

广东省大气污染源解析：方法、模型与管理培训会议

上海市环境空气来源解析 进展汇报

崔虎雄 伏晴艳 赵倩彪 张懿华 吴迺名 裴冰

上海市环境监测中心

2014年5月27日



报告内容

1. 形势和现状

2. 上海市源解析方法介绍

3. 上海市源解析主要结论

4. 总结与体会

1、形势与现状



中华人民共和国环境保护部

Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China

现在的位置

- ◆ 2013年74个实行AQI标准的城市,仅3个城市市年均浓度达到2级标准;
- ◆ 2014年大规模、规范化启动污染物来源解析研究工作.
- ◆ 2014年全国各直辖市、省会城市和计划单列市要启动污染物来源解析研究工作。
- ◆ 其中北京、天津和石家庄在上半年提交初步结果. 其他直辖市、省会城市和计划单列市要在年底前提交阶段性研究成果。

根据《报告》，京津冀、长三角、珠三角区域是空气污染相对较重的区域，尤以京津冀区域污染最重。京津冀13个城市中，有

我国颗粒物手工采样及源解析工作起步晚



2011.11 《环境空气PM₁₀和PM_{2.5}的测定 重量法》
(HJ 618-2011)



2013.08 《环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 手工监测方法 (重量法) 技术规范》
(HJ 656-2013)



2013.08 《大气颗粒物来源解析技术指南 (试行) 》



2014.01 《环境空气颗粒物源解析监测技术方法指南 (试行) 》

大气颗粒物来源解析工作是一项长期、复杂且专业性要求极高的工作。



报告内容

1. 形势和现状

2. 上海市源解析方法介绍

3. 上海市源解析主要结论

4. 经验与体会

2.1、源解析方法

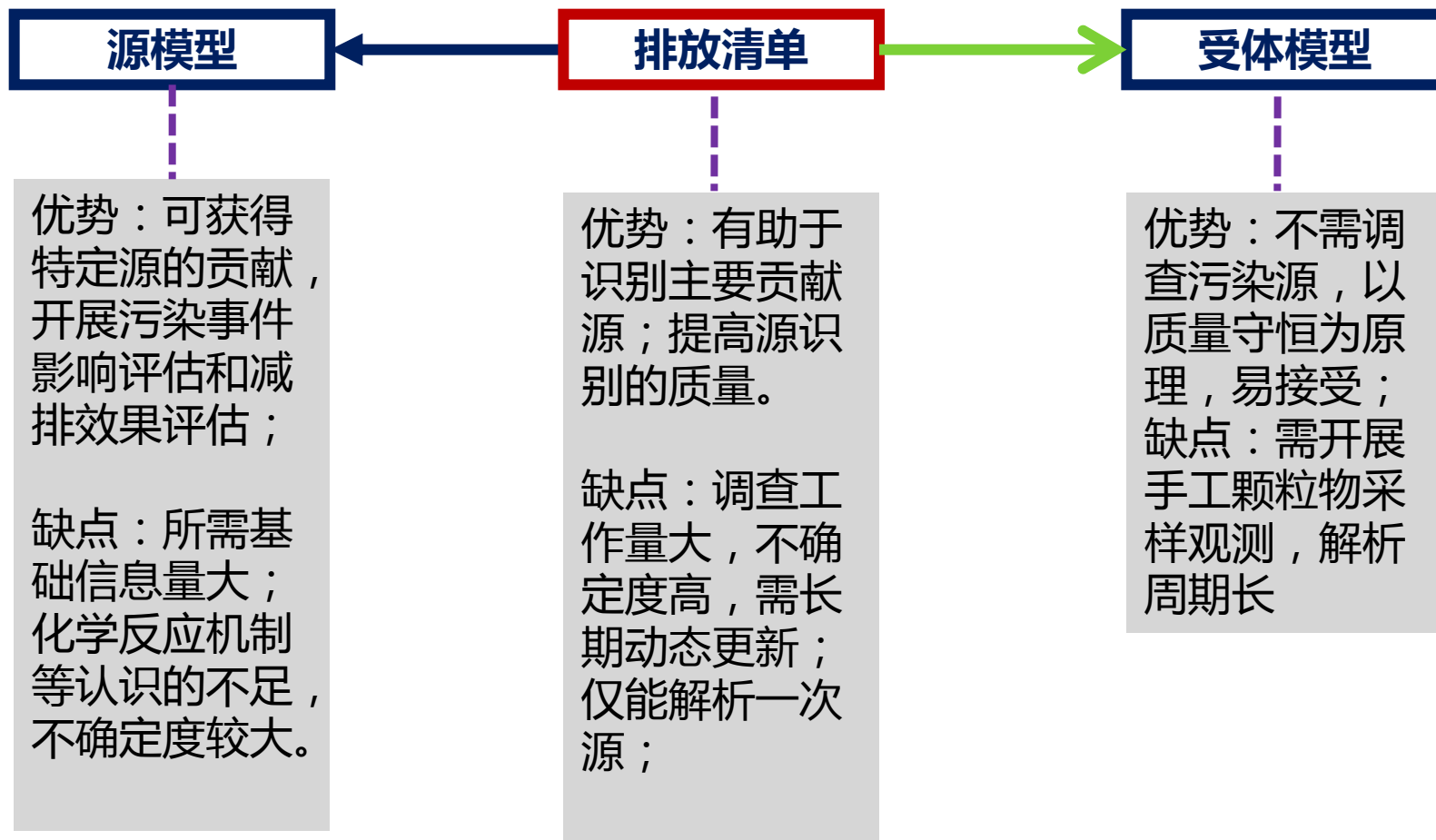
大气颗粒物源解析：大气颗粒物的来源进行定性或定量研究。
常用的来源解析方法有**源清单法、源模型法和受体模型法**。

源清单法：根据各种排放源在一定的时间跨度和空间区域内向大气中**排放大气污染物的量**的集合，**识别对受体有贡献的主要排放源**。

源模型法：从**污染源**出发，根据**各种污染源源强资料、气象资料和大
气化学过程**，估算**污染源对受体的贡献**。

受体模型法：从**受体环境**出发，根据大气颗粒物的化学、物理、生物等信息**估算各类污染源对受体的贡献**，主要包括基于源和受体成分谱的CMB模型和仅基于受体成分谱的统计模型。

2.1、源解析方法



2.2 上海市源解析工作发展



2.2.1 源清单的进展

- **2005年**：开始建立大气各污染物的排放清单方法，并对上海市2003年的大气污染物排放清单进行建立。
- **2006~2008年**：上海对本市重点工业企业吴淞、吴泾、上海石化、高化工区的大气污染源进行进一步核查；2007~2008年：上海市对2006年大气污染物排放清单进行更新和尝试在数值预报中进行应用，更新内容包括点源（电厂、工业锅炉、工艺排放、有组织和无组织排放）、流动源（机动车、船舶、飞机和火车）、面源（道路、建筑工地、堆场、工业分散燃料、民用燃料、秸秆、涂料等）；
- **2010年**：借助于世博会契机，上海市对大气污染物排放清单进行了系统的更新与修正，并借机建立了上海市排放清单定期更新机制。
- **2013年**：上海市继续对本市的2012年大气污染源清单进行了更新。

2.2.2 受体模型的进展

受体环境点的采样和分析

- **2009年**：PM_{2.5}化学组分（OC/EC、无机离子和元素）采样和分析；
- **2012年**：8个点位同步开展了PM_{2.5}颗粒物手工离线采样和化学组分（OC/EC、无机离子和元素）分析。
- **2012-2013年**：5个点位同步开展了PM_{2.5}的**有机组分**（POA和SOA的示踪物种）采样和分析，其中POA包括正构烷烃、藿烷、多环芳烃（PAHs）、脂肪酸和无水单糖等，SOA示踪物种包括芳香烃SOA的示踪物、异戊二烯SOA的示踪物、单萜烯和倍半萜烯的示踪物。

2.2.2 受体模型的进展

源谱的建立

- **固定工业源源谱**：2012年，通过美国沙漠环境研究所（DRI）引进了等速追踪固定源稀释通道采样器对上海市典型电厂（宝钢电厂和吴泾电厂）锅炉和工业炉窑（宝钢烧结和宝钢电炉）进行样品采集并对OC/EC、无机离子与元素进行分析。
- **道路尘源谱**：自主研发了扬尘颗粒物再悬浮设备，选取了20条公共通道道路和工业企业区道路进行道路扬尘的采集，并对颗粒物的离子、元素和OC/EC进行分析；
- **生物质燃烧源源谱**：上海市对典型的秸秆燃烧的颗粒物源谱进行了采样并对其离子、元素和OC/EC进行分析；获取了常见秸秆小麦、水稻、油菜、大豆等秸秆在不同焚烧条件下的源谱；
- **流动源源谱**：对各类型柴油卡车排放颗粒物种的有机物源谱进行了测试，具体组分包括正构烷烃、PAHs和脂肪酸等，同时对汽油车、助动车的挥发性有机物的源谱进行测试；
- **餐饮源源谱**：本市数量最多的本帮菜、川菜和西餐三种类型的餐馆采用自主研发的采样器对餐饮源谱进行采样分析。

2.2.3 数值模型的进展

- **2005年**：建立了空气质量数值模式系统，该系统包含中科院大气所自主开发的嵌套网格空气质量模式NAQPMS
- **2008年**：建立了集合空气质量数值模式系统EMS，除了全面更新了NAQPMS以外，还集合了Models-3/CMAQ，CAMx和WRF-Chem模式。
- **2009年**：基于高分辨率上海市大气污染物排放清单，尝试运用上述模式系统开展颗粒物源解析研究，
- **2012年**：应用多模型开展对上海市颗粒物的来源解析工作。

