

汤莉莉,沈宏雷,汤蕾,等. 2013. 冬季南京北郊大气气溶胶中水溶性阴离子特征[J]. 大气科学学报,36(4):489-498.

Tang Li-li, Shen Hong-lei, Tang Lei, et al. 2013. Characteristics of water-soluble anions in atmospheric aerosol in northern suburb of Nanjing in winter [J]. Trans Atmos Sci, 36(4):489-498. (in Chinese)

冬季南京北郊大气气溶胶中水溶性阴离子特征

汤莉莉^{1,2}, 沈宏雷², 汤蕾², 张祥志¹, 李旭文¹, 许明君², 严明良³

(1. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036; 2. 南京信息工程大学, 江苏 南京 210044; 3. 江苏省气象台, 江苏 南京 210008)

摘要: 2009年冬季在南京北郊进行24 h采样,运用离子色谱法研究大气PM₁₀中水溶性阴离子的分布特征。结果表明:PM₁₀中阴离子的平均总质量浓度在白天和夜间分别为658.21、622.84 μg/m³; PM_{2.1}则分别为337.86、319.97 μg/m³,阴离子主要存在于细粒子中;主要水溶性阴离子均为SO₄²⁻,且海盐对南京北郊大气PM₁₀和PM_{2.1}中的SO₄²⁻质量浓度影响很小。SO₄²⁻、Cl⁻和F⁻粒径谱分布相似,均呈双模态;NO₃⁻和NO₂⁻主要呈现单模态。SO₄²⁻与NO₃⁻、F⁻与NO₃⁻、SO₄²⁻与Cl⁻的相关系数均大于0.8,相关显著,说明其存在一定的同源性。NO₃⁻/SO₄²⁻的平均值在白天、夜间分别为0.0582、0.0484,说明南京北郊大气污染以固定源为主。分析NO₃⁻、SO₄²⁻前体物的转化率知道,采样期间SOR和NOR的平均值均大于10%,即SO₄²⁻部分来源于SO₂的二次转化,而不是单一来源于一次污染物。

关键词: 南京; 大气气溶胶; 水溶性阴离子

中图分类号: X513 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-7097(2013)04-0489-10

Characteristics of water-soluble anions in atmospheric aerosol in northern suburb of Nanjing in winter

TANG Li-li^{1,2}, SHEN Hong-lei², TANG Lei², ZHANG Xiang-zhi¹,
LI Xu-wen¹, XU Ming-jun², YAN Ming-liang³

(1. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing 210036, China;

2. Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China;

3. Jiangsu Meteorological Observatory, Nanjing 210008, China)

Abstract: Aerosol PM₁₀ of different sizes was collected the whole day in the northern suburb of Nanjing in winter 2009. This paper analyzes the distribution characteristics of water-soluble anions in PM₁₀ by using the ion chromatograph. Results show that the average total mass concentration of anions in PM₁₀ (PM_{2.1}) are 658.21 and 622.84 μg/m³ (337.86 and 319.97 μg/m³) in daytime and nighttime, respectively, and anions dominate in the fine particles. SO₄²⁻ are mainly water-soluble anions, and sea salt has little effect on the mass concentration of SO₄²⁻ in PM₁₀ and PM_{2.1} in the northern suburb of Nanjing. The size distributions of SO₄²⁻, Cl⁻ and F⁻ show bimodal nature, while those of NO₃⁻ and NO₂⁻ show single mode. Correlation coefficients between SO₄²⁻ and NO₃⁻, F⁻ and NO₃⁻, SO₄²⁻ and Cl⁻ are all greater than 0.8, which are significant, indicating that these anions are homologous. The average NO₃⁻/SO₄²⁻ in daytime and nighttime are 0.0582 and 0.0484, respectively, indicating that the air pollution in northern suburb of Nanjing mainly comes from the stationary sources. Analysis of transformation

收稿日期:2012-07-23; 改回日期:2013-03-04

基金项目: 中国气象局公益性行业科研专项(GYHY20090607); 江苏省环境监测基金项目(1016); 江苏省高校自然科学重大基础项目(11KJA170002); 江苏省自然科学基金项目(BK2012884)

通信作者: 汤莉莉, 博士, 副教授, 研究方向为大气环境化学, lily3258@163.com.

of NO_3^- and SO_4^{2-} precursors shows that the average SOR and NOR during the sampling period are more than 10%. It shows that SO_4^{2-} in PM_{10} is partially come from the second photochemical transformation of SO_2 , rather than a single source of primary pollutants.

Key words: Nanjing; atmospheric aerosol; water-soluble anion

0 引言

可吸入颗粒物 (PM_{10}) 是指空气动力学直径 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的大气颗粒物 (李雪等, 2012), 由于在环境中滞留时间长, 它已成为国内外许多城市大气环境的首要污染物和研究大气气溶胶的重点 (桑建人和刘玉兰, 2005; 任永建等, 2009)。流行病学研究表明, PM_{10} 是对人类健康有危害的污染物之一 (赵毓梅和杨文敏, 1996), 与医院就诊率、呼吸器官疾病发病率乃至死亡率等诸多不利健康效应之间均有密切关系 (魏复盛和滕恩江, 2001; 黄丽红等, 2002)。

国内外研究表明, 可溶性成分是大天气溶胶的重要组成部分, 占颗粒物质量的 60% ~ 70% (赵海瑞等, 1995), 特有的物理化学性质对大气环境中的各种物理化学过程产生重要影响 (张兆钧等, 1994)。 PM_{10} 中的水溶性阴离子如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等极易形成云凝结核, 使云滴数量增加, 云的增加不仅会使地表升温, 还可能增加降水, 进而影响地表湿度和植被, 从而改变地表反照率, 并进一步影响气候 (吴兑等, 2001)。Duan et al. (2006) 的研究表明, 可溶性组分也是影响大气沉降 pH 值的主要因素。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 是大气颗粒物中的主要致酸离子, 直接关系到人体健康、植物、建筑材料的安全等 (Louie et al., 2005; Duan et al., 2006; 韩月梅等, 2008)。

南京位于长江下游宁镇丘陵地区, 是长江三角洲地区的综合性工业基地、重要交通枢纽和经济文化中心, 冬季温和少雨, 夏季高温多雨, 属于亚热带季风气候。

为了分析南京北郊 PM_{10} 中的主要阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 的分布特征和变化趋势, 了解南京市郊区大气污染状况, 于 2009 年冬季在南京北郊采集大气颗粒物样品, 运用离子色谱法研究 PM_{10} 中的水溶性阴离子, 解析污染物的可能来源, 为城市大气污染治理提供理论依据, 对改善大气环境、保障人体健康具有实际意义。

