

基于高分辨率 MARGA 数据分析石家庄 PM_{2.5} 成分谱特征

陈 静*, 杨 鹏, 韩军彩, 铃伟妙 (石家庄市气象局, 河北 石家庄 050081)

摘要: 利用 MARGA 离子在线分析仪 ADI 2080 于 2014 年 8 月 21 日~9 月 23 日在石家庄市气象局楼顶开展了 PM_{2.5} 组分连续观测试验, 结合气象、环境监测资料对其进行了相关分析, 结果表明: 8 种气溶胶水溶性离子质量浓度总和与石家庄市 PM_{2.5} 浓度保持高度一致, 二次离子 SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻ 占水溶性离子总和的 88.4%, 是石家庄 PM_{2.5} 的主要组分, SO₄²⁻ 质量浓度在水溶性离子中所占比例最大, 随气温的升高而增加, 随湿度的增大有所下降, NO₃⁻ 则相反, 随湿度的增大所占比例增加明显; 能见度随水溶性离子质量浓度增加呈幂函数快速下降, 二次离子 SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻ 质量浓度与盛行风向和工业区布局、太行山地形有关, 浓度最大的风向为东北风, 最小的为偏西风; SO₄²⁻、NO₃⁻ 的气态前体物 SO₂、NO₂ 气相、液相转化率 SOR、NOR 均随着湿度增大而增大, SOR 与湿度关系更密切, NOR 受辐射影响日变化呈单峰型; Ca²⁺ 做为建筑材料的标识元素, 干燥的晴天及偏西风影响下质量浓度较大, 在该种天气型下需注意控尘。

关键词: MARGA 在线监测; 水溶性离子; PM_{2.5}; 成分谱; 气溶胶; 气象要素; 石家庄市

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2015)09-2594-11

Analysis of PM_{2.5} spectrum characteristics in Shijiazhuang based on high resolution MARGA data. CHEN Jing*, YANG Peng, HAN Jun-cai, QIAN Wei-miao (Shijiazhuang Meteorological Bureau, Shijiazhuang 050081, China). *China Environmental Science*, 2015,35(9): 2594~2604

Abstract: The composition of PM_{2.5} was on-line monitored using MARGA IC Analyzer ADI 2080 on the top of Shijiazhuang meteorology bureau building from August 21 to September 23, 2014 continuously. These on-line data were analyzed conjointly with meteorological data and other routine environmental monitoring data. Sum of concentration of 8 water-soluble ions was in consistent with that contained in PM_{2.5} in Shijiazhuang, of which SO₄²⁻, NH₄⁺ and NO₃⁻ accounted for 88.4%, indicating that they are the major components of PM_{2.5}. The proportion of soluble SO₄²⁻ was the largest. Its abundance raised with the increasing temperature and decreasing humidity. On the contrary, the soluble NO₃⁻ raised with the increasing humidity. The proportion of NH₄⁺ was relatively stable. Visibility declined in terms of power function with the increase of the water-soluble ions above. The concentration of SO₄²⁻, NH₄⁺ and NO₃⁻ were affected by prevailing wind direction, industrial layout and mountain terrain. The largest contribution to the local concentration was northeast wind, while the west contributed the smallest. SOR and NOR of the precursor gas content (SO₂, NO₂) of SO₄²⁻, NO₃⁻ increased along with humidity. SOR was more closely associated with humidity. Daily NOR was in unimodal pattern due to daily radiation variation. The concentration of Ca²⁺, as an indicator of building material, was higher in dry sunny day especially with the influence of west wind, indicating that construction dust should be controlled during that kind of weather.

Key words: MARGA IC analyzer; water-soluble ions; PM_{2.5}; component spectrum; aerosol; meteorological parameters; Shijiazhuang

大气中细颗粒物 PM_{2.5} 粒径小、比表面积大, 易于富集空气中的有毒有害物质, 并可以随着人的呼吸进入体内, 甚至进入人体肺泡或血液循环系统, 直接导致心血管、呼吸系统等疾病, 是大气环境中化学组成最复杂、危害最大的污染物之一。它不仅对人体健康有严重危害, 也是导致大气能见度降低、酸沉降、全球气候变化、光化学烟雾

等重大环境问题的重要因素^[1-2]。大气颗粒物的化学成分根据溶解度不同可分为水溶性和难溶性。水溶性离子包括 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、Cl⁻、

收稿日期: 2015-02-18

基金项目: 石家庄科技计划项目(131550363A, 151550083A); 河北省气象局科研开发面上项目(14ky22)

* 责任作者, 高级工程师, cj640212@163.com

K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、NO₂⁻、PO₄³⁻、C₃H₄O₄ 等,是气溶胶的重要组成部分。硫酸盐、硝酸盐和铵盐是水溶性无机盐的主要组成组分,占水溶性无机盐的 70%以上^[3]。Waston 等^[4]研究得出 PM_{2.5} 中的硫酸盐、硝酸盐、铵盐等组分对城市能见度有显著的影响,SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺等组分与光散射的相关性远大于其他组分。因此,分析气溶胶水溶性离子成分尤其是 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺等二次离子的变化特征,有助于了解大气细颗粒物 PM_{2.5} 的来源以及形成机理。

以往相关研究大多采用膜采样方法,其缺点为采样周期长、时间分辨率低且精度较低,近年来很多国家和地区已经利用 PM_{2.5} 在线分析仪器开展水溶性离子的监测^[5]。通过连续在线监测数据可以研究气溶胶的化学转化,并通过灰霾事件与非灰霾事件中颗粒物比较得出典型灰霾事件的发生,进而研究其污染物来源。吴兑等^[6-7]利用 MARGA 离子在线分析仪研究珠三角气溶胶的物理化学特征,同时通过水溶性离子成分谱探讨了细粒子污染对珠三角地区能见度下降的影响,廖碧婷等^[8]分析了华南地区不同时段不同地区水溶性离子成分的浓度变化及其粒径分布特征,何俊杰^[9]对广州雾霾期间气溶胶水溶性离子的日变化特征及形成机制进行了分析。刘辉^[10]、余学春^[11]等研究了北京及周边 PM_{2.5} 水溶性物种污染特征及源解析。

