

蒋惠梦¹ 肖寒¹ 宋河¹ 祝嘉欣¹ 彭瑾¹ 成海容¹ 王祖武¹

武汉市冬季灰霾期 PM_{2.5} 中水溶性无机离子的特征

摘要

2018年1月,利用颗粒物采样器采集武汉市大气 PM_{2.5} 样品并进行水溶性无机离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)的分析.结果表明,NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺是PM_{2.5}中最主要的3种水溶性无机离子,除Mg²⁺与Ca²⁺外,PM_{2.5}与WSIIs(水溶性无机离子)之间的相关性显著,且移动源贡献占主导地位.阴阳离子平衡表明武汉市冬季灰霾期PM_{2.5}呈中性或弱酸性.通过混合单粒子拉格朗日综合轨迹模式模拟并采用分层聚类得出了4种主要的后向气流轨迹及相应的PM_{2.5}和水溶性离子浓度,结果表明区域传输对此次灰霾期影响较大.

关键词

PM_{2.5};水溶性无机离子;灰霾期;后向轨迹

中图分类号 X513

文献标志码 A

收稿日期 2018-08-05

资助项目 国家重点研发计划(2017YFC0212603,2016YFC0200905);武汉市2013年重大科技攻关专项“武汉市大气灰霾成因与来源研究”

作者简介

蒋惠梦,男,博士生,研究方向为大气环境化学.hjgcapc2014@whu.edu.cn

王祖武(通信作者),男,博士、教授、博士生导师,研究方向为大气污染控制工程、大气环境化学.hjgcapc@163.com

1 武汉大学 资源与环境科学学院,武汉,430079

0 引言

大气中的细颗粒物(PM_{2.5},空气动力学当量直径≤2.5 μm)一方面能通过吸收和散射太阳光直接破坏大气层的能量平衡,在直观上会降低大气的能见度,从而影响气候系统,另一方面,作为云凝结核(CCN,Cloud Condensation Nuclei)间接地影响成云、雨过程^[1-2].因此,PM_{2.5}是一种重要的恶化大气环境质量的污染物,但最让公众和政府部门忧虑的则是其对于人体健康的影响^[3].不少研究表明,PM_{2.5}能通过呼吸系统进入人体,引起耳、鼻、喉的刺激及一系列如呼吸道、癌症等疾病^[4-6],这导致PM_{2.5}研究工作已然成为世界各地学者的研究热点,颗粒物污染特别是细颗粒物污染控制迫在眉睫.

武汉市为湖北省省会,总面积8494.41 km²,2017年常住人口1091.4万,是华中地区的中心城市,且为典型的亚热带季风气候,夏季炎热而冬季寒冷.由于经济与社会的飞速发展,据报道2016年全市城镇化率达79.77%,武汉市正面临着严重的颗粒物污染.近年来由于汽车尾气排放、燃煤、钢铁锻造、电子化工及建筑排放等使得灰霾天频现,虽已有相当多的研究调查了武汉市颗粒物的化学组成^[7-9]、时空分布^[10]及来源解析^[7],但对于2018年武汉市冬季长灰霾期的研究却未见报道.本研究拟对2018年1月武汉市一次冬季长灰霾期间PM_{2.5}中水溶性离子(WSIIs,Water-Soluble Inorganic Ions)的组成、特征及相关性进行分析,从阴阳离子平衡角度并采用混合单粒子拉格朗日综合轨迹模式(HYSPLIT)分析武汉市冬季PM_{2.5}酸碱性和影响此次长灰霾期的主要气流轨迹类型及相应的PM_{2.5}和WSIIs浓度,为武汉市形成有效的灰霾控制策略提供理论支撑.

1 样品采集与分析方法

1.1 采样站点和样品采集

2018年1月13日6时至25日6时,于武昌区文化体育局楼顶(高20 m)的武昌紫阳站点(114°18'09"E,30°31'59"N)进行灰霾期的密集采样,分为4个采样时段,分别为06:00—11:00、11:30—16:30、17:00—22:00、22:30—05:30.该站点为武汉市环境监测站市控点和生态环境部国控点,地处武汉市二环线,周围密布着城市道路、居民区、公园、学校、汽车站和商场等,是典型的城区站点,如图1所示.

采样仪器为武汉天虹仪表有限公司生产的TH-1000CII型大流量



图1 采样站点(武昌紫阳)位置

Fig. 1 Location of sampling site(Wuchang Ziyang)

采样器($1.05 \text{ m}^3/\text{min}$)和 TH-150F 型中流量采样器($100 \text{ L}/\text{min}$,配有 PM_{10} 、 PM_5 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的切割头).前者采用 $203 \text{ mm} \times 254 \text{ mm}$ 的石英微纤维滤膜(WhatmanTM,英国),采样前置于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中灼烧 4 h 以上后用铝箔纸密封待用,而后者则采用直径为 90 mm 的特氟龙滤膜(Munktell,瑞士)在温度(T , Temperature)为 $(20 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度(RH, Relative Humidity)为 $(50 \pm 5)\%$ 的条件下恒温恒湿 24 h 后称重并置于洁净的滤膜盒中待用,采样完成后在同等条件下平衡 24 h 后称重,前后两次质量差控制在 0.04 mg 以下,并置于 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存.

1.2 WSIs 分析

切取 3.14 cm^2 石英滤膜作为样品,剪碎后置于 15 mL 洁净离心管中并编号,加入 15 mL 去离子水($18.25 \text{ M}\Omega$)后超声 60 min,经 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 水系滤头过滤后,取 10 mL 待测.采用 883 Basic IC plus 型离子色谱仪(瑞士万通)测定样品中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 4 种阴离子和 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 5 种阳离子.使用 Metrosep C6-150/4.0 型色谱柱,以 $6.0 \text{ mmol}/\text{L}$ HNO_3 为淋洗液检测阳离子,使用 Metrosep A Supp4-250/4.0 型色谱柱,以 $1.8 \text{ mmol}/\text{L}$ Na_2CO_3 和 $1.7 \text{ mmol}/\text{L}$ NaHCO_3 为淋洗液,并以 0.3% H_2SO_4 为抑制剂检测阴离子.上述离子的检出限分别为 0.001 、 0.001 、 0.001 、 0.002 与 0.004 、 0.003 、 0.006 、 0.012 、 $0.011 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$.

