

杨琳,李胜,陈权文,等. 山东半岛北部临海冬季PM_{2.5}酸度和组成的关系[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(10):176-183. Yang Lin, Li Sheng, Chen Quanwen, et al. PM_{2.5} in northern coastal area of Shandong peninsula: correlation between its acidity and chemical composition in winter[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(10):176-183.

山东半岛北部临海冬季PM_{2.5}酸度和组成的关系

杨琳¹, 李胜¹, 陈权文¹, 李睿¹, 曲琳^{1*}, 田崇国²

(1. 国家海洋局烟台海洋环境监测中心站, 山东 烟台 264006; 2. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003)

摘要: 为了解冬季京津冀下风向PM_{2.5}的酸度变化特征, 2014年1月3日-2月11日, 在山东半岛北部临海的国家海洋局纪姆岛海洋环境监测站, 按12 h频次采集了白天和夜晚的PM_{2.5}样品。采样期间, PM_{2.5}日均浓度为(77.1±58.7) μg/m³, 硫酸根(SO₄²⁻)、硝酸根(NO₃⁻)、氯离子(Cl⁻)、铵离子(NH₄⁺)、钙离子(Ca²⁺)、钾离子(K⁺)、钠离子(Na⁺)、镁离子(Mg²⁺)的总浓度占PM_{2.5}浓度的(37.3±16.3)%, 其中SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺所占的比例最高。PM_{2.5}及其离子成分浓度的昼夜变化不显著, 但按聚类气团轨迹分类具有显著性的变化。离子平衡法和ISORROPIA II模拟得出PM_{2.5}总酸度和原位酸度均值分别为(309±544) nmol/m³和(193±292) nmol/m³。PM_{2.5}的酸度变化的昼夜变化也不显著, 但聚类气团分类差异比较明显。M-K检验表明, 第II类气团显著降低PM_{2.5}的总酸度。线性回归分析表明, PM_{2.5}原位酸度是影响总酸度的主要因素, 水含量不是限制PM_{2.5}酸度的主要因素。

关键词: 细颗粒物; 水溶性离子; 冬季; 山东半岛; 纪姆岛

中图分类号: X153 文献标志码: A doi: 10.19672/j.cnki.1003-6504.2018.10.025 文章编号: 1003-6504(2018)10-0176-08

PM_{2.5} in Northern Coastal Area of Shandong Peninsula: Correlation between Its Acidity and Chemical Composition in Winter

YANG Lin¹, LI Sheng¹, CHEN Quanwen¹, LI Rui¹, QU Lin^{1*}, TIAN Chongguo²

(1. Yantai Oceanic Environmental Monitoring Central Station of State Oceanic Administration, Yantai 264006, China;
2. Key Lab of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, CAS and Shandong Provincial Key Lab of Coastal Environmental Process, Yantai 264003, China)

Abstract: To investigate the acidity variation characteristics of fine particulate matter (PM_{2.5}) in the areas down-wind of Jing-Jin-Ji region in winter, the Qimu Island Environmental Monitoring Station, situated in Shandong peninsula, conducted a PM_{2.5} sampling project for the period from 3 January-11 February, 2014 according to the sample collection schedule: one sampling every 12 hours. The analytic results of the samples showed that the average mass concentrations of PM_{2.5} during the sampling period were (77.1±58.7) μg/m³; the total content of water soluble ions including SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺ and Mg²⁺ accounted for (37.3±16.3)% of PM_{2.5} mass, among others, the share of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ were the most, and no obvious variation of the contents of PM_{2.5} and the ions was noted day and night, but the variation was comparatively remarkable according to the trajectory classification of clustered air mass. On the basis of the assessment by the ion balance method and modeling of ISORROPIA II, total acidity and in-situ acidity were (309±544) nmol/m³ and (193±292) nmol/m³, respectively, and no notable variation of total acidity of PM_{2.5} was observed for the day and night but the change was significant according to classified clustered air mass. The M-K test indicated that acidity decreased when the 2nd class clustered air mass occurred, and the linear regression analysis suggested that it was the in-situ acidity that notably influenced the total acidity and the water content in PM_{2.5} was unlikely the main factor that restricted acidity of PM_{2.5}.

Key words: PM_{2.5}; water soluble ions; winter; Shandong peninsula; Jimu Island

《环境科学与技术》编辑部: (网址) <http://fjks.chinajournal.net.cn> (电话) 027-87643502 (电子信箱) hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期: 2018-02-05; 修回 2018-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(41471413); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA11020402); 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室开放基金(2016KFJ01)

作者简介: 杨琳(1985-), 女, 工程师, 硕士, 从事海洋环境评价工作, (电子信箱) y1828919@163.com; *通讯作者, (电子信箱) qulin@bhfj.gov.cn。

大气颗粒物,尤其是空气动力学直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的细颗粒物(PM_{2.5})能够散射或吸收太阳辐射和改变云凝结过程,从而影响全球气候变化、降低大气能见度、危害生态环境质量和人类健康,因此越来越受到人们的关注^[1]。硫酸根(SO₄²⁻)和硝酸根(NO₃⁻)是PM_{2.5}的主要水溶性组分,当空气中的碱性成分(如氨气)不足以中和大气中所有的硫酸和硝酸时,可以使PM_{2.5}呈现酸性。酸性气溶胶不仅可以促进二次颗粒物的形成^[2,3],进而通过大气沉降对地表生态系统产生影响^[4];还可以对人体呼吸系统造成较大危害^[5]。因此,大气细颗粒物酸度的研究对于了解大气污染特征及形成机制具有重要意义^[6]。

