

# 严重雾霾期大气 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中水溶性离子污染特征

王 琨<sup>1</sup>, 贾琳琳<sup>2</sup>, 黄丽坤<sup>3</sup>, 崔 晨<sup>1</sup>, 王凤艳<sup>4</sup>, 吕 娜<sup>4</sup>, 赵庆良<sup>1</sup>

(1.哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 2.黑龙江省环境保护科学研究院, 150056 哈尔滨;  
3.哈尔滨商业大学 食品学院, 150076 哈尔滨; 4.哈尔滨市环境保护科学研究院, 150076 哈尔滨)

**摘要:** 为掌握雾霾期大气 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中水溶性离子污染特征, 采集东北某市 2013 年 10 月 20~31 日发生严重雾霾期间大气 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 样品, 分析颗粒物样品中 9 种水溶性离子 (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup>) 的质量浓度. 结果表明: 各水溶性离子均表现为夜间质量浓度大于日间质量浓度, 其在雾霾期 PM<sub>2.5</sub> 中的昼、夜质量浓度比为 1.68; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 等 3 种离子质量浓度较高, 雾霾期 PM<sub>2.5</sub> 中质量分数分别为 11.03%、8.3% 和 7.39%, PM<sub>10</sub> 中也有类似结果. K<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 在 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中, 雾霾期和非雾霾期质量分数变化不大. 根据各离子比值, 可以判定雾霾期固定源对颗粒物污染的贡献更大, 说明雾霾期城市气象因素对大气颗粒物污染影响较大. 对比 2009 年 10、11 月水溶性离子数据发现移动源污染贡献在增加.

**关键词:** PM<sub>2.5</sub>; PM<sub>10</sub>; 质量浓度; 水溶性离子; 雾霾

中图分类号: X513

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2014)12-0053-06

## Pollution characteristics of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> under severe haze days

WANG Kun<sup>1</sup>, JIA Linlin<sup>2</sup>, HUANG Likun<sup>3</sup>, CUI Chen<sup>1</sup>, WANG Fengyan<sup>4</sup>, LÜ Na<sup>4</sup>, ZHAO Qingliang<sup>1</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;  
2. Heilongjiang Scientific Research Institute of Environmental Protection, 150056 Harbin, China;  
3. School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, 150076 Harbin, China;  
4. Harbin Scientific Research Institute of Environmental Protection, 150076 Harbin, China)

**Abstract:** To investigate the pollution characteristics of water soluble ions in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> under severe haze days, both PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> samples were collected in a city of northeast China under severe haze days during October 20–22, 2013. Nine water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> including F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> were analyzed. The results showed that the concentrations of all water-soluble ions mass concentration in night were higher than those in day time, with a ratio of 1.68 for PM<sub>2.5</sub> in haze days. The concentrations of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were higher and their percentage in PM<sub>2.5</sub> were 11.03%, 8.3% and 7.39% in haze days, the same results in PM<sub>10</sub> were obtained. The percentages of K<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> in haze and non-haze periods were similar. Based on the ratio of different ions, the pollution from stationary sources were higher than that from mobile sources in haze days, this showed that meteorological factors had greater influences. In comparison with the data of water soluble ions during October and November of 2009, the concentrations from mobile sources were on the rise.

**Keywords:** PM<sub>2.5</sub>; PM<sub>10</sub>; mass concentration; water-soluble ions; haze

近年来,雾霾现象在我国日趋严重,已成为一

种新型灾害性天气.雾霾天气下易形成大气颗粒物二次污染,其中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等水溶性离子是其主要成分<sup>[1]</sup>,离子质量浓度随气象因素、季节及污染强度的变化而变化.目前,对大气颗粒物中水溶性离子质量浓度特征、粒径分布特征等均有报道.文献[2–6]对北京、南京等中低纬度城市大

收稿日期: 2014-03-29.

基金项目: 哈尔滨市科技攻关项目(2013AA4AS045).

作者简介: 王 琨(1964—),女,博士,教授;

赵庆良(1962—),男,博士,教授,博士生导师.

通信作者: 王 琨, wang02kun@163.com.