石家庄位于太行山东麓,受产业结构、能源结构和地理气候特征的影响,大气污染较重,在京津冀污染较重的城市排名中位居前列。环境问题已成为制约石家庄可持续发展的主要因素。为掌握石家庄市 PM_{2.5} 污染物的组分及特征,2014 年 8 月 21 日~9 月 23 日利用 MARGA 离子在线分析仪 ADI 2080 在石家庄市气象局楼顶进行连续观测采样,与石家庄市大气环境监测数据、同步气象监测数据对其进行了统计分析,按照不同天气型探索性研究大气污染物成分谱特征、各组分浓度(比重)随时间变化规律以及与气象要素(气温、相对湿度、能见度、风、降水等)之间的相关关系等,利用天气学、大气化学等原理对研究结果进行分析说明。

1 数据资料与方法

1.1 采样地点与观测设备

观测试验采样地点位于石家庄市气象局楼顶(114.42°E,38.03°N),距地面约 10m,采样点北侧临近主干道中山西路,距离 20m 为在建地铁工程,周边为军营、居民生活区和学校,无明显污染源。

观测设备为荷兰能源研究所(ECN)Metrohm 和 Applikon 共同研制的 MARGA ADI 2080 在线监测仪器,采样粒径为细颗粒物 PM_{2.5}。该设备通过 EC 认证,为一台在线全自动半连续测量气体组分及气溶胶组分监测系统,能够连续测量气溶胶中的水溶性离子成分(NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)和痕量气体(NH₃、HNO₂、HNO₃、HCl、SO₂)。该仪器由采样系统、分析系统和一个整合控制系统组成。MARGA 的采样系统有两大组成部分:捕获可溶性气体的旋转式液膜气蚀器和捕获气溶胶的蒸汽喷射气溶胶收集器。可连续获得每小时气体和气溶胶浓度的平均结果^[12]。

1.2 数据有效性代表性分析

在统计分析过程中对 MARGA ADI 2080 在线监测仪器连续观测数据进行质量控制,剔除异常值后采集总样本数为 702 个,在数据分析中所用环境监测资料选取距离采样点最近(约 2km)的石家庄市环境监测国控点(职工医院站点)监测资料进行对比分析。为了检验采样数据的区域代表性,本文将其数据与职工医院环境监测点和石家庄市 7 个国控点 PM_{2.5} 浓度逐小时平均数据进行了对比分析,发现 MARGA 监测的气溶胶可溶性离子浓度变化趋势与职工医院以及全市平均 PM_{2.5} 浓度变化趋势保持一致同样,对比分析了 MARGA 离子在线分析仪监测 SO₂ 与环境监测站 SO₂ 数据,两者具有明显的相关性 $y=0.864x+8.330, R^2=0.624$,两种监测仪器在 SO₂ 气体监测方面基本保持一致,表明该试验点 MARGA 监测数据具有一定的区域代表性。

参照公式(1)和(2)计算阴阳离子平衡^[12]。得出阴阳离子相关度很高, $y=0.914x-0.125, R^2=0.983$,说明采样数据的有效性和可靠性,所分析

的离子能够代表 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要水溶性离子组分. 斜率小于 1,表明阳离子单位质量浓度略高于阴离子,水溶性离子总体呈弱碱性,这与石家庄多年来观测酸沉降不明显相一致.

$$\text{CE} = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12} + \frac{\text{Ca}^{2+}}{20} \quad (1)$$

$$\text{AE} = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{Cl}^-}{35.5} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 观测期间天气背景及污染特征

观测期间为夏、秋交替季节,夏季风开始减弱,气温总体呈下降趋势,但日平均气温除部分受降

雨影响<20℃外,其他时段都在 20℃以上,按气候季节划分仍具有夏季的气候特征,热力对流和湍流作用仍比较强,大气污染相对较轻.依据环境空气质量指数(AQI)的技术规定^[13],观测期间空气质量优良天数为 55%,其中空气质量优 4d,良 14d,轻度污染 12d,中度污染 3d,首要污染物 $\text{PM}_{2.5}$ 为 22d, O_3 5d, PM_{10} 3d.日平均能见度<10km 天数 19d,排除降水对能见度的影响,按照相对湿度<95%,能见度≤5km 且持续 6h 以上判别为 1 个霾日,观测期间出现霾 13d;湿度较大,日均相对湿度 70%以上的天数占到 56%;日降雨量≥0.5mm 降雨日数为 8d(图 1).可以看出,降雨的净化作用比较明显,特别是连续降雨使空气质量优良.

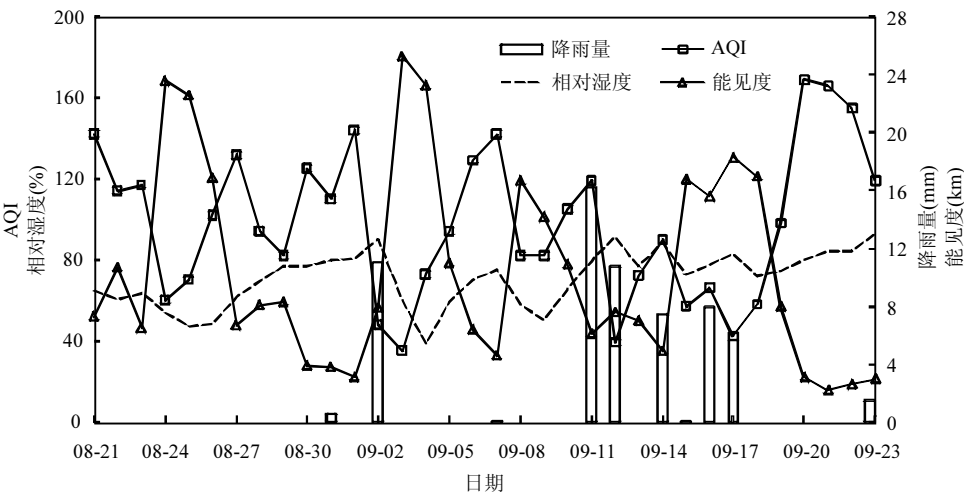


图 1 试验采样期间 AQI 及降雨、能见度、相对湿度
Fig.1 AQI, rainfall, visibility and relative humidity during the experiment

2.2 水溶性离子污染特征

2.2.1 水溶性离子成分谱特征 由表 1 可以看出,各种离子平均质量浓度由大到小依次为 $\text{SO}_4^{2-}>\text{NO}_3^->\text{NH}_4^+>\text{Cl}^->\text{Ca}^{2+}>\text{K}^+>\text{Mg}^{2+}>\text{Na}^+$,3 种阴离子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 占 95%, Cl^- 仅有 5%;阳离子中 NH_4^+ 占 84%,其次是 Ca^{2+} 和 K^+ ,分别为 7%和 6%. SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 在气溶胶可溶性离子成分中占离子总和的 88.4%,3 种离子质量浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 相关系数 R 为 0.859.由图 2 可见,拟合线与斜率为 1 的线基本重合,说明 $\text{PM}_{2.5}$ 主要组分来自于 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 盐,

这与石家庄市 2013~2014 年利用采样分析法开展的源解析报告 $\text{PM}_{2.5}$ 主要组分特征结果总体一致^[14].其他水溶性离子浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 大都呈正相关,但唯有 Ca^{2+} 相关性差,呈弱负相关,说明 Ca^{2+} 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献与其它水溶性离子存在差异.

