

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016120205

李永麒, 张国斌. 太原市春季大气 PM_{2.5} 中水溶性离子在线观测分析[J]. 环境化学, 2017, 36(8): 1777-1784.

LI Yongqi, ZHANG Guobin. Continuous online observation analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} from the atmosphere in spring in Taiyuan. [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(8): 1777-1784.

太原市春季大气 PM_{2.5} 中水溶性离子在线观测分析

李永麒* 张国斌

(太原市环境监测中心站, 太原, 030002)

摘 要 为系统反映太原市春季 PM_{2.5} 中无机水溶性离子的特征, 采用在线气体/气溶胶监测仪(Marga)分析了太原市 2016 年 3 月 1 日至 5 月 31 日期间 PM_{2.5} 中无机水溶性离子的变化情况, 研究表明二次离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺)是无机水溶性离子的主要组成部分, 它们在监测期间的均值分别为 13.7 μg·m⁻³、14.7 μg·m⁻³ 以及 10.4 μg·m⁻³, 整个观测期间三者的浓度之和(SNA)占总无机水溶性离子值的百分数为 81.0%, 占 PM_{2.5} 百分数为 68.5%。三者浓度的日变化特征均呈单峰的形式存在, NO₃⁻ 变化略有不同。热力学研究表明, 由于 NH₄NO₃ 分解平衡常数(K_e)与观测期间 NH₃ 与 HNO₃ 的浓度积(K_m)的不同, 导致了不同监测期间 NO₃⁻ 浓度变化不一致。观测期间硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)的值都大于 0.1, 说明太原市大气气溶胶中硫酸盐和硝酸盐主要都是经过转化形成的二次污染物。在典型空气污染过程中, SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 与能见度、相对湿度的变化有很好的对应关系, 说明太原市低能见度与二次离子的生成有关。

关键词 太原, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, 水溶性无机离子, 日变化。

Continuous online observation analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} from the atmosphere in spring in Taiyuan

LI Yongqi* ZHANG Guobin

(Environment Monitoring Center Station of Taiyuan, Taiyuan, 030002, China)

Abstract: In order to reflect the characteristics of inorganic water-soluble ions of PM_{2.5} in Taiyuan systematically, the variation characteristics of the inorganic water-soluble ions were measured and analyzed by online gas and aerosol monitoring instrument(Marga) from March 1 to May 31 in 2016. Results showed that secondary aerosol ions SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ were the main components of inorganic water-soluble ions, with the mean values of 13.7 μg·m⁻³, 14.7 μg·m⁻³ and 10.4 μg·m⁻³ during the observation period, respectively. The sum of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺(SNA) accounted for 81.0% of the total inorganic water-soluble ions during the observation period, and the ratio was 68.5% in PM_{2.5}. The diurnal variation of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ showed a single peak. However, NO₃⁻ was slightly different. Thermodynamics analysis indicated that the theoretical equilibrium constant(K_e) of NH₄NO₃ was different from the observed concentration product(K_m=[NH₃]⁺×[HNO₃]) in spring, which lead to the different variation of NO₃⁻ in different months. The sulfur oxidation rate(SOR) and nitrogen oxidation rate(NOR) were both greater than 0.1 during the observation period, which indicated that both sulphate and nitrate in atmospheric aerosols were mainly secondary pollutants formed by conversion in Taiyuan. In the process of typical air pollution, SO₄²⁻, NO₃⁻ and

2016 年 12 月 2 日收稿(Received: December 2, 2016).

* 通讯联系人, Tel: 13485348376, E-mail: liyongqi103@126.com

Corresponding author, Tel: 13485348376, E-mail: liyongqi103@126.com

NH_4^+ were well correlated with the visibility and relative-humidity, implying the strong association between the low visibility in Taiyuan and the formation of the secondary inorganic ions.

Keywords: Taiyuan, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , water-soluble inorganic ions, diurnal variation.

水溶性无机离子是大气气溶胶的重要组成部分, 主要包含 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 等离子, 其来源主要以人为污染为主. 硫酸盐和硝酸盐在这些气溶胶中占有较大的比重, 它们主要是由硫氧化物和氮氧化物经复杂化学反应, 形成 H_2SO_4 和 HNO_3 后再与 NH_4^+ 结合生成的二次污染物, 它们对城市能见度有较为显著的影响, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等粒子与光散射系数的相关性远大于其它组分^[1]. 掌握无机水溶性离子的变化特征、组分比例是大气污染源解析中的一个重要工作, 也是全面科学地掌握大气污染源来源的重要基础之一. 目前, 关于水溶性无机离子的研究已经有许多相关报道^[2-25], 我国部分城市如济南^[5]、广州^[2,4]、北京^[6]、西安^[8]、天津^[9]等地均对 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的组成和季节变化特征进行了研究, 结果表明, 水溶性离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+) 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要成分. 文献[14, 16]对 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的结合方式、离子电荷平衡等进行了较为详细地研究; 文献[17-19]对环境空气中 NH_4NO_3 的生成机制进行了研究, 认为温度和湿度在其生成机制中起着非常重要的作用. 在我国大部分地区, 水溶性离子是大气细颗粒物最主要的成分, 因此, 了解细颗粒物中水溶性离子的变化特征对深入认识细颗粒物的健康的影响及气候效应具有重要意义.