气颗粒物进行研究,侧重颗粒物理化性质和来源解析。而关于中国东北寒冷地区城市秋冬季严重雾霾极端天气下大气颗粒物理化性质方面的研究较少,且主要涉及大气颗粒物 TSP 和  $PM_{10}$ <sup>[7-9]</sup>,并未考虑大气细颗粒物  $PM_{2.5}$  理化性质。

东北某省会城市 2013 年 10 月发生了严重雾霾天气,空气相对湿度高达 98%,大气层结稳定。10 月 20 日城市某监测点  $PM_{2.5}$  质量浓度达  $458 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,航空、铁路、道路交通等严重受阻,给市民生产生活带来了严重影响。本研究着重考查东北寒冷城市秋季采暖初期发生严重雾霾极端天气下,大气  $PM_{2.5}$  和  $PM_{10}$  中水溶性离子特征及演变规律,并进行雾霾与非雾霾期对比,以期探讨城市雾霾发生期大气污染特征及成因,为防治大气污染提供技术依据。

## 1 实 验

### 1.1 大气 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 采集方法

本研究对象为东北某省会城市,该市位于亚欧大陆东部的中高纬度,北纬  $44^{\circ}04' - 46^{\circ}40'$ ,东经  $125^{\circ}42' - 130^{\circ}10'$ ,按我国气候带划分属于中温带大陆性季风气候。冬季采暖期长,燃煤量大,采暖期间大气逆温、静风的气象条件频繁,2000 年 11 月~2001 年 2 月冬季数据<sup>[10]</sup>逆温最严重的 1 月逆温天大于 90%。逆温阻碍了大气污染物扩散稀释,加剧了城市大气污染程度。

2013 年 10 月 18~31 日采集大气颗粒物  $PM_{2.5}$  和  $PM_{10}$ ,采样点设置于居民、商业和教育比较集中位置,距地面 14 m 处。样品采集分昼夜进行,昼间(d)采样时间为 8:00~20:00,夜间(n)采样时间为 20:00~翌日 8:00。选用武汉天虹 TH-150C 型中流量颗粒物采样器,美国 PALL 公司生产的石英纤维滤膜。

### 1.2 检测分析方法

采用等离子发射光谱仪(ICP-AES)分析颗粒物样品  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$  4 种阳离子;离子色谱仪(IC)测定水溶性阴离子  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ ;纳氏试剂分光光度法测定  $NH_4^+$  离子<sup>[11]</sup>。为了保证样品检测和准确性,每种离子样品均进行加标回收率实验和空白膜样品空白值测定,结果见表 1。其中空白值为 3 次平行实验得到的平均值,每组样品分析时均减去空白值,以避免滤膜对样品分析的影响。加标样品准确度在 90% 以上,说明分析方法可信。

表 1 水溶性离子标线及空白值

离子	标准曲线 相关系数	样品加标准品 分析准确度/%	滤膜空白值/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
$F^-$	0.999	93±5	0.24
$Cl^-$	0.998	95±4	0.12
$NO_3^-$	0.998	93±5	0.95
$SO_4^{2-}$	0.999	90±4	2.50
$NH_4^+$	0.999		1.28
$Na^+$	0.998	96±3	0.80
$Ca^{2+}$	0.999	94±4	4.50
$K^+$	0.998	93±3	0.06
$Mg^{2+}$	0.999	93±4	0.06

## 2 结果及分析

### 2.1 颗粒物质量浓度变化特征

2013 年 10 月 18~31 日期间(其中 20~22 日发生严重雾霾,19 日、23~25 日为雨天,故不进行样品采集),对东北某省会城市大气颗粒物  $PM_{2.5}$  和  $PM_{10}$  的检测结果见图 1。可以看出:大气  $PM_{2.5}$  和  $PM_{10}$  质量浓度在采样期间有相同的变化趋势。严重雾霾期(20~22 日,据中央气象台雾霾预报系统界定)  $PM_{2.5}$  平均质量浓度为  $753.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,大于非雾霾期(18 日,27~31 日)的平均质量浓度  $149.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其比值介于 1.14~15.41。与  $PM_{2.5}$  的结果相似,严重雾霾期  $PM_{10}$  平均质量浓度为  $884.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,大于非雾霾期的平均质量浓度  $184.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其比值介于 1.24~12.75。