1.3 气象参数和气态污染物

气象参数如 T 、RH、风速(WS)、风向(WD)、能见度(Vis)来源于中国气象数据网(<http://data.cma.cn/site/index.html>)和 Weather Underground 网(<https://www.wunderground.com/>),而对应站点气态污染物数据如 SO_2 、 NO_2 、 CO 、 O_3 、 PM_{10} 浓度则由湖北

省环境保护厅提供.

1.4 后向轨迹

HYSPLIT 是由美国国家海洋和大气管理局开发的用于模拟气流轨迹的扩散模式,版本为 HYSPLIT 4.8.轨迹模式所采用的气象资料为美国国家环境预测中心的全球资料同化系统.模拟高度选择 100 m ,轨迹模拟时间为 3 d(72 h),模式每日每 6 个小时计算 1 次($00:00$ 、 $06:00$ 、 $12:00$ 、 $18:00$ 通用协调时).为了辨别污染源,所有的后向气流轨迹被聚类成 4 类.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度

图 2 展示出了采样期间各采样时段内的 $\text{PM}_{2.5}$ 、 SO_2 、 NO_2 、 CO 、 O_3 质量浓度和 RH、 T 、WS、WD 的变化情况.

武昌紫阳站点 $\text{PM}_{2.5}$ 日均质量浓度为 $137.6 \pm 56.4 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($15.8 \sim 292.0 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,如表 1 所示),超过了《环境空气质量标准》^[11] 的二级标准 ($75 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$),约为其 1.83 倍,采样期间超标天数为 11 d,超标率高达 91.67%. $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 为 $(84.62 \pm 9.91)\%$ ($17.87\% \sim 74.62\%$), $\text{PM}_{2.5}$ 占 PM_{10} 质量浓度的 80% 以上,表明武汉市此次冬季灰霾期的主要污染物为细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$).该站点 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度高于 2013 年 1 月广州市($74.6 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[12]、2015 年 1 月宁波市($86 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[13]、2015 年冬季新乡市($100.6 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[14] 的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度,与 2013 年 1 月 14—31 日邯郸市($139.5 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[15]、2017 年冬季北京市($141 \pm 103 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[16] 观测 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度基本持平,远低于 2007 年 1 月济南市($204.9 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[17]、2015 年冬季邯郸市($242.5 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[18] 的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度.相对较高 $\text{PM}_{2.5}$ 日均浓度主要是由于 1 月京津冀地区、华东和华中地