Ca^{2+} 的来源主要有沙尘、土壤尘、建筑尘,可作为建筑材料的标识元素, Na^+ 、 Mg^{2+} 除可能来自海盐外,还来自于土壤尘和燃煤飞灰, K^+ 主要来源于生物质的燃烧,少量来自于土壤尘^[15-19].在阳离子中 Ca^{2+} 、 K^+ 成分仅次于 NH_4^+ ,二者占离

子总和的 5%,石家庄建筑工地较多,观测点地处城郊结合部,附近为在建地铁工程,建筑尘、土壤尘和路面扬尘以及城郊生物质燃烧对 PM_{2.5} 具有一定的贡献.Cl 是海盐氯化钠的主要成分,除来自海盐,受海盐气溶胶的远距离输送外,燃煤、废

物垃圾等焚烧、工业生产(如氯碱厂等)均是其产生的来源^[9].研究认为海盐中 Cl⁻/Na⁺ 的比值为 1.81^[20],观测期间 Cl⁻/Na⁺ 的比值为 5.2,远大于海盐的比值,说明海盐对 Cl⁻ 的贡献小,工业生产及燃烧可能是 Cl⁻ 的主要来源.

表 1 水溶性离子成分谱特征及与 PM_{2.5} 质量浓度的相关性

项目	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	3 种离子*
平均浓度(μg/m ³)	26.3	18.95	2.51	18.04	0.49	1.2	0.15	1.61	63.3
所占比例(%)	38.0	27.4	3.6	26.1	0.7	1.7	0.2	2.3	88.4
与 PM _{2.5} 相关系数	0.838	0.742	0.362	0.838	0.607	0.591	0.218	-0.043	0.859

注:3种离子*为SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺

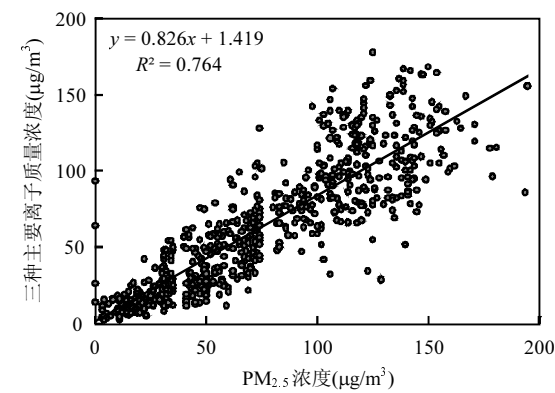


图 2 NH₄⁺、NO₃⁻和 SO₄²⁻ 3 种离子质量浓度与 PM_{2.5} 质量浓度的相关性

Fig.2 Correlation of NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ with PM_{2.5}

由表 2 可以看出,水溶性二次离子 SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺3 种离子间存在明显的相关性,相关系数均在 0.8 以上,其中 SO₄²⁻和 NO₃⁻相关系数为 0.80,二者与阳离子 NH₄⁺相关系数均达到 0.94,具有显著线性相关,反映了这 3 种离子产生的机制及在大气中的演化、沉积具有一定的相似性^[21].除 Ca²⁺外,SO₄²⁻、NO₃⁻与其它水溶性阳离子均呈正相关,与 Na⁺、K⁺相关性相当,Na⁺、K⁺二者间具有较高的相关性,相关系数 0.76,表明 Na⁺、K⁺来自相同的源,燃烧可能为其共同的源;Ca²⁺与 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻均无明显相关,表明 Ca²⁺以其它酸碱结合方式存在,Ca²⁺仅与 K⁺、Mg²⁺通过相关性检验,表明三者具有部分相同的源.

表 2 水溶性离子间相关系数矩阵

Table 2 Correlation coefficient matrix of water-soluble ions								
离子	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1.00	0.58	0.39	0.57	0.33	0.34	0.31	0.10*
NO ₃ ⁻		1.00	0.80	0.94	0.53	0.54	0.32	-0.08*
SO ₄ ²⁻			1.00	0.94	0.62	0.56	0.14*	-0.18*
NH ₄ ⁺				1.00	0.58	0.55	0.24	-0.13*
Na ⁺					1.00	0.76	0.19*	0.14*
K ⁺						1.00	0.30	0.45
Mg ²⁺							1.00	0.28
Ca ²⁺								1.00

注:*为未通过α=0.05检验,其它为通过α=0.01检验

2.2.2 不同天气型下水溶性离子成分特征 在污染源因子相对稳定的条件下,气象条件则成为影响细颗粒物浓度的主要因子.气态、液态转化及化学反应受气温、湿度、辐射等气象因素的影响,不同天气背景下空气质量状况存在明显差异.选择日均能见度≥10km,空气干燥的晴天(RH<60%)和日均能见度<10km,相对湿度较小(60%<RH<65%)、空气质量为轻度污染及相对湿度较大(RH>75%)、空气质量为中度污染的霾天 3 种典型天气,对水溶性离子的成分进行讨论,表 3 为不同天气型气象要素和空气质量状况.

由图 3 可以看出,从晴天到湿度小的霾天,气温均较高,日平均气温>26℃,水溶性二次离子 SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻所占比例大小顺序一致,均为 SO₄²⁻>NH₄⁺>NO₃⁻,其中辐射强、O₃ 为首要污染物

的晴天 SO_4^{2-} 所占比例最大,表明气相化学反应是 SO_4^{2-} 离子形成的主要方式,由于 NO_3^- 不稳定,在气温高的气象条件下容易挥发成气体 HNO_3 ,导致 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 所占比例差异较大;随着湿度增大,气温的下降, NO_3^- 所占比重明显增加, SO_4^{2-} 比重下降,硫酸盐、硝酸盐所占比例差距减小,二次离子所占比例顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+$,表明在气温下降、湿度增大的霾天更有利于 NO_3^- 的存在,另外,气温的下降也抑制了 SO_4^{2-} 的形成. NH_4^+ 在不同天气型下所占比例变化较小,随

着湿度增大呈微弱增加态势;其他水溶性离子所占比例从晴天到霾日除 Cl^- 外均随湿度的增大而下降,其中 Ca^{2+} 在阳离子中下降幅度最大,晴天 Ca^{2+} 所占比重最大,晴天干燥易引起路面及建筑扬尘,湿度增大对扬尘污染起到一定抑制作用,说明在晴朗干燥的天气应注意控制建筑扬尘污染; Cl^- 从晴天到霾日随湿度呈现波动变化,湿度增大 Cl^- 比重有所增加, Cl^- 的来源复杂,不利于污染物扩散的气象条件以及来自海洋的水汽输送,均可能增加 Cl^- 的成份.

