实施《大气污染防治行动计划》对中国东部地区PM_{2.5}化学成分的影响

耿冠楠¹, 肖清扬¹, 郑逸璇², 同丹^{2,3}, 张玉璇², 张小曳⁴, 张强², 贺克斌^{3*}, 刘阳^{1†}

1. Department of Environmental Health, Rollins School of Public Health, Emory University, Atlanta, Georgia 30322, USA;

2. 清华大学地球系统科学系, 北京 100084;

3. 清华大学环境学院, 北京 100084;

4. 中国气象科学研究院, 北京 100081

* 通讯作者, E-mail: hekb@tsinghua.edu.cn

† 通讯作者, E-mail: yang.liu@emory.edu

收稿日期: 2019-10-14; 收修改稿日期: 2019-12-25; 接受日期: 2019-12-25; 网络版发表日期: 2020-02-24

国家自然科学基金项目(批准号: 41571130032、41571130035)、国家重点研发计划项目(编号: 2016YFC0201506)和喷气推进实验室(JPL)

MAIA科学团队项目(编号: 1588347)资助

摘要 为应对严重的大气细颗粒物(PM_{2.5})污染, 中国于2013年发布了《大气污染防治行动计划》(以下简称“大气十条”), 制定了严格的污染控制措施. 大气中PM_{2.5}化学成分的浓度变化与其前体物排放的变化直接相关, 因此, 分析“大气十条”实施期间中国PM_{2.5}化学成分的时空变化有助于评估控制措施的效果, 并可为未来减排政策的制订提供参考. 然而目前中国尚未开展PM_{2.5}化学成分的常规监测, 对区域尺度PM_{2.5}化学成分的时空变化特征尚不清楚. 本研究融合卫星遥感数据和空气质量模型模拟, 构建了中国东部地区2013~2017年时空覆盖完整的PM_{2.5}化学成分浓度数据集, 并据此分析了中国东部地区大气PM_{2.5}化学成分的时空变化特征. 结果表明, 2013~2017年间, 中国东部地区PM_{2.5}各种成分的浓度均有所下降, 硫酸盐、硝酸盐、铵盐、有机碳、黑碳和其他组分的人口加权平均浓度分别从2013年的11.1、13.8、7.4、9.9、4.6和12.9 μg m⁻³下降至2017年的6.7、13.1、5.8、8.4、3.8和9.6 μg m⁻³. 其中硫酸盐的下降幅度最大, 2017年的浓度相较于2013年下降了40%, 而硝酸盐下降幅度最小, 仅为5%. 由此导致PM_{2.5}中硝酸盐比例升高, 硫酸盐比例下降. 在区域层面, 京津冀地区PM_{2.5}及其化学成分的下降幅度最大. 硫酸盐浓度的下降幅度与其前体物SO₂排放的下降幅度相当, 而SO₂排放下降主要由工业部门减排主导. 硝酸盐浓度的下降幅度较小, 这主要是由于大气富氨条件下硫酸盐浓度降低, 促进了大气中硝酸向硝酸盐的生成, 从而部分抵消了NO_x减排带来的成效. 为更有效地控制PM_{2.5}污染, 未来应加强对氨的减排工作.

关键词 “大气十条”, PM_{2.5}化学成分, 卫星遥感

中文引用格式: 耿冠楠, 肖清扬, 郑逸璇, 同丹, 张玉璇, 张小曳, 张强, 贺克斌, 刘阳. 2020. 实施《大气污染防治行动计划》对中国东部地区PM_{2.5}化学成分的影响. 中国科学: 地球科学, 50: 469–482, doi: [10.1360/SSTe-2019-0244](https://doi.org/10.1360/SSTe-2019-0244)

英文引用格式: Geng G, Xiao Q, Zheng Y, Tong D, Zhang Y, Zhang X, Zhang Q, He K, Liu Y. 2019. Impact of China's Air Pollution Prevention and Control Action Plan on PM_{2.5} chemical composition over eastern China. Science China Earth Sciences, 62: 1872–1884, <https://doi.org/10.1007/s11430-018-9353-x>

1 引言

大气细颗粒物(PM_{2.5})是环境空气中空气动力学当量直径小于或等于2.5μm的颗粒物。它的化学成分复杂, 包括硫酸盐(SO₄²⁻)、硝酸盐(NO₃⁻)、铵盐(NH₄⁺)等二次无机气溶胶(SNA)、黑碳(BC)、有机碳(OC)和其他微量元素等。PM_{2.5}对于空气质量(West等, 2016)、生态系统(Grantz等, 2003)和气候变化(Bellouin等, 2005)均有重要影响, 也严重危害了人类健康(Brook等, 2010; Pope和Dockery, 2006)。作为世界上最大的发展中国家, 中国在近几十年来经历了快速的经济增长和城市化发展, 引发了空气质量的不断恶化。根据世界卫生组织的估算(Brauer等, 2016), 2013年中国仅有0.4%的人口居住在符合世界卫生组织指导标准, 即年均PM_{2.5}浓度小于10μg m⁻³的地区, 且PM_{2.5}高浓度事件(大于65μg m⁻³以上)频频发生。2015年, 中国有110万人口因为PM_{2.5}污染而过早死亡, 占全球PM_{2.5}相关过早死亡人数的26%(Cohen等, 2017)。