本文用高时间分辨率气体/气溶胶在线监测设备 (Marga) 对太原市春季 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子进行了实时监测, 并对其变化特征及形成机制进行了较为详细地研究, 以便对处于产业结构调整关键期的太原市大气污染物组成有更加深入的了解, 同时也为政府制定有效的污染控制措施提供一定的科学依据.

1 采样与分析方法 (Sampling and analytical methods)

采样点设在太原市环境监测中心站楼顶 ($37^\circ 52' 09'' \text{N}$, $112^\circ 32' 13'' \text{E}$), 距地面约 15 m, 采样点地处商业、交通和居民混合区, 周围无高大建筑物, 临近街道, 附近人流密集、车流量较大, 可以代表太原典型的城市环境, 采样时间为 2016 年 3 月 1 日至 5 月 31 日.

无机水溶性离子测试仪器为瑞士 Metrohm 公司生产的在线气体/气溶胶监测仪 (Marga), 该仪器包括采样系统和分析系统, 它通过旋转液膜气蚀器和蒸汽喷射气溶胶收集器来分离并制成可溶性的气体和气溶胶样品溶液, 基于离子色谱来测量气溶胶中可溶性离子成分 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^-) 以及气体 (NH_3 、 HNO_2 、 HNO_3 、 HCl 、 SO_2), 它可以连续获得小时气体和气溶胶浓度值.

SO_2 的测试采用美国热电的 Model 43i 自动监测设备; NO_2 测试采用美国热电的 Model 42i 自动监测设备; $\text{PM}_{2.5}$ 测试采用美国热电的 Model 5030 SHARP 自动监测设备; 能见度、相对湿度等气象数据来自于国家沙尘暴监测站点中的气象自动监测设备, 该监测点也位于太原市环境监测中心站.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 水溶性离子的变化特征

本研究对太原市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 8 种水溶性离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^-) 进行了监测分析, 各离子 3 个月的浓度值及其在 $\text{PM}_{2.5}$ 中所占的比重如表 1 所示.

从表 1 中可知, 在所监测的 3 个月中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 均是水溶性离子的主要组成部分, 其在监测期间的均值分别为 13.7 、 14.7 、 $10.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, SNA (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 之和) 与 TWSII (总无机水溶性离子浓度) 的比值在 3 个月中比重依次为 82.6% 、 80.1% 、 80.3% , 4 月和 5 月相差不大, 3 月份相对高一些, 因为 3 月仍有一段时间属于采暖期, 硫氧化物和氮氧化物的含量相对较高, 它们的二次转化物 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 也相对较高. 从表 1 中也可以看出, 水溶性离子是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分, TWSII 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的比值在 3 个月中的比重均超过 80% , SNA 占 $\text{PM}_{2.5}$ 的比重为 68.5% , 其中 SO_4^{2-} 为 24.2% 、 NO_3^- 为 25.9% 、 NH_4^+ 为 18.5% . 在表 1

中, Ca²⁺ 也占有一定的比重, 它的浓度随着时间的推移呈增加的趋势, 由于 Ca²⁺ 主要来自于建筑尘、土壤尘等, 春季出现的一些沙尘天气, 以及建筑工地的复工都是 Ca²⁺ 浓度增加的原因. 大气颗粒物中的 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的质量浓度比值可用于比较固定源和移动源对大气中的硫和氮污染的相对贡献^[16,22], 常用大气颗粒物中 NO₃⁻/SO₄²⁻ 质量比是否大于 1 来判断城市是以流动源污染为主还是固定源污染为主. 由于本研究中的观测点为城市站点, 受机动车的影响较明显, 观测期间太原 NO₃⁻/SO₄²⁻ 的平均质量浓度比值为 1.07, 说明监测期间太原市受固定源和移动源影响较为接近.

表 1 主要水溶性无机离子的月平均浓度 (μg·m⁻³)
Table 1 Monthly mean concentrations of water-soluble inorganic ions (μg·m⁻³)