改革开放以来,珠江三角洲地区是我国经济快速发展最早的区域,同时也是大气污染问题凸显最早的区域。早在20世纪90年代,珠江三角洲地区大气颗粒物的水溶性成分谱就受到了普遍的关注^[7-9]。随着经济发展和城市化进程的进一步加速,我国大气污染已经由局地的城市污染发展成为频发的区域性污染事件。近年来,以京津冀为中心的华北地区成为我国大气污染的重灾区^[10,11]。华北地区地处东亚季风区,大气传输路径呈现规律性的季节变化。该区域冬季盛行西北风,可以将京津冀地区的PM_{2.5}向其下风向的山东半岛区域传输。本研究通过冬季在山东半岛北部滨海采集大气PM_{2.5}样品,分析颗粒物及其离子组成浓度的变化特征,进一步分析细颗粒物的酸度特征及其影响因素。

1 材料与方法

1.1 样品采集和分析

采样点位于山东省龙口市的国家海洋局岬岛海洋环境监测站(37.69°N, 120.27°E),如图1所示。岬岛地处龙口市的西北方向,距龙口市中心和开发区直线距离约15 km和5 km。该监测站周边地势开阔,无气流阻碍。采样点西侧约3 km是龙口港,东侧约5 km有热电厂和化工厂,北侧紧临渤海。

2014年1月3日-2月11日共40 d,利用Tisch Hi-Vol-3000大流量采样器采集大气PM_{2.5}样品,采样流量为1.13 m³/min。每天24 h连续采样,每12 h采集一个PM_{2.5}样品。采样时间为8:00-20:00和20:00-8:00,分别代表白天和夜间。因人为因素或电力故障,1月5日白天、1月30日夜晩和2月10日整天未采集样品。采样期间,共采集有效样品76个。PM_{2.5}采样材料分别为254 mm×203 mm的矩形石英纤维滤膜。采样滤膜均为美国Pall公司生产。采样前,将石英滤膜置于450 °C马弗炉中灼烧6 h以去除有机成分,在温度为

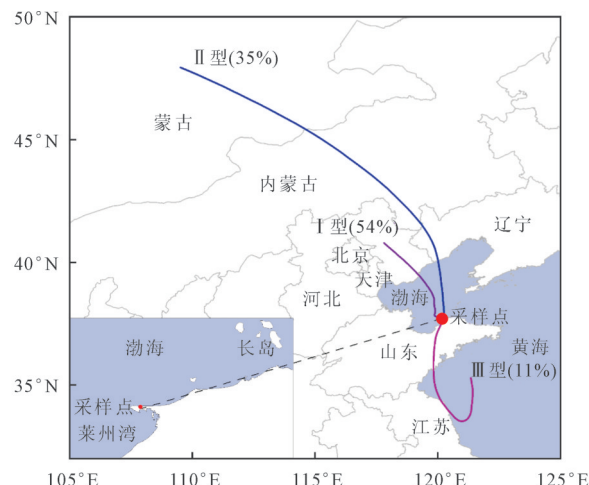


图1 采样点位置及采样期间距地面500 m的48 h后向轨迹聚类图
Fig.1 The location of the sampling site and cluster maps of 48 h air masses backward trajectories at 500 m above ground level during the sampling period

25 °C和相对湿度为39%的恒温恒湿箱内平衡24 h后,利用精度为10 μg的METTLER TOLEDO AB265-S型微量天平称重。采样结束后,在相同恒温恒湿条件下平衡24 h后再次称重。通过采样前后滤膜的质量差和大气采样体积计算PM_{2.5}的质量浓度。

将直径为47 mm的采样滤膜样品用干净的镊子撕碎,置于干静的50 mL离心管中,加入10 mL超纯水(电阻率为18.2 MΩ·cm),封盖后超声抽提20 min,抽提液经孔径为0.45 μm的针筒过滤器过滤后进行离子色谱分析,对硫酸根离子(SO₄²⁻)、硝酸根离子(NO₃⁻)、氯离子(Cl⁻)3种阴离子和铵离子(NH₄⁺)、钙离子(Ca²⁺)、钾离子(K⁺)、钠离子(Na⁺)、镁离子(Mg²⁺)5种阳离子进行定量测定。本研究使用的离子色谱仪为Thermo Scientific ICS3000离子色谱仪,阴离子分析柱为Thermo Scientific AS23,淋洗液为4.5 mmol/L的碳酸钠溶液,抑制器为Thermo Scientific AERS500 4 mm;阳离子柱为Thermo Scientific CS12A,淋洗液为20 mmol/L的甲烷磺酸溶液,抑制器为Thermo Scientific CERS500 4 mm。

在样品分析过程中进行严格的质量控制。每张滤膜在采样前后均称量至少3次,空白滤膜和样品滤膜3次称量之间的误差分别小于0.10 mg和0.20 mg为有效值。3次称量结果的平均值作为滤膜的质量以计算颗粒物质量浓度。离子色谱分析中所测离子组分的仪器检测限均 $< 10 \text{ ng/mL}$ 。每10个样品进行一个重复测样,结果表明测量的相对标准偏差在5%以内。

1.2 PM_{2.5}酸度评估方法

本研究中不考虑弱酸和有机酸对PM_{2.5}酸度的贡献,采用离子平衡法和热力学平衡法分别评估PM_{2.5}的酸度和原位酸度^[1]。离子平衡法的总酸度可以表示

为^[12]:

$$\text{Ht}^+ = 2 \times \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - 2 \times \text{Mg}^{2+} - 2 \times \text{Ca}^{2+} \quad (1)$$

式(1)中的离子均是以摩尔浓度为计量单位。基于式(1),可以计算PM_{2.5}酸度的中和度,如式(2)所示^[12]。

$$\text{Ft} = \text{H}^+ / (\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2 \times \text{Mg}^{2+} + 2 \times \text{Ca}^{2+}) = 1 - (\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2 \times \text{Mg}^{2+} + 2 \times \text{Ca}^{2+}) / (2 \times \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-) \quad (2)$$

当Ft=0时,说明PM_{2.5}中的阳离子完全被中和;而当Ft=1时,说明PM_{2.5}中的阳离子完全未被中和,其中的SO₄²⁻和NO₃⁻将会以H₂SO₄和HNO₃的强酸形式存在。

