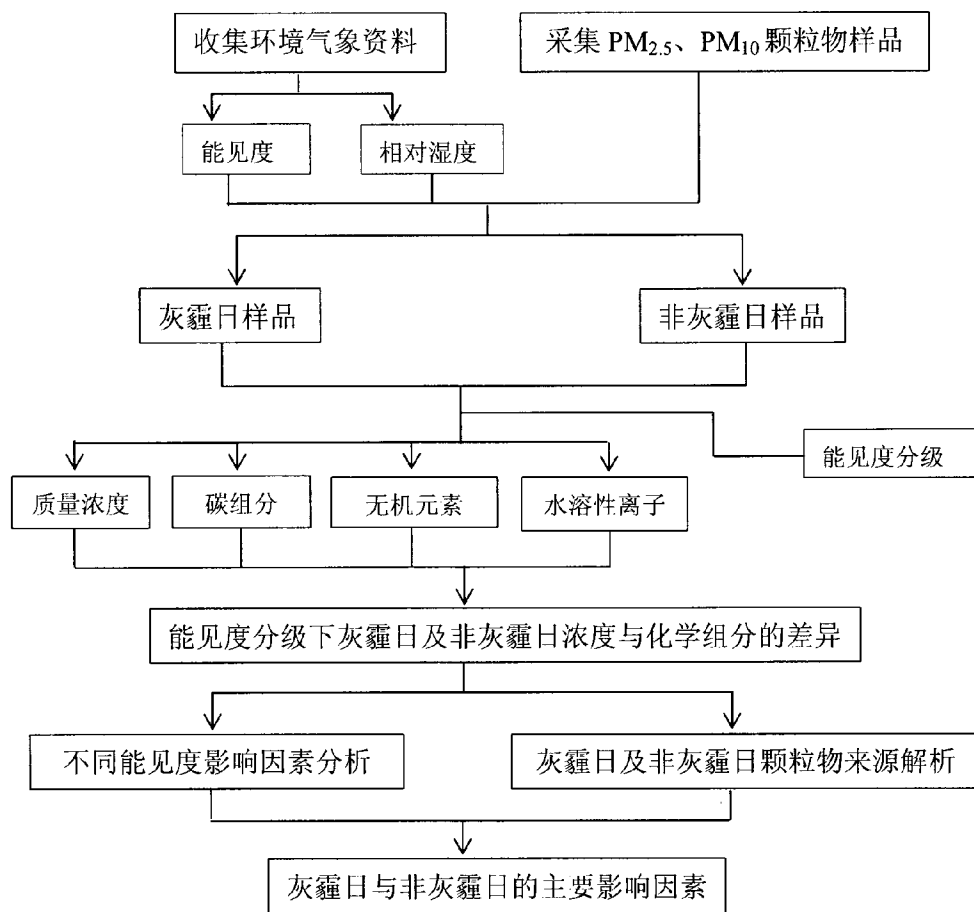


图 1.9 技术路线

第二章 样品的采集与分析

灰霾污染在天津地区日渐严重，已成为社会高度关注的热点问题。本论文将采样点设立在天津市环境监测中心，从 2011 年 5 月至 12 月采集了 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的颗粒物样品，采集石英和有机滤膜样品各 114 个，对其化学组成、浓度特征进行了分析。

第一节 采样区域概况

天津地处华北平原的东北部，海河流域下游，北依燕山，东临渤海，西靠北京，四季分明，为暖温带大陆性季风气候。作为环渤海经济中心的天津恰处在我国华北灰霾污染区域之中，高强度排放的烟尘、 SO_2 、 NO_x 及光化学反应生成物（VOCs 等）使天津市灰霾日呈增多趋势，2010 年天津发生灰霾的天数为 75 天，占全年天数的比例的 20.5%。

本研究采样点设置于天津市环境监测中心($117^\circ 9'4.15'' E$ 、 $39^\circ 5'49.30'' N$)，地处市中心居民文教区，距交通主干道 200 m 以上，且周边无明显的大气污染源，如图 2.1 所示。

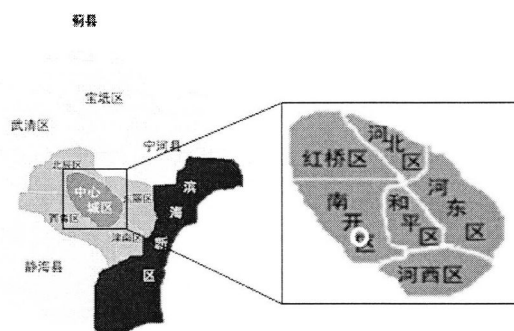


图 2.1 采样地点示意图

第二节 气象资料及大气污染物数据的获取

在天津市环境监测中心采样点进行气象条件和相关污染物的同步观测，主要包括由美国Metone公司自动气象站监测的天津市实时地面气象数据（风速、气压、温度、相对湿度等小时平均值），美国Belfort公司Model6000型能见度传感器同步监测的能见度数据，武汉天虹TH-150C采样器提供PM₁₀与PM_{2.5}数据。

第三节 颗粒物样品的采集

2011 年 5~12 月，在天津市环境监测中心楼顶（距地面约 15 米）用四台中流量大气颗粒物采样器（武汉天虹，TH-150C）分别搭载石英滤膜和聚丙烯滤膜同步采集 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品，每天连续 22 小时采集一个样品。遇雾日或降雨日停止采样。共采得样品 114 个，采样时间及样品数量分布见表 2.1。

表 2.1 采样时间及样品数量分布

月份	采样天 数	样品个 数
5 月	7	14
6 月	4	8
7 月	5	10
8 月	11	22
9 月	6	12
10 月	10	20
11 月	3	6
12 月	11	22

第四节 滤膜的处理

2.4.1 采样前滤膜处理

采样前，将石英滤膜用铝箔包好放入马弗炉中，450℃焙烧 5 小时，以去除存在于滤膜之上的碳。之后恒温恒湿（ $T=20^{\circ}\text{C}$ ， $\text{RH}=40\%$ ）放置 48 小时，至滤膜基本恒重，用分辨率 0.001mg 的微量天平称重。滤膜称重后装入盒中并用密封袋密封，2℃避光保存，待采样前从冰箱取出，置于恒温恒湿下 24 小时，分批进行采样。

采样前，将有机滤膜于 60℃烘箱，待稳定后烘置 2 小时。后置于恒温恒箱（ $T=25^{\circ}\text{C}$ ， $\text{RH}=35\%$ ），48 小时恒重后称量。

2.4.2 采样后滤膜处理

采样后，用滤膜夹将石英滤膜取出立即放入膜盒，于-20℃冰箱保存。滤膜称量前，先置于恒温恒湿（ $T=20^{\circ}\text{C}$ ， $\text{RH}=40\%$ ）48 小时，至基本恒重，后用分辨率 0.001mg 的微量天平称重。

将采后的聚丙烯滤膜迅速放入膜盒并冷藏保存。称量前先置于恒温恒箱（ $T=25^{\circ}\text{C}$ ， $\text{RH}=35\%$ ），48 小时恒重后称量^[51]。

2.4.3 实验前滤膜处理

采后膜样品在实验分析前,需进行一系列的准备工作，具体前处理过程见图 2.2。

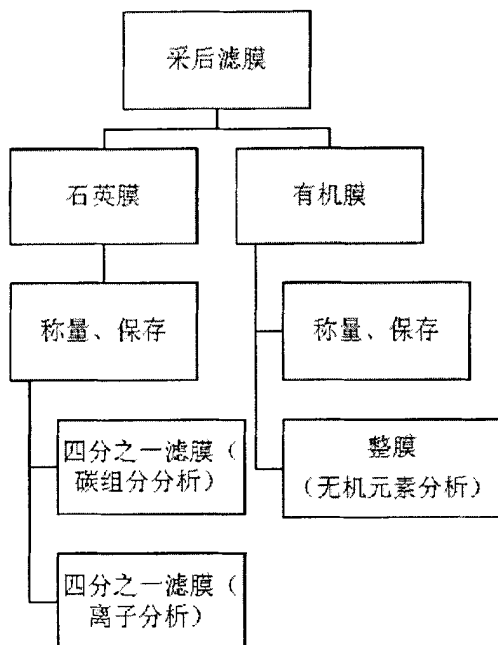


图 2.2 滤膜实验前期准备

第五节 样品分析

本研究针对采得的样品主要进行无机元素、水溶性离子、碳组分的分析，并做了相应的质控保证，具体方法如下：

(1) 无机元素分析

采用赛默飞世尔科技公司 ICP9000 (N+M) 型 ICPAES (电感耦合等离子体原子发射光谱仪质谱仪) 分析聚丙烯纤维滤膜样品中的 Si、Mn、Mg、Al、Ti、Ca、Na、Cu、Zn、As、K、Pb、Ni、Co、Cd、Cr、Hg、V、Fe、S 元素的质量浓度。

(2) 水溶性离子分析

先将石英滤膜样品置于 5mL 去离子水中超声振荡 20min，使用美国戴安公司 DX120 型离子色谱仪分析滤膜样品中的主要水溶性离子 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等的质量浓度。

(3) 碳组分分析

以 IMPROVE 的热光反射法为实验原理^[52]，使用美国沙漠研究所 DRI2001A 型

碳分析仪测定石英膜样品中 OC 与 EC 的质量浓度。

(4) 质量控制与保证

分析水溶性离子所用的戴安公司 DX120 型离子色谱仪, 测试中使用空白样并测定其各水溶性离子质量浓度, 以保证分析结果的准确性。此外, 各批次测量均对标准样品进行测试, 并且对样品做 10% 的室内平行。

分析碳组分所用的 DRI2001A 碳分析仪, 分析操作前均用标准气体校准, 同时在每 10 个样中随机抽取 1 个做平行实验。此外, 所有数据都经实验室空白校正, 用以保证分析结果的准确性。

第三章 灰霾与非灰霾颗粒物浓度特征及其差异

将本研究的灰霾进行界定并给出能见度的分类，同时针对天津市灰霾日与非灰霾日颗粒物浓度数据进行分析，比较不同能见度 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 质量浓度特征及比例差异。为灰霾日的影响因素与颗粒物来源提供分析依据。

第一节 灰霾日与非灰霾日的界定

根据中国气象局对灰霾的定义^[53]“大量极细微的干尘粒等均匀地浮游在空中，使水平能见度小于 10 千米的空气普遍有混浊现象，使远处光亮物微带黄、红色，使黑暗物微带蓝色。”

目前我国对于灰霾在相对湿度上的判定并没有统一的标准，部分地区判定的临界值见表 3.1。

表 3.1 我国部分地区灰霾相对湿度 RH 的临界值（%）^[54]

地区	RH	地区	RH
香港	85~95	上海	60~70
澳门	80	江苏	60~70
广东	70	湖北	60~70
北京	70	湖南	65
安徽	70	浙江	60

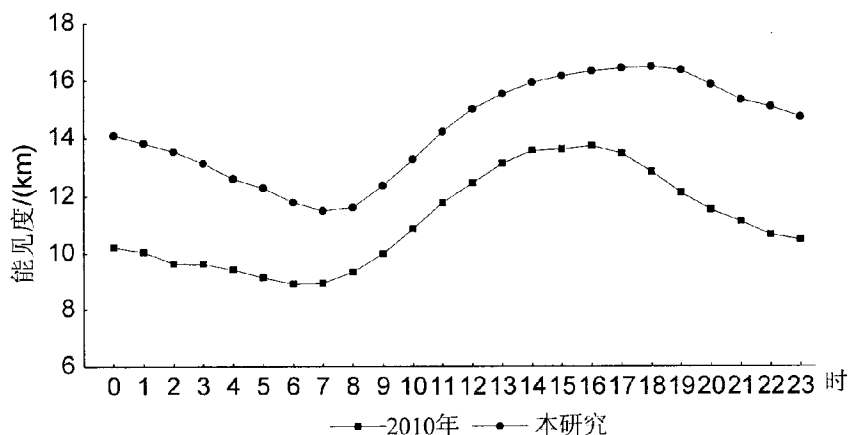


图 3.1 2010 年及本研究天津地区能见度小时均值

从天津地区 24 小时能见度历史观测可发现一天中能见度呈 S 形分布, 在 7 时达谷底, 16 时出现峰值, 如图 3.1 所示。本研究 (2011 年 5 月至 12 月) 逐时能见度变化趋势与历史规律一致。

鉴于灰霾界定尚无统一规范, 本文结合天津地区特点及前人基础^[5,55], 将灰霾日定义为观测日 7 时能见度小于 10km 且日均相对湿度 (RH) <90%, 同时排除降水、扬沙、沙尘暴、浮尘和烟幕天气。除此以外为非灰霾日, 定义为观测日 7 时能见度大于等于 10km 且日均 (RH) <90%, 即排除雾日和雨日的天气情况。按上述定义, 本研究灰霾日与非灰霾日分布见表 3.2。本次研究采样天数 57 天, 其中在 7 时出现能见度小于 10km 的天数为 39 天, 灰霾发生频率 68.42%, 各月频次分布见图 3.2。