月份 Month	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	TWSII	SNA
3	14.4±12.1	17.0±15.8	11.7±9.6	0.4±0.2	0.7±0.3	0.8±0.9	3.9±2.8	3.3±1.8	52.1±37.8	43.0±37.3
4	12.9±9.4	12.5±9.4	9.7±6.8	—	0.6±0.3	0.4±0.1	5.8±2.9	1.9±1.1	43.9±24.2	35.1±24.5
5	13.5±8.1	13.1±9.4	9.1±6.0	—	0.5±0.2	0.8±1.3	6.0±2.7	1.1±0.7	44.4±21.8	35.7±23.1
春季	13.7±10.3	14.7±12.7	10.4±8.0	0.4±0.2	0.6±0.3	0.7±0.9	5.0±3.0	2.3±1.6	47.8±30.4	38.8±30.5
月份 Month	SNA/ TWSII	TWSII/ PM _{2.5}	SO ₄ ²⁻ / PM _{2.5}	NO ₃ ⁻ / PM _{2.5}	NH ₄ ⁺ / PM _{2.5}	SNA/ PM _{2.5}	PM _{2.5}	SO ₂	NO ₂	
3	82.6%	80.2%	22.1%	26.2%	17.9%	66.3%	64.9±41.8	64.3±39.1	41.5±15.8	
4	80.1%	82.3%	24.2%	23.5%	18.2%	65.9%	53.3±28.2	33.0±19.5	32.2±6.8	
5	80.3%	92.3%	28.0%	27.2%	18.9%	74.2%	48.1±14.0	34.5±15.9	40.1±11.4	
春季	81.0%	84.6%	24.2%	25.9%	18.5%	68.5%	56.6±33.5	47.3±32.9	38.2±13.0	

注: TWSII: 总无机水溶性离子浓度; SNA: SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 3 种离子的浓度和
TWSII: Total Water Soluble Inorganic Ions; SNA: the sum of SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺

2.2 主要水溶性离子的日变化特征

对二次离子的日变化研究有利于更好地了解其浓度变化与源排放及物理化学过程的关系. 图 1 为太原市春季几种主要离子的日变化趋势图. SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 等 3 种离子的总体变化趋势基本一致, 随着日出开始上升, 在 12 点左右出现峰值, 之后逐渐下降, 18 点左右达到峰谷. 此类日变化特征主要是由于白天随着太阳辐射增强, 光化学氧化反应增加引起的. 图 1 中的温度变化也说明了这一点, 由于温度变化的延后作用, 温度在 14 点以后达到最高值, 这也说明光化学反应受光照强度的影响更大. 从图 1 中也能看出, NO₃⁻ 相对于另外两种离子, 峰值过后浓度迅速降低, 在下午 16 点左右达到最低浓度, 它的变化受太阳辐射和温度的影响较大. NO₃⁻ 在 PM_{2.5} 中主要以 NH₄NO₃ 形式存在, 它在温度较高时发生分解生成 HNO₃ 和 NH₃, 导致其浓度变化较为明显^[5,9,12,17,24]. 夜间 3 种离子浓度的升高主要是由液相化学反应所致. Ca²⁺ 浓度晚上较高, 白天较低, 最低值出现在 20 点左右. 由于晚上大气结构相对稳定, 不利于污染物的扩散. 随着白天扩散条件的改善以及人为的干预, Ca²⁺ 浓度从 9 点开始逐渐下降, 但从浓度值大小来看, 浓度下降并不明显.

图 2 是 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 等 3 种离子的逐日变化情况, 从图 2 中可知, 相较于 SO₄²⁻ 和 NH₄⁺, NO₃⁻ 的浓度值相对要高一些, 其中 3 月 15 日至 24 日, 3 种离子浓度值都较高, 在此期间空气质量指数 (AQI) 值一直处于 4 级的水平, 属于中度污染, 可见二次离子对雾霾天的出现有重要的影响, 具体情况将在下文详细分析.

2.3 二次离子与其它离子成分的关系

表 2 罗列了二次离子与其它离子成分的相关性, 从表 2 中可知, 二次离子之间的相关系数都较高, NH₄⁺ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 的相关系数分别为 0.96、0.92, SO₄²⁻ 与 NO₃⁻ 的相关系数为 0.83. 二次离子与 K⁺ 也有一定的相关性, K⁺ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 的相关系数分别为 0.56、0.67、0.65, 这说明 SO₄²⁻、NO₃⁻ 除了与 NH₄⁺ 结合外, 可能也存在与 K⁺ 结合形成的 K₂SO₄、K₂NO₃.

