

合肥市不同天气条件下大气气溶胶 粒子理化特征分析^{*1}

石春娥¹ 邓学良¹ 朱彬² 杨元建¹ 张浩¹ 吴必文¹ 王红磊²
SHI Chune¹ DENG Xueliang¹ ZHU Bin² YANG Yuanjian¹ ZHANG Hao¹ WU Biwen¹ WANG Honglei²

1. 安徽省气象科学研究所,安徽省大气科学与卫星遥感重点实验室,合肥,230031

2. 南京信息工程大学大气物理学院,南京,210044

1. *Key Laboratory for Atmospheric Sciences and Remote Sensing of Anhui Province, Anhui Institute of Meteorological Sciences, Hefei 230031, China*

2. *School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China*

2015-05-28 收稿,2015-10-26 改回.

石春娥,邓学良,朱彬,杨元建,张浩,吴必文,王红磊. 2016. 合肥市不同天气条件下大气气溶胶粒子理化特征分析. 气象学报, 74(1):149-163

Shi Chune, Deng Xueliang, Zhu Bin, Yang Yuanjian, Zhang Hao, Wu Biwen, Wang Honglei. 2016. Physical and chemical characteristics of atmospheric aerosol under the different weather conditions in Hefei. *Acta Meteorologica Sinica*, 74(1):149-163

Abstract To investigate the compositions and sources of atmospheric aerosols during haze episode in Hefei, samples of atmospheric aerosol were collected using the FA-3 Andersen cascade impactor in urban Hefei in the representative months of 2012 and 2013. The main water-soluble inorganic ions (WSII) (NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) for each sample were measured. Based on the records of meteorological parameters during the observations, the samples were divided into four types: clear day, haze day, fog day and mist day. Then, the physical and chemical characteristics of aerosol under those four types of weather were analyzed and compared. The results showed that fog and haze in Hefei usually corresponded to light to heavy air pollution, and the clear day corresponded to good air quality. From clear day to fog or haze day, the concentration of fine particles ($\text{PM}_{2.5}$ in this paper) increased evidently, with increasing percentages of WSII in $\text{PM}_{2.5}$. The ratio of $\text{PM}_{2.5}$ to TSP was 43% for clear days, 52% for haze days, 65% for fog days and 64% for mist days. The ratio of WSII to $\text{PM}_{2.5}$ was 46% (clear day), 67% (haze day), 61% (fog day), 80% (mist day). As for mass concentration, the top three ions in $\text{PM}_{2.5}$ was SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ for fog (mist) and haze days, while the top three ions were SO_4^{2-} , Ca^{2+} and NO_3^- on clear days. The top three ratios of WSII ions in $\text{PM}_{2.5}$ on haze days, compared with the corresponding values on clear days, were 6.1 times larger for NO_3^- , 3.6 for NH_4^+ and 3.0 for SO_4^{2-} , while the top three ratios of WSII ions in $\text{PM}_{2.5}$ on fog (mist) days with the corresponding values on clear days were over 10.0 times for NO_3^- , over 5.0 for NH_4^+ and over 4.0 for Cl^- . Under those four types of weather, the size spectra for those ions (NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) related to anthropogenic activities were obviously different, showing double peaks, single peak and tri-peaks, while the size spectrum for natural emitted ions (e. g., Ca^{2+}) was almost all double peaks under the four types of weather with slight changes. The balances between cations and anions were very good for aerosols below $3.3\ \mu\text{m}$ and changed worse with the increasing size, and it was better on fog, mist and haze days than on clear days. The ratios and correlations among the major anions and between Cl^- and Na^+ show large differences between clear days and fog/haze days.

Key words Aerosol, Water soluble inorganic ions, Size spectrum, Fog and haze, Hefei

* 资助课题:公益性行业(气象)科研专项(GYHY201206011),安徽省自然科学基金项目(1608085MD84)。

作者简介:石春娥,主要从事大气物理与大气环境研究。E-mail:shichune@sina.com

摘要 为探讨合肥市霾天气大气气溶胶粒子的组成及来源,在2012—2013年代表性月份用安德森分级采样器在合肥市区进行大气气溶胶粒子采样,并分析各样本中水溶性无机离子成分(NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-})。根据同期气象资料把采样背景天气分为晴空、雾、霾、轻雾等4类,详细分析了这4种天气下大气细粒子(指 $\text{PM}_{2.1}$)和粗粒子(粒径大于 $2.1\ \mu\text{m}$ 部分)的浓度、组成以及主要离子组分的异同。结果表明:(1)观测期间晴空天多对应空气质量优良,雾、霾天对应轻度到重度污染,从晴空天到雾、霾天, $\text{PM}_{2.1}$ 浓度大幅度上升,且其占总悬浮颗粒物(TSP)的比例显著上升。(2)从晴空天到雾、霾天,水溶性无机离子质量占 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度的比例上升,分别为46%(晴空)、67%(霾)、61%(雾)、80%(轻雾)。 $\text{PM}_{2.1}$ 中水溶性无机离子浓度居前3位的雾、霾天是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ ,晴空天为 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 。(3)与晴空天相比,霾天 $\text{PM}_{2.1}$ 中水溶性无机离子浓度变化倍数最大的是 NO_3^- (为晴空的6.1倍,下同)、其次是 NH_4^+ (3.6倍)和 SO_4^{2-} (3.0倍);雾和轻雾天 $\text{PM}_{2.1}$ 中水溶性无机离子浓度变化最大的是 NO_3^- (>10倍)、其次是 NH_4^+ (>5倍)和 Cl^- (>4.0倍)。(4)4种天气下,与人为污染有关的离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+)尺度谱存在显著差异,呈双峰型、单峰型、三峰型等;而 Ca^{2+} 的尺度谱无明显变化,基本上都呈双峰型。(5)在粒径 $3.3\ \mu\text{m}$ 以下,阳、阴离子平衡较好,随着尺度增大变差,且晴空天比雾、霾天差。主要阴离子浓度间、 Cl^- 和 Na^+ 间的比值和相关性,在晴空天和雾、霾天差异较大。

关键词 气溶胶, 水溶性无机离子, 谱分布, 雾、霾天, 合肥

中图法分类号 P402

1 引言

20世纪80年代中期以来,中国很多城市雾日减少(王丽萍等,2005;Shi, et al, 2008)、霾日增多(吴兑等,2010)。霾天气越来越常见,已经成为中国东部地区一种严重的灾害性天气现象。与霾天气直接相关的大气污染物是大气气溶胶粒子,严格地说是尺度较小的大气气溶胶粒子,即“大气细粒子”,俗称 $\text{PM}_{2.5}$ 。雾、霾早就受到中外学者的关注(李子华等,2001;Gultepe, et al, 2007;吴兑等,2009),而对中国大气气溶胶的监测研究始于20世纪90年代。20世纪90年代,吴兑等(1994a, 1994b, 1995)采用安德森分级采样器对华南地区陆地和南海不同地方的大气气溶胶粒子进行了采样和水溶性无机离子成分分析,研究结果为广东灰霾的系统研究和治理奠定了坚实的基础。进入21世纪,随着中国经济的快速发展、各种监测技术的进步,对大气气溶胶粒子的观测研究蓬勃发展起来,尤其是在经济发达城市和地区,如北京(张晶等,1998;Yao, et al, 2003;徐宏辉等,2007)、上海(Feng, et al, 2006; Feng, et al, 2009; Du, et al, 2011)、广州(Tao, et al, 2012)、成都(Tao, et al, 2013)、南京(银燕等,2009;杨军等,2010;顾凯华等,2011;张秋晨等,2012;Wang, et al, 2012;He, et al, 2014)和杭州(Jansen, et al, 2014)等,以及一些有区域代表性意义的背景点,如临安(徐宏辉等,2012)、庐山(Li, et al, 2014)和黄山(银燕等,2010)等。上述研究加深了对中国不同地区大气气溶胶粒子的谱分布、化学组成、光学特性和吸湿

特性等的了解,并阐释了造成霾天气的大气气溶胶粒子的来源和各种影响,从而为加快制定大气污染治理政策提供了科学依据。但大部分研究是针对不同季节或典型的大气污染过程开展的,而基于较长时间的采样针对不同天气类型(如晴空、雾、霾等)进行对比分析,却涉及较少。

合肥位于长江三角洲外围,江淮之间中部,受城市化、工业化及外来输送的影响,20世纪80年代以来,年霾日数持续上升,尤其是2005年之后,年霾日数观测记录几乎都在100 d以上。石春娥等(2016)分别按日均能见度和14时(北京时,下同)能见度进行重建,得到2010—2013年每年霾日数分别在140 d以上和100 d以上(2012年为92 d)。且研究表明,合肥降水以酸性为主,主要阴离子为 SO_4^{2-} ,大部分样本 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的当量浓度比在2—3,主要阳离子为 NH_4^+ 和 Ca^{2+} (邱明燕等,2009;唐蓉等,2012;石春娥等,2015)。然而关于合肥大气气溶胶粒子理化特征的观测研究并不多,在2012—2013年代表性月份(2012年10月,2013年1、4、6、7、8月)用安德森分级采样器于合肥市市区进行大气气溶胶采样,并进行了水溶性离子成分分析,获得26个有效样本。根据这些资料,Deng等(2016)分析发现合肥大气气溶胶中含量最多的水溶性无机离子为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ ,阳、阴离子当量浓度比值接近1.4,大部分离子间的相关性较好,与人为污染有关的离子(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+)的尺度谱分布在不同季节存在显著差异,受雾和轻雾个例的影响,冬季与其他季节的差异尤其凸出。本研究根据同期

观测的能见度、相对湿度和天气现象等对这些样本进行分类,通过分析不同天气下大气气溶胶粒子的物理化学特征的差异,为找出造成霾天气的大气细粒子的组成和来源提供科学的参考依据。