自2006年起, 中国政府已采取一系列措施控制PM_{2.5}的前体物排放。已有研究(Geng等, 2017b)表明, 2005~2012年间, 中国硫酸盐浓度有所下降, 主要得益于电力部门的脱硫减排, 而硝酸盐浓度持续增加, 与中国脱硝控制起步较晚有关。2013年, 中国国务院颁布了《大气污染防治行动计划》(以下简称“大气十条”), 提出了一系列比以往更加严格的控制措施以降低PM_{2.5}浓度。通过这些措施的实施, 2013~2017年各污染物的减排速度明显加快, 根据排放清单的估算结果, SO₂、NO_x、BC和OC排放分别下降59%、21%、28%和32%(Zheng等, 2018)。与此同时, 根据地面观测结果, 2013~2017年, 中国不同地区的PM_{2.5}浓度成功降低28~40%, 证明了上述控制措施的有效性。但是, 中国尚未开展PM_{2.5}化学成分的常规监测, 而大气中PM_{2.5}化学成分的浓度变化与其前体物排放的变化直接关联, 理解PM_{2.5}化学成分的变化有助于理解前体物排放的变化, 为未来减排政策的制订提供参考。

由于中国缺乏空间覆盖全面、时间序列完整的PM_{2.5}化学成分观测数据, 过往研究常借助大气化学传输模型的模拟结果来分析PM_{2.5}化学成分的时空变化特征。例如, Xing等(2015)使用区域多尺度空气质量模型(CMAQ)模拟了中国地区自1990~2010年长达21年的二次无机气溶胶浓度, 并分析了二次无机气溶胶浓

度趋势及其与前体物排放变化的关系。Fu等(2016)使用修正的CMAQ模型模拟了中国二次无机气溶胶浓度的时空变化, 并探讨了气象因素和沙尘对二次无机气溶胶形成的影响。然而, 由于目前大气化学传输模型存在部分化学反应机制的缺失(Baek等, 2011; Zheng B等, 2015), 且模型的排放清单输入数据也存在较大不确定性(Geng等, 2017a; Zhao等, 2011), 因此模拟结果与地面观测相比通常存在偏差(Chen等, 2016; Hu等, 2016; Liu等, 2010; Zhang等, 2015)。

近年来, 卫星遥感的发展为大气成分的定量提供了额外的信息。已有研究融合卫星遥感气溶胶光学厚度(AOD)和大气化学传输模型的模拟值, 以更加精准地表征PM_{2.5}及其化学成分的时空分布特征。例如, Xue等(2017)融合PM_{2.5}地面观测、卫星AOD和CMAQ模拟等多源数据, 估算了中国PM_{2.5}暴露水平。融合产品与观测数据具有很好的相关性, 交叉验证相关系数R²可达0.72, 优于CMAQ模拟结果(R²为0.51)。Geng等(2017b)使用卫星AOD和GEOS-Chem模拟的转换因子估算了2005~2012年中国PM_{2.5}化学成分的浓度。与GEOS-Chem模拟相比, 各PM_{2.5}成分的卫星反演结果都与观测数据吻合得更好, 表明将模型模拟与卫星信息相融合时能显著改善模拟结果, 降低误差。

本研究首先使用排放清单和CMAQ模型来模拟2013~2017年中国东部的PM_{2.5}化学成分浓度; 其次, 利用基于卫星反演的PM_{2.5}总质量浓度作为约束条件来校正大气化学模式模拟的偏差, 生成基于卫星遥感的PM_{2.5}化学成分浓度; 再次, 收集地面观测数据, 校验PM_{2.5}化学成分的反演结果; 最终利用反演数据集, 分析2013~2017年中国东部地区PM_{2.5}化学成分的时空变化特征, 并将其与前体物排放的变化进行比较, 以了解变化背后的驱动力, 评估“大气十条”实施的影响。

2 数据和方法

本研究的研究区域为人为源排放占主导的中国东部地区, 如图1所示。研究中关注的三个重点区域, 即京津冀、长江三角洲和珠江三角洲地区, 也在图1中标出。

2.1 地面观测

本研究中所用的PM_{2.5}地面观测数据来自于中国

图1 本研究的研究区域和所用监测站点的空间分布情况
黑色三角形代表CAWNET监测网络的站点, 红色五角星代表SPARTAN监测网络的站点

环境监测总站(<http://106.37.208.233:20035/>), 颗粒物化学成分观测数据则来自于中国气象局大气成分观测网(CAWNET)(Zhang等, 2012)和地表颗粒物监测网(SPARTAN)(Snider等, 2015, 2016). CAWNET由中国气象局建立和维护, 每三天收集一次日常环境PM₁₀样品, 并测量PM₁₀样品中二次无机气溶胶和含碳物质(BC和OC)的浓度值. 有关采样和测量的详细信息请参见Zhang等(2012). 本研究收集了2013~2014年间CAWNET全国12个监测站的SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、OC和BC观测值, 站点位置如图1所示, 共包含6个城市站点和6个农村站点. 尽管成分测量值由PM₁₀样品所得, 但粗颗粒部分(即空气动力学当量直径在2.5~10μm)主要由矿物粉尘、海盐、其他微量元素以及未知成分组成(Hueglin等, 2005; Masri等, 2015; Putaud等, 2004), 对二次无机盐和含碳物质影响较小. 此外, 以往研究中CAWNET数据已被应用于PM_{2.5}化学成分模拟效果的验证(Park等, 2014; Zhang等, 2018). SPARTAN是一个全球PM_{2.5}及成分特征观测网络, 目的是评估和增强卫星对气溶胶的遥感估计(Snider等, 2015, 2016). 采样时9天为一个周期, 每天采样160min, 9天累积共24h. 本研究获取北京采样点(<http://spartan-network.weebly.com/>

beijing.html, 图1)2013~2017年的数据, 监测物种包括硝酸铵、硫酸铵、BC和残留物等.