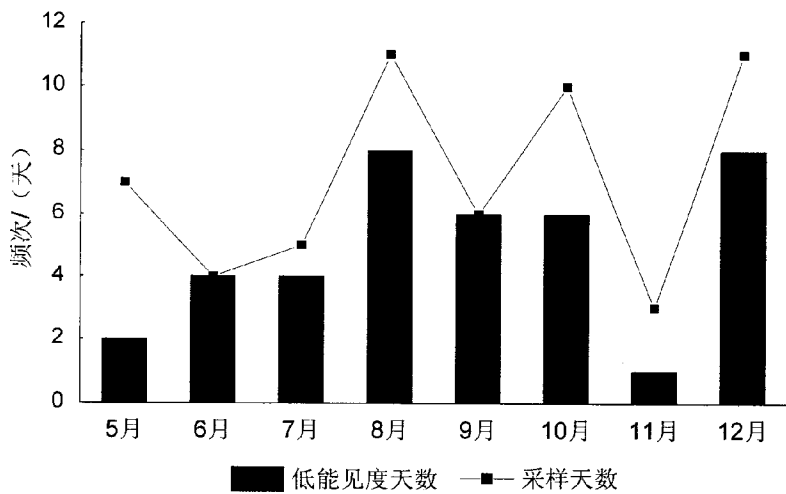


图 3.2 本研究低能见度发生频次

表 3.2 本研究灰霾日与非灰霾日发生天数

时间	灰霾日（天）	非灰霾日（天）
5 月	2	5
6 月	4	0
7 月	4	1
8 月	8	3
9 月	6	6
10 月	6	4
11 月	1	2
12 月	8	3
总计	39	18

第二节 灰霾日与非灰霾日能见度分类

将观测期间能见度与相对湿度作散点图（图 3.3），取不同能见度下相对湿度的平均值以便发现趋势，见图 3.4。从图 3.3、图 3.4 可见，观测期间能见度-相对湿度分布呈折线型，能见度小于 10km 段大致由 5 部分构成，能见度大于

10km 段样本量较少波动较大。

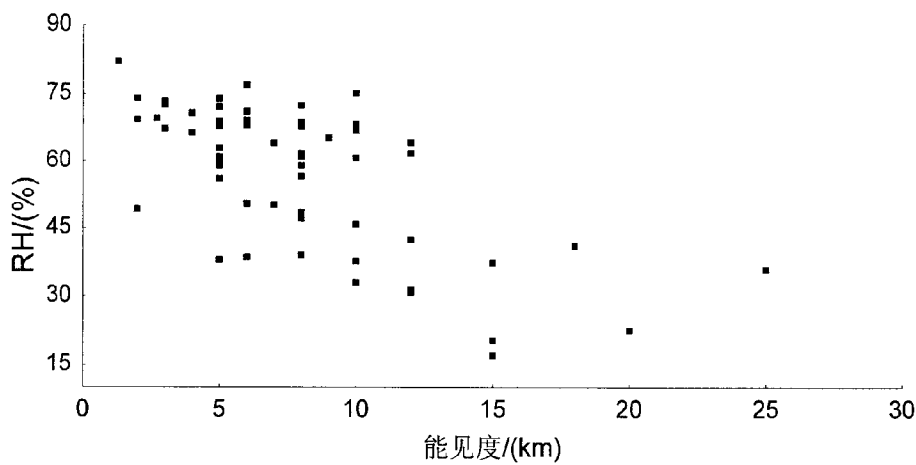


图 3.3 本研究能见度与相对湿度的分布

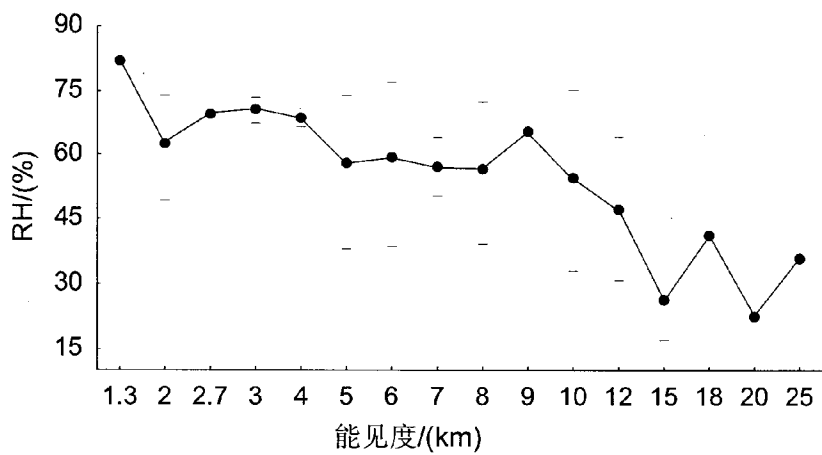


图 3.4 本研究能见度与相对湿度分布平滑处理

用 K 均值法对能见度<10km 的点以相对湿度特征进行聚类，能见度聚类中心见表 3.3，由于能见度≥10km 属于非灰霾水平且本次观测的样本数量较少，本文将其归为一类，能见度的分类结果与发生频次如表 3.4、图 3.5 所示。

表 3.3 能见度聚类中心

最终聚类中心

	1	2	3	4	5
V	1.83	8.83	5.56	4.00	2.93

表 3.4 能见度的分类

能见度 km	平均相对湿度(%)
$V \leq 2$	68.7
$2 < V < 4$	70.7
$4 \leq V < 5$	68.5
$5 \leq V < 8$	61.5
$8 \leq V < 10$	58.8
$V \geq 10$	44.0

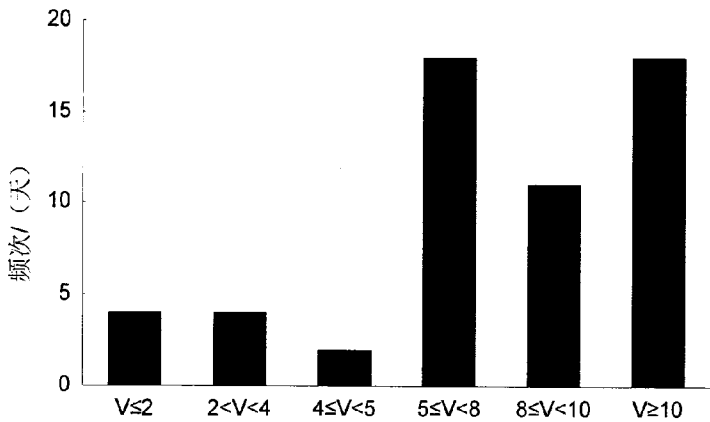


图 3.5 本研究不同能见度分级下发生频次

第三节 不同能见度下颗粒物的质量浓度

本次研究中，不同能见度下颗粒物质量浓度分布均显示出一定规律性，见表 3.5，即 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 的质量浓度随能见度增加有降低趋势，能见度 $\leq 2\text{km}$ 灰霾日 PM_{10} 平均浓度为 $363.82 \pm 67.89\mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $PM_{2.5}$ 平均浓度为 $276.17 \pm 61.50\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，分别是非灰霾日的 2.09 倍和 3.29 倍； $8 \leq \text{能见度} < 10\text{km}$ 灰霾日分别

是非灰霾日的 1.39 倍和 2.07 倍。此外， $8\leq$ 能见度 $<10\text{km}$ 时粗细颗粒物的质量浓度较上一能见度区间有 32.81%和 44.89%的增加，这可能是由于该能见度区间样品分布于整个采样时段，静风特点并没有能见度 $<8\text{km}$ 时集中，故较大的风速将更多的颗粒物带入大气中。

$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 的分布可以发现，此值在各能见度区间呈波型分布，但灰霾日与非灰霾日的 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 值相差较大，灰霾日平均 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 值 0.73，是非灰霾日的 1.52 倍。天津市灰霾日整体表现出细颗粒污染特征。

表 3.5 不同能见度范围下颗粒物的质量浓度

	PM_{10} 浓度范围 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\text{PM}_{2.5}$ 浓度范围 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM_{10} 浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\text{PM}_{2.5}$ 浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$
$V\leq 2\text{km}$	269.50~426.56	198.49~348.88	363.82 ± 67.89	276.17 ± 61.50	0.76
$2<V<4\text{km}$	192.23~341.46	130.96~245.53	260.25 ± 58.77	181.22 ± 41.11	0.70
$4\leq V<5\text{km}$	165.29~281.98	117.76~246.87	223.63 ± 58.34	182.32 ± 64.56	0.82
$5\leq V<8\text{km}$	100.25~301.23	50.74~230.84	183.65 ± 57.89	119.67 ± 48.01	0.65
$8\leq V<10\text{km}$	97.00~444.72	55.68~392.41	242.07 ± 98.12	173.39 ± 91.83	0.72
$V\geq 10\text{km}$	90.75~381.16	46.99~152.97	174.35 ± 70.63	83.90 ± 34.34	0.48

第四节 本章小结

本研究主要对天津市灰霾日与非灰霾日颗粒物浓度数据进行分析，总结出不同能见度 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度特征，并进行差异比较。主要结论如下：

（1）参考天津市能见度历史观测资料和相关研究结果，将灰霾日定义为观测日 7 时能见度小于 10km 且日均相对湿度（RH） $<90\%$ ，同时排除降水、扬沙、沙尘暴、浮尘和烟幕天气；将非灰霾日定义为观测日 7 时能见度大于 10km 且日均（RH） $<90\%$ 。本研究期间灰霾日 39 天，发生频率为 68.42%。

（2）除能见度 $\geq 10\text{km}$ 的样品外，又对能见度 $<10\text{km}$ 的样品进行聚类分析，将其分成 5 类。本研究能见度的分类为： $V\leq 2\text{km}$ 、 $2<V<4\text{km}$ 、 $4\leq V<5\text{km}$ 、 $5\leq V<8\text{km}$ 、 $8\leq V<10\text{km}$ 、 $V\geq 10\text{km}$ 。

（3） PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度随能见度的增加而降低，能见度 $\leq 2\text{km}$ 灰霾

日 PM_{10} 平均浓度为 $363.82 \pm 67.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度为 $276.17 \pm 61.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 分别是非灰霾日的 2.09 倍和 3.29 倍; $8 \leq \text{能见度} < 10\text{km}$ 灰霾日分别是非灰霾日的 1.39 倍和 2.07 倍。

$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 整体呈波型分布, 但灰霾日与非灰霾日的 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 值相差较大。灰霾日平均 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 值为 0.73, 是非灰霾日的 1.52 倍, 灰霾日表现出明显的细颗粒污染特征。

第四章 灰霾与非灰霾颗粒物组分特征及其差异

分析并比较了不同能见度水平下 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 化学成分的特征,总结出天津市灰霾日与非灰霾日 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中无机元素、水溶性离子和碳组分的特征及差异。为灰霾日的影响因素与颗粒物来源提供分析依据。

第一节 能见度 $\leq 2km$ 时 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 的化学组成特征

本研究能见度 $\leq 2km$ 灰霾日颗粒物中主要无机元素为 Si、Ca、Al、S、Fe、Na、Zn 等,约占颗粒物成分的四分之一,但各无机元素在 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中的百分含量存在较大差异。如表 4.1 和表 4.2 所示,元素 Ca、Mg、Na 在 PM_{10} 中的百分含量远高于在 $PM_{2.5}$ 中的含量,分别超 $PM_{2.5}$ 中百分含量 81.45%、77.37%、34.34%;元素 Pb、S、K、Zn 在 $PM_{2.5}$ 中的比重远高于在 PM_{10} 中,分别超过了 112.60%、82.33%、45.00%、39.97%。本文将富集系数定义为某无机元素在 $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} 中所对应的浓度之比,若比值大于 0.5 则称该元素富集于 $PM_{2.5}$ 中,小于 0.5 则该元素富集于 PM_{10} 中。元素富集的分布与百分含量分布亦呈现相似的规律。元素 Ca、Mg、Na 的富集系数分别为 0.14、0.21 和 0.48,元素 Pb、S、K、Zn 的富集系数分别为 1.68、1.51、1.23、1.10。这表明 Ca、Mg、Na 等元素多以大粒径的建筑水泥尘和海盐粒子^[56-58]影响能见度;Si、Al 等地壳元素多以土壤及道路风沙尘等^[57,59]影响能见度;S、Zn、K、Pb 元素分别以一次排放和二次生成的细颗粒物在能见度 $\leq 2km$ 下起作用^[31,34,60]。

表 4.1 能见度 $\leq 2km$ 时 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中无机元素成分的百分含量

百分含量	PM_{10}		$PM_{2.5}$	
	均值	偏差	均值	偏差
Si	7.251	0.088	8.039	2.423
Ca	4.702	1.568	0.872	0.647
S	4.327	4.341	7.890	3.212
Al	4.290	0.253	4.709	0.538
Fe	1.657	0.881	1.819	0.272

Na	1.252	0.346	0.822	0.249
Zn	0.648	0.227	0.906	0.154
Mg	0.464	0.294	0.105	0.062
K	0.270	0.147	0.391	0.289
Cu	0.096	0.108	0.103	0.072
Ti	0.094	0.012	0.090	0.057
Pb	0.086	0.051	0.183	0.068
Mn	0.075	0.010	0.070	0.020
Cr	0.005	0.005	0.004	0.004
Ni	0.003	0.002	0.002	0.002
V	0.002	0.000	0.002	0.000
Co	0.002	0.001	0.002	0.001
As	0.002	0.001	0.002	0.001

表 4.2 能见度 $\leq 2\text{km}$ 时主要无机元素的富集系数

元素	富集系数	元素	富集系数
Ca	0.14	Si	0.81
Mg	0.21	Fe	0.85
Na	0.48	Cu	0.90
Ni	0.58	Co	1.05
V	0.63	As	1.09
Ti	0.67	Zn	1.10
Cr	0.70	K	1.23
Mn	0.72	S	1.51
Al	0.81	Pb	1.68