1 实验部分

1.1 样品采集

为全面反映南京市北郊冬季 PM_{10} 中水溶性阴离子的分布状况, 本研究采样点设在南京信息工程大学北辰楼楼顶, 距地面 20 m 左右。该点毗邻宁六公路, 距南京钢铁公司 3 km, 距扬子石化 10 km 左右, 受工业污染与机动车尾气污染的共同影响。从 2009 年 11 月 26 日至 12 月 20 日进行每天 24 h 采样, 将 07:00—19:00 作为白天时段, 19:00—次日 07:00 作为夜间时段, 使用 2 台采样器分别采集样品。采样以晴天和阴天为主, 减小降水对颗粒物及离子质量浓度的影响。采样仪器是美国 Thermo 公司生产的非生物撞击式采样器, 采样器切割粒径为: 9 ~ 10 μm 、5.8 ~ 9 μm 、4.7 ~ 5.8 μm 、3.3 ~ 4.7 μm 、2.1 ~ 3.3 μm 、1.1 ~ 2.1 μm 、0.65 ~ 1.1 μm 、 $< 0.65 \mu\text{m}$ 。以石英纤维滤膜 (Watman 20-301-QZ 实心, 20-305-QZ 空心, 滤膜直径为 81 mm) 收集颗粒物样品, 流量控制为 28.3 L/min (定期使用 Thermo20-120 校准工具进行校准)。

采样前, 膜托和不锈钢收集盘用去离子水超声清洗 3 次; 采样器使用色谱乙醇清洗 3 次, 再用去离子水冲洗。石英纤维膜采样前, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 12 h, 以除去有机杂质, 并置于干燥器中恒温恒湿 24 h。采样结束后, 将石英纤维膜包在灼烧过的铝箔中, 放入专用冰箱 -18 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。

为保证实验数据的准确性, 采样前后, 石英膜在相同温度和相对湿度条件下, 平衡干燥 24 h 后使用十万分之一天平进行称重。每个样品称重 3 次, 取其平均值。采样体积均按采样期间的平均气压、气温做订正。

1.2 样品处理和定量分析

测量前取各层滤膜, 在聚四氟塑料瓶口上方剪碎。剪碎滤膜的过程中, 在塑料瓶下加垫一张用无水乙醇清洗过的锡纸, 防止滤膜碎屑的掉落。塑料瓶贴好标签, 做好标记。采用同样的方法剪取新滤膜作为空白。向聚四氟塑料瓶中准确加入 50 mL 超纯水, 30 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温振荡 30 min, 然后在 15 $^{\circ}\text{C}$ 下超声提取 30 min。静置后取上层清液, 采用 0.45 μm

针筒式滤膜过滤,滤液置于聚四氟塑料瓶中,放入冰箱保存。配制各梯度标准溶液,绘制标准曲线,以外标法定量。样品进样前过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的一次性滤头。阴离子测定选用 ASII-HC 型阴离子交换柱、ASRS-4 mm 型抑制器和电导检测器;采用 $30\ \text{mmol/L}$ KOH 淋洗液,淋洗速率为 $1\ \text{mL/min}$;每个样进两针平行样,每针时间为 $10\ \text{min}$,以保证各离子均顺利出峰,仪器温度为 $30\ ^\circ\text{C}$ 。

利用气体分子对光辐射的特征吸收原理(林艺辉等,2007),采用差分光学吸收光谱技术(王东东等,2009)测定南京北郊常规污染气体 SO_2 、 NO_2 的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 南京北郊大气阴离子浓度和谱分布特征

以大气 PM_{10} 中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 五种水溶性阴离子为研究对象。图 1 给出了采样期间 $\text{PM}_{2.1}$ 和 PM_{10} 中阴离子质量浓度的时间序列。白天 $\text{PM}_{2.1}$ 中阴离子总质量浓度为 $167.40 \sim 812.12\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,平均为 $337.86\ \mu\text{g}/\text{m}^3$; PM_{10} 中阴离子总离子质量浓度为 $372.33 \sim 1\ 810.04\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,平均为 $658.21\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。夜间, $\text{PM}_{2.1}$ 为 $219.82 \sim 622.85\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,平均为 $319.97\ \mu\text{g}/\text{m}^3$; PM_{10} 中阴离子总质

量浓度为 $423.64 \sim 886.51\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,平均为 $622.84\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。夜间离子质量浓度略低于白天,是由于白天人们活动密集、污染源排放强度较高所致。研究表明,气象条件变化对粗颗粒的影响大于细颗粒,这种作用在夜间尤其明显(Wang et al., 2006)。由图 1 可见, $\text{PM}_{2.1}$ 与 PM_{10} 中阴离子质量浓度的变化呈现一定的同步性,白天阴离子质量浓度在 11 月 27 日达到峰值;夜间阴离子质量浓度在 11 月 26 日和 12 月 3 日晚较高。采样点从 11 月 22 日起曾持续出现大雾天气。研究表明,连续的雾天气系统,会形成一个持续的强稳定层结,大气中各种物质不容易向外扩散,导致污染物的堆积(樊曙先等,2009);且大雾天气时大气湿度较高,有利于颗粒物沉降到地面,使白天和夜间阴离子质量浓度偏高。白天阴离子质量浓度于 11 月 28 日迅速降低,夜间阴离子质量浓度在 11 月 29 日、12 月 4 日晚较低,这是因为 11 月 28 日起出现降雨,对气溶胶离子具有洗脱作用。

假设海盐是大气中 Na 的唯一来源(Morales et al., 1998),可根据 Na^+ 的质量浓度计算 $\text{PM}_{2.1}$ 与 PM_{10} 中非海盐硫酸盐(nss-SO_4^{2-}),公式(吕文英等, 2010)为:

$$(\text{nss-SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.2455.$$

由表 1 可知,白天、夜间 $\text{PM}_{2.1}$ 和 PM_{10} 中 nss-SO_4^{2-} 占 SO_4^{2-} 的比例分别为 98.9%、99.3% 和