报告内容

1. 形势和现状

2. 上海市源解析方法介绍

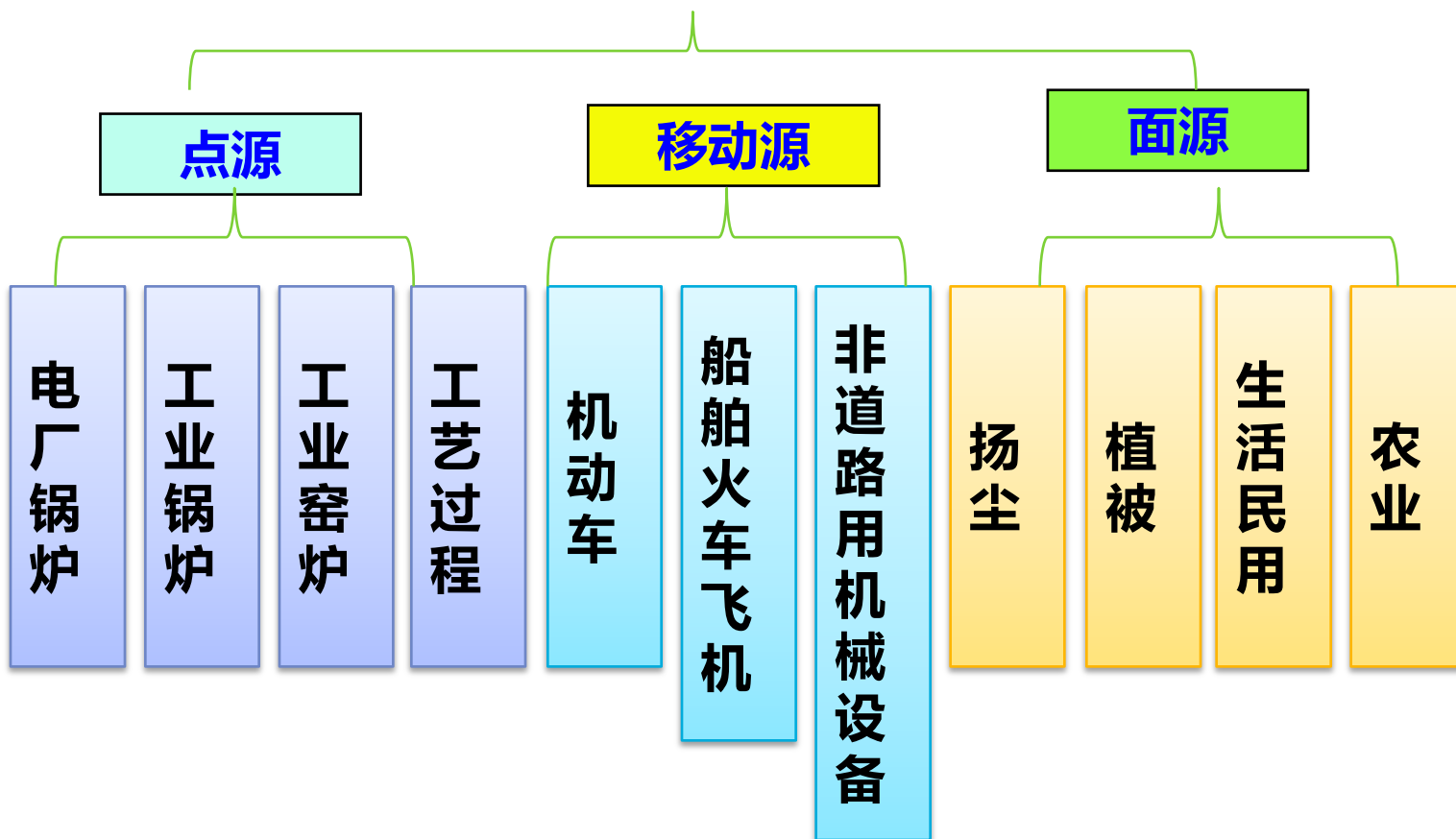
3. 上海市源解析主要结论

4. 经验与体会

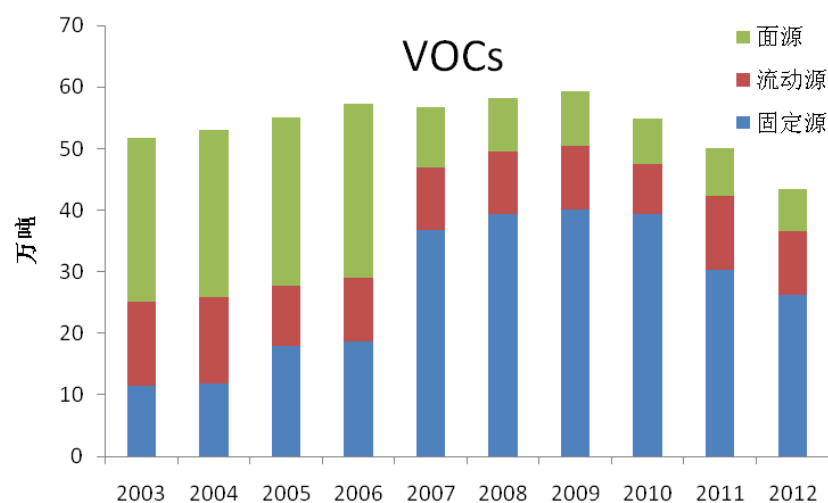
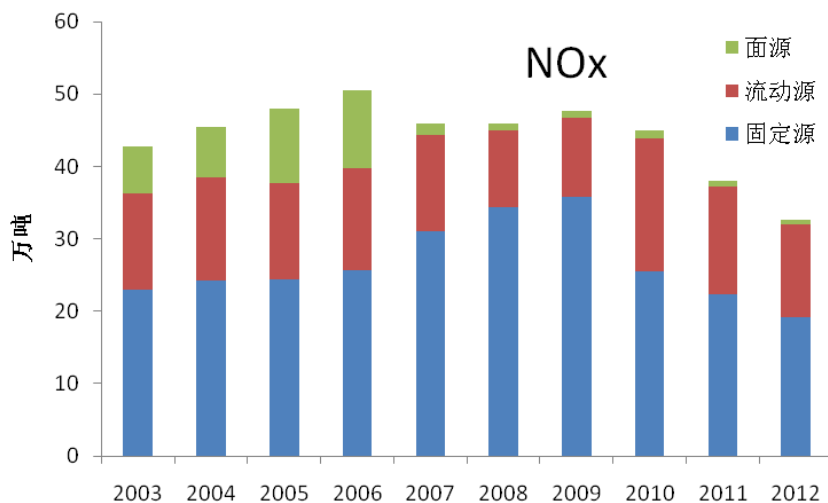
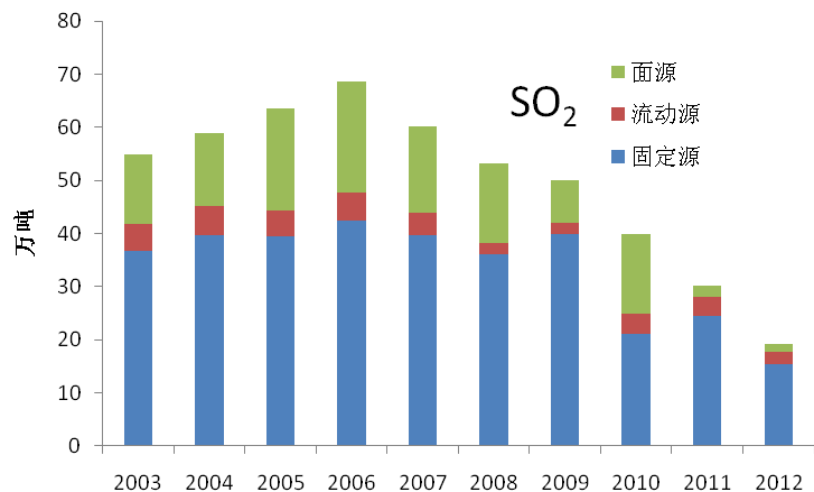
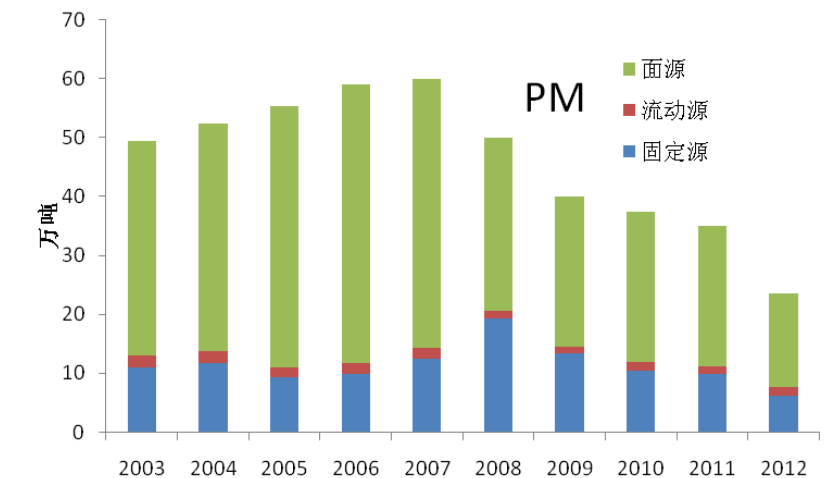
3.1 排放清单