从图 4.1 和表 4.3 中各水溶性离子在 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中的百分含量分布可知, 9 种主要水溶性离子在 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中的百分含量依次达 29.41%和 46.19%, 其中阴离子在粗细颗粒物中所占比例为 22.13%和 38.69%, 是总离子的 61%和 69%。同时各水溶性离子在 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 中的分布也存在一定差异, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 等在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的百分含量高于 PM_{10} 中, 而 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 F^- 在 PM_{10} 中

的百分含量高于 $\text{PM}_{2.5}$ 中。其主要是因为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 等离子主要源于燃煤、化石燃料燃烧以及农药化肥使用等人为活动, 排放的颗粒物粒径较小, 故这些离子在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的百分含量较高, 而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 等主要源于土壤、道路等地壳源或海盐粒子^[27], 排放的颗粒物粒径较大, 故这些离子在 PM_{10} 中的百分含量较 $\text{PM}_{2.5}$ 高。

有研究用 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的质量比反映移动源与固定源在颗粒物中的相对贡献, 即机动车与燃煤排放强度的指示因子^[61-62]。能见度 $\leq 2\text{km}$ 灰霾日, PM_{10} 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的比值是 0.58, $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的比值是 0.65。同时本研究能见度 $\leq 2\text{km}$ 灰霾日多发生在 12 月, 这表明煤炭燃烧对能见度的影响大于机动车尾气排放。

表 4.3 能见度 $\leq 2\text{km}$ 时 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的百分含量

百分含量 %	PM_{10}		$\text{PM}_{2.5}$	
	均值	偏差	均值	偏差
F^-	0.138	0.080	0.075	0.043
Cl^-	3.916	2.747	6.726	2.021
NO_3^-	6.607	6.121	12.505	4.214
SO_4^{2-}	11.467	12.673	19.385	9.491
Na^+	0.331	0.176	0.391	0.177
NH_4^+	4.378	1.620	5.497	1.678
K^+	0.847	0.503	1.152	0.686
Mg^{2+}	0.301	0.197	0.076	0.067
Ca^{2+}	1.427	0.047	0.380	0.308

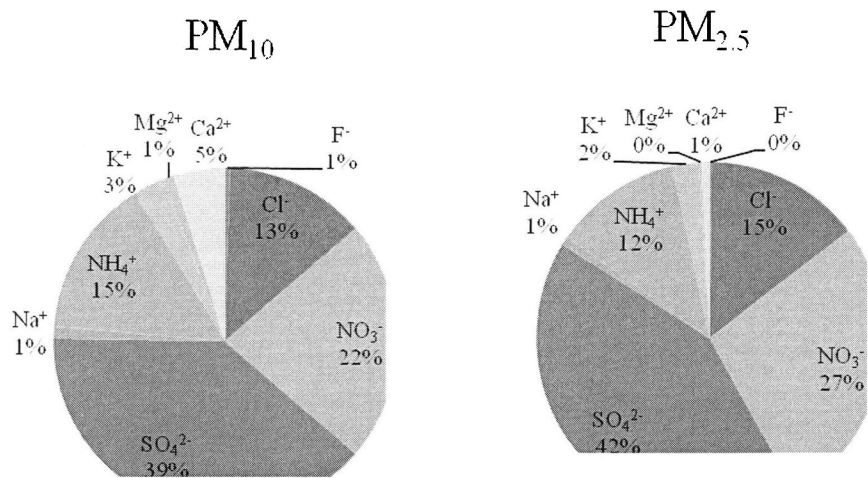


图 4.1 能见度≤2km 时各水溶性离子在颗粒物总离子中的比例

能见度≤2km 灰霾日,碳组分在不同粒径颗粒物中的分布差异如表 4.4 所示,平均 80%的碳组分以细颗粒态存在且 OC 含量远高于 EC,这是因为 EC 的主要来源是化石燃料、生物质不完全燃烧产生的一次颗粒物;OC 包含了煤炭等源类直接排出的一次有机碳及机动车尾气等烃类物质经由光化学途径生成的二次有机碳^[63-65]。通常这些颗粒物粒径较小,故碳组分在细粒子中的比例较高。而且天津市冬季采暖耗煤量大,向大气中排放大量的含碳颗粒物,因此 OC 在总碳中含量较高。

此外,多用 OC/EC=2 界定大气中二次污染的发生状况,比值 (OC/EC>2) 越高二次污染程度越显著^[66]。能见度≤2km 灰霾日 OC/EC 值均超过 2,其中 PM₁₀ 中 OC/EC 值为 2.84, PM_{2.5} 中 OC/EC 值为 2.63。这也表明本次研究天津冬季较易发生二次污染,其对能见度造成的影响较大。

表 4.4 能见度≤2km 时 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中碳组分的百分含量

百分含量 %	PM ₁₀		PM _{2.5}		富集系数
	均值	偏差	均值	偏差	
TC	13.725	4.340	14.955	4.039	0.79
OC	10.148	4.169	10.830	3.904	0.77
EC	3.578	0.393	4.125	0.223	0.84

第二节 2<能见度<4km 时 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 的化学组成特征

本研究 2<能见度<4km 灰霾日颗粒物中主要的无机元素为 Si、Al、S、Fe、Na 等, 平均约占颗粒物成分的 20%, 但各无机元素在 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中的百分含量存在较大差异。如表 4.5 和表 4.6 所示, 除元素 Pb 以外各元素在 PM_{10} 中的百分含量远高于 $PM_{2.5}$ 中, 其中 Ca、Mg、Na 元素在 PM_{10} 中的百分含量与在 $PM_{2.5}$ 中相差悬殊, 分别超 88.52%、82.82%和 49.42%; 元素 Ca、Mg、Na、Cu、K、Si 的富集系数小于 0.5, S、Fe、Zn、Al、Pb 的富集系数在 0.5 以上。与能见度 ≤ 2 km 灰霾日相比, K 元素的分布有明显不同, 2<能见度<4km 灰霾日 K 元素更多集中于 PM_{10} 中, 这可能是由于该段样本分布于夏秋季, 未出现冬季的大规模秸秆燃烧, 因此生物质燃烧产生的颗粒物并不突显, 即 K 元素在 $PM_{2.5}$ 中并未达到较高比例。同时元素 S、Zn、Al 的浓度在 $PM_{2.5}$ 中较高但在不同粒径中的比例略有变化, PM_{10} 中的百分含量高于 $PM_{2.5}$ 中, 这种差异是由于夏季煤炭及生物质燃烧对大气颗粒物的贡献较冬季偏低。而在两能见度段内元素 Pb 的分布与上述降低趋势相反并在 2<能见度<4km 略有上升, 均以较高的富集水平及构成比例存在于 $PM_{2.5}$ 中, 这可能是因为城市机动车尾气对颗粒物的贡献相对稳定, 无明显的季节性差异。各无机元素的变化也间接的反应出机动车尾气对 2<能见度<4km 灰霾日影响更突出。

表 4.5 2<能见度<4km 时 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中无机元素成分的百分含量

百分含量	PM_{10}		$PM_{2.5}$	
	均值	偏差	均值	偏差
Si	9.099	2.942	6.370	1.601
Al	6.102	1.557	5.478	0.549
S	4.865	1.501	3.363	0.373
Ca	3.782	3.316	0.434	0.153
Fe	2.268	0.185	1.672	0.507
Na	1.096	0.516	0.554	0.411
Mg	0.945	0.807	0.162	0.053

第四章 灰霾与非灰霾颗粒物组分特征及其差异

Zn	0.679	0.238	0.531	0.164
K	0.669	0.147	0.371	0.123
Ti	0.217	0.103	0.055	0.036
Cu	0.097	0.033	0.055	0.027
Pb	0.087	0.019	0.201	0.089
Mn	0.080	0.028	0.037	0.016
Cr	0.044	0.018	0.014	0.009
Co	0.010	0.008	0.007	0.006
Ni	0.006	0.007	0.012	0.013
As	0.002	0.001	0.002	0.001
V	0.002	0.000	0.001	0.000

表 4.6 2<能见度<4km 时主要无机元素的富集系数

元素	富集系数	元素	富集系数
Ca	0.07	S	0.51
Mg	0.11	As	0.52
Ti	0.17	Fe	0.53
Cr	0.24	V	0.53
Na	0.31	Zn	0.56
Mn	0.33	Al	0.62
Cu	0.39	Co	0.95
K	0.40	Pb	1.47
Si	0.46	Ni	1.53

从图 4.2 和表 4.7 中各水溶性离子在 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中的百分含量分布可知, 9 种主要水溶性离子在 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中的百分含量近 44%, 其中阴离子在粗细颗粒物中所占比例在 36.5 %左右, 高达离子总量的 74%和 77%。同时各水溶性离子在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中的分布也存在一定差异, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 在 $PM_{2.5}$ 中的百分含量高于 PM_{10} 中, 而 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 和 Cl^- 在 PM_{10} 中的百分含量要高于 $PM_{2.5}$ 中, 表现出人为源与自然源的不同特点。2<能见度<4km 灰霾日 PM_{10} 中 NO_3^-/SO_4^{2-} 的比值是 0.60, $PM_{2.5}$ 中 NO_3^-/SO_4^{2-} 的比值是 0.48。与能见度 ≤ 2 km 灰

霾日 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值相比, $\text{PM}_{2.5}$ 中此值下降超过了四分之一, 可能是因为在夏秋季氮氧化物间的转化更易发生, 并以 NO_3^- 及其他形式存在于细颗粒物中^[67]。

表 4.7 2<能见度<4km 时 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的百分含量

百分含量 %	PM_{10}		$\text{PM}_{2.5}$	
	均值	偏差	均值	偏差
F^-	0.222	0.123	0.013	0.000
Cl^-	3.588	2.909	3.122	2.781
NO_3^-	12.298	1.934	10.869	3.585
SO_4^{2-}	20.357	7.825	22.519	10.729
Na^+	0.533	0.284	0.331	0.219
NH_4^+	3.895	2.292	5.324	1.515
K^+	0.890	0.369	0.829	0.436
Mg^{2+}	0.205	0.123	0.039	0.046
Ca^{2+}	1.956	0.866	0.654	0.406

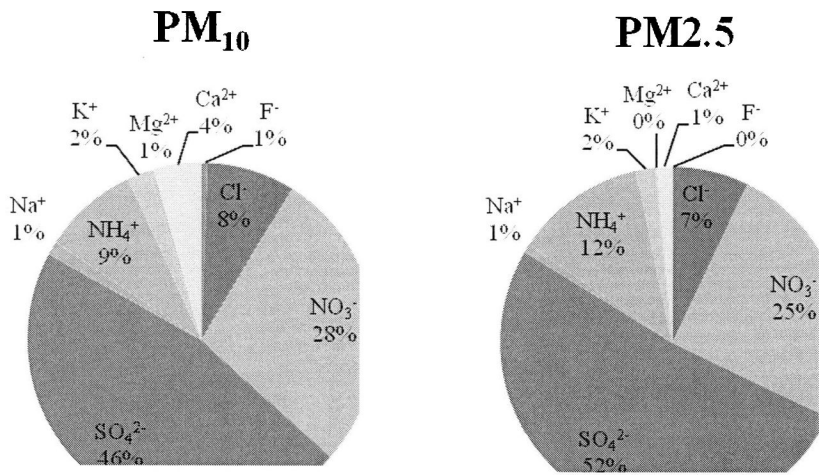


图 4.2 2<能见度<4km 时各水溶性离子在颗粒物总离子中的比例

2<能见度<4km 灰霾日碳组分在不同粒径颗粒物中的分布差异如表 4.8 所示, 平均 70%的碳组分以细颗粒态存在且 OC 含量远高于 EC, EC 和 OC 更多

是来源于碳氢化合物产生并排放的一、二次颗粒物。碳在颗粒物中的比例比能见度 $\leq 2\text{km}$ 灰霾日有所降低可解释为煤炭消费水平在夏秋季较低。而 PM_{10} 中 OC/EC 值为 2.64, $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC/EC 值为 1.93。该值虽低于能见度 $\leq 2\text{km}$ 灰霾日水平但仍存在二次污染, 与此之外 EC 在细颗粒物中约占三分之一, 作为大气中主要的消光组分^[16]削弱着能见度。

表 4.8 2<能见度<4km 时 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分的百分含量

百分含量 %	PM_{10}		$\text{PM}_{2.5}$		富集系数
	均值	偏差	均值	偏差	
TC	10.657	4.147	11.851	4.896	0.77
OC	7.730	3.787	7.808	3.712	0.70
EC	2.927	0.425	4.042	1.379	0.96

第三节 4≤能见度<5km 时 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组成特征

本研究 4≤能见度<5km 灰霾日颗粒物中主要无机元素分别为 Si、Al、S、Fe、Na 等, 平均约占颗粒物成分的 20%, 但各无机元素在 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中的百分含量存在较大差异。如表 4.9 和表 4.10 所示, 元素 Mg、Ca、Fe、Na 在 PM_{10} 中的百分含量远高于 $\text{PM}_{2.5}$ 中, 分别超 $\text{PM}_{2.5}$ 中百分含量 59.68%、51.24%、51.14% 和 45.42%; 元素 Pb、Zn、S 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比重远高于 PM_{10} 中, 分别超过了 190.39%、110.29%、45.52%。元素 Ca、Mg、Na、Fe、K 的富集系数小于 0.5; 元素 S、Si、Zn、Al、Pb 的富集系数在 0.5 以上。同能见度 $\leq 2\text{km}$ 灰霾日相似, 4≤能见度<5km 灰霾日主要受 Si、Al 等地壳元素表征的细小扬尘、S 元素表征的冬季燃煤尘和 Ca、Mg、Na 等元素代表的建筑水泥尘和海盐粗粒子的影响。