2 采样与分析方法

2.1 气溶胶样品的采集

大气气溶胶样品采集于2012年10月、2013年1、4、6、7和8月,每月持续约一周。共进行了32次采样,由于仪器故障,只有26个有效样本。在有效样品中第1个样品采样时间为47 h,从17时开始到隔天的16时,第2个样品采样起始时间为17时,采样时长23 h,其余样品起始时间为09时,采样时长23 h,采样流量恒定为28.3 L/min,采样时间乘以流量得到采样体积,气溶胶质量或离子质量除以采样体积得到相应的质量浓度。

气溶胶采样点位于安徽省气象局云水楼楼顶(31.87°N, 117.23°E, 海拔82 m),距地面约15 m,周围以居民区为主,无明显的工业,但大楼邻近马路。因此,采样点主要受交通源和生活源的共同影响,可以代表合肥市市区普通居民区的大气污染特征。气溶胶采样仪器为FA-3型安德森气溶胶分粒径采样器,采样滤膜为特氟纶(Teflon)滤膜(上海兴亚公司,直径为80 mm)。该采样器共分为9级,各级所采粒子的粒径范围为: ≥ 9.0 (0级)、5.8—9.0(1级)、4.7—5.8(2级)、3.3—4.7(3级)、2.1—3.3(4级)、1.1—2.1(5级)、0.65—1.1(6级)、0.43—0.65(7级)、 ≤ 0.43 μm (8级)。参考吴兑等(1994a, 1994b)的工作,采样器所有9级之和为总悬浮颗粒物(TSP),5—8级之和为细粒子(粒径小于2.1 μm , $\text{PM}_{2.1}$),0—4级之和为粗粒子(粒径大于2.1 μm , $\text{PM}_{>2.1}$)。采样原理见Wang等(2012)。理论上,仪器捕获率为100%,但由于环境空气中气溶胶粒子密度、形状的非均一性,以及相对湿度对气溶胶体积的影响等,会对粒子尺度分级与捕获效率造成一定的误差(吴兑等, 1994a),尤其是雾和轻雾条件下,大粒子段采集到的是大量的雾滴,但称重的是干燥后的样本。因此,对分级的样品,在雾、霾天气条件下,因空气湿度差异,两类取样原则上是有差异的,也会影响各物种的尺度分布。

采样膜在采样前后分别放在干燥器中平衡24 h,恒重后用高精度天平(Mettler Toledo MX-5,

称量精度为1 μg)称重,并将其放入密封袋中保存,前后质量差为采集到的气溶胶粒子质量。

2.2 气溶胶水溶性无机离子成分的提取和测定

委托南京信息工程大学大气物理学院对气溶胶粒子中水溶性无机离子进行测定。仪器和方法见相关文献(张秋晨等, 2012; 薛国强等, 2014)。主要测定了5种阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})和4种阴离子(Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})的含量。这9种离子的最低检测限分别为:0.02、0.02、0.01、0.05、0.02、0.05、0.04、0.006、和0.05 mg/L。

用同样的方法对同批多个空白滤膜进行前处理,测得其所含水溶性离子含量很低,可忽略不计,因此,分析结果不考虑采样膜的影响。

2.3 研究方法

称重和分析得到每一个样本各粒径范围的气溶胶粒子质量和水溶性无机离子含量,经换算得到空气中的体积浓度。

采样期间的天气主要为霾和晴天,个别采样日有雾,降水等其他产生视程障碍的天气现象较少。首先,利用每一个样品采样时段内每6 h一次常规气象观测资料计算平均能见度和平均相对湿度(表1);然后,根据平均能见度和平均相对湿度,结合天气现象观测记录,按照吴兑等(2010)介绍的第2种方法,确定样品对应的天气是霾日还是晴空日。

统计发现,样本中有两个个例日均相对湿度大于90%,分别是2013年1月14日和20日起始的样本。14日对应的平均能见度为1.3 km、平均相对湿度97.3%,采样期间大部分时段为浓雾、甚至强浓雾;20日对应的平均能见度为2.25 km,平均相对湿度为92%,天气现象的观测记录为雨、轻雾、霾,有0.3 mm的降水。这两个样本都不符合霾的定义标准。根据合肥市观测站的记录,自14日09时开始采样到15日08时采样结束,仅14日14—17时相对湿度在95%以下,能见度略大于1 km,大部分时段相对湿度为100%,能见度低于1 km,甚至为0,因此,这个样本对应的天气以雾为主;20日采样期间每6 h一次的能见度都在5 km以下,除了20日09—17时,相对湿度都在90%以上,结合天气现象记录,这个样本对应的天气以轻雾为主。虽然这两天采集的样品并不是严格意义上的雾或轻雾,但是,在分析主要离子的质量浓度谱的时候发现这两个样本的离子谱分布与其他霾日的离子谱分布都

有显著差别。考虑到膜采样的时间分辨率问题,这样的雾和轻雾样本比较难得,虽然都只有一个样本,代表性欠佳,但文中还是把这两个个例单独提出来作为一类天气现象进行分析,希望能引起同行的关注,本课题组也会在今后的工作中通过缩短采样时间,以获得更多更纯的雾和轻雾样本。其余样本中,共有 9 个霾日样本,其中,10 月 3 个,1 月 5 个,6 月

1 个;15 个晴空日样本,9 月 1 个,4 月 6 个,6—8 月 8 个。在此基础上分别对这 4 类天气下气溶胶粒子的质量浓度、离子组分等进行统计分析。

利用美国 NOAA Air Resources 的 HYSPLIT4 模式计算每一个样品采样中间时刻的气流 72 h 后向轨迹(图 1)。

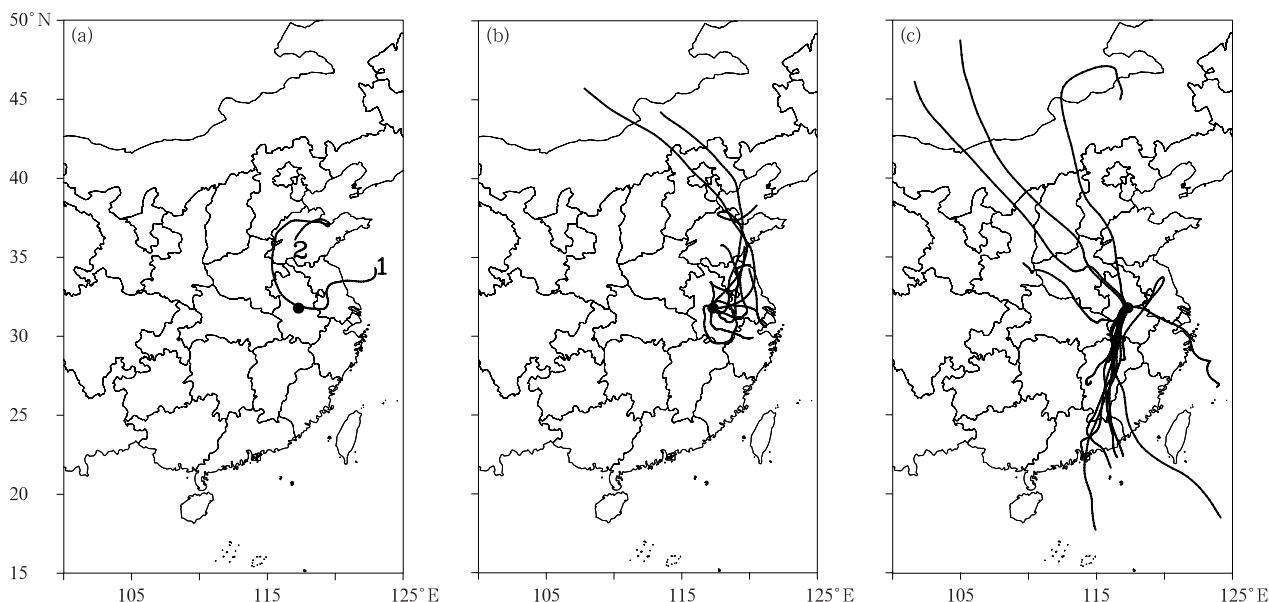


图 1 采样时段中间时刻 100 m 高度 72 h 后向轨迹

(a. 雾和轻雾, b. 霾, c. 晴空; 图 1a 中轨迹 1 对应着雾天, 轨迹 2 对应着轻雾天)

Fig. 1 72 h back-trajectories at 100 m at the middle time of each sampling period

(a. fog and mist days, b. haze days, c. clear days; Trajectory 1 in (a) corresponds to fog days and trajectory 2 corresponds to mist days)

3 结果与讨论

3.1 三种天气的基本情况

表 1 给出了采样日的基本情况,包括:平均能见度、平均相对湿度、天气分类、膜采样得到的 $PM_{2.1}$ 、总悬浮颗粒物质量浓度。表下注释给出了部分采样日与总体情况不一致的地方,如部分样本缺粒径小于 $0.43 \mu m$ 这一档。

3.1.1 雾和轻雾

雾日和轻雾日属于高湿、小风的天气,平均风速分别为 1.5 和 $3.0 m/s$ 。近地面 72 h 气流轨迹分别指向东海及山东半岛,且相对于晴空天,比较短(图 1)。雾日轨迹指向东海,意味着水汽输送充沛。根据刘梅等(2014)的分析,这是一次大范围的自北向南发展的雾过程,兼具平流雾和辐射雾的特点。相

比于雾日,轻雾日不仅水汽条件差,风速也偏大。雾日和轻雾日 $PM_{2.1}$ 浓度分别为 167 和 $136 \mu g/m^3$,按照中华人民共和国国家环境保护标准“环境空气质量指数(AQI)技术规定”(环境保护部,2012),接近或达到重度污染等级;总悬浮颗粒物浓度都大于 $200 \mu g/m^3$,考虑到轻雾日缺粒径小于 $0.43 \mu m$ 的质量浓度,轻雾日的 $PM_{2.1}$ 和总悬浮颗粒物浓度实际值应该比表 1 中的数值大。可见,本次采样期间的雾日和轻雾日对应着比较严重的空气污染,属于污染性天气。