大气污染物排放清单

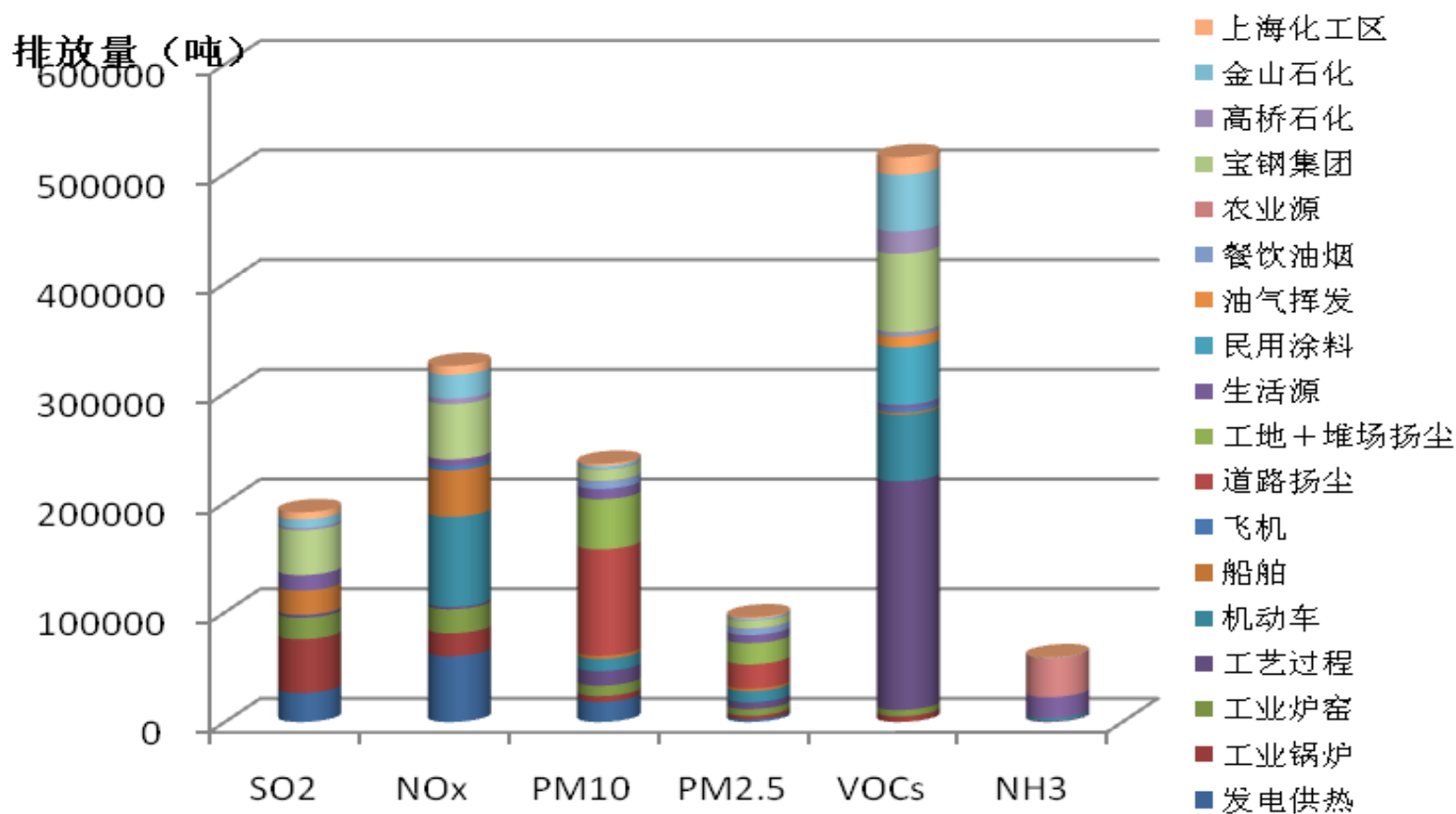
源的识别与筛选



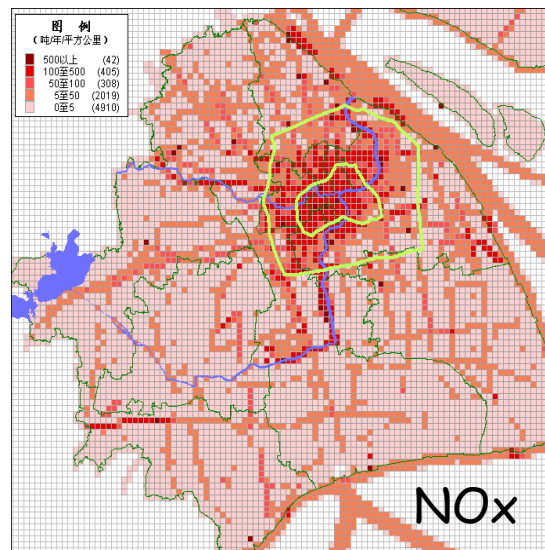
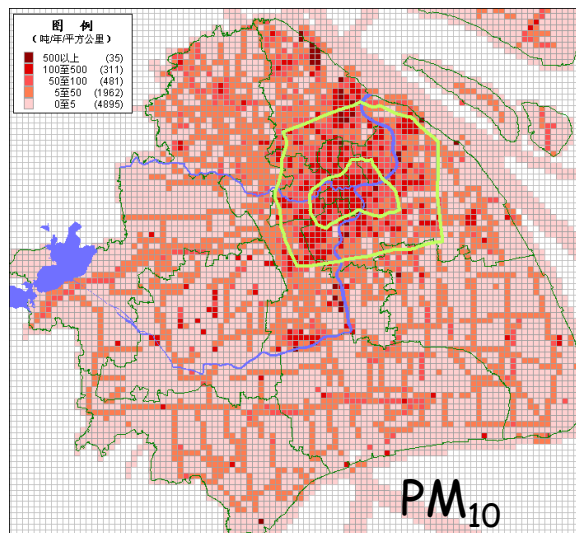
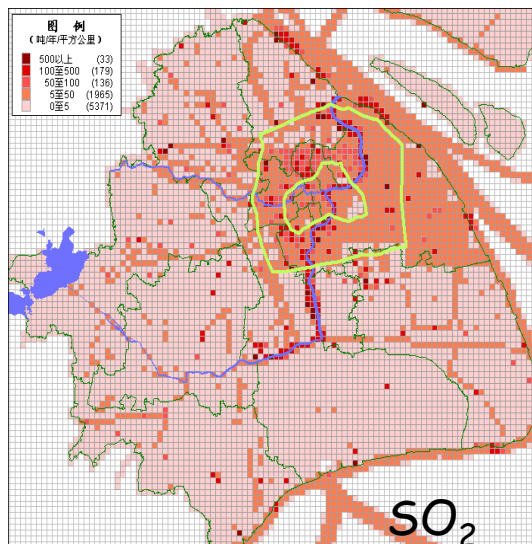
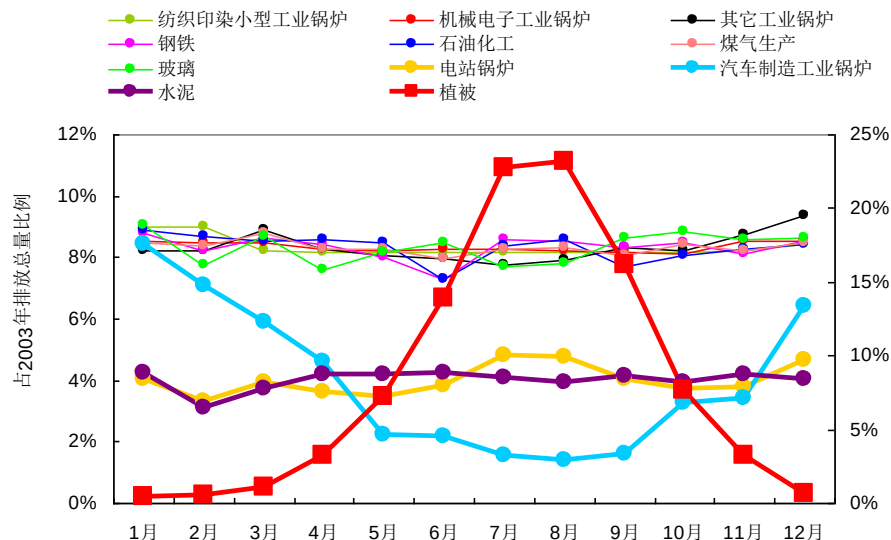
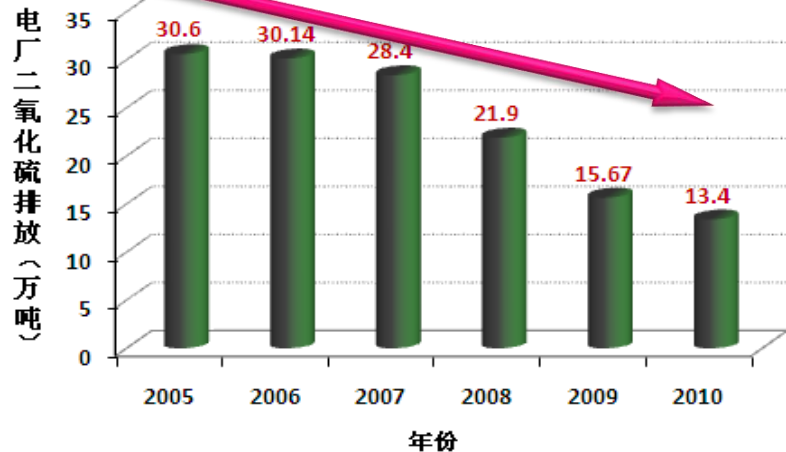
上海市十年污染物排放清单变化



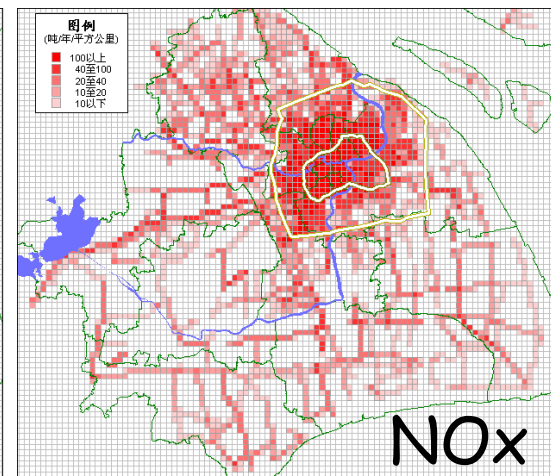
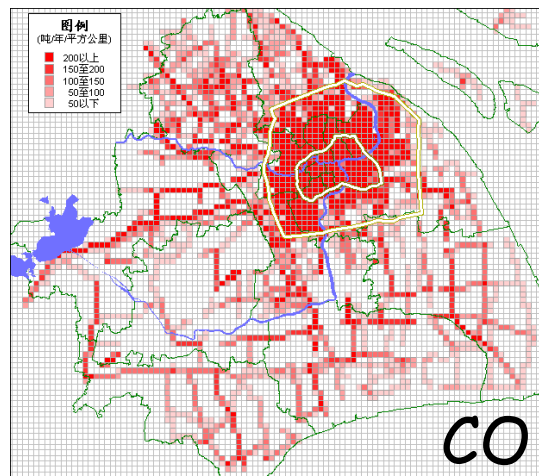
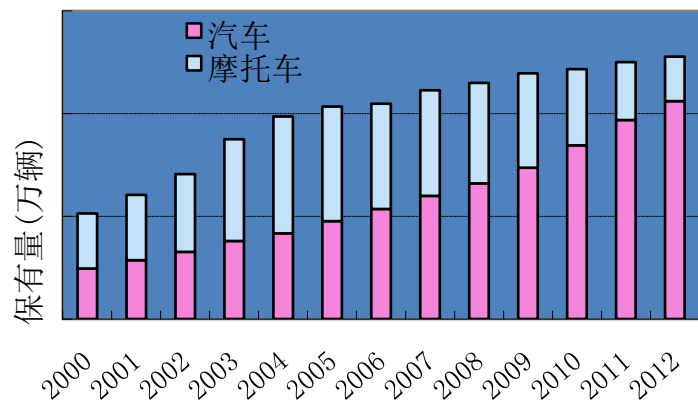
上海市大气污染物排放清单（2012年）



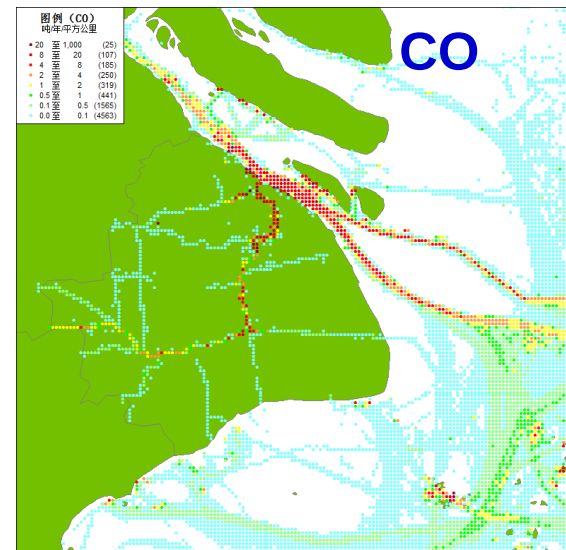
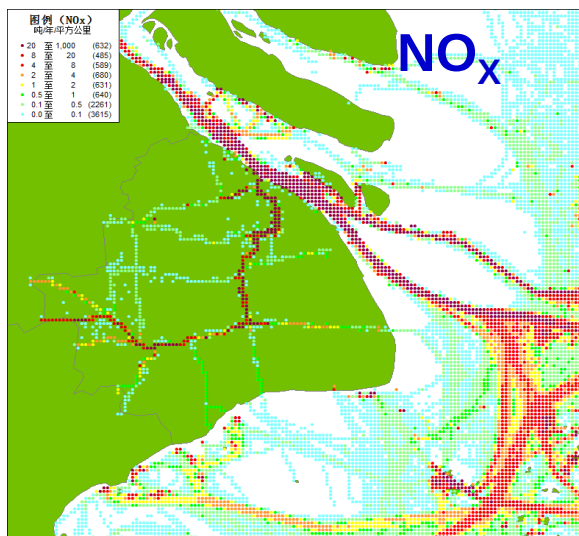
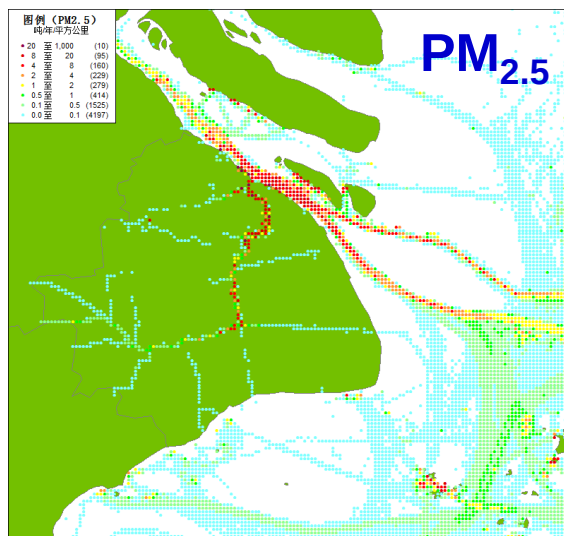
上海市大气污染物排放时空变化

