操晚, 唐邈, 薛鹏, 等. 2018. 烟花爆竹燃放对天津市空气质量的影响研究 [J]. 气候与环境研究，23 (2): 210−220. Cao Wan, Tang Miao, Xue Peng, et al. 2018. Analysis on the characteristics and formation mechanisms of air pollution episodes in Tianjin during spring festival of 2015 [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 23 (2): 210−220, doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2017.16109.

烟花爆竹燃放对天津市空气质量的影响研究

操晚[1,2] 唐邈[3] 薛鹏[1,4] 刘子锐[1] 王莉莉[1] 陈魁[3] 唐贵谦[1] 吉东生[1]

1 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室，北京 100191
2 中国科学院大学，北京 100049
3 天津市环境监测中心，天津 300191
4 南京信息工程大学，南京 210044

摘　要　为了研究烟花爆竹燃放对空气质量的影响，利用动态滤膜校准系统—微量震荡天平法颗粒物分析仪、大气细颗粒化学组分在线离子色谱监测仪、有机碳（OC）/元素碳（EC）在线分析仪、气态污染物分析仪、常规自动气象站并结合云高仪和微波辐射计等设备于 2015 年 2 月 18 日至 3 月 7 日对天津市细颗粒物（PM2.5）及其主要化学组分，气态污染物（SO_2、NO_2、CO 和 O_3）和气象参数进行连续观测。本文选取 3 个污染事件作为研究重点进行分析，研究发现：烟花爆竹禁放和限放政策导致除夕夜烟花爆竹燃放量减少，PM2.5 峰值与 2014 年相比明显下降；烟花爆竹禁放和限放区的设立导致天津市 PM2.5 质量浓度在烟花爆竹密集燃放期间存在明显的空间差异；站点之间小时平均值差异最高达到 394 μg/m^3。受烟花爆竹燃放的影响，距地面 80 m 以下颗粒物后向散射强度相近，表明 80 m 以下颗粒物呈均匀分布。污染事件 1 是由于烟花爆竹密集燃放引起的，PM2.5 主要化学组分为 K^+、SO_4^{2-}和 Cl^-，同时 SO_2 和 CO 质量浓度显著升高；但 EC 和 OC 质量浓度并未明显增加。污染事件 2 的形成是由于不利的气象条件（逆温、逆湿、下沉气流和较高的相对湿度）促进了 SO_2 和 NO_x 在烟花爆竹排放的颗粒物表面发生非均相化学反应，导致 SO_4^{2-}和 NO_3^-浓度快速增加。污染事件 3 由元宵节烟花爆竹燃放引发，而后呈现二次无机组分与臭氧协同增长的复合型污染特征；此外区域传输对污染事件 3 也有重要贡献。

关键词　天津　细颗粒物（PM2.5）　硫酸盐　硝酸盐　有机碳　元素碳　烟花爆竹
文章编号　1006-9585（2018）02-0210-11　　**中图分类号**　P402　　**文献标识码**　A
doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2017.16109

Analysis on the Characteristics and Formation Mechanisms of Air Pollution Episodes in Tianjin during Spring Festival of 2015

CAO Wan[1,2], TANG Miao[3], XUE Peng[1,4], LIU Zirui[1], WANG Lili[1], CHEN Kui[3], TANG Guiqian[1], and JI Dongsheng[1]

1 *State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100191
2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049
3 *Tianjin Environment Monitoring Center, Tianjin* 300191
4 *Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing* 210044

收稿日期　2016-05-26；**网络预出版日期**　2017-10-21
作者简介　操晚，女，1993 年出生，硕士研究生，主要从事大气环境方向研究。E-mail: caowan@dq.cern.ac.cn
通讯作者　吉东生，E-mail：jds@dq.cern.ac.cn
资助项目　国家重点研发计划 2016YFC0202701，北京市科技计划 ZL171100000617002
Funded by　National Key Research and Development Program of China (Grant 2016YFC0202701), Beijing Municipal Science and Technology Project (Grant ZL171100000617002)

Abstract To study the impact of firework discharge on air quality in Tianjin, fine particulate matter (PM2.5, aerodynamic diameter is less than or equal to 2.5 microns particulate matter) and its major chemical compositions as well as meteorological variables were measured in Tianjin from 18 Feb to 7 Mar using various instruments like the Tapered Element Oscillating Microbalance PM2.5 instruments with Filter Dynamic Measurement System, an online Rapid Collector of Fine Particles and Ion Chromatography system, an online OC/EC analyzer, a ceilometer and a microwave radiometer and so on. In this study, three air pollution episodes are selected for analysis. The results show that the implementation of policies of prohibition and restriction on firework discharge resulted in a decline in firework discharge volume and the hourly maximum value of PM2.5 concentration on the Chinese New Year's Eve of 2015 was lower than that in 2014; the set-up of areas of prohibitions and restrictions on firework discharge led to obvious spatial differences in PM2.5 concentration in Tianjin with the maximum difference of 394 μg/m^3. The attenuated backscatter densities were similar everywhere from the surface to 80-m height due to the impact of fireworks discharge, suggesting identical vertical distribution of PM2.5 below 80 m. This result is consistent with previous measurements. Air pollution episode 1 (EP 1) was caused by dense discharge of fireworks, in which the main chemical species in PM2.5 are K^+, SO_4^{2-}, and Cl^-. Air pollutants like SO_2 and CO evidently increased during this episode. The formation of air pollution episode 2 (EP 2) was attributed to unfavorable meteorological conditions including temperature inversion, wetness inversion, convergence and high relative humidity, which promoted the secondary transformation of SO_4^{2-} and NO_3^- on the surfaces of particles from firework discharge via heterogenous reactions during EP 2. The third air pollution episode (EP 3) was initiated by the widespread discharge of fireworks on the Lantern Festival and characterized by complex pollution. Collaborative growth of the secondary inorganic components and the O_3 concentration were found during this episode. In addition, regional transport also played an important role in EP 3.

Keywords Tianjin, PM2.5, Sulfate, Nitrate, Organic carbon, Elemental carbon, Firework discharge

1 引言

春节是中国最重要的节日，同时也是一年中空气污染物排放波动最为剧烈的时期。从农历小年开始，大量外来人口返乡过年，天津市人口及车流量大幅下降，工业生产和建筑施工基本停止，周边地区空气污染物排放量也明显降低（姚青等，2010）；但除夕、初一及元宵节等时段，烟花爆竹集中燃放，短时间内排放大量空气污染物，当燃放烟花爆竹所产生的污染物进入空气后，其传输扩散和转化往往取决于气象条件。在不利于扩散的气象条件下，燃放烟花爆竹导致空气污染物急剧增长且持续累积，进而演变为严重的污染事件，不仅严重降低大气能见度，破坏节日气氛；还会危害人体健康。春节假期后，外来人口陆续返津，空气污染物排放量再次上升。因此，对春节期间天津市空气污染事件的研究有助于我们认知污染源变化与空气污染物之间的关系，进而对华北区域污染特征、污染形成机制以及污染物的输送等提供一定的理论基础，为科学控制和治理空气污染提供理论依据。

目前，国内外已经展开部分研究工作分析春节烟花爆竹燃放期间气态污染物和大气颗粒物的浓度变化特征，例如：赵亚南等（2008）指出，春节期间，[NO_3^-]与[SO_4^{2-}]由于排放源的减弱，日变化较平缓，没有明显的峰值；李令军等（2008）指出大量燃放烟花爆竹会导致大气中颗粒物、SO_2 和 NO_2 的质量浓度增加；洪也等（2011）研究表明除夕日 K 类元素的浓度和富集因子均达到最高，峰值均出现在粒径＜1.1 μm 的细粒径段上；王占山等（2015）探讨了污染源减排和烟花爆竹燃放对北京市空气质量的叠加影响；Sarkar et al. (2010) 指出，烟花爆竹大量燃放期间，OC 质量浓度达到峰值，烟花爆竹的燃放对 PM10 的贡献达到 23%～33%。然而，上述研究多是基于单一仪器或者滤膜采样开展的观测研究，而使用多种高时间分辨率的观测仪器对春节期间空气质量的综合分析研究较少 (Tang et al., 2016a)，可能会造成对春节期间空气污染事件的形成机制以及污染物输送等认知存在不足。