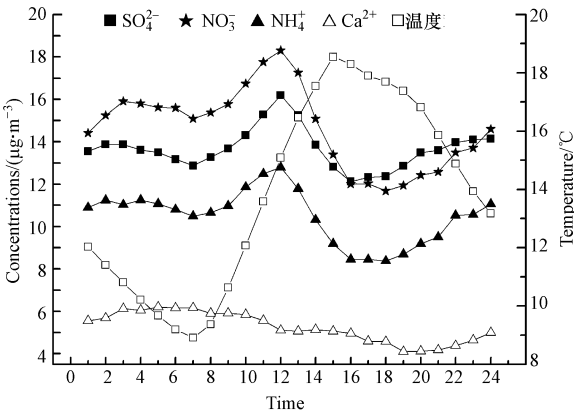


图 1 主要水溶性离子的日变化特征
Fig.1 Diurnal variation of major water-soluble inorganic ions

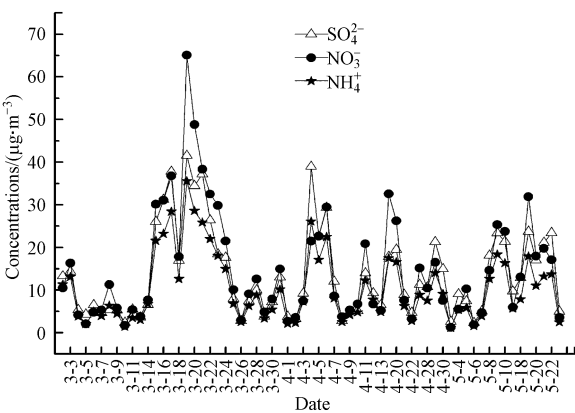


图 2 春季主要水溶性离子的逐日变化特征
Fig.2 Daily variation mass concentrations of water-soluble inorganic ions in spring

表 2 二次离子与其它离子的相关性(R^2)

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
SO ₄ ²⁻	1.00	0.83	0.96	0.56	0.05	0.11	0.16
NO ₃ ⁻	0.83	1.00	0.92	0.67	0.04	0.10	0.12
NH ₄ ⁺	0.96	0.92	1.00	0.65	0.05	0.13	0.21

NH₄⁺与 SO₄²⁻、NO₃⁻的结合方式一直被大家所关注,研究表明,它们的结合是有先后顺序的,NH₄⁺通常会先与 SO₄²⁻结合形成 (NH₄)₂SO₄或 NH₄HSO₄,而剩余的 NH₄⁺会与 NO₃⁻或 Cl⁻结合,形成 NH₄NO₃或 NH₄Cl.关于 NH₄⁺与 SO₄²⁻的结合方式,可以用公式(1)和(2)来进行分析^[23].

当 NH₄⁺以 (NH₄)₂SO₄和 NH₄NO₃形式存在时,NH₄⁺的估算浓度为:

$$[NH_4^+] = 0.38[SO_4^{2-}] + 0.29[NO_3^-] \tag{1}$$

当 NH₄⁺以 NH₄HSO₄和 NH₄NO₃形式存在时,NH₄⁺的估算浓度为:

$$[NH_4^+] = 0.192[SO_4^{2-}] + 0.29[NO_3^-] \tag{2}$$

将计算结果与实际测量值进行回归分析,具体见图 3.

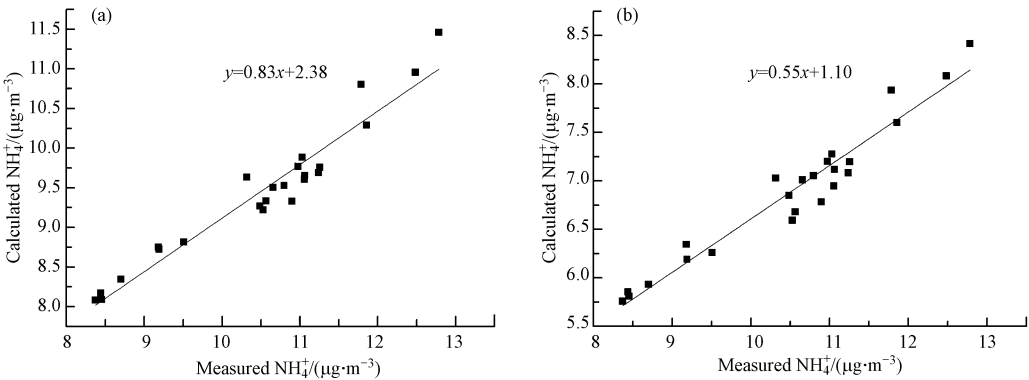


图 3 NH₄⁺ 实测值与计算值比较
(a) (NH₄)₂SO₄ (b) NH₄HSO₄

Fig.3 Comparison between observed and calculated values for NH₄⁺

从图 3 可知,当假设以 (NH₄)₂SO₄形式存在时,直线斜率为 0.83,高于以 NH₄HSO₄存在时直线斜率,实测值和估算值较为接近,推断 SO₄²⁻是以 (NH₄)₂SO₄形式存在.NH₄⁺/SO₄²⁻ = 4.07>2,说明 SO₄²⁻和 NH₄⁺能

够完全结合; $\text{NH}_4^+ / (2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-) = 1.11$,可见 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 结合完后仍有富足; $\text{NH}_4^+ / (2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-) = 0.98 < 1$,因此 NH_4^+ 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 形式存在时没有剩余,结合前面的分析,可认为可能有部分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 K^+ 结合生成钾盐.