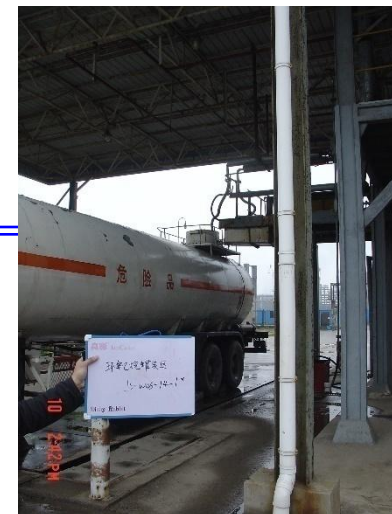
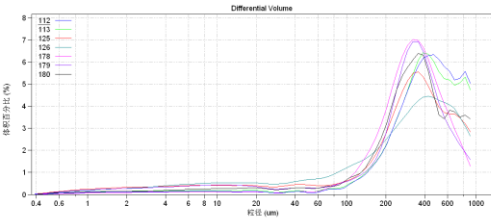
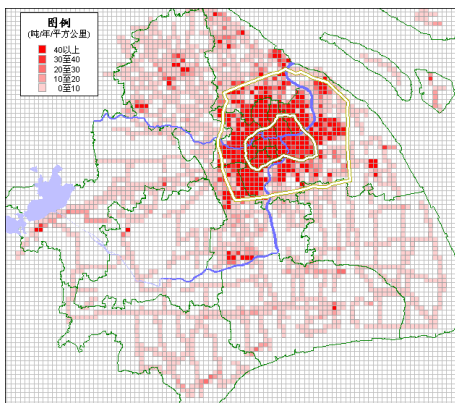
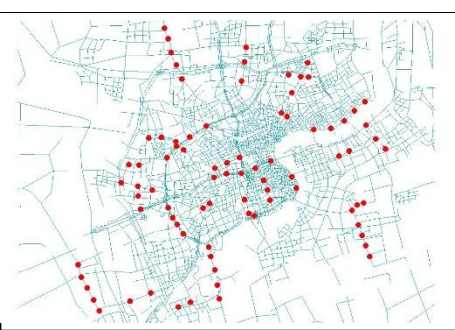


移动源——机动车与船舶港口排放空间分布



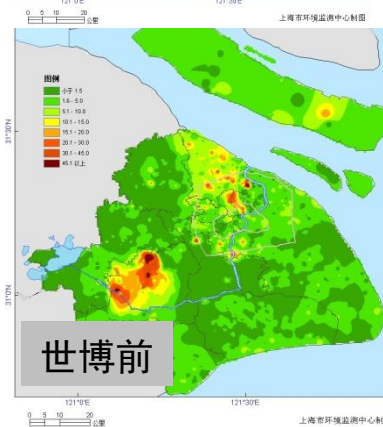
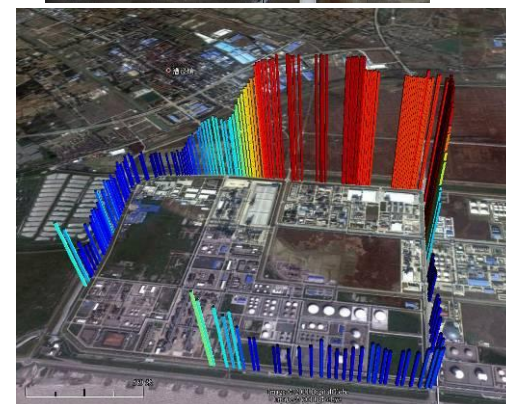
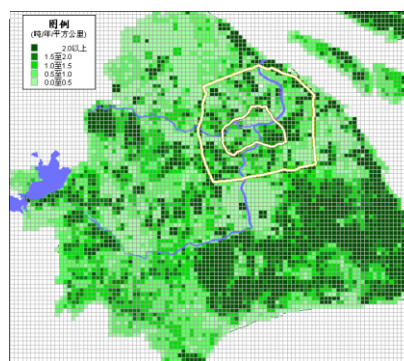
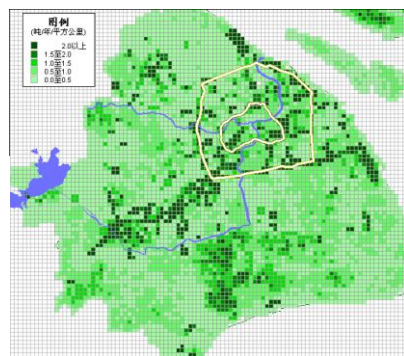
船舶及港口





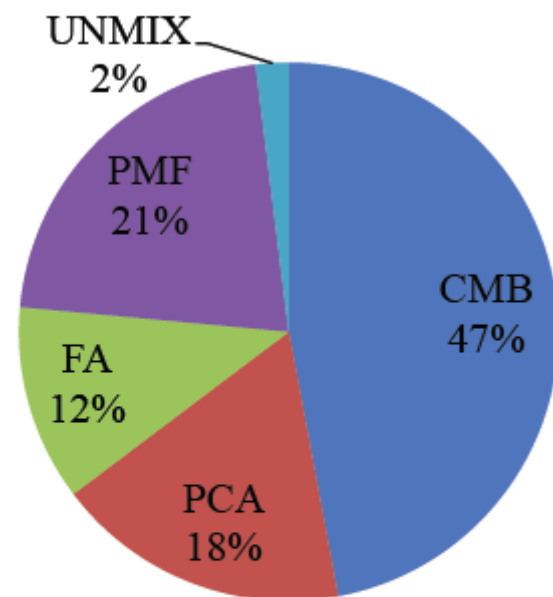
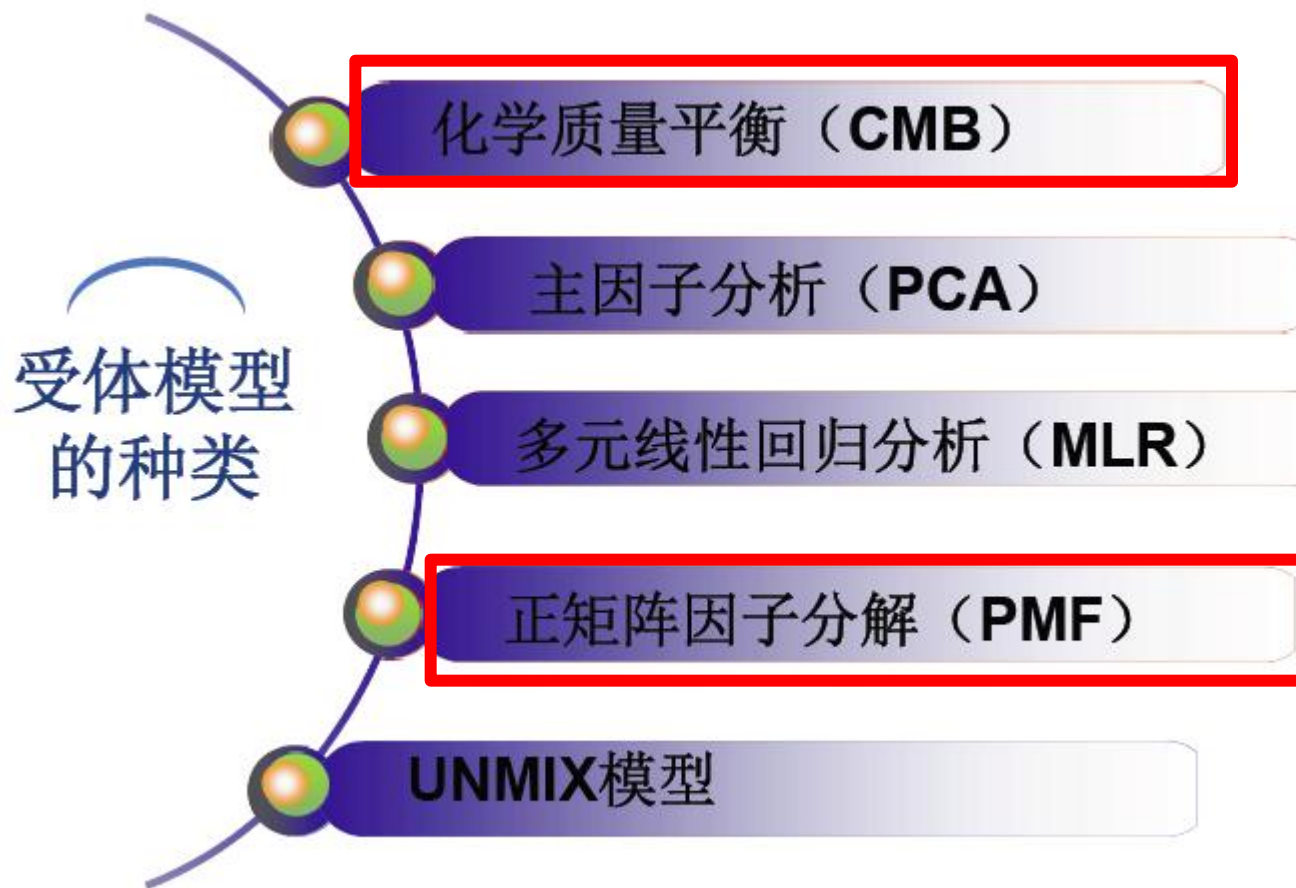
石化企业VOCs定量研究

面源



3.2 受体模型

3.2 受体模型



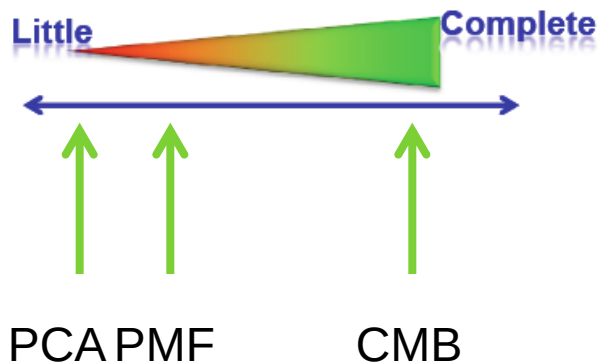
China

(郑玫等, 北京大学学报, 2014)

CMB、PMF模型的特点



模型对污染源信息的了解程度



- 可以识别出对环境受体中的大气颗粒物有明显贡献的所有污染源类，并且各源类所排放的颗粒物的化学组成有明显的差别

- 各源类所排放的颗粒物的化学组成相对稳定，化学组分之间无相互影响

- 各源类所排放的颗粒物之间没有相互作用，在传输过程中的变化可以被忽略

受体模型来源解析前工作

➤ 大气环境受体样品采集

- ❑ 点位：代表性和安全性、便利性。（气象代表性）
- ❑ 设备选择：性能指标、性能检查、仪器或通道间比对。
- ❑ 采样人员（采样和巡视人员、质控人员）；
- ❑ 滤膜选择（本底空白在检出限以下）、
- ❑ 采样周期： GB3095-2012，TSP和PM10，每年60，每月5个。
- ❑ 样品的编号：“城市名称+项目名称” - “采样站点名称+样品种类”
- ❑ 样品保存：无机元素分析（室温下，干燥保存）；其它低温下避光保存。
- ❑ 样品分析及其方法：