PM_{2.5}的原位酸度利用ISORROPIA II模型进行评估。该模型可以用来模拟K⁺-Ca²⁺-Mg²⁺-NH₄⁺-Na⁺-SO₄²⁻-NO₃⁻-Cl⁻-H₂O气溶胶体系在稳态(stable)和亚稳态(metastable)情况下的热力学平衡^[13]。稳态是指气溶胶中的盐在水相中达到饱和后即析出,而亚稳态是指盐始终处于水相,而不考虑其饱和后的析出。该模型具有“forward problem”和“reverse problem”2种模式,可以用来模拟平衡状态下气溶胶中各种无机离子和气相中酸性气体的浓度。“forward problem”模式是以NH₃、HNO₃、HCl、H₂SO₄、K、Ca、Na、Mg各组分在气溶胶相和气相中的总浓度,以及大气绝对温度和相对湿度为输入参数进行模拟计算;而“reverse problem”模式则是以上述各组分在气溶胶相中的浓度,以及气温和相对湿度为输入参数进行模拟计算。本文采用“reverse problem”模式模拟稳态下气溶胶系统的热力学平衡和原位酸度(表示为HA⁺)。利用ISORROPIA II模型计算出PM_{2.5}中HA⁺和水含量之后,利用式(3)计算原位pH值^[14,15]。

$$\text{pH} = -\log(1000 \times \gamma \times \text{HA}^+ / V_{\text{aq}}) \quad (3)$$

式(3)中,γ是HA⁺原位酸度(mol/m³)的活度系数,本研究定义为1^[15,16];V_{aq}是PM_{2.5}颗粒水相的体积,cm³/m³。

1.3 主要气象要素分析

该区域地处东亚季风区,冬季盛行大陆性季风。为表征采样期间区域性大气流场特征,本研究利用美国国家大气海洋和大气管理署(NOAA)开发的Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT, <http://www.arl.noaa.gov/hysplit.php>) 轨迹模式V4.9版本进行气团后向轨迹模拟。模拟气团高度为地表以上500 m,采样期间按0:00、6:00、12:00和18:00这4个时次逐时计算48 h的气团后向轨迹。为分析后退气团的轨迹类型,本研究利用HYSPLIT模

型自带的聚类分析功能模块对后向轨迹进行了聚类分析,即根据气团移动速度和方向对轨迹进行分类。根据聚类得到的3个不同类型的气团轨迹组,评估PM_{2.5}的酸度特征。同时,利用该监测站的气象站记录采样期间的气温、气压、温度、风速和风向等局地气象特征。

1.4 PM_{2.5}酸度对气团类型响应趋势分析

利用Mann-Kendall非参数秩次相关检验法(简称M-K检验方法)评估PM_{2.5}酸度对不同类型气团的响应变化趋势。M-K检验方法是提取序列变化趋势的有效工具^[17,18]。因为采用秩次相关检验,该方法具有不需要样本符合某种已和分布,不受少数异常值的干扰,检测范围宽,人为主观性少和定量化程度高等优点。

M-K检验方法的基础是数据时间序列平稳为前提。因此,在应用M-K法之前,需要对序列数据进行平稳性检验,必要时需进行预处理。一阶滞后自相关法是对时间序列进行检验和预处理的有效手段^[18]。本研究采用一阶滞后自相关法对PM_{2.5}酸度数据进行检验和预处理。具体为:首先计算一阶滞后自相关系数,如果相关系数在95%置信水平上无显著性,则利用原始时间序列进行M-K检验计算,反之则在清除一阶滞后自相关后,再对处理后的时间序列进行M-K检验计算^[18]。

M-K检验方法可以描述为:设时间序列为x₁、x₂、x₃、⋯、x_n;m_i表示第i个样本x_i大于x_j(1≤j<i)的累计数,定义其统计量为:

$$d_k = \sum_{i=1}^k m_i \quad (2 \leq k \leq n) \quad (4)$$

d_k的平均值(E(d_k))和方差(Var(d_k))可以分别表示为:

$$E(d_k) = k(k-1)/4 \quad (2 \leq k \leq n) \quad (5)$$

$$\text{Var}(d_k) = k(k-1)(2k+5)/72 \quad (2 \leq k \leq n) \quad (6)$$

将d_k标准化,则有:

$$U(d_k) = [d_k - E(d_k)] / \sqrt{\text{Var}(d_k)} \quad (7)$$

U(d_k)符合标准正态分布,是按时间序列x₁、x₂、x₃、⋯、x_n计算出的统计量序列,在此记为UF统计量。给定显著性水平α,如果|U(d_k)| > U_α,则说明该序列在α水平上有显著性的变化。按时间序列的逆序x_n、⋯、x₃、x₂、x₁,重复上述计算过程,则可以计算另一个统计量,在此记为UB统计量。以向前的时间为横轴,以UF和UB统计量为纵轴组成2条曲线,通过置信度检验原序列的变化趋势。当UF或UB的统计量超过给定的显著性水平时,则表明原序列上升或下降趋势显著。如果UF和UB两条曲线出现交点,且交点在给

定的显著性水平范围内,则交点对应的时间节点则是显著性变化的起点。本研究选取 $\alpha=0.05$, 对应的 U_{α} 为 ± 1.96 , 以检验在 95% 置信水平上 PM_{2.5} 酸度对不同类型气团的响应。本研究中 M-K 检验方法是利用 Lahey/ Fujitsu Fortran 95 V5.7 进行编程计算。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}及其离子成分浓度特征