表 4.9 4≤能见度<5km 时 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中无机元素成分的百分含量

百分含量 %	PM_{10}		$\text{PM}_{2.5}$	
	均值	偏差	均值	偏差
Si	6.410	0.096	5.406	0.105
S	5.965	1.025	8.680	6.670
Al	4.586	1.624	3.497	1.545

第四章 灰霾与非灰霾颗粒物组分特征及其差异

Fe	1.681	0.108	0.821	0.220
Na	0.937	0.057	0.512	0.245
Ca	0.865	0.257	0.422	0.243
K	0.336	0.336	0.204	0.204
Zn	0.335	0.289	0.705	0.361
Pb	0.334	0.269	0.971	0.574
Mg	0.201	0.075	0.081	0.009
Ti	0.128	0.100	0.101	0.073
Cu	0.114	0.011	0.258	0.180
Mn	0.058	0.006	0.071	0.055
Cr	0.039	0.038	0.025	0.024
Co	0.003	0.002	0.002	0.000
Ni	0.002	0.001	0.001	0.000
V	0.002	0.001	0.001	0.000
As	0.002	0.001	0.001	0.001

表 4.10 4≤能见度<5km 时主要无机元素的富集系数

元素	富集系数	元素	富集系数
Ni	0.31	As	0.52
Mg	0.33	Al	0.62
Fe	0.4	Ti	0.64
Ca	0.4	Si	0.69
Na	0.44	Mn	1.01
V	0.46	S	1.19
Co	0.48	Zn	1.71
K	0.49	Cu	1.84
Cr	0.52	Pb	2.37

从图 4.3 和表 4.11 中各水溶性离子在 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中的百分含量分布可知，9 种主要水溶性离子在 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中的百分含量均超过 50%，其中阴离子在粗细颗粒物中所占比例为 38.06%和 36.59%，是总离子的 69%和 74%。同时各

水溶性离子在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中的分布也存在一定差异， SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 等在 $PM_{2.5}$ 中的百分含量高于 PM_{10} 中，而 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 、 F^- 、 Cl^- 在 PM_{10} 中的百分含量高于 $PM_{2.5}$ 中。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 离子的高含量说明大气颗粒物中煤碳和化石燃料燃烧以及农药化肥使用等人为活动贡献显著。 $4\leq$ 能见度 $<5km$ 灰霾日 PM_{10} 中 NO_3^-/SO_4^{2-} 的比值是 0.64， $PM_{2.5}$ 中 NO_3^-/SO_4^{2-} 的比值是 0.58，同能见度 $\leq 2km$ 灰霾日一并表现出固定源（燃煤）在冬季较高的排放强度。

表 4.11 $4\leq$ 能见度 $<5km$ 时 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的百分含量

百分含量 %	PM_{10}		$PM_{2.5}$	
	均值	偏差	均值	偏差
F^-	0.117	0.000	0.026	0.000
Cl^-	3.254	1.689	2.825	1.866
NO_3^-	13.579	5.638	12.384	5.772
SO_4^{2-}	21.111	3.983	21.354	5.479
Na^+	0.630	0.373	0.316	0.209
NH_4^+	10.004	3.953	10.802	4.086
K^+	2.526	1.942	2.230	1.568
Mg^{2+}	0.408	0.101	0.024	0.024
Ca^{2+}	3.266	0.653	0.208	0.043

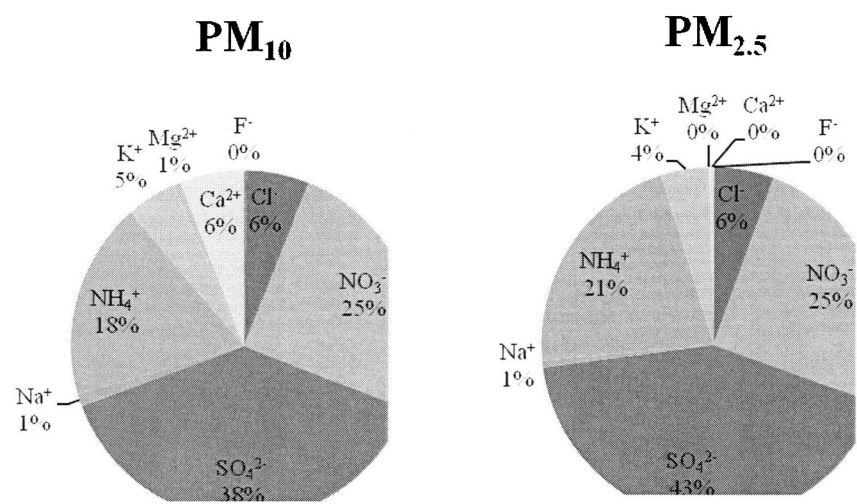


图 4.3 4≤能见度<5km 时各水溶性离子在颗粒物总离子中的比例

4≤能见度<5km 灰霾日碳组分在不同粒径颗粒物中的分布差异如表 4.12 所示，73%的碳组分以细颗粒态存在且 OC 含量远高于 EC，冬季采暖燃煤量的增加使大气中含碳颗粒物比例上升。与能见度≤2km 灰霾日相似，OC/EC 值均超过 2，其中 PM₁₀ 中 OC/EC 值为 2.68，PM_{2.5} 中 OC/EC 值为 2.71。这说明燃煤产生的含硫化合物及碳氢化合物等在 4≤能见度<5km 灰霾日的大气中存在二次污染。

表 4.12 4≤能见度<5km 时 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中碳组分的百分含量

百分含量 %	PM ₁₀		PM _{2.5}		富集系数
	均值	偏差	均值	偏差	
TC	10.632	3.417	10.693	2.867	0.82
OC	7.742	3.271	7.807	3.063	0.82
EC	2.889	0.146	2.886	0.197	0.81

第四节 5≤能见度<8km 时 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 的化学组成特征

本研 5≤能见度<8km 灰霾日颗粒物中主要的无机元素分别为 Si、Al、S、Fe、Ca、Na 等，平均约占颗粒物成分的四分之一，但各无机元素在 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中的百分含量存在较大差异。如表 4.13 和表 4.14 所示，元素 Mg、Ca、Si、Na 在 PM₁₀ 中的百分含量远高于 PM_{2.5} 中，分别超 PM_{2.5} 中百分含量 49.35%、48.91%、23.11%和 35.27%；元素 Zn、S、Pb 在 PM_{2.5} 中的比重高于 PM₁₀ 中，分别超过了 36.67%、24.47%、16.37%。元素 Ca、Mg、Na 富集系数小于 0.5；元素 S、Fe、Zn、Al、Pb、K 的富集系数在 0.5 以上。与 2<能见度<4km 灰霾日相似，不存在采暖燃煤源对颗粒物排放的贡献，S 元素的含量明显低于发生在冬季能见度区间的灰霾日，本能能见度水平灰霾日多发生于 5~10 月，风速较冬季大且建筑施工等人为活动频繁，故 Si、Al 等地壳元素多来自土壤风沙尘和道路扬尘；Ca、Mg、Na 等元素来自建筑水泥尘和海盐粗粒子；S、Zn、K、Pb 元素以一次排放和二次生成的细颗粒物影响能见度。

表 4.13 5≤能见度<8km 时 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中无机元素成分的百分含量

第四章 灰霾与非灰霾颗粒物组分特征及其差异

百分含量 %	PM ₁₀		PM _{2.5}	
	均值	偏差	均值	偏差
Si	7.478	1.840	5.750	1.237
Al	5.368	1.319	4.508	1.349
S	4.148	2.435	5.164	2.727
Ca	3.235	3.250	1.652	1.816
Fe	1.907	0.268	1.535	0.795
Na	1.177	0.423	0.762	0.387
Zn	0.658	0.442	0.900	0.648
Mg	0.532	0.721	0.270	0.256
K	0.438	0.200	0.353	0.172
Cu	0.140	0.099	0.179	0.162
Ti	0.140	0.084	0.146	0.080
Pb	0.121	0.134	0.140	0.115
Mn	0.070	0.047	0.058	0.036
Cr	0.022	0.032	0.010	0.020
Co	0.004	0.006	0.005	0.010
Ni	0.003	0.001	0.003	0.002
V	0.002	0.001	0.002	0.000
As	0.001	0.001	0.001	0.001

表 4.14 5≤能见度<8km 时主要无机元素的富集系数

元素	富集系数	元素	富集系数
Cr	0.30	Al	0.57
Mg	0.35	As	0.70
Ca	0.35	Ti	0.71
Na	0.44	Ni	0.78
Si	0.53	Pb	0.79
Fe	0.55	S	0.85
K	0.55	Cu	0.87

V	0.56	Zn	0.93
Mn	0.57	Co	0.95

从图 4.4 和表 4.15 中各水溶性离子在 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中的百分含量分布可知，9 种主要水溶性离子在 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中的百分含量约 50%，其中阴离子在粗细颗粒物中所占比例为 29.12%和 33.69%，占总离子的 75%左右。同时各水溶性离子在 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 中的分布也存在一定的差异，SO₄²⁻、NH₄⁺等在 PM_{2.5} 中的百分含量高于 PM₁₀ 中，而 Mg²⁺、Ca²⁺在 PM₁₀ 中的百分含量要高于 PM_{2.5} 中。SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺等一二次粒子是大气颗粒物的主要构成组分。PM₁₀ 中 NO₃⁻/SO₄²⁻的比值是 0.64，PM_{2.5} 中 NO₃⁻/SO₄²⁻的比值是 0.45。比较可知，此能见度段灰霾日 NO₃⁻/SO₄²⁻值和 9 种水溶性离子的分配比例均与 2<能见度<4km 灰霾日接近，因此可间接推断两灰霾日造成低能见度的因素有部分相似之处。

表 4.15 5≤能见度<8km 时 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中水溶性离子的百分含量

百分含量	PM ₁₀		PM _{2.5}	
	均值	偏差	均值	偏差
F ⁻	0.086	0.104	0.125	0.158
Cl ⁻	2.371	1.973	3.077	3.097
NO ₃ ⁻	10.472	5.088	9.531	4.890
SO ₄ ²⁻	16.196	6.503	20.955	8.401
Na ⁺	0.408	0.269	0.383	0.341
NH ₄ ⁺	4.536	1.779	6.237	1.517
K ⁺	1.108	0.824	1.230	1.480
Mg ²⁺	0.306	0.118	0.092	0.151
Ca ²⁺	2.923	2.623	1.159	1.126

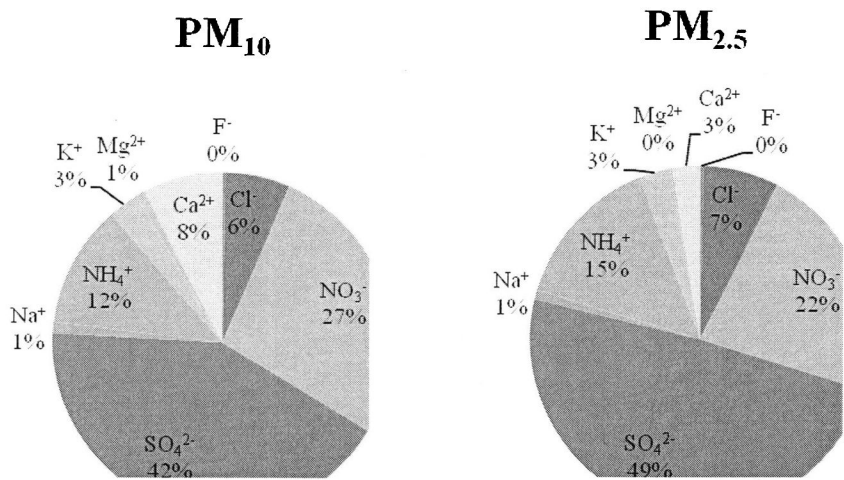


图 4.4 5≤能见度<8km 时各水溶性离子在颗粒物总离子中的比例

5≤能见度<8km 灰霾日碳组分在不同粒径颗粒物中的分布差异如表 4.16 所示，60%的碳组分以细颗粒态存在且 OC 含量远高于 EC，但与能见度<5km 灰霾日的碳水平相比，OC 的比例有降低趋势，5≤能见度<8km 灰霾日 OC 比例最低。同时 PM₁₀ 中 OC/EC 值为 1.84，PM_{2.5} 中 OC/EC 值为 1.59。因此可以推测夏秋季二次污染对 5≤能见度<8km 灰霾日的作用比能见度<5km 灰霾日弱。

表 4.16 5≤能见度<8km 时 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中碳组分的百分含量

百分含量 %	PM ₁₀		PM _{2.5}		富集系数
	均值	偏差	均值	偏差	
TC	11.648	4.414	13.856	5.197	0.81
OC	7.543	3.602	8.500	3.476	0.77
EC	4.106	1.145	5.357	2.218	0.89

第五节 8≤能见度<10km 时 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 的化学组成特征

本研究 8≤能见度<10km 灰霾日颗粒物中主要无机元素为 Si、Al、S、Fe、Ca、Na 等，平均约占颗粒物成分的五分之一，但各无机元素在 PM₁₀ 和 PM_{2.5}