基于上述研究背景，于 2015 年春节期间（2015 年春节是天津市政府颁布烟花爆竹禁放和限放政策的第一个春节）利用细颗粒物（PM2.5）分析仪、大气细颗粒化学组分在线离子色谱监测系统、有机碳（OC）/元素碳（EC）在线分析仪、云高仪和微波辐射计等多种先进的观测设备在天津展开综合观测，该工作是中国科学院开展的中国科学院战略先导科技专项（B 类）“大气灰霾追因与控制”外场观测的一部分，目的是认知春节期间天津城区主要

大气污染物浓度水平和变化特征，重点探讨烟花爆竹燃放对天津市空气质量造成的影响，并研究春节期间不同类型大气污染事件的成因。

2 材料与研究方法

2.1 数据来源

大气环境监测数据来自天津市空气质量自动监测网络(http://air.tjemc.org.cn/[2017-10-20])。天津市空气质量自动监测网络由 27 个监测站点组成，并实时发布空气质量评价，内容包括二氧化硫（SO_2）、氮氧化物（NO_x）、一氧化碳（CO）、臭氧（O_3）、细颗粒物（PM2.5）和可吸入颗粒物（PM10）。如图 1 所示，本文选取 2015 年 2 月 10 日至 3 月 7 日环境监测中心、中新生态城、南京路、北辰科技园、河东区、河西区、空港物流加工区、泰丰工业园、团泊洼、永明路、天山路、机辆车厂和继电器厂 13 个监测站点的数据作为研究对象，深入研究天津环境监测中心站点大气污染物的变化特征。PM2.5 化学组分分析仪[大气气溶胶及气体组分在线离子色谱监测系统和有机碳（OC）/元素碳（EC）在线分析仪]安装在天津市环境保护监测中心楼顶，高度约为 30 m。在北京北三环外中国科学院大气物理研究所铁塔分部的 325 m 气象塔的 8、80、240 m 3 个高度设置空气质量监测站对 PM2.5 进行观测。

2.2 监测方法与仪器

采用多台美国赛默飞世尔科技有限公司 1405 DF 型颗粒物监测仪[分别配备亚微米颗粒物（PM1）、PM2.5、PM10 和总悬浮颗粒物（TSP）采样头或切割器]监测 PM1、PM2.5、PM10 和 TSP；

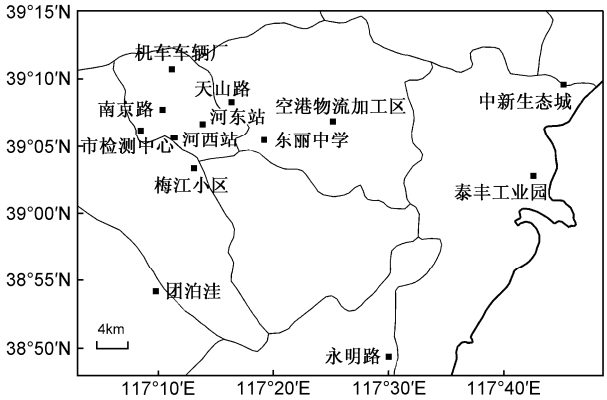

图 1 天津市空气质量自动监测站点分布

Fig. 1 Distribution of air quality monitoring sites in Tianjin

采用美国赛默飞世尔科技有限公司生产的大气污染物（NO_x、O_3、SO_2 和 CO）环境监测分析仪对 NO_x、O_3、SO_2 和 CO 进行实时监测，仪器参数详见文献 (Tang et al., 2016a)。PM2.5 的主要化学组分采用美国 Sunset 公司 RT-4 型 OC/EC 在线分析仪和美国 URG 公司生产的 URG-9000D 型大气细颗粒化学组分在线离子色谱监测系统进行监测。

地面气象要素观测采用芬兰 VAISALA 公司生产的六参数 WXT520 气象仪；同时采用芬兰 VAISALA 公司生产的 CL51 型激光云高仪对混合层高度和颗粒物后向散射强度进行监测，利用激光云高仪计算混合层高度的方法和数据质量控制方案详见 Tang et al. (2016b), 计算后向散射系数方法详见 Tang et al. (2015) 和 Zhu et al. (2016)；利用美国 Radiometrics 公司生产的 MP-3000A 型微波辐射计测定温廓线、湿廓线和风廓线（韩珏靖等，2015）。上述各监测仪器均参照国家相关标准定期校准，保证监测数据的准确性和有效性。

3 结果与讨论

3.1 烟花爆竹燃放对空气污染物的影响

如表 1 所示，研究时段内有 1 d 空气质量为优、8 d 空气质量为良、8 d 轻度污染和 1 d 中度污染。PM2.5 日均值最高为 190 μg/m^3，最低为 49 μg/m^3；空气质量达标率仅为 50%。其中连续 2 d 的空气污染过程有 4 次，污染日的首要污染物以 PM2.5 为主。本文选择 2 月 18～19 日（即农历大年三十和初一，空气污染事件 1，简称 EP 1）、2 月 21～22 日（即农历大年初三，空气污染事件 2，简称 EP 2）和 3 月 5～6 日（5 日为元宵节，空气污染事件 3，简称 EP 3）3 个受烟花爆竹燃放影响的空气污染过程作为研究重点进行分析。如图 2 所示，在除夕烟花爆竹密集燃放阶段于天津市南京路站点观测到整个研究时期最大小时浓度值（428 μg/m^3）；这一数值低于 2014 年除夕夜 22:00（北京时间，下文无特别说明处同）至次日 02:00 PM2.5 最高浓度值（577 μg/m^3）。2014 年除夕夜以东风或东南风为主，而且风速大于 2015 年除夕夜（西南风为主），已有研究表明天津在吹东风或者东南风时气团主要来自于海上，对城市空气污染物起到一定的清除作用（刘丽丽和王莉莉，2015）。由此可见，2015 年除夕夜与 2014 年相比，气象条件更不利于污染物的扩散；

表 1　研究时段天津市空气质量指数（AQI）和首要污染物

Table 1　Air quality indexes and primary air pollutants in Tianjin during the study periods

日期	AQI	首要污染物	空气质量	日期	AQI	首要污染物	空气质量
2 月 10 日	168	PM2.5	中度污染	2 月 23 日	97	PM10	良
2 月 11 日	122	PM2.5	轻度污染	2 月 24 日	140	PM10	轻度污染
2 月 12 日	62	NO_2	良	2 月 25 日	108	PM2.5	轻度污染
2 月 13 日	119	PM2.5	轻度污染	2 月 26 日	63	PM10	良
2 月 14 日	239	PM2.5	重度污染	2 月 27 日	49		优
2 月 15 日	160	PM2.5	中度污染	2 月 28 日	82	PM2.5	良
2 月 16 日	152	PM2.5	中度污染	3 月 1 日	107	PM10	轻度污染
2 月 17 日	67	PM10	良	3 月 2 日	104	PM10	轻度污染
2 月 18 日	94	PM2.5	良	3 月 3 日	70	PM10	良
2 月 19 日	105	PM2.5	轻度污染	3 月 4 日	57	PM10	良
2 月 20 日	84	PM2.5	良	3 月 5 日	74	PM10	良
2 月 21 日	144	PM2.5	轻度污染	3 月 6 日	134	PM10	轻度污染
2 月 22 日	190	PM10	中度污染	3 月 7 日	150	PM10	轻度污染