3.1.2 霾 天

9 个霾天对应的平均能见度范围为 2.75 — $8.5 km$,除了 2013 年 1 月 16 日,其他霾日平均能见度都在 5.0 — $8.5 km$,即都属于轻微霾(中国气象局,2010)。这 9 天中只有 1 天的 $PM_{2.1} < 75 \mu g/m^3$

(轻度污染 $\text{PM}_{2.5}$ 日均浓度的临界值),其他几天都大于 $75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,最大为 $161\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1月15日,达到重度污染等级),即可以认为采样期间的霾天都属于污染性天气。霾天的风速都比较小,平均风速都在

2.5 m/s 以下。近地面 72 h 气流轨迹以偏东来向为主,相对于晴空天,轨迹都比较短,且大部分在江苏、浙江境内,除2天外,轨迹向北伸展的范围都不超过山东。

表1 采样日基本情况及天气现象分类
Table 1 The basic conditions and weathers on sampling days

样本序号	起始时间	能见度均值(km)	相对湿度均值(%)	平均风速(m/s)	天气现象	膜采样TSP($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	膜采样PM _{2.1} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	2012年9月27日	10.50	56.0	3.7	晴空天	153.42	63.23
2	2012年10月10日	8.50	49.3	1.8	霾天	215.52	88.59
3	2012年10月18日	8.00	56.5	2.0	霾天	207.94	104.45
4	2012年10月19日	7.50	66.8	1.6	霾天	173.12	74.69
5	2013年1月14日	1.30	97.3	1.5	雾天	255.57	166.98
6	2013年1月15日	3.38	80.3	1.1	霾天	271.99	161.14
7	2013年1月16日	2.75	76.0	2.2	霾天	254.15	159.01
8	2013年1月17日	5.75	79.3	1.3	霾天	207.59	113.22
9	2013年1月18日	8.50	71.5	1.7	霾天	146.91	77.08
10	2013年1月19日	5.75	56.8	2.3	霾天	187.13	84.46
11	2013年1月20日	2.25	92.0	3.0	轻雾天	214.86	136.46
12	2013年4月9日	11.00	38.5	2.9	晴空天	138.47	25.94
13	2013年4月10日	12.80	39.3	3.3	晴空天	144.58	43.38
14	2013年4月11日	12.00	50.3	2.2	晴空天	149.64	47.26
15	2013年4月12日	11.80	51.5	1.8	晴空天	135.77	53.32
16	2013年4月14日	10.50	60.0	2.5	晴空天	174.45	81.46
17	2013年4月16日	10.80	69.3	3.0	晴空天	154.59	80.61
18	2013年6月15日	6.75	82.5	2.1	霾天	143.89	80.59
19	2013年6月16日	10.50	76.3	2.3	晴空天	96.53	53.13
20	2013年7月9日	14.30	76.5	3.1	晴空天	99.77	50.94
21	2013年7月10日	15.30	73.3	2.5	晴空天	100.29	50.40
22	2013年7月11日	12.50	75.0	2.0	晴空天	93.79	62.97
23	2013年7月12日	11.30	71.8	2.2	晴空天	114.28	71.01
24	2013年8月5日	13.50	71.5	2.6	晴空天	71.51	34.89
25	2013年8月6日	14.00	61.5	3.6	晴空天	64.81	26.82
26	2013年8月7日	13.80	67.5	2.6	晴空天	77.96	38.97

注:样本1:起始时间为17时,持续采样47h,样本2:起始时间为17时,持续时间23h,样本6:缺 $2.1\text{--}3.3\text{ }\mu\text{m}$ 档(4级)离子浓度和 $\leq 0.43\text{ }\mu\text{m}$ 档(8级)的全部要素,样本7—10:缺 $\leq 0.43\text{ }\mu\text{m}$ 档(8级)的全部要素,样本11:缺 $\geq 9.0\text{ }\mu\text{m}$ (0级)离子浓度和 $\leq 0.43\text{ }\mu\text{m}$ 档(8级)的全部要素,样本12:缺 $\leq 0.43\text{ }\mu\text{m}$ 档(8级)总质量,样本23:缺 $\leq 0.43\text{ }\mu\text{m}$ 档(8级)阳离子质量。

3.1.3 晴空天

晴空日的平均能见度都在 10.5 km 以上。大部分晴空日 $\text{PM}_{2.1}$ 浓度低于 $75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,但仍有2天超过 $75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,究其原因,可能与这2天相对湿度较低($<70\%$)有关。比较这2天与2013年6月15日的各要素,更凸显相对湿度对能见度的影响。晴空天的风速比霾天和雾天大,大部分在 2.5 m/s 以上。晴空天的气流后向轨迹比较长,主要来自2个大方向,向南可到达中国南海,向西北可到达蒙古国。晴空天和霾天的轨迹特征与已有的研究结论一致(张浩等,2010;石春娥等,2014)。

3.2 4种天气气溶胶粒子质量浓度及其尺度分布

表2给出了4种天气下细粒子和粗粒子中水溶性离子浓度与总质量浓度的统计结果。4种天气下, $\text{PM}_{2.1}$ 的总质量浓度的排序是晴空 $<$ 霾 $<$ 轻雾 $<$ 雾。根据总质量浓度,晴空天的 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度均值为 $52.29\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,最大可达 $81.46\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,超过了 $\text{PM}_{2.5}$ 轻度污染的标准($75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$);霾天 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度均值为 $104.8\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,是晴空天的2倍,接近 $\text{PM}_{2.5}$ 中度污染的标准($115\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$),最大值 $161\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,超过了 $\text{PM}_{2.5}$ 重度污染的标准($150\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$),最小为 $74.5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,考虑到 $\text{PM}_{2.1}$ 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的差别,可以认

为合肥霾天 100% 达到 $PM_{2.5}$ 轻度污染的标准;从唯一一个雾天和一个轻雾天的分析结果看,雾天 $PM_{2.1}$ 超过了 $PM_{2.5}$ 重度污染的标准 ($150 \mu g/m^3$),是晴空天均值的 3 倍;轻雾天 $PM_{2.1}$ 浓度略低于雾天,也超过了 $PM_{2.5}$ 中度污染的标准。

粗粒子($PM_{>2.1}$)的总质量浓度在霾天最高,其次是雾天,晴空天最低,霾天粗粒子浓度约是晴空天的 1.4 倍。4 类天气下,只有晴空天的粗粒子质量浓度超过了细粒子质量浓度。反映在 $PM_{2.1}$ 占总悬浮颗粒物的比例上,只有晴空天细粒子占比低于 50%,为 43%,雾、霾天都在 50% 以上,雾天和轻雾

天超过 60%。这说明在雾、霾天细粒子是总悬浮颗粒物的主要组成部分,晴空天的总悬浮颗粒物中粗粒子比例较高。应用 Andersen 公司在线软件(<http://www.mmadcalculator.com/andersen-impactor-mmad.html>)计算了晴空天、雾天和霾天气溶胶质量浓度和各离子的质量中值直径(mmd)(轻雾天缺测两头粒径范围的浓度,不满足中值直径的计算要求)(表 3)。由表 3 也可看出,气溶胶的质量中值直径在晴空天明显偏大($>2.5 \mu m$),在雾、霾天都低于 $2.0 \mu m$,这也说明气溶胶质量浓度中,晴空天粗粒子的贡献占优势,雾、霾天细粒子的贡献占优势。

表 2 4 种天气下 $PM_{2.1}$ 、 $PM_{>2.1}$ 质量浓度和离子浓度对比
Table 2 Comparison between the mass/ion concentrations of WSII in $PM_{2.1}$ and $PM_{>2.1}$ under the four types of weather

		细粒子($PM_{2.1}$)				粗粒子($PM_{>2.1}$)			
		晴空天	霾天	雾天	轻雾天	晴空天	霾天	雾天	轻雾天
离子总浓度 ($\mu g/m^3$)	最大	38.34	129.62			38.08	57.06		
	最小	10.74	29.65			10.39	22.69		
	均值	24.13	70.02	101.56	108.50	18.80	34.08	28.47	25.15
	方差	7.61	33.44			7.87	11.84		
总质量浓度 ($\mu g/m^3$)	最大	81.46	161.14			112.53	126.92		
	最小	25.94	74.69			36.61	63.31		
	均值	52.29	104.80	166.98	136.46	68.58	96.11	88.58	78.40
	方差	16.68	31.84			25.76	20.54		
离子质量/总质量		0.46	0.67	0.61	0.80	0.27	0.35	0.32	0.32
$PM_{2.1}/TSP$		0.43	0.52	0.65	0.64				

表 3 3 种天气下气溶胶及各离子成分的质量中值直径(单位: μm)
Table 3 The mmd of the aerosol and ions under the three types of weather (unit: μm)

	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	气溶胶总质量	离子总质量
晴空天	3.02	0.58	0.8	3.27	3.2	2.47	2.56	2.21	0.64	2.74	1.46
霾天	3.2	1.11	1.01	3.19	3.15	2.0	3.14	1.32	1.2	1.78	1.34
雾天	5.41	1.18	1.04	4.15	3.07	1.3	1.98	1.19	1.3	1.34	1.3