表 3 典型天气型气象要素和空气质量状况
Table 3 Meteorological parameters and air quality under typical weather conditions

天气型	个例日期	平均气温 ($^{\circ}\text{C}$)	平均风速 (m/s)	平均相对湿度(RH)(%)	能见度 (km)	AQI	首要 污染物	空气质 量等级	空气质 量状况
晴 RH<60%	08-24	27.5	1.4	53.6	23.6	60	O_3	II	良
	08-25	26.8	1.3	47.1	22.6	74	O_3	II	良
	08-26	27.4	1.3	48.3	16.9	103	O_3	III	轻度污染
霾 60%<RH<65%	08-21	27.7	1	64.4	7.3	142	$\text{PM}_{2.5}$	III	轻度污染
	08-23	28.1	0.8	63.3	6.5	117	$\text{PM}_{2.5}$	III	轻度污染
	08-27	26.4	1.1	61.4	6.7	130	$\text{PM}_{2.5}$	III	轻度污染
霾 RH>75%	09-20	21.6	0.9	79.9	3.1	168	$\text{PM}_{2.5}$	IV	中度污染
	09-21	21.9	0.7	84.1	2.2	166	$\text{PM}_{2.5}$	IV	中度污染
	09-22	22.3	0.9	84.3	2.6	155	$\text{PM}_{2.5}$	IV	中度污染

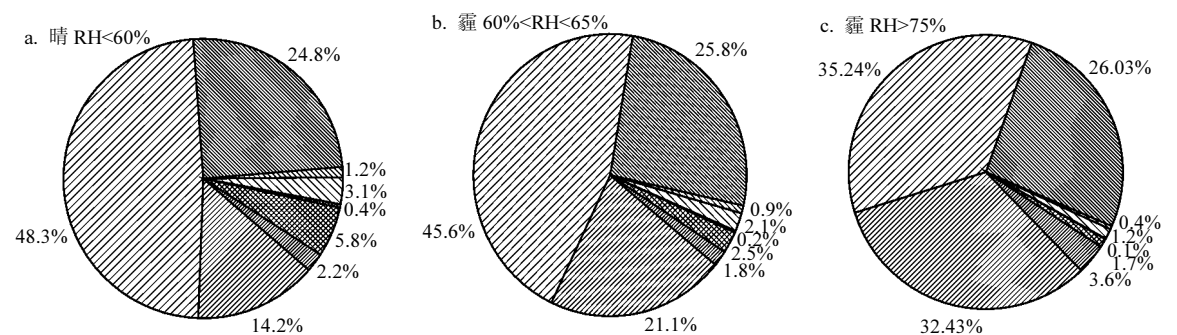


图 3 不同天气型下水溶性离子浓度组成特征
Fig.3 Water-soluble ions characteristics under different weather types

2.2.3 水溶性离子日变化特征 由图 4 可以看出,水溶性离子浓度可以清晰的反映污染的状况,8月25日、9月2~4日、16~17日空气质量为优良,二次离子浓度全天均处于较低状态,无明显峰谷值,而在霾日8月21~23日、26~28

日、8月30~9月1日、9月6~7日、9月10~11日的轻度污染,9月20~21日的中度污染则表现一定的日变化特征. SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 3种离子质量浓度随着污染的加重而增加, SO_4^{2-} 在轻到中度污染日峰值出现在15:00左右,与最高

气温出现时间及 O₃ 峰值相近,说明光化学氧化气相反应是其形成的主要方式;NO₃⁻ 峰值则出现在早高峰,次高值出现在中午 13:00 前后,峰值与交通早高峰时段相吻合,次峰值出现在正午前后,之后开始出现下降,比最高气温出现时间稍有提前,这可能与 NO₃⁻ 不稳定有关,在气温较高时容易分解成气体.中度污染日 SO₄²⁻ 仅清晨到早高峰之前偏低,NO₃⁻ 在 16:00~18:00 为谷值,其它时段 SO₄²⁻、NO₃⁻ 质量浓度均较高,表明

中度污染日气象条件有利于 SO₄²⁻、NO₃⁻ 离子的形成而不利于其沉降、扩散.NH₄⁺ 的日变化与 NO₃⁻ 相似.Ca²⁺ 的日变化具有明显的时段性,均呈现凌晨到早高峰时段浓度高,这与石家庄限定渣土运输时间在 0:00~5:00 及早高峰车流量大密切相关.干燥的晴天渣土运输建筑尘和路面扬尘导致后半夜 Ca²⁺ 的浓度增大,而早高峰引起的交通尘对 Ca²⁺ 的增加也产生一定的贡献.