但天津 PM2.5 峰值明显下降表明烟花爆竹禁放和限放政策对烟花爆竹燃放量的减少（http://news.enorth.com.cn/ system/2015/02/19/030035680.shtml [2017-10-20]）和空气质量的改善作用明显。从 2 月 19 日 02:00 开始爆竹燃放量逐渐减少，PM2.5 峰值浓度很快下降到 150 μg/m^3 左右，站点之间的显著性差异减弱；从 2 月 19 日 07:00 开始随着烟花爆竹的再度燃放南京路站点 PM2.5 峰值浓度再次攀升到 300 μg/m^3 左右。如图 2 所示，尽管在 EP 1 和 EP 3 中天津市各站点处于同一气压场的控制（天气图略），但天津市部分站点 PM2.5 空间分布呈现出显著性差异（t 检验，差异系数 $p<0.05$），其中 EP 1 中各站点 PM2.5 标准偏差为 48.78%，EP 3 中各站点标准偏差为 20.57%。在 EP 1 中，天津市 13 个监测站 PM2.5 小时均值之间的相关系数（r^2）变化范围为 0.05～0.92，天津市南京路站点观测到 PM2.5 浓度最高，环境监测中心站点为 175 μg/m^3；而中新生态城站 PM2.5 质量浓度最低，小时最高值仅为 48 μg/m^3，站点之间小时浓度值差异最高达到 380 μg/m^3。在 EP 3 中，天津市 13 个监测站 PM2.5 小时平均值之间的相关系数（r^2）变化范围为 0.31～0.96，北辰科技园和南京路站小时最高值分别为 201 和 165 μg/m^3，而此时天山路和中心生态城浓度值仅为 24 和 12 μg/m^3。基于 EP 1 和 EP 3 部分站点之间 PM2.5 质量浓度存在显著差异，可以看出区域内烟花爆竹燃放的不均一性；这是由于天津市政府颁布烟花爆竹禁放和限放政　策中明确规定禁放区和限放区（http://www. tianjinwe.com/tianjin/ms/qjtj/201412/t20141201_739750.html[2017-10-20]）导致的。EP 2 是由于不利于扩散的气象条件——均压场控制、混合层平均高度为 400 m（图 3）、平均风速为 1.1 m/s（图 4）和烟花爆竹燃放——共同导致的。在 EP 2 中，天津市 13 个监测站 PM2.5 小时平均值呈现出一致性的变化特征，站点之间的相关系数（r^2）变化范围为 0.72～0.99。

通过云高仪观测的后向散射强度变化（图 3）可以发现，2 月 18 日 23:00 至 19 日 02:00 和 3 月 5 日 18:00 颗粒物后向散射强度在 80 m 以下相似，分别为 5000×10^{-9} m^{-1} sr^{-1} 和 3000×10^{-9} m^{-1} sr^{-1}，表明烟花燃放影响能够达到 80 m 左右；这是由《烟花爆竹安全、级别、类别和标识标注》中安全燃放规范条款决定的；条款明确指出市民必须燃放符合安全标准规范的烟花爆竹；符合安全标准规范的烟花爆竹的发射高度不能高于 60 m；符合安全标准规范的烟花爆竹的爆炸半径≤15 m，因此烟花爆竹危害范围最大能达到 75 m 左右。这与作者所在研究组在 2010 年春节期间基于北京 325 m 气象塔观测 PM2.5 垂直分布结果相一致，在 2010 年除夕夜在 8 m 和 80 m 高度 PM2.5 质量浓度相近，分别为 682 μg/m^3 和 648 μg/m^3，远高于 240 m 高度 PM2.5 质量浓度（160 μg/m^3）。此外，烟花爆竹燃放期间主要以 PM1 为主，PM1 与 PM2.5 比值为 0.71；而 PM2.5 与 PM10 比值为 0.60，与 TSP 比值为 0.54。在 EP 2 中，混合层高度以内后向散射强度逐渐增加，这是由于不利于扩散的气象条件促进了 PM2.5 在近地面快速积累并加速 PM2.5 前体物向 PM2.5 转化导致的。在 EP 2 中，颗粒物以 PM1−2.5 为主，PM1 与 PM2.5 比值仅为 0.38；而 PM2.5 与 PM10 比值为

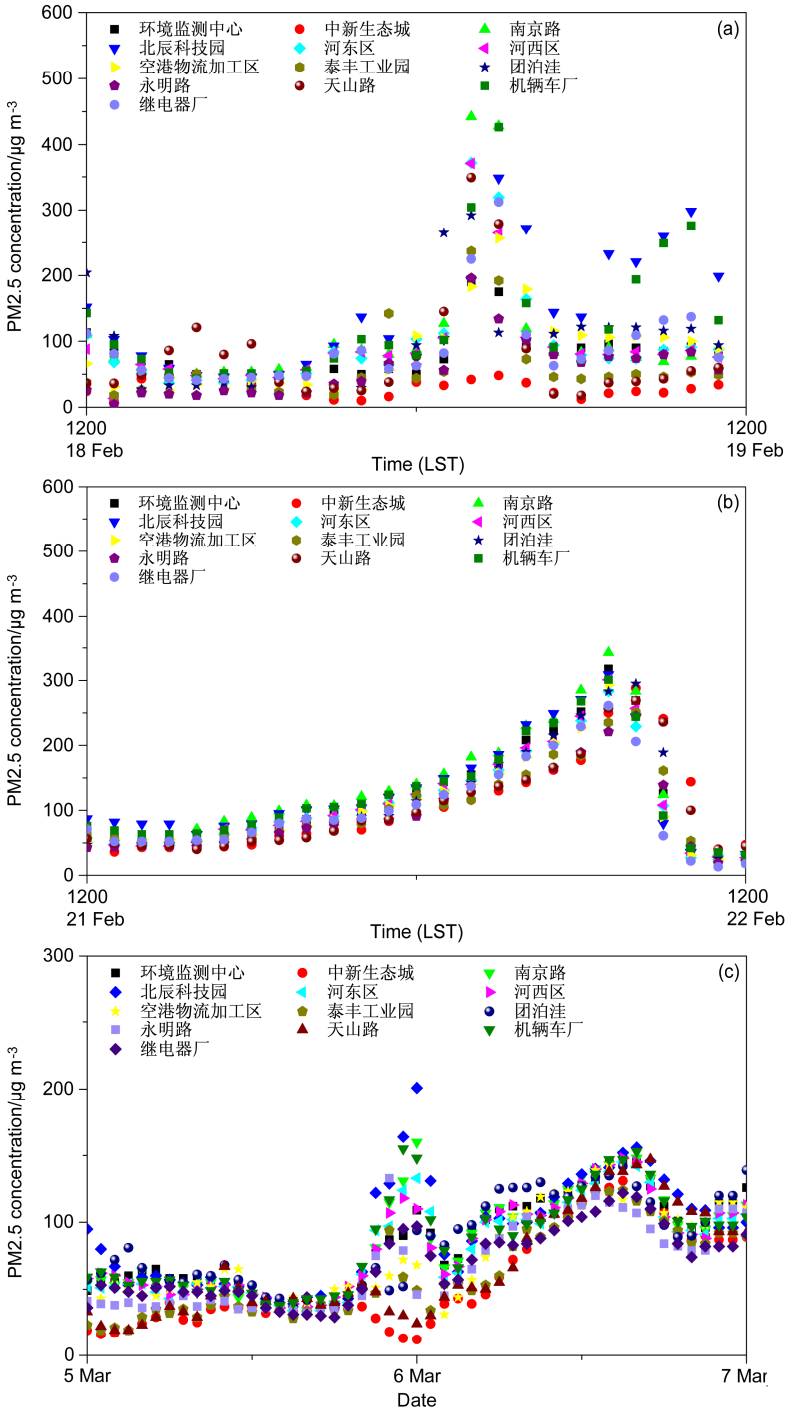

图 2 2015 年（a）EP 1、（b）EP 2 和（c）EP 3 过程中天津各站 PM2.5 质量浓度变化

Fig. 2 Variations in PM2.5 concentration during (a) air pollution episode for 18−19 Feb (EP 1), (b) air pollution episode for 21−22 Feb (EP 2), and (c) air pollution episode for 5−6 Mar (EP 3)