表 1 为采样期间 PM_{2.5} 及其离子成分的浓度水平。可见, 砮姆岛大气中 PM_{2.5} 的日平均浓度为 $(77.1 \pm 58.7) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 变化范围为 $12.7 \sim 303.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 相比, 日均浓度超出了国家一级标准 ($35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的 2.2 倍, 最大超标率为 8.7 倍, 采样期间超标天数为 82%; 与国家二级标准 ($75 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 相比, 采样期间的日均浓度水平与其标准数值相当, 最大超标率为 4.1 倍, 采样期间超标天数为 38%。采样期间, PM_{2.5} 中的 8 种离子之和的日平均浓度为 $(33.3 \pm 37.9) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 变化范围在 $5.8 \sim 186.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间。8 个离子浓度之和占 PM_{2.5} 浓度的 $(37.3 \pm 16.3)\%$, 变化范围在 $16.5\% \sim 69.3\%$ 之间。8 个离子中, SO₄²⁻ 所占比例最高, 均值为 40.2%, 变化范围在 $23.9\% \sim 63.7\%$ 之间; 其次为 NO₃⁻, 所占比例均值为 29.8%, 变化范围为 $8.3\% \sim 48.2\%$ 之间; 再次为 NH₄⁺, 所占比例均值为 12.4%, 变化范围在 $5.3\% \sim 23.0\%$ 之间。其它 5 种离子浓度之和占总离子浓度的 17.6%, 变化范围为 $5.1\% \sim 39.2\%$ 之间。可见, SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 这 3 种离子占总离子浓度的大部分, 与北京、上海和广州的研究相似^[12,14,19]。

表 1 PM_{2.5}及其离子浓度和气象要素的均值和标准差

Table 1 The mean and standard deviation of concentrations for PM_{2.5} and water-soluble ions, and meteorological parameters during the sampling period

	平均	白天	夜晚
SO ₄ ²⁻	14.2±18.0	14.0±18.8	14.4±17.6
NO ₃ ⁻	11.9±16.4	10.1±14.0	13.7±18.7
Cl ⁻	2.03±1.75	1.92±1.83	2.14±1.70
NH ₄ ⁺	3.11±2.14	3.03±2.14	3.20±2.19
K ⁺	0.96±0.84	0.99±0.91	0.94±0.80
Na ⁺	0.43±0.25	0.42±0.27	0.44±0.24
Ca ²⁺	0.38±0.22	0.38±0.20	0.38±0.24
Mg ²⁺	0.03±0.03	0.03±0.03	0.03±0.03
PM _{2.5}	77.1±58.7	72.0±61.1	82.2±57.4
离子占比	37.3±16.3	37.3±15.6	37.3±17.3
本地风速	5.72±2.86	5.67±2.69	5.78±3.08
本地气温	0.34±2.57	0.94±2.67	-0.25±2.40
本地湿度	0.59±0.14	0.57±0.15	0.61±0.13

注: 离子和 PM_{2.5} 浓度的单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 离子占比表示 8 种离子总浓度占 PM_{2.5} 浓度的比例, 单位为%; 风速的单位为 m/s; 本地气温的单位为 $^{\circ}\text{C}$; 本地湿度为相对湿度, 无量纲。

白天 12 h 的 PM_{2.5} 浓度和 8 种离子浓度之和(分别

为 $(72.0 \pm 61.1) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(30.8 \pm 36.5) \mu\text{g}/\text{m}^3$) 低于夜晚的 12 h 相应浓度(分别为 $(82.2 \pm 57.4) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(35.2 \pm 40.2) \mu\text{g}/\text{m}^3$)。但均值检验显示 PM_{2.5} 浓度和 8 种离子浓度之和在白天和夜晚没有显著性的差异, 表明采样期间白天和夜晚的污染贡献相对稳定。由表 1 可见, 采样期间白天和夜晚的风速、气温和湿度等局地气象条件也相对比较稳定。图 2 描述了采样期间观测平台气象站 12 h 平均的风向和风速, 反映了采样点局地大气流场特征。白天和夜间的北向风比例分别占 53% 和 40%。白天北向风和南向风的平均风速分别为 7.13 m/s 和 4.14 m/s, 夜间北向风和南向风的平均风速分别为 8.73 m/s 和 4.03 m/s。可见, 北向风时风速明显大于南向风时的风速, 但由于白天和夜间的北向风和南向风的比例相当, 采集的 PM_{2.5} 及其内部离子成分不能表现出来源的差异。

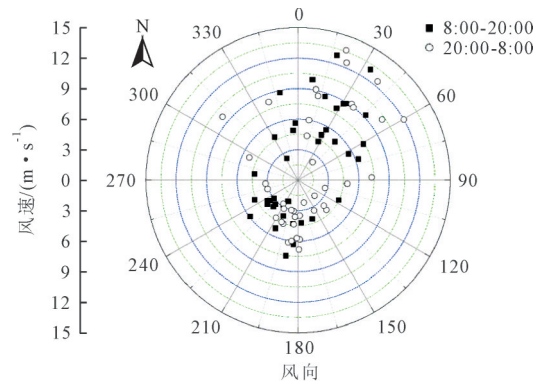


图 2 采样期间监测点 12 h 平均风向风速图
Fig. 2 12 h average wind speed and wind direction at the sampling site during the sampling period

图 1 描述了 2014 年 1 月 3 日-2 月 11 日期间, 3 类 48 h 气团的后退轨迹聚类图, 反映了采样期间区域性大气流场特征。可见, I 型气团轨迹所占比例最大, 达到 54%; II 型气团轨迹所占比例次之(35%); 最小的是 III 型, 为 11%。总体上, I 型和 II 型的气团轨迹较为相似, 直接源自于采样点的西北方向, 反映了华北地区的冬季大陆性季风特征。II 型气团后退轨迹向西北延伸的范围明显大于 I 型, 说明 II 型气团轨迹的平均风速明显大于 I 型, 有利于大气污染物的扩散和传输。III 型气团后退轨迹表现为经由采样点南部的山东半岛区域。I 型和 III 型气团轨迹的运移距离相近, 说明这两类气团的平均风速相近。将 PM_{2.5} 及其内部的离子按如图 1 所示的 3 个类型风向进行分类统计, 结果见表 2。可见, 第 II 种类型风场所携带的 PM_{2.5} 及其内部的大部分离子成分浓度显著地低于第 I 种和第 III 种类型风场所携带的相应成分的浓度 ($p < 0.05$), 而第 I 种和第 III 种类型风场所携带的相应成分的浓度水平基本没有显著性差异 ($p > 0.05$)。对于这 3 种类型风场, 离子浓度均无显著性差异的仅表

