

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018083103

马珊, 李忠勤, 陈红 等. 兰州市采暖期空气质量特征及污染源分析[J]. 环境化学, 2019, 38(2): 344-353.

MA Shan, LI Zhongqin, CHEN Hong, et al. Analysis of air quality characteristics and sources of pollution during heating period in Lanzhou [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(2): 344-353.

兰州市采暖期空气质量特征及污染源分析*

马珊¹ 李忠勤^{2**} 陈红¹ 刘慧¹ 杨帆¹ 周茜¹ 夏敦胜¹

(1. 兰州大学资源环境学院西部环境教育部重点实验室, 兰州, 730000;

2. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 冰冻圈科学国家重点实验室/天山冰川观测试验站, 兰州, 730000)

摘要 基于 2016 年兰州市采暖期采集的气溶胶样品的水溶性离子系列分析, 对兰州市大气污染特征及其主控因素和来源进行了深入探讨. 结果表明, 近年来兰州市大气中, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是兰州市冬季气溶胶样品中主要的离子成分, 占到总离子浓度的 88.12%. 以人为污染源排放污染物的二次转化为主, 其中 NO_3^- 、 Ca^{2+} 近年来有增加趋势. 对兰州市污染物及离子来源分析发现兰州市冬季二次污染比较严重, 机动车排放污染物所占比重增大. 冬季到达兰州市的气团以武威-兰州为首; 腾格里沙漠和黄土高原西南部是冬季 PM_{10} 污染的主要贡献源区, 兰州市自身和白银市是 NO_2 污染的主要贡献源区. 整体来看, 兰州市空气质量有了很大的改善, NO_2 、 PM_{10} 是目前最需要解决的两大污染问题.

关键词 兰州市, 大气污染, 水溶性离子, 来源.

Analysis of air quality characteristics and sources of pollution during heating period in Lanzhou

MA Shan¹ LI Zhongqin^{2**} CHEN Hong¹ LIU Hui¹ YANG Fan¹
ZHOU Xi¹ XIA Dunsheng¹

(1. Key Laboratory of Western China's Environment Systems (Ministry of Education), College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou, 730000, China; 2. State Key Laboratory of Cryospheric Science / Tianshan Glaciological Station, Northwest Institute of Eco-Environment and Resource, Lanzhou, 730000, China)

Abstract: Based on the analysis of aerosol samples collected during heating period in Lanzhou City in 2016, the characteristics of atmospheric pollution and its main controlling factors and sources were discussed. The results show that the main ionic components in the winter were NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} and NH_4^+ , accounting for 88.12% of the total ion concentration. The secondary transformation of pollutants from anthropogenic sources was the main factor. NO_3^- and Ca^{2+} have been increasing in recent years. Based on three-phase clustering and the analysis of potential sources of pollutants, it was found that the secondary pollution was serious in the winter in Lanzhou, and the proportion of

2018 年 8 月 31 日收稿 (Received: August 31, 2018).

* 国家自然科学基金 (41471058, 41641003, 41601076), 国家自然科学基金委重大研究计划“黑河流域水-生态-经济系统的集成模拟与预测” (91425303), 中国科学院战略性先导科技专项 (A 类) (XDA2006020103) 和冰冻圈科学国家重点实验室自主课题 (SKLCS-ZZ-2018) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41471058, 41641003, 41601076), Integrated Simulation and Prediction of Water-Eco-Economic System in Heihe River Basin, a Major Research Project of the National Natural Science Foundation of China (91425303), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Class A) (XDA2006020103) and the SKLCS Founding (SKLCS-ZZ-2018).

** 通讯联系人, Tel: 13893391417, E-mail: lizq@lzb.ac.cn

Corresponding author, Tel: 13893391417, E-mail: lizq@lzb.ac.cn

pollutants emitted by motor vehicles increased. The air mass arriving in Lanzhou was led by Wuwei-Lanzhou. Tenggri desert and southwestern of Loess Plateau were the main sources of PM_{10} pollution in winter. Lanzhou City and Baiyin City were the main sources of NO_2 pollution. Overall, the air quality of Lanzhou has greatly improved.

Keywords: Lanzhou City, air pollution, water-soluble ion, source.

随着社会经济的快速发展以及人民生活水平的迅速提高,人们赖以生存的大气环境也相应的在发生着根本性的变化,其污染问题已经引起各国政府的高度关注。伴随着城市工业化进程的加快和汽车数量的急剧增加,城市空气质量不断恶化,持续恶化的空气质量不仅影响人们的正常生活,而且对人们的身心健康产生极大的威胁。目前国内外公认的大气污染导致的疾病有:呼吸系统疾病、肺癌、慢性支气管炎、哮喘和肺心病^[1]。世界卫生组织(World Health Organization, WHO) 2014年3月最新估计,全球2012年由于大气污染导致的过早死亡约七百万人,占全球总死亡的八分之一,这一数字比早前其公布的数据高出近一倍,并认为大气污染已经成为当今世界最大的环境健康风险因素^[2]。张国珍等研究表明如果中国主要城市的空气质量达到国家二级标准,可避免18万人口的过早死亡^[1]。

兰州市作为甘肃省省会,是中国西北地区重要的工业基地和综合交通枢纽,西陇海兰新经济带的重点支点,存在着工业城市的通病,大气污染状况非常严重,西固区是国内首先发现光化学烟雾的地区^[3]。兰州市大气污染除与人为影响密切相关之外,其自然环境和地形也是导致兰州市大气污染严重的原因之一。兰州市风速较小,静风频率年平均为55%^[4],全年约有80%的天数出现逆温^[5],而且持续时间长,加之四面环山的闭塞地形导致大气中的污染物难以扩散与稀释。此外,河西地区是我国西北沙尘暴高发地区^[4],沙尘对兰州市大气颗粒物浓度也贡献很大,特别是在春季。

近年来,兰州市实施了减排、压煤、抑尘、控车、严管、问效等一系列措施来治理大气污染^[6],空气质量有了大幅的提高。据相关调查显示兰州市2016年 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 年均浓度比2013年下降25%以上,优良天数增加50 d^[7]。