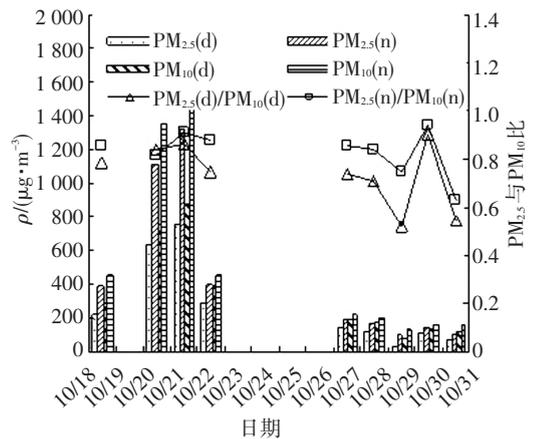


图 1  $PM_{2.5}$  和  $PM_{10}$  质量浓度变化

实验期间,严重雾霾期和非雾霾期大气  $PM_{2.5}$  和  $PM_{10}$  均表现为夜间质量浓度(雾霾期和非雾霾期  $PM_{2.5}$  平均质量浓度为  $844.28$  和  $180.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 大于日间(雾霾期和非雾霾期  $PM_{2.5}$  平均质量浓度为  $562.63$  和  $118.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )。  $PM_{2.5}$  雾霾期平均质量浓度夜间与昼间比值为 1.68,非雾霾期平均质量浓度夜间与昼间比值为 1.52;  $PM_{10}$  在雾霾期和非雾霾期夜间与昼间比值分别为 1.62 和 1.26。综合雾霾期研究城市昼夜气象因素(如图 2 所示),发生严重雾霾期城市在暖

空气影响下升温(最高 16 °C, 最低 8 °C), 空气相对湿度大(当天早 8:00), 为 88%~98%. 城市处于低压顶部, 风力较小, 大气层结比较稳定, 垂直方向不利于污染物扩散<sup>[12-14]</sup>. 无持续风向且均为微风, 受冷空气控制, 水平方向也不利于扩散, 且在黄昏时段地面辐射冷却快, 近地层冷却快, 较高气层冷却慢, 在黄昏时段至早晨太阳出来前是城市辐射逆温形成与消亡的过程. 人们在日间一天的生活、工业生产及民用取暖等产生的污染物日间扩散困难, 夜晚又有逆温出现且气象条件不利扩散, 污染物无法从城市中扩散出去, 使得颗粒物质量浓度夜间比日间高. 而采样期其他日, 气压降低, 温度降低(最高 15 °C, 最低为 -4 °C), 湿度减小(46%~76%), 并伴有 3~4 级风, 相比雾霾天利于颗粒物扩散. 此次严重雾霾发生与气象因素(温/湿度、大气稳定度)密切相关.

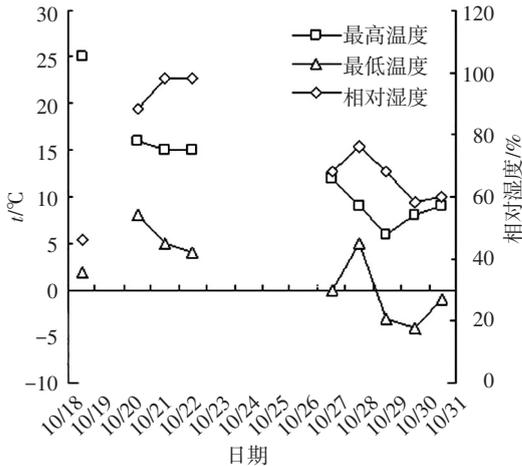


图 2 实验期间大气湿/温度变化

由图 1 可知, PM<sub>2.5</sub> 与 PM<sub>10</sub> 比在雾霾期及前后均较高, 最小值出现在 10 月 29 日(0.52). 对比雾霾期和非雾霾期该值变化可知, 非雾霾期除在 10 月 30 日夜间较大(0.94), 其他日该值在 0.52~0.84 变化, 而雾霾期该值在 0.74~0.9 变化, 说明雾霾发生期间该城市大气细颗粒物污染较重.