实验环境条件：温度和湿度；

方法的选择：方法选择、方法建立、方法比对、受体和源样品方法的一致。

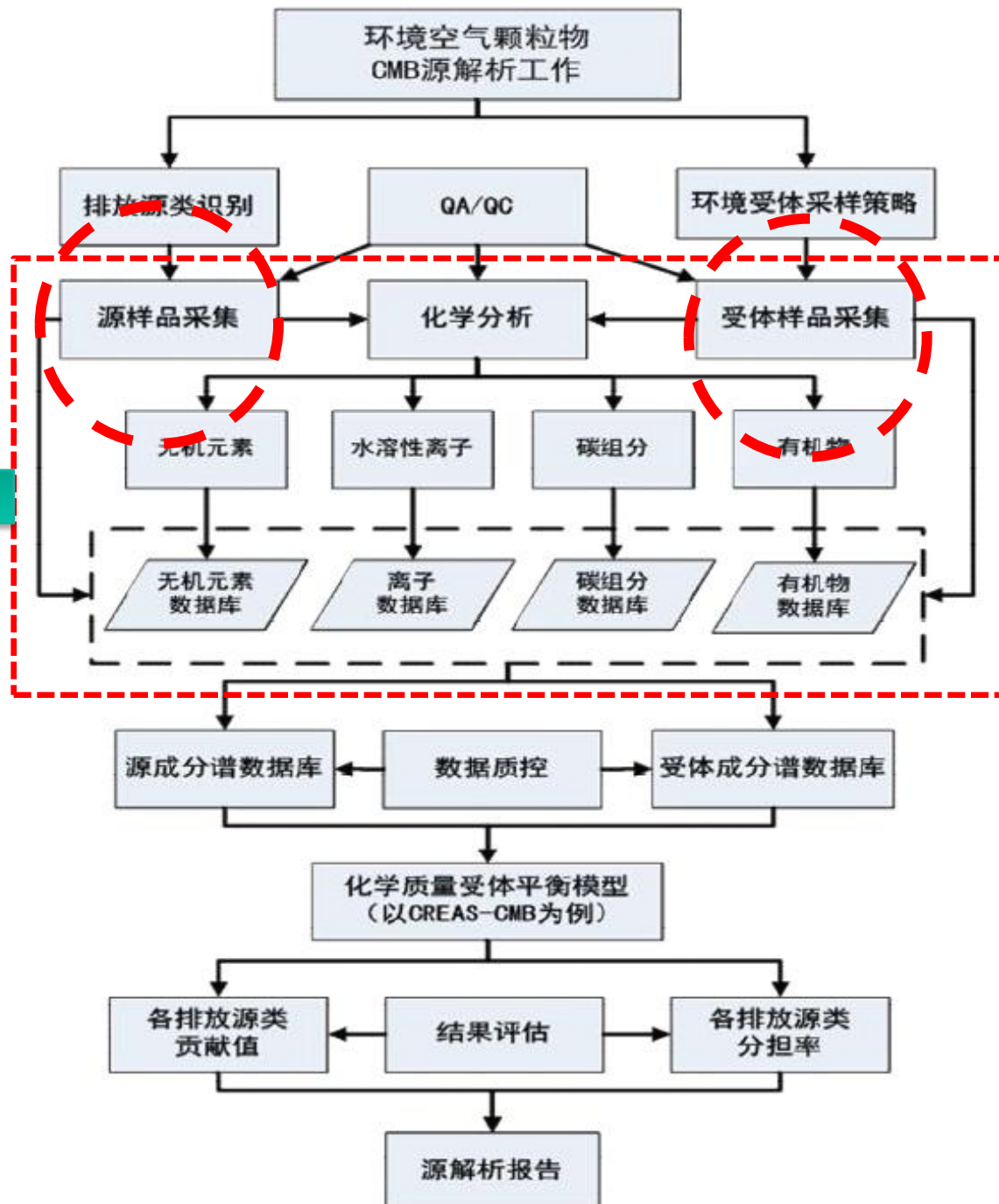
质量控制和质量保证：空白、样品量和前处理方法。

受体模型来源解析前工作

污染源样品的采集和分析

- 主要污染源的识别和分类：可根据源清单进行，固定源、流动源、开放源等。
- 源的代表性：种类和数量；
- 监测方案的制定和设备、采样方法的确定：
 - 固定源湿度对采样的影响； 某些源采样没有成熟的方法和设备。
 - 源样品采集区域的确定，采样位置和方法的确定。
- 采样和分析结束之后，如何对数据进行整理才能形成该类源的成分谱特征。平均或加权平均；选择代表性的源等等。

源谱
采样与分析



环境样品
采样与分析

环境颗粒物 采样分析

上海PM_{2.5}手工采样历程

	第一阶段	第二阶段
时间	2009-2011	2012-2013
采样类型	环境采样	环境采样&源谱采样
环境采样点位数	2个	6个
点位分布	浦东、惠南	浦东、惠南、崇明、松江、 奉贤、环科院
采样频率	隔天采样	四季典型月份采样
化学分析	水溶性离子、OC/EC、元素	水溶性离子、OC/EC、元素 POA、SOA 、碳同位素
经费支持	灰霾试点、世博保障系列课题 长三角公益项目	霾污染系列课题

工作基础

齐全的采样设备

- ✓ 小流量：
单通道、四通道、
八通道
- ✓ 中流量：
Leckel，青岛崂
应、武汉天虹
- ✓ 大流量：
Tisch

稳定的采样团队

- ✓ 浦东监测站
- ✓ 松江监测站
- ✓ 嘉定监测站
- ✓ 青浦监测站
- ✓ 崇明监测站
- ✓ 上海环科院
-

长期合作的实验室

- ✓ 离子色谱
浦东监测站
- ✓ OC/EC
环保部华南所
- ✓ 元素
复旦大学
- ✓ POA
上海大学
- ✓ 碳同位素
中科院应用物理所

百万分之一天平滤膜称重



天平精度与称量不确定度

- 假定采样流量为16.7 L/min，采集时间为24小时

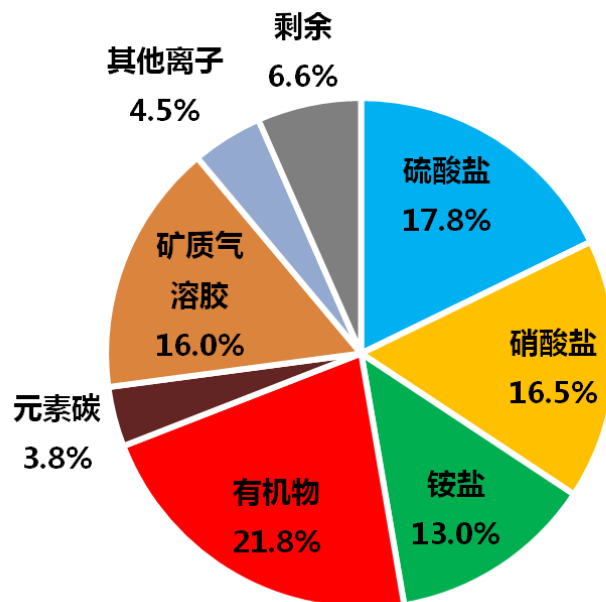
采样体积：16.7L/min×24h×60min = 24048 L = 24 m³

颗粒物质量（以PM_{2.5}年均标准计算）：35 μg/m³×24 m³ = **840 μg**

天平类型	可读性 [mg]	重复性 (sd) [mg] (加载量)	相对不确定度
千万分之一天平	0.0001	0.00025 (2g)	0.05%
百万分之一天平	0.001	0.0008 (2g)	0.18%
十万分之一天平	0.01	0.015 (10g)	3.49%
万分之一天平	0.1	0.05 (10g)	11.66%

上海市环境受体颗粒物采样

2012年

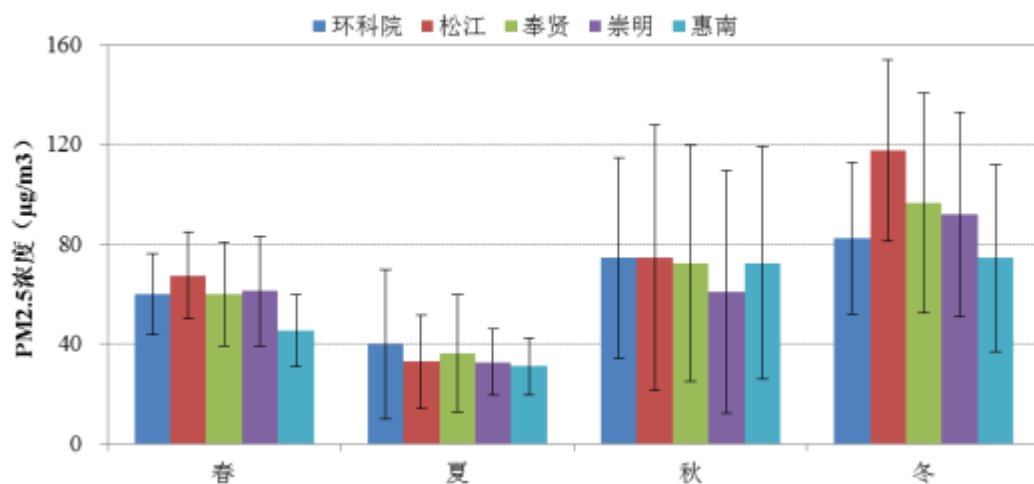


□ SNA ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) 占 $\text{PM}_{2.5}$ 的48.1%；其次为OM，占22.3%；矿物质气溶胶占16.3%，成为第三大组分。EC占到3.8%

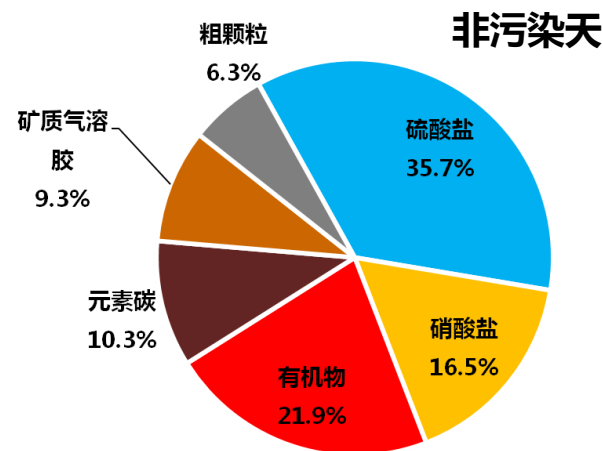
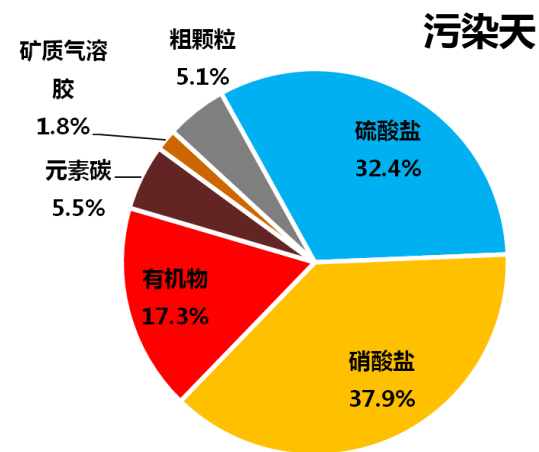