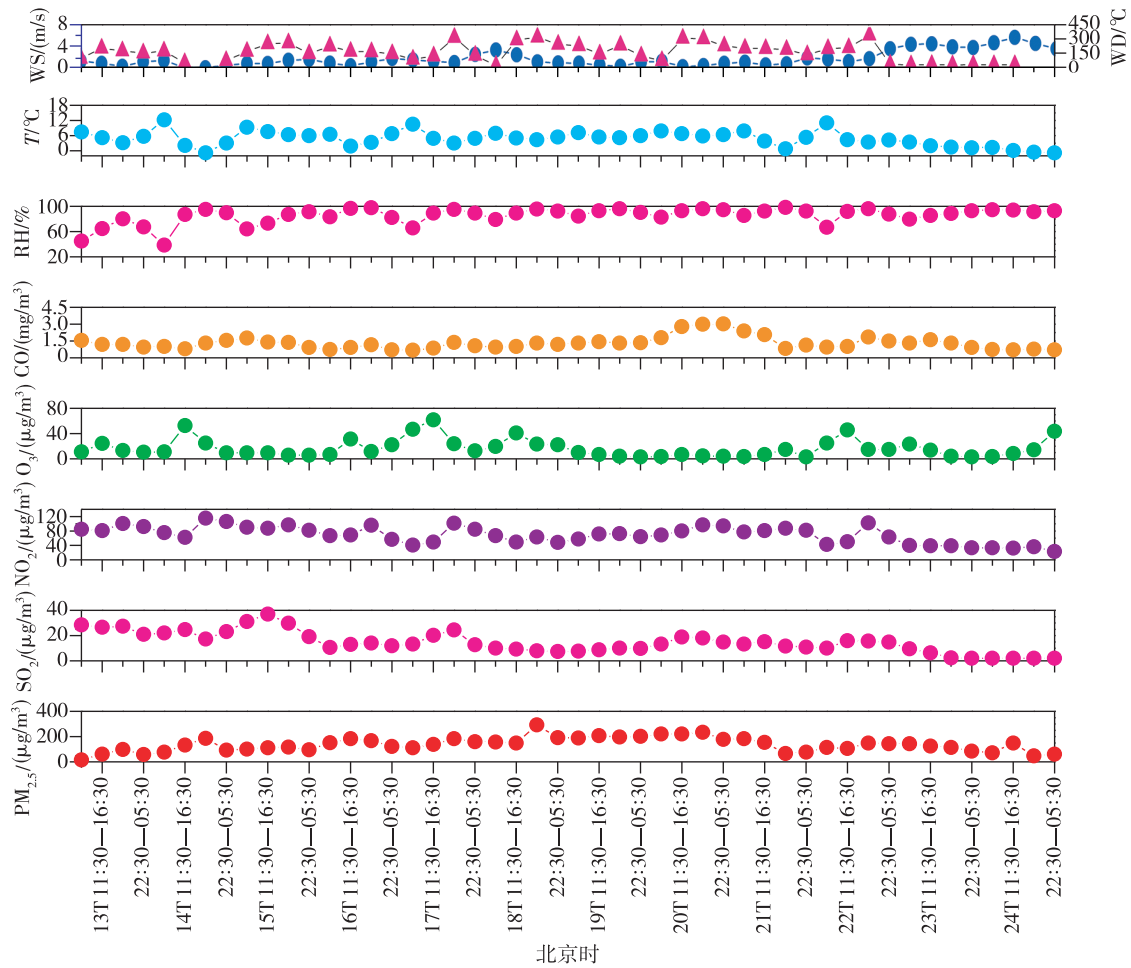


图2 2018年1月13—24日采样期间武昌紫阳站点 PM_{2.5}、SO₂、NO₂、CO 与 O₃ 质量浓度和 RH、T、WS、WD 的变化

Fig. 2 The variations of PM_{2.5}, SO₂, NO₂, CO and O₃ concentration and RH, T, WS and WD at Wuchang Ziyang site during sampling period

区被灰霾所笼罩,覆盖了将近 14 000 km² 的面积.在此期间,武汉历经了长达 11 d 的灰霾期,PM_{2.5} 日均浓度峰值出现在 1 月 20 日,高达 214.2 μg/m³,为二级标准的 2.86 倍;PM_{2.5} 日均浓度的最低值为 1 月 13 日的 58.6 μg/m³.由于长距离的大气迁移,空气气团从华北和华中地区携带了较高浓度的污染物至武昌紫阳站点,与此同时,伴随着较强的局地排放和二次转化.

2.2 WSIIs 的组成、特征及相关性分析

如表 1 所示,WSIIs 平均质量浓度为 71.79 ± 35.29 μg/m³ (22.05 ~ 143.62 μg/m³),高于北京 (55.1 ± 27.9 μg/m³)、天津 (63.0 ± 39.8 μg/m³)、唐山 (63.6 ± 31.4 μg/m³)^[19] 的 WSIIs 浓度,却低于石家庄 (89.6 μg/m³)^[20] 的 WSIIs 浓度,WSIIs 占 PM_{2.5} 质量浓度的 50% 以上 ((51.40 ± 12.09) %),除 Na⁺ 与

F⁻ 之外,WSIIs 平均浓度按从大到小排列为: NO₃⁻ (33.38 ± 15.91 μg/m³) > SO₄²⁻ (16.78 ± 10.59 μg/m³) > NH₄⁺ (9.92 ± 5.33 μg/m³) > K⁺ (7.04 ± 4.01 μg/m³) > Cl⁻ (3.06 ± 1.35 μg/m³) > Ca²⁺ (1.34 ± 1.22 μg/m³) > Mg²⁺ (0.19 ± 0.10 μg/m³),其中,NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ (SNA) 为 WSIIs 中主要离子种类,代表着二次污染,主要来源于其前体物 NO₂、SO₂ 和 NH₃ 的转化,SNA 为 60.08 ± 30.82 μg/m³ (15.97 ~ 107.62 μg/m³),约占 WSIIs 的 83.69%.而 Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 在所有 WSIIs 中浓度最低,约占 WSIIs 的 2.13%,主要来源于地壳来源,如道路扬尘、土壤扬尘和建筑扬尘再悬浮,且 F⁻ 和 Na⁺ 并未检测到,可能是由于采样时段较短,同时其本身浓度就相对较低所引起的.K⁺ 和 Cl⁻ 常作为生物质燃烧和燃煤标识物,分别占 WSIIs 的 13.82%、4.26%,因此可将 WSIIs 分为 4 类:二次源(NO₃⁻、SO₄²⁻、

表1 各物种的平均浓度±标准偏差及变化范围

Table 1 The average ± stand deviation and range of species

物种	平均值±标准偏差(n=46)	变化范围
PM _{2.5} (μg/m ³)	137.6±56.4	15.8~292.0
(PM _{2.5} /PM ₁₀)/%	84.62±9.91	17.87~74.62
F ⁻ (μg/m ³)	ND	ND
Cl ⁻ (μg/m ³)	3.06±1.35	0.53~6.31
NO ₃ ⁻ (μg/m ³)	33.38±15.91	10.81~68.88
SO ₄ ²⁻ (μg/m ³)	16.78±10.59	3.61~42.28
Na ⁺ (μg/m ³)	ND	ND
NH ₄ ⁺ (μg/m ³)	9.92±5.33	2.45~19.88
K ⁺ (μg/m ³)	7.04±4.01	2.09~15.24
Mg ²⁺ (μg/m ³)	0.19±0.10	0.03~0.38
Ca ²⁺ (μg/m ³)	1.34±1.22	0.13~4.21
SNA/(μg/m ³)	60.08±30.82	15.97~107.62
WSIIs/(μg/m ³)	71.79±35.29	22.05~143.62
(WSIIs/PM _{2.5})/%	51.40±12.09	16.54~66.50
NO ₂ (μg/m ³)	69.46±23.47	23.13~115.40
SO ₂ (μg/m ³)	14.58±8.44	16.54~66.50
CO/(μg/m ³)	1.31±0.57	0.68~3.01
O ₃ (μg/m ³)	16.60±14.43	2.00~37.00
(NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻)/%	2.25±0.62	1.14~4.04
NOR	0.27±0.11	0.09~0.51
SOR	0.45±0.21	0.13~0.85
P/hPa	1019.43±2.56	1014.80~1024.68
T/℃	4.86±2.98	-0.70~12.26
RH/%	85.64±13.02	38.80~98.40
main WD	SSW、SW、S、NW	NNE~NNW
WS/(m/s)	1.71±1.44	0.04~5.73
Vis/km	2.47±2.15	0.16~11.16