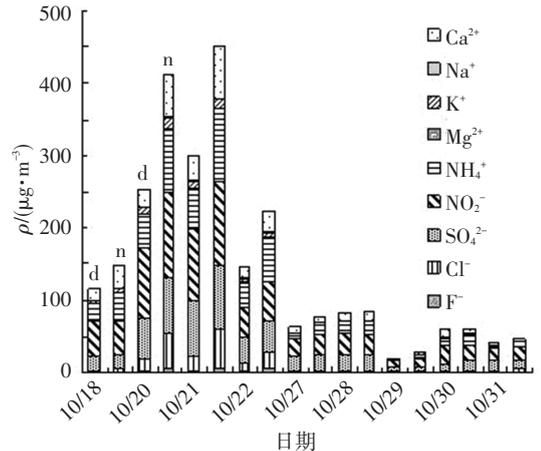
## 2.2 水溶性离子污染变化特征

### 2.2.1 颗粒物中水溶性离子质量浓度变化

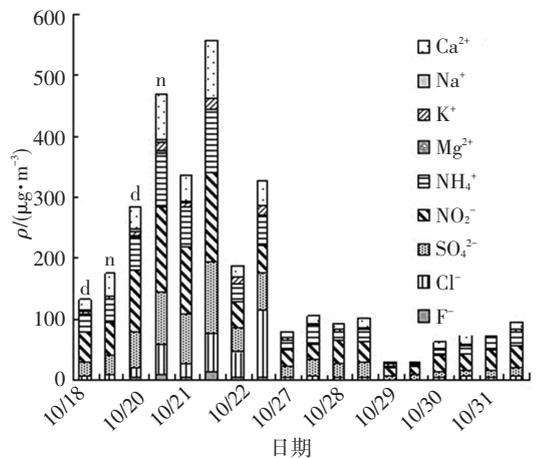
对颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 9 种离子(K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 的检测结果见图 3. 可以看出: 9 种水溶性离子质量浓度在大气 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中有相同的变化趋势. 严重雾霾期 9 种离子总和在 PM<sub>2.5</sub> 中的昼夜平均质量浓度介于 183.68~374.97 μg/m<sup>3</sup>, 大于非雾霾期的昼夜平均质量浓度 24.37~131.83 μg/m<sup>3</sup>, 其比值介于 1.39~7.54(图 3(a)). 与 PM<sub>2.5</sub> 的结果类似, 严重雾霾期 PM<sub>10</sub> 中 9 种离子总和昼夜平均

质量浓度介于 257.81~446.31 μg/m<sup>3</sup>, 大于非雾霾的平均质量浓度 29.69~152.81 μg/m<sup>3</sup>, 其比值介于 1.69~15.03(图 3(b)).

9 种离子在 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中均表现为夜间质量浓度大于日间质量浓度, 在严重雾霾期夜间与昼间比值 PM<sub>2.5</sub> 中为 1.38~1.74, PM<sub>10</sub> 中为 1.17~1.79. 严重雾霾发生前后, 9 种离子在 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中夜间与昼间比值范围分别为 1.26~2.48 和 1.16~1.45.



(a) PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子



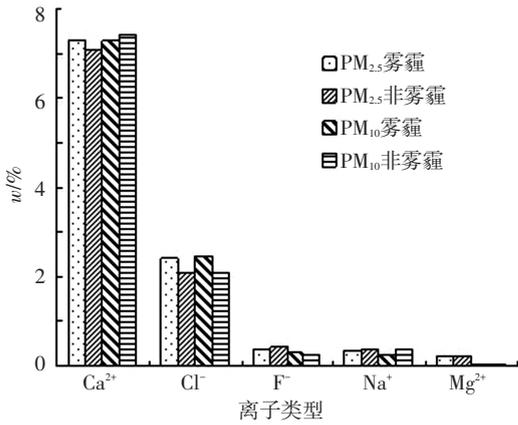
(b) PM<sub>10</sub> 中水溶性离子

图 3 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中水溶性离子质量浓度变化

### 2.2.2 雾霾期与非雾霾期水溶性离子变化

将 20~22 日作为严重雾霾期, 18 日、27~31 日作为非雾霾期, 由图 1 和图 3 可分别计算出 5 种离子在 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中的质量分数, 结果如图 4 所示. 可以看出, 雾霾期和非雾霾期, 颗粒物中 9 种水溶性离子分布有明显的不同. 雾霾期和非雾霾期 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 离子质量分数无明显变化, 5 种离子大部分来自土壤、尘埃、建筑尘和海水飞沫等污染源, 说明这些离子对应的污染源来源较稳定.

颗粒物中各离子质量分数和各离子间比值关系可在一定程度上反应城市大气颗粒物污染特征, 表 2、3 分别为 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中水溶性离子比值特征.