本文对兰州市冬季气溶胶样品进行了采集,对其水溶性离子进行了一系列分析,并运用多种方法通过多种角度对兰州市冬季污染的来源进行研究,对分析大气颗粒物的污染特征、控制大气污染措施的制定具有重要意义。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集及数据来源

综合考虑兰州市主导风向、人口密度、环境敏感度等因素,选择中国科学院西北生态环境资源研究院科研1号楼楼顶作为本研究气溶胶样品的采样点。楼顶所处高度可以保证采样环境不受地面扬尘的影响,同时在采样点周围2 km内无明显高大建筑。大气气溶胶样品使用美国New Hampshire大学研发生产的小流量滤器采集,滤膜使用Pall公司生产的背景浓度较低的Zeflour Teflon滤膜,滤膜直径47 mm,孔径2 μm 。采样体积用在线体积流量计测量,并记录采样开始和结束时的温度和大气压,用以计算流经滤膜的空气的标准体积(标准状态STP, 1个大气压, 0 $^{\circ}\text{C}$)。采样时的平均流速为1.58 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,线流速为25.3 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。这种流速使得Teflon滤膜对粒径大于0.035 μm 的粒子的收集效率大于97%^[8]。在2016年12月—2017年2月共采集气溶胶样品19个,采样一般从早晨9:00开始,次日早晨结束,采样时间间隔24 h。样品的采集工作在没有降水和浓雾的情况下完成。样品分析前置于用去离子水清洗干净的样品瓶中4 $^{\circ}\text{C}$ 恒温避光保存。

此外,从兰州市环境空气质量监测公报获取采样期间的空气污染资料,包括空气污染指数(AQI)和六种大气污染物(SO_2 、 NO_2 、CO、 O_3 、 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10})数据。从兰州市统计年鉴中获取近年来逐年的废气排放量、规模以上工业企业主要能源品种消费量以及汽车保有量。并从美国国家环境预测中心(National Center for Environmental Prediction, NCEP)获得GDAS气象数据(<ftp://arlft.arlh.noaa.gov/pub/archieve>),分辨率为 $0.5^{\circ}\times 0.5^{\circ}$ 。

1.2 样品分析

样品分析在中国科学院西北生态环境资源研究院天山冰川观测试验站实验室内 100 级的超净环境中完成.气溶胶样品首先用 200 μL 色谱纯甲醇完全润湿,之后用 25 mL 去离子水提取,用超声波振荡 30 min 后溶液直接用于分析.水溶性离子分析所用仪器为 Dionex-320 型离子色谱仪,色谱条件为阳离子: Dionex IonPac CS12A (4 mm \times 250 mm) 分离柱,CG12A (4 mm \times 50 mm) 保护柱,CAES 阳离子抑制器,抑制电流 65 mA,15 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ MSA 淋洗液;阴离子: AS11-HC (4 mm \times 250 mm) 分离柱,AG11-HC (4 mm \times 50 mm) 保护柱,ASRS-4 mm 抑制器,15 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 淋洗液.具体实验方法参见文献 [9].

1.3 源解析研究方法

气团后向轨迹模拟是利用美国国家海洋和大气管理局大气资源实验室 (NOAA Air Resources Laboratory) 提供的 HYSPLIT (Hybrid Single Particles Lagrangian Integrated Trajectory) 气团轨迹模型结合 GIS 技术开发的 TrajSat 软件^[10]进行,对采样期内气团轨迹进行聚类分析以揭示其轨迹输送特征.后向轨迹聚类是根据气团轨迹的空间相似度,即传输速度和方向,对所有轨迹进行分组,计算每条轨迹组合的空间相异度 (SPVAR) 和总空间相异度 (TSV),通过 TSV 和 n 之间的关系判断聚类的数目,对所有到达该模式下受点的气团轨迹进行聚类,对分析各个时段受点的主导气流方向和污染物潜在来源有重要意义^[11].

潜在源贡献因子法 (PSCF) 和浓度权重轨迹法 (CWT) 都是通过气流轨迹识别大气污染物潜在来源的方法^[12-13].PSCF 法是通过用污染轨迹与途经某网格所有轨迹停留时间的比值指示该网格对受点的污染贡献的条件概率函数^[14],其定义经过某一区域的气团到达受点所对应的某要素值超过设定阈值,计算网格范围内每条轨迹的要素值,若要素值高于设定阈值,则认为该轨迹为污染轨迹,式中 m_{ij} 为研究区域内经过网格 (i,j) 的污染轨迹数, n_{ij} 为网格 (i,j) 内所有轨迹数, W_{ij} 为权重因子,权重函数的确定参考 Zeng 等^[15]和张磊等^[16]的研究成果(见公式 (2)).

$$P = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \cdot W(n_{ij}) \quad (1)$$

$$W(n_{ij}) = \begin{cases} 1 & 80 < n_{ij} \\ 0.70 & 20 < n_{ij} \leq 80 \\ 0.42 & 10 < n_{ij} \leq 20 \\ 0.05 & n_{ij} \leq 10 \end{cases} \quad (2)$$

但是 PSCF 算法无法区分相同 PSCF 值的网格对受点污染物浓度贡献的大小,即网格内轨迹的要素值高出设定阈值的程度范围,故我们引进 CWT 法以反映不同网格区域对研究区的污染贡献程度.计算公式见 (3),其中 C_{ij} 为网格 (i,j) 的平均权重浓度, l 是轨迹, M 为网格 (i,j) 内的轨迹数, C_l 为轨迹 l 经过网格 (i,j) 时对应的受点污染物质量浓度, τ_{ijl} 为轨迹 l 在网格 (i,j) 所停留的时间.

$$C_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M C_l \tau_{ijl}}{\sum_{l=1}^M \tau_{ijl}} \cdot W(n_{ij}) \quad (3)$$

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 兰州市气溶胶水溶性离子变化特征

2.1.1 水溶性离子整体特征

兰州市气溶胶样品测试得到的水溶性离子浓度如表 1 所示,阴阳离子总和在 12.60—97.13 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围内变化,平均值为 44.52 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,所测离子浓度顺序依次为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$. NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是兰州市气溶胶主要的离子成分,这 4 种离子的平均质量浓度分别为 15.13、8.62、8.53、6.95 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占到总离子浓度的 88.12%.其他 4 种离子平均质量浓度比较低,仅占总离子浓度的 11.88%.在 4 种主要离子中除 Ca^{2+} 以外的 3 种离子一般来自人为污染源排放的污染物的二次转化^[17].