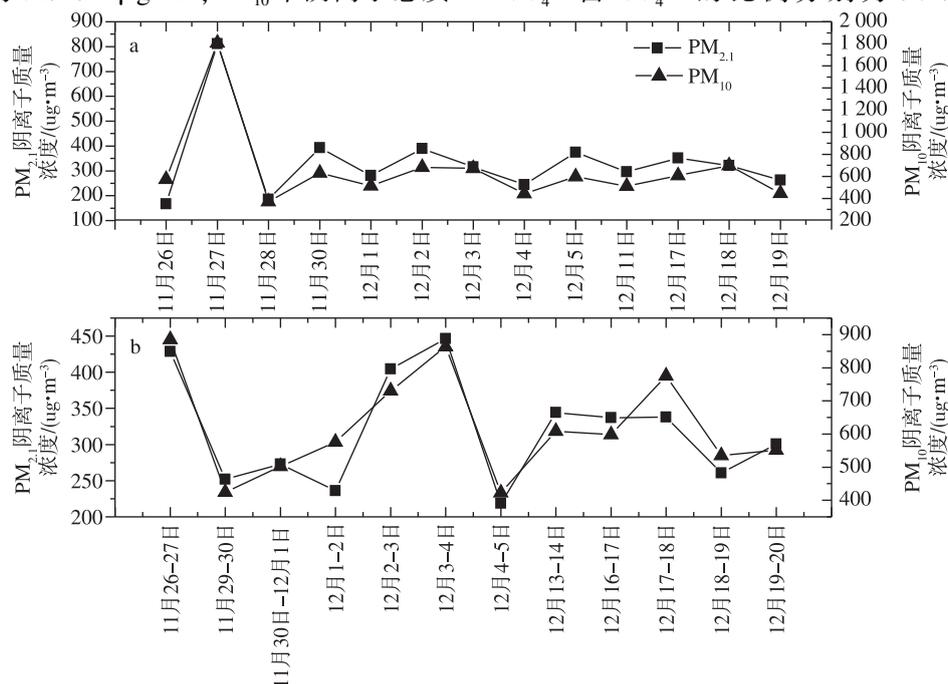


图 1 南京北郊冬季 $\text{PM}_{2.1}$ 、 PM_{10} 中全部阴离子的质量浓度 a. 白天; b. 夜晚

Fig. 1 Mass concentrations of total anions in $\text{PM}_{2.1}$ and PM_{10} in the northern suburb of Nanjing in winter a. in daytime; b. in nighttime

99.1%、99.2%，说明海盐对南京北郊大气 PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 中的 SO_4^{2-} 质量浓度影响很小，可以近似认为 SO_4^{2-} 和 $nss-SO_4^{2-}$ 的质量浓度是相同的。

表1 南京北郊冬季 PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 中非海盐硫酸根离子的质量浓度及其贡献

Table 1 Mass concentrations of $nss-SO_4^{2-}$ in PM_{10} and $PM_{2.1}$ in the northern suburb of Nanjing in winter and its contribution to $[SO_4^{2-}]$ $\mu g/m^3$

	白天			夜间		
	SO_4^{2-}	$nss-SO_4^{2-}$	$\frac{nss-SO_4^{2-}}{SO_4^{2-}}/\%$	SO_4^{2-}	$nss-SO_4^{2-}$	$\frac{nss-SO_4^{2-}}{SO_4^{2-}}/\%$
$PM_{2.1}$	307.20	304.07	98.9	294.64	292.56	99.3
PM_{10}	575.82	569.41	99.1	555.36	551.52	99.2

图2为各阴离子质量浓度的变化情况。可见，白天， $PM_{2.1}$ 和 PM_{10} 中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 F^- 、 NO_2^- 的质量浓度分别为 307.20、23.39、6.27、1.98、0.07 $\mu g/m^3$ 和 575.80、44.04、34.16、4.03、0.08 $\mu g/m^3$ ；夜间， $PM_{2.1}$ 和 PM_{10} 中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 F^- 、 NO_2^- 的

质量浓度分别为 294.60、19.13、4.21、1.91、0.02 $\mu g/m^3$ 和 555.30、35.50、27.94、4.02、0.03 $\mu g/m^3$ 。其中 SO_4^{2-} 是主要的阴离子。白天， SO_4^{2-} 在 $PM_{2.1}$ 和 PM_{10} 中占总离子质量浓度的 90.91% 和 87.48%；夜间，占 92.09% 和 89.15%。说明南京北郊以煤烟型污染为主。南京冬季温度较低，易形成逆温层，不利于污染物的扩散，且采样期间南京主导风向为西北风，将携带大量内陆扬尘，加剧了颗粒物污染。采样点 Cl^- 质量浓度高于 NO_3^- ，这与北京市（张凯等，2006）离子质量浓度 $Cl^- < NO_3^-$ 不同，造成该现象的原因是采样点附近燃煤燃烧产生 Cl^- 。采样点附近有大片农田，而农药化肥中氯的挥发也会增加 Cl^- 的质量浓度。采样期间 SO_4^{2-} 的质量浓度高且远高于 NO_3^- ，表明南京北郊主要的致酸物质是 SO_4^{2-} ，是典型的硫酸型污染；同时采样点靠近南京江北工业区，该地区有南京钢铁厂、南京化工厂、扬子石化等企业，这些企业燃煤排放出大量的 SO_2 ，其在大气中经气相氧化反应与光化学反应转化成 SO_4^{2-} ，大大增加了 SO_4^{2-} 的质量浓度。

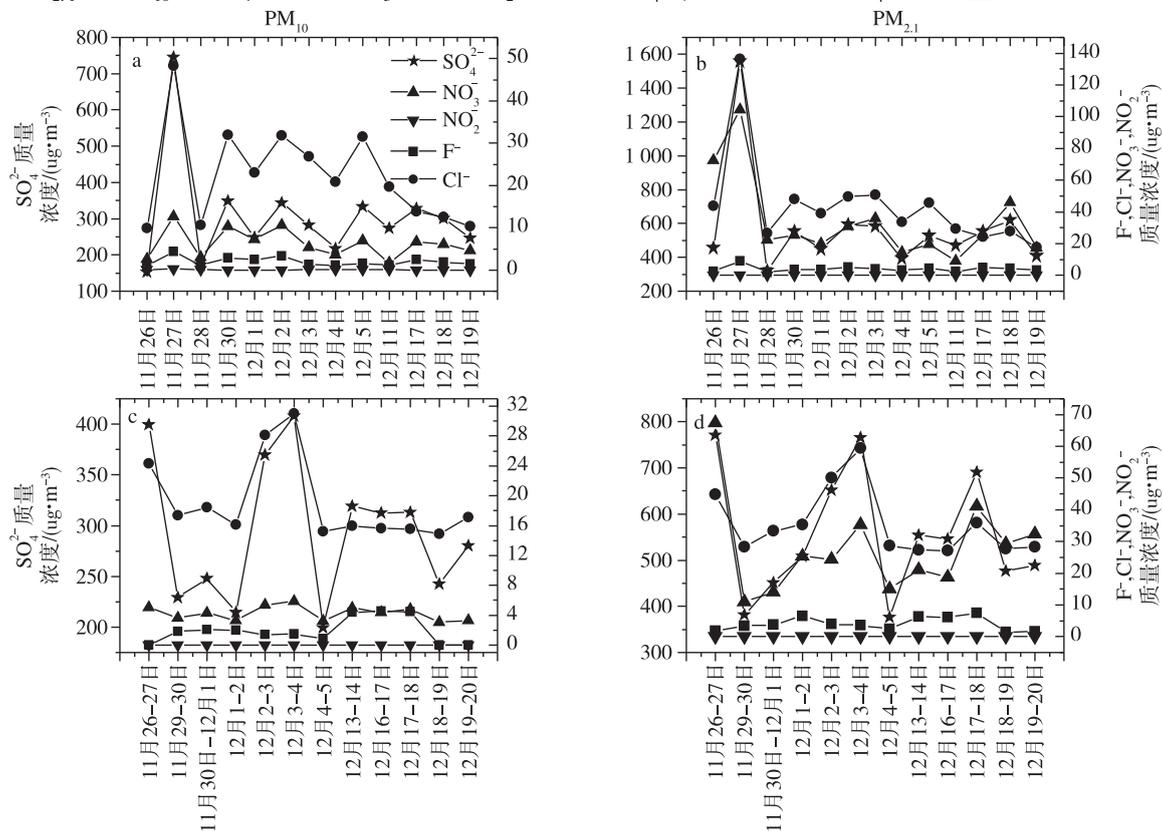


图2 南京北郊冬季大气 PM_{10} 、 $PM_{2.1}$ 中阴离子的质量浓度
a. 白天 PM_{10} ; b. 白天 $PM_{2.1}$; c. 夜晚 PM_{10} ;
d. 夜晚 $PM_{2.1}$