图4 PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>中5种水溶性离子质量分数变化表2 2013年与2009年PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子特征

项目	雾霾期 (2013年)	非雾霾期 (2013年)	10月 (2009年)	11月 (2009年)
$w(\text{NO}_3^-/\text{PM}_{2.5})$	11.03	17.68	8.88	6.78
$w(\text{NH}_4^+/\text{PM}_{2.5})$	7.39	7.04	12.20	5.35
$w(\text{SO}_4^{2-}/\text{PM}_{2.5})$	8.70	7.80	13.30	13.57
$w(\text{K}^+/\text{PM}_{2.5})$	1.24	0.99	0.17	1.53
$w(\text{Ca}^{2+}/\text{PM}_{2.5})$	7.28	7.08	3.03	4.50
$w(\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})$	1.39	1.48	0.67	0.50
$w(\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+})$	1.65	2.40	4.38	3.02
$w(\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+})$	2.30	2.56	2.93	1.51
$w(\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+)$	0.96	1.47	1.09	2.54
$w(\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+)$	1.34	2.18	0.73	1.27

表3 2013年和2009年PM<sub>10</sub>中水溶性离子特征

项目	雾霾期 (2013年)	非雾霾期 (2013年)	10月 (2009年)	11月 (2009年)
$w(\text{NO}_3^-/\text{PM}_{10})$	11.62	18.17	4.80	8.00
$w(\text{NH}_4^+/\text{PM}_{10})$	8.63	8.33	11.03	7.40
$w(\text{SO}_4^{2-}/\text{PM}_{10})$	8.30	7.06	11.03	12.57
$w(\text{K}^+/\text{PM}_{10})$	1.14	1.01	0.20	1.38
$w(\text{Ca}^{2+}/\text{PM}_{10})$	7.30	7.40	4.42	1.68
$w(\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})$	1.33	1.73	0.44	0.64
$w(\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+})$	1.44	1.49	2.49	7.48
$w(\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+})$	1.91	2.57	1.09	4.76
$w(\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+)$	1.12	0.98	1.00	1.70
$w(\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+)$	1.49	1.71	0.44	1.27

由表2,3可知,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>质量分数在雾霾期和非雾霾期很高且变化较大.已有研究表明,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>大部分由二次反应产生<sup>[15]</sup>,直接排放相对较少,3种离子质量分数变化表明该城市大气环境二次污染严重.NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>3种离子在PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>中有相似的变化趋势.NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>为大气颗粒物PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>中主要水溶性离子,其中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子质量分数最大.有研究认为NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要由机动车尾气排放产生NO<sub>x</sub>转化而来<sup>[16]</sup>,而该过程对温度、湿度等气象因素和氧化性、O<sub>3</sub>等条件极为敏感,这些因素决定了大气中气态硝酸和颗粒物中硝酸盐(主要为硝酸铵)的分配.严重雾霾期城市道路车流量明显减少,例如,10月22日在研究城市雾虹

桥和地段街交口,平日早高峰车流量超过4000台/h,而22日此路段减少2成<sup>[17]</sup>.Matsumoto等<sup>[18]</sup>研究表明,当大气污染严重,硝酸盐前体气态物HNO<sub>3</sub>和NH<sub>3</sub>质量浓度较高时,气相均相转化反应占主导地位.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子主要来自燃煤排放及SO<sub>2</sub>转化<sup>[19]</sup>,在冬季与煤燃烧有直接关系<sup>[20]</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在严重雾霾期质量分数较高.该城市10月20日进入采暖首日,以燃煤为主<sup>[21]</sup>,其所在省份每年用于冬季供暖增加的燃煤量为6500万t<sup>[22]</sup>.供暖期可吸入颗粒物PM<sub>10</sub>质量浓度比非供暖期平均升高65%,成为该省大气首要污染物.10月20~22日城市空气相对湿度大,高达98%,大气层结稳定,严重雾霾发生与煤燃烧和气象因素有关.Seinfeld等<sup>[23]</sup>认为水溶性离子在颗粒物中构成SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O无机气溶胶体系,体系中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>共同竞争NH<sub>3</sub>,因此,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的减少会导致SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的增加,本文的结果与该结论吻合.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>由燃料高温燃烧排放的废气经二次转化、机动车尾气排放和有机质腐化、动植物活动等产生.NH<sub>3</sub>是大气中唯一的碱性气体,也是城市大气二次污染的重要标志.工业污染排放的氨仅为自然源强的1/10<sup>[15]</sup>,故认为雾霾期间NH<sub>4</sub><sup>+</sup>离子的变化主要来自自然源和大气中发生的物理凝结和化学反应.环境空气中气态物经一定光化学反应和间接光化学反应<sup>[24]</sup>,与NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的产生和消除有关.表2表明,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>离子雾霾期在PM<sub>2.5</sub>中质量分数高于非雾霾期.该城市环境监测站的数据显示,雾霾发生时(20日)和发生后(30日)O<sub>3</sub>(8h)质量浓度分别为61和32μg/m<sup>3</sup>,呈递减趋势,且上文分析表明NO<sub>3</sub><sup>-</sup>在雾霾天减少,加之NH<sub>4</sub><sup>+</sup>前体物减少,导致NH<sub>3</sub>转化为NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的量减小.