0.78，与 TSP 比值为 0.62。

3.2 烟花爆竹燃放对天津市 PM2.5 中化学组分的影响

图 5 为 EP 1、EP 2 和 EP 3 过程中[SO_4^{2-}]、[NO_3^-]、[Cl^-]、[F^-]、[NH_4^+]、[Ca^{2+}]、[K^+]、[Na^+]、[Mg^{2+}]、EC 和 OC 变化。在 EP 1 过程中，水溶性离子占 PM2.5 的比例为 47.7%，而 EC 和 OC 占 PM2.5 的 18.9%。烟花爆竹集中燃放于 2 月 18 日 22:00 至 19 日 02:00 之间，[SO_4^{2-}]和[K^+]占 PM2.5 的百分比与基本无燃放时段相比（2 月 18 日 18:00）

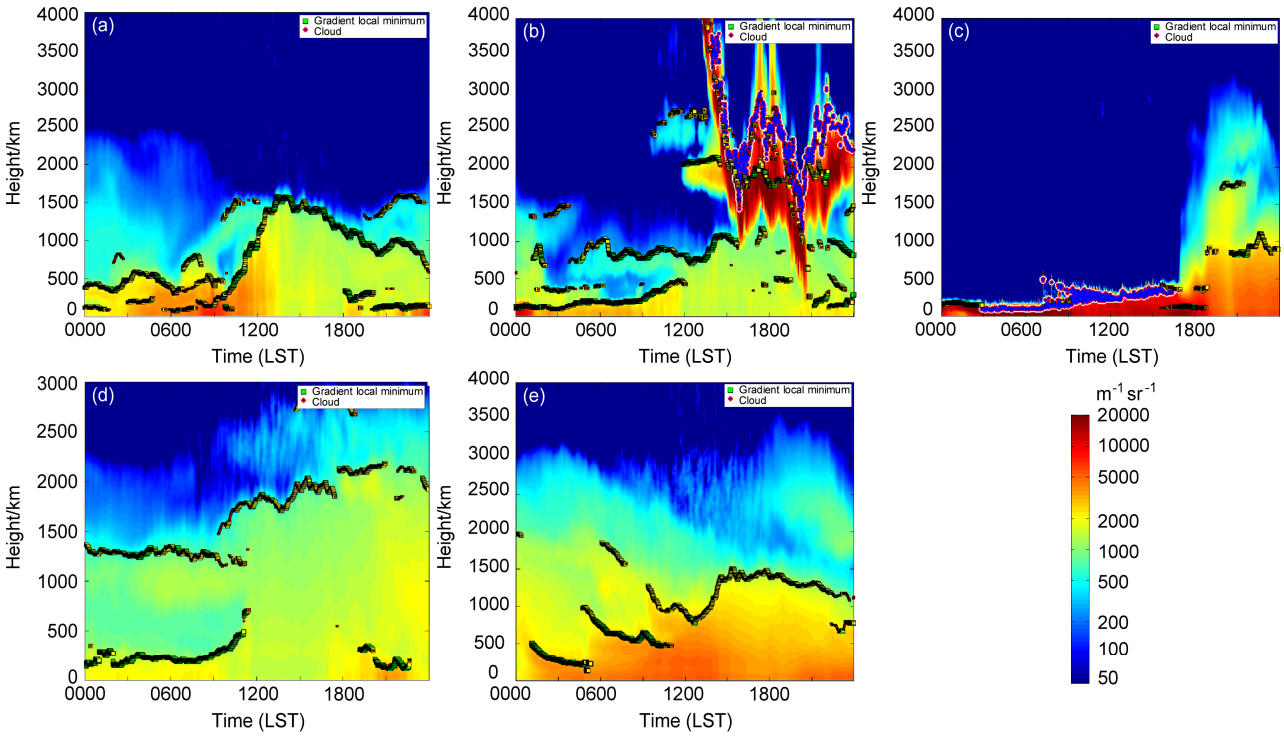

图 3　2015 年（a）2 月 18 日、（b）2 月 19 日、（c）2 月 21 日、（d）3 月 5 日和（e）3 月 6 日混合层高度圆点和后向散射强度（填色）变化

Fig. 3　Variations in the mixed layer height (dots) and attenuated backscatter density (shadings) on (a) 18 Feb, (b) 19 Feb, (c) 21 Feb, (d) 5 Mar, and (e) 6 Mar

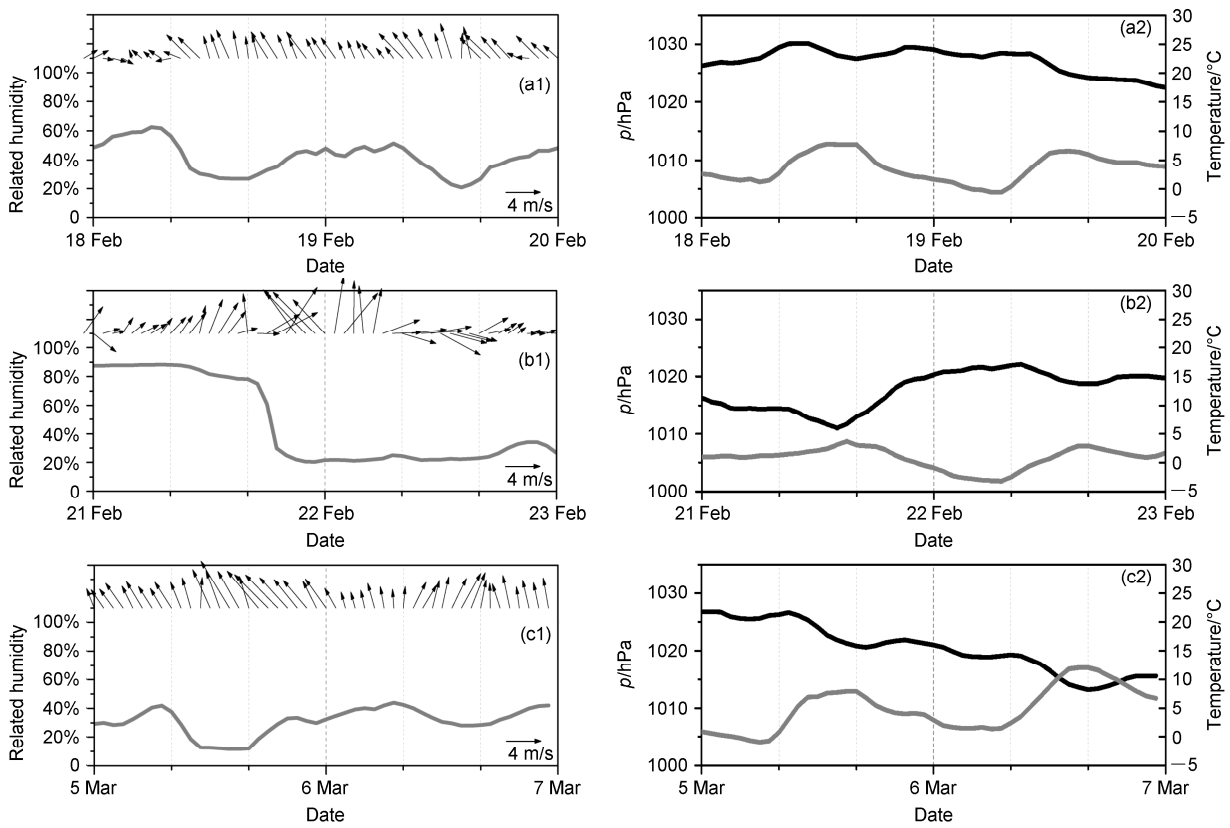

图 4　（a1、a2）EP 1、（b1、b2）EP 2 和（c1、c2）EP 3 过程中风速、风向、相对湿度（左列）和气压、温度（右列）变化

Fig. 4　Variations in wind speed, wind direction, relative humidity (left panel) and pressure, temperature (right panel) during (a1, a2) EP 1, (b1, b2) EP 2, and (c1, c2) EP 3