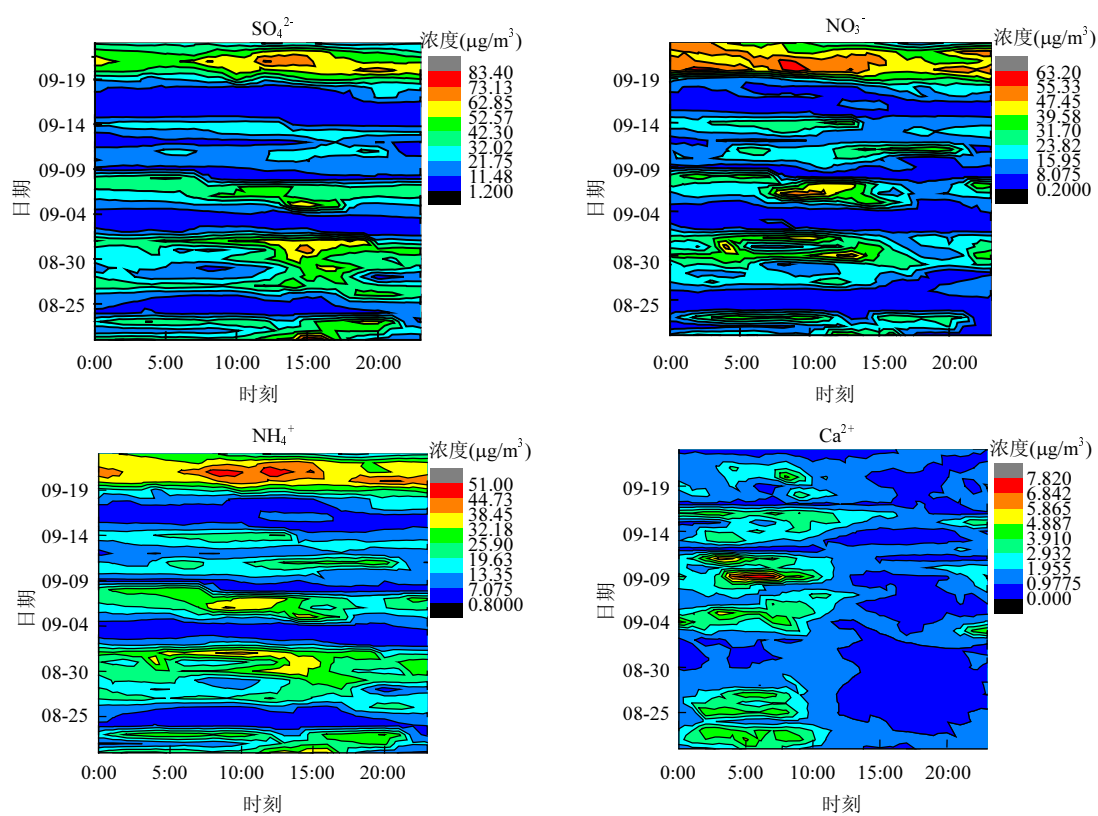


图 4 四种主要水溶性离子浓度在采样期间的时序序列分布

Fig.4 Time series of four main water-soluble ions concentration during the sampling period

2.3 水溶性离子与气象要素相关性

2.3.1 与能见度的相关性 研究表明,水溶性物种在一定的湿度条件下能够增强颗粒物的吸水性,从而影响颗粒物的光学特性及化学组成,形成云的凝结核而间接影响能见度及气候^[16].前面分析了 8 种水溶性离子浓度与 PM_{2.5} 的关系,本文用 8 种水溶性离子质量浓度总和与能见度进行相关性拟合(图 5),可以看出,随着水溶性离子浓度的增加能见

度呈幂函数规律迅速递减,相关系数 $R^2=0.714$,显著相关,二次离子占水溶性离子质量浓度的 80%以上,表明二次离子是影响能见度的主要因素.

2.3.2 与风向风速的相关性 风是影响污染物扩散的主要因子.风速增大,污染物浓度下降,日平均风速与日均 PM_{2.5} 浓度呈显著负相关,相关系数为 $R=-0.357$,通过 $\alpha=0.05$ 检验,但由于观测期间总体风速较小,逐小时风速与水溶性离子的

负相关性不显著.由图 6 可见,观测期间石家庄主导风向为东南风,其次为西风和北风,这与石家庄观测站该季常年主导风向一致.从各风向水溶性离子浓度分析, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 质量浓度最大的风向均是东北风,其次 SO_4^{2-} 是东南风、东风和北风, NO_3^- 、 NH_4^+ 是北风和西北风.二次离子浓度的这种分布可能与石家庄东北方向钢厂、热电厂及东南部化工园区和北部郊县(市)畜禽养殖等有关,在不利于污染物扩散的气象条件下减排该方向上有组织和无组织排放,将有效减少二次离子质量浓度.西风、西南风均是二次离子质量浓度最低的风向,这与石家庄地形密切相关.石家庄地处太行山东麓,当气流以偏西或西南向翻越太行山下沉增温,相对湿度下降,形成焚风效应,空气干燥,不利于二次离子的形成,导致二次离子

质量浓度较低;但在偏西风影响下 Ca^{2+} 质量浓度最高,故该方向下要注意控制建筑扬尘和路面扬尘及土壤尘.

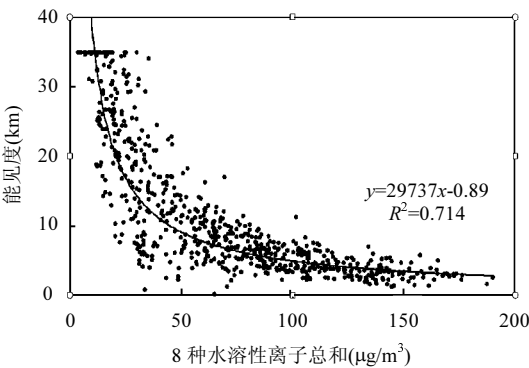


图 5 水溶性离子浓度与能见度相关分析

Fig.5 Correlation of water-soluble ions concentration with visibility

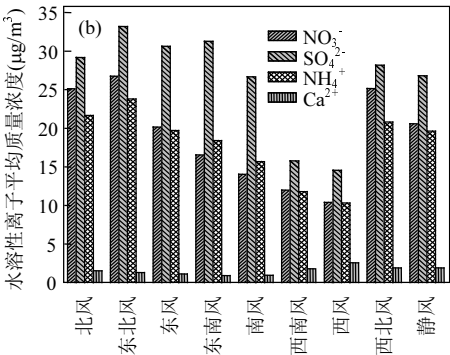
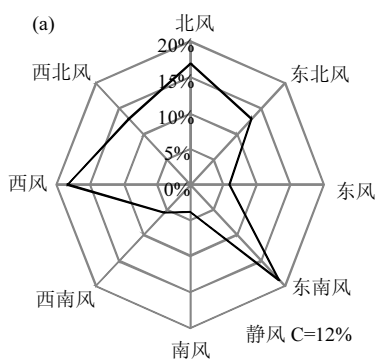


图 6 观测期间风玫瑰图(a)及不同风向下水溶性离子质量浓度(b)

Fig.6 The wind rose diagram during observation (a) and the mass concentration of water-soluble ions under different wind direction (b)

表 4 降雨前后水溶性离子质量浓度变化及湿清除率

Table 4 Changes of water-soluble ions mass concentration and wet scavenging rate before and after the rain