2.4 二次离子生成机制的研究

2.4.1 硫氧化物和氮氧化物的变化特征

研究表明, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 是由 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 等一次前体物在大气中通过复杂的气相或液相反应后生成,所以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 浓度大小受到环境空气中相关气体的影响.硫氧化率 (SOR) 和氮氧化率 (NOR) 的大小可以反映 SO_2 和 NO_x 向硫酸盐和硝酸盐转化的程度和过程^[18],二者的计算公式如式 (3) 和 (4) 所示:

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

(3)

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

(4)

其中, n 代表其后对应的化学组分的摩尔浓度.SOR 和 NOR 的值越大,则表示 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.通常将 SOR 值为 0.1 时,作为空气中 SO_2 发生二次转化的分界值^[19].实际计算结果表明,SOR 和 NOR 的值都大于 0.1,说明太原市大气气溶胶中硫酸盐和硝酸盐主要都是经过转化形成的二次污染物.图 4 是春季 SOR 及 NOR 的日变化和月变化特征图,从日变化图中可知,SOR 在早晚上下班高峰期、日最高温度以及夜间湿度较大时值都比较高,说明 SOR 的大小不仅与污染物的排放有关,也受气象条件的影响.NOR 的变化跟 SOR 不同,从早上 8 点左右开始升高,14 点达到最大值,接着迅速降低.由于在温度较高时, NH_4NO_3 易分解生成 HNO_3 和 NH_3 ,造成 NOR 值的变化较为明显.从月变化图中可知,随着温度的升高、光照的增强以及空气湿度的增大,SOR 值逐渐增大,NOR 值 3 月份和 4 月份相差不大,5 月份较低,这可能跟 NH_4NO_3 在温度相对较高时不稳定易分解有关.

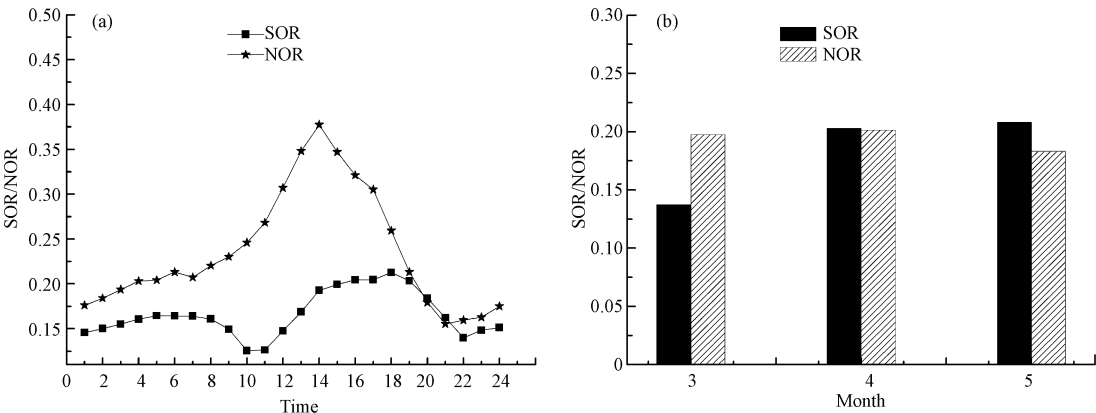
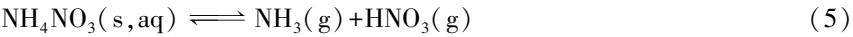


图 4 太原市春季 SOR 及 NOR 日变化
(a) 日变化; (b) 月变化

Fig.4 Diurnal variation and monthly mean of SOR and NOR in spring in Taiyuan

2.4.2 NH₄NO₃ 气粒转化与平衡

关于 NH_4NO_3 气粒转化,可以从热力学方面进行分析.在温度低于 170 °C 时,固态硝酸铵与气态氨和硝酸之间存在如下平衡^[26]:



要生成颗粒态 NH_4NO_3 ,要求气态 NH_3 与 HNO_3 的浓度乘积 ($K_m = [\text{NH}_3] \times [\text{HNO}_3]$) 大于该平衡常数 (K_e).

反应方程式 (5) 的平衡常数 (K_e) 与温度存在如下关系式^[27]:

$$\ln(K_e) = 118.87 - \frac{24084}{T} - 6.025 \ln(T)$$

(6)

将整个观测期间 K_e 、 K_m 小时变化特征作图,结果见图 5.图 5 是观测期间 K_e 、 K_m 随时间的变化情况,从图 5 中能明显看出不同月份间的差异,3 月份温度较低, K_m 的值 24 h 内一直大于 K_e ,反应向 NH_4NO_3 的生成方向进行,有利于二次离子 NO_3^- 的生成;4 月份曲线变化分 3 个阶段,1 点到 13 点 K_m 的值大于 K_e ,反应向 NH_4NO_3 的生成方向进行,有利于二次离子 NO_3^- 的生成.14 点到 20 点 K_e 的值大于 K_m ,反应向 NH_4NO_3 分解的方向进行, NO_3^- 浓度成下降趋势.21 点到 24 点 K_m 的值大于 K_e ,反应又重新向 NH_4NO_3 的生成方向进行,可见晚上较低温度也有利于 NO_3^- 的生成.当然,随着夜晚湿度的增加, NO_3^- 也有部分通过液相反应生成;5 月份两条曲线的变化情况基本和 4 月份相同,也是由 3 个阶段组成,只是随着平均温度的升高,中间段反应向 NH_4NO_3 分解方向进行的时间点提前,可见, NH_4NO_3 在白天温度较高、光照强时不稳定,容易发生分解生成 NH_3 和 HNO_3 ,晚上随着温度的降低又朝着 NH_4NO_3 生成方的向进行.