中的百分含量存在较大差异。如表 4.17 和表 4.18 所示, 元素 Ca、Mg、K、Na、Al 在 PM₁₀ 中的百分含量远高于 PM_{2.5} 中, 分别超 PM_{2.5} 中百分含量 60.39%、45.81%、35.24%和 29.46%和 28.82; 元素 Pb、Zn、S 在 PM_{2.5} 中的比重高于 PM₁₀ 中, 分别超过了 120.57%、113.19%、10.19%。与比例的分布规律相同, 元素 Ca、Mg、K、Na、Al 的富集系数小于 0.5; 元素 Pb、Zn、S 的富集系数在 0.5 以上。与能见度<8km 各灰霾日不同, 8≤能见度<10km 灰霾日在 5~12 月均有发生, 能见度所受到的影响较综合, 自然环境跨度大, 人类活动频繁, 故土壤风沙尘、道路扬尘、建筑施工尘、海盐颗粒对元素 Ca、Mg、Na、Al 的贡献较多, 生产生活活动一次排放和二次转化的颗粒物对元素 S、Zn、K、Pb 贡献较明显。

表 4.17 8≤能见度<10km 时 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中无机元素成分的百分含量

百分含量	PM ₁₀		PM _{2.5}	
	均值	偏差	均值	偏差
Si	6.814	1.219	5.833	1.126
Al	4.958	1.322	3.529	1.177
S	3.094	1.499	3.409	1.687
Ca	2.714	3.173	1.075	0.964
Fe	1.709	0.717	1.527	0.743
Na	0.969	0.398	0.684	0.208
K	0.552	0.287	0.357	0.252
Zn	0.446	0.269	0.952	0.537
Mg	0.360	0.370	0.195	0.102
Ti	0.161	0.111	0.111	0.068
Pb	0.118	0.106	0.260	0.166
Mn	0.072	0.039	0.066	0.064
Cu	0.068	0.072	0.158	0.146
Cr	0.053	0.098	0.008	0.011
Ni	0.007	0.014	0.003	0.002
Co	0.005	0.009	0.002	0.001
As	0.002	0.003	0.002	0.001
V	0.002	0.001	0.002	0.000

表 4.18 8≤能见度<10km 时主要无机元素的富集系数

元素	富集系数	元素	富集系数
Cr	0.10	Al	0.49
Ca	0.27	V	0.56
Ni	0.27	Si	0.59
Co	0.31	Fe	0.61
Mg	0.37	Mn	0.63
K	0.44	S	0.76
As	0.47	Zn	1.46
Ti	0.48	Pb	1.52
Na	0.48	Cu	1.61

从图 4.5 和表 4.19 中各水溶性离子在 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中的百分含量分布可知, 9 种主要水溶性离子在颗粒物中百分含量为 35% 左右, 其中阴离子在粗细颗粒物中所占比例为 24.63% 和 25.73%, 均超过离子总量的 70%。同时各水溶性离子在 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 中的分布也存在一定的差异, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 等在 $PM_{2.5}$ 中的百分含量高于 PM_{10} 中, 而 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 在 PM_{10} 中的百分含量要高于 $PM_{2.5}$ 中。 PM_{10} 中 NO_3^-/SO_4^{2-} 的值是 0.56, $PM_{2.5}$ 中 NO_3^-/SO_4^{2-} 的值是 0.42。与能见度 <8km 各灰霾日的离子分配不同的是, Ca^{2+} 在 PM_{10} 总离子中所占比例最高, 说明 8≤能见度<10km 灰霾日 Ca^{2+} 对 PM_{10} 的贡献最突出, 并间接反映出其源类(海盐粗颗粒及建筑水泥尘)对此能见度段灰霾的影响最明显。此外比较 NO_3^-/SO_4^{2-} 值可以发现, 此能见度段灰霾 NO_3^-/SO_4^{2-} 值最小, 这说明在一二次反应生成的含 S 化合物对能见度有所影响。

表 4.19 8≤能见度<10km 时 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的百分含量

百分含量 %	PM_{10}		$PM_{2.5}$	
	均值	偏差	均值	偏差
F^-	0.175	0.233	0.078	0.108
Cl^-	3.901	4.709	2.896	2.945
NO_3^-	7.403	3.739	6.734	4.608
SO_4^{2-}	13.146	8.349	16.022	13.058

Na ⁺	0.545	0.462	0.435	0.229
NH ₄ ⁺	4.798	3.191	6.833	3.348
K ⁺	1.218	0.794	1.799	0.879
Mg ²⁺	0.349	0.176	0.129	0.248
Ca ²⁺	3.125	1.591	0.711	0.457

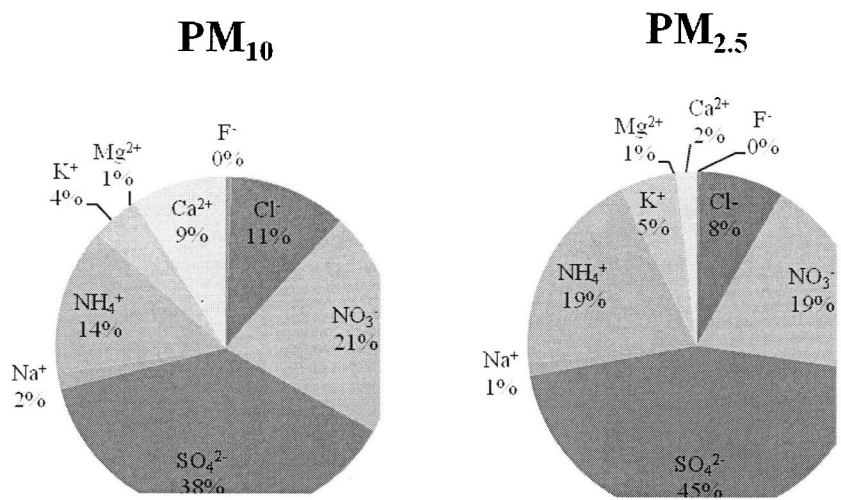


图 4.5 8≤能见度<10km 时各水溶性离子在颗粒物总离子中的比例

8≤能见度<10km 灰霾日碳组分在不同粒径颗粒物中的分布差异如表 4.20 所示，平均 70%的碳组分以细颗粒态存在且 OC 含量远高于 EC，同时 PM₁₀ 中 OC/EC 值为 2.64，PM_{2.5}中 OC/EC 值为 2.09。因此可以推测能见度因二次污染而下降。

表 4.20 8≤能见度<10km 时 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中碳组分的百分含量

百分含量 %	PM ₁₀		PM _{2.5}		富集系数
	均值	偏差	均值	偏差	
TC	13.657	4.457	16.551	5.166	0.83
OC	9.908	3.722	11.186	4.080	0.78
EC	3.749	1.195	5.365	1.341	0.98

第六节 能见度≥10km 时 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 的化学组成特征

本研究非灰霾日颗粒物中主要无机元素为 Si、Al、S、Fe、Ca 等，约占 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 成分的 22.41%和 13.05%。与灰霾日相似，各无机元素在 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中的百分含量存在较大差异。如表 4.21 和表 4.22 所示，只有元素 Pb、Cu、Zn 在 PM_{2.5} 中的比重高于 PM₁₀ 中，分别超过了 100.68%、21.59%、16.96%，其余各无机元素在 PM₁₀ 中的百分含量均远高于 PM_{2.5} 中。元素富集系数与百分含量的分布规律相同，仅元素 Pb、Cu、Zn 的富集系数大于 0.5。而与灰霾日相反，无机元素在 PM₁₀ 中的总量是 PM_{2.5} 中的近一倍，大多无机元素在细颗粒物中的比例较低，尤其是易富集于细颗粒物中的元素，比如元素 S 非灰霾日 PM₁₀ 中的百分含量超过了 PM_{2.5} 的，由此推测 PM_{2.5} 的浓度水平在非灰霾日较低。

表 4.21 能见度≥10km 时 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中无机元素成分的百分含量

百分含量 %	PM ₁₀		PM _{2.5}	
	均值	偏差	均值	偏差
Si	7.733	1.823	4.704	1.545
Ca	5.289	3.243	1.045	1.447
Al	4.750	0.959	3.633	1.341
S	2.568	2.186	2.004	2.474
Fe	2.073	0.870	1.103	0.619
Na	1.095	0.363	0.562	0.287
Mg	0.876	1.154	0.257	0.298
Zn	0.567	0.364	0.663	0.540
K	0.387	0.211	0.315	0.171
Ti	0.146	0.111	0.092	0.049
Mn	0.114	0.100	0.058	0.033
Cu	0.102	0.068	0.124	0.114
Pb	0.080	0.070	0.160	0.173
Cr	0.026	0.034	0.016	0.025
Ni	0.007	0.015	0.007	0.012
Co	0.005	0.007	0.002	0.002

第四章 灰霾与非灰霾颗粒物组分特征及其差异

As	0.002	0.001	0.001	0.001
V	0.002	0.001	0.001	0.000

表 4.22 能见度 $\geq 10\text{km}$ 时主要无机元素的富集系数

元素	富集系数	元素	富集系数
Ca	0.10	V	0.35
Mg	0.14	Al	0.37
Co	0.21	As	0.38
Mn	0.25	S	0.38
Na	0.25	K	0.40
Fe	0.26	Ni	0.45
Cr	0.30	Zn	0.57
Si	0.30	Cu	0.59
Ti	0.31	Pb	0.98

从图 4.6 和表 4.23 中各水溶性离子在 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中的百分含量分布可知, 9 种主要水溶性离子在 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中的百分含量为 23.61% 和 31.78%, 其中阴离子在粗细颗粒物中所占比例为 16.62% 和 23.36%, 均超过离子总量的 70%。同时各水溶性离子在 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 中的分布也存在一定的差异, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 等在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的百分含量高于在 PM_{10} 中的百分含量, 表明了人类活动对水溶性离子的贡献, 而 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等在 PM_{10} 中的百分含量要高于 $\text{PM}_{2.5}$ 中的, 表明了自然环境的贡献。 PM_{10} 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的比值是 0.55, $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的比值是 0.26。

比较各灰霾日, 灰霾日离子总量在 PM_{10} 中 29.41~54.90%、 $\text{PM}_{2.5}$ 中 35.64~50.17%, 远高于非灰霾日的离子含量; 非灰霾日 SO_4^{2-} 的百分含量在 PM_{10} 中 8.58%、 $\text{PM}_{2.5}$ 中 16.14%, 而灰霾日 SO_4^{2-} 在 PM_{10} 中 11.47%~21.11%、 $\text{PM}_{2.5}$ 中 16.02%~22.52%; 非灰霾日 Ca^{2+} 在粗细颗粒物间的分布变化明显比灰霾日的波动大, 降幅达 70% 以上。这说明非灰霾日大气中离子含量较低消光能力相对较弱且 $\text{PM}_{2.5}$ 的水平较低。

表 4.23 能见度 $\geq 10\text{km}$ 时 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的百分含量

第四章 灰霾与非灰霾颗粒物组分特征及其差异

百分含量 %	PM ₁₀		PM _{2.5}	
	均值	偏差	均值	偏差
F ⁻	0.191	0.177	0.071	0.085
Cl ⁻	3.121	3.357	3.025	3.020
NO ₃ ⁻	4.721	2.335	4.128	3.146
SO ₄ ²⁻	8.582	6.409	16.139	9.523
Na ⁺	0.665	0.482	0.803	0.688
NH ₄ ⁺	1.981	1.635	4.557	2.181
K ⁺	0.764	0.417	1.468	1.059
Mg ²⁺	0.373	0.258	0.268	0.489
Ca ²⁺	3.216	5.065	1.316	0.908

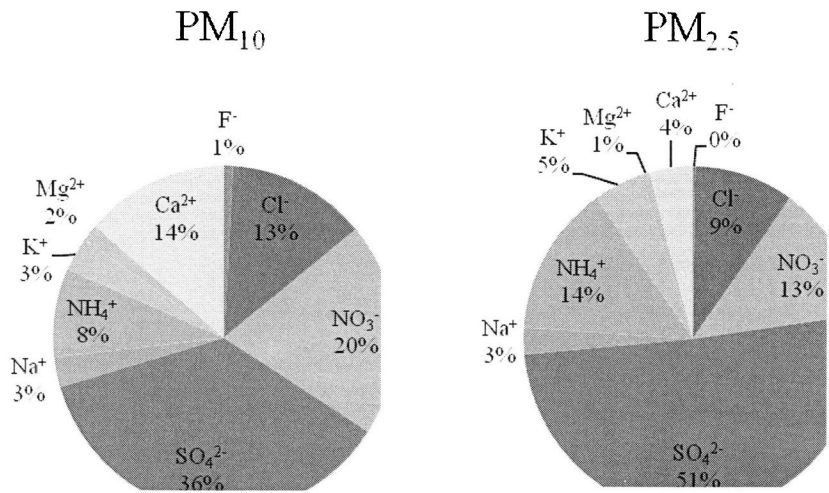


图 4.6 能见度≥10km 时各水溶性离子在颗粒物总离子中的比例

非灰霾日碳组分在不同粒径颗粒物中的分布差异如表 4.24 所示，65%以上的碳组分以细颗粒态存在且 OC 的含量远高于 EC，同时 PM₁₀ 中 OC/EC 值为 2.29，PM_{2.5} 中 OC/EC 值为 1.93。而碳组分的富集系数明显低于各灰霾日，尤其是 OC 水平，因此可推测虽然存在二次污染，但较低水平的有机碳对能见度的削弱作用较弱。