呈现大幅上升，$[SO_4^{2-}]$从 6.3%上升到 12.6%；$[K^+]$从 4.1%上升到 18.7%；而$[NH_4^+]$从 20.4%下降到 5.0%。无论是在烟花爆竹的集中燃放时段还是在非燃放时段，$[NO_3^-]$占 PM2.5 的百分比均较低，这可能是由于在除夕和初一，机动车辆减少及工矿企业、公司休假，使得机动车尾气排放和化石燃料燃烧均大幅减少，导致 NO_x 浓度大幅降低，进而导致 NO_3^-较低；$[K^+]$和$[Cl^-]$占总水溶性离子的比例也发生较大变化，原因是烟花爆竹主要成分为硫磺、木炭与高氯酸钾以及微量无机盐（其中微量无机盐主要是起到发色剂作用）。如

$$KClO_4+S+Al \rightarrow Al_2O_3+K_2SO_4(SO_2)+KCl, \quad (1)$$

$$KClO_4+C+Al \rightarrow Al_2O_3+CO_2(CO)+KCl \quad (2)$$

所示，当烟花爆竹点燃后，产生大量烟尘和硫氧化物、氯化钾和碳氧化物。事实上，观测结果也证实了这一点，在除夕夜，总悬浮颗粒物、SO_2、CO 和 CO_2 浓度最大值分别达到 786 μg/m^3、283.4 μg/m^3、3.3 mg/m^3 和 738.9 mg/m^3，而 PM2.5 中$[K^+]$、$[Cl^-]$、$[SO_4^{2-}]$最大值分别达到 65.8、42.9、38.9 μg/m^3。

基于水溶性阴阳离子的浓度水平可以推断在烟花爆竹燃放高峰时段$[SO_4^{2-}]$主要以硫酸钾形式存在，这与以前的观测结果不一致，以前的研究结果表明烟花爆竹燃放会导致硝酸盐和硫酸盐共同升高，并且以硫酸钾和硝酸钾形式共同存在（周变红等，2013）。这种差异是由于烟花爆竹中的硝酸盐类氧化剂被燃速快、安全性高的氧化剂 $KClO_4$ 替代（范小花等，2008）。

另外，在烟花爆竹燃放高峰时段，$[SO_4^{2-}]$和$[NH_4^+]$相关性较差，表明在烟花爆竹燃放高峰时段硫酸盐和铵盐来自于不同的排放源。$[K^+]$、$[Mg^{2+}]$、$[Na^+]$和$[Ca^{2+}]$在烟花爆竹燃放高峰时段相互具有较好的相关性，而在非集中燃放时段，$[K^+]$、$[Mg^{2+}]$、$[Na^+]$和$[Ca^{2+}]$相关性较差。烟花爆竹燃放高峰时段$[SO_4^{2-}]/[K^+]$、$[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$和$[Cl^-]/[K^+]$的比值分别为 0.65、0.09 和 0.68，完全不同于非燃放高峰时段的比值，进一步说明烟花爆竹的燃放会对 PM2.5 化学组分造成显著影响。此外，烟花爆竹集中燃放时，EC 和 OC 略有升高；EC 小时最大值为 3.0 μg/m^3，而 OC 小时最大值为 15.7 μg/m^3。PM2.5 中总碳（total carbon, TC，包括 OC 和 EC）小时最大值出现在 2 月 19 日 00:00，为 18.7 μg/m^3，而在非集中燃放时段（2 月 18 日 18:00 至 21:00）仅为 10.5 μg/m^3。这可能是因为烟花爆竹中含有木炭和有机粘合剂等，燃放后会释放一定的含碳物质，使得 OC 和 EC 质量浓度略有增加。

在 EP 2 中，PM2.5 的主要化学组分在 2 月 21 日 17:00 达到最大值，其中增长速度最快的水溶性离子为硫酸盐。2 月 21 日 17:00 与 2 月 21 日 00:00 相比，硫酸盐增长了约 9.8 倍。$[SO_4^{2-}]$和$[K^+]$与$[Cl^-]$和$[K^+]$相关性系数分别高达 0.69 和 0.97，这表明它们来自相同的排放源。基于$[SO_4^{2-}]$和$[K^+]$与$[Cl^-]$和$[K^+]$较高的相关性以及$[K^+]$和$[Cl^-]$的增加，可以推测它们主要来源于烟花爆竹燃放（周变红等，2013；邹强等，2014）。本研究中$[SO_4^{2-}]/[K^+]$在烟花爆竹集中燃放期间（2015 年 2 月 18 日 22:00 至 19 日 02:00）平均值为 0.65，而在 EP 2 中$[SO_4^{2-}]/[K^+]$为 9.2。考虑到臭氧浓度较低，气相氧化过程不可能导致 SO_2 快速转化 (Zheng et al., 2015)。因此认为这可能是由于有大量 SO_2 存在，随着湿度增加 SO_2 在烟花爆竹排放的颗粒物表面通过非均相化学反应产生 SO_4^{2-}，此时硫转化率（SOR）为 0.23，高于 2 月 21 日 00:00 的硫氧化率 0.13；转化效率的提高导致$[SO_4^{2-}]/[K^+]$明显高于春节烟花爆竹集中燃放阶段。同时，烟花爆竹排放的颗粒物随着湿度升高会发生吸湿性增长，为气态污染物提供非均相转化载体，促进硫酸盐和硝酸盐等化学组分的生成，降低大气能见度。硝酸盐浓度变化呈现出与硫酸盐相似的变化特征：与 2 月 21 日 00:00 相比，2 月 21 日 17:00 硝酸盐增长了约 9.0 倍；氮转化率（NOR）从 0.05 升高到 0.17。EP 2 中$[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$平均值也远高于烟花爆竹集中燃放阶段。本研究采用阴阳离子平衡法（刘咸德等，2005；刘庆阳等，2014）说明春节气溶胶的酸碱性质。离子平衡公式为：

$$C_E=\omega(Na^+)/23+\omega(NH_4^+)/18+\omega(K^+)/39+\omega(Mg^{2+})/12+\omega(Ca^{2+})/20, \quad (3)$$

$$A_E=\omega(SO_4^{2-})/48+\omega(NO_3^-)/62+\omega(Cl^-)/35.5+\omega(F^-)/19, \quad (4)$$