日期	降雨量(mm)	项目	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	8 种离子
09-02	11.5	降雨前($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.78	10.32	14.49	0.20	12.10	0.31	0.07	0.93	39.20
		降雨期间($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.80	6.60	16.28	0.26	12.40	0.44	0.09	1.07	36.64
		降雨后($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.44	2.33	4.84	0.23	4.47	0.26	0.08	1.76	14.41
		清除率(%)	-44	-77	-67	14	-63	-14	22	90	-63
09-14	7.6	降雨前($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4.47	28.20	26.17	0.49	21.88	1.85	0.17	2.89	86.13
		降雨期间($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.51	13.98	10.44	0.19	10.79	0.50	0.11	0.84	38.35
		降雨后($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.17	5.92	6.69	0.24	6.37	0.98	0.16	2.94	25.46
		清除率(%)	-52	-79	-74	-52	-71	-47	-6	2	-70
09-16~09-17	13.4	降雨前($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3.98	6.02	7.25	0.49	6.83	0.93	0.21	3.19	28.90
		降雨期间($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.58	6.28	5.01	0.21	5.33	0.37	0.10	1.15	20.04
		降雨后($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.20	6.97	5.80	0.21	5.48	0.32	0.07	0.87	20.91
		清除率(%)	-70	16	-20	-56	-20	-66	-67	-73	-28

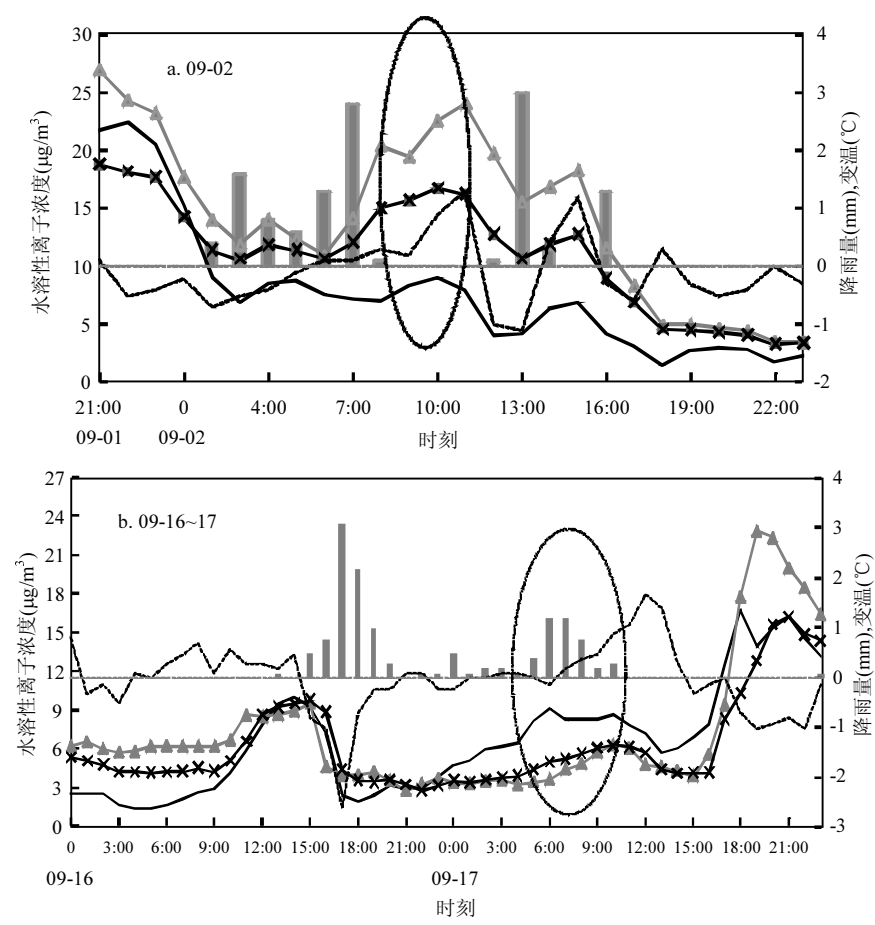


图7 9月2日和9月16-17日逐小时降雨及变温与二次水溶性离子浓度的关系

Fig.7 Relationship of hourly rainfall and temperature changes with secondary water soluble ions concentration on Sep.2, Sep.16 and 17

降雨量 — NO₃⁻ — SO₄²⁻ — NH₄⁺ — 变温 — 降雨气温为0线

2.3.3 与降水的相关性 降水对清除大气中的污染物起着重要作用,空气污染物的降水清除过程是由降水和污染物之间的相互作用及其演变过程完成的^[22].为了探讨降水对水溶性离子的影响,选择观测期间日降雨量>5mm 为湿清除的有效降雨,分析降雨前后 3h 水溶性离子质量浓度平均变化,计算降雨湿清除能力(表 4).观测期间出现 4 次降雨过程,降雨性质大都为连续性降雨,其中 9 月 11~12 日降水日水溶性离子质量浓度缺测.可以看出,9 月 2 日、9 月 14 日连续降雨对水溶性离子的清除率较高,分别为 63%和 70%,二次离子 NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺清除率较高,均在 60%以上,但Ca²⁺、Mg²⁺清除率不明显,9月2日降雨后上升;9

月 16~17 日降雨持续时间长,为 22h,降雨强度小,累积降雨量 13.4mm,由于降雨前水溶性离子质量浓度背景值低,空气比较洁净,湿清除率不高,仅为 28%,但 Ca²⁺、Mg²⁺离子清除率较高,分别为 73%、67%,Ca²⁺、Mg²⁺为建筑、土壤尘的标示物,说明降雨时间越长对尘的去除率越高.为进一步了解降雨强度对水溶性二次离子质量浓度的影响,对逐小时降雨量与水溶性二次离子质量浓度相关性进行了对比分析,结果显示,降雨量与二次离子 NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺质量浓度总体成负相关关系,但相关性不高,相关系数分别为-0.28、-0.24 和 -0.23,仅 NO₃⁻的相关系数通过α=0.05 的检验.由图 7 可以看出,降温、降雨和水溶性离子质量浓度

相关性密切,降雨伴随着降温水溶性离子质量浓度下降比较明显,但在雨后或降雨期间随着逐小时气温升高,降雨清除效果不显著,二次离子浓度或出现上升.如 2014 年 9 月 2 日降雨间歇和 9 月 16~17 日降雨过程后期随着气温的升高(逐小时变温>0℃),水溶性二次离子质量浓度反而升高(圆形虚线对应的时段).分析其成因可能主要由于降雨间歇及降雨期间,空气湿度大(均在 90%以上),气温升高,有利于 NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺前体物气相液相反应,助推二次离子的形成,另外,气温升高表示冷空气势力减弱或为暖云降雨,动力胁迫作用下降,导致二次离子浓度上升.