NO_3^- 和 SO_4^{2-} 是兰州市冬季气溶胶样品中最主要的两种阴离子.对于 NO_3^- 来说,冬季相对较低的温度和较高浓度的 NO_x 有利于 NO_3^- 气溶胶的形成^[18],所以低温可能是导致冬季 NO_3^- 较高的原因.在城市地区,氮氧化物主要来源于人为来源,比如车辆和工业排放物.在许多城市检测到高浓度的 NO_3^- 表明机动车排放对大气氮氧化物浓度贡献很大^[19].对于 SO_4^{2-} 来说,相关研究表明北半球人为排放的 SO_2 大约占到总排放量的 75%^[20].在城市地区,大部分 SO_4^{2-} 是通过 SO_2 的氧化形成的,而 SO_2 主要源于化石燃料的燃烧和生物性气体的排放^[21].从整体上看, NO_3^- 比 SO_4^{2-} 浓度高,这很大程度上也取决于人为排放,兰州市污染物排放数据表明在大多数月份 NO_2 浓度远高于 SO_2 浓度,采样期间 NO_2 的平均质量浓度 ($86.83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 是 SO_2 ($40.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的 2.16 倍.

表 1 兰州冬季大气气溶胶中水溶性离子浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	$\Sigma^+ + \Sigma^-$
平均值 Mean value	2.84	15.13	8.62	1.10	6.95	0.86	0.50	8.53	44.52
百分比 Percentage/%	6.39	33.98	19.35	2.46	15.61	1.93	1.13	19.15	100
最大值 Maximal value	6.17	38.31	18.68	2.09	13.93	1.86	0.87	15.22	97.13
最小值 Minimum value	0.71	2.77	4.16	0.36	0.86	0.26	0.18	3.31	12.60
标准差 STD	1.37	10.21	3.58	0.40	3.00	0.43	0.17	3.31	12.60

注: $\Sigma^+ = [\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}]$; $\Sigma^- = [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$;

$\Sigma^+ + \Sigma^- = [\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$.

百分比为相应离子占离子浓度总量的比例.

Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是兰州市冬季气溶胶样品中最重要的两种阳离子.对于 Ca^{2+} 来说,通常认为 Ca^{2+} 主要来自土壤、沙尘和城市基础建设产生的灰尘.对于兰州来说,首要阳离子是 Ca^{2+} 符合高原地区的环境特征^[22].兰州具有半干旱大陆性气候的特点:降水少、蒸发量大,因而导致地表缺少植被,防风固沙的作用很弱,同时冬季风速小,静风频率高,逆温强,使得大气污染物中的自然降尘不容易扩散,所以在冬季干冷的气候条件下, Ca^{2+} 主要来自于土壤和沙尘.对于 NH_4^+ 来说,研究表明其浓度与化肥以及有机物的分解有关^[23].但是,本研究采样位置位于城关区,远离郊区,化肥等的使用率很小,所以高浓度的 NH_4^+ 很可能和温度和气象条件有关,Deng 等^[19]在对合肥市冬季气溶胶离子的研究中发现冬季低温加上高浓度的酸性物质,比如硫酸和硝酸,有利于 NH_3 向 NH_4^+ 的转化.兰州市冬季大气环境也具有类似的特征,故气象和污染气体的高浓度排放共同导致了 NH_4^+ 的高浓度.

2.1.2 气象及人为因素对水溶性离子浓度的影响

从图 1 可以看到,在 19 个采样日内,总离子浓度大致呈下降趋势.为了研究气象因素对离子浓度的影响我们利用 SPSS 软件和 ORIGIN 软件对湿度与离子浓度进行了相关性分析和线性拟合.空气质量指数 AQI (Air quality index) 是根据环境空气质量标准和各项污染物对人体健康、生态、环境的影响,将常规检测的几种空气污染物浓度简化成为单一的概念性指数形式,用于表示城市的短期空气质量状况和变化趋势.所以 AQI 值与离子总浓度均可以反映大气污染状况,为了验证本实验结果的准确性,也进行了 AQI 值与离子浓度的相关性分析和线性拟合.

结果显示,在 0.01 置信水平下,离子浓度与湿度、AQI 显著相关,相关系数分别为 0.81 和 0.92,进一步进行线性拟合均呈正相关(图 2),表明实验结果可以真实反映采样期大气环境质量,大气湿度可以正向影响到大气气溶胶中水溶性离子浓度的变化.从图 1 看出,在 12 月份离子浓度与 AQI 值变化趋势一致,处于采样期内的一个相对高值,表明这一阶段兰州市空气质量最差,进一步分析成因可能是:这一时期相对湿度较高,加上兰州市冬季自身风速小逆温严重的特点,导致大量污染物因大气流动不顺畅而不易扩散.1 月 31 日出现采样日中离子浓度的最低值,除去气象因素的影响,春节出行量的减少导致污染物排放减少也是导致出现低值的关键因素.

在采样前期,从图 1 可以看出人为污染源离子 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 有较高的浓度值,这可能与入冬以来开始供暖有关,市区集中供暖释放出大量污染物质,尽管在此期间车辆实行单双号限行,但从空气质量指数和污染气体排放量上看,影响不大,所以供暖和工业排放是这一阶段离子的主要来源.在节日附

近,伴随着春节假期大量外来人员回家,市民出行频度降低,所以出现离子的一个相对低值,如1月31日(春节期间),总离子浓度仅为 $17.16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,是采样期最高值的五分之一, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的质量浓度分别为 2.77 、 5.04 、 $0.86 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.整体来看, NO_3^- 的质量浓度降幅最大,整个采样期间自然源离子变化量较小,说明自然源对兰州市大气环境的贡献比较稳定.