图 2 给出了 4 种天气下不同粒径范围内气溶胶粒子质量浓度。晴空天气下,各档质量浓度差别不大,最大的是 $<0.43 \mu m$,其次是 $5.8-9.0 \mu m$ 和 $>9.0 \mu m$,最小的是 $0.65-1.1 \mu m$ 。从晴空到污染性天气(霾、雾、轻雾),在细粒子范围内($<2.1 \mu m$)各档浓度上升显著,尤其是 $0.65-1.1$ 和 $1.1-2.1 \mu m$ 两档。在这两档,霾天气的浓度分别是晴空天对应值的 3—4 倍,雾天这两档的气溶胶粒子浓度更高,是晴空天的 4—5 倍;轻雾天在 $1.1-2.1 \mu m$ 档的粒子浓度最高,是晴空天的 5 倍以上。 $0.43-0.65 \mu m$,是雾天的气溶胶粒子质量浓度最高。在 $2.1 \mu m$ 以上的各档,污染性天气的气溶胶粒子浓度

与晴空天的浓度差别都不超过 1 倍。在最粗的那档,轻雾日浓度最低。另外,也注意到,在 $2.1 \mu m$ 以下的各档,都是雾日和轻雾日的质量浓度高于霾日的浓度,但在 $2.1 \mu m$ 以上的大部分粒径范围都是霾日的浓度值高于雾日和轻雾日的对应值,这可能与浓雾中雾水沉降或毛毛雨对粗粒子的清除作用有关。另外,如上文所述,雾和轻雾时,大粒子段采集到的是大量的雾滴,但称重的是干燥后的样本。本结果与尚倩等(2011)在南京用宽范围气溶胶粒谱仪测量结果一致。

总之,从晴空日到雾、霾日,气溶胶粒子浓度的改变主要发生在细粒子(本文指 $PM_{2.1}$),也可以说

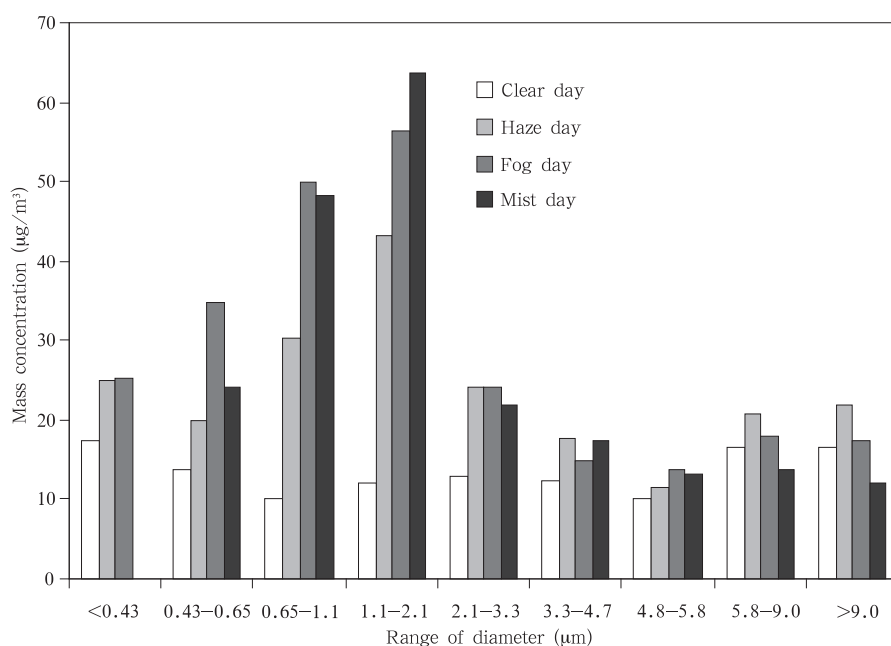


图2 4种天气下气溶胶粒子质量浓度随粒径分布

Fig.2 Size distributions of the aerosol mass concentrations under the four types of weather

雾、霾天气的气溶胶污染主要源于大气中细粒子的增多。

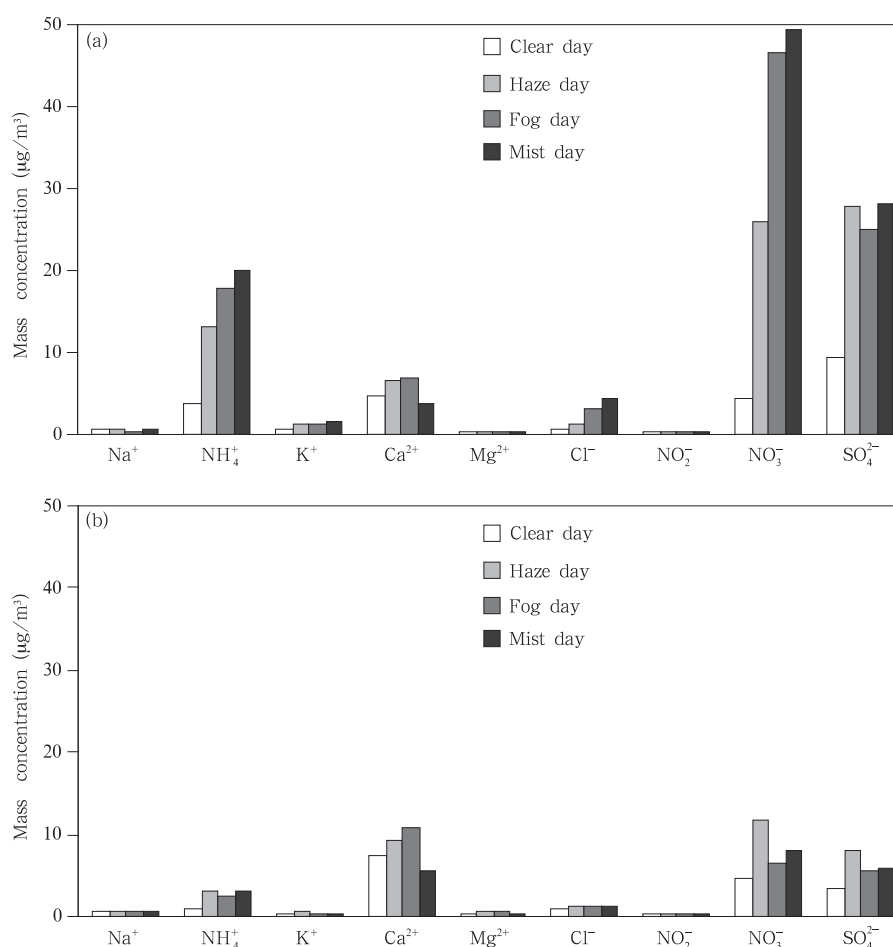
3.3 4种天气气溶胶粒子中水溶性离子浓度及其尺度分布

由表2和图2都可以看出雾、霾天细粒子是总悬浮颗粒物的主要组成部分,所占比例分别为52%(霾)、65%(雾)和64%(轻雾)。4种天气下 $PM_{2.1}$ 中水溶性离子质量均值的排序为:晴空<霾天<雾天<轻雾天。从方差看,晴空天和霾天 $PM_{2.1}$ 中的水溶性无机离子浓度跨度都比较大,霾天更大。从平均情况看,霾天 $PM_{2.1}$ 中水溶性离子浓度是晴空天对应值的2.9倍,雾和轻雾天比较接近,是晴空天的4倍多,这是因为雾和轻雾中液滴的存在有助于反应性气体(如 SO_2 、 NO_2)的吸附和溶解。从 $PM_{2.1}$ 中水溶性离子质量占气溶胶总质量的比例看,晴空天最低(46%),轻雾天最高(80%),雾天和霾天的这个比值也都大于60%,说明水溶性无机离子是大气细粒子的重要组成部分。 $PM_{2.1}$ 中水溶性无机离子比例,雾天低于霾天,这与法国巴黎的观测结果一致(Haefelin, et al, 2010)。

各类天气下, $PM_{>2.1}$ 中水溶性无机离子质量浓度都比 $PM_{2.1}$ 的低,其在颗粒物总质量中的比例也比 $PM_{2.1}$ 中低,但在各类天气下,这个比例比较接

近,都在30%左右,霾天最大(35%),晴空天最小(27%),说明粗粒子中水溶性无机离子的比例相对比较稳定。

从4种天气下 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{>2.1}$ 中的各离子浓度(图3)可见,在污染性天气(雾、轻雾和霾)下, $PM_{2.1}$ 中的二次无机离子(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+)浓度显著高于其他离子浓度(图3a),这3种离子浓度之和占总离子浓度的比例分别为86.8%(霾天)、88.1%(雾天)和90.0%(轻雾天),占 $PM_{2.1}$ 浓度的比例分别为56.1%(霾天)、53.6%(雾天)和71.5%(轻雾天);而在晴空天气,上述两种比例分别为71.2%和32.4%。晴空天、霾天和雾天二次无机离子占 $PM_{2.1}$ 质量浓度的比例与Jansen等(2014)用在线仪器在杭州测得的比值接近,且变化顺序一致。值得一提的是,Jansen等没有区分雾与轻雾。 Ca^{2+} 质量浓度在污染性天气下居第4位,而在晴空天仅低于 SO_4^{2-} 。如果上述3种离子加上 Ca^{2+} ,其在晴空、霾、雾、轻雾天气下占总离子浓度的比例分别为89.9%、95.3%、94.7%、93.6%。比较4种天气下的各离子质量浓度, NH_4^+ 和 NO_3^- 都是按晴空天、霾天、雾天、轻雾天的顺序增长, SO_4^{2-} 质量浓度在霾、雾、轻雾3种情况下差别不大,雾天比霾天和轻雾天略低,晴空天约是霾天的三分之一。

图3 4种天气 $PM_{2.1}$ (a) 和 $PM_{>2.1}$ (b) 中主要水溶性无机离子质量浓度Fig. 3 Mass concentrations of WSII in $PM_{2.1}$ (a) and $PM_{>2.1}$ (b) under the four types of weather