2.3.4 二次离子与气温、湿度相关性 气温、湿度是影响二次离子 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺前体物气相液相反应的的重要因素.为了解二次离子与气温、湿度的相关性,分析了二次离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺)质量浓度与气温、相对湿度的相关性(表 5),可以看出,SO₄²⁻离子浓度与气温呈正相关,相关显著,通过α=0.01 检验,表明气相反应是其形成的重要形式;但 NO₃⁻、NH₄⁺质量浓度与气温相关不显著,这可能由于气温对 NO₃⁻生成具有双重作用的结果,一方面气温升高会加快气相化学反应速率,另一方面气温升高也会加快 NH₄NO₃ 的挥发;SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺质量浓度与相对湿度均呈正相关,表明液相化学反应对 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺具有重要影响,是除气相化学反应之外的另一种形成 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 的重要途径^[11].

表 5 水溶性二次离子与气温、相对湿度相关系数

Table 5 The correlation coefficient of secondary water-soluble ions concentration with temperature, relative humidity

气象要素	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
气温	0.301	-0.032*	0.107*
相对湿度	0.198**	0.439	0.385

注:*为未通过α=0.05检验,**为通过α=0.05检验,其它为通过α=0.01检验

2.4 二次水溶性离子与气态污染物相关性分析
二次离子 SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺质量浓度与相

应的气态前体物 SO₂、NO₂和 NH₃ 的质量浓度及其在大气中生成粒子的转化率有关,SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺浓度大小受环境空气中相关气体的影响,为探讨 SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺的形成机理,分析了二次离子与气态物质的相关性(表 6).可以看出,NH₄⁺、NO₃⁻除与 SO₂基本无相关外,与其它几种气体均呈正相关,相关显著,通过α=0.01 检验,说明 NH₄⁺、NO₃⁻与气态前体物 HNO₂、HNO₃、NH₃ 浓度及其气相转化关系密切;SO₄²⁻与 SO₂ 浓度变化呈正相关,表明 SO₄²⁻的浓度既与 SO₂ 的浓度有关,也与大气中气态 SO₂ 是否发生气相液相化学转化有关;二次离子与 HCl 的相关性表明其形成转化的环境条件具有一定的相似性.

表 6 二次离子与气态物质的相关性

Table 6 The correlation coefficient of water-soluble secondary ions and gaseous species

离子	HCl	HNO ₂	HNO ₃	SO ₂	NH ₃
NO ₃ ⁻	0.306	0.399	0.446	-0.026*	0.547
SO ₄ ²⁻	0.618	0.176*	0.72	0.297	0.511
NH ₄ ⁺	0.456	0.333	0.576	0.095*	0.598

注:*为未通过α=0.05检验

SO₂ 通过气相液相氧化反应生成 SO₄²⁻和 H₂SO₄,臭氧和过氧化物是二氧化硫液相氧化的主要氧化剂,过渡金属 Fe、Cu、Mn 等起催化作用,SO₂ 氧化为 SO₄²⁻的机制分为气相均相反应和在云、雾水或气溶胶液滴表面的异相多相氧化反应^[23-24].气相均相反应主要受气温的影响,而异相多相氧化主要受湿度和颗粒物表面积的影响.硫氧化率(SOR) 和氮氧化率(NOR)的大小可以反映 SO₂ 和 NO₂ 气体二次转化的程度,SOR 和 NOR 的值越大,则表示 SO₂ 和 NO₂ 气体在大气中通过气相或液相反应更多地转化为二次气溶胶粒子.SOR 和 NOR 的计算公式见公式^[12] (3)、(4).

$$\text{SOR} = \frac{[n - \text{SO}_4^{2-}]}{[n - \text{SO}_4^{2-}] + [n - \text{SO}_2]}$$

(3)

$$\text{NOR} = \frac{[n - \text{NO}_3^-]}{[n - \text{NO}_3^-] + [n - \text{NO}_2]}$$

(4)

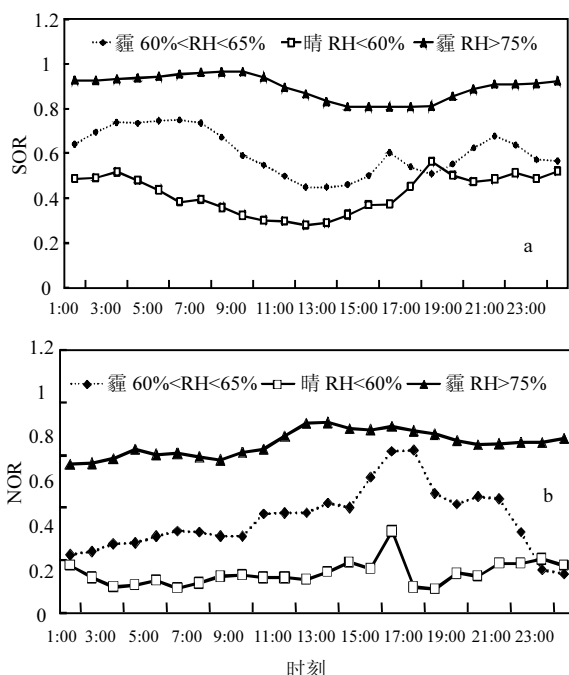


图 8 不同天气型下 SOR(a)和 NOR(b)的逐小时变化
Fig.8 Hourly variations of SOR and NOR under different weather types

式中: n 代表其后对应化学组分的物质的量为进一步了解 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 SO_2 、 NO_x 之间在不同天气条件下气相、液相的转化过程,仍选择前文表 3 所列典型天气个例,对空气质量优良的晴天($\text{RH}<60\%$)、轻度污染的低湿($60\%<\text{RH}<65\%$)和中度污染的高湿($\text{RH}>75\%$)霾天分别计算不同天气型下 SOR 和 NOR 的逐小时变化(图 8)。可以看出,从晴天到霾天 SOR 和 NOR 均随湿度的增大而增大,这与污染程度增加 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度升高具有一致性,表示 SO_2 和 NO_x 气体在大气中通过气相或液相反应更多地转化为二次气溶胶粒子,污染加重。晴天与霾天 SOR 基本呈现双峰型,峰值出现在清晨和傍晚,谷值出现在中午前后,晴天峰值出现在 3:00 和 18:00,低湿霾日出现在 6:00 和傍晚的 21:00;16:00 出现小的波动上升,此时与臭氧峰值相一致,可能为气相反应使 SO_2 转化率增大;谷值均出现在 12:00 前后;污染重湿度大的霾日峰、谷值波动小,呈现早晚高,中午低的日变化,这种日变化特点与湿度相一致。与硫酸化率不同,氮氧化率则主要呈现单峰型,单峰出现的时间与