注1:ND表示Not Detected,即未检测到。

NH₄⁺、地壳源(Mg²⁺、Ca²⁺)、生物质燃烧(K⁺)和燃煤(Cl⁻),分别对PM_{2.5}贡献43.66%、1.11%、5.12%和2.22%。其对PM_{2.5}贡献大小为:二次源>生物质燃烧>燃煤>地壳源。PM_{2.5}中WSIIs的浓度变化如图3所示。

NO₃⁻/SO₄²⁻常作为大气中移动源与固定源相对重要性的指标^[21]。在中国大陆,汽油和柴油分别包含0.12%和0.2%硫含量(质量分数),据估算从汽油和柴油燃烧排放的NO_x/SO_x分别为13:1和8:1,而煤中含硫量为1%,从燃煤中排放的NO_x/SO_x约为1:2,因此分别使用NO₃⁻和SO₄²⁻作为移动源和固定源的指标是合理的。由图4知,NO₃⁻/SO₄²⁻均大于1(均值为2.25±0.62(1.14~4.04)),表明此次灰霾期内,与固定源相比,移动源贡献占主导地位。有研究结果表明,在夏季,较高温度、相对湿度和较强辐射更有利于SO₄²⁻形成。冬季温度较低、辐射较弱,NO₂几乎全年均有分布,且此次灰霾期内大气中SO₂浓度较低,NO₂浓度约为SO₂的4.76倍,导致冬季SO₄²⁻生成量相比于NO₃⁻较低,故1月武汉市冬季NO₃⁻浓度高于SO₄²⁻浓度,相应NO₃⁻/SO₄²⁻也处于较高水平。

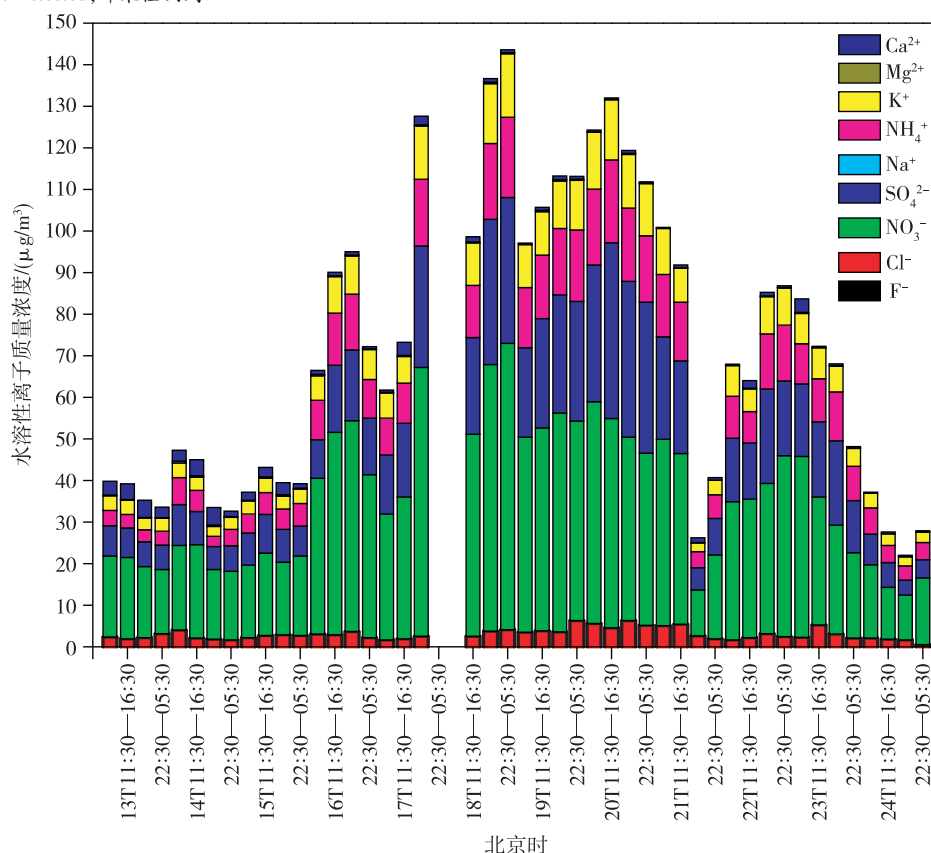
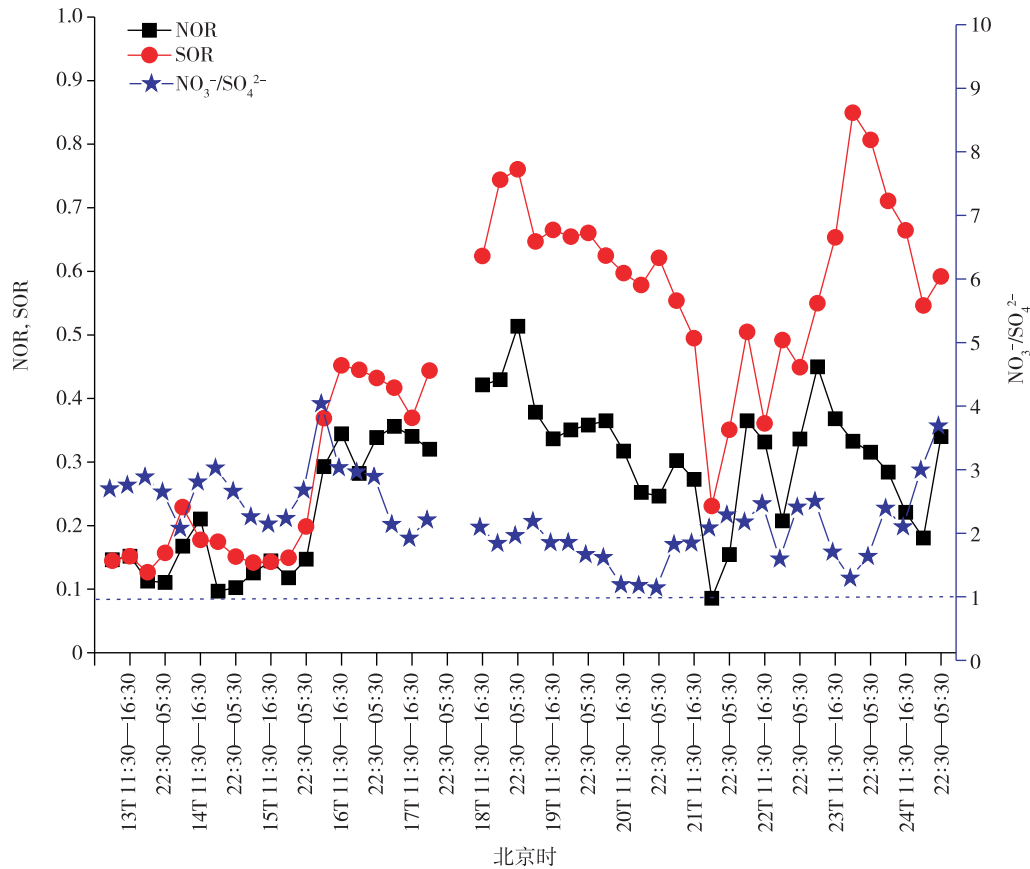