2.2 排放清单

本研究所使用的排放清单来自于中国多尺度排放清单模型(MEIC, <http://www.meicmodel.org/>). MEIC是一个基于技术和动态过程的排放模型(Zhang等, 2009), 涵盖全国31个省份的10种主要大气污染物和温室气体, 覆盖700多种人为排放源. 其中, 电力部门采用基于工艺过程的排放清单计算方法, 按逐个发电机组的燃煤消耗量、发电量和控制水平计算大气污染物的排放量(Liu等, 2015; Tong等, 2018). 针对道路机动车排放源建立县级尺度的排放表征模型, 结合机动车保有量、技术分布和动态排放因子模型, 构建高分辨率排放清单(Zheng等, 2014). MEIC还包含化学成分分解模块, 基于源特征谱-化学机制映射关系, 将非甲烷挥发性有机化合物(NMVOC)和颗粒物排放分配到单个组分并映射到化学机制物种(Li等, 2014). 有关MEIC模型的更多信息请参见Zheng等(2018)和Li等(2017a). 本研究中使用2013~2017年逐年的SO₂、NO_x、NH₃、OC、BC、人为扬尘和NMVOC的排放数据, 以模拟中国PM_{2.5}的化学成分浓度.

2.3 大气化学传输模型

本研究中所用的大气化学传输模型为由3.5.1版本的天气研究和预报模型(WRF, <http://www.wrf-model.org>)驱动的5.0.1版本的CMAQ模型. WRF和CMAQ模型的配置参见以前研究(Zheng等, 2017), 空间分辨率为36km, 垂直方向共14层. WRF模型使用美国国家环境预测中心的再分析数据(NCEP-FNL)作为初始场和边界场, 模拟的气象参数用于驱动CMAQ模型. CMAQ模型分别使用CB05和AERO6作为气相和气溶胶模块. CMAQ模型的边界场来自全球模型GEOS-Chem(Bey等, 2001). 为消除初始条件的影响, 模型从2012年12月开始运行, 包含一个月的预模拟.

中国大陆的人为源排放清单由MEIC模型提供, 中国大陆以外的排放清单来自为亚洲比较模型研究(MICS-Asia)开发的MIX清单(Li等, 2017b). 2.1版本的自然排放气体和气溶胶模型(MEGAN)提供了生物质排放(Guenther等, 2012). 其他排放源, 包括海盐和沙尘, 由CMAQ在线计算. 本研究中使用CMAQ最底层的

PM_{2.5}、SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、OC和BC浓度代表环境浓度。

2.4 基于卫星遥感的PM_{2.5}浓度

本研究中使用基于卫星遥感的PM_{2.5}浓度校正WRF/CMAQ的模拟结果, 该数据取自我们先前的研究(Xiao等, 2018). 该研究融合PM_{2.5}地面观测数据、卫星AOD数据、气象数据和土地利用数据, 使用同化的机器学习方法, 建立了一套具有完整时空覆盖的每日PM_{2.5}浓度数据集, 水平分辨率为10km. 首先, 使用多重插补方法(Xiao等, 2017)对缺失的卫星AOD数据进行填补, 实现空间的完整性; 其次, 设计了一种聚类方法将中国划分为七个子区域, 以控制建模时未考虑到的空间异质性; 再次, 在每个子区域内分别训练三种模型, 即随机森林、广义加性模型和极端梯度增强算法, 以建立PM_{2.5}与多参数的关系; 最终, 使用广义加性集合模型来同化不同算法的预测结果. 同化结果能够精确地描述每日PM_{2.5}的时空分布, 其十折交叉验证的 R^2 为0.79, RMSE为21 $\mu\text{g m}^{-3}$.

2.5 基于卫星遥感的PM_{2.5}化学成分浓度

基于卫星遥感的PM_{2.5}化学成分浓度由基于卫星遥感的逐日PM_{2.5}浓度和相应天数的模型模拟化学成分比例计算而得, 如下所示:

$$\text{Composition}_{\text{satellite}}^k = \text{PM}_{2.5, \text{satellite}} \cdot \frac{\text{Composition}_{\text{CMAQ}}^k}{\text{PM}_{2.5, \text{CMAQ}}}, \quad (1)$$

式中, satellite和CMAQ分别代表卫星和CMAQ模型模拟; k 代表不同的化学成分, 包括SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、OC、BC和其他组分(PM_{other}). 为了匹配两套数据的网格, 使用反距离权重方法将CMAQ模拟结果插值到10km的网格中。

3 结果与讨论

3.1 PM_{2.5}化学成分反演结果的验证

图2展示了月均尺度的CMAQ模型模拟和卫星反演的PM_{2.5}及化学成分浓度与地面观测的比较. 与CMAQ模拟的PM_{2.5}浓度相比, 基于卫星的PM_{2.5}反演结果与观测的相关性显著提高(图2a). CMAQ模型模拟的PM_{2.5}化学成分与观测值相比具有一定的合理性,

相关系数 R 在0.53~0.70, 归一化平均偏差(NMBs)在-44.6%和24.4%之间. CMAQ模拟的SO₄²⁻浓度存在明显低估, 高浓度段尤其严重, 可能与模型中缺乏非均相反应机制有关(Wang等, 2014; Zheng B等, 2015; Zheng G J等, 2015). 已有研究报道, 在不利的气象条件下, 湿度较高, 空气对流减少, 通过非均相反应可以产生更多的SO₄²⁻(Zheng G J等, 2015). 大气化学传输模型中缺乏此类反应路径会导致雾霾事件中SO₄²⁻浓度的严重低估(Wang等, 2014; Zheng B等, 2015). 由于SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺之间的热力学平衡, 对SO₄²⁻的低估会导致NO₃⁻的高估, 如图2b所示. OM和BC主要以一次排放为主, 与地面观测值具有更高的相关性, 体现了排放清单的准确性. 在利用卫星数据校正后, 各成分反演结果与地面观测值的相关性都有所提升(R : 0.56~0.81), SO₄²⁻浓度的低估也有所改善, NMB提高至-32.9%. 由于本研究使用的化学成分观测值来自于PM₁₀样品, 可能也部分贡献了模拟值与观测值之间的偏差.