前已述及,颗粒物中K<sup>+</sup>主要来源于生物质燃烧,雾霾期和非雾霾期K<sup>+</sup>占PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>中质量分数变化不大(表2,3),其值均在0.99%~1.24%和1.01%~1.14%,已有研究表明<sup>[25]</sup>,K<sup>+</sup>以细粒子模态存在,为生物质燃烧的示踪物,表明生物质燃烧是引起颗粒物中K<sup>+</sup>质量浓度升高的原因,并非引起本次雾霾发生的主要原因,气象因素(温/湿度、气压、大气层结稳定等)、燃料燃烧与雾霾发生关系更大.

为了初步了解雾霾期和非雾霾期大气颗粒物污染过程,对雾霾期和非雾霾期大气PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>中二次污染物与一次污染物相关关系做进一步分析,以探究雾霾期与非雾霾期该城市大气

## 二次污染特征及变化趋势.

由表 2 和表 3 可知,各离子比值在雾霾期和非雾霾期有变化.  $w(\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})$  用来比较固定源与移动源对颗粒物质量浓度的贡献大小<sup>[26]</sup>,非雾霾期大气 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中该值高于雾霾期,说明雾霾期固定源对颗粒物影响更大;Ca<sup>2+</sup> 的污染来源比较稳定,一般作为建筑尘源的标识物, $w(\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+})$  和  $w(\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+})$  在 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中均表现为非雾霾期大于雾霾期,说明 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 所代表的燃煤污染和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 所代表的机动车尾气对颗粒物污染的贡献在非雾霾期表现更明显,也进一步说明雾霾发生期城市气象因素对大气环境污染有重要影响;对比雾霾期和非雾霾期  $w(\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+)$  和  $w(\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+)$ ,PM<sub>2.5</sub> 中该值表现为非雾霾期高于雾霾期. 前已述及,NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 主要来源于自然源,也可说明气象要素是影响城市雾霾期大气 PM<sub>2.5</sub> 的重要因素;在 PM<sub>10</sub> 中  $w(\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+)$  表现为非雾霾期大于雾霾期,而  $w(\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+)$  则表现为雾霾期大于非雾霾期,但两时期该值相差不大,说明雾霾期燃煤等对大气 PM<sub>10</sub> 污染有重要影响.

### 2.2.3 雾霾和非雾霾期各离子在 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中质量分数

比较 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中同一离子质量浓度,由图 3 可计算得出表 4 结果.可以看出,Mg<sup>2+</sup> 在严重雾霾期与非雾霾期主要集中在粗颗粒物中,尤其是非雾霾期 Mg<sup>2+</sup> 在 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中质量分数较低,仅为 0.18;Ca<sup>2+</sup> 在雾霾期和非雾霾期比值小于 0.5,认为 Ca<sup>2+</sup> 为土壤和建筑尘的标识物,存在于粗粒子中;NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、K<sup>+</sup> 离子在雾霾期和非雾霾期均集中在细颗粒物中;NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子在雾霾期 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中质量分数为 0.99,说明 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在雾霾期更多集中在细颗粒物中;Na<sup>+</sup>、F<sup>-</sup> 在雾霾期集中在细颗粒物中,非雾霾期在粗颗粒和细颗粒各占约 50%.

表 4 雾霾和非雾霾期各离子在 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中质量分数

离子	雾霾期	非雾霾期
F <sup>-</sup>	0.65	0.53
Cl <sup>-</sup>	0.22	0.28
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.89	0.82
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.85	0.89
K <sup>+</sup>	0.79	0.79
Ca <sup>2+</sup>	0.44	0.47
Na <sup>+</sup>	0.72	0.47
Mg <sup>2+</sup>	0.42	0.18
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.99	0.72

### 2.3 与往年水溶性离子对比分析

将 2009 年 10~11 月<sup>[27]</sup> 同一采样点 9 种离子在

PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中质量分数做进一步分析(参见表 2,3).