由表2可见,雾、霾天粗粒子中水溶性离子质量浓度及其占气溶胶总质量的比例都低于细粒子。比较图3a与b,也可发现粗、细粒子中水溶性离子组成存在较大差异:(1)与细粒子中的质量浓度相比,在细粒子中质量浓度居前4位的离子, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 在4类天气下的粗粒子中质量浓度都显著下降, Ca^{2+} 浓度在各类天气下都显著上升, NO_3^- 在雾、霾天下降,在晴空天略有上升;其他离子变化不大。(2)相比于细粒子,在粗粒子中, Ca^{2+} 在总离子浓度中的占比显著上升、 NH_4^+ 的占比下降。各离子浓度的这种变化也能反映在对应的质量中值直径中(表3), Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的质量中值直径在3种天气下都大于 $3.0\mu m$,说明这几种离子质量浓度主要分布在粗粒子中; K^+ 、 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的质量中值直径在3种天气下都小于 $2.1\mu m$,说明这几种离子的质量浓度主要分布在细粒子中; Cl^- 、 NO_2^- 和 NO_3^-

在各种天气下的表现不一样:晴空天偏向粗粒子中,雾天偏向细粒子中;霾天 Cl^- 和 NO_3^- 偏向细粒子中, NO_2^- 以粗粒子为主。(3)粗粒子中离子浓度居前4位的仍然是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} ,这4种离子浓度之和占总离子浓度的比例在晴空、霾、雾和轻雾天分别为78.1%、85.7%、83.7%和83.5%。

为便于比较4种天气下各离子浓度的变化幅度,表4给出了霾、雾、轻雾天 $PM_{2.1}$ 、 $PM_{>2.1}$ 中各离子浓度与晴空天对应离子浓度的比值。在细粒子范围,与晴空天相比,霾天浓度增长倍数最多的离子是 NO_3^- (霾天约是晴空天的6倍,下同),其次是 NH_4^+ (3.6倍)、 SO_4^{2-} (3倍)。其他离子浓度增幅都没超出1倍。雾天和轻雾天,各离子浓度与晴空日相比,大部分离子浓度增长倍数与霾天对应值接近,但 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 Cl^- 差别比较大,雾(轻雾)增长更多。比较凸出的是,雾和轻雾时, NO_3^- 浓度约是晴

空时的 10 倍之上, Cl^- 也增长到晴空时的 4 倍以上。 NO_3^- 浓度的剧增, 可能与雾时低温、高湿有助于 HNO_3 气体向颗粒态硝酸盐转化有关(Baez, et al, 1997), 也可能与当时的输送条件有关, 如图 1 所示, 雾、霾天影响本地的气团在到达本地之前, 均途经江苏、浙江和山东等高 NO_x 排放地区、且移动缓慢, 有助于污染物的累积。另外, 在雾和轻雾时,

Cl^- 浓度大增, 这可能与污染物输送有关, 由于采样时没有区分干、湿气溶胶, 所采样品不仅含有干气溶胶粒子, 也含有雾滴, 而雾日的轨迹来向为偏东方向, 起源于海洋穿过江苏, 霾日的轨迹来向是偏东北方向(图 1)。已有的研究表明, 受海洋影响, 中国沿海城市或岛屿雾水中 Cl^- 浓度都很高, 甚至是主要的阴离子(李子华等, 2011)。

表 4 雾、霾天气与晴空天气 $\text{PM}_{2.1}$ 、 $\text{PM}_{>2.1}$ 中水溶性离子质量浓度比值
Table 4 The ratios of the WSII concentrations in $\text{PM}_{2.1}$ and $\text{PM}_{>2.1}$ on fog and haze days to the corresponding values on clear days

		Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
细粒子 $\text{PM}_{2.1}$	霾天	1.06	3.58	1.70	1.43	1.41	1.63	0.98	6.07	2.95
	雾天	0.56	4.89	1.76	1.48	1.63	4.21	1.09	10.99	2.64
	轻雾天	1.02	5.50	2.23	0.85	1.17	5.90	0.75	11.61	3.00
粗粒子 $\text{PM}_{>2.1}$	霾天	1.07	3.57	1.40	1.24	1.41	1.34	1.23	2.57	2.43
	雾天	0.88	2.92	0.96	1.46	1.53	1.34	0.80	1.45	1.65
	轻雾天	0.71	3.37	0.95	0.74	0.77	1.42	1.38	1.75	1.77

3.4 4 种天气气溶胶粒子中主要离子的尺度谱

根据 3.2 和 3.3 节的分析, 水溶性离子是大气气溶胶粒子的主要组成部分, Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度之和分别占细粒子的水溶性离子浓度的 90% 以上, 占粗粒子的水溶性离子浓度的 80% 左右及以上, 在雾和轻雾天, Cl^- 浓度也会显著升高, 本节分析这 5 种离子在 4 种天气下的质量浓度谱分布(图 4)。

晴空天, 这几种离子粒径分布可分为两种类型: 第 1 类是双峰型, 一个为细粒子峰(0.43—0.65 μm), 一个为粗粒子峰(4.7—5.8 μm), 这一类离子有 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Cl^- , 其中, NH_4^+ 是细粒子峰较明显, Ca^{2+} 和 Cl^- 是粗粒子峰较明显。第 2 类是三峰型, 分别在 0.43—0.65 μm (细粒子段)、2.1—3.3 μm (粗粒子段)、4.7—5.8 μm (粗粒子段), 这一类有 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 其中, SO_4^{2-} 是细粒子峰较凸出, NO_3^- 是粗粒子峰较凸出, 这个结果与上文离子的质量中值直径分析结果一致。晴空天离子尺度的双峰分布与其他地区夏季观测结果类似, 如临安(徐宏辉等, 2012)。这是可以理解的, 因为晴空天主要出现在春、夏季, 但仍有区别, 本文中晴空天的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为三峰型, 这是因为晴空天的样本来自春、夏两个季节, 且两个季节的样本数差别不大, 根据 Deng 等(2016)分析的结果, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在春、夏季细粒子峰的位置一致, 粗粒子峰的位置不同, 分别

对应于本文的两个粗粒子峰, 而另外 3 种离子在春、夏季的峰值位置一致。

霾天, Cl^- 和 Ca^{2+} 的两个峰值位置跟晴空天一致; 其他离子的尺度分布更接近单峰型, 峰值都在 0.65—2.1 μm 。

雾天, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 尺度分布为三峰型, 第 1 个峰值都在 1.1—2.1 μm , 第 2 个峰在 0.43—0.65 μm , 还有一个比较低的峰值在 4.7—5.8 μm 。 NH_4^+ 和 Cl^- 为双峰型, 但峰值位置与晴空天不同, 都在 2.1 μm 以下; Ca^{2+} 仍然是双峰型, 但主峰的位置向尺度大的方向移了一档。注意到在 0.65—1.1 μm 几种离子都出现一个谷值, 这与气溶胶粒子核化有关, 根据云和降水物理学基础, 大气中吸湿性颗粒物要吸湿增长成为云雾滴必须跨过一个临界半径, 跨过这个半径粒子才可以在比较低的过饱和度下凝结增长(黄美元等, 1999)。在水溶性粒子吸湿增长的克拉曲线上, 这个临界半径对应的过饱和度俗称“过饱和驼峰”的位置, 不同大小的凝结核对应的驼峰位置不同(吴兑等, 2009), 当粒子大小跨过这个大小就增长到上一个粒径范围了。如前文所述, 雾天气溶胶吸湿增长成为雾滴, 各级粒子的尺度发生改变, 与实际干粒子是不同的。目前, 没有找到同类研究, 本研究中样本太少, 有待以后的更多观测和进一步分析研究。