图3比较了卫星反演结果与SPARTAN北京站地面观测值的月变化趋势. 由于SPARTAN仅提供硝酸铵和硫酸铵的质量浓度, 无法单独比较SO₄²⁻和NO₃⁻的浓度, 因此本研究将其加合, 比较二次无机气溶胶的总浓度. 图3a中, 基于卫星的SNA浓度很好地再现了观测到的SNA的时间变化, 但对峰值存在一定的低估. OM的反演结果比SNA差, 但仍可以预测峰值的出现. BC的模拟值和观测值之间具有很好的相关性, 表明基于卫星的PM_{2.5}化学成分浓度可以捕获地面观测的时间变化, 支持本研究中的趋势分析。

3.2 PM_{2.5}化学成分的时空变化

图4展示了2013~2017年中国东部地区二次无机气溶胶年均浓度的空间分布, 以及各组分的年均变化率. SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺的浓度分布较为相似, 均在华北平原、长三角、珠三角、四川盆地以及湖南湖北等地污染较重. 2013年, 中国东部的SO₄²⁻浓度基本在12 $\mu\text{g m}^{-3}$ 以上, 其中华北平原和四川盆地浓度最高(>20.0 $\mu\text{g m}^{-3}$), 且两个区域污染水平相当. 与SO₄²⁻不同, NO₃⁻浓度的高值区主要集中在华北平原(>30.0 $\mu\text{g m}^{-3}$), 反映了两种

图2 月均尺度CMAQ模拟和卫星反演的 $\text{PM}_{2.5}$ 及化学成分与来自环境监测总站和CAWNET网络的观测数据的比较
实线代表1:1线, 虚线代表1:2和2:1线. 蓝色和橙色分别代表CMAQ模拟和卫星反演的结果

污染物不同的排放特征. 从2013~2017年, 中国东部的 SO_4^{2-} 浓度显著下降, 尤其在高污染地区, 如京津冀、河南、河北等地. 2017年多数地区的 SO_4^{2-} 浓度均小于 $12.0 \mu\text{g m}^{-3}$, 研究时段内人口加权平均浓度下降率为 $1.1 \mu\text{g m}^{-3} \text{a}^{-1}$ (计算时所用人口数据来自于Landscan, Bright等, 2014, 2015, 2016, 2017; Rose等, 2018). 与之相反的是, NO_3^- 浓度整体较为稳定, 尽管在华北平原有所下降, 但下降幅度较小, 且在山西、陕西、吉林和黑龙江等地有所上升. 总体而言, 2013~2017年 NO_3^- 浓度的人口加权浓度平均下降率仅为 $0.2 \mu\text{g m}^{-3} \text{a}^{-1}$, 远低于 SO_4^{2-} . NH_4^+ 作为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的阳离子, 在中国东部略有下降, 可能是由于 SO_4^{2-} 浓度的降低.

图5显示了碳质气溶胶和其他组分的时空变化. OC在人口密集的地方出现高值, 主要与居民燃料燃烧

有关. 人口稠密地区的BC浓度也很突出, 与之前的研究一致(Geng等, 2017b). 中国东部地区的 PM_{other} 主要是扬尘源, 集中在城市地区. 2013~2017年, 这三种成分在中国东部地区的浓度均下降, OC、BC和 PM_{other} 的人口加权浓度平均下降率分别为0.4、0.2和 $0.8 \mu\text{g m}^{-3} \text{a}^{-1}$.

图6显示了2013~2017年间中国东部和三个重点区域的 $\text{PM}_{2.5}$ 及化学成分人口加权平均浓度. $\text{PM}_{2.5}$ 的人口加权平均浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 地面观测值趋势十分相似. 自2013年以来, 中国东部地区的人口加权平均 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度降低了21% (从 $59.7 \mu\text{g m}^{-3}$ 降至 $47.4 \mu\text{g m}^{-3}$). $\text{PM}_{2.5}$ 浓度及其变化情况存在地区差异. 在这三个主要区域中, 京津冀的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度最高 (2013年为 $96.2 \mu\text{g m}^{-3}$), 而珠三角最低 (2013年为 $42.9 \mu\text{g m}^{-3}$). 2013~2017年, 京津冀、长三角和珠三角的人口加权平均 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度分别降低了31%、20%和16%. 珠三角是2017年唯一的出现

图3 2013~2017年基于卫星遥感的PM_{2.5}化学成分浓度和SPARTAN观测数据的逐月变化趋势比较
绿色和橙色分别代表观测值和反演值

PM_{2.5}浓度反弹的地区。

二次无机气溶胶是中国PM_{2.5}中的主要成分。2013年,京津冀地区的SNA浓度最高($45.7\mu\text{g m}^{-3}$),其次是长三角($33.1\mu\text{g m}^{-3}$)和珠三角($20.7\mu\text{g m}^{-3}$)。SNA浓度超过了PM_{2.5}总质量浓度的一半,表明二次气溶胶对PM_{2.5}的重要贡献。自2013年以来,所有地区PM_{2.5}化学成分的人口加权平均浓度均下降。尽管SNA的总占比保持稳定,但SO₄²⁻和NO₃⁻的相对含量发生了变化。例如在中国东部地区,NO₃⁻占PM_{2.5}的比例从2013年的23%增加到2017年的28%,而SO₄²⁻的比例从19%降低到14%,反

映了硫氮控制进程的不同步。

图7进一步比较了2013~2017年间PM_{2.5}各化学成分的相对变化。自2013年以来,中国东部地区的SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、OM、BC和PM_{other}的人口加权平均浓度分别下降了40%、5%、22%、15%、17%和26%。各成分中,SO₄²⁻浓度下降幅度最大,NO₃⁻浓度下降幅度最小,进一步证实了PM_{2.5}中SO₄²⁻和NO₃⁻浓度的相对变化。在三个重点区域也有类似现象,其中,京津冀地区SO₄²⁻浓度下降比例最高,为49%,而NO₃⁻浓度下

图4 中国东部地区2013、2015和2017年 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 年均浓度的空间分布情况, 以及2013~2017年间各组分的浓度变化率

降幅度仅为10%.