图3 2018年1月13—24日采样期间武昌紫阳站点PM_{2.5}中WSIIs的质量浓度变化

Fig.3 The concentration variations of WSIIIs in PM_{2.5} at Wuchang Ziyang site during sampling period

图4 2018年1月13—24日采样期间武昌紫阳站点SOR、NOR及NO₃⁻/SO₄²⁻Fig. 4 SOR, NOR and NO₃⁻/SO₄²⁻ at Wuchang Ziyang site during sampling period

氮氧化率(NOR, Nitrogen Oxidation Rate, 其量值记为 R_{NO})和硫氧化率(SOR, Sulfur Oxidation Rate, 其量值记为 R_{SO})常用来表征大气中NO₂和SO₂分别转化为NO₃⁻和SO₄²⁻的反应程度,即二次气溶胶的形成、转化过程^[22],可用式(1)、(2)表示如下:

$$R_{NO} = \frac{[\text{NO}_3^-]/62}{[\text{NO}_3^-]/62 + [\text{NO}_2]/46}, \quad (1)$$

$$R_{SO} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]/96}{[\text{SO}_4^{2-}]/96 + [\text{SO}_2]/64}. \quad (2)$$

大气中发生二次转化临界值为0.1,且NOR与SOR越大,表明二次转化过程越严重,生成二次气溶胶的量越大.NOR和SOR平均值分别为 0.27 ± 0.11 (0.09~0.51)和 0.45 ± 0.21 (0.13~0.85),表明在冬季SO₂氧化速率比NO₂更快.但由于此次灰霾期内大气中SO₂与NO₂浓度相差悬殊,导致SO₄²⁻浓度仍然低于NO₃⁻,因此NO₃⁻/SO₄²⁻依旧较高,这也成为佐证NO₃⁻/SO₄²⁻大于1的依据之一.

除F⁻和Na⁺外,表2给出了PM_{2.5}与WSIIs组成

之间的相关性.由表2可知,PM_{2.5}相关系数与WSIIs中Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、K⁺在0.01水平上均表现出较强显著性,而在0.05水平上,PM_{2.5}与Mg²⁺表现出较弱相关性,说明Mg²⁺和Ca²⁺主要来源于地壳源(0.567).Cl⁻在0.01水平上相关系数与NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、K⁺均表现出了较强显著性,说明NH₄⁺、K⁺极易与以上3种阴离子(Cl⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻)结合,主要结合形式有: NH₄Cl、NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄和KCl、KNO₃、K₂SO₄.NO₃⁻和SO₄²⁻之间的相关系数为0.864,相关性显著,说明二者可能存在相同来源.Ca²⁺与Cl⁻、NO₃⁻在0.05水平上存在着较弱相关性,在0.01水平上与SO₄²⁻则存在着较强相关性,说明与Cl⁻、NO₃⁻相比, Ca²⁺更易与SO₄²⁻结合.K⁺与NH₄⁺相关系数(0.980)最高,说明二者之间可能存在着相同生物质燃烧源(K⁺常作为生物质燃烧标识物).与此同时, K⁺与Ca²⁺之间也表现出了较为显著的相关性,说明二者可能也存在着相同来源,可以推断二者共同来源为土壤源.

表2 PM_{2.5}及 WSIs 之间的相关性分析

Table 2 The correlation analysis between PM_{2.5} and WSIs

物种	PM _{2.5}	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
PM _{2.5}	1							
Cl ⁻	0.610**	1						
NO ₃ ⁻	0.814**	0.544**	1					
SO ₄ ²⁻	0.820**	0.728**	0.864**	1				
NH ₄ ⁺	0.831**	0.715**	0.925**	0.961**	1			
K ⁺	0.842**	0.688**	0.947**	0.968**	0.980**	1		
Mg ²⁺	0.291*	0.081	0.255	0.100	0.072	0.116	1	
Ca ²⁺	-0.261	-0.309*	-0.325*	-0.398**	-0.509**	-0.430**	0.567**	1

注1: **表示在0.01水平上相关性显著; *表示在0.05水平上相关性显著.