污染日与清洁日比较

2012年PM_{2.5}季平均



- PM_{2.5}春夏低，秋冬高
- 与清洁日相比，污染日OM增加5-6倍，EC增加3-5倍
- 在污染期间硝酸盐对能见度的降低有着明显的作用



不同化学组分的消光贡献率

受体环境采样和分析经验

- 大气环境受体样品采集
 - 采样点位长期性和稳定性，不受局地污染源影响；
 - 仪器设备的选择尽可能选择同型号的仪器；
 - 稳定和采样和分析人员（采样和巡视人员、质控人员、分析人员）；
 - 空白测试、平行比对和质控工作是对源解析不确定度估算最重要的工作。
 - 关键示踪物种的分析：Si等有关键示踪物的物种尽可能采样分析，并保证可常检出。

源谱采样分析

污染源源谱采样部分现场

固定源采样



餐饮源采样



开放源采样



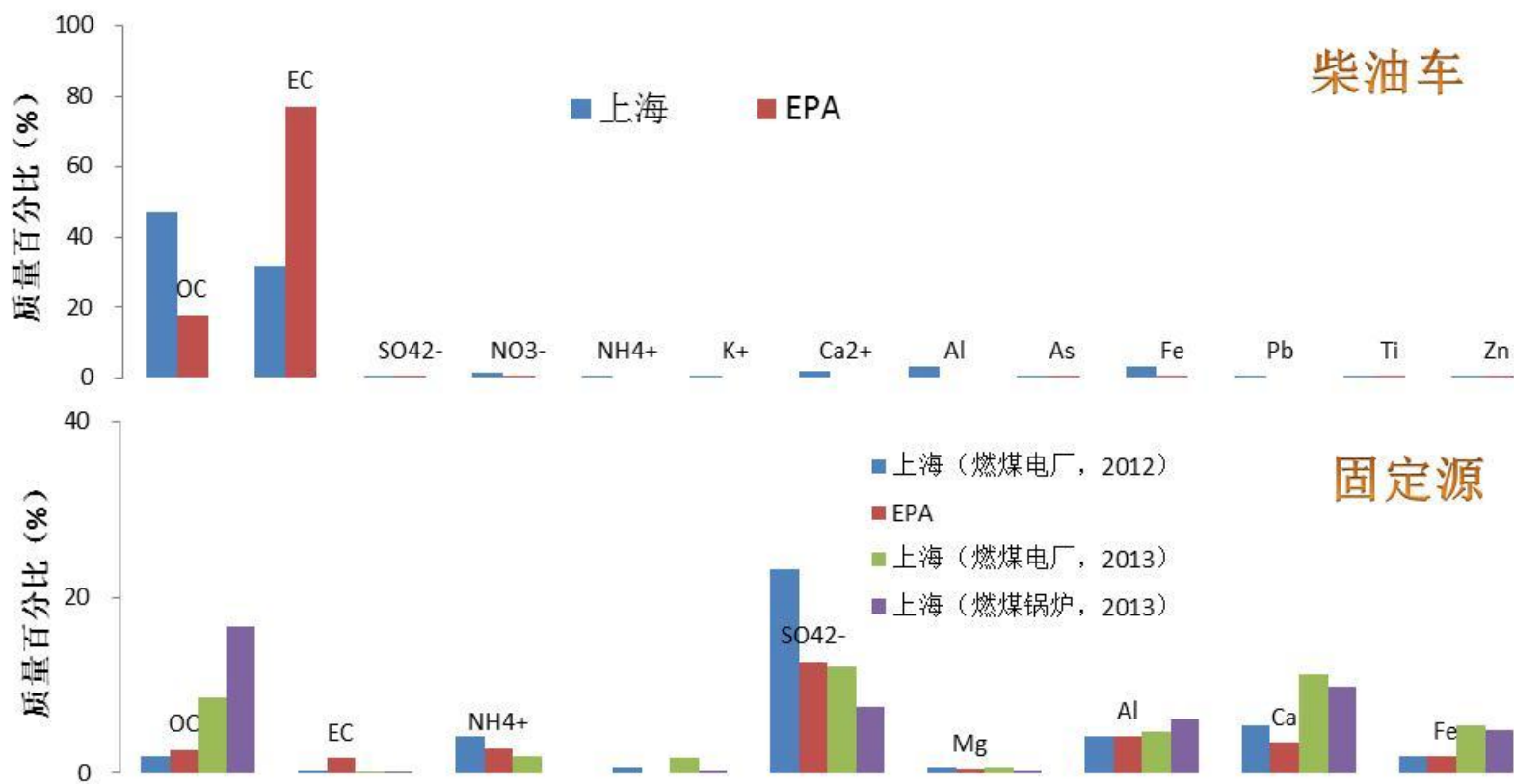
机动车采样



内河船舶采样



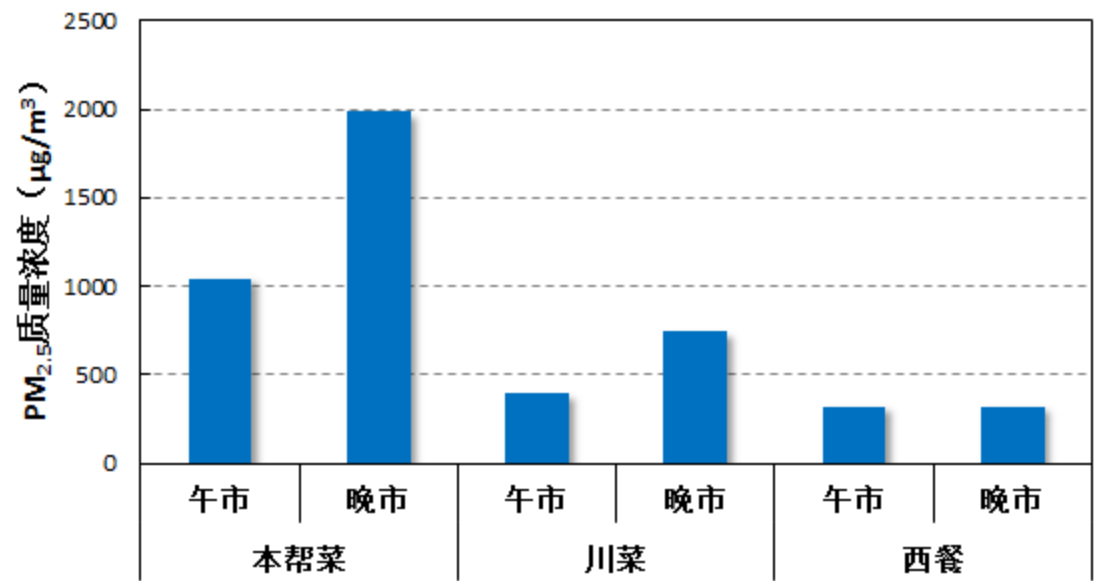
国内外源谱比较



- 源谱有较强的局地性，因而建立局地化的源谱就尤为必要
- 在上海获得的柴油车与燃煤固定源源谱，与美国测试结果差异明显

餐饮源排放特征

菜系	上座率	控制设施	排风量
本帮菜	午市30%，晚市90%	静电除尘器	~10000m³/h
川菜	午市40%，晚市80%	静电除尘器	~50000m³/h
西餐	午市40%，晚市60%	静电除尘器	~6000 m³/h



源解析方法——典型污染源及源谱采样方法的选择

□ 局地典型污染源的甄别（排放清单法）

- 以上海为例，进行了燃煤源（电厂、工业锅炉）、工艺过程、机动车、船舶、餐饮源、道路扬尘、生物质燃烧的采样

□ 不同污染源源谱采样方法的选择（适用技术）

➤ 固定源

- ◆ 稀释通道法（电厂锅炉、工业锅炉、工业炉窑）
- ◆ 烟道内直接分级采样法

➤ 流动源

- ◆ 全流式稀释通道法（机动车）
- ◆ 分流式稀释通道法（机动车、内河船舶、非道路移动源）

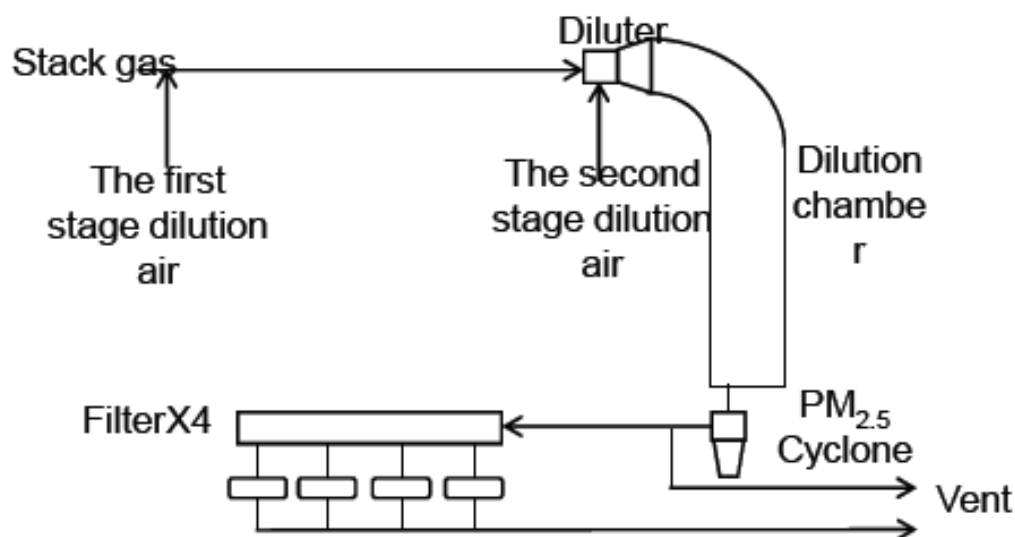
➤ 开放源

- ◆ 再悬浮采样法（道路、建筑工地扬尘等）

➤ 其他源

- ◆ 生物质燃烧：实验室模拟-稀释采样法、无组织采样法
- ◆ 餐饮源：抽取式分级采样法、无组织采样法

源解析方法——典型污染源及源谱采样方法的选择 (以燃煤电厂为例)



- 目前，固定源谱采样主要有稀释通道法、直接采样法、再悬浮法
- 稀释通道法可代表污染源向环境的真实排放
- 使用滤膜适用于后续分析
- 稀释比约为20:1，停留时间为约10s
- 基于CO₂浓度确定精确稀释比
- 采样管长2.5m，可于烟道内获得有代表性的点位

源解析方法——典型污染源及源谱采样方法的选择 (以燃煤电厂为例)

➤ 测试计划 (位置、时间、质控措施)

- ◆ 测试点位: APCDs之后
- ◆ 采样时间: 180 - 300 mins
- ◆ 采样数目: 一组空白样品、三组测试样品 (每组为Telfon滤膜X2, 石英滤膜X2)
- ◆ 测试期间同期按照GB16157采集颗粒物
- ◆ 进行燃料分析
- ◆ 测试前气密性检查, 测试期间严格监控系统负压
- ◆ 测试前先选择有代表性的点位, 随后通过选择采样嘴进行等速采样
- ◆ 测试期间工况稳定, 煤种稳定, APCDs设备工作正常
- ◆ 测试人员严格培训, 均具备固定源测试上岗证, 采样后滤膜立即放入冰箱保存
- ◆ 四通道滤膜重量相对偏差10%以内