3.3 二次无机气溶胶浓度与排放变化的关系

为理解二次无机气溶胶浓度变化的驱动因素, 本研究将二次无机组分的浓度变化分别与其前体物的排放变化进行了比较, 如图8所示. 作为一次污染物的示

例, BC的浓度和排放变化也在图8中显示. 为直接比较质量浓度和排放, 图8中均采用基于2013年的相对值. 在中国东部和三个重点区域, SO_4^{2-} 浓度的变化与 SO_2 排放的变化一致性较好, 但 SO_4^{2-} 浓度的下降率通常略低于 SO_2 排放的下降率. 以京津冀地区为例, 2017年 SO_2 排放量比2013年减少66%, 导致 SO_4^{2-} 的浓度降低

图5 中国东部地区2013、2015和2017年有机碳、黑碳和其他细颗粒物组分浓度的空间分布, 以及2013~2017年间各组分的浓度变化率

49%。变化率的差异可能与大气化学反应引起的非线性效应有关(Hand等, 2012)。作为比较, 一次污染物BC的浓度变化与排放变化更为接近。与 SO_4^{2-} 不同, NO_3^- 浓度变化与 NO_x 排放变化相关性较小, 如图8所示。2013~2017年, NO_x 排放逐年下降, 但 NO_3^- 浓度的下降

幅度远小于排放的下降, 甚至在某些年份(如2014年)出现浓度增长。这是因为 NO_3^- 浓度的变化不仅受前体物排放变化的影响, 也和二次无机气溶胶热力学平衡有关。大气中, SO_2 和 NO_x 先分别转化为 H_2SO_4 和 HNO_3 , 再被 NH_3 中和。其中, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 稳定性高, 因此优先生

图6 2013~2017年中国东部和三个重点区域人口加权的 $PM_{2.5}$ 成分浓度和 $PM_{2.5}$ 地面观测值的逐年变化, 以及2013和2017年 $PM_{2.5}$ 各成分贡献比例

成, 仅当过量的 NH_3 超出 SO_4^{2-} 的需求时, 才会生成 NH_4^+ NO_3^- . 2013~2017年间, 由于缺乏对 NH_3 排放的控制, NH_3 排放量无明显变化. 在此情形下, SO_4^{2-} 的减少释放出游离的 NH_3 , 可以中和大气中更多的 HNO_3 , 促进 NO_3^- 的生成, 抵消了 NO_x 减排带来的效益. 未来若要更加有效地减少 NO_3^- 浓度, 需加强对 NH_3 排放的控制. 在三个重点区域中, 京津冀地区 SO_2 和 NO_x 排放量下降幅度最大, 相应地 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度下降最快. 在珠三角地区, 尽管2017年 NO_x 排放量减少了18%, 但与2013年相比, NO_3^- 浓度仅下降2%.

2013~2017年, SO_2 和 NO_x 排放量的下降是中国“大气十条”实施的成效. 图9显示了MEIC清单估算的 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 的分部门排放变化. 工业部门是 SO_2 的主要污染源, 贡献了排放总量的60%, 同时也是 SO_2 排放下降的主要贡献源. “大气十条”推行了一系列针

对工业部门的控制措施, 包括加强工业排放标准、淘汰落后产能、升级清洁燃烧技术、关停燃煤小锅炉等 (Zheng等, 2018). 根据Zheng等(2018)估算, 整治燃煤工业小锅炉和推进大锅炉脱硫是对 SO_2 排放下降贡献最大的措施. 工业部门同时也是对 NO_x 排放贡献最大的部门, 占 NO_x 总排放的40%. 但由于缺乏有效的控制措施, 工业部门对 NO_x 排放下降的贡献有限. NO_x 排放的下降主要受电力部门主导, 因为电力部门安装了脱硝设备以达到超低排放标准. NO_x 排放的另一个主要贡献源为机动车, 但该部门的排放下降也十分有限, 主要因为机动车保有量的快速增长抵消了排放控制的效果. 与 SO_2 和 NO_x 不同, NH_3 排放主要来自农业部门 (94%). 由于当前政策中缺乏有效的 NH_3 控制措施, NH_3 排在2013~2017年期间保持稳定. 如前文分析, NH_3 在二次气溶胶的形成中起着重要作用, 因此未来的污染控制政策需将 NH_3 的控制纳入考虑.

图 7 2013~2017年中国东部和三个重点区域PM_{2.5}化学成分浓度的相对变化

所有数据均为基于2013年的相对值

3.4 不确定性讨论

本研究在比较浓度和排放的变化趋势时, 未考虑气象条件的变化对PM_{2.5}化学成分浓度变化的干扰. 气象因素可通过影响大气中的化学和物理过程(包括气溶胶的形成和沉降)来影响PM_{2.5}及其化学成分浓度的变化. 气象条件对PM_{2.5}浓度的逐日和季节性变化有很大影响, 但是在时空尺度平均后, 由气象变化引起的不确定性逐渐减小. Zheng等(2017)设置了敏感性试验, 利用固定的排放和变化的气象场来定量气象条件对PM_{2.5}浓度变化的影响. 结果表明, 气象因素对全国人口加权PM_{2.5}年平均浓度的影响很小, 在5%以内, 远低于本研究中估计的浓度变化. 因此, 忽略气象条件的影响不改变本研究中的结论. 但未来需进一步研究以定量估算不同季节和不同地区气象变化对PM_{2.5}化学成分浓度的影响.