Fig. 2 Mass concentrations of different anions in PM_{10} and $PM_{2.1}$ in the northern suburb of Nanjing in winter
a. PM_{10} in daytime; b. $PM_{2.1}$ in daytime; c. PM_{10} in nighttime; d. $PM_{2.1}$ in nighttime

各离子质量浓度均表现为白天高于夜间,与赵亚南等(2008)有关北京冬季工作日、双休日、春节各离子质量浓度变化的研究结果相反。这是由于白天采样点附近的企业运作,大量燃煤使得大气颗粒物中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 F^- 的质量浓度升高;此外,白天太阳辐射强,光化学反应活跃,使 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的气态前体物容易发生光化学反应转化成二次离子。 NO_3^- 白天质量浓度偏高还与交通源有关。白天车流量大,采样点靠近宁六公路,受机动车尾气污染严重,导致白天 NO_3^- 质量浓度高。 NO_2^- 质量浓度白天高于夜间,是由于白天 NO_2 在气相中发生光化学反应产生的 NO_2^- 吸附在颗粒物表面,从而使采集的颗粒物样品中 NO_2^- 的质量浓度较大。

天和夜间的粒径分布相似,均呈双模态分布。 Cl^- 在粗模态中的峰值处于 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$,在积聚模态中的峰值处于 $0.7 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 。Kerminen et al. (2000) 研究表明,大多数的海盐粒子的粒径范围是 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 。本研究中 Cl^- 大部分来自燃料燃烧。 SO_4^{2-} 也呈双模态分布。已有研究表明,在正常大气条件下所形成的硫酸气溶胶粒子属核模 ($d_p \leq 0.05 \mu\text{m}$, d_p 是指空气动力学直径) 范围,但核模粒子之间能迅速凝聚进入积聚模粒径范围 ($0.05 \mu\text{m} \leq d_p \leq 2.0 \mu\text{m}$),而积聚模是十分稳定的(唐孝炎等,2006)。因此,大多数 SO_4^{2-} 气溶胶粒子处于积聚模态中。本研究中 SO_4^{2-} 在积聚模和粗粒子模中均有分布,积聚模态的峰出现在 $0.7 \mu\text{m}$,说明液相反应是南京北郊 SO_4^{2-} 重要的形成途径;粗模态峰值出现在 $4.7 \mu\text{m}$,是南京北郊的工业污染源及燃煤飞灰中包含的

图3为阴离子的粒径谱分布。可见, Cl^- 在白

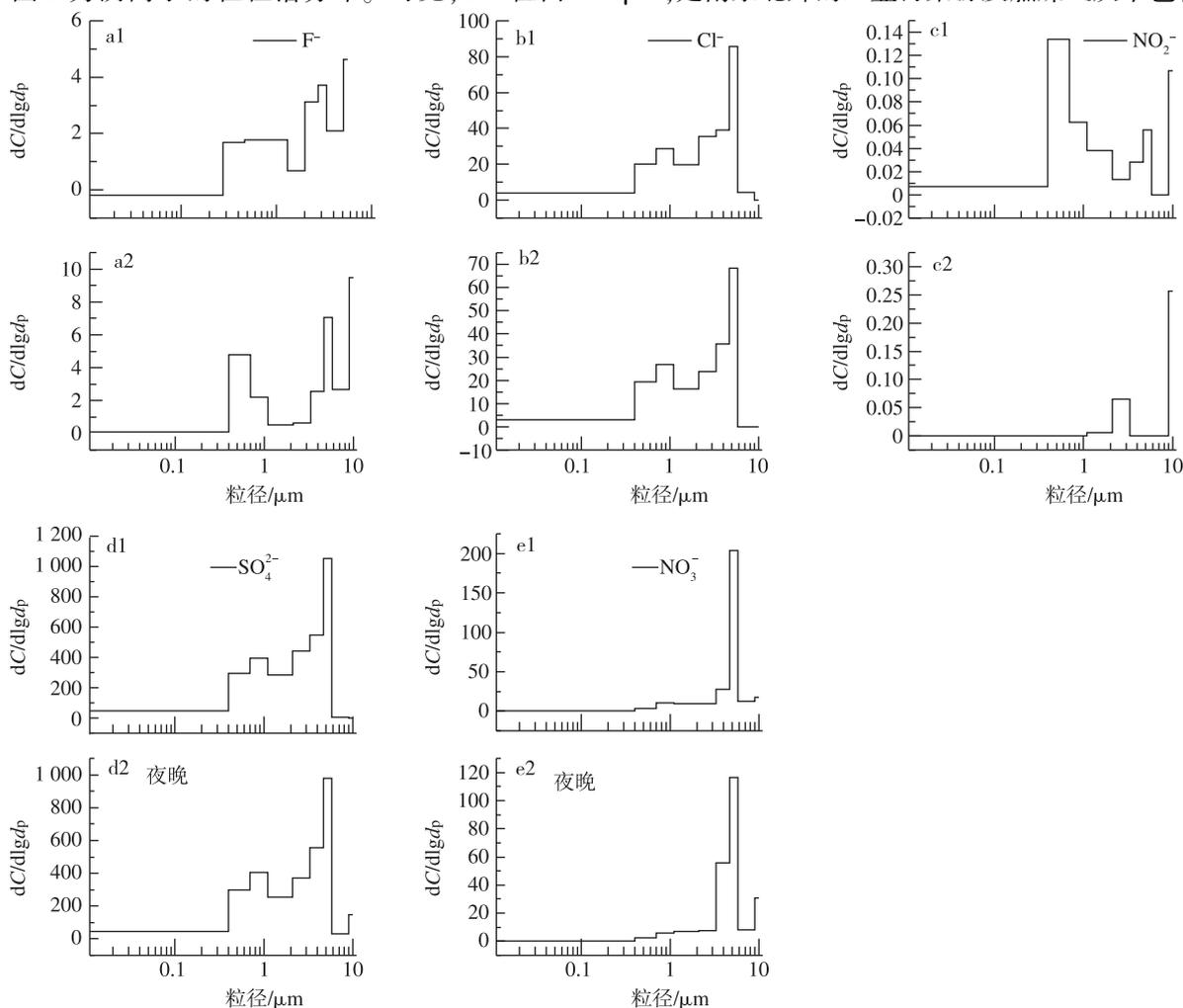


图3 南京北郊冬季大气颗粒物中阴离子 F^- (a)、 Cl^- (b)、 NO_2^- (c)、 SO_4^{2-} (d) 和 NO_3^- (e) 的粒径谱分布(1表示白天, 2表示夜晚)