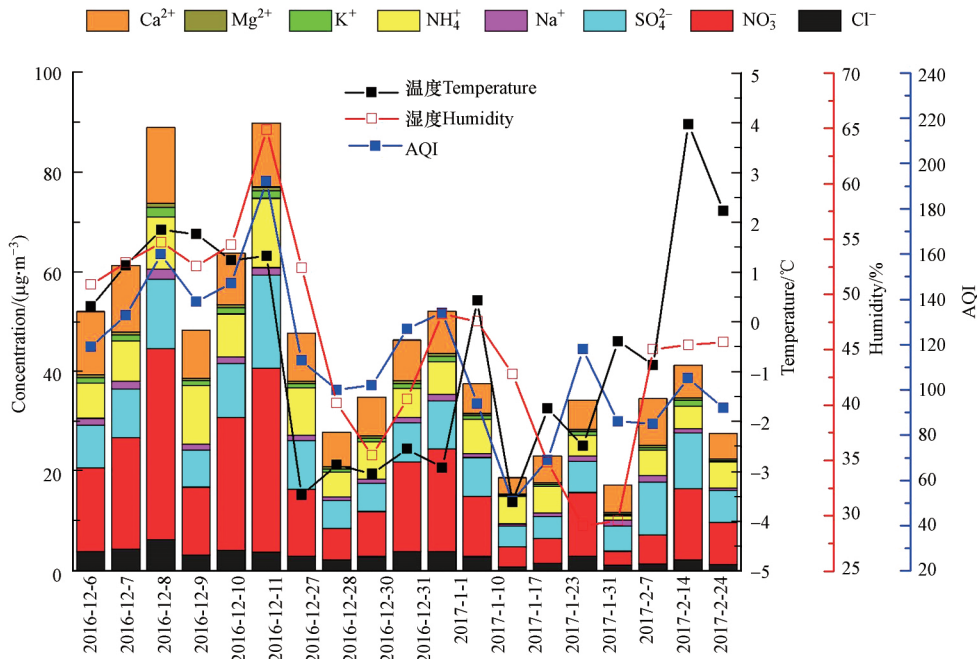


图1 兰州市气溶胶水溶性离子的时间变化

Fig.1 Time variation of ions in aerosol samples in Lanzhou City

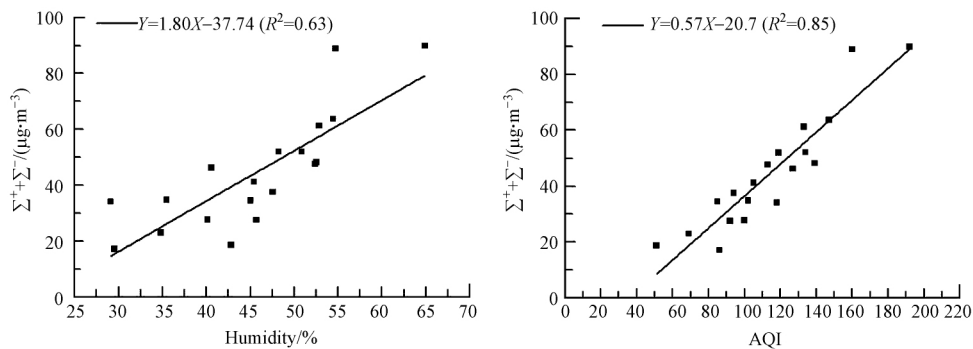


图2 水溶性离子总浓度与AQI、湿度线性拟合

Fig.2 Linear fitting of total concentration of water-soluble ions with AQI and humidity

2.1.3 兰州市冬季水溶性离子多年对比

通过对兰州市多年冬季水溶性离子浓度进行对比分析发现,若以2010年为界,之前年份的研究中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 是质量浓度最高的两种离子,之后年份中 Ca^{2+} 和 NO_3^- 为最高(图3).从图3可以直观的看出,1990年和2005年除 SO_4^{2-} 之外的离子占比都在增长,之后 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 在气溶胶离子中所占组分呈递减趋势, NO_3^- 和 Ca^{2+} 呈递增趋势.这主要是由兰州市城区在近年来工业和能源结构的改变以及机动车数量的急剧增加有关^[25].

从兰州市近年来的工业企业能源消耗量来看(图4(a)),在2013年左右,以煤炭、焦炭、天然气和原油为主的能源消耗量呈减少趋势.其中焦炭的降幅最大,达到66.26%,接下来依次是天然气、煤炭、原油,分别为44.98%、32.93%、21.63%.但是从兰州市城镇居民汽车保有量来看(图4(b)),兰州市汽车保有量一直呈增长趋势,特别是在2013年以后,2013年前,年均增长率为50.30%,之后上升为140.27%.

说明近年来机动车尾气排放的氮氧化物对大气污染的影响所占比重有所提升,化石燃料燃烧产生的二氧化硫对大气污染的影响比重呈下降趋势.整体来说,兰州市大气污染属于煤烟、机动车尾气和自然扬尘混合型污染.随着能源结构的改变和机动车数量的急剧增加,兰州冬季大气气溶胶污染正向多元型转变^[25],最显著的是机动车尾气污染所占比重增大.