表2 3种聚类风型的PM_{2.5}及其离子浓度和气象要素的统计结果Table 2 Statistics of clustered concentration PM_{2.5}, water-soluble ions, and meteorological parameters during the sampling period

	均值±标准差			均值检验的显著性水平		
	I型风(n=42)	II型风(n=25)	III型风(n=9)	I和II型	I和III型	II和III型
SO ₄ ²⁻	19.4±21.8	4.55±4.06	16.4±8.74	0.00	0.69	0.00
NO ₃ ⁻	17.6±19.6	2.75±4.25	10.6±6.09	0.00	0.30	0.00
Cl ⁻	2.37±2.11	1.22±0.65	2.94±1.35	0.01	0.45	0.00
NH ₄ ⁺	3.97±2.29	1.53±0.98	3.52±0.96	0.00	0.57	0.00
K ⁺	1.11±0.74	0.35±0.36	2.01±0.93	0.00	0.00	0.00
Na ⁺	0.38±0.24	0.55±0.26	0.31±0.06	0.01	0.41	0.01
Ca ²⁺	0.37±0.22	0.37±0.18	0.44±0.29	1.00	0.46	0.46
Mg ²⁺	0.03±0.03	0.03±0.02	0.02±0.01	0.66	0.41	0.13
PM _{2.5}	93.0±66.1	41.6±26.7	106±42.3	0.00	0.59	0.00
离子占比	43.3±16.8	27.9±13.2	35.5±8.60	0.00	0.18	0.12
本地风速	4.79±2.25	7.60±3.35	4.86±1.21	0.00	0.93	0.00
本地气温	0.68±2.23	-1.39±2.12	3.64±1.57	0.00	0.91	0.01
本地湿度	62.9±14.8	51.5±9.78	63.6±16.0	0.00	0.00	0.00

注:离子和PM_{2.5}浓度的单位为μg/m³;离子占比表示8种离子总浓度占PM_{2.5}浓度的比例,单位为%;风速的单位为m/s;本地气温的单位为℃;本地湿度为相对湿度,无量纲。

现在Ca²⁺和Mg²⁺这2个主要来源于地壳的物质^[20]。就I型和III型风场而言,仅有III型风场携带的K⁺浓度显著高于I型风场携带的K⁺浓度,这与山东有更加密集的生物质燃烧排放相吻合^[18,21]。第II种类型风场所携带的离子中,仅有Na⁺浓度高于第I种和第III种类型风场所携带的Na⁺浓度,这与第II种类型风场对应着相对较高的平均风速有关。高风速可以制造更多的海洋碎末,并将其夹卷至大气中,明显增加大气中Na⁺的含量^[22]。

2.2 PM_{2.5}的酸度分析

大气细颗粒物呈现酸性的主要原因是颗粒物中的硫酸和硝酸等酸性物质未被氨等碱性物质完全中和,且有游离态的氢离子存在。大气颗粒物中阴离子和阳离子当量浓度各自总和的比值经常用来评估离子平衡和颗粒物的酸度^[20]。阳离子总浓度和阴离子总浓度比值的均值为(0.73±0.31),范围在0.20~1.32之间,线性回归的斜率为0.19,相关系数为0.93。比值均值<1,同时斜率也<1,说明H⁺在PM_{2.5}中应当占有相对较大的比例,同时也说明采样期间岫岛附近大气PM_{2.5}的酸性较强。表3列出了表征采样期间PM_{2.5}酸度的指标统计量。可见,利用离子平衡法计算得出的

PM_{2.5}总酸度均值为(309±544) nmol/m³,与利用离子平衡法评估的北京PM_{2.5}酸度相当((260±400) nmol/m³^[12]和(390±545) nmol/m³^[19]),但明显高于上海((220±225) nmol/m³^[19])、广州((70±58) nmol/m³^[19])、兰州((65±44) nmol/m³^[19])、泰山山顶((65±75) nmol/m³^[14])和黄河三角洲自然保护区((125±197) nmol/m³^[23])的PM_{2.5}总酸度。PM_{2.5}酸度的中和度为(0.30±0.27),说明平均而言有30%的酸性离子未被中和。利用ISORROPIA II模型计算得出的原位H⁺浓度为(193±292) nmol/m³。因模型计算的部分H⁺是以HSO₄⁻的形式存在,不呈现酸性^[24]。因此,模型计算的原位酸度比利用离子平衡法计算的总酸度低^[12,14,19]。采样期间,岫岛PM_{2.5}的原位酸度与利用AIM II模型计算的北京PM_{2.5}原位酸度相当((228±344) nmol/m³),但明显高于上海((96±136) nmol/m³^[19])、广州((25±29) nmol/m³^[19])、兰州((7±6) nmol/m³^[19])、泰山山顶((25.3±32.2) nmol/m³^[14])和黄河三角洲自然保护区((25.6±68.3) nmol/m³^[23])的PM_{2.5}原位酸度。然而,岫岛PM_{2.5}的原位pH值明显低于上述城市和背景区域的原位pH值(如北京的原位pH值为(-0.52±0.62)^[19]),说明该临海区域是PM_{2.5}酸度较严重的区域。

表3 表征采样期间PM_{2.5}酸度的指标统计量Table 3 Statistics of strong acidity, neutralization degree, in-situ aerosol and aerosol acidity in PM_{2.5} during the sampling period