Fig. 3 Size spectra distributions of anions of atmospheric particles in the northern suburb of Nanjing in winter(1 presents daytime, and 2 nighttime) a. F^- ; b. Cl^- ; c. NO_2^- ; d. SO_4^{2-} ; e. NO_3^-

CaSO₄ 等组分所致。F⁻ 基本呈现双模态分布,白天和夜间 PM_{2.1} 中 F⁻ 的浓度占 PM₁₀ 的比列分别为 0.49 和 0.38,表明 F⁻ 主要存在与细粒子中。NO₃⁻ 呈单模态分布,峰值出现在 4.7 ~ 5.8 μm 的粒径范围,这是由于冬季光照强度弱,不利于氮氧化物转化成 NO₃⁻;同时,采样期大气中 NH₄⁺ 含量较低,NO₃⁻ 与土壤粒子的反应更重要,使部分 NO₃⁻ 并入到粗粒子模态中。由于检测到的 NO₂⁻ 较少,尤其是夜间,低于仪器检测限,所以很难辨别其准确的粒径范围,但在白天,基本可以看出 NO₂⁻ 主要处于积聚模态。

2.2 南京北郊大气 PM₁₀ 中水溶性阴离子相关性分析

表 2 与表 3 列出了白天、夜间各离子间的相关系数。由表 2 可以看出,白天各阴离子大多数呈现正相关,除 NO₂⁻ 与 F⁻、NO₃⁻ 的相关性较低外,其余各离子间的相关系数都大于 0.5。在 PM_{2.1} 中,相关系数最高的是 F⁻ 与 NO₃⁻,其值为 0.946 6, F⁻ 与 SO₄²⁻、SO₄²⁻ 与 Cl⁻ 的相关系数也较高,分别为 0.838 0、0.826 0。由此可见, F⁻ 与 NO₃⁻、SO₄²⁻,以及 SO₄²⁻ 与 Cl⁻ 的同源性都很大,主要来源于周围工厂燃料燃烧;在 PM₁₀ 中,SO₄²⁻ 与 Cl⁻ 的相关系数为 0.939 4,较 PM_{2.1} 有所增加;但 F⁻ 与 NO₃⁻ 的相关性有所下降,为 0.659 2,这与两者的存在形态相联系。F⁻ 在粗细粒子中均有分布,而 NO₃⁻ 主要分布在粗粒子中。

表 2 南京北郊冬季白天 PM_{2.1} 和 PM₁₀ 中阴离子质量浓度的相关系数

Table 2 Correlation coefficients of mass concentrations of different anions in PM_{2.1} and PM₁₀, respectively, in daytime in the northern suburb of Nanjing in winter

	PM _{2.1}			
	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Cl ⁻	0.743 5 ¹⁾			
SO ₄ ²⁻	0.838 0 ¹⁾	0.826 0 ¹⁾		
NO ₃ ⁻	0.946 6 ¹⁾	0.801 6 ¹⁾	0.789 7 ¹⁾	
NO ₂ ⁻	0.296 3	0.680 8 ¹⁾	0.671 0 ¹⁾	0.222 6
	PM ₁₀			
	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Cl ⁻	0.836 6 ¹⁾			
SO ₄ ²⁻	0.931 4 ¹⁾	0.939 4 ¹⁾		
NO ₃ ⁻	0.659 2 ¹⁾	0.803 7 ¹⁾	0.807 4 ¹⁾	
NO ₂ ⁻	0.409 7 ²⁾	0.683 2 ¹⁾	0.596 2 ¹⁾	0.330 4

注:1)表示通过 0.01 信度的显著性检验;2)表示通过 0.05 信度的显著性检验。

表 3 南京北郊冬季夜间 PM_{2.1} 和 PM₁₀ 中阴离子之间的相关系数

Table 3 Correlation coefficients of mass concentrations of different anions in PM_{2.1} and PM₁₀, respectively, in nighttime in the northern suburb of Nanjing in winter

	PM _{2.1}			
	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Cl ⁻	-0.284 4			
SO ₄ ²⁻	0.071 4	0.782 3 ¹⁾		
NO ₃ ⁻	0.329 0	0.762 2 ¹⁾	0.895 6 ¹⁾	
NO ₂ ⁻	-0.213 6	0.737 0 ¹⁾	0.395 6	0.481 9 ²⁾
	PM ₁₀			
	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Cl ⁻	-0.069 7			
SO ₄ ²⁻	0.163 4	0.783 9 ¹⁾		
NO ₃ ⁻	-0.188 9 ²⁾	0.467 3 ²⁾	0.783 0 ¹⁾	
NO ₂ ⁻	-0.236 5	-0.048 0	-0.087 9	0.294 4

注:1)表示通过 0.01 信度的显著性检验;2)表示通过 0.05 信度的显著性检验。

夜间,离子间的相关性与白天相比有一定不同。部分离子呈现一定的负相关,如 F⁻ 与 NO₂⁻、F⁻ 与 Cl⁻。夜间相关性较大的离子为 SO₄²⁻ 与 Cl⁻、SO₄²⁻ 与 NO₃⁻,但夜间各离子间的相关性多数低于白天,这是因为夜间人们处于休息中,各类人为污染源的排放都有所下降,使原本具有相同来源的离子在夜间并不呈现明显的相关性。

NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 是大气气溶胶中两种重要的二次离子,也是造成酸雨的主要原因(刘文菁等,2002;魏玉香等,2009)。由图 3 可见,NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 的质量浓度具有相似的变化趋势。对采样期间 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 中 NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 的质量浓度作相关性分析(图 4)。结果表明,白天,PM_{2.1} 中两者相关系数为 0.789 7,在 PM₁₀ 中则为 0.807 4;夜间,NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 在 PM_{2.1} 中相关性增强,相关系数为 0.895 6,而在 PM₁₀ 中却比白天有所降低,为 0.783 0。总体而言,NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 具有较好的相关性,说明这两种离子的质量浓度变化具有同步性,颗粒物中 NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 可能具有某种共同的来源。采样点靠近南京钢铁厂、扬子石化等企业,燃烧化石燃料过程中产生大量的氮氧化物、硫氧化物污染大气,增加了颗粒物中 NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 的含量。