其中，C_E 和 A_E 分别为阳离子和阴离子的当量浓度，ω 为当量浓度，颗粒物酸碱性可由线性回归线斜率 k 来衡量。在 EP 2 中，PM2.5 中阳离子（y）和阴离子（x）斜率 k 为 1.9，表明大气颗粒物呈现碱性。在逆温、逆湿、低混合层高度、高湿度和低风速的条件下（图 3、图 6 和图 7），大量 SO_2 和碱性颗粒物的存在可能会通过化学反应导致空气质量进一步恶化。PM2.5 中 TC 小时最大值出现在 2 月 21 日 17:00，为 47 μg/m^3，其中 OC 所占比例为 78.9%；

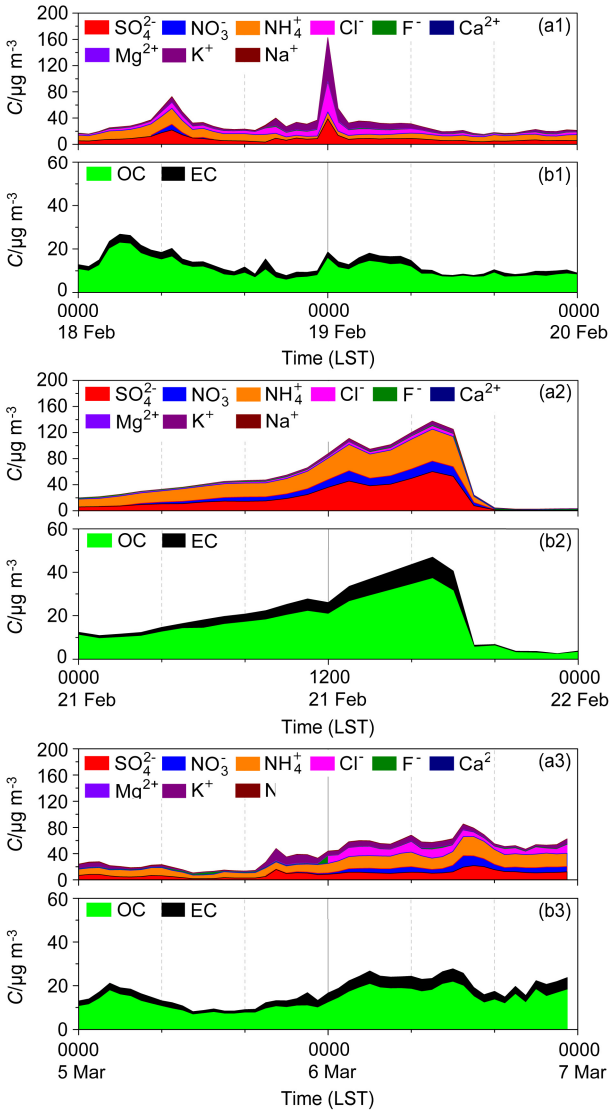

图 5　（a1、b1）EP 1、（a2、b2）EP 2 和（a3、b3）EP 3 过程中（a1、a2、a3）主要水溶性盐、（b1、b2、b3）EC 和 OC 的浓度变化（*C* 表示各物质浓度值）

Fig. 5　Variations in (a1, a2, a3) ionic species and (b1, b2, b3) OC and EC of PM2.5 during (a1, b1) EP 1, (a2, b2) EP 2, and (a3, b3) EP 3

而 EC 所占比例为 21.1%。此时 OC 与 EC 的比值为 4.0；表明 OC 主要来源于机动车、燃煤和二次转化等(Chen et al., 2014)。21 日 17:00 以后冷锋过境，TC 的质量浓度降低到 6.4 μg/m^3。

在 EP 3 中，9 种水溶性粒子质量浓度变化顺序为：[Ca^{2}]<[Mg^{2+}]<[F^{-}]<[Na^{+}]<[K^{+}]<[NO_3^{-}]<[Cl^{-}]<[SO_4^{2-}]<[NH_4^{+}]。在正月十五烟花集中燃放期间(3 月 5 日 18:00 至 20:00 为燃放高峰期)，PM2.5 中硝酸盐并没有明显升高，这也不同于 Wang et al. (2007) 在 2006 年元宵节期间于北京市获得的观测结果。Wang et al. (2007) 观测结果显示元宵节期

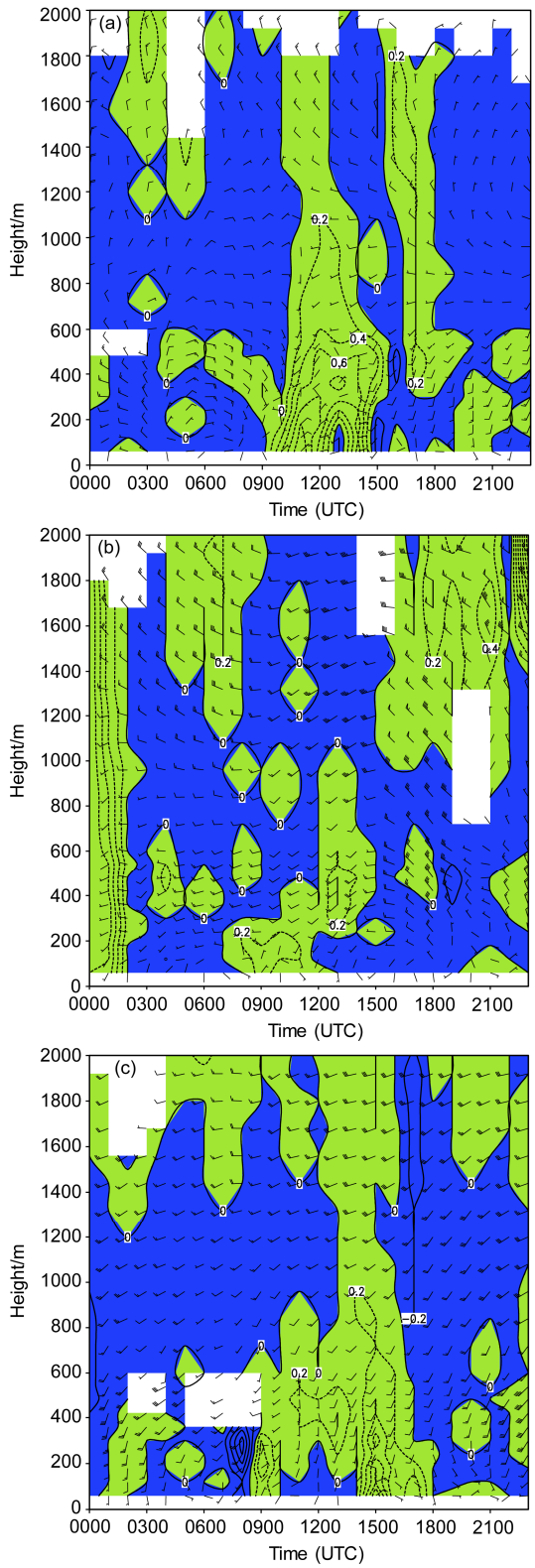

图 6　2015 年（a）2 月 19 日、（b）2 月 21 日和（c）3 月 6 日风廓线。等值线表示垂直风速，正值表示下沉运动（绿色），负值表示上升运动（蓝色）

Fig. 6　Profiles of wind on (a) 19 Feb, (b) 21 Feb, and (c) 6 Mar. Contours show vertical wind speed (m/s), negative values represent ascending motion (blue), and positive values represent descending motion (green)