2.3 PM_{2.5}的酸度

PM_{2.5}酸度可以通过阴阳离子平衡确定,PM_{2.5}样品中阴阳离子当量计算如式(3)、(4)所示^[23]:

$$\text{阴离子当量} = \frac{[F^-]}{19} + \frac{[Cl^-]}{35.5} + \frac{[NO_3^-]}{62} + \frac{[SO_4^{2-}]}{48}, \quad (3)$$

$$\text{阳离子当量} = \frac{[Na^+]}{23} + \frac{[NH_4^+]}{18} + \frac{[K^+]}{39} + \frac{[Mg^{2+}]}{12} + \frac{[Ca^{2+}]}{20}. \quad (4)$$

武昌紫阳站点阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)与阳离子(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)摩尔当量比值的平均值为1.17±0.09(1.00~1.31),接近于1,表明几乎所有的离子都已被量化,尽管HCO₃⁻和CO₃²⁻未包含其中.阴、阳离子当量之间极强相关性(R² =

0.989)暗示在中和过程中,所测得阴阳离子保持在相对稳定的程度,接近于常数.由图5知,离子平衡计算结果表明大多数采集样品都处于1:1(y=x)的阴阳离子平衡线以下,预示着PM_{2.5}通常呈现中性或弱酸性状态.

2.4 后向气流轨迹分析

如图6所示,采用HYSPLIT 4.8模型模拟由不同潜在源区产生的污染气团到达武昌紫阳站点的传输途径,并通过分层聚类得出4种主要的后向气流轨迹类型:东南(类型1)、东南偏南(类型2)、西北偏北(类型3)和东北(类型4).

4种类型占比及相应PM_{2.5}和WSIs浓度如表3所示.

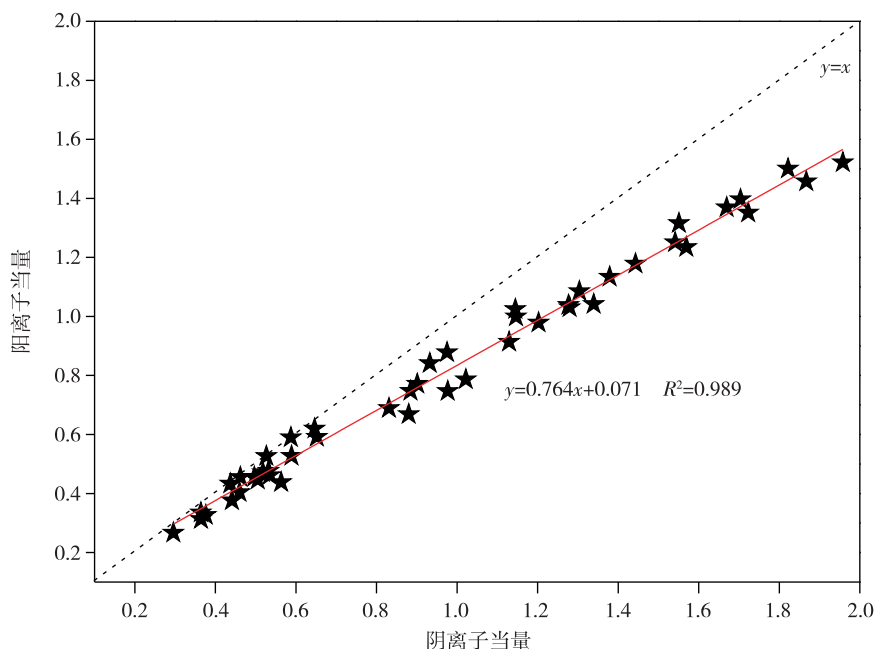


图5 武昌紫阳站点处阴阳离子当量间的关系

Fig. 5 The correlations between anion and cation equivalents at Wuchang Ziyang site

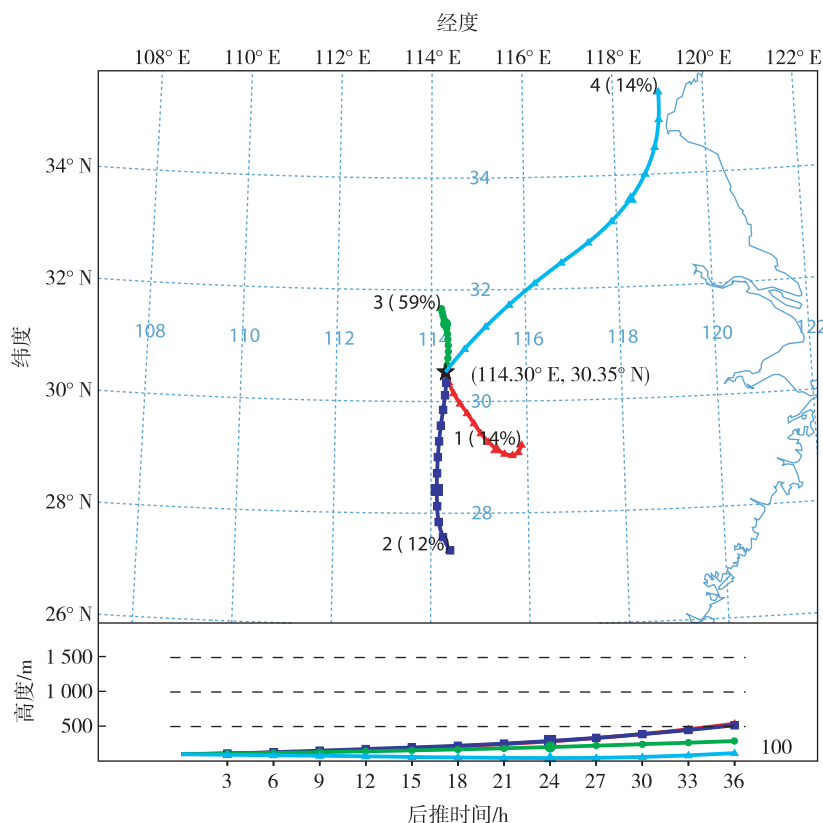


图6 武昌紫阳站点在采样期间4种主要的后向气流轨迹类型

Fig. 6 Four major types of back air masses trajectories at Wuchang Ziyang site during sampling period