表 4.24 能见度 $\geq 10\text{km}$ 时 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分的百分含量

百分含量 %	PM_{10}		$\text{PM}_{2.5}$		富集系数
	均值	偏差	均值	偏差	
TC	13.052	4.313	16.446	4.852	0.62
OC	9.082	3.193	10.826	3.314	0.58
EC	3.970	1.360	5.619	1.916	0.69

第七节 本章小结

本研究主要对天津市灰霾与非灰霾颗粒物化学组分数据进行分析，总结出不同能见度区间 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 中无机元素、水溶性离子和碳组分的特征，并进行差异比较。主要结论如下：

(1) 能见度 $\leq 2\text{km}$ 灰霾日颗粒物中主要的无机元素组为 Si、Ca、Al、S、Fe、Na、Zn 等，约占颗粒物成分的四分之一，Ca、Mg、Na 等元素多以建筑水泥尘和海盐粒子中的大粒径形式影响能见度；Si、Al 等地壳元素多以土壤及道路风沙尘等形式影响着能见度；S、Zn、K、Pb 元素分别以一次排放和二次生成的细颗粒物形式在此能见度范围内起作用。

PM_{10} 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值是 0.58, $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值是 0.65, 又因能见度 $\leq 2\text{km}$ 灰霾日多发生在 12 月，表明煤炭燃烧对能见度的影响大于机动车尾气排放。平均 80% 的碳组分以细颗粒态存在且 OC 的含量远高于 EC, PM_{10} 中 OC/EC 值为 2.84, $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC/EC 值为 2.63, 表明天津冬季较易发生二次污染，且对能见度影响较大。

(2) $2<\text{能见度}<4\text{km}$ 灰霾日颗粒物中主要的无机元素为 Si、Al、S、Fe、Na 等，平均约占颗粒物成分的 20%，除元素 Pb 以外各元素在 PM_{10} 中的百分含量远高于 $\text{PM}_{2.5}$ 中。与能见度 $\leq 2\text{km}$ 灰霾日相比，K 元素的分布有明显不同，此能见度段灰霾日 K 元素更多集中于 PM_{10} 中，这可能是由于该段样本所分布的夏秋季并无冬季大规模的秸秆焚烧。同时元素 S、Zn、Al 的浓度在 $\text{PM}_{2.5}$ 中较高但在不同粒径中的比例略有变化， PM_{10} 中的百分含量高于 $\text{PM}_{2.5}$ 中，这种差异是由于夏季煤炭及生物质燃烧对大气颗粒物的贡献较冬季偏低。而两能见度段灰霾日元素 Pb 的分布与上述降低趋势相反并在此能见度段略有上升，这可能

是因为城市机动车尾气对颗粒物的贡献相对稳定的，无明显的季节性差异。各主要无机元素的变化也间接反应出机动车尾气对 2<能见度<4km 灰霾日影响更突出。

PM₁₀ 中 NO₃⁻/SO₄²⁻值是 0.60，PM_{2.5} 中 NO₃⁻/SO₄²⁻值是 0.48。此值与能见度 ≤2km 灰霾日的相比，在 PM_{2.5} 中下降超过四分之一，可能是在夏秋季氮氧化物间的转化更易发生，以 NO₃⁻及其他形式存在于细颗粒物中。

平均 70%的碳组分以细颗粒态存在且 OC 的含量远高于 EC，消光组分 EC 在细颗粒物中约占三分之一。碳在颗粒物中的比例比能见度 ≤2km 灰霾日有所降低可解释为煤炭消费水平在夏秋季较低。PM₁₀ 中 OC/EC 值为 2.64，PM_{2.5} 中 OC/EC 值为 1.93，此值虽低于能见度 ≤2km 灰霾日水平但仍存在二次污染。

(3) 4<能见度<5km 灰霾日颗粒物中主要的无机元素为 Si、Al、S、Fe、Na 等，平均约占颗粒物成分的 20%，同能见度 ≤2km 灰霾日相似，该能见度段主要受 Si、Al 等地壳元素表征的细小扬尘、S 元素表征的采暖燃煤和 Ca、Mg、Na 等元素代表的建筑水泥尘和海盐粗粒子的影响。

PM₁₀ 中 NO₃⁻/SO₄²⁻值是 0.64，PM_{2.5} 中 NO₃⁻/SO₄²⁻值是 0.58，同能见度 ≤2km 灰霾日均体现出固定源（燃煤）在冬季较高的排放强度。

73%的碳组分以细颗粒态存在且 OC 的含量远高于 EC，冬季采暖燃煤量增加使大气中含碳颗粒物比例上升。PM₁₀ 中 OC/EC 值为 2.68，PM_{2.5} 中 OC/EC 值为 2.71。这说明燃煤产生的含硫化合物与碳氢化合物等在大气中存在二次污染。

(4) 5≤能见度<8km 灰霾日颗粒物中主要的无机元素为 Si、Al、S、Fe、Ca、Na 等，平均约占颗粒物成分的四分之一，Si、Al 等地壳元素多来自土壤风沙尘和道路扬尘；Ca、Mg、Na 等元素来自建筑水泥尘和海盐粗粒子；S、Zn、K、Pb 元素以一次排放和二次生成的细颗粒物影响能见度。与 2<能见度<4km 灰霾日相似，不存在采暖燃煤源对颗粒物排放的贡献，S 元素的含量明显低于冬季灰霾日。

PM₁₀ 中 NO₃⁻/SO₄²⁻值是 0.64，PM_{2.5} 中 NO₃⁻/SO₄²⁻值是 0.45。5≤能见度<8km 灰霾日 NO₃⁻/SO₄²⁻值和 9 种水溶性离子的分配比例均与 2<能见度<4km 灰霾日接近，因此间接推断造成两灰霾日低能见度的因素有部分相似之处。

60%的碳组分以细颗粒态存在且 OC 的含量远高于 EC，但与能见度 <5km 灰霾日的碳构成相比，OC 比例有降低趋势，5≤能见度<8km 灰霾日 OC 比例最

低。同时 PM_{10} 中 OC/EC 值为 1.84, $PM_{2.5}$ 中 OC/EC 值为 1.59。可推测夏秋季二次污染对 $5 \leq \text{能见度} < 8\text{km}$ 灰霾日的作用比能见度 $< 5\text{km}$ 灰霾日弱。

(5) $8 \leq \text{能见度} < 10\text{km}$ 灰霾日颗粒物中主要的无机元素为 Si、Al、S、Fe、Ca、Na 等, 平均约占颗粒物成分的五分之一, 土壤风沙尘、道路扬尘、建筑施工尘、海盐颗粒对元素 Ca、Mg、Na、Al 的贡献较多, 生产生活活动一次排放和二次转化的颗粒物对元素 S、Zn、K、Pb 贡献较明显。与能见度 $< 8\text{km}$ 各灰霾日不同, $8 \leq \text{能见度} < 10\text{km}$ 灰霾日 5~12 月均有出现, 能见度所受影响较综合, 自然环境跨度大, 人类活动频繁。

PM_{10} 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值是 0.56, $PM_{2.5}$ 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值是 0.42。与能见度 $< 8\text{km}$ 各灰霾日离子分配比例不同, Ca^{2+} 在 PM_{10} 总离子中所占比例最高, 说明 $8 \leq \text{能见度} < 10\text{km}$ 灰霾日 Ca^{2+} 对 PM_{10} 的贡献最突出, 并间接反映出其源类(海盐粗颗粒及建筑水泥尘)对此能见度段灰霾的影响最明显。此外 $8 \leq \text{能见度} < 10\text{km}$ 灰霾日 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值最小, 这说明在一二次反应生成的含 S 化合物对能见度有所影响。

平均 70% 的碳组分以细颗粒态存在且 OC 的含量远高于 EC。 PM_{10} 中 OC/EC 值为 2.64, $PM_{2.5}$ 中 OC/EC 值为 2.09, 推测能见度受二次污染影响而下降。

(6) 非灰霾日颗粒物中主要的无机元素为 Si、Al、S、Fe、Ca 等, 约占 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 成分的 22.41% 和 13.05%。与灰霾日相反, 无机元素在 PM_{10} 中的总量是 $PM_{2.5}$ 中的近一倍, 大多无机元素在细颗粒物中的比例较低, 尤其是易富集于细颗粒物中的元素, 由此推测 $PM_{2.5}$ 的浓度水平在非灰霾日较低。

PM_{10} 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值是 0.55, $PM_{2.5}$ 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值是 0.26。灰霾日颗粒物中的离子总量远高于非灰霾日; 灰霾日 SO_4^{2-} 含量在 PM_{10} 中 11.47%~21.11%、 $PM_{2.5}$ 中 16.02%~22.52% 而非灰霾日的 SO_4^{2-} 在 PM_{10} 中 8.58%、 $PM_{2.5}$ 中 16.14%; 非灰霾日 Ca^{2+} 在粗细颗粒物间的分布变化明显比灰霾日的波动大, 降幅达 70% 以上。这说明非灰霾日大气中离子含量较低消光能力相对较弱且 $PM_{2.5}$ 的水平较低。

65% 以上的碳组分以细颗粒态存在且 OC 的含量远高于 EC。 PM_{10} 中 OC/EC 值为 2.29, $PM_{2.5}$ 中 OC/EC 值为 1.93。碳组分的富集明显低于各灰霾日, 尤其是 OC, 因此推测虽然存在二次污染, 但较低水平的有机碳对能见度的削弱作用较弱。

第五章 灰霾与非灰霾颗粒物来源构成及其差异

化学质量平衡受体模型（CMB）是由一组线性方程构成的，表示每种化学组分的受体浓度等于各种排放源类的成份谱中这种化学组分的含量值和各种排放源类对受体的贡献浓度值乘积的线性和。由于该模型原理简单、物理意义明确，能够定量给出主要源类的贡献，成为目前最重要最实用的受体模型。本文使用 CMB 模型分别对灰霾日与非灰霾日 $PM_{2.5}$ 的来源进行解析，找出天津市灰霾日颗粒物的主要来源，进而得出天津市灰霾的发生原因。

第一节 源样品的采集与分析

5.1.1 源样品采集

（1）土壤风沙尘

在建成区四郊及主导风向不同距离按梅花型布点采样，去除表层杂物，采集下层纯土，每个样品采集 100g 左右，有效样品 6 个。

（2）城市扬尘

以监测点的四方及中心作为城市扬尘采样子区域，采样点设置于楼房、仓库、商店等建筑物的窗门、橱窗、台架，高度 5-15m。采集长期积累的灰尘，有效样品 5 个。

（3）建筑水泥尘

采集成品水泥及散落在施工作业面上的建筑尘混合样，有效样品 3 个。

（4）冶金尘

选取 4 家钢铁冶金企业采集各炼钢炉除尘器下载灰，有效样品 4 个。但源解析中钢铁尘对受体的贡献值不包括钢铁行业排放的煤烟尘。

（5）煤烟尘

颗粒物特点因燃烧方式、除尘方式的不同而不同，故选取供热站、供热技术公司等 8 家代表性企业收集灰库、积灰口和除尘后的燃煤灰，有效样品 16 个。

(6) 机动车尾气尘

在天津火车站地下送站通道使用四台中流量采样器采集隧道内 PM₁₀、PM_{2.5} 样品，每天连续采集 10~12 个小时，有效样品 16 个。

5.1.2 源样品分析

源样品的分析方法与受体样品一致，详见第二章第五节样品分析。

第二节 源与受体成分谱的建立

5.2.1 源成分谱的建立

天津市大气颗粒物源成分谱，表 5.1 所示。

表 5.1 天津市大气颗粒物源成分谱 (g/g)

	城市 扬尘	土壤 尘	煤烟 尘	冶炼 尘	建筑 水泥尘	机动车 尾气尘	二次 硫酸盐	二次 硝酸盐	海盐 粒子
Na	0.0154	0.0108	0.0142	0.0083	0.0136	0.0121	0.0000	0.0000	0.4000
stdev	0.0018	0.0007	0.0019	0.0181	0.0015	0.0011	0.0001	0.0001	0.0400
Mg	0.0123	0.0094	0.0059	0.0024	0.0146	0.0266	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0062	0.001	0.0015	0.0014	0.0034	0.0041	0.0001	0.0001	0.0001
Al	0.0547	0.0708	0.0845	0.0027	0.0741	0.0509	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0029	0.0248	0.0279	0.0022	0.0095	0.0013	0.0001	0.0001	0.0001
Si	0.1600	0.2639	0.1200	0.0049	0.0727	0.0799	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0179	0.0107	0.0169	0.0062	0.0093	0.0044	0.0001	0.0001	0.0001
K	0.0094	0.0181	0.0068	0.0083	0.0302	0.0068	0.0000	0.0000	0.0140
stdev	0.0065	0.0026	0.0010	0.0033	0.0081	0.0024	0.0001	0.0001	0.0020
Ca	0.0800	0.0218	0.0300	0.0273	0.3661	0.0931	0.0000	0.0000	0.0140
stdev	0.0128	0.009	0.0363	0.0138	0.0162	0.0073	0.0001	0.0001	0.0020
Ti	0.0055	0.0068	0.0104	0.0009	0.0041	0.0011	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0030	0.0014	0.0037	0.0000	0.0030	0.0007	0.0001	0.0001	0.0001
V	0.0000	0.0001	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