	总酸度/(nmol·m ⁻³)	中和度(无量纲)	原位酸度/(nmol·m ⁻³)	原位pH(无量纲)
平均	309±544	0.30±0.27	193±292	-1.09±1.37
白天	277±529	0.27±0.28	165±295	-0.75±1.85
夜晚	342±570	0.33±0.27	221±295	-1.38±0.71
I型风	444±659	0.39±0.26	275±350	-1.12±1.65
II型风	39.7±98.0	0.09±0.16	37.4±86.3	-0.96±0.95
III型风	305±295	0.40±0.28	219±233	-1.19±0.75

按白天和夜晚对PM_{2.5}酸度指标进行统计。离子平衡法的总酸度、酸度中和度和ISORROPIA II模拟

法的原位酸度和原位pH值均表现为夜晚的酸度强于白天,但均值检验的结果与上述成分的统计分析结果

一致,表明上述 2 种方法得出的白天和夜晚 PM_{2.5}酸度指标的均值在统计上没有显著性差异。夜晚的 PM_{2.5}酸度指标稍高于白天的相应指标,可能与夜晚大气边界层相对较低,不利用大气污染物扩散;以及气温较低,供暖燃烧将排放更多的污染物所致^[18,25]。这个差异在统计上没有显著性,则可能与前面所述的白天和夜晚的风场没有显著性差别有关。

按上述 3 种气团轨迹类型进行统计(表 3)可见,离子平衡法的总酸度分别为(444±659)、(39.7±98.0)和(305±295) nmol/m³,酸度中和度依次为(0.39±0.26)、(0.09±0.16)和(0.40±0.28);ISORROPIA II 模拟法的原位酸度分别为(275±350)、(37.4±86.3)和(219±233) nmol/m³;原位 pH 值分别为(-1.12±1.65)、(-0.96±0.95)和(-1.19±0.75)。可见,这 4 种表征 PM_{2.5}酸度的指标均表明酸度强度依次为第 I 种类型>第 III 种类型>第 II 类型气团。均值检验表明第 II 类型气团轨迹对应的总酸度、酸度中和度和原位酸度这 3 个指标的均值在统计上显著地低于第 I 种类型和第 III 种类型气团轨迹所对应的相应指标,而原位 pH 值却没有显著性的差异,这与 ISORROPIA II 模拟的样品中的水含量有关(见式(3))。第 I 种类型和第 III 种类型气团轨迹对应的总酸度、酸度中和度、原位酸度和原位 pH 值的均值在统计上没有显著性差异,与上述的成分统计结果相似。

因上述几个表征酸度的指标总体上具有一定的相似性,因此仅对 PM_{2.5}总酸度进行 M-K 检验。自相关检验表明总酸度的一阶滞后相关系数为 0.69,显著性水平 $\alpha < 0.05$ 。因此,对原总酸度时间序列去除一阶滞后自相关后,再进行 M-K 检验计算^[16],结果见图 3。为方便对较,也将第 II 类型气团出现的日期在图 3 中示出。可见,总酸度-UF 在前期出现较大幅度的波动,且出现波谷的时间与第 II 类型气团出现十分吻合,进一步说明当采样时出现第 II 类型气团时,PM_{2.5}总酸度将会明显下降。UF 和 UB 的交点出现在 2014 年 1 月 22 日,处于采期时期的中间。结合 UF 曲线呈现下降的趋势,说明从此时开始 PM_{2.5}总酸度开始整体

性减小;从 2 月 8 日,PM_{2.5}总酸度在显著性水平 $\alpha=0.05$ 的情况下变得显著。在 UF 和 UB 交汇时期前后,第 II 类型气团出现的次数分别为 12 次和 13 次。利用 UF 和 UB 交汇时间前后连续第 II 类型气团出现的次数分别计算其离差系数。UF 和 UB 交汇前的离差系数为 47%,而交汇后的离差系数为 64%。交汇后的离差系数大于交汇前的离差系数,说明交汇后出现第 II 类型气团的情况更加分散,一定程度上支持了采期后期 PM_{2.5}总酸度的下降。

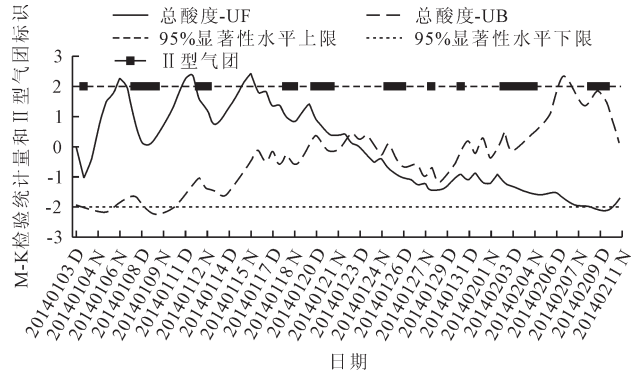


图 3 采样期间 PM_{2.5} 的酸度变化趋势图
Fig.3 Abrupt variations in acidity of PM_{2.5} during the sampling period

采样期间,出现第 II 类型气团时 PM_{2.5}的酸度明显减弱,主要是由于其内部离子成分的浓度显著降低和构成比例发生变化。为了评估第 II 类型气团与另 2 类气团的各离子成分变化,将表 2 中第 II 类型气团对应的各离子成分浓度的均值作为分子,第 I 和第 III 类型气团对应的各离子成分浓度的均值作为分母,见表 4。可见,与第 I 和第 III 类型气团相应的离子相比,第 II 类型气团的阳离子浓度低了约 50%,但阴离子低于约 25%,这使得第 II 类型气团中的阴离子更大比例地被阳离子所中和。表 4 中的 5 个阳离子的比值基本均大于阴离子的比值,特别是 Na⁺和 Mg²⁺离子。在临海地区,Na⁺是海盐的特征性离子^[21],Mg²⁺离子主要来自自然或人为的扬尘^[20]。如图 1 和表 2 所示,第 II 类型气团的风速明显大于其它 2 个类型的气团。可见,大风可以将更多的海盐粒子和土壤扬尘夹卷至空中,更大程度地中和了大气中的酸性气体。