NH_4NO_3 的分解常数和空气相对湿度也有一定的关系^[27],为了便于比较,将 4、5 月份的 K_e 、 K_m 以及有关的空气相对湿度数据列于表 3(整个 3 月份 $K_m > K_e$,湿度值为 35.7%),将图 5 中 4、5 月份曲线不同的部分按时间顺序分为早、中、晚 3 个时间段.从表 3 中可以看出,不论在 4 月还是 5 月, K_e 与 K_m 都与空气相对湿度有相同的变化趋势,在湿度相对较高的早上和晚上, K_m 值都大于 K_e 值,反应向 NH_4NO_3 的生成方向进行,有利于二次离子 NO_3^- 的生成;而在中午湿度相对较低的情况下, K_m 值小于 K_e ,反应向 NH_4NO_3 分解的方向进行, NO_3^- 浓度降低.

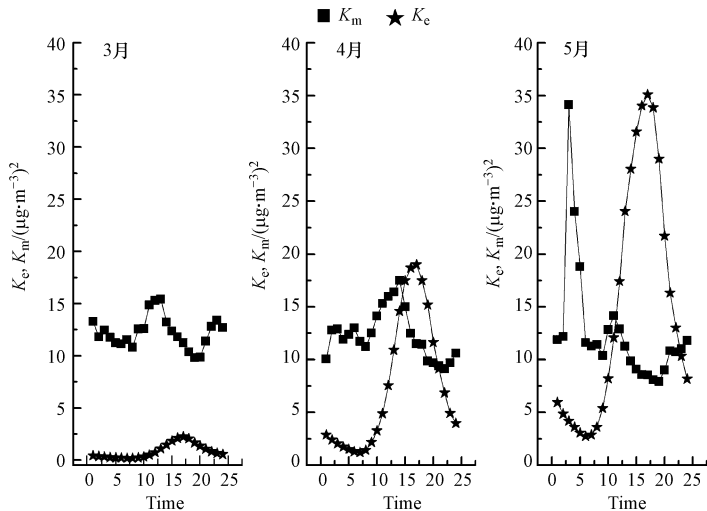


图 5 观测期间 K_e 、 K_m 日变化情况

Fig.5 Daily variation of K_e and K_m during the monitoring period

表 3 不同监测时间段的空气相对湿度

Table 3 Relative air humidity during different observation period

时间	$K_m > K_e$ 阶段	$K_m < K_e$ 阶段	$K_m > K_e$ 阶段
4 月	46.8(1—13 点)	25.9(14—20 点)	36.3(21—24 点)
5 月	49.9(1—11 点)	32.9(12—21 点)	45.5(22—24 点)

根据以上分析结果,可以预见在平均温度更高、湿度更大的夏季,即 6、7、8 的 3 个月水溶性无机离子中 NO_3^- 的变化趋势和 5 月份的变化情况较为接近,也将会出现中午低,早上和晚上较高的变化特征.

2.5 典型过程 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的变化特征分析

前面讨论了 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的日变化和月变化特征,下面将结合典型过程具体分析 3 者在具体污染事件中的变化规律.从图 2 中可知 3 月 15 日至 3 月 24 日是 $\text{PM}_{2.5}$ 较高的一个时间段,其间最高值为 $163 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,平均值为 $114 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,空气质量指数基本都处于 4 级的水平,污染期间 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的浓度值与其它优良天气对比如表 4 所示,从表 4 中可知,污染时段 3 种离子的浓度值明显要高于优良天的浓度值.

表 4 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺在污染天与优良天时浓度对比(μg·m⁻³)

Table 4 Comparison between haze days and non haze days for the concentrations of SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺(μg·m⁻³)

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
污染时段	28.7	35.2	23.1
优良天	11.2	11.4	8.4

污染期间 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 与能见度、空气湿度的变化特征如图 6 所示,从图 6(a)中可知,能见度和湿度有较强的负向关系.从图 6(b)可以看出,对应能见度恶化的时间点,SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 的浓度均出现相应的峰值,即 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 浓度的增加对能见度降低有较大的影响.SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 与相对湿度的变化情况基本一致,湿度的增大加大了 SO₂、NO_x 和 NH₃ 等一次前体物向二次污染物 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 的转化.