第五章 灰霾与非灰霾颗粒物来源构成及其差异

stdev	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001
Cr	0.0000	0.0003	0.0000	0.0300	0.0003	0.0004	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0000	0.0000	0.0000	0.0345	0.0000	0.0004	0.0001	0.0001	0.0001
Mn	0.0003	0.0005	0.0004	0.0584	0.0004	0.0011	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0000	0.0001	0.0003	0.0223	0.0001	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001
Fe	0.0266	0.0357	0.0256	0.3200	0.0190	0.023	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0015	0.0021	0.0015	0.1363	0.0017	0.0021	0.0001	0.0001	0.0001
Ni	0.0001	0.0001	0.0001	0.0016	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0000	0.0000	0.0000	0.0039	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001
Cu	0.0004	0.0001	0.0001	0.0029	0.0003	0.0013	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0007	0.0000	0.0001	0.004	0.0000	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001
Zn	0.0005	0.0005	0.0002	0.0117	0.0000	0.0045	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0003	0.0004	0.0001	0.0079	0.0000	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001
Pb	0.0000	0.0000	0.0000	0.0154	0.0000	0.0008	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0000	0.0000	0.0000	0.0243	0.0000	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001
SO ₄ ²⁻	0.0650	0.0078	0.0359	0.0173	0.016	0.0848	0.7270	0.0000	0.1000
stdev	0.0898	0.0003	0.0347	0.0181	0.0016	0.0377	0.0727	0.0001	0.0400
NO ₃ ⁻	0.0060	0.0020	0.0033	0.0003	0.0000	0.0552	0.0000	0.7750	0.0001
stdev	0.0090	0.0004	0.0007	0.0002	0.0000	0.0332	0.0001	0.0775	0.0001
TC	0.0860	0.0360	0.1210	0.0000	0.0161	0.215	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0400	0.0070	0.0480	0.0001	0.0006	0.0455	0.0001	0.0001	0.0001
OC	0.0690	0.0280	0.0440	0.0000	0.0065	0.0976	0.0000	0.0000	0.0000
stdev	0.0233	0.0064	0.0190	0.0001	0.0006	0.0171	0.0001	0.0001	0.0001

5.2.2 受体成分谱的建立

天津市灰霾与非灰霾日受体成分谱，表 5.2 所示。

表 5.2 天津市 PM_{2.5} 受体成分谱(μg/m³)

灰霾日		非灰霾日	
浓度	偏差	浓度	偏差

Na	1.157	0.044	0.472	0.033
Mg	0.559	1.540	0.241	1.103
Al	0.342	0.718	0.216	0.619
Si	0.319	0.004	0.250	0.007
K	7.048	0.006	3.048	0.012
Ca	2.168	0.156	1.125	0.124
Ti	9.872	0.150	3.947	0.114
V	2.572	0.862	1.296	0.663
Cr	0.572	0.548	0.265	0.540
Mn	0.343	0.228	0.144	0.160
Fe	1.979	0.260	0.877	0.173
Ni	2.329	19.783	1.214	16.139
Cu	0.192	10.259	0.077	9.523
Zn	0.125	9.468	0.041	4.128
Pb	0.002	5.048	0.001	3.146
SO ₄ ²⁻	0.000	14.254	0.000	16.446
NO ₃ ⁻	0.016	5.211	0.013	4.852
TC	0.027	9.315	0.021	10.826
OC	0.098	3.929	0.049	3.314

第三节 天津市大气颗粒物来源解析结果

CMB 模型解析天津市大气中 PM_{2.5} 的来源见表 5.3。解析后知, SO₄²⁻与 NO₃⁻等二次粒子、扬尘与建筑尘等开放源以及煤烟尘是 PM_{2.5} 的主要来源, 其累积贡献率灰霾日为 81.1%, 非灰霾日 73.3%。灰霾日又以二次粒子贡献显著, 达 43.9%, SO₄²⁻与 NO₃⁻的贡献率各是非灰霾日的 1.34 与 2.17 倍。大气氧化性和气象条件影响着二次粒子的生成, 天津市的灰霾很可能是在大气氧化性较强且利于二次 SO₄²⁻与 NO₃⁻生成的气象条件下发生的, 其机理需进一步的研究。

表 5.3 天津市 PM_{2.5} 来源解析

源类	灰霾日		非灰霾日	
	贡献率（%）	贡献值(μg/m3)	贡献率（%）	贡献值(μg/m3)
扬尘	20.3	36.3	23.4	25.5
煤烟尘	15.0	26.8	19.8	21.6
建筑尘	1.9	3.4	0.9	1.0
二次硫酸盐	31.3	56.0	23.4	25.5
二次硝酸盐	12.6	22.6	5.8	6.3
机动车尾气尘	5.1	9.1	7.7	8.4
冶金尘	1.8	3.2	0.7	0.8
海盐粒子	1.4	2.5	3.9	4.2
合计	89.3		85.6	

第四节 本章小结

分别建立了源和受体的化学成分谱并运用 CMB 模型将 PM_{2.5} 的来源进行解析，结果表明：较非灰霾日，灰霾日二次粒子、开放源及煤烟尘是 PM_{2.5} 的主要来源，其累积贡献率灰霾日为 81.1%，非灰霾日 73.3%。灰霾日又以二次粒子贡献显著，达 43.9%，SO₄²⁻与 NO₃⁻的贡献率各是非灰霾日的 1.34 与 2.17 倍。大气氧化性和气象条件影响着二次粒子的生成，天津市的灰霾很可能在大气氧化性较强且利于二次 SO₄²⁻与 NO₃⁻生成的气象条件下发生，其机理需进一步的研究。因此控制光化学反应前体物及氧化性物质的排放会是缓解天津灰霾污染的有效途径。

第六章 结论、创新点与不足

第一节 主要结论

(1) 灰霾日定义为观测日 7 时能见度小于 10km 且日均相对湿度 (RH) <90%，同时排除降水、扬沙、沙尘暴、浮尘和烟幕天气；将非灰霾日定义为观测日 7 时能见度大于 10km 且日均 (RH) <90%。依能见度水平将灰霾分为 5 类，即 $V \leq 2$ 、 $2 < V < 4$ 、 $4 \leq V < 5$ 、 $5 \leq V < 8$ 、 $8 \leq V < 10$ ，灰霾发生频率为 68.42%。

(2) PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 的质量浓度随能见度水平的增加呈降低趋势，能见度 ≤ 2 km 的灰霾日 PM_{10} 与 $PM_{2.5}$ 平均浓度分别是非灰霾日（能见度 ≥ 10 km）的 2.09 倍和 3.29 倍； $8 \leq$ 能见度 < 10 km 的灰霾日颗粒物浓度是非灰霾日的 1.39 倍和 2.07 倍。灰霾日（能见度 < 10 km）的平均 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 值为 0.73，是非灰霾日（能见度 ≥ 10 km）的 1.52 倍，灰霾日呈明显的细颗粒污染特性。

(3) 灰霾日颗粒物中主要的无机元素为 Si、Ca、Al、S、Fe、Na 等，约占颗粒物成分的 20~25%。其中， $2 <$ 能见度 < 4 km 与能见度 ≤ 2 km 的 K、S、Zn、Al 元素的差异，可能是由于煤碳及生物质燃烧季节性分布差异的影响；而元素 Pb 的分布与上述元素分布截然相反，这可能是因为城市机动车尾气对颗粒物的贡献相对稳定的，无明显的季节性差异。且 $4 \leq$ 能见度 < 5 km 的无机元素分布与能见度 ≤ 2 km 相似， $5 \leq$ 能见度 < 8 km 的无机元素分布与 $2 <$ 能见度 < 4 km 相似。能见度在 2 至 4km 之间，各主要无机元素的变化也间接的反应出机动车尾气对该范围能见度影响更突出。与能见度 < 8 km 各情况不同， $8 \leq$ 能见度 < 10 km 受自然环境与人为活动的影响更为综合。

灰霾日 PM_{10} 中 NO_3^-/SO_4^{2-} 值在 0.56-0.64 之间， $PM_{2.5}$ 中 NO_3^-/SO_4^{2-} 值在 0.42~0.65 之间。其中，能见度 ≤ 2 km 的水溶性离子分布与 $4 \leq$ 能见度 < 5 km 相似， $2 <$ 能见度 < 4 km 的水溶性离子分布与 $5 \leq$ 能见度 < 8 km 相似。表现为冬季固定源（燃煤）的排放强度较高；夏秋季更易发生氮氧化物间的转化。 $8 \leq$ 能见度 < 10 km 灰霾日 Ca^{2+} 在 PM_{10} 总离子中所占比例最高，反映出海盐粗颗粒及建筑水泥尘对能见度的影响明显。

灰霾日 60%以上的碳组分以细颗粒态存在且有机碳 OC 的含量远高于元素

碳 EC, PM_{10} 中 OC/EC 值为 1.84-2.84, $PM_{2.5}$ 中 OC/EC 值为 1.59~2.71, 故二次污染对能见度影响较大。

(4) 非灰霾日 (能见度 $\geq 10\text{km}$) 颗粒物中主要的无机元素分别为 Si、Al、S、Fe、Ca 等, 约占 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 成分的 22.41%和 13.05%。与能见度不足 10km 时相反, 无机元素在 PM_{10} 中的总量是 $PM_{2.5}$ 中的近一倍, 大多数无机元素在细颗粒物中的比例较低, 尤其是易富集于细颗粒物中的无机元素。

非灰霾日 PM_{10} 中 NO_3^-/SO_4^{2-} 的比值是 0.55, $PM_{2.5}$ 中 NO_3^-/SO_4^{2-} 的比值是 0.26。灰霾日颗粒物中的离子总量远高于非灰霾日, 其中灰霾日 SO_4^{2-} 在 PM_{10} 中 16.46%、 $PM_{2.5}$ 中 20.05%, NO_3^- 在 PM_{10} 中 10.07%、 $PM_{2.5}$ 中 10.41%, 而非灰霾日的 SO_4^{2-} 百分含量在 PM_{10} 中 8.58%、 $PM_{2.5}$ 中 16.14%, NO_3^- 在 PM_{10} 中 4.72%、 $PM_{2.5}$ 中 4.13%。这说明大气中离子含量较低消光能力相对较弱, 能见度相对较好。同时, Ca^{2+} 在粗细颗粒物间的分布变化明显比灰霾日波动大, 降幅达 70%以上, 也间接证明了非灰霾日大气中 $PM_{2.5}$ 浓度水平较低。

非灰霾日 65%以上的碳组分以细颗粒态存在且有机碳 OC 的含量远高于元素碳 EC。 PM_{10} 中 OC/EC 值为 2.29, $PM_{2.5}$ 中 OC/EC 值为 1.93, 且 OC 的富集程度明显低于灰霾日。

(5) 较非灰霾日, 灰霾日二次粒子、开放源及煤烟尘是 $PM_{2.5}$ 的主要来源, 又以二次粒子贡献显著, 达 43.9%, SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的贡献率各是非灰霾日的 1.34 与 2.17 倍。天津市的灰霾很可能在大气氧化性较强且利于二次 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 生成的气象条件下发生, 控制光化学反应前体物及氧化性物质的排放会是缓解天津灰霾污染的有效途径。

第二节 创新点

(1) 对灰霾日与非灰霾日以及不同能见度区间颗粒物的污染特征予以区分, 试图从微观层面辨识灰霾, 为建立灰霾诊断指标提供研究基础。

(2) 确定天津市典型灰霾天气发生下的敏感性因素 (相对湿度与颗粒物信息对能见度的影响)。

第三节 不足

(1) 本研究样品量有限。在未来的研究中将提高采样频次，增加空间布点，增强样品代表性，在能见度分类的基础上开展分季节研究。

参考文献

- [1] 阚海东,陈秉衡,江宏.上海市城区大气颗粒物污染对居民健康危害的经济学评价[J].中国卫生经济,2004,23(2):8-11.
- [2] Sisler J F, Malm W C. The relative importance of soluble aerosols to spatial and seasonal trends of impaired visibility in the United States[J]. Atmospheric Environment, 1994,28(5):851-862.
- [3] Molnar A, Meszaros E. On the relation between the size and chemical composition of aerosol particles and their optical properties[J]. Atmospheric Environment, 2001,35(30):5053-5058.
- [4] 白志鹏,蔡斌彬,董海燕,等.灰霾的健康效应[J].环境污染与防治,2006,28(3):198-201.
- [5] 吴兑,毕雪岩,邓雪娇,等.都市霾与雾的区分及粤港澳的灰霾天气观测预报预警标准[J].广东气象,2007,29(2):5-10.
- [6] 林燕芬.大气气溶胶对能见度、云和降雨的影响机制[D].上海,复旦大学:2009.
- [7] 天津市统计局.天津市经济和社会发展的公报[R].2010.
- [8] 吴兑.大城市区域霾与雾的区别和灰霾天气预警信号发布[J].环境科学与技术,2008,31(9):1-7.
- [9] 金均,吴建,蔡菊珍,等.杭州市灰霾天气基本特征及成因分析[J].环境污染与防治,2010,31(5):61-67.
- [10] 吴国平,胡伟,滕恩江,等.我国四城市空气中 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的污染水平[J].中国环境科学,1999,19(2):133-137.
- [11] 吴兑.灰霾天气的形成与演化[J].环境科学与技术,2011,34(3):157-161.
- [12] 郭军.天津地区灰霾天气的气候特征分析[J].城市环境与城市生态,2008,21(3):12-14.
- [13] 于群,区宇波.基于细粒子污染的灰霾判定方法的研究[J].中国环境管理,2010(3):52-57.
- [14] 童尧青,银燕,等.南京地区灰霾天气特征分析[J].中国环境科学,2007,27(5):584-588.
- [15] 王淑英,徐晓峰.北京地区低能见度的气候特征及影响因素[J].气象科技,2001,(4):23-26.
- [16] 胡荣章,刘红年,张美根,等.南京地区大气灰霾的数值模拟[J].环境科学学报,2009,29(4):808-814.
- [17] 张立峰,范辽生,王国华.城市发展与杭州灰霾天气状况的对比分析[C/OL]//第 26 届中国气象学年会,杭州,2009:大气成分与天气气候及环境变化分会场论文集[2010-01-20].<http://cpfd.cnki.com.cn/Area/CPFDCONFArticleList-ZGQX200910013.htm>.
- [18] 孙玫玲,韩素芹,姚青,等.天津市城区静风与污染物浓度变化规律的分析[J].气象与环境学报,2007,23(2):21-24.
- [19] Tao J, Ho K F, Chen L G, et al. Effect of chemical composition of $PM_{2.5}$ on visibility in Guangzhou, China, 2007 spring[J]. Particuology, 2009, 7: 68-75.
- [20] 姚青,张长春,樊文雁,等.天津冬季大气能见度与空气污染的相互关系[J].气象科技,2010,38(6):704-708.