表 4 第 II 类型气团的 8 种离子摩尔浓度与第 I 和第 III 类型气团相应离子浓度的比值
Table 4 The ratios of water-soluble ions of the second cluster air mass to the first and third cluster air mass

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	阳离子	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	阴离子
第 II 类型/第 I 类型	1.44	0.39	0.99	0.33	1.10	0.50	0.24	0.17	0.53	0.24
第 II 类型/第 III 类型	1.74	0.43	0.85	0.17	1.62	0.49	0.28	0.26	0.45	0.29

2.3 PM_{2.5}酸度的影响因素

如前所述,PM_{2.5}的酸度与其内部的成分组成密切相关,尤其是 SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺这 3 个占比例较大的离子。一般认为这 3 种离子的含量主导了 PM_{2.5}的酸

度^[3,6]。在此基础上,原位酸度和 pH 值还受到 PM_{2.5}内部水含量的影响。当 PM_{2.5}内部水含量非常少时,硫酸盐主要是以重硫酸盐(硫酸氢根)形式存在,游离状态的氢离子的量较少;当内部水含量增加,硫酸氢根会

电离而产生氢离子,从而增强 $PM_{2.5}$ 的原位酸度;当内部水含量进一步增加时,则起到稀释 H^+ 浓度,从而减弱 $PM_{2.5}$ 酸度的作用^[6]。图4是离子平衡法计算的 $PM_{2.5}$ 总酸度、ISORROPIA II模型模拟的原位酸度、 HSO_4^- 的浓度以及水的含量。可见,这4个指标的变化趋势十分相似。离子平衡法和ISORROPIA II模型法得出的 H^+ 浓度变化趋势的相似度最高,皮尔逊相关系数达到0.91($p < 0.001$)。因这4个指标具有一定的共变特征,为进一步识别 $PM_{2.5}$ 总酸度与原位酸度、 HSO_4^- 和水含量之间的关系,以离子平衡法得出的 H^+ 浓度为因变量,以其它3个指标为自变量,通过线性回归可以得出:

$$H^+ = 4.19 \times HA^+ + 11.3 \times HSO_4^- - 2.07 \times \text{Water} + 0.17 \quad (8)$$

式(8)中, H^+ 为离子平衡法计算的 H^+ 浓度; HA^+ 、 HSO_4^- 和water分别为ISORROPIA II模型模拟的 H^+ 、 HSO_4^- 和水的浓度。上述各物质的单位均为 $\mu\text{mol}/\text{m}^3$ 。可见, HA^+ 和 HSO_4^- 的系数为正,说明这2个离子浓度的增加促进 $PM_{2.5}$ 酸度的增强。虽然 HSO_4^- 的系数大于 HA^+ 的系数,但由于 HSO_4^- 的浓度明显小于 HA^+ 的浓度,使得 HA^+ 对 H^+ 的贡献大于 HSO_4^- 的贡献。水含量的系数为负,表示随着 $PM_{2.5}$ 中水含量的增加,其酸度在减弱。这说明 $PM_{2.5}$ 中的水不是限制 HSO_4^- 电离的因素,而是起到了稀释 $PM_{2.5}$ 中 H^+ 的作用。

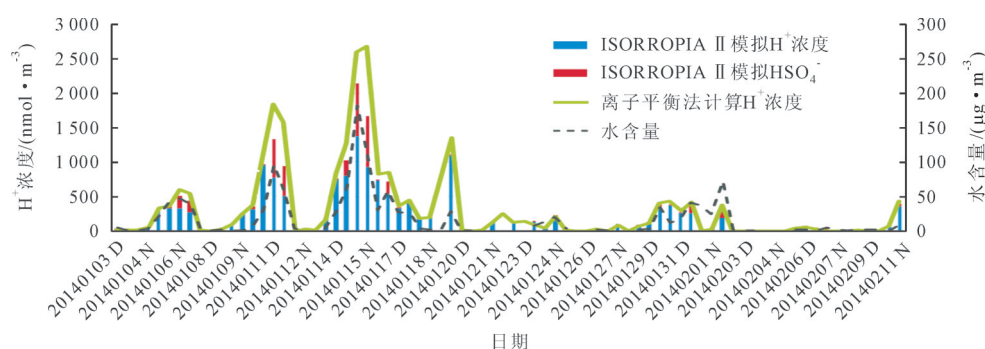


图4 砒姆岛采样期间 $PM_{2.5}$ 酸度和水含量

Fig.4 The acidity and water content of $PM_{2.5}$ during the sampling period at Qimu Island

虽然冬季空气相对湿度较低,但由于该采样点位于海边,为大气提供了相对充足的水分,使得水含量不是限制大气酸度的主要因素。

3 结论

2014年1月3日-2月11日,在山东省龙口市的国家海洋局砒姆岛海洋环境监测站按12 h频次分别采集了白天和夜晚大气 $PM_{2.5}$ 颗粒物样品,分析了 $PM_{2.5}$ 及其内部离子成分浓度。结果表明 $PM_{2.5}$ 的日平均浓度为 $(77.1 \pm 58.7) \mu\text{g}/\text{m}^3$,变化范围在 $12.7 \sim 303.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间。8个离子浓度之和占 $PM_{2.5}$ 浓度的 $(37.3 \pm 16.3)\%$,变化范围在 $16.5\% \sim 69.3\%$ 之间;其中 SO_4^{2-} 所占比例最高,其次为 NO_3^- ,再次为 NH_4^+ 。 $PM_{2.5}$ 及其内部离子成分浓度的昼夜变化在统计上不显著,但按HYSPLIT模型聚类气团轨迹分类具有显著性的变化。利用离子平衡法计算得出的 $PM_{2.5}$ 总酸度均值为 $(309 \pm 544) \text{nmol}/\text{m}^3$,利用ISORROPIA II模型计算得出的原位酸度为 $(193 \pm 292) \text{nmol}/\text{m}^3$,明显高于国内城市和背景区域 $PM_{2.5}$ 的酸性,说明该临海区域是我国 $PM_{2.5}$ 酸度较严重的区域。与成分分析结果相似, $PM_{2.5}$ 的酸度昼夜变化不显著,按聚类气团分类差异比较明显。M-K检验表明,第II类气团高频出现支持 $PM_{2.5}$ 总酸度的下