4 结论

本研究结合卫星遥感和CMAQ模拟来定量中国东

部地区2013~2017年间PM_{2.5}化学成分浓度. 基于卫星遥感的PM_{2.5}化学成分浓度与地面观测吻合较好(不同物种的 R 值在0.56~0.81), 且优于CMAQ模型的模拟结果. 基于该数据集, 研究分析了2013~2017年中国PM_{2.5}化学成分的时空变化, 也即“大气十条”相关控制政策的实施对PM_{2.5}化学成分浓度的影响. 结果表明, 2013~2017年PM_{2.5}各化学成分浓度均有所下降, 中国东部地区的SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、OM、BC和PM_{other}的人口加权平均浓度分别从2013年的11.1、13.8、7.4、9.9、4.6和12.9 μg m⁻³下降至2017年的6.7、13.1、5.8、8.4、3.8和9.6 μg m⁻³. 各成分中, SO₄²⁻浓度下降幅度最大, 可达40%; NO₃⁻浓度下降幅度最小, 仅为5%. 这导致PM_{2.5}中SO₄²⁻的比例从19%降低至14%, 而NO₃⁻的比例从23%上升至28%. 在本研究考虑的三个重点区域中, 京津冀地区各成分下降幅度最大, 使得该区域PM_{2.5}浓度下降幅度最大.

通过与自下而上排放清单的比较, 发现工业部门是自2013年以来SO₂减排的主要驱动力. “大气十条”

图 8 2013~2017年 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和BC浓度的变化与前体物排放变化的比较
所有数据均为基于2013年的相对值. 橙色、蓝色、黄色和灰色分别代表 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和BC. 符号的大小代表年份

图 9 2013~2017年中国地区 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 分部门排放(a)和相对于2013年的排放变化(b)

中针对工业部门的控制措施包括加强工业排放标准, 淘汰落后产能, 升级清洁燃烧技术和关停燃煤小锅炉, 使得2013~2017年SO₂排放量减少59%。通过在电力部门安装脱硝装置, NO_x排放降低20%。然而, NO₃⁻浓度的下降却远低于排放的下降, 因为富氨条件下SO₄²⁻浓度的减少导致更多的HNO₃转化为NO₃⁻, 部分抵消了NO_x减排的成效。

本研究的发现证实了2013~2017年“大气十条”实施的有效性。研究还注意到了NH₃排在二次无机气溶胶浓度变化方面的重要作用。红外大气干扰仪(IASI)观测的卫星NH₃垂直柱浓度证实了大气中游离NH₃的增加(Liu等, 2017), 这是SO₄²⁻浓度降低、NH₃去除量减少的结果, 因此削弱了NO_x减排的效益。利用大气化学传输模型进行的敏感性测试表明, 与仅削减SO₂和NO_x排放相比, 同时削减NH₃、SO₂和NO_x排放对PM_{2.5}污染控制更为有效(Fu等, 2017; Xing等, 2018)。因此未来需进一步控制NH₃排放, 以减轻PM_{2.5}污染。

致谢 我们感谢SPARTAN项目在北京设立和维护监测站点及提供数据, SPARTAN监测网络受到加拿大自然科学与工程研究理事会的资助。耿冠楠和刘阳的工作还受到喷气推进实验室(JPL)MAIA科学团队的资助。

参考文献

Baek J, Hu Y, Odman M T, Russell A G. 2011. Modeling secondary organic aerosol in CMAQ using multigenerational oxidation of semi-volatile organic compounds. *J Geophys Res*, 116: D22204

Bellouin N, Boucher O, Haywood J, Reddy M S. 2005. Global estimate of aerosol direct radiative forcing from satellite measurements. *Nature*, 438: 1138–1141

Bey I, Jacob D J, Yantosca R M, Logan J A, Field B D, Fiore A M, Li Q, Liu H Y, Mickley L J, Schultz M G. 2001. Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation. *J Geophys Res*, 106: 23073–23095

Brauer M, Freedman G, Frostad J, van Donkelaar A, Martin R V, Dentener F, van Dingenen R, Estep K, Amini H, Apte J S, Balakrishnan K, Barregard L, Broday D, Feigin V, Ghosh S, Hopke P K, Knibbs L D, Kokubo Y, Liu Y, Ma S, Morawska L, Sangrador J L T, Shaddick G, Anderson H R, Vos T, Forouzanfar M H, Burnett R T, Cohen A. 2016. Ambient air pollution exposure estimation for the global burden of disease 2013. *Environ Sci Technol*, 50: 79–88

Bright E A, Rose A N, Urban M L. 2014. LandScan 2013. Oak Ridge:

Oak Ridge National Laboratory

Bright E A, Rose A N, Urban M L. 2015. LandScan 2014. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory

Bright E A, Rose A N, Urban M L. 2016. LandScan 2015. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory

Bright E A, Rose A N, Urban M L, McKee J J. 2017. LandScan 2016. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory

Brook R D, Rajagopalan S, Pope C A, Brook J R, Bhatnagar A, Diez-Roux A V, Holguin F, Hong Y, Luepker R V, Mittleman M A, Peters A, Siscovick D, Smith S C, Whitsel L, Kaufman J D, Kaufman J D. 2010. Particulate matter air pollution and cardiovascular disease. *Circulation*, 121: 2331–2378

Chen D, Liu Z, Fast J, Ban J. 2016. Simulations of sulfate-nitrate-ammonium(SNA) aerosols during the extreme haze events over northern China in October 2014. *Atmos Chem Phys*, 16: 10707–10724

Cohen A J, Brauer M, Burnett R, Anderson H R, Frostad J, Estep K, Balakrishnan K, Brunekreef B, Dandona L, Dandona R, Feigin V, Freedman G, Hubbell B, Jobling A, Kan H, Knibbs L, Liu Y, Martin R, Morawska L, Pope III C A, Shin H, Straif K, Shaddick G, Thomas M, van Dingenen R, van Donkelaar A, Vos T, Murray C J L, Forouzanfar M H. 2017. Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: An analysis of data from the global burden of diseases study 2015. *Lancet*, 389: 1907–1918