对比同一监测点 2009 年 10~11 月(2009 年农历闰 5 月)颗粒物中各离子数据<sup>[27]</sup> 和本次样品在雾霾期和非雾霾期数据,发现 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量分数均很高,为主要水溶性离子; $w(\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})$  在 2009 年 10 月和 11 月 PM<sub>2.5</sub> 中分别为 0.67 和 0.50,而在 2013 年 10 月,雾霾期 PM<sub>2.5</sub> 中为 1.39,非雾霾期为 1.48.该值在 PM<sub>10</sub> 中也有类似结果.这说明相较 2009 年,2013 年移动源对大气颗粒物污染贡献更大,这也与该市自 2007 年以来市区机动车保有量<sup>[28]</sup> 显著增加事实相符.

2009 年 10 月和 11 月  $w(\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+})$  和  $w(\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+})$  整体上高于 2013 年 10 月雾霾期和非雾霾期数值,这表明近年来城市化进程的加快,城市建筑行业产生的建筑扬尘加剧了大气颗粒物污染.

2009 年  $w(\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+)$  和  $w(\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+)$  呈现 11 月高于 10 月,因 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子来源复杂,且工业污染源排放较少,故认为 2009 年和 2013 年该值无明显变化.

2009 年 10 月 K<sup>+</sup> 离子质量分数较少,PM<sub>2.5</sub> 中为 0.17%,PM<sub>10</sub> 中为 0.2%,而 2009 年 11 月与 2013 年 10 月雾霾期和非雾霾期相近,考虑到 2009 年农历闰月使整个节气滞后,且 K<sup>+</sup> 离子质量浓度与生物质燃烧有关,可进一步得出,2013 年 10 月发生严重雾霾与该城市周边秸秆等生物质焚烧关系不大,与气象因素关系密切.

## 3 结 论

1) 大气 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 均表现为雾霾期质量浓度高于非雾霾期质量浓度,PM<sub>2.5</sub> 在雾霾期与非雾霾期质量浓度比值介于 1.14~15.41,而 PM<sub>10</sub> 中其比值介于 1.24~12.75.大气 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 均表现为夜间质量浓度大于日间质量浓度,PM<sub>2.5</sub> 在雾霾期和非雾霾期的夜间与昼间比值分别为 1.68 和 1.52,而其 PM<sub>10</sub> 比值分别为 1.62 和 1.26.这与污染物扩散及气象因素有密切关系.

2) 大气 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 9 种水溶性离子在严重雾霾期的质量浓度大于非雾霾期,PM<sub>2.5</sub> 中其比值介于 1.39~7.54,PM<sub>10</sub> 中介于 1.69~15.03. PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 均表现出夜间质量浓度大于日间质量浓度,严重雾霾期夜间与昼间其比值在 PM<sub>2.5</sub> 中为 1.38~1.74,在 PM<sub>10</sub> 中为 1.17~1.79;非雾霾期在 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中夜间与昼间比值范围分别为 1.26~2.48 和 1.16~1.45.

3)  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  在颗粒物中的质量分数表现为雾霾期高于非雾霾期,  $\text{NO}_3^-$  的质量分数表现为非雾霾期高于雾霾期, 而  $\text{K}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  在雾霾期和非雾霾期质量分数变化不大. 对比两个时期各离子比值情况, 认为雾霾期固定源对颗粒物污染的贡献比移动源更大, 这进一步说明雾霾发生期, 该城市气象因素对大气颗粒物污染影响较大.

4) 对比 2009 与 2013 年水溶性离子变化,  $\text{NO}_3^-$  增幅较大 (2013 与 2009 年质量浓度比值在 1.76 ~ 2.83), 而  $\text{SO}_4^{2-}$  相对减少. 对比两年  $w(\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-})$ , 说明移动源对颗粒物贡献明显增大.  $w(\text{SO}_4^{2-} / \text{Ca}^{2+})$  和  $w(\text{NO}_3^- / \text{Ca}^{2+})$  在 2013 年比值偏高, 说明城市建筑扬尘对颗粒物贡献在增加.  $\text{K}^+$  的质量分数在 2009 年 11 月和 2013 年 10 月变化不大, 这也说明 2013 年 10 月该城市发生严重雾霾与城市周边秸秆等生物质焚烧关系不大, 而与气象因素关系密切.

## 参考文献

[1] 白志鹏, 蔡斌彬, 董海燕, 等. 灰霾的健康效应[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(3): 198-201.

[2] FAVEZ O, CACHIER H, SCIARE J, et al. Seasonality of major aerosol species and their transformations in Cairo megacity [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42: 1503-1516.

[3] 于阳春, 董灿, 王新峰, 等. 济南市秋季大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(4): 561-567.