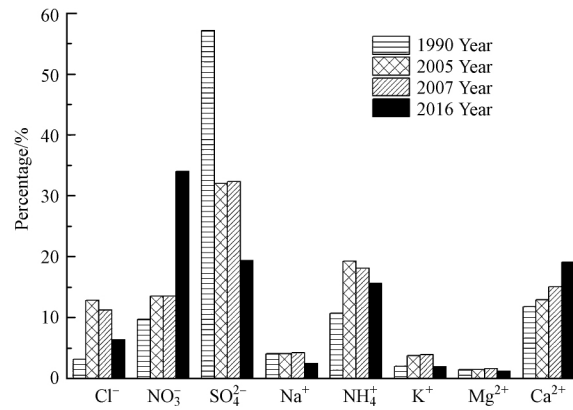


图3 兰州市气溶胶水溶性离子多年对比分析(数据参考文献[24])

Fig.3 Multi-year comparative analysis of aerosol water-soluble ions in Lanzhou City (data cited from (Zhang et al., 2010))

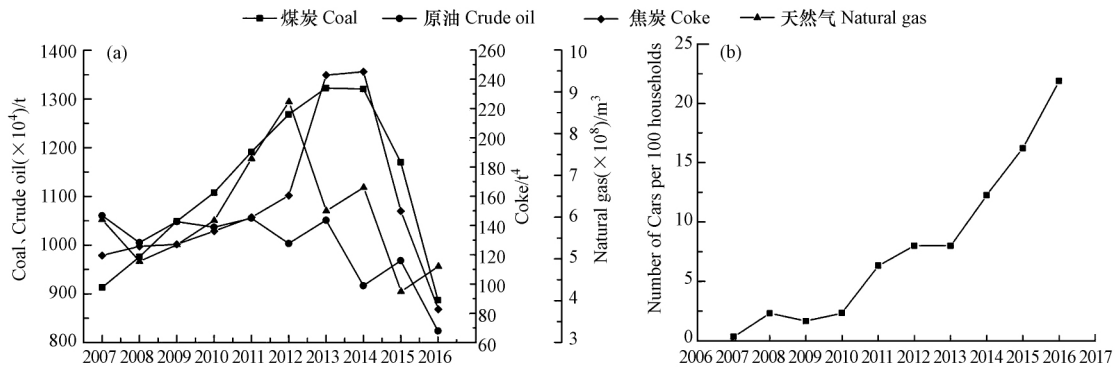


图4 兰州市近年来工业企业能源消费量及城镇居民汽车保有量

(a) 规模以上工业企业主要能源品种消费量; (b) 城镇居民平均每百户年底汽车拥有量

Fig.4 Energy consumption of industrial enterprises and car ownership of Urban residents in Lanzhou in recent years

(a) Consumption of major energy sources in industrial enterprises above scale;

(b) Average number of cars per 100 households in cities at the end of the year

2.2 兰州市冬季大气污染物来源分析

2.2.1 水溶性离子三相聚类分析

通常认为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 主要由二次反应生成,直接排放相对较少.其中 NO_3^- 主要来自机动车尾气排放产生的 NO_x 二次转化^[19], SO_4^{2-} 主要来自燃煤排放的 SO_2 二次转化^[21], NH_4^+ 来源有: 燃料高温燃烧排放废气的二次转化、机动车尾气排放、氮肥的使用和有机质腐化; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 以自然源为主,比如土壤、尘埃和海水飞沫,兰州市属于内陆城市,不容易受到海盐粒子的影响,但是当气团途径与其毗邻的青海省时,可能会将盐湖中的部分盐粒带到兰州市大气环境中; K^+ 主要存在于 $1 \mu\text{m}$ 以下的细粒子中,常作为生物质燃烧的指示离子^[26], Cl^- 来源比较复杂,通常包括工业含氯物质的排放、生物质燃烧、大气中 HCl 物质的均相和非均相转化^[27]. 本研究在 0.01 置信水平下, Cl^- 与 K^+ 显著相关,相关系数达 0.92, 所以将这两种离子近似为一组,其来源以生物质燃烧为主.基于以上相关研究结果将 8 种水溶性离子按照可能来源大致分为三类: 人为源或二次转化源 (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+)、自然源 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+)、生物质源 (Cl^- 、 K^+).

基于上述分类,对三类离子相对于总离子浓度的比例进行计算,得到 19 个观测日中三类离子的相

对比重,其结果见图 5.二次转化源离子含量主要集中在 0.61—0.77 之间,在三类离子中占比最高;自然源离子含量主要集中在 0.17—0.32 之间;生物质源离子含量集中在 0.05—0.10 之间,分布比较集中.19 个观测日中只有一个观测日(1 月 31 日)的值趋于向二次转化源离子低值区、自然源离子高值区移动,二次转化离子与自然源离子含量分别为 0.50 和 0.41,这一观测日正值农历初四,人们出行的减少导致污染物排放量减少,进而影响到二次离子的浓度.整体来看在 K^+ 、 Cl^- 在整个采样期内占比都比较接近,所以说说明这一组分来源比较稳定,人为源和自然源所占比有所变化,总体来说,兰州市冬季二次污染比较严重.

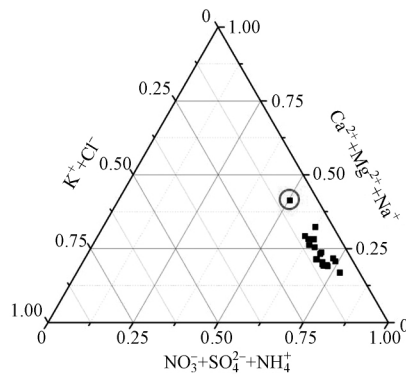


图 5 水溶性离子三相聚类

Fig.5 Three-phase clustering of water-soluble ions

2.2.2 后向轨迹分析

利用美国国家大气研究中心的 HYSPLIT 模式,结合美国环境预报中心(NCEP)和 NOAA 联合发布的全球再分析资料(FNL),对兰州市冬季进行了后向气流的模拟.轨迹计算的起始点高度为 500 m,这主要是因为 500 m 高度的风场既能减少地面摩擦对于气流轨迹的影响,又能较准确地反映近地层的气团输送特征^[28].采用聚类分析方法将 90 条轨迹分类,得到了 3 簇反映主要特征的典型气流(图 6),并对各簇气流所占比例进行了统计(表 2).