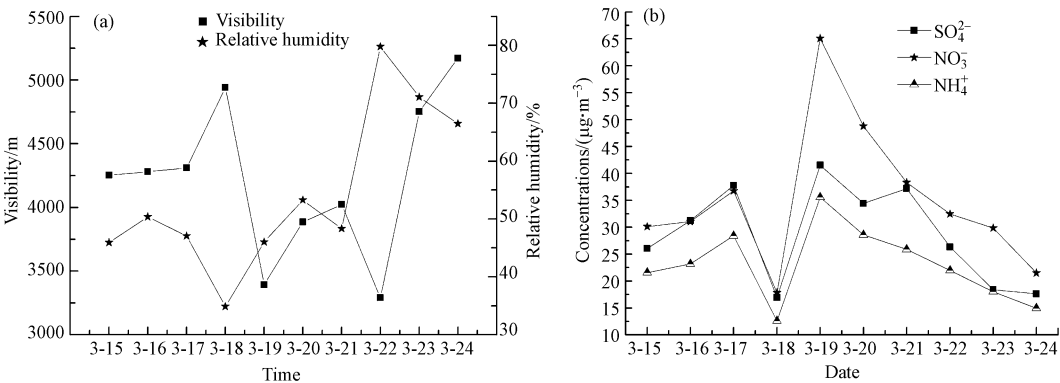


图 6 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 与能见度及湿度关系

Fig.6 Relationship between visibility, RH and SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺

3 结论(Conclusion)

- (1) 春季期间的 3 个月中,SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 均是水溶性离子的主要组成部分,3 月份 3 种离子的浓度值要高于 4 月份和 5 月份,春季整个观测期间它们三者的和(SNA)占 TWSII 值的百分数为 81.0%,占 PM_{2.5} 百分数为 68.5%.
- (2) SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 等 3 种离子的相关线性系数(R²)均较高,都在 0.8 以上,相关性分析表明,离子间主要以 (NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃ 存在,另可能有 NH₄Cl 以及少量 SO₄²⁻、NO₃⁻ 与 K⁺ 结合生成的钾盐.
- (3) SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 浓度的日变化情况基本一致,成单峰变化的趋势,温度和光照增强有利于离子浓度的增加,但 NO₃⁻ 浓度在温度较高时变化较明显,热力学分析表明,NH₄NO₃ 平衡常数与温度和湿度有关,NH₄NO₃ 在温度较高时易分解为 NH₃ 和 HNO₃,造成 NO₃⁻ 浓度的降低;温度低时有利于 NH₄NO₃ 的生成,即增加了 NO₃⁻ 的浓度.湿度增大也有利于 NO₃⁻ 浓度的增加.观测期间 SOR 和 NOR 的值都大于 0.1,说明太原市大气气溶胶中硫酸盐和硝酸盐主要都是经过转化形成的二次污染物.
- (4) 典型污染过程中,SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 浓度变化均与能见度、相对湿度的变化有很好的对应关系,说明太原市低能见度与二次离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺) 的生成有关.

参考文献(References)

[1] WATSON J G. Visibility: Science and regulation[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2002, 52(6) : 628-713.

[2] 廖碧婷,吴兑,常越,等. 广州地区 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 与相关气体污染特征研究[J]. 环境科学学报,2014,34(6) :1551-1559.

LIAO B T, WU D, CHANG Y, et al. Characteristics of particulate SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ and related gaseous pollutants in Guangzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(6) : 1551-1559(in Chinese).

[3] 寿幼平,高晓梅,王静,等. 济南秋季大气 PM_{2.5} 中水溶性离子的在线观测[J]. 环境科学研究,2010,23(1) :41- 47.

SHOU Y P, GAO X M, WANG J, et al. Online measurement of water-soluble ions in fine paticles from the atmosphere in autumn in Jinan [J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23(1) : 41-47(in Chinese).