污染源源谱采样的体会

与EPA成体系的SPECIATE数据库相比，我国源谱工作还处于起步阶段，有必要在以下几方面加强工作：

□ **建立局地化源谱，重视基础工作。**由于源谱有较强的**局地性**，因而建立局地化的源谱就尤为必要，不同的源谱会带来不同的源解析结果，给决策带来较大的**不确定性**。由于**源谱采样、分析技术均在发展之中**，因而源谱工作兼具基础性与前沿性。不断细化及深化的源谱工作对于空气质量管理、科研水平的提高有重要意义。

□ **规范源谱采样分析步骤，重视质控工作。**源谱采样、分析方法均对结果有影响，。基于不同采样方法建立的源成分谱普遍相关性较差，因而建立污染源成分谱的规范或者标准，使各地开展对大气中颗粒物贡献及颗粒物成分谱分析数据具有可比性，为科学决策提供可靠依据。

污染源源谱采样的体会

- **建立共享的源谱库。**系统化的源谱测试较为繁琐，将耗费大量人力物力，因而建立符合我国国情的源谱数据库，将会对各类研究有较强的推进作用。同时，源谱数据库的建立还可进行不同源谱建立方法、不同源谱之间的对比，评估不同源谱及各类方法的差异性，为规范化的源谱测试工作提供技术支撑，也可进行源谱的不确定度的评估。
- **不仅需建立PM_{2.5}的源谱，也适时丰富有机物及其他气体的源谱工作。**有机物的分析及甄别是某些特定源的重要示踪物；其他气体，如固定源NO_x (NO、NO₂)、SO_x (SO₂、SO₃) 的组成则对硫氧化物、氮氧化物总量控制有较强的指导意义。

受体模型解析结果

模型参数选择

PMF

➤ 输入模型前：

- 样品量和组分的确定、不确定度的计算
- 数据处理：缺失值、低于检出限值、离群值、无效数据等。

➤ 输入模型：

- 模拟和实测值的对比；Q值趋近于自由度值；S/N、残差情况。
- 源谱稳定性和合理性。

➤ 输出模型后：

- 模型输出源谱和已有源谱的比对；
- 输出结果和其它方法的联用或比较分析

CMB输入及结果参数

输入

— 源谱：

— 环境：

• 4个季节、5个点位

• 445组化学组分数据

输出

— $R^2 > 0.95$

— χ^2 0.17~1.19

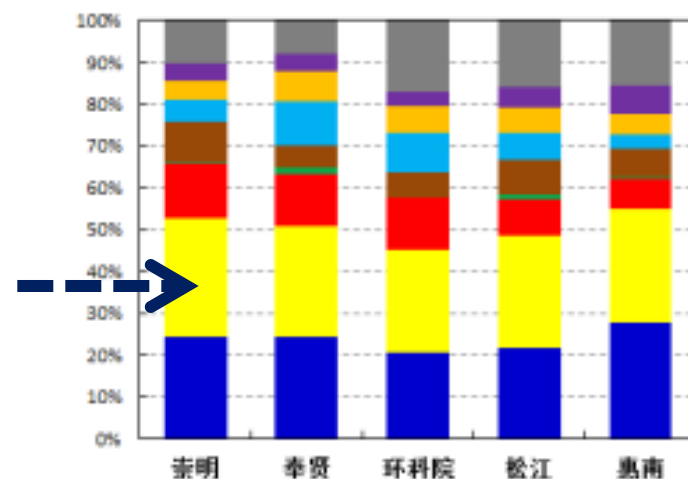
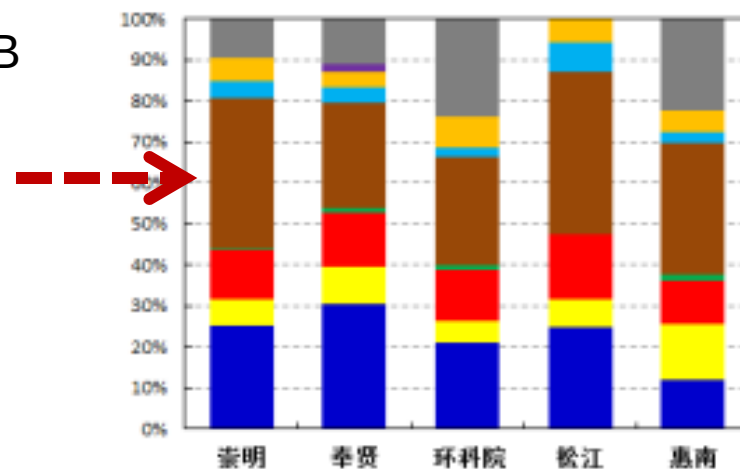
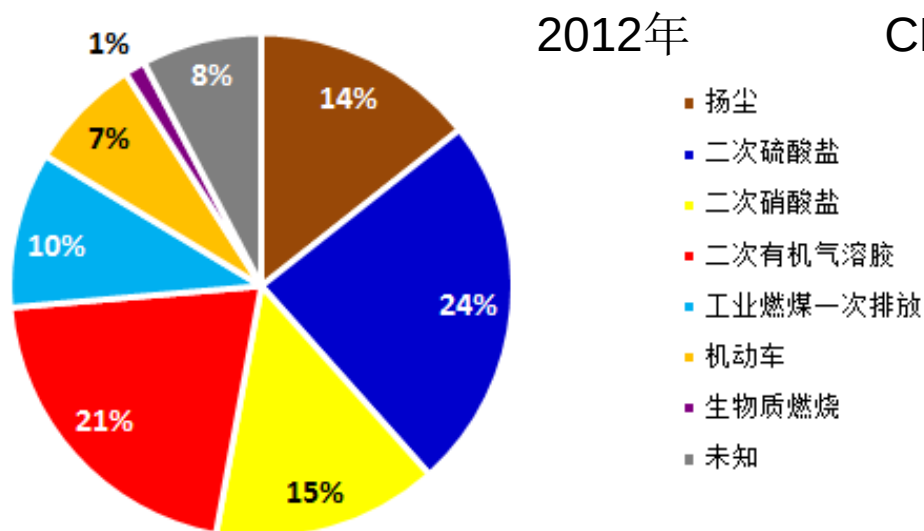
— 自由度 ≥ 7 ；

— 质量浓度解析百分比：

76.2%~111.5%

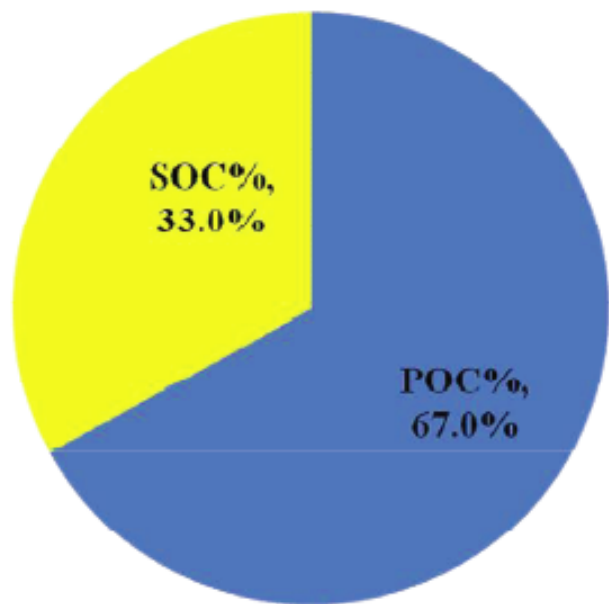
化学组分	燃煤电厂	工业炉窑	汽油车	柴油车	扬尘	生物质燃烧	餐饮	海盐
Al	5.5%	0.2%	0.2%	3.2%	2.6%	0.9%	-	-
P	0.5%	0.1%	0.4%	0.1%	0.1%	-	-	-
K	0.4%	9.8%	-	0.4%	0.9%	10.1%	-	-
Ti	1.0%	-	-	0.7%	0.4%	0.3%	-	-
V	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0.1%	1.3%	-	-	0.1%	-	-	-
Fe	4.2%	19.7%	1.1%	3.1%	2.9%	0.1%	-	-
Ni	0.1%	-	-	-	-	0.2%	-	-
Cu	-	0.2%	0.1%	-	-	-	-	-
Zn	0.2%	5.3%	0.6%	0.2%	0.1%	-	-	-
As	-	-	-	0.2%	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	0.2%	0.1%	0.1%	-	-	-	-	-
Pb	-	2.1%	-	-	-	-	-	-
TC	7.5%	7.7%	76.0%	78.8%	6.9%	51.1%	68.4%	-
OC	7.4%	6.8%	39.7%	47.1%	5.2%	44.7%	67.1%	-
EC	0.2%	1.0%	36.4%	31.7%	1.7%	6.4%	1.3%	-
Cl ⁻	1.0%	11.3%	0.1%	0.6%	0.2%	13.9%	0.27%	55.0%
NO ₃ ⁻	2.3%	0.2%	0.2%	1.5%	0.3%	0.4%	0.33%	-
SO ₄ ²⁻	12.2%	12.9%	3.5%	0.6%	0.7%	2.2%	0.5%	8.5%
NH ₄ ⁺	1.7%	1.9%	-	0.3%	-	1.2%	0.24%	-
Na ⁺	0.1%	1.9%	1.1%	0.2%	-	1.1%	0.22%	30.6%
K ⁺	0.2%	0.5%	-	0.2%	0.4%	12.1%	0.05%	1.2%

上海PM_{2.5}源解析结果——受体模型初步解析

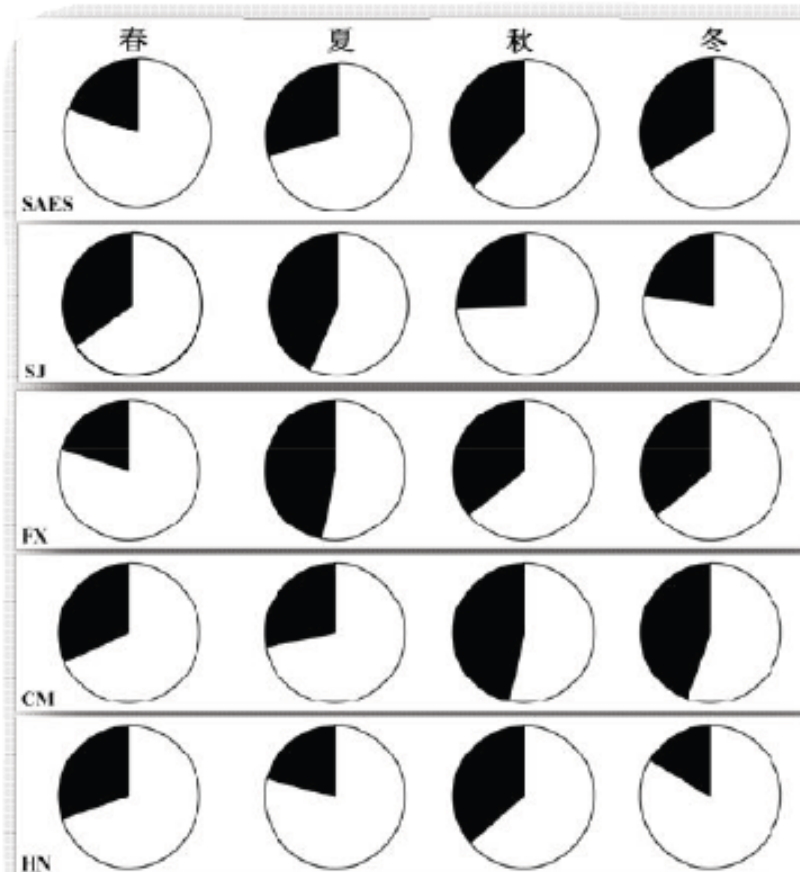


- 上海市PM_{2.5}的来源以二次转化为主，达60%；一次来源主要为土壤扬尘、建筑扬尘、燃煤、机动车和生物质燃烧源；
- 夏季扬尘贡献比重高，大气条件有利于二次硫酸盐和二次有机气溶胶的生成；
- 冬季各点位来源差异较小，二次硝酸盐比重明显上升且区域特征明显。