Fu X, Wang S, Chang X, Cai S, Xing J, Hao J. 2016. Modeling analysis of secondary inorganic aerosols over China: Pollution characteristics, and meteorological and dust impacts. *Sci Rep*, 6: 35992

Fu X, Wang S, Xing J, Zhang X, Wang T, Hao J. 2017. Increasing Ammonia Concentrations Reduce the Effectiveness of Particle Pollution Control Achieved via SO₂ and NO_x Emissions Reduction in East China. *Environ Sci Technol Lett*, 4: 221–227

Geng G, Zhang Q, Martin R V, Lin J, Huo H, Zheng B, Wang S, He K. 2017a. Impact of spatial proxies on the representation of bottom-up emission inventories: A satellite-based analysis. *Atmos Chem Phys*, 17: 4131–4145

Geng G, Zhang Q, Tong D, Li M, Zheng Y, Wang S, He K. 2017b. Chemical composition of ambient PM_{2.5} over China and relationship to precursor emissions during 2005–2012. *Atmos Chem Phys*, 17: 9187–9203

Grantz D A, Garner J H B, Johnson D W. 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environ Int*, 29: 213–239

Guenther A B, Jiang X, Heald C L, Sakulyanontvittaya T, Duhl T, Emmons L K, Wang X. 2012. The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1(MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geosci Model*

- Dev*, 5: 1471–1492
- Hand J L, Schichtel B A, Malm W C, Pitchford M L. 2012. Particulate sulfate ion concentration and SO₂ emission trends in the United States from the early 1990s through 2010. *Atmos Chem Phys*, 12: 10353–10365
- Hu J, Chen J, Ying Q, Zhang H. 2016. One-year simulation of ozone and particulate matter in China using WRF/CMAQ modeling system. *Atmos Chem Phys*, 16: 10333–10350
- Hueglin C, Gehrig R, Baltensperger U, Gysel M, Monn C, Vonmunt H. 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos Environ*, 39: 637–651
- Li M, Liu H, Geng G, Hong C, Liu F, Song Y, Tong D, Zheng B, Cui H, Man H, Zhang Q, He K. 2017a. Anthropogenic emission inventories in China: A review. *Natl Sci Rev*, 4: 834–866
- Li M, Zhang Q, Kurokawa J, Woo J H, He K, Lu Z, Ohara T, Song Y, Streets D G, Carmichael G R, Cheng Y, Hong C, Huo H, Jiang X, Kang S, Liu F, Su H, Zheng B. 2017b. MIX: A mosaic Asian anthropogenic emission inventory under the international collaboration framework of the MICS-Asia and HTAP. *Atmos Chem Phys*, 17: 935–963
- Li M, Zhang Q, Streets D G, He K B, Cheng Y F, Emmons L K, Huo H, Kang S C, Lu Z, Shao M, Su H, Yu X, Zhang Y. 2014. Mapping Asian anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds to multiple chemical mechanisms. *Atmos Chem Phys*, 14: 5617–5638
- Liu F, Zhang Q, Tong D, Zheng B, Li M, Huo H, He K B. 2015. High-resolution inventory of technologies, activities, and emissions of coal-fired power plants in China from 1990 to 2010. *Atmos Chem Phys*, 15: 13299–13317
- Liu L, Zhang X, Xu W, Liu X, Li Y, Lu X, Zhang Y, Zhang W. 2017. Temporal characteristics of atmospheric ammonia and nitrogen dioxide over China based on emission data, satellite observations and atmospheric transport modeling since 1980. *Atmos Chem Phys*, 17: 9365–9378
- Liu X H, Zhang Y, Cheng S H, Xing J, Zhang Q, Streets D G, Jang C, Wang W X, Hao J M. 2010. Understanding of regional air pollution over China using CMAQ, part I performance evaluation and seasonal variation. *Atmos Environ*, 44: 2415–2426
- Masri S, Kang C M, Koutrakis P. 2015. Composition and sources of fine and coarse particles collected during 2002–2010 in Boston, MA. *J Air Waste Manage Assoc*, 65: 287–297
- Park R S, Lee S, Shin S K, Song C H. 2014. Contribution of ammonium nitrate to aerosol optical depth and direct radiative forcing by aerosols over East Asia. *Atmos Chem Phys*, 14: 2185–2201
- Pope C A, Dockery D W. 2006. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *J Air Waste Manage Assoc*, 56: 709–742
- Putaud J P, Raes F, Van Dingenen R, Brüggemann E, Facchini M C, Decesari S, Fuzzi S, Gehrig R, Hüglin C, Laj P, Lorbeer G, Maenhaut W, Mihalopoulos N, Müller K, Querol X, Rodriguez S, Schneider J, Spindler G, Brink H, Tørseth K, Wiedensohler A. 2004. A European aerosol phenomenology—2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos Environ*, 38: 2579–2595
- Rose A N, McKee J J, Urban M L, Bright E A. 2018. LandScan 2017. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory
- Snider G, Weagle C L, Martin R V, van Donkelaar A, Conrad K, Cunningham D, Gordon C, Zwicker M, Akoshile C, Artaxo P, Anh N X, Brook J, Dong J, Garland R M, Greenwald R, Griffith D, He K, Holben B N, Kahn R, Koren I, Lagrosas N, Lestari P, Ma Z, Vanderlei Martins J, Quel E J, Rudich Y, Salam A, Tripathi S N, Yu C, Zhang Q, Zhang Y, Brauer M, Cohen A, Gibson M D, Liu Y. 2015. SPARTAN: A global network to evaluate and enhance satellite-based estimates of ground-level particulate matter for global health applications. *Atmos Meas Tech*, 8: 505–521
- Snider G, Weagle C L, Murdymootoo K K, Ring A, Ritchie Y, Stone E, Walsh A, Akoshile C, Anh N X, Balasubramanian R, Brook J, Qonitan F D, Dong J, Griffith D, He K, Holben B N, Kahn R, Lagrosas N, Lestari P, Ma Z, Misra A, Norford L K, Quel E J, Salam A, Schichtel B, Segev L, Tripathi S, Wang C, Yu C, Zhang Q, Zhang Y, Brauer M, Cohen A, Gibson M D, Liu Y, Vanderlei Martins J, Rudich Y, Martin R V. 2016. Variation in global chemical composition of PM_{2.5}: Emerging results from SPARTAN. *Atmos Chem Phys*, 16: 9629–9653
- Tong D, Zhang Q, Liu F, Geng G, Zheng Y, Xue T, Hong C, Wu R, Qin Y, Zhao H, Yan L, He K. 2018. Current emissions and future mitigation pathways of coal-fired power plants in China from 2010 to 2030. *Environ Sci Technol*, 52: 12905–12914
- Wang Y, Zhang Q, Jiang J, Zhou W, Wang B, He K, Duan F, Zhang Q, Philip S, Xie Y. 2014. Enhanced sulfate formation during China's severe winter haze episode in January 2013 missing from current models. *J Geophys Res-Atmos*, 119: 10425–10440
- West J J, Cohen A, Dentener F, Brunekreef B, Zhu T, Armstrong B, Bell M L, Brauer M, Carmichael G, Costa D L, Dockery D W, Kleeman M, Krzyzanowski M, Künzli N, Liousse C, Lung S C C, Martin R V, Pöschl U, Pope III C A, Roberts J M, Russell A G, Wiedinmyer C. 2016. What we breathe impacts our health: Improving understanding of the link between air pollution and health. *Environ Sci Technol*, 50: 4895–4904
- Xiao Q, Chang H H, Geng G, Liu Y. 2018. An ensemble machine-learning model to predict historical PM_{2.5} concentrations in China