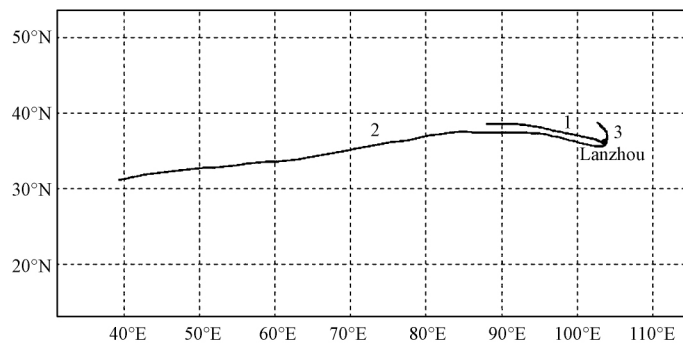


图 6 兰州市冬季后向轨迹聚类分析

Fig.6 Cluster analysis of air mass back trajectories on Lanzhou in Winter

表 2 兰州市冬季气团聚类分析统计表

Table 2 Cluster analysis of air mass in Winter of Lanzhou City

聚类 Cluster	轨迹数目 Traj-Num	比例 Ratio/%	轨迹 Trajectory Path
1	23	25.68	新疆-青海-甘肃兰州
2	5	5.56	沙特阿拉伯-伊拉克-伊朗-阿富汗-巴基斯坦-新疆-青海-甘肃兰州
3	62	68.89	武威-兰州

其中源于甘肃省内部的气流占总路径的 68.89%,途径武威到达兰州市,可能经过腾格里沙漠,这类气团移动慢、路径短,是影响兰州的主要路径.其次为源于新疆经青海省到达兰州市,途径塔克拉玛干沙

漠和柴达木盆地的气流,占到总路径的 25.56%。另外还有 5.56% 的气流轨迹起源于中东沙特阿拉伯,途径我国新疆和青海两省。这些途径地和源地均以沙尘污染为主,在气流的行进过程中也会将沿途大气中的污染物带到兰州。

2.2.3 潜在污染源分析

通过对兰州市冬季 6 种大气污染物进行分析发现, NO_2 、 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 存在超标情况,超标天数分别占到总天数的 49%、62% 和 47%。特别是 PM_{10} 的最大超标值达到 $1344 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,是二级标准的 9 倍,说明兰州市冬季首要污染物为 PM_{10} 和 NO_2 ,因此对这两种污染物进行潜在源分析。图 7 为兰州市冬季 PM_{10} 、 NO_2 两种污染物的 PSCF 和 CWT 计算结果, PSCF 网格颜色越深表示颗粒物污染轨迹经过的概率越大, CWT 网格颜色越深表示网格区域对受点污染值的贡献越大。一般污染轨迹经过概率越大的地区,其对受点的污染贡献越大,两者高值重合的区域,可认为是受点的潜在污染源区^[12]。由图 7(a、b) 可知,兰州市 PM_{10} 污染轨迹经过概率大于 70% 来自兰州市本地,对受点 PM_{10} 大小贡献大于 100; 其次,污染轨迹经过概率介于 50%—70% 来自兰州市北部和东南部的武威、白银和平凉,对受点 PM_{10} 的贡献介于 80—100,新疆对受点污染也有一定的贡献,故对兰州市冬季 PM_{10} 影响较重的是自身扬尘以及腾格里沙漠和黄土高原西南部,同时也受塔克拉玛干沙漠的影响。由图 11(c、d) 可知,对于 NO_2 来说, PSCF 和 CWT 分布较一致, NO_2 污染轨迹经过概率大于 70% 的来自于兰州市,对受点贡献大于 90; 其次,位于兰州北部的白银市的污染轨迹经过概率大于 40%,对受点贡献介于 50—90,所以兰州市 NO_2 污染的潜在贡献源区主要是兰州市自身和白银市。这两个城市中兰州是以石油化工、机械制造、金属冶炼和毛纺织等工业为主的城市,重点源工业废气以二氧化硫与氮氧化物为主;白银市是我国目前规模最大的多品种有色金属工业基地,生产过程也会产生大量污染物,故研究结果与实际情况相符。

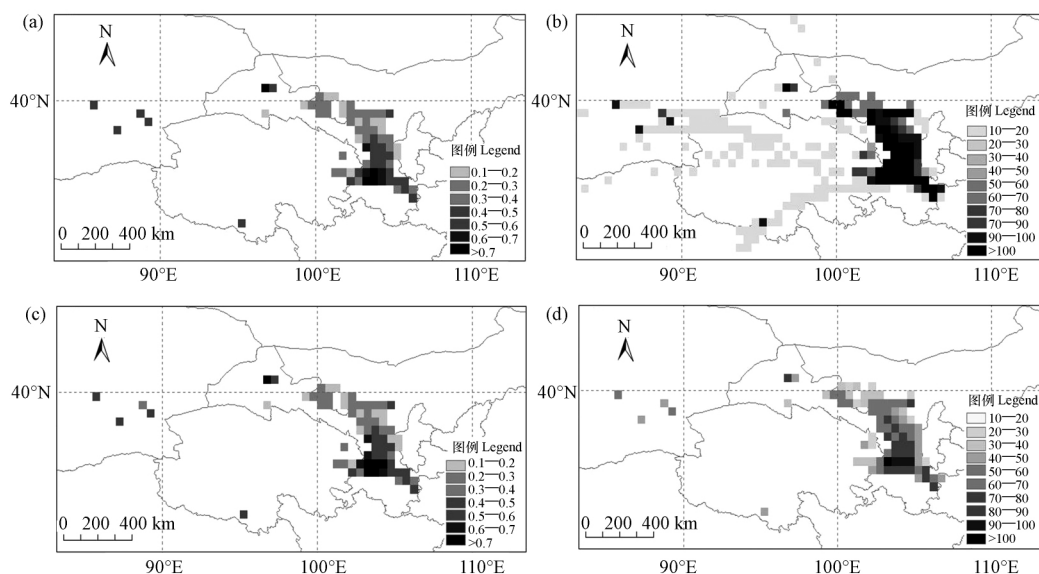


图 7 兰州市冬季污染物潜在源区分布

(a) PM_{10} 的 PSCF 分析; (b) PM_{10} 的 CWT 分析; (c) NO_2 的 PSCF 分析; (d) NO_2 的 CWT 分析

Fig.7 Distribution of potential sources of pollutants on Lanzhou in Winter

(a) PSCF analysis of PM_{10} ; (b) CWT analysis of PM_{10} ; (c) PSCF analysis of NO_2 ; (d) CWT analysis of NO_2