[4] 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.
- HE J J, WU G C, ZHANG G H, et al. Diurnal variation and formation mechanisms of water-soluble inorganic ions in aerosols during a haze-fog period in Guangzhou[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(5): 1107-1112(in Chinese).
- [5] 高晓梅. 我国典型地区大气 PM_{2.5} 水溶性离子的理化特征及来源解析[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- GAO X M. Characterization and sources of PM_{2.5} water-soluble ions in typical areas in China[D]. Jinan: Shandong University, 2012(in Chinese).
- [6] 杨素霞, 曹军骥, 沈振兴, 等. 西安冬、夏季 PM_{2.5} 中水溶性无机离子的变化特征[J]. *环境化学*, 2012, 31(8): 1179-1188.
- YANG S X, CAO J J, SHEN Z X, et al. Variations of water-soluble ions in PM_{2.5} at Xi'an between summer and winter[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(8): 1179-1188(in Chinese).
- [7] 狄一安, 杨勇杰, 周瑞, 等. 北京春季城区与远郊区不同大气粒径颗粒物中水溶性离子的分布特征[J]. *环境化学*, 2013, 32(9): 1604-1610.
- DI Y A, YANG Y J, ZHOU R, et al. Size distributions of water-soluble inorganic ions at urban and rural sites in Beijing during spring[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(9): 1604-1610(in Chinese).
- [8] 刀谓, 朱红霞, 谭丽, 等. 2014 年 APEC 期间北京及周边重点城市 PM_{2.5} 中水溶性离子变化特征[J]. *环境化学*, 2015, 34(8): 1389-1395.
- DAO X, ZHU H X, TAN L, et al. Variations of PM_{2.5} and its water soluble ions in Beijing and surrounding cities during the APEC in 2014[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(8): 1389-1395(in Chinese).
- [9] 孟琛琛, 王丽涛, 张芬芬, 等. 邯郸市 PM_{2.5} 中水溶性无机离子污染特征及来源解析[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(11): 3443-3451.
- MENG C C, WANG L T, ZHANG F F, et al. Pollution characteristics and source apportionment of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Handan City[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(11): 3443-3451(in Chinese).
- [10] 韩月梅, 沈振兴, 曹军骥, 等. 西安市大气颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征[J]. *环境化学*, 2009, 28(2): 261-266.
- HAN Y M, SHEN Z X, CAO J J, et al. Seasonal variations of water-soluble inorganic ions in atmospheric particles over Xi'an[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(2): 261-266(in Chinese).
- [11] 古金霞, 吴丽萍, 霍光耀, 等. 天津市 PM_{2.5} 中水溶性无机离子污染特征及来源分析[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(3): 30-34.
- GU J X, WU L P, HUO G Y, et al. Pollution character and source of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} over Tianjin[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, 29(3): 30-34(in Chinese).
- [12] 邱天雪, 陈进生, 尹丽倩, 等. 闽南重点城市春季 PM_{2.5} 中水溶性无机离子特征研究[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(3): 512-516.
- QIU T X, CHEN J S, YIN L Q, et al. Study on the characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in spring in the key cities of southern Fujian province[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(3): 512-516(in Chinese).
- [13] 李彩霞, 李彩亭, 曾光明, 等. 长沙市夏季 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征[J]. *中国环境科学*, 2007, 27(5): 599-603.
- LI C X, LI C T, ZENG G M, et al. Pollution characteristics of water-soluble ions in atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} in Changsha City in summer[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(5): 599-603(in Chinese).
- [14] 刘江海, 褚彦辛, 赵雪艳, 等. 忻州市 PM_{2.5} 与 PM₁₀ 中水溶性离子季节污染特征及来源分析[J]. *南开大学学报*, 2015, 48(4): 103-111.
- LIU J H, ZHU Y X, ZHAO X Y, et al. Seasonal distribution and source analysis of water-soluble inorganic ions in PM₁₀ and PM_{2.5} of Xinzhou City[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis*, 2015, 48(4): 103-111(in Chinese).
- [15] TAO J, ZHANG L M, ENGLING G, et al. Chemical composition of PM_{2.5} in an urban environment in Chengdu, China: Importance of springtime dust storms and biomass burning[J]. *Atmospheric Research*, 2013, 122: 270-283.
- [16] YAO X H, CHAN C K, FANG M, et al. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 4223-4234.
- [17] 高璟瓌, 董海燕, 陈魁, 等. APEC 会议期间天津市 PM_{2.5} 中水溶性无机离子的污染特征[J]. *环境污染与防治*, 2015, 37(5): 66-71.
- GAO J Y, DONG H Y, CHEN K, et al. Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} of Tianjin during the Asia-Pacific Economic Cooperation summit[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2015, 37(5): 66-71(in Chinese).
- [18] WANG Y, ZHUANG G S, TAGN A H, et al. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 3771-3784.
- [19] OHTA S, OKITA T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo[J]. *Atmospheric Environment*, 1990, 24(4): 815-822.
- [20] SHON Z H, KIM K H, SONG S K, et al. Relationship between water-soluble ions in PM_{2.5} and their precursor gases in Seoul megacity[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 59(7): 540-550.
- [21] YUE D L, ZHONG L J, ZHANG T, et al. Pollution properties of water-soluble secondary inorganic ions in atmospheric PM_{2.5} in the Pearl River Delta Region[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2015, 15: 1737-1747.
- [22] WANG Y, ZHUANG G S, ZHANG X Y, et al. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 2935-2952.
- [23] KANG C M, LEE H S, KANG B W, et al. Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul, South Korea[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(28): 4749-4760.
- [24] YIN L Q, NIU Z C, CHEN X Q, et al. Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in the coastal urban agglomeration along the Western Taiwan Strait Region, China[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2014, 21(7): 5141-5156.
- [25] HU G Y, ZHANG Y M, SUN J Y, 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): 1-11.
- [26] STELSON A W, SEINFELD J H. Thermodynamic prediction of the water activity, NH₄NO₃ dissociation-constant, density and refractive index for the NH₄NO₃-(NH₄)₂SO₄-H₂O system at 25 °C[J]. *Atmospheric Environment*, 1982, 16(10): 2507-2514.
- [27] MOZURKEWICH M. The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative-humidity, and particle size[J]. *Atmospheric Environment*, 1993, 27: 261-270.