- [21]周宁芳,李峰等.2006年冬半年我国霾天气特征分析[J].气象,2008,34(6):81-88.
- [22]江崑,曹春燕.2003年深圳市灰霾气候特征及影响因素[J].广东气象,2004,(4):14-15.
- [23]朱彤,尚静,赵德峰.大气复合污染及灰霾形成中非均相化学过程的作用[J].中国科学,2010,40(12):1731-1740.
- [24]Watson J G. Visibility: Science and Regulation[J].Journal of Air & Waste Management Association,2002,52:628-713.
- [25]魏玉香,杨卫芬,银燕,等.霾天气南京市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征[J].环境科学与技术,2009,32(11):66-71.
- [26]Yang L X, Wang D C, Cheng S H, et al. Influence of meteorological conditions and particulate matter on visual range impairment in Jinan, China[J]. Science of the Total Environment, 2007, 383: 164–173.
- [27]Huang L K, Yuan C S, Wang G Z, et al. Chemical characteristics and source apportionment of PM_{10} during a brown haze episode in Harbin, China[J]. Particuology, 2011,9 (1):32–38.
- [28]李丽珍,沈振兴,杜娜,等.灰霾和正常天气下西安大气颗粒物中水溶性离子特征[J].中国科学院研究生院学报,2007,24(5):674-679.
- [29]Lee K H, Kim Y J, Kim M J. Characteristics of aerosol observed during two severe haze events over Korea in June and October 2004[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(27):5146–5155.
- [30]Engling G, Herckes P, Kreidenweis S M, et al. Composition of the fine organic aerosol in Yosemite National Park during the 2002 Yosemite Aerosol Characterization Study[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(16):2959–2972.
- [31]牛红亚,邵龙义,刘君霞,等.北京灰霾天气 PM_{10} 中微量元素的分布特征[J].中国环境监测,2011,27(1):72-77.
- [32]Quresh I S, Dutkiewicz V A, Khan A R. Elemental composition of $PM_{2.5}$ aerosols in Queens, New York: Solubility and temporal trends [J]. Atmospheric Environment, 2006,40(2): 238-251.
- [33]Sun Y L, Zhuang G S, Tang A H, et al. Chemical characteristics of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Haze-Fog Episodes in Beijing[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40:3148-3155.
- [34]郑南,吉昂,王河锦,等.北京市冬季霾天气可吸入颗粒物的矿物学研究[J].北京大学学报(自然科学版),2009,45(5):825-832.
- [35]An J H, Duan J C, He K B, et al. Chemical characteristics of $PM_{2.5}$ during a typical haze episode in Guangzhou [J].Journal of Environmental Sciences, 2009, 21:774-781.
- [36]Fu Q Y, Zhuang G S, Wang J, et al. Mechanism of formation of the heaviest pollution episode ever recorded in the Yangtze River Delta, China [J]. Atmospheric Environment,2008,42: 2023-2036.
- [37]Hou B, Zhuang G S, Zhang R, et al. The implication of carbonaceous aerosol to the formation of haze: Revealed from the characteristics and sources of OC/EC over a mega-city in China[J].Journal of Hazardous Materials, 2011,190 (1-3): 529–536.
- [38]Kang C M, Lee H S, Kang B W, et al. Chemical characteristics of acidic gas pollutants and $PM_{2.5}$ species during hazy episodes in Seoul, South Korea[J].Atmospheric Environment, 2004,38:

4749-4760.

[39]Sisler J F, Malm W C. Interpretation of Trends of $PM_{2.5}$ and Reconstructed Visibility from the IMPROVE Network[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2000,50: 775-789.

[40]Malm W C, Derek E D. Estimates of aerosol species scattering characteristics as a function of relative humidity[J]. Atmospheric Environment, 2011, 35: 2845-2860.

[41]陶俊,张仁健,许振成,等.广州冬季大气消光系数的贡献因子研究[J].气候与环境研究,2009,14(5): 484-490.

[42]Cheung H C, Wang T, Baumann K, et al. Influence of regional pollution out flow on the concentrations of fine particulate matter and visibility in the coastal area of southern China [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 6568-6577.

[43]Hodkinson R J. Calculations of colour and visibility in urban atmospheres polluted by gaseous NO_2 [J]. International Journal of Air and Water Pollution,1966,10:137-144.

[44]毛宇清,孙燕,姜爱军,等.南京地区霾预报方法试验研究[J].气候与环境研究,2011,16(3): 273-279.

[45]古金霞,白志鹏,解以扬,等.天津市冬季颗粒物散射消光特征[J].南开大学学报(自然科学版),2009,42(2):73-76.

[46]闵敏,王普才,宗雪梅,等.灰霾过程中的气溶胶特性观测研究[J].气候与环境研究, 2009,14(2):153-160.

[47]王杰,刘建国,陆亦怀,等.北京奥运期间大气细粒子谱与能见度、 PM_{10} 质量浓度对比分析. [J].光学学报,2010,30(7):1931-1937.

[48]王明星,赵德山,等.煤烟型城市污染大气气溶胶[M].北京:中国环境科学出版社,1991,9-11,21-24.

[49]吴兑,吴晟,李海燕,等.穗港晴沙两重天——2010年3月17-23日珠三角典型灰霾过程分析[J].环境科学学报,2011,31(4):695-703.

[50]吴兑,吴晟,李海燕,等.以珠三角典型灰霾天气为例谈资料分析方法[J].环境科学与技术, 2011, 34(6):80- 84.

[51]洪也,马雁军,李潮流,等.沈阳冬季灰霾日大气颗粒物元素粒径分布特征[J].环境科学研究, 2011,24(6):637-644.

[52]李杏茹,王英锋,郭雪清,等. 2008 年奥运期间北京不同粒径大气颗粒物中元素碳和有机碳的变化特征[J].环境科学,2011,32(2):313-318.

[53]中央气象局.地面气象观测规范[M].北京:气象出版社,1979,22-27.

[54]吴兑.关于霾与雾的区别和灰霾天气预警的讨论[J].气象,2005,31(4):3-7.

[55]韩素芹,张裕芬,李英华,等.天津市春季气溶胶消光特征和辐射效应的数值模拟[J].中国环境科学,2011,31(2):8-12.

[56]王庚辰,谢骅,万小伟,等.北京地区空气中 PM_{10} 的元素组分及其变化[J].环境科学研究,2004,17(1):41-44.

[57]古金霞,董海燕,吴丽萍,等.天津市 $PM_{2.5}$ 中无机元素污染特征及来源分析[J].公路交通科技(应用技术版),2010,10:495-500.

- [58]姚青,韩素芹,毕晓辉.天津 2009 年 3 月气溶胶化学组成及其消光特性研究[J].中国环境科学,2012,32(2):214-220.
- [59]Gu J X, Bai Z P, Li W F, et al. Chemical composition of PM_{2.5} during winter in Tianjin, China[J]. Particuology, 2011,9:215-221.
- [60]Ram K, Sarin M M. Day-night variability of EC, OC, WSOC and inorganic ions in urban environment of Indo-Gangetic Plain: Implications to secondary aerosol formation[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(2):460-468.
- [61]Yao X H, Chan C K, Fang M, et al. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(26):4223-4234.
- [62]Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, et al. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEMWest A[J]. Journal of Geophysical Research, 1996, 101(D1): 2011-2023.
- [63]吴琳,冯银厂,戴莉,等.天津市大气中 PM₁₀、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.
- [64]CAO J J, LEE S C, HO K F, et al. Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta region, China[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(27):4447-4456.
- [65]CAO J J, LEE S C, HO K F, et al. Characteristics of carbonaceous aerosols in Pearl River Delta region, China in 2001 winter period[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(11):1451-1460.
- [66]CHOW J C, WATSON J G, LU Z, et al. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(12):2079-2112.
- [67]Parmar R S, Satsan G S, Kumari M, et al. Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(4):693-702.
- [68]古金霞,白志鹏,刘爱霞,等.天津市灰霾评价等级指标体系研究[J].环境污染与防治, 2010, 32(8):1-4.
- [69]陈义珍,赵丹,柴发合,等.广州市与北京市大气能见度与颗粒物质量浓度的关系[J].中国环境科学,2010,30(7):967-971.
- [70]张剑,刘红年,唐丽娟,等.苏州城区能见度与颗粒物浓度和气象要素的相关分析[J].环境科学研究,2011,24(9):982-987.
- [71]天津市统计局.天津市统计年鉴[R].2010.
- [72]天津市统计局.天津市统计年鉴[R].2009.
- [73]天津市统计局.天津市统计年鉴[R].2008.

致 谢

转眼之间已是来到南开的第三个春夏,三年的硕士求学生涯即将告一段落,这草长莺飞的时节,正如我将步入人生新的阶段,一些都那么生机勃勃!在毕业论文收笔之际,涌上我心头的更多的是不舍与感恩,不舍的是各位老师,感恩您对我的谆谆教诲;不舍的是各位兄弟姐妹,感恩共同学习生活中你们给我的帮助;不舍的是这个亲如一家的大家庭,感恩这三年来给我的温暖点滴!

首先感谢这三年来为我倾注心血的导师冯银厂教授,您严谨的治学态度,渊博的专业知识,宽宏的处世气度让我耳濡目染、受益匪浅!这三年来,不论生活还是思想上,您都给予我们亲切的关怀,为我们答疑解惑指明方向,您不仅让我这三年收获颇丰,更为我树立了宏伟的学术目标,我会在您指引的道路上继续前行,努力奋斗!

感谢毕晓辉老师在我论文过程中的悉心指导与辛苦付出,不厌其烦的为我修改小论文,在我做项目时耐心的为我指导,在我遇到难题时为我辅导解答,您的点拨总让我感觉“山重水复疑无路,柳暗花明又一村”。您不仅丰富了我的专业知识与技能,更培养了我治学、科研的方法,让我以后的路能走的更坚实!

感谢张裕芬老师对我论文的大力支持,不辞辛劳的为我联系气象部门,为我收集数据,帮助我顺利的完成论文;感谢吴建会老师、高丽洁老师和史国良老师在生活学习中对我的指导与帮助,你们的关怀让我的求学之路格外温暖!在此向各位老师表示深深地谢意!

祝各位老师工作顺利,生活幸福,桃李满天下!

同时感谢天津市环保局、天津市环境监测中心领导及老师对我论文采样的大力支持,让我的论文得有顺利完成。感谢大气实验室以及宿舍的各位兄弟姐妹,这三年我们拥有太多的回忆,感谢你们在生活学习上给我的无私帮助,让我的研究生生活充满温暖的点滴,回忆里满满都是我们留下的欢声笑语!

感谢我的爸爸妈妈,焉得谖草,言树之背,养育之恩,无以为报,你们永远健康快乐是我最大的心愿!

最后衷心感谢百忙之中抽出宝贵时间审阅本论文的专家教授,感谢答辩委员会的各位老师与专家对我提出的宝贵建议,为我今后的学习和工作开拓了思路!谢谢!

魏 欣

2013 年 5 月于天津

个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果

姓 名：魏 欣	性 别：女	出生年月：1988.03
政治面貌：党 员	籍 贯：北京市	民 族：汉

教育背景：

2010 年 9 月-2013 年 7 月就读于南开大学环境科学与工程学院环境科学专业，研究方向为大气污染控制工程，获得硕士学位；

2006 年 9 月-2010 年 7 月就读于中国矿业大学（徐州）环境与测绘学院环境科学专业，获得学士学位。

发表论文：

[1]魏欣，毕晓辉，董海燕，陈魁，孙韧，冯银厂. 天津市夏季灰霾与非灰霾天气下颗粒物污染特征与来源解析[J].环境科学研究，2012，25(11):1193-1200.

参与科研项目

2012.1-2012.10	乌鲁木齐市环境容量核算及大气污染防治方案研究	主要参与者
2011.5-2012.7	天津市环境空气颗粒物来源、污染特征综合调查	主要参与者
2010.9-2010.12	二十世纪美国大气环境政策历史及演变	主要参与者