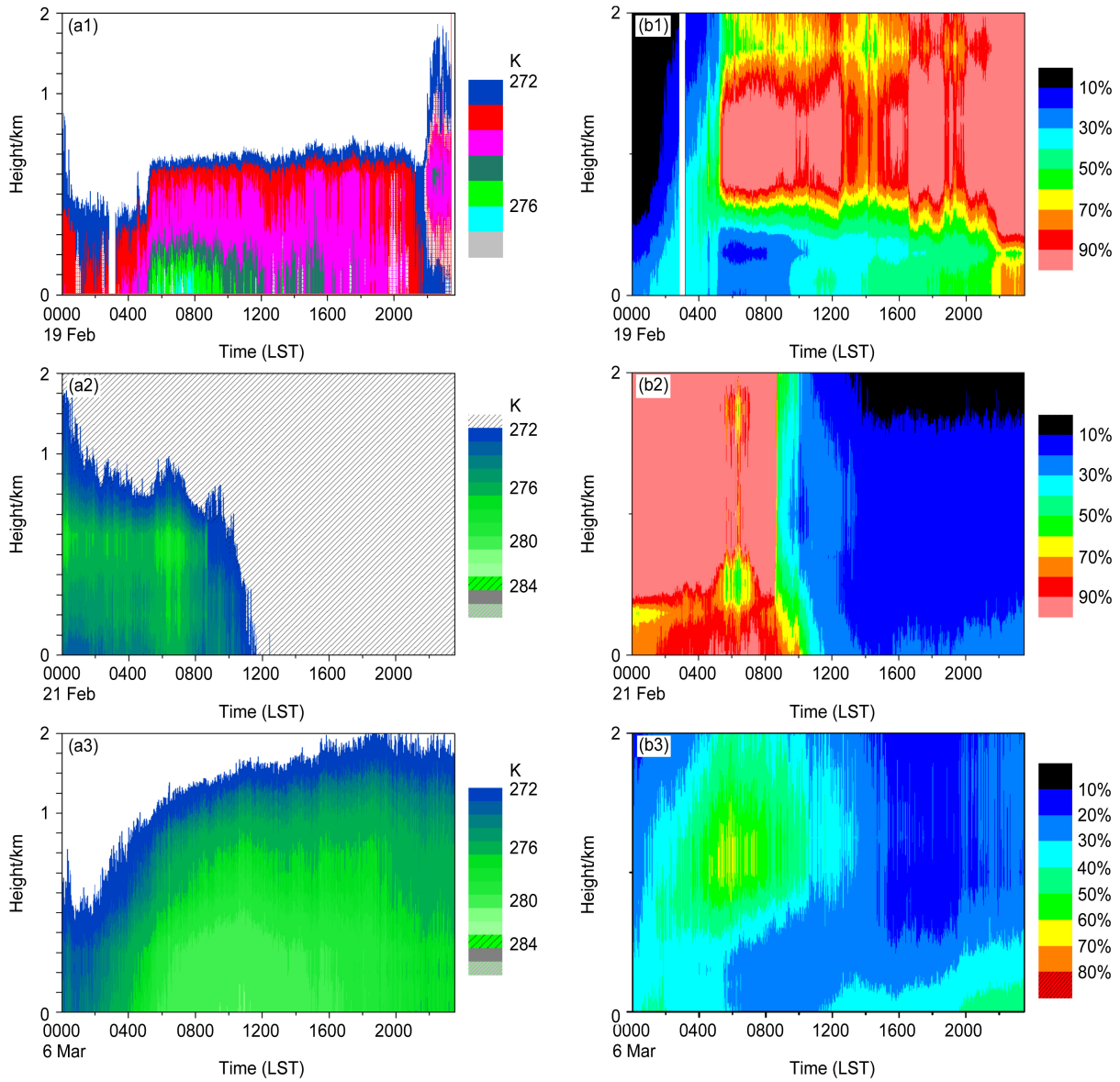

图 7 2015 年（a1、b1）2 月 19 日、（a2、b2）2 月 21 日和（a3、b3）3 月 6 日温度（左列）和相对湿度（右列）廓线

Fig. 7 Profiles of temperature (left panel) and relative humidity (right panel) on (a1, b1) 19 Feb, (a2, b2) 21 Feb, and (a3, b3) 6 Mar

间烟花燃放导致硝酸盐的平均浓度是平日的 7 倍，而本研究中硝酸盐的质量浓度并没有明显的增加；这与烟花爆竹的化学组分密切相关；但硫酸盐增长速率仍为最高。如图 5 所示，3 月 5 日下午 16:00 各组分浓度还维持在较低水平；受到大气边界层下降和烟花爆竹燃放的共同影响，各组分质量浓度从 3 月 5 日 17:00 开始上升；在元宵节烟花爆竹燃放的高峰期，[K^+]、[SO_4^{2-}]、[Cl^-]、[Mg^{2+}]和[Na^+]均出现明显的峰值，占 PM2.5 的比例高达 59.6%，其中[K^+]达到了 17.9 μg/m^3。次日，受下沉气流的影响，混合层高度在整个白天维持在 1500 m 以下；需要强调的是随着混合层高度和西南风速的增加，[NO_3^-]、[NH_4^+]、[SO_4^{2-}]、OC 和 EC 质量浓度也相应增加，这说明区域输送对 PM2.5 化学组分的增长有着重要的贡献。而此时 O_3 质量浓度也迅速增加并在 14:00（世界协调时）达到最大值 92 μg/m^3；[NO_3^-]、[SO_4^{2-}]和[NH_4^+]与 O_3 出现的峰值时间相同，显现出复合型污染特征。

需要强调的是烟花爆竹排放产生的 PM2.5 主要化学组分是水溶性的，随着相对湿度的增加发生吸湿性增长，导致 PM2.5 水含量增加有利于气态污染物 NO_x、SO_2 和 NH_3 通过非均相化学反应转化为 NO_3^-、SO_4^{2-}和 NH_4^+。NOR 和 SOR 分别为 0.16 和 0.10，略低于 EP 2 中 NOR 和 SOR。尽管在 EP 3

中 NOR 低于 EP 2，但硝酸盐小时最高浓度高于 EP 2 中小时最高浓度，这是由于 NO_x 排放量增加导致的。随着春节假期的结束，行驶的机动车数量显著增加，工厂也逐步恢复生产导致 NO_x 排放量增加，进而导致 NO_x 向硝酸盐快速转化。在 EP 3 过程中，OC 和 EC 平均浓度为 15.3±4.0 和 4.5±1.2 μg/m^3；在烟花燃放期间 OC 与 EC 比值最低值达到 1.9，不同于除夕夜[OC]/[EC]；也不同于以前的研究结果（周变红等，2013）。这可能是因为元宵节以燃放烟花为主，烟花中含的木炭等材料在燃放过程并未被完全氧化而散落在空中，因此导致[OC]/[EC]低于预期。而在 3 月 6 日[OC]/[EC]平均值为 3.5±0.9，表明 PM2.5 中 OC 不仅来源于一次排放；二次转化对 OC 的贡献也不容忽视。而后随着弱冷空气到来，PM2.5 化学组分的质量浓度均略有下降。

4 结论

本文首次利用大气 PM2.5 水溶性组分在线连续监测分析仪、在线 OC/EC 分析仪、云高仪和微波辐射计等多种先进的仪器设备对 2015 年春节期间天津市典型空气污染事件进行综合观测研究并获得如下结论：

（1）烟花爆竹的禁放和限放政策导致除夕期间空气质量有所改善；与 2014 年除夕夜相比，PM2.5 峰值浓度明显降低。烟花爆竹禁放区和限放区 PM2.5 远低于烟花爆竹燃放区；烟花爆竹的燃放导致 PM2.5 主要化学组分[K^+]、[SO_4^{2-}]和[Cl^-]和气态污染物 SO_2 和 CO 质量浓度显著升高，而对 PM2.5 中 EC 和 OC 质量浓度影响并不明显。

（2）由于烟花爆竹排放的 PM2.5 主要化学组分为 K^+、SO_4^{2-}和 Cl^-，在逆温、逆湿、下沉气流和较高的相对湿度的条件下会发生吸湿性增长，将加快 SO_2 和 NO_x 向 SO_4^{2-}和 NO_3^-的转化。

（3）元宵节期间烟花爆竹排放和区域污染叠加导致天津空气质量进一步恶化，呈现复合型污染的特征。

致谢 感谢中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室/大气分中心和天津环境监测中心工作人员在观测期间提供的帮助。

参考文献 (References)

Chen K, Xie S, Luo B, et al. 2014. Characteristics and origins of carbonaceous aerosol in the Sichuan basin, China [J]. Atmospheric Environment, 94 (94): 215−223, doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.05.037.