POC和SOC估算——最小比值法

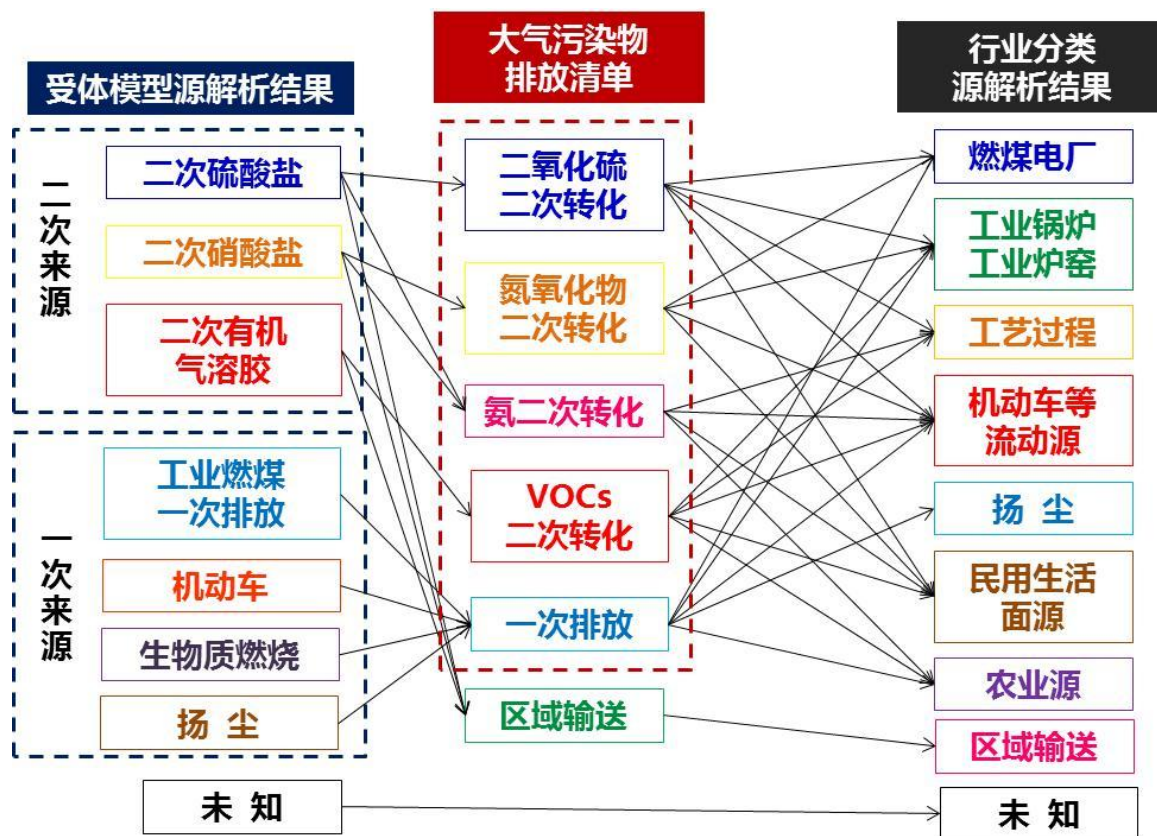


- 春季5个站点一致出现POC占主导地位
- 夏秋冬三季中，SOC的比例略有增加，尤其是秋季，SOC/OC达到最高值
- 造成POC贡献明显减少而SOC贡献明显增加的主要原因多与有利的生成条件和外来输送有关



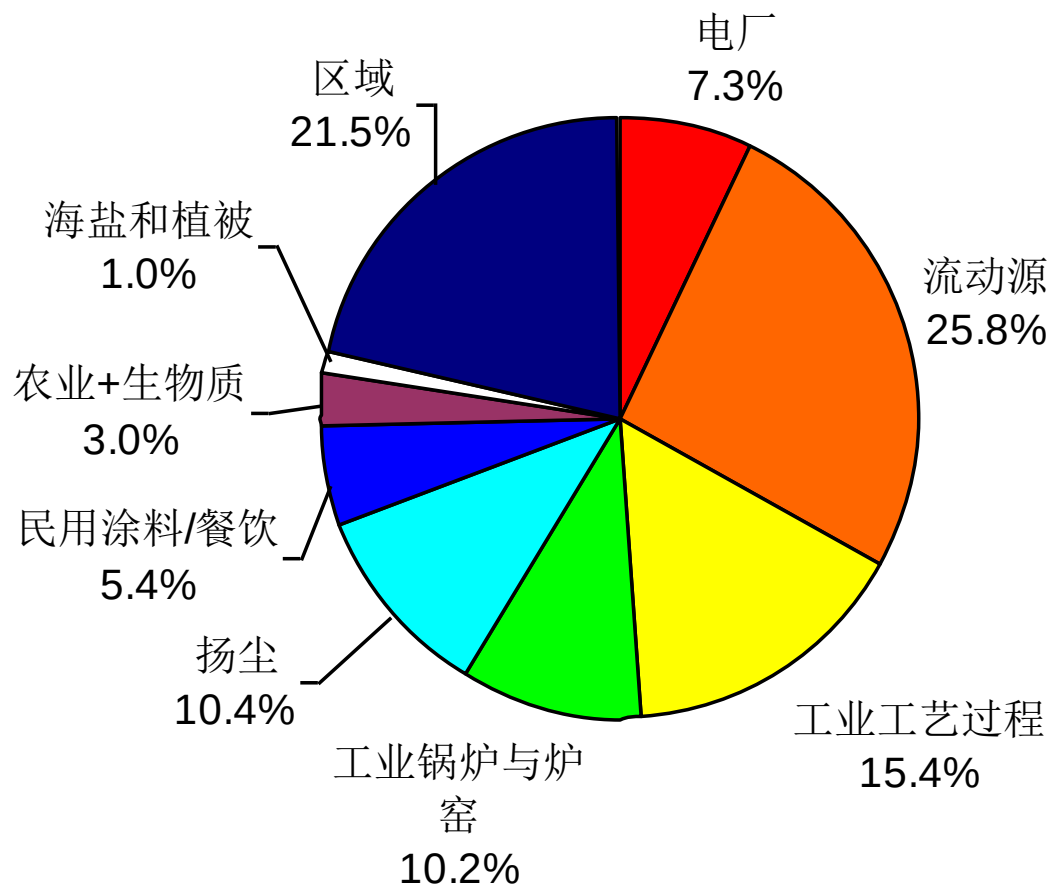
(注：白色面积为POC，黑色面积为SOC)

PM_{2.5}来源解析——受体模型和排放清单相结合法



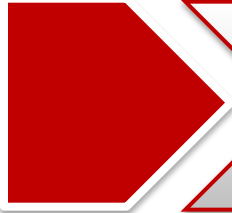
- 受限于源解析方法原理，受体模型对于二次来源的贡献源无法进一步明确行业来源
- 进一步结合大气污染排放清单的成果，以弥补受体模型方法的这一缺陷

上海PM_{2.5}源解析结果——受体模型和排放清单结合法

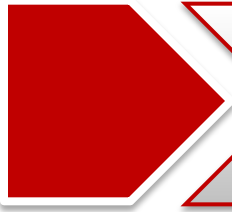


将来源解析结果落到行业，更有利于污染减排措施的制定。

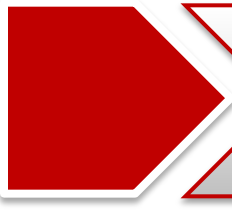
总结



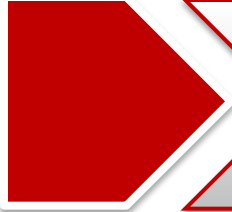
大气颗粒物来源解析提供了大量污染源和颗粒物特征信息，宏观表征一个城市的组分和来源。



源解析是一项复杂的系统工作，源清单和源成分谱基础数据需在多年工作中补充和完善，提高可靠性和代表性。



源解析的结果受到点位、采样时间和周期的代表性影响，需要固定采样点、长时期、规范采样分析。



不同源解析方法各有优缺点，可相互验证，也可相互联合使用，提高源解析结果的精度和可靠性。

管理经验

多种工作相结合、多种任务相协调、多种手段相验证的来源解析方法体系。

财政支持： 科研项目经费的零散资助过渡到专项经费保证源解析工作的顺利开展；

人员配备： 兼职人员过渡到专职人员开展采样、实验室分析、数据分析和模型运行以及报告编制。

设备配置： 通过国内或国际认证的仪器，或自己开展平行性比对，满足性能指标的仪器设备。

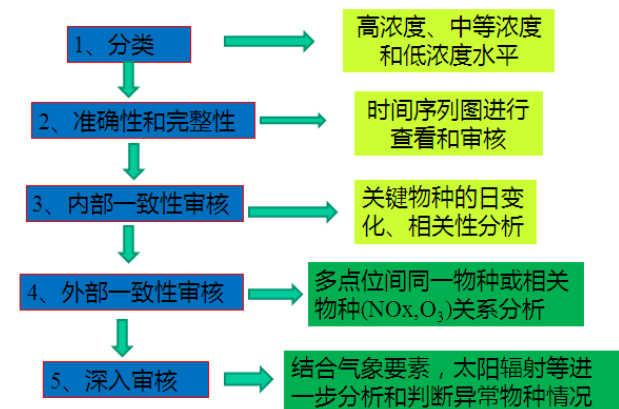
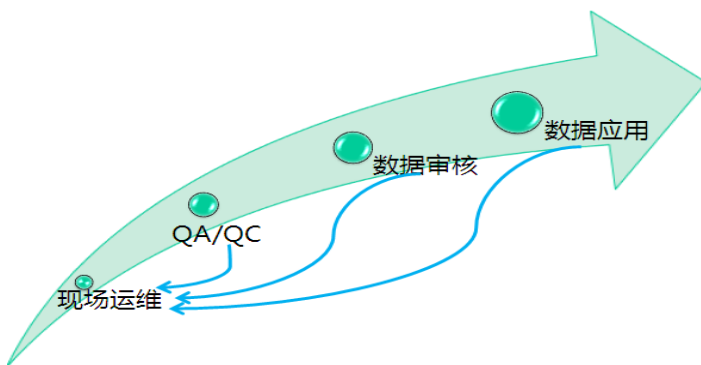
团队配置： 本地团队+本领域国内外著名科研团队合作。

源清单法： 结合日常污染源普查工作开展；

源模型法： 结合空气质量预报工作来搭建。

VOCs来源解析的思路

- 上海市VOCs源清单的建立——重点污染源的识别。
- 上海市VOCs使用受体模型开展来源解析： VOCs自动监测系统。
- 依托重点工业区VOCs 自动监测网络建立上海市重点园区的VOCs源谱库。
- 对典型市区、郊区和工业区VOCs利用受体模型开展研究。



注意点:

- 1.VOCs自动监测数据质量要求。
- 2.受体模型中输入组分选择需考虑VOCs的活性对源解析结果的影响。

谢谢!