2.3 兰州市空气环境状况

通过对兰州市冬季表征空气质量的六种污染物随时间变化以及相对于《空气质量标准》(GB3095—2012) 给出的二级标准的离散程度发现, SO_2 、 CO 和 O_3 均低于二级浓度限值,而 NO_2 、 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 存在超标情况。这与前人研究结果一致,汪新等^[29] 研究表明,受河西走廊平流来的沙尘影响,兰州市大气污染物中总悬浮微粒(TSP) 有 50% 以上为壤土,自然贡献及人类活动的二次扬尘贡献率很大,特殊的自然条件造成兰州市 TSP 和 PM_{10} 常年超标,冬春两季的颗粒物污染非常严重;陶燕^[30] 相关研究也发现近些年兰州市空气质量的主要污染物为 PM_{10} ,季节性变化明显,冬季浓度最高。

此外,采样期间 TSP 的质量浓度平均值为 $142.48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,最高值和最低值分别为 $234.16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $61.78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,均没有超过国家环境空气质量二级标准($300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。而在 1985—1986 年间兰州冬季 TSP 质量浓度均大于 $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,日平均最高值大于 $1600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [31];在 1999—2001 年对兰州市 TSP 研究中发现冬季每月质量浓度几乎均超过国家环境质量三级标准,而且其浓度有增加的趋势[32]。对比进一步表明了兰州市冬季的空气质量在近年来有大幅度的提高。

3 结论(Conclusion)

(1) NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是兰州市冬季气溶胶样品中主要的离子成分,占到总离子浓度的 88.12%。这 4 种主要离子中除 Ca^{2+} 以外的 3 种离子一般来自人为污染源排放的污染物的二次转化,3 种二次转化离子的高浓度与气象和污染气体的高浓度排放有关。通过多年对比,近年来 NO_3^- 浓度占比跃居首位, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 在气溶胶离子中所占组分呈递减趋势, NO_3^- 和 Ca^{2+} 呈递增趋势。表明兰州冬季大气污染正向多元型转变,应进一步对加强对机动车排放管控措施的制定。

(2) 兰州市冬季水溶性离子在采样期内 K^+ 、 Cl^- 这一组分来源比较稳定,人为源和自然源组分占比有所变化,二次污染比较严重。聚类分析表明冬季到达兰州市的气团以武威——兰州为首,腾格里沙漠和黄土高原西南部是冬季 PM_{10} 污染的主要贡献源区,新疆对其也有一定的影响;兰州市自身和白银市是 NO_2 污染的主要贡献源区。

(3) 表征空气质量的六种污染物中, NO_2 、 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 对于国家二级标准来说存在超标的情况, SO_2 、 CO 和 O_3 在采样期内浓度均低于二级浓度限值。TSP 浓度均在国家二级标准以下,通过 TSP 浓度与之前研究结果的对比进一步表明兰州市冬季空气质量有了很大的改善。

参考文献(References)

- [1] 张国珍,褚润,南忠仁. 兰州市大气污染对人体健康影响及经济损失研究[J]. 干旱区资源与环境,2008,22(8): 120-123.
ZHANG G Z, CHU R, NAN Z R. Influence of air pollution on the health and economic loss in Lanzhou [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2008, 22(8): 120-123 (in Chinese).
- [2] 潘小川. 关注中国大气灰霾 $\text{PM}_{2.5}$ 对人群健康影响的新常态[J]. 北京大学学报(医学版),2015,47(3): 377-379.
PAN X C. Attention to the new normal of the effect of $\text{PM}_{2.5}$ in atmospheric haze on population health in China [J]. Journal of Peking University (Health Sciences), 2015, 47(3): 377-379 (in Chinese).
- [3] 褚润,张国珍,谢红刚. 兰州市大气污染成因分析[J]. 兰州交通大学学报,2006,25(4): 59-62.
CHU R, ZHANG G Z, XIE H G. Analysis of the cause of Lanzhou air pollution [J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University (Natural Sciences), 2006, 25(4): 59-62 (in Chinese).
- [4] 张海峰. 自然地理志[M]. 兰州: 兰州大学出版社,1998.
ZHANG H F. Physical geography [M]. Lanzhou: Lanzhou University Press, 1998 (in Chinese).
- [5] 张镭,陈长和,李淑霞,等. 兰州城市大气污染和可能的技术控制措施[J]. 环境科学研究,2000,13(4): 18-21.
ZHANG L, CHEN C X, LI S X, et al. Air pollution and potential control schemes in Lanzhou [J]. Research of Environment Sciences, 2000, 13(4): 18-21 (in Chinese).
- [6] 李天宇. 甘肃: 兰州大气污染防治成效明显,生态环境恶化趋势尚未得到根本遏制[J]. 中国环境监察,2017(4): 22-23.
LI T Y. Gansu: Lanzhou air control effect is obvious, ecological environment deterioration trend has not been fundamentally curbed [J]. Environment Monitoring in China, 2017(4): 22-23 (in Chinese).
- [7] 佚名. “兰州蓝”揭秘: 不等大风抓作风[J]. 领导决策信息,2017(8): 20-21.
Anonymity. “Lanzhou Blue” unveils the Secret: the style of grasping without waiting for strong Wind [J]. Information for Deciders Magazine, 2017(8): 20-21 (in Chinese).
- [8] ARIMOTO R, DUCE R A, SAVOIE D L, et al. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1996, 101(D1): 2011-2024.
- [9] 赵中平,李忠勤. 离子色谱法测定大气气溶胶中的可溶性离子[J]. 现代科学仪器,2004(5): 46-49.
ZHAO Z P, LI Z Q. Determination of soluble ions in atmospheric aerosol by ion chromatography [J]. China Academic Journal Electronic Publishing House, 2004(5): 46-49 (in Chinese).
- [10] 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 and Software, 2009, 24(8): 938-939.
- [11] 朱书慧,周敏,乔利平,等. 2015 年 12 月气流轨迹对长三角区域细颗粒物浓度和分布的影响[J]. 环境科学学报,2016,36(12): 4285-4294.