范小花, 蔡治勇, 易俊, 等. 2008. 烟花爆竹用氧化剂的研究进展 [J]. 中国安全科学学报, 18 (6): 80–83. Fan Xiaohua, Cai Zhiyong, Yi Jun, et al. 2008. Research and progress of oxidants used in fireworks and firecrackers [J]. China Safety Science Journal (in Chinese), 18 (6): 80–83, doi:10.3969/j.issn.1003-3033.2008.06.014.

韩珏靖, 陈飞, 张臻, 等. 2015. MP-3000A 型地基微波辐射计的资料质量评估和探测特征分析 [J]. 气象, 41 (02): 226−233. Han Juejing, Chen Fei, Zhang Zhen, et al. 2015. Assessment and characteristics of MP-3000A ground-based microwave radiometer [J]. Meteorological Monthly (in Chinese), 41 (02): 226−233, doi: 10.7519/j.issn.1000-0526.2015.02.011.

洪也, 马雁军, 李潮流, 等. 2011. 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, 24 (6): 637–644. Hong Ye, Ma Yanjun, Li Chaoliu, et al. 2011. Elemental size distribution characteristics of atmospheric particles on hazy days during winter in Shenyang [J]. Research of Environmental Sciences (in Chinese), 24 (6): 637–644, doi:10.13198/j.res.2011.06.53.hongy.008.

李令军, 王英, 李金香, 等. 2008. 北京市冬春季大气颗粒物的粒径分布及消光作用 [J]. 环境科学研究, 21 (2): 90–94. Li Lingjun, Wang Ying, Li Jinxiang, et al. 2008. The characteristic of atmospheric particle size distribution and their light extinction effect in Beijing during winter and spring time [J]. Research of Environmental Sciences (in Chinese), 21 (2): 90–94, doi:10.13198/j.res.2008.02.95.lilj.019.

刘丽丽, 王莉莉. 2015. 天津冬季重霾污染过程及气象和边界层特征分析 [J]. 气候与环境研究, 20 (2): 129–140. Liu Lili, Wang Lili. 2015. Characteristics of winter heavy pollution episodes and meteorological causes and structures of boundary layer in Tianjin [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 20 (2): 129–140, doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2014.14096.

刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 等. 2014. 2012 年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析 [J]. 环境科学, 35 (8): 2843–2850. Liu Qingyang, Liu Yanju, Zhao Qiang, et al. 2014. Chemical characteristics in airborne particulate matter (PM10) during a high pollution spring dust storm episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China [J]. Environmental Science (in Chinese), 35 (8): 2843–2850, doi:10.13227/j.hjkx.2014.08.001.

刘咸德, 董树屏, 李冰, 等. 2005. 沙尘暴事件中大气颗粒物化学组分的浓度变化和硫酸盐的形成 [J]. 环境科学研究, 18 (6): 12–17. Liu Xiande, Dong Shuping, Li Bing, et al. 2005. Concentration variation of atmospheric aerosol constituents and sulfate formation during an Asian dust event [J]. Research of Environmental Sciences (in Chinese), 18 (6): 12–17, doi:10.3321/j.issn:1001-6929.2005.06.003.

Sarkar S, Khillare P S, Jyethi D S, et al. 2010. Chemical speciation of respirable suspended particulate matter during a major firework festival in India [J]. Journal of Hazardous Materials, 184 (1–3): 321–330, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.08.039.

Tang G Q, Zhu X W, Hu B, et al. 2015. Impact of emission controls on air quality in Beijing during APEC 2014: Lidar ceilometer observations [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 15 (21): 12667−12680, doi:10.5194/acp-15-12667-2015.

Tang M, Ji D S, Gao W K, et al. 2016a. Characteristics of air quality in Tianjin during the spring festival period of 2015 [J]. Atmospheric and Oceanic Science Letters, 9 (1): 15–21, doi:10.1080/16742834.2015.1131948.

Tang G Q, Zhang J Q, Zhu X W, et al. 2016b. Mixing layer height and its implications for air pollution over Beijing, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 16 (4): 2459–2475, doi:10.5194/acp-16-2459-2016.

Wang Y, Zhuang G S, Xu C, et al. 2007. The air pollution caused by the burning of fireworks during the Lantern Festival in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 42 (2): 417−431, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.07.043.

王占山, 张大伟, 李云婷, 等. 2015. 2014 年春节期间北京市空气质量分析 [J]. 环境科学学报, 35 (2): 371–378. Wang Zhanshan, Zhang Dawei, Li Yunting, et al. 2015. Analysis of air quality in Beijing City during Spring Festival period of 2014 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae (in Chinese), 35 (2): 371–378, doi:10.13671/j.hjkxxb.2014.0798.

姚青, 蔡子颖, 张长春, 等. 2010. 天津城区大气气溶胶质量浓度分布特征与影响因素 [J]. 生态环境学报, 19 (9): 2225–2231. Yao Qing, Cai Ziying, Zhang Changchun, et al. 2010. Variety characteristics and influence factors of aerosol mass concentrations in Tianjin city [J]. Ecology and Environmental Sciences (in Chinese), 19 (9): 2225–2231, doi:10.3969/j.issn.1674-5906.2010.09.036.

赵亚南, 王跃思, 张凯, 等. 2008. 工作日、双休日和春节期间 PM10 中水溶性离子浓度变化特征 [J]. 环境科学研究, 21 (5): 150–153. Zhao Yanan, Wang Yuesi, Zhang Kai, et al. 2008. Concentration variation of water-soluble Ions of PM10 on workday, weekend and spring festival period [J]. Research of Environmental Sciences (in Chinese), 21 (5): 150–153, doi:10.13198/j.res.2008.05.152.zhaoyn.024.

Zheng G J, Duan F K, Su H, et al. 2015. Exploring the severe winter haze in Beijing: The impact of synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 15 (6): 2969–2983, doi:10.5194/acp-15-2969-2015.

周变红, 王格慧, 张承中, 等. 2013. 春节期间西安市南郊细颗粒物中水溶性离子的污染特征 [J]. 环境化学, 32 (3): 498–504. Zhou Bianhong, Wang Gehui, Zhang Chengzhong, et al. 2013. Pollutions characteristics of water-souble ions of fine particle during spring festival over Xi’an southern [J]. Environmental Chemistry (in Chinese), 32 (3): 498–504, doi:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.03.024.

Zhu X W, Tang G Q, Hu B, et al. 2016. Regional pollution and its formation mechanism over North China Plain: A case study with ceilometer observations and model simulations [J]. J. Geophys. Res., 121 (24): 14574−14588, doi:10.1002/2016JD025730.

邹强, 姚玉刚, 丁铭, 等. 2014. 春节烟花爆竹燃放期间苏州市区 PM2.5 中水溶性离子特征分析 [J]. 环境监测管理与技术, 26 (2): 26–29, 62. Zou Qiang, Yao Yugang, Ding Ming, et al. 2014. Characteristics of water-soluble ions bounded in PM2.5 during spring festival in Suzhou City [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring (in Chinese), 26 (2): 26–29, 62, doi:10.3969/j.issn.1006-2009.2014.02.009.