表3 后向气流轨迹类型和对应 PM_{2.5}及 WSIs 浓度Table 3 Types of back air masses trajectories and corresponding concentrations of PM_{2.5} and WSIs $\mu\text{g}/\text{m}^3$

后向气流轨迹类型	占比/%	PM _{2.5}	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
东南(类型1)	14	65.8	2.49	18.16	6.65	3.72	3.27	0.18	2.96
东南偏南(类型2)	12	131.6	2.11	18.84	7.23	4.21	2.96	0.29	2.95
西北偏北(类型3)	59	165.8	3.50	43.91	23.18	13.36	9.65	0.19	0.93
东北(类型4)	14	88.5	1.88	17.29	9.01	6.35	3.58	0.05	0.35

类型1于1月13日凌晨至1月14日凌晨、1月15日夜至16日凌晨间盛行,以相对较低的平均风速途径江西以及湖北省内黄石、鄂州和黄冈到达采样站点,14%的气团来自于此,大气能见度由最高11.16 km降低至1.40 km.期间,静稳天气占主导地位,不利于污染物扩散,对PM_{2.5}及WSIs中Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺浓度贡献分别为65.8、2.49、18.16、6.65、3.72、3.27、0.18、2.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,在4种类型中对Cl⁻、Ca²⁺贡献仅次于类型3. Cl⁻主要来源于山东、河南、湖北和安徽,可能是由于冬季燃煤影响.而Ca²⁺主要来源于内蒙古、山西、陕西、河南、福建、江西、安徽和湖北,或许是受冬季沙尘天气影响所致.

类型2于1月14日中午至15日傍晚间盛行,以相对较大的风速途径湖南以及湖北省内咸宁、黄冈、鄂州及黄石到达采样站点,12%的气团来自于此,大气能见度由较低的2.42 km上升至5.02 km.期间,将以上源区污染物携带至了采样站点,对PM_{2.5}及WSIs中Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺浓度贡献分别为131.6、2.11、18.84、7.23、4.21、2.96、0.29、2.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,在4种类型中PM_{2.5}和NO₃⁻贡献仅次于类型1,但对Mg²⁺贡献最大,Ca²⁺基本与类型1持平.

类型3于1月16日中午至23日中午间盛行,以极低平均风速途径河南以及湖北省内襄阳、随州及孝感到达采样站点,气流轨迹长度最短,59%的气

团来自于此,大气平均能见度为 1.37 km.期间,静稳天气依旧占据主导地位,对于污染物扩散极其不利,极大提升了该时段内污染物浓度,对 $PM_{2.5}$ 及 WSIs 中 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度贡献分别为 165.8、3.50、43.91、23.18、13.36、9.65、0.19、0.93 $\mu g/m^3$,在四种类型中对 $PM_{2.5}$ 及 WSIs 中 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 贡献最大,表明此次灰霾期,省外区域传输对于采样站点污染物浓度影响效果显著.

类型 4 于 1 月 23 日傍晚至 25 日凌晨间盛行,以相对较高的平均风速(4.41 m/s)途径京津冀地区、山东、河南、安徽以及湖北省内黄冈市及孝感市到达采样站点,气流轨迹长度最长,14%的气团来自于此,大气平均能见度为 2.81 km,逐步出现回升.期间,由于 1 月 24 日开始有较强降雪天气,对于污染物湿沉降扩散作用表现较显著,对 $PM_{2.5}$ 及 WSIs 中 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度贡献分别为 88.5、1.88、17.29、9.01、6.35、3.58、0.05、0.35 $\mu g/m^3$,在 4 种类型中对 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 贡献仅次于类型 3,而对 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 贡献最低.

3 结论

1) 2018 年 1 月 13—24 日武汉市冬季灰霾期, $PM_{2.5}$ 日均质量浓度为 $137.6 \pm 56.4 \mu g/m^3$ (15.8 ~ 292.0 $\mu g/m^3$),为《环境空气质量标准》二级标准的 1.83 倍,超标天数为 11 d,超标率高达 91.67%,主要为细颗粒物污染.

2) WSIs 平均质量浓度为 $71.79 \pm 35.29 \mu g/m^3$ (22.05 ~ 143.62 $\mu g/m^3$),WSIs 占 $PM_{2.5}$ 浓度 50% 以上.除 Na^+ 、 F^- 外,WSIs 平均浓度按从大到小: $NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > K^+ > Cl^- > Ca^{2+} > Mg^{2+}$,SNA 为其中 3 种主要离子种类.对 $PM_{2.5}$ 贡献大小:二次源(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+) > 生物质燃烧(K^+) > 燃煤(Cl^-) > 地壳源(Mg^{2+} 、 Ca^{2+}).此次灰霾期移动源贡献占主导地位,且存在严重的二次转化.

3) 通过阴阳离子平衡得出武昌紫阳站点阴阳离子摩尔当量比值的均值为 1.17 ± 0.09 ,表明 $PM_{2.5}$ 通常呈现中性或弱酸性.

4) 采用 HYSPLIT 模拟并通过分层聚类得出 4 种主要的后向气流轨迹类型:东南(类型 1)、东南偏南(类型 2)、西北偏北(类型 3)和东北(类型 4).其对 $PM_{2.5}$ 浓度贡献为:类型 3 > 类型 2 > 类型 4 > 类型 1,且区域传输对此次灰霾期影响较大.