2.3 NO₃⁻、SO₄²⁻ 与 NO₂、SO₂ 的相关性

SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 是大气中 SO₂ 和 NO_x 质量浓度

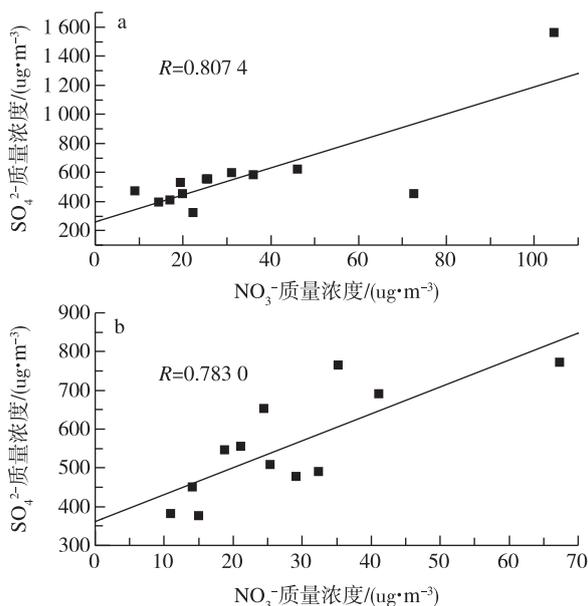
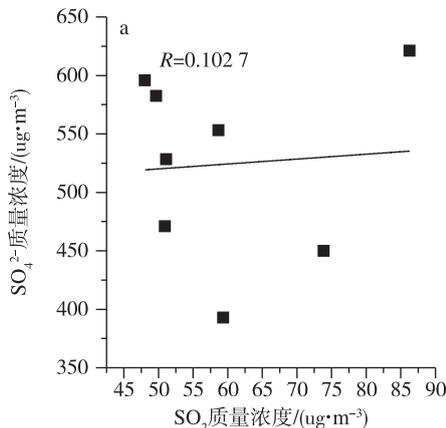


图4 南京北郊冬季PM₁₀中NO₃⁻与SO₄²⁻的相关性

a. 白天;b. 夜晚

Fig. 4 Correlations between NO₃⁻ and SO₄²⁻ in PM₁₀ in the northern suburb of Nanjing in winter a. in daytime; b. in nighttime

的指示剂。大气中的SO₂和NO_x经过气相氧化反应和光化学反应分别生成H₂SO₄和HNO₃,当城市大气中原生粒子浓度较高时,它们会在原生粒子上凝结并与其中的某些物质发生反应,转化成硫酸盐和硝酸盐(Wang et al., 2005)。所以大气颗粒物中SO₄²⁻和NO₃⁻的质量浓度主要取决于大气中SO₂和NO_x的含量,以及大气中气-粒转化速率及当地气象条件。图5、6分别为南京北郊冬季PM₁₀中SO₄²⁻与SO₂、NO₃⁻与NO₂的相关性。可见,白天和



晚上SO₄²⁻与SO₂的相关系数分别为0.1027, 0.6501, SO₂和气溶胶中SO₄²⁻的质量浓度变化不同步。此外,白天温度相对高,且太阳光照强,大气中OH等自由基浓度高,SO₄²⁻部分来自其他含硫化合物的氧化,因此与SO₂的相关性有所降低。而NO₃⁻与NO₂在白天、夜间的相关系数分别为0.2121、0.7540,夜间两者的相关性高于白天,这是因为晚上太阳辐射减弱,气体化合物的浓度成为影响NO₃⁻质量浓度变化的重要因素。NO₃⁻与NO₂的相关性要高于SO₄²⁻与SO₂,表明NO₃⁻主要由NO₂二次转化而来,而SO₄²⁻除来自SO₂的转化外,还可能通过其他途径转化而来。

2.4 南京北郊大气PM₁₀中二次离子NO₃⁻、SO₄²⁻源解析

汽油、柴油燃烧排放的NO_x与SO_x质量比为8:1~13:1,燃煤排放的NO_x/SO_x质量比为1:2,将SO₄²⁻作为固定源排放的指标,NO₃⁻作为交通源排放的指标,故常用大气颗粒物中NO₃⁻/SO₄²⁻质量比是否大于1来判断城市是以流动源(如汽车尾气)污染还是以固定源(如燃煤)污染为主(银燕等, 2009)。图7为NO₃⁻/SO₄²⁻的日变化情况。白天,PM₁₀中NO₃⁻/SO₄²⁻处于0.0285~0.0671,平均为0.0582。夜间,PM₁₀中NO₃⁻/SO₄²⁻为0.0291~0.0873,平均为0.0484,略低于白天,这可能是因为夜间交通流量明显降低,使得NO₃⁻的源排放强度减弱,另一方面,夜间没有光照,使大气光化学反应减弱,气态NO_x很难转化成NO₃⁻等二次粒子,这也导致NO₃⁻/SO₄²⁻的值降低。

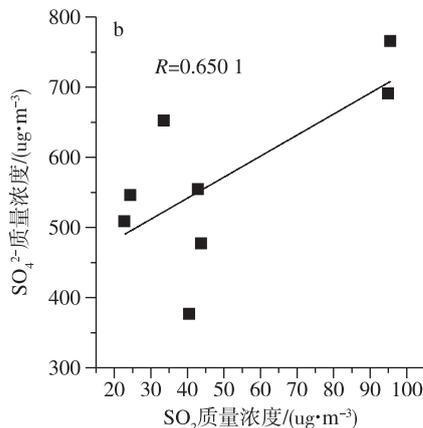


图5 南京北郊冬季PM₁₀中SO₄²⁻与SO₂的相关性 a. 白天;b. 夜晚

Fig. 5 Correlations between SO₄²⁻ and SO₂ in PM₁₀ in the northern suburb of Nanjing in winter a. in daytime; b. in nighttime

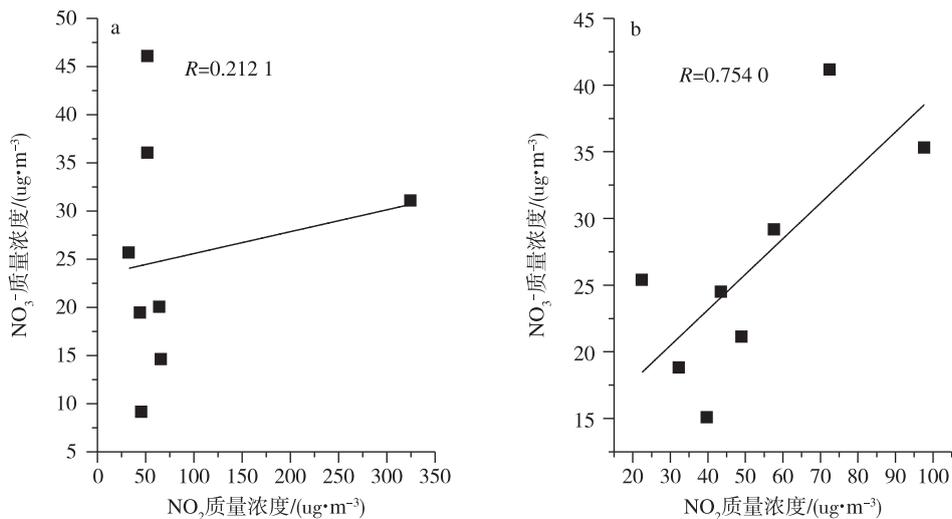


图 6 南京北郊冬季 PM_{10} 中 NO_3^- 与 NO_2 的相关性 a. 白天; b. 夜晚

Fig. 6 Correlations between NO_3^- and NO_2 in PM_{10} in the northern suburb of Nanjing in winter