- ZHU S H, ZHOU M, QIAO L P, et al. Impact of the air mass trajectories on PM_{2.5} concentrations and distribution in the Yangtze River Delta in December 2015 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(12): 4285-4294 (in Chinese).
- [12] 郭倩, 汪嘉杨, 周子航, 等. 成都市一次典型空气重污染过程特征及成因分析 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(2): 629-639.
GUO Q, WANG J Y, ZHOU Z H, et al. Characteristics and reason analysis of a typical heavy air pollution event in Chengdu [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(2): 629-639 (in Chinese).
- [13] 张近扬, 宋韶华, 许睿, 等. 基于后向气团轨迹的区域大气污染颗粒物来源分析 [J]. *中国环境监测*, 2017, 33(2): 43-46.
ZHANG J Y, SONG S H, XU R, et al. Source of airborne particulate matter in Guilin based on backward trajectory model [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, 33(2): 43-46 (in Chinese).
- [14] HOPKE P K, GAO N, CHENG M D. Combining chemical and meteorological data to infer source areas of airborne pollutants [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1993, 19(2): 187-199.
- [15] ZENG Y, HOPKE P K. A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada [J]. *Atmospheric Environment*, 1989, 23(7): 1499-1509.
- [16] 张磊, 金莲姬, 朱彬, 等. 2011 年 6-8 月平流输送对黄山顶污染物浓度的影响 [J]. *中国环境科学*, 2013, 33(6): 969-978.
ZHANG L, JIN L J, ZHU B, et al. The influence of advective transport on the concentration of pollutants at the top of mountain Huangshan from June to August, 2011 [J]. *China Environment Science*, 2013, 33(6): 969-978 (in Chinese).
- [17] 陶俊, 陈刚才, 钟昌琴. 重庆市大气 TSP 中水溶性无机离子的化学特征 [J]. *中国环境监测*, 2006, 22(6): 71-74.
TAO J, CHEN G C, ZHONG C Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Chongqing [J]. *Environment Monitoring in China*, 2006, 22(6): 71-74 (in Chinese).
- [18] PARK S S, ONDOV J M, HARRISON D, et al. Seasonal and shorter-term variations in particulate atmospheric nitrate in Baltimore [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(11): 2011-2020.
- [19] DENG X L, SHI C E, WU B W, et al. Characteristics of the water-soluble components of aerosol particles in Hefei, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 42(4): 32-40.
- [20] SEINFELD J H, PANDIS S N, NOONE K. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change [J]. *Physics Today*, 1998, 51(10): 88-90.
- [21] WANG H, SHOOTER D. Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: Seasonal changes and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(34): 6031-6040.
- [22] 李利平. 兰州市大气气溶胶水溶性离子污染特征研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2008.
LI L P. Research on polluting characteristic of water-soluble ions in aerosol in Lanzhou City [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2008 (in Chinese).
- [23] ZHANG X Y, CAO J J, LI L M, et al. Characterization of atmospheric aerosol over Xi'an in the south margin of the loess plateau, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(26): 4189-4199.
- [24] 张宁, 李利平, 董继元, 等. 1990 与 2007 年兰州冬季大气气溶胶中水溶性离子浓度比较 [J]. *环境科学研究*, 2010, 23(5): 647-652.
ZHANG N, LI L P, DONG J Y, et al. Comparative study of water-soluble ions in atmospheric aerosols in Lanzhou in winter of 1990 and 2007 [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(5): 647-652 (in Chinese).
- [25] 牛武江, 丁永福, 刘烁, 等. 兰州市冬季大气气溶胶中水溶性离子浓度研究 [J]. *甘肃科学学报*, 2013, 25(1): 65-67.
NIU W J, DING Y F, LIU S, et al. Comparative study on the concentration of water-soluble ions atmospheric aerosols in Lanzhou in winters [J]. *Journal of Gansu Sciences*, 2013, 25(1): 65-67 (in Chinese).
- [26] 徐宏辉, 王跃思, 温天雪, 等. 北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布 [J]. *环境科学*, 2007, 28(1): 14-19.
XU H H, WANG Y S, WEN T X, et al. Size distributions and vertical distributions of water soluble ions of atmospheric aerosol in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(1): 14-19 (in Chinese).
- [27] 郭安可, 郭照冰, 张海潇, 等. 南京北郊冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子以及碳质组分特征分析 [J]. *环境化学*, 2017, 36(2): 248-256.
GUO A K, GUO Z B, ZHANG H X, et al. Analysis of water soluble ions and carbon component in PM_{2.5} in the northern suburb of Nanjing in winter [J]. *Environment Chemistry*, 2017, 36(2): 248-256 (in Chinese).
- [28] 徐丽华. 大气程辐射遥感影像与大气环境质量研究——以上海市为例 [D]. 上海: 华东师范大学, 2005.
XU L H. Air path radiation and atmospheric quality of Shanghai [D]. Shanghai: East China Normal University, 2005 (in Chinese).
- [29] 汪新, 安兴琴. 兰州市污染物排放及能源状况分析 [J]. *甘肃科技*, 2006, 22(10): 5-8.
WANG X, AN X Q. Analysis of pollutant emission and energy status in Lanzhou [J]. *Gansu Science and Technology*, 2006, 22(10): 5-8 (in Chinese).
- [30] 陶燕. 兰州市大气颗粒物理化特性及其对人群健康的影响 [D]. 兰州: 兰州大学, 2009.
TAN Y. Physical and chemical characteristics of atmospheric particulate matter and their impact on human health in Lanzhou [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2009 (in Chinese).
- [31] 魏群, 张宁, 王建英, 等. 兰州市城区大气总悬浮微粒元素富集特征及污染来源研究 [J]. *中国环境科学*, 1988, 8(6): 10-17.
WEI Q, ZHANG N, WANG J Y, et al. Preliminary investigation on the environment characteristics and the source of total suspended particle elements in air in Lanzhou urban area [J]. *China Environmental Science*, 1988, 8(6): 10-17 (in Chinese).
- [32] CHU P C, CHEN Y, LU S, et al. Particulate air pollution in Lanzhou China [J]. *Environment International*, 2008, 34(5): 698-713.