参考文献

References

- [1] Feng J L, Yu H, Liu S H, et al. $PM_{2.5}$ levels, chemical composition and health risk assessment in Xinxiang, a seriously air-polluted city in North China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39(5): 1071-1083
- [2] Perrone M G, Vratolis S, Georgieva E, et al. Sources and geographic origin of particulate matter in urban areas of the Danube macro-region: the cases of Zagreb (Croatia), Budapest (Hungary) and Sofia (Bulgaria) [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 619/620: 1515-1529
- [3] Tan J H, Duan J C, Chen D H, et al. Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou [J]. *Atmospheric Research*, 2009, 94(2): 238-245
- [4] Liu Q Y, Baumgartner J, Zhang Y X, et al. Source apportionment of Beijing air pollution during a severe winter haze event and associated pro-inflammatory responses in lung epithelial cells [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 126: 28-35
- [5] Kampa M, Castanas E. Human health effects of air pollution [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151: 362-367
- [6] Xie Z X, Qin Y C, Zhang L J, et al. Death effects assessment of $PM_{2.5}$ pollution in China [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2018, 27(4): 1813-1821
- [7] 邱婷,周家斌,肖经汗,等.武汉市秋、冬季大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征及来源分析 [J]. *环境污染与防治*, 2015, 37(4): 17-20
QIU Ting, ZHOU Jiabing, XIAO Jinghan, et al. Characteristics and source appointment of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ in autumn and winter of Wuhan [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2015, 37(4): 17-20
- [8] 操文祥,陈楠,田一平,等.武汉地区秋冬季清洁与重污染过程的水溶性离子特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(1): 82-88
CAO Wenxiang, CHEN Nan, TIAN Yiping, et al. Characteristic analysis of water-soluble ions during clean and heavy pollution processes in autumn and winter in Wuhan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(1): 82-88
- [9] 王明毅,吴洪波.武汉城区春节 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子污染特征 [J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(6): 80-85
WANG Mingyi, WU Hongbo. Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ during Spring Festival in Wuhan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(6): 80-85
- [10] 黄亚林,刘超,曾克峰,等.2013—2014 年武汉市 $PM_{2.5}$ 的时空分布特征及其与气象条件的关系 [J]. *生态环境学报*, 2015, 24(8): 1330-1335
HUANG Yalin, LIU Chao, ZENG Kefeng, et al. Spatio-temporal distribution of $PM_{2.5}$ in Wuhan and its relationship with meteorological conditions in 2013-2014 [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(8): 1330-1335
- [11] GB 3095—2012 环境空气质量标准 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2012

- GB 3095 – 2012 Ambient air quality standard [S]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2012
- [12] Liu J W, Li J, Zhang Y L, et al. Source apportionment using radiocarbon and organic tracers for PM_{2.5} carbonaceous aerosols in Guangzhou, south China; contrasting local and regional-scale haze events [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(20): 12002-12011
- [13] Wang W F, Yu J, Cui Y, et al. Characteristics of fine particulate matter and its sources in an industrialized coastal city, Ningbo, Yangtze River Delta, China [J]. Atmospheric Research, 2018, 203: 105-117
- [14] Feng J L, Yu H, Mi K, et al. One-year study of PM_{2.5} in Xinxiang city, north China; seasonal characteristics, climate impact and source [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 154: 75-83
- [15] Wei Z, Wang L T, Chen M Z, et al. The 2013 severe haze over the Southern Hebei, China; PM_{2.5} composition and source apportionment [J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, 5(4): 759-768
- [16] Chi X Y, He P Z, Jiang Z, et al. Acidity of aerosols during winter heavy haze events in Beijing and Gucheng, China [J]. Journal of Meteorological Research, 2018, 32(1): 14-25
- [17] Yang L X, Zhou X H, Wang Z, et al. Airborne fine particulate pollution in Jinan, China; concentrations, chemical compositions and influence on visibility impairment [J]. Atmospheric Environment, 2012, 55: 506-514
- [18] Yang S, Ma Y L, Duan F K, et al. Characteristics and formation of typical winter haze in Handan, one of the most polluted cities in China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 613/614: 1367-1375
- [19] Li X R, Wang L L, Ji D S, et al. Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions in the Jing-Jin-Ji urban agglomeration; spatial/temporal variability, size distribution and sources [J]. Atmospheric Environment, 2013, 77: 250-259
- [20] Chen F, Zhang X H, Zhu X S, et al. Chemical characteristics of PM_{2.5} during a 2016 winter haze episode in Shijiazhuang, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2017, 17(2): 368-380
- [21] Huang X J, Liu Z R, Liu J Y, et al. Chemical characterization and source identification of PM_{2.5} at multiple sites in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, 17: 12941-12962
- [22] Li H, Ma Y L, Duan F K, et al. Typical winter haze pollution in Zibo, an industrial city in China; characteristics, secondary formation, and regional contribution [J]. Environmental Pollution, 2017, 229: 339-349
- [23] Gao J J, Tian, H Z, Cheng K, et al. The variation of chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ and formation causes during two haze pollution events in urban Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2015, 107: 1-8

Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} during a winter haze episode in Wuhan city

JIANG Huimeng¹ XIAO Han¹ SONG He¹ ZHU Jiabin¹ PENG Jin¹ CHENG Hairong¹ WANG Zuwu¹

¹ School of Resource and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430079

Abstract Atmospheric PM_{2.5} samples were collected by particulate matter samplers and the concentrations of water-soluble ions (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺) were analyzed in January 2018 in Wuhan city. The results show that NO₃⁻, SO₄²⁻, and NH₄⁺ are the major water-soluble inorganic ions in PM_{2.5}. Moreover, the correlation between PM_{2.5} and water-soluble ions is significant, except for Mg²⁺ and Ca²⁺, and mobile sources play a dominant contributor role. The balance of anions and cations shows the PM_{2.5} is neutral or weakly acidic. Four major back air mass trajectories and corresponding concentrations of PM_{2.5} and water-soluble inorganic ions were obtained by a hybrid single-particle Lagrangian-integrated trajectory model and hierarchical clustering. The results indicate that regional transport had a considerable influence on this haze episode.

Key words PM_{2.5}; water-soluble inorganic ions; haze episode; back trajectory