a. in daytime; b. in nighttime

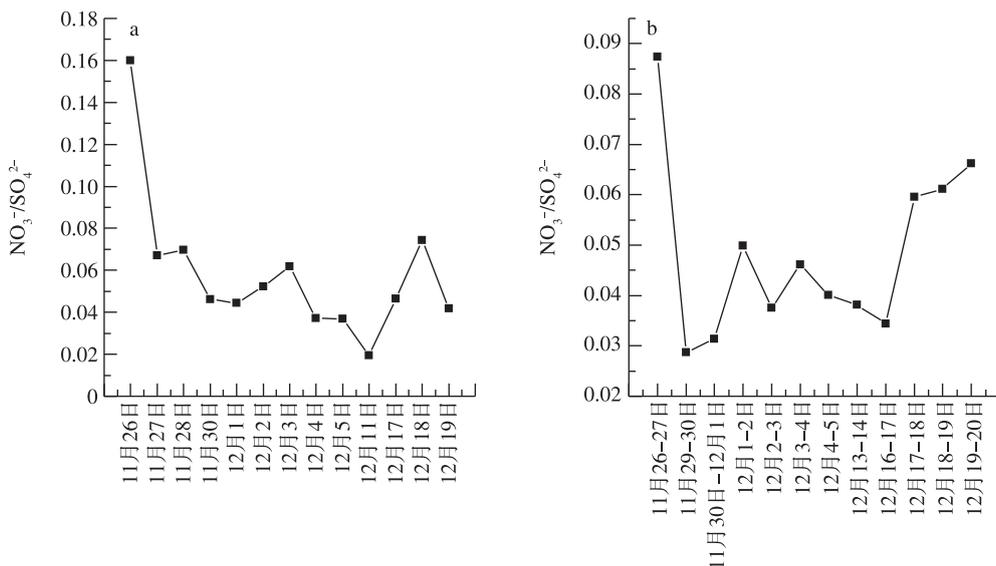


图 7 南京北郊冬季 PM_{10} 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的变化 a. 白天; b. 夜晚

Fig. 7 Variations of $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ in PM_{10} in the northern suburb of Nanjing in winter a. in daytime; b. in nighttime

白天和夜间 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的值均远小于 1。据统计,南京市机动车数量已超过 90 万辆(南京市环保局,2008),汽车尾气已成为 NO_x 的另一大排放源。但本文得到的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的值相对较低,这与 NO_x 特性及采样点附近的污染源有关。因为 NO_x 在大气中存在的时间较短,分布不均匀,所以其在大气中的质量浓度受气候条件和局地排放源的影响较大;采样点附近有较多大型燃煤企业,所以燃煤成为该地区污染源之一,从而使大气中 SO_4^{2-} 浓度显著升高。

很多学者用 SOR 和 NOR 来分别表示 SO_2 和 NO_x 的转化率(银燕等,2009)。SOR 值大于 10%,说明有光化学反应发生,即 SO_4^{2-} 有部分来源于 SO_2 的二次转化,而不是单一地来源于一次污染物。SOR(r_{SOR})通常用 SO_4^{2-} 的摩尔值与 SO_4^{2-} 和 SO_2 的摩尔值之和相比;NOR(r_{NOR})同理。

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

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

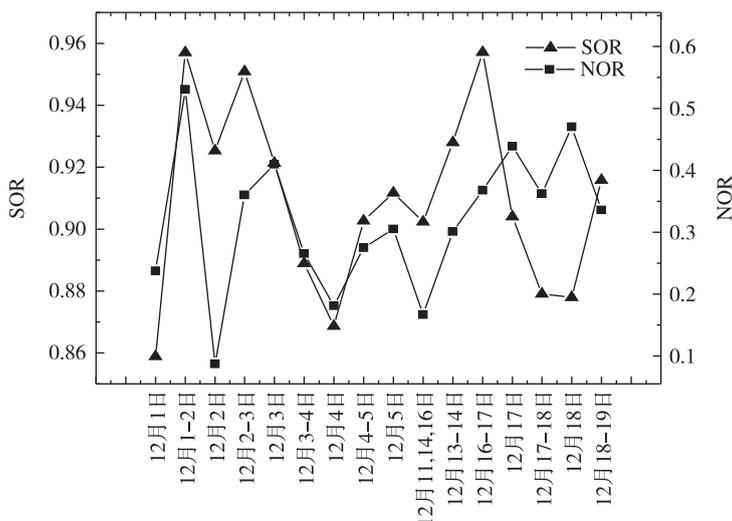


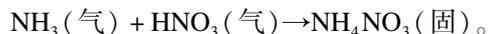
图8 南京北郊冬季PM₁₀中SOR和NOR的变化(12月1—2日指12月1—2日夜时段,其余类同)

Fig. 8 Variations of SOR and NOR in PM₁₀ in the northern suburb of Nanjing in winter (1—2 December indicate the nighttime from 19:00 BST 1 December to 07:00 BST 2 December, which is similar to the other)

图8为PM₁₀中的SOR和NOR的变化曲线。PM₁₀中SOR和NOR的平均值分别为23.28%、31.69%,均大于10%,说明有光化学反应发生,即SO₄²⁻部分来源于SO₂的二次转化,而非单一地来源于一次污染物。SOR和NOR的值大于10%,且采样期间SO₂浓度偏低。这与Wang et al. (2006)的上海市低SOR、高SO₂的调查结果相反,这是由于两地SO₂的转化机理不同。SO₂向SO₄²⁻的转化包括SO₂和OH基反应的气相氧化,H₂O₂/O₃对SO₂氧化、金属离子对SO₂催化氧化的液相氧化和云内过程。南京位于内陆地区,采样期间相对湿度小,以SO₂与OH基反应为主;上海是海滨城市,空气湿度相对较高,SO₂的各种氧化途径同时进行,SO₂与OH基的反应对上海市大气中二次转化的影响不如前者重要。NOR的值同样高于10%,表明气溶胶中的NO₃⁻部分来自于NO_x的光化学转化。SOR值远高于NOR值,这与采样期间SO₄²⁻的质量浓度远高于NO₃⁻相吻合。此外,NO₂气体排放后,经过光化学反应生成HNO₃气体,然后在原生粒子上凝结并与其中的某些物质(以NH₄⁺为主)发生反应,转化成硝酸盐。这两个过程与温度、相对湿度和NH₃浓度密切相关。采样期间南京平均气温低于10℃,且NH₄⁺含量较低,对吸收过程不利,NO₂转化率偏低。