轻雾天, 各离子尺度谱看起来都像单峰型, 除了 Ca^{2+} , 峰值位置都在 1.1—2.1 μm 。 Ca^{2+} 的峰值在

2.1—3.3 μm 。比较轻雾天与雾天的谱分布,差别较大,可能与雾天存在雾滴沉降的湿清除作用有关,还与雾天大粒子档存在液滴有关,但由于样本太少,

难以得出有说服力的结论。希望在以后的研究中继续关注,深入研究。

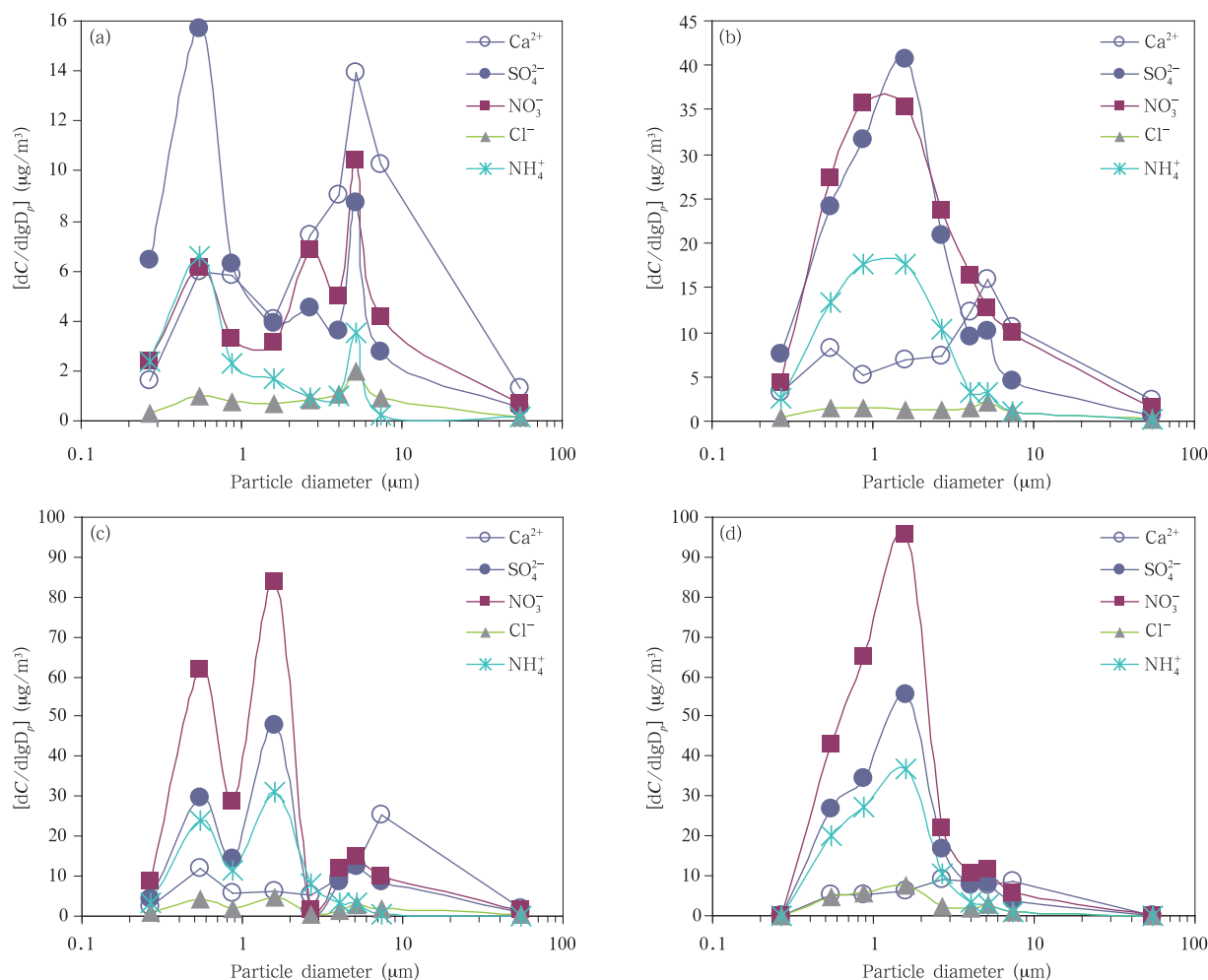


图4 4种天气5种主要离子的质量浓度谱

(a. 晴空, b. 霾, c. 雾, d. 轻雾)

Fig. 4 Mass spectra of the five major WSII ions under the four types of weather

(a. clear days, b. haze days, c. fog days, d. mist days)

综上,除了 Ca^{2+} ,其他几个大气气溶胶中的主要离子在不同天气状况下的尺度谱分布显著不同。这可能与湿度不同有关,如表1所示,雾天的平均相对湿度为97%,轻雾天的平均相对湿度为92%,而晴空天和霾天的相对湿度比雾天低得多。晴空天相对湿度范围为38.5%—76.5%,其中6 d 低于60%,9 d 高于60%,平均为62.5%。霾天相对湿度的范围为49.3%—82.5%,平均为68.8%。高湿条件一方面使气溶胶粒子吸湿增大,如硝酸盐大部分为强吸湿性气溶胶,潮解点较低,实验室测量结果表

明,25 $^{\circ}\text{C}$ 时,硝酸钠的潮解点在70%左右,硝酸铵的潮解点更低,约为60%,硫酸铵的潮解点约为80%(Martin, 2000),硝酸盐气溶胶吸湿长大前后粒径增长明显(王轩,2010);另一方面可促进 NO_x 、 SO_2 等气态污染物向硝酸盐、硫酸盐颗粒转化。本研究中,雾、轻雾、霾都发生在冬季,对应着低温、高湿的气象条件,有利于 NO_x 向硝酸盐颗粒转化;而晴空天主要在春、夏季,对应着高温和相对不太高的相对湿度,不利于 NO_x 向硝酸盐颗粒转化,也不利于硝酸盐颗粒的吸湿增长;因此,晴空天的 NO_3^- 浓度比

雾、霾天低很多。

3.5 4种天气气溶胶中水溶性离子几个参量的比较

气溶胶水溶性离子之间的相关性、比值等有助于理解气溶胶的化学性质、来源等。表5给出了4种天气下部分离子当量浓度比值和相关系数。比值

的计算方法为先对该类天气下各档离子浓度求和、再对所有采样次数平均后计算。相关系数的计算是把每一次采样的每一档浓度算作一个样本,所以晴空天和霾天的样本数比较多,分别为133个和74个,雾和轻雾的样本数较少,分别为9和7个。

表5 4类天气条件下离子当量浓度间比值及相关系数

Table 5 The equimolecular rates and the inter-correlation coefficients among the major ions under the four types of weather

天气类型	阳离子(C)与阴离子(A)		NO ₃ ⁻ 与SO ₄ ²⁻		Cl ⁻ 与Na ⁺		Cl ⁻ 与SO ₄ ²⁻		NH ₄ ⁺ 与(SO ₄ ²⁻ +NO ₃ ⁻)	
	比值	相关系数	比值	相关系数	比值	相关系数	比值	相关系数	比值	相关系数
晴空	2.25	0.85	0.54	0.51	0.89	0.66	0.17	0.22	0.78	0.94
霾	1.48	0.98	0.84	0.95	1.24	0.35	0.09	0.60	0.86	0.99
雾	1.54	0.96	1.36	1	3.14	-0.23	0.19	0.98	0.98	0.97
轻雾	1.25	1.0	1.30	1	3.67	0.52	0.22	0.99	1.01	1.0

首先看看水溶性离子中阳、阴离子当量浓度的比值(C/A),该比值可反映气溶胶的酸碱度。本研究中没有测量气溶胶中的碳酸和有机酸,是气溶胶中酸碱不平衡的原因之一,但已经测量了大气气溶胶粒子中大部分的无机离子,阳、阴离子当量浓度的比值在一定程度上也能反映气溶胶的酸碱性。由表5可见,总体上,阳离子浓度高于阴离子浓度,阴、阳离子间的相关性都很强。4类天气比较,晴空条件下差异最大(阳、阴离子比值最大),轻雾条件下,阴阳离子浓度最接近,4类天气下,阴、阳离子间的相关性都很强,晴空天略差,可能与晴空天气下粗粒子的比例较高有关。同样也计算了不同粒径范围气溶胶阳、阴离子的相关系数及平均浓度之比(图5)。可见,粒子尺度越大,阴、阳离子的相关系数越小,这是因为大气粗粒子主要来源于沙尘、建筑扬尘等,其成分中以土壤成分较多,而大气细粒子更多地来源于化学反应生成的二次气溶胶。在细粒子(PM_{2.1})范围内,阴、阳离子相关系数接近于1(大于0.97),随着粒径增大,相关系数下降,当粒径大于9 μm时,相关系数最低,仅为0.52。这说明细粒子离子组成相对简单,粗粒子的成分比较复杂,漏测的离子较多。另外,从阳、阴离子平均浓度之比看,在细粒子范围,这个比值比较接近,在1.5附近,在1.1—2.1 μm档最低,为1.27,在粗粒子范围,随着粒子增大,比值增大,在最粗的两档,这个比值大于3.0。这个比值比北京春、夏季低(Yao, et al, 2003),比临安高(徐宏辉等,2012)。这可能与粗粒子主要来源于土壤风沙尘和建筑扬尘有关,钙、镁等金属离子主要分布在粗粒子中。

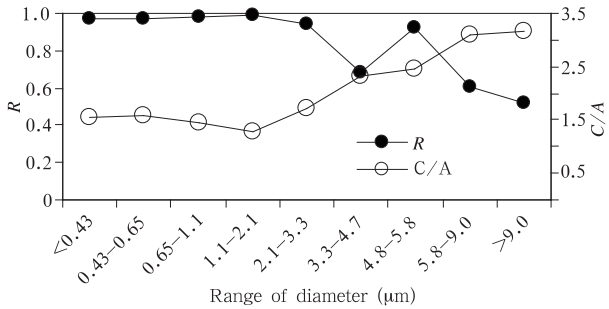


图5 气溶胶中阳离子(C)与阴离子(A)平均浓度之比、阴阳离子之间的相关系数(R)随粒径的变化

Fig. 5 Ratio of cations (denoted by C) to anions (denoted by A), correlation coefficient between cations and anions (R) in the different ranges of diameter

NO₃⁻与SO₄²⁻质量浓度之比是衡量高架源和移动源对大气中NO₃⁻和SO₄²⁻贡献大小的重要参量,本研究中这个比值的总体统计结果为1.1(Deng, et al, 2016)。表5给出了当量浓度比值,可以看到,这个比值在晴空天和霾天小于1.0,在雾和轻雾天大于1.3,差距显著,换算到质量浓度比值,则为0.70(晴空天)、1.08(霾天)、1.75(雾天)和1.68(轻雾天),可见,从晴空天到雾霾天,移动源对大气气溶胶质量的贡献上升、且起主要作用。另外,从NO₃⁻与SO₄²⁻的相关系数看,霾天,二者的相关程度更高,说明二者有共同的来源;由于样本数有限,在雾与轻雾天的相关系数主要反映了不同粒径范围的气溶胶中两种离子的同源性。

一般认为Na⁺和Cl⁻主要来源于海洋,且海盐气溶胶中Cl⁻/Na⁺的当量比稍低于海水中的比值1.16。由于Na⁺是海盐气溶胶中比较稳定的离子

成分,故常被用作相对于海洋的参考离子成分(吴兑等,1994a),而 Cl^- 则被认为会在输送的过程中有耗损,另外, Cl^- 在城市里还会有其他的源,如垃圾焚烧。由表 5 可见,在晴空天, $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$ 比值低于 1,但二者相关性较强,说明二者来源一致,但在输送过程中 Cl^- 确有耗损,或者说 Cl^- 以海洋来源为主;而在霾天和雾天,尤其是雾天与轻雾天,这个比值远大于 1,且二者之间不相关,这说明这几类天气下 Cl^- 有某种富集机制,或者说海洋不再是 Cl^- 的主要来源,附近有氯化物的排放源。与 Cl^- 和 Na^+ 的关系不一样, Cl^- 与 SO_4^{2-} 在晴空天不相关,但在雾、霾天相关显著,说明在雾、霾天二者有共同的来源,比如燃煤;在各种天气下, $\text{Cl}^- / \text{SO}_4^{2-}$ 比值在霾天约是晴空天的一半,在雾和轻雾天与晴空天比较接近。