降。线性回归系数分析表明 $PM_{2.5}$ 原位酸度是影响总酸度的主要因素,水含量不是限制 $PM_{2.5}$ 酸度的主要因素。作为临海区域,砒姆岛大气 $PM_{2.5}$ 中的酸度比较严重,势必会对近海海洋生态环境产生不利的影响,需要给予足够的重视。

[参考文献]

- [1] Hennigan C J, Izumi J, Sullivan A P, et al. A critical evaluation of proxy methods used to estimate the acidity of atmospheric particles[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15(5): 2775-2790.
- [2] Ding X, Wang X M, Zheng M. The influence of temperature and aerosol acidity on biogenic secondary organic aerosol tracers: observations at a rural site in the central Pearl River Delta region, South China[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(6): 1303-1311.
- [3] Weber R J, Guo H, Russell A G, et al. High aerosol acidity despite declining atmospheric sulfate concentrations over the past 15 years[J]. Nature Geoscience, 2016, 9: 282.
- [4] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. Science, 2010, 327(5968): 1008-1010.
- [5] Mao I F, Lin C H, Lin C J, et al. Exposure of acid aerosol for school children in metropolitan Taipei[J]. Atmospheric

- Environment, 2009, 43(35): 5622–5629.
- [6] Liu M, Song Y, Zhou T, et al. Fine particle pH during severe haze episodes in northern China[J]. *Geophysical Research Letters*, 2017, 44(10): 5213–5221.
- [7] 吴兑, 陈位超. 广州气溶胶质量谱与水溶性成分谱的年变化特征[J]. *气象学报*, 1994, 52(4): 499–505.
Wu Dui, Chen Weichao. Intra-annual variation features of mass distribution and water soluble composition distribution of atmospheric aerosols over Guangzhou[J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 1994, 52(4): 499–505.
- [8] 吴兑, 陈位超, 常业谛, 等. 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[J]. *热带气象学报*, 1994, 10(1): 85–96.
Wu Dui, Chen Weichao, Chang Yedi, et al. A primary study of the size-distribution and water soluble composition distribution of atmospheric aerosols over South China[J]. *Journal of Tropical Meteorology*, 1994, 10(1): 85–96.
- [9] 吴兑. 南海北部大气气溶胶水溶性成分谱分布特征[J]. *大气科学*, 1995, 19(5): 615–622.
Wu Dui. The distribution characteristics of water-soluble composition of atmospheric aerosols over north of the South China Sea[J]. *Scientia Atmospherica Sinica*, 1995, 19(5): 615–622.
- [10] Sheehan P, Cheng E, English A, et al., China's response to the air pollution shock[J]. *Nature Climate Change*, 2014, 4(5): 306–309.
- [11] Boynard A, Clerbaux C, Clarisse L, et al. First simultaneous space measurements of atmospheric pollutants in the boundary layer from IASI: a case study in the North China Plain [J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41(2): 645–651.
- [12] Hu G, Zhang Y, Sun J, et al. Variability, formation and acidity of water-soluble ions in PM_{2.5} in Beijing based on the semi-continuous observations[J]. *Atmospheric Research*, 2014, 145/146(0): 1–11.
- [13] Fountoukis C, Nenes A. ISORROPIA II : a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K⁺-Ca²⁺-Mg²⁺-NH₄⁺-Na⁺-SO₄²⁻-NO₃⁻-Cl⁻-H₂O aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7(17): 4639–4659.
- [14] Zhou Y, Xue L, Wang T, et al. Characterization of aerosol acidity at a high mountain site in central eastern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 51(0): 11–20.
- [15] Guo H, Liu J, Froyd K D, et al. Fine particle pH and gas-particulate phase partitioning of inorganic species in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(9): 5703–5719.
- [16] Battaglia M A, Douglas S, Hennigan C J. Effect of the urban heat island on aerosol pH[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(22): 13095–13103.
- [17] Liu Q, Yang Z. Quantitative estimation of the impact of climate change on actual evapotranspiration in the Yellow River Basin, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2010, 395(3/4): 226–234.
- [18] Wang X, Chen Y, Tian C, et al. Impact of agricultural waste burning in the Shandong Peninsula on carbonaceous aerosols in the Bohai Rim, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 481(0): 311–316.
- [19] Pathak R K, Wu W S, Wang T. Summertime PM_{2.5} ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(5): 1711–1722.
- [20] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, et al. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(21): 3771–3784.
- [21] Zong Z, Wang X, Tian C, et al. Source apportionment of PM_{2.5} at a regional background site in North China using PMF linked with radiocarbon analysis: insight into the contribution of biomass burning[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(17): 11249–11265.
- [22] Ni T, Li P, Han B, et al. Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient PM₁₀ in Tianjin, China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2013, 13(6): 1832–1846.
- [23] Yuan Q, Yang L, Dong C, et al. Temporal variations, acidity, and transport patterns of PM_{2.5} ionic components at a background site in the Yellow River Delta, China[J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2014, 7(2): 143–153.
- [24] Gao X, Xue L, Wang X, et al. Aerosol ionic components at Mt. Heng in central southern China: abundances, size distribution, and impacts of long-range transport[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 433(S):498–506.
- [25] Feng J, Guo Z G, Zhang T R, et al. Source and formation of secondary particulate matter in PM_{2.5} in Asian continental outflow[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2012, 117(D3): D03302.