[4] 魏玉香, 杨卫芬, 银燕, 等. 霾天气南京市大气  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子污染特征[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(11): 66-71.

[5] 李丽珍, 沈振兴, 杜娜, 等. 霾和正常天气下西安大气颗粒物中水溶性离子特征[J]. 中国科学院研究生院学报, 2007, 24(5): 674-679.

[6] 李淑贤, 邱洪斌, 王新明. 广州秋季灰霾和正常天气  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子特征[J]. 分子科学学报, 2011, 27(3): 166-169.

[7] 黄丽坤, 王广智, 王琨, 等. 哈尔滨市采暖与非采暖期大气颗粒物污染特性研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(1): 146-150.

[8] 黄丽坤, 王琨, 王广智, 等. 哈尔滨市  $\text{PM}_{10}$  季节性污染来源分析[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2010, 27(1): 121-125.

[9] 黄丽坤. 哈尔滨市大气颗粒物碳成分时间变化特性研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2011, 28(6): 841-844.

[10] 郑红, 郑凯, 张桂华, 等. 哈尔滨冬季大气污染及逆温对污染物扩散影响[J]. 自然灾害学报, 2005, 14(4): 39-43.

[11] 环发[2013]92号. 大气颗粒物来源解析技术指南(试行)[S]. 北京: 环境保护部, 2013.

[12] 东北网. 气象专家: 哈市供暖并非雾霾形成主因

[EB/OL]. (2013-10-21) [2014-02-15]. <http://heilongjiang.dbw.cn/system/2013/10/21/055160780.shtml>.

[13] 东北网. 三因素叠加造成哈市雾霾天气 [EB/OL]. (2013-10-21) [2014-02-15]. <http://heilongjiang.dbw.cn/system/2013/10/21/055161757.shtml>.

[14] CACHIER H, LIOUSSE C, BUAT-MENARD P, et al. Particulate content of savanna fire emissions [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1995, 22(1/2): 123-148.

[15] 贺克斌, 杨复沫, 段凤魁, 等. 大气颗粒物与区域复合污染 [M]. 北京: 科学出版社, 2011: 234-235.

[16] PASTUSZKA J S, WAWROŚ A, TALIK E, et al. Optical and chemical characteristics of the atmospheric aerosol in four towns in Southern Poland [J]. The Science of the Total Environment, 2003, 309: 237-251.

[17] 马田园. 白天能见度不足 5 米 早高峰车流量减 2 成 [N]. 新晚报, 2013-10-2(A08).

[18] MATSUMOTO K, TANAKA H. Formation and dissociation of atmospheric particulate nitrate and chloride: an approach based on phase equilibrium [J]. Atmospheric Environment, 1996, 4: 639-648.

[19] KARTHIKEYAN S. Determination of water-soluble inorganic and organic species in atmospheric fine particulate matter [J]. Microchemical Journal, 2006, 82(1): 49-55.

[20] KARAR K, GUPTA A K. Seasonal variations and chemical characterization of ambient  $\text{PM}_{10}$  at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata (Calcutta), India [J]. Atmospheric Research, 2006, 81: 36-53.

[21] 张强, 张锐. 燃煤和机动车尾气排放是哈尔滨市大气环境污染主因 [EB/OL]. (2013-12-14) [2014-02-15]. <http://heilongjiang.dbw.cn/system/2013/12/14/055332027.shtml>.

[22] 许正. 黑龙江省燃煤污染已成大气污染主因 [EB/OL]. (2013-11-07) [2014-02-15]. [http://www.hlj.xinhuanet.com/news/2013-11/07/c\\_132865697.htm](http://www.hlj.xinhuanet.com/news/2013-11/07/c_132865697.htm).

[23] SEINFELD J H, PANDIS S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change [M]. New York: John Wiley & Sons, 1996: 379-383.

[24] 胡敏, 何凌燕, 黄晓峰, 等. 北京大气细粒子和超细离子理化特征、来源及形成机制 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 64-65.

[25] DUAN Fengkui, LIU Xiande, YU Tong, et al. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentration in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2004(38): 1275-1282.

[26] 朱坦, 冯银厂. 大气颗粒物来源解析原理、技术及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2012: 71-73.

[27] 黄丽坤. 典型寒地城市大气颗粒物污染特征与源解析研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

[28] 哈尔滨统计局. 2007-2013 年统计年鉴 [EB/OL]. [www.stats-hlheb.gov.cn](http://www.stats-hlheb.gov.cn). (编辑 刘 彤)