由图 3 可见,在雾(轻雾)、霾天, NH_4^+ 都是质量浓度最大的阳离子,在晴空天,也是仅次于 Ca^{2+} 的阳离子,而 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是质量浓度贡献最大的两个阴离子,因此,表 5 也给出了 NH_4^+ 与 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 当量浓度间的比值和相关系数。可见,这个比值在晴空天和霾天均在 0.8 附近,雾和轻雾天接近 1,二者之间的相关系数也较大,大于 0.94,这说明 NH_4^+ 可中和大部分的 $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 。另外,还分档计算了 NH_4^+ 与 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 当量浓度间的相关系数,结果显示,细粒子范围,相关系数接近于 1,但随着粒径增大,相关系数变小,尤其是当粒径大于

5.8 μm 时。分别按细粒子和粗粒子对 NH_4^+ 与 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 当量浓度进行线性拟合,得到回归公式分别为:

细粒子($\text{PM}_{2.1}$)

$$[\text{NH}_4^+] = 0.93([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]) + 0.01 \quad (1)$$

粗粒子($\text{PM}_{>2.1}$)

$$[\text{NH}_4^+] = 0.85([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]) - 0.01 \quad (2)$$

式中, $[X]$ 表示 X 离子的当量浓度。细粒子的线性拟合式的斜率接近于 1,相关系数 0.99。可见,细粒子中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 几乎都被 NH_4^+ 中和。而在粗粒子中,拟合式的斜率为 0.85,相关系数为 0.87。

为探讨合肥气溶胶中水溶性离子的可能来源,本研究参考已有研究(吴兑等,1994a;Migliavacca, et al, 2005)计算了部分离子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-})在不同天气和不同粒径范围下相对于海水离子成分的富集因子(表 6)。可见,相对于海水成分, Ca^{2+} 富集程度最大,富集因子都在 500 以上,其次是 SO_4^{2-} ,除了晴空天,富集因子都在 100 以上,除了 Cl^- 在晴空天和霾天接近 1, Mg^{2+} 和 K^+ 富集也都远大于 1,说明除了 Cl^- 在晴空天和霾天以海洋性来源为主,其他离子都是陆源性的。不同粒径范围内各离子的富集因子显示 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在各粒径范围差别不大,其他几种离子富集因子随粒径增大而减小,说明细粒子中各离子相对于海水的富集程度更高。

表 6 不同天气下合肥气溶胶中水溶性离子相对于海水的富集因子
Table 6 Enrichment factors for the water soluble aerosol components in Hefei under the four types of weather (related to sea water)

天气类型	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
晴空天	2.51	539.38	23.93	0.76	42.12
霾天	3.65	661.65	31.48	1.06	109.21
雾天	4.97	1053.42	49.96	2.69	132.49
轻雾天	5.37	500.55	26.38	3.15	132.98

4 结 论

在代表性月份用安德森分级采样器在合肥市区进行大气气溶胶粒子采样,获得 26 个有效样本,根据同期观测的气象要素对这些样本进行分类,得到合肥市晴空、雾、霾、轻雾等 4 种天气下大气气溶胶粒子的理化特征。主要结论如下:

(1)采样期间的晴空天以空气质量优良为主,而雾和轻雾天都达到中度到重度污染,霾天基本上都

对应着轻度到重度污染;从晴空天到雾、霾天,气溶胶质量浓度的变化主要发生在细粒子($\text{PM}_{2.1}$)范围;在晴空、霾、雾、轻雾 4 种天气下,细粒子占总悬浮颗粒物的比例分别为 43%、52%、65%、64%。

(2)4 种天气下,水溶性无机离子质量占 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度的比例分别为 46%(晴空)、67%(霾)、61%(雾)、80%(轻雾),占粗粒子($\text{PM}_{>2.1}$)质量浓度的比例分别为 27%(晴空)、35%(霾)、32%(雾)、32%(轻雾)。

(3)雾、霾、轻雾天气下,PM_{2.1}中浓度居前3位的分别为:SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺(霾天),NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺(雾、轻雾),这3种离子质量之和占总离子质量的86.8%(霾天)、88.1%(雾)、90.0%(轻雾)(晴空天仅为71.2%)。晴空天,PM_{2.1}中浓度居前3位的分别为:SO₄²⁻、Ca²⁺、NO₃⁻。PM_{>2.1}中,SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺的占比下降,Ca²⁺的比例上升。

(4)与晴空天相比,霾天PM_{2.1}中水溶性无机离子浓度变化倍数最大的是NO₃⁻、其次是NH₄⁺和SO₄²⁻;雾和轻雾天PM_{2.1}中水溶性无机离子浓度变化倍数最大的是NO₃⁻、其次是NH₄⁺和Cl⁻。

(5)4种天气下,与人为污染有关的离子的尺度谱存在显著差异,SO₄²⁻、NO₃⁻霾天和轻雾天接近单峰型,晴空天和雾天为三峰型;NH₄⁺在晴空天和雾天为双峰型,霾天和轻雾天接近单峰型;而Ca²⁺的尺度谱无明显变化,基本上都是双峰型。各离子的质量中值直径显示,Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺浓度分布偏向粗粒子,K⁺、NH₄⁺和SO₄²⁻浓度分布偏向细粒子,而Cl⁻、NO₂⁻和NO₃⁻在晴空天偏向粗粒子,雾天偏向细粒子;霾天,Cl⁻和NO₃⁻偏向细粒子,NO₂⁻以粗粒子为主。

(6)在粒径3.3 μm以下,阳、阴离子平衡较好,随着尺度增大,相关性、平衡性变差。阳、阴离子的相关在污染性天气好,晴空天略差,反映了大气气溶胶粒子来源、组成的不同。细粒子范围内,NH₄⁺能完全中和SO₄²⁻和NO₃⁻。几个阴离子当量浓度比较,在晴空天NO₃⁻和Cl⁻与SO₄²⁻当量浓度的比值都小于1,且相关性不强,在雾霾天,相关性变好,且在霾天和雾天,NO₃⁻和SO₄²⁻的当量浓度之比上升。Cl⁻和Na⁺当量浓度的比值在晴空天略低于1,但二者显著相关,在其他天气大于1,但不相关。

本研究的结论对了解合肥霾天大气气溶胶污染的状况和成因提供了一定的依据,对雾日和轻雾日观测结果的分析属于个例分析,且受观测手段的影响,所得结论的普适性还有待检验。

参考文献

顾凯华,樊曙先,黄红丽等. 2011. 南京冬季雾天颗粒物中PAHs分布与气象条件的关系. 中国环境科学, 31(8): 1233-1240.
Gu K H, Fan S X, Huang H L, et al. 2011. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particles and the influence of foggy weather conditions during the winter in Nan-

jing. China Environ Sci, 31(8): 1233-1240 (in Chinese)
环境保护部. 2012. 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)(HJ633-2012), 12pp. Ministry of Environmental Protection.
2012. Technical Regulations for Environmental Air Quality Index (AQI)(Trial version)(HJ633-2012), 12pp (in Chinese)
黄美元,徐华英. 1999. 云和降水物理. 北京: 科学出版社, 291pp.
Huang M Y, Xu H Y. 1999. Physics of Cloud and Precipitation. Beijing: Science Press, 291pp (in Chinese)
李子华. 2001. 中国近40年来雾的研究. 气象学报, 59(5): 616-624. Li Z H. 2001. Studies of fog in China over the past 40 years. Acta Meteor Sinica, 59(5): 616-624 (in Chinese)
李子华,刘端阳,封洋等. 2011. 中国雾水化学研究进展. 气象学报, 69(3): 544-554. Li Z H, Liu D Y, Feng Y, et al. 2011. Recent progress in the studies of the fog-water chemical characteristics in China. Acta Meteor Sinica, 69(3): 544-554 (in Chinese)
刘梅,严文莲,张备等. 2014. 2013年1月江苏雾霾天气持续和增强机制分析. 气象, 40(7): 835-843. Liu M, Yan W L, Zhang B, et al. 2014. Analysis on persistence and intensification mechanism of fog and haze in Jiangsu in January 2013. Meteor Mon, 40(7): 835-843 (in Chinese)
邱明燕,石春娥,张浩等. 2009. 合肥市酸雨变化特征及其影响因素. 环境科学学报, 29(6): 1329-1338. Qiu M Y, Shi C E, Zhang H, et al. 2009. Marked changes of acid rain in Hefei and their causes. Acta Sci Circumst, 29(6): 1329-1338 (in Chinese)
尚倩,李子华,杨军等. 2011. 南京冬季大气气溶胶粒子谱分布及其对能见度的影响. 环境科学, 32(9): 2750-2760. Shang Q, Li Z H, Yang J, et al. 2011. Size distributions of aerosol particles and the impact on visibility in winter of Nanjing. Environ Sci, 32(9): 2750-2760 (in Chinese)
石春娥,邓学良,杨元建等. 2014. 2013年1月安徽持续性霾天气成因分析. 气候与环境研究, 19(2): 227-236. Shi C E, Deng X L, Yang Y J, et al. 2014. Analyses on the causes of the persistent haze in Anhui Province in January 2013. Climatic Environ Res, 19(2): 227-236 (in Chinese)
石春娥,邓学良,杨元建等. 2015. 1992—2013年安徽省酸雨变化特征及成因分析. 南京大学学报(自然科学版), 51(3): 508-516. Shi C E, Deng X L, Yang Y J, et al. 2015. The trend of precipitation acidity in Anhui province from 1992 to 2013 and its possible reasons. J Nanjing Univ Nat Sci, 51(3): 508-516 (in Chinese)
石春娥,王喜全,李元妮等. 2016. 1980—2013年安徽霾天气变化趋势及可能成因. 大气科学, 待刊. Shi C E, Wang X Q, Li Y N, et al. 2016. The trend of haze and the possible reasons in Anhui province from 1980 to 2013. Atmos Sci, doi:10.3878/j.issn.1006-9895.1504.14319, in press (in Chinese)
唐蓉,王体健,石春娥等. 2012. 合肥市降水化学组成成分分析. 气象科学, 32(4): 459-465. Tang R, Wang T J, Shi C E, et al. 2012. Analysis on the chemical composition of precipitation in