太阳辐射密切相关,随着太阳辐射的增强 NOR 开始增大,到 16:00 晴天与低湿均出现峰值,与 O_3 的峰值出现时间一致;而高湿霾天由于太阳辐射弱,最高值出现在正午辐射最强的时段,这种单峰型的日变化与太阳辐射增强,气温升高,气相反应加剧等因素密切相关。

3 结论

3.1 MARGA 仪器监测的 8 种气溶胶水溶性离子质量浓度总和与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度变化保持一致,其中二次离子 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 在水溶性离子中所占比重最大,占离子质量浓度总和的 88.4%,是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组分。水溶性阴阳离子存在不平衡,阳离子质量浓度略高于阴离子,石家庄水溶性离子呈弱碱性。

3.2 水溶性二次离子质量浓度 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 所占比重在不同天气型下随气温湿度变化发生变化, SO_4^{2-} 所占比重随气温的升高而增加, NO_3^- 所占比重随气温的升高而减小, NH_4^+ 基本稳定; SO_4^{2-} 在湿度小的晴天所占比例最大,随着湿度的增大比例呈现下降, NO_3^- 则随湿度的增大呈现明显增加, NH_4^+ 变化较小,呈微弱增加态势。另外,在不同天气条件下水溶性离子呈现一定的日变化特征。 Ca^{2+} 的质量浓度晴天所占比重最大,日变化具有明显的时段性,与建筑工地渣土清运和早高峰时段相一致,故在湿度小的天气条件下污染控制应加强建筑及路面扬尘控制。

3.3 水溶性离子质量浓度与能见度呈幂函数规律分布,随着水溶性离子质量浓度增加能见度快速递减;降雨对水溶性离子质量浓度的影响明显,伴随冷空气侵入的降雨有利于二次离子质量浓度的快速下降,但在气温下降不明显的暖区,降雨的湿清除作用不明显,湿度的增大反而助推二次离子的形成。二次离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的质量浓度与盛行风向和工业区的布局有关,西-西南风二次离子平均质量浓度最低,但 Ca^{2+} 的浓度最高; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与其前体物 SO_2 、 NO_x 及其在不同气象条件下的转换密切相关,随着湿度的增大,转化率 SOR、NOR 均增大,但 SOR 与湿度关系更密切,峰值出现在湿度大的早晨及傍晚,而氮氧

化率 NOR 随太阳辐射的增强而增大,日变化呈单峰型.

参考文献:

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学 [M]. 北京:高等教育出版社, 2006:1-739.
- [2] 徐宏辉,刘洁,王跃思,等.临安本底站大气气溶胶水溶性离子浓度变化特征 [J]. 环境化学, 2012,31(6):796-802.
- [3] 杨复沫,贺克斌,马永亮,等.北京 $\text{PM}_{2.5}$ 化学物种的质量平衡特征 [J]. 环境化学, 2004,23(3):326-333.
- [4] Watson J G. Visibility: Science and regulation [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 2002,52(6):628-713.
- [5] 袁超,王韬,高晓梅,等.大气 $\text{PM}_{2.5}$ 在线监测仪对 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的测定评价 [J]. 环境化学, 2012,31(11):1801-1815.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 廖碧婷,吴兑,陈静,等.华南地区大气气溶胶中 EC 和水溶性离子粒径分布特征 [J]. 中国环境科学, 2015,35(5):1297-1309.
- [9] 何俊杰,吴耕晨,张国华,等.广州雾霾期间气溶胶水溶性离子的日变化特征及形成机制 [J]. 中国环境科学, 2014,34(5):1107-1112.
- [10] 刘辉.北京及周边地区大气颗粒物水溶性物种时空分布特征研究 [D]. 北京:清华大学, 2010:1-90.
- [11] 余学春.北京 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性物种污染特征及来源解析 [D]. 北京:清华大学, 2004:1-137.
- [12] 廖碧婷,吴兑,常越,等.广州地区 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 与相关气体污染特征研究 [J]. 环境科学学报, 2014,34(6):1551-1559.
- [13] 环境保护部. HJ 633—2012,中华人民共和国国家环境保护标准 [S]. 北京:中国环境科学出版社出版, 2012.
- [14] 南开大学,石家庄市环境监测中心.石家庄市环境空气颗粒物来源解析研究技术报告 [R]. 石家庄, 2014.
- [15] 常辉,杨绍晋,董金泉,等.大气气溶胶中元素种态研究 [J]. 环境化学, 2000,19(6):485-500.
- [16] Chow J C, Bachmann J D, Wierman S S G, et al. Visibility: science and regulation [J]. Journal of Air and Waste Management Association., 2002,52:973-999.
- [17] Cachier H, Liousse C, Buat-Menard P, et al. Particulate content of savanna fire emissions [J]. Journal Atmospheric Chemistry, 1995,22:123-148.
- [18] Duan F K, Liu X D, Yu T, 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.
- [19] Chow J C. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles [J]. Journal of Air and Waste Management Association, 1995,45:320-382.
- [20] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, et al. An. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $\text{PM}_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai. Atmospheric Environment, 2006,40(16):2935-2952.
- [21] 蔡阳阳,杨复沫,贺克斌,等.北京城区大气干沉降的水溶性离子特征 [J]. 中国环境科学, 2011,31(7):1071-1076.
- [22] 蒋维楣,孙鉴汙,曹文俊,等.空气污染气象学教程 [M]. 北京:气象出版社, 2004:1-12.
- [23] Gao Y, Arimoto R, Duce R A, et al. Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China sea. Journal of Geophysical Research., 1996,101:12601-12611.
- [24] Kerminen V M, Hillamo R, Teinila K. Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols [J]. Atmospheric Environment, 2001,35:5255-5265.

致谢: 衷心感谢中山大学王雪梅教授对本文英文部分的指导;感谢石家庄市环境监测中心提供的环境监测资料及石家庄市部分源解析技术报告.

作者简介: 陈静(1964-),女,河北曲阳人,高级工程师,主要研究方向为环境气象及空气质量预报预警.发表论文 15 篇.