有研究指出,SOR、NOR与气象因子有关联,特

别是与温度和相对湿度关系密切。银燕等(2009)研究指出,SOR与气温和相对湿度均呈正相关。这是因为温度越高,大气的光化学氧化性越强,且随着相对湿度升高,SO₂的氧化性也得到增强。NOR与温度呈显著负相关,与湿度的相关性较小,即温度是NOR最主要的影响因素。冬季低温条件有利于NO₃⁻以颗粒物状态存在。这种与温度的负相关是由于大气中存在一个关于NH₄NO₃的气—固两相平衡反应:



该反应为放热反应,低温有利于生成NH₄NO₃粒子。当气温低于15℃时,NO₃⁻主要以粒子形态存在;当气温高于30℃时,NO₃⁻主要以气态HNO₃的形式存在。NOR与气压也存在显著的正相关,这可能是由于NH₄NO₃为气—固两相反应,当环境压力增大时,有利于反应朝着生成固体的方向发生,使得NO₃⁻更多地以颗粒物的形式存在。

采样期间,NOR的峰值出现在12月17、18、19日,这几天气温低、气压高,该天气条件有利于NH₄NO₃(固)的形成,所以在这三天出现了NOR的峰值。

3 结论

1)南京北郊冬季白天PM_{2.5}和PM₁₀中离子的总平均质量浓度分别为337.86、658.21 μg/m³,夜间

则分别为 319.94、622.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 白天高于夜间。各离子质量浓度大小顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{NO}_2^-$, 燃煤是该地区主要污染源。

2) 南京北郊冬季白天各离子均呈现正相关关系, 其中除 NO_2^- 与 F^- 、 NO_3^- 的相关性较低外, 其余各离子间的相关系数都大于 0.5。 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 、 F^- 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 与 Cl^- 的相关系数较大, 说明它们存在一定的同源性; 夜间各离子的相关性有所降低, F^- 与 NO_2^- 出现负相关, 这与夜间人为污染源的排放下降有关。

3) 南京北郊冬季白天和夜间 PM_{10} 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的平均值分别为 0.058 2、0.048 4, 两者均小于 1, 认为南京北郊大气污染以固定源为主。

4) 分析 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 前体物的转化率知道, 采样期间 PM_{10} 中 SOR 和 NOR 的平均值分别为 23.28%、31.69%, 均大于 10%, 说明有光化学反应发生, 即 SO_4^{2-} 有部分来源于 SO_2 的二次转化, 而非单一地来源于一次污染物。

参考文献:

樊曙先, 杨雪贞, 樊韬, 等. 2009. 南京冬季雾水金属元素及水溶性阴离子浓度特征[J]. 环境科学学报, 29(9): 1878-1885.

韩月梅, 沈振兴, 曹军骥, 等. 2008. 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, 28(2): 261-266.

黄丽红, 宋伟民, 胡敏, 等. 2002. 大气 $\text{PM}_{2.5}$ 对巨噬细胞毒性作用研究[J]. 上海环境科学, 21(5): 288-290.

李雪, 刘子锐, 任希岩, 等. 2012. 2007 和 2008 年夏季北京奥运馆大气 PM_{10} 与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化特征[J]. 大气科学学报, 35(2): 197-204.

林艺辉, 谢品华, 秦敏, 等. 2007. 北京冬季大气 SO_2 、 NO_2 与 O_3 的检测与分析[J]. 大气与环境光学学报, 2(1): 55-59.

刘文青, 黄世鸿, 李良福. 2002. 大气气溶胶虚折射指数及其与元素的相关性[J]. 气象科学, 22(1): 40-45.

吕文英, 徐海娟, 王新明. 2010. 广州城区秋季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要水溶性无机离子分析[J]. 环境科学与技术, 33(1): 98-101.

南京市环保局. 2008. 2007 年南京市环境状况公报[R].

任永建, 周锁铨, 石顺吉, 等. 2009. 2005 年南京市 PM_{10} 浓度时间序列分析[J]. 气象科学, 29(3): 375-380.

桑建人, 刘玉兰. 2005. 银川市可吸入颗粒物(PM_{10})来源解析[J]. 气象科学, 25(1): 40-47.

唐孝炎, 张远航, 邵敏, 等. 2006. 大气环境化学[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社: 268-351.

王东东, 朱彬, 王静. 2009. 利用差分吸收光谱系统对 O_3 、 SO_2 和 NO_2 的监测分析[J]. 环境科学研究, 22(6): 650-655.

魏复盛, 滕恩江. 2001. 空气污染与儿童肺功能指标的相关分析[J]. 中国环境科学, 21(5): 385-389.

魏玉香, 童尧青, 银燕, 等. 2009. 南京 SO_2 、 NO_2 和 PM_{10} 变化特征及其与气象条件的关系[J]. 大气科学学报, 32(3): 451-457.

吴兑, 黄浩辉, 邓雪娇. 2001. 广州黄埔工业区近地层气溶胶分级水溶性成分的物理化学特征[J]. 气象学报, 59(4): 213-219.

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[J]. 大气科学学报, 32(6): 723-733.

张凯, 王跃思, 温天雪, 等. 2006. 北京大气 PM_{10} 中水溶性氯盐的观测研究[J]. 环境科学, 27(5): 825-830.

张兆钧, 秦敬薰, 张政科, 等. 1994. 汉江武汉城区段水环境监测优化布点方案研究[J]. 环境科学与技术, 17(1): 38-41.

赵海瑞, 秦福兴, 陈齐, 等. 1995. 水质站网规划研究中几个问题的探讨[J]. 水文, 40(1): 325.

赵亚南, 王跃思, 张凯, 等. 2008. 工作日、双休日和春节期间 PM_{10} 中水溶性离子浓度变化特征[J]. 环境科学研究, 21(5): 150-153.

赵毓梅, 杨文敏. 1996. 大气粗细颗粒物的成分分析及其肺毒性研究[J]. 卫生研究, 25(2): 89-91.

Duan F K, He K B, Ma Y L, et al. 2006. Concentration and chemical characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China: 2001—2002[J]. Science of the Total Environment, 355(1/3): 264-275.

Kerminen V-M, Teinilä K, Hillamo R. 2000. Chemistry of sea salt particles in the summer Antarctic atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 34(17): 2817-2825.

Louie P K K, Chow J C, Chen L-W A, et al. 2005. $\text{PM}_{2.5}$ chemical composition in Hong Kong: Urban and regional variations[J]. Science of the Total Environment, 338(3): 267-281.

Morales J A, Pirela D, de Borrego B S