- Hefei. *J Meteor Sci*, 32(4): 459-465 (in Chinese)
- 王丽萍, 陈少勇, 董安祥. 2005. 中国雾区的分布及其季节变化. *地理学报*, 60(4): 689-697. Wang L P, Chen S Y, Dong A X. 2005. The distribution and seasonal variations of fog in China. *Acta Geogr Sin*, 60(4): 689-697 (in Chinese)
- 王轩. 2010. 气溶胶吸湿特性研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院. Wang X. 2010. The study on hygroscopic properties of aerosol particles [D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environment Sciences (in Chinese)
- 吴兑, 陈位超, 常业谛等. 1994a. 华南地区大气气溶胶质量谱与水溶性成分谱分布的初步研究. *热带气象学报*, 10(1): 85-96. Wu D, Chen W C, Chang Y D, et al. 1994. A primary study of the size-distribution and water soluble composition distribution of atmospheric aerosols over south China. *J Trop Meteor*, 10(1): 85-96 (in Chinese)
- 吴兑, 陈位超. 1994b. 广州气溶胶质量谱与水溶性成分谱的年变化特征. *气象学报*, 52(4): 499-505. Wu D, Chen W C. 1994. Intra-annual variation features of mass distribution and water soluble composition distribution of atmospheric aerosols over Guangzhou. *Acta Meteor Sinica*, 52(4): 499-505 (in Chinese)
- 吴兑. 1995. 南海北部大气气溶胶水溶性成分谱分布特征. *大气科学*, 19(5): 615-622. Wu D. 1995. The distribution characteristics of water-soluble composition of atmospheric aerosol over north of the South China Sea. *Sci Atmos Sinica*, 19(5): 615-622 (in Chinese)
- 吴兑, 吴晓京, 朱小祥. 2009. 雾和霾. 北京: 气象出版社, 198pp. Wu D, Wu X J, Zhu X X. 2009. Fog and Haze. Beijing: China Meteorological Press, 198pp (in Chinese)
- 吴兑, 吴晓京, 李菲等. 2010. 1951—2005 年中国大陆霾的时空变化. *气象学报*, 68(5): 680-688. Wu D, Wu X J, Li F, et al. 2010. Temporal and spatial variation of haze during 1951—2005 in Chinese mainland. *Acta Meteor Sinica*, 68(5): 680-688 (in Chinese)
- 薛国强, 朱彬, 王红磊. 2014. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析. *环境科学*, 35(5): 1633-1643. Xue G Q, Zhu B, Wang H L. 2014. Size distributions and source apportionment of soluble ions in aerosol in Nanjing. *Environ Sci*, 35(5): 1633-1643 (in Chinese)
- 徐宏辉, 王跃思, 温天雪等. 2007. 北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布. *环境科学*, 28(1): 14-19. Xu H H, Wang Y S, Wen T X, et al. 2007. Size distributions and vertical distributions of water soluble ions of atmospheric aerosol in Beijing. *Environ Sci*, 28(1): 14-19 (in Chinese)
- 徐宏辉, 刘洁, 王跃思等. 2012. 临安本底站大气气溶胶水溶性离子浓度变化特征. *环境化学*, 31(6): 796-802. Xu H H, Liu J, Wang Y S, et al. 2012. Variation pattern of water-soluble ions in atmospheric aerosol at Lin'an regional background station. *Environ Chem*, 31(6): 796-802 (in Chinese)
- 杨军, 牛忠清, 石春娥等. 2010. 南京冬季雾霾过程中气溶胶粒子的微物理特征. *环境科学*, 31(7): 1425-1431. Yang J, Niu Z Q, Shi C E, et al. 2010. Microphysics of atmospheric aerosols during winter haze/fog events in Nanjing. *Environ Sci*, 31(7): 1425-1431 (in Chinese)
- 银燕, 童尧青, 魏玉香等. 2009. 南京市大气细颗粒物化学成分分析. *大气科学学报*, 32(6): 723-733. Yin Y, Tong Y Q, Wei Y X, et al. 2009. The analysis of chemistry composition of fine-mode particles in Nanjing. *Trans Atmos Sci*, 32(6): 723-733 (in Chinese)
- 银燕, 陈晨, 陈魁等. 2010. 黄山大气气溶胶微观特性的观测研究. *大气科学学报*, 33(2): 129-136. Yin Y, Chen C, Chen K, et al. 2010. An observational study of the microphysical properties of atmospheric aerosol at Mt. Huang. *Trans Atmos Sci*, 33(2): 129-136 (in Chinese)
- 张浩, 石春娥, 邱明燕等. 2010. 合肥市霾天气变化特征及其影响因素. *环境科学学报*, 30(4): 714-721. Zhang H, Shi C E, Qiu M Y, et al. 2010. Long-term variation of haze phenomena in Hefei and its impact factors. *Acta Sci Circumst*, 30(4): 714-721 (in Chinese)
- 张晶, 陈宗良, 王玮. 1998. 北京市大气小颗粒物的污染源解析. *环境科学学报*, 18(1): 62-67. Zhang J, Chen Z L, Wang W. 1998. Source appointment on fine particulates in atmosphere in Beijing. *Acta Sci Circumst*, 18(1): 62-67 (in Chinese)
- 张秋晨, 朱彬, 苏继峰等. 2012. 南京 3 类不同大气污染过程下气溶胶水溶性无机离子的特征研究. *环境科学*, 33(6): 1944—1951. Zhang Q C, Zhu B, Su J F, et al. 2012. Characteristics of aerosol water-soluble inorganic ions in three types air-pollution incidents of Nanjing city. *Environ Sci*, 33(6): 1944-1951 (in Chinese)
- 中国气象局. 2010. 霾的观测和预报等级. 北京: 气象出版社, 8pp. China Meteorological Administration. 2010. Observation and Forecasting Levels of Haze. Beijing: China Meteorological Press, 8pp (in Chinese)
- Baez A P, Belmont R D, Padilla H G. 1997. Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico: A 7-year study. *Atmos Environ*, 31(6): 915-925
- Deng X L, Shi C E, Wu B W, et al. 2016. Characteristics of the water-soluble components of aerosol particles in Hefei, China. *J Environ Sci*, doi:10.1016/j.ies.2015.07.010, in press
- Du H H, Kong L D, Cheng T T, et al. 2011. Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols. *Atmos Environ*, 45(29): 5131-5137
- Feng J L, Chan C K, Fang M, et al. 2006. Characteristics of organic matter in PM_{2.5} in Shanghai. *Chemosphere*, 64(8): 1393-1400
- Feng Y L, Chen Y J, Guo H, et al. 2009. Characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} samples in Shanghai, China. *Atmos Res*, 92(4): 434-442
- Gultepe I, Tardif R, Michaelides S C, et al. 2007. Fog research: A review of past achievements and future perspectives. *Pure Appl*

- Geophys, 164(6): 1121-1159
- Haefelin M, Bergot T, Elias T, et al. 2010. PARISFOG: Shedding new light on fog physical processes. *Bull Amer Meteor Soc*, 91(6): 767-783
- He J B, Fan S X, Meng Q Z, et al. 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with fine particulate matters in Nanjing, China: Distributions, sources and meteorological influences. *Atmos Environ*, 89: 207-215
- Jansen R C, Shi Y, Chen J M, et al. 2014. Using hourly measurements to explore the role of secondary inorganic aerosol in $PM_{2.5}$ during haze and fog in Hangzhou, China. *Adv Atmos Sci*, 31(6): 1427-1434
- Li W J, Chi J W, Shi Z B, et al. 2014. Composition and hygroscopicity of aerosol particles at Mt. Lu in South China: Implications for acid precipitation. *Atmos Environ*, 94: 626-636
- Martin S T. 2000. Phase transitions of aqueous atmospheric particles. *Chem Rev*, 100(9): 3403-3453
- Migliavacca D, Teixeira E C, Wiegand F, et al. 2005. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. *Atmos Environ*, 39(10): 1829-1844
- Shi C E, Roth M, Zhang H, et al. 2008. Impacts of urbanization on long-term fog variation in Anhui Province, China. *Atmos Environ*, 42(36): 8484-8492
- Tao J, Cao J J, Zhang R J, et al. 2012. Reconstructed light extinction coefficients using chemical compositions of $PM_{2.5}$ in winter in urban Guangzhou, China. *Adv Atmos Sci*, 29(2): 359-368
- Tao J, Cheng T T, Zhang R J, et al. 2013. Chemical composition of $PM_{2.5}$ at an urban site of Chengdu in southwestern China. *Adv Atmos Sci*, 30(4): 1070-1084
- Wang H L, Zhu B, Shen L J, et al. 2012. Size distributions of aerosol and water-soluble ions in Nanjing during a crop residual burning event. *J Environ Sci*, 24(8): 1457-1465
- Yao X H, Lau A P S, Fang M, et al. 2003. Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1-inorganic ions. *Atmos Environ*, 37(21): 2991-3000