- from satellite data. *Environ Sci Technol*, 52: 13260–13269
- Xiao Q, Wang Y, Chang H H, Meng X, Geng G, Lyapustin A, Liu Y. 2017. Full-coverage high-resolution daily PM_{2.5} estimation using MAIAC AOD in the Yangtze River Delta of China. *Remote Sens Environ*, 199: 437–446
- Xing J, Ding D, Wang S, Zhao B, Jang C, Wu W, Zhang F, Zhu Y, Hao J. 2018. Quantification of the enhanced effectiveness of NO_x control from simultaneous reductions of VOC and NH₃ for reducing air pollution in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China. *Atmos Chem Phys*, 18: 7799–7814
- Xing J, Mathur R, Pleim J, Hogrefe C, Gan C M, Wong D C, Wei C, Gilliam R, Pouliot G. 2015. Observations and modeling of air quality trends over 1990–2010 across the Northern Hemisphere: China, the United States and Europe. *Atmos Chem Phys*, 15: 2723–2747
- Xue T, Zheng Y, Geng G, Zheng B, Jiang X, Zhang Q, He K. 2017. Fusing observational, satellite remote sensing and air quality model simulated data to estimate spatiotemporal variations of PM_{2.5} exposure in China. *Remote Sens*, 9: 221
- Zhang L, Liu L, Zhao Y, Gong S, Zhang X, Henze D K, Capps S L, Fu T M, Zhang Q, Wang Y. 2015. Source attribution of particulate matter pollution over North China with the adjoint method. *Environ Res Lett*, 10: 084011
- Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, He K B, Huo H, Kannari A, Klimont Z, Park I S, Reddy S, Fu J S, Chen D, Duan L, Lei Y, Wang L T, Yao Z L. 2009. Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission. *Atmos Chem Phys*, 9: 5131–5153
- Zhang X, Zhang Q, Hong C, Zheng Y, Geng G, Tong D, Zhang Y, Zhang X. 2018. Enhancement of PM_{2.5} Concentrations by Aerosol-Meteorology Interactions Over China. *J Geophys-Res Atmos*, 123: 1179–1194
- Zhang X Y, Wang Y Q, Niu T, Zhang X C, Gong S L, Zhang Y M, Sun J Y. 2012. Atmospheric aerosol compositions in China: Spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols. *Atmos Chem Phys*, 12: 779–799
- Zhao Y, Nielsen C P, Lei Y, McElroy M B, Hao J. 2011. Quantifying the uncertainties of a bottom-up emission inventory of anthropogenic atmospheric pollutants in China. *Atmos Chem Phys*, 11: 2295–2308
- Zheng B, Huo H, Zhang Q, Yao Z L, Wang X T, Yang X F, Liu H, He K B. 2014. High-resolution mapping of vehicle emissions in China in 2008. *Atmos Chem Phys*, 14: 9787–9805
- Zheng B, Tong D, Li M, Liu F, Hong C, Geng G, Li H, Li X, Peng L, Qi J, Yan L, Zhang Y, Zhao H, Zheng Y, He K, Zhang Q. 2018. Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions. *Atmos Chem Phys*, 18: 14095–14111
- Zheng B, Zhang Q, Zhang Y, He K B, Wang K, Zheng G J, Duan F K, Ma Y L, Kimoto T. 2015. Heterogeneous chemistry: A mechanism missing in current models to explain secondary inorganic aerosol formation during the January 2013 haze episode in North China. *Atmos Chem Phys*, 15: 2031–2049
- Zheng G J, Duan F K, Su H, Ma Y L, Cheng Y, Zheng B, Zhang Q, Huang T, Kimoto T, Chang D, Pöschl U, Cheng Y F, He K B. 2015. Exploring the severe winter haze in Beijing: The impact of synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions. *Atmos Chem Phys*, 15: 2969–2983
- Zheng Y, Xue T, Zhang Q, Geng G, Tong D, Li X, He K. 2017. Air quality improvements and health benefits from China's clean air action since 2013. *Environ Res Lett*, 12: 114020

(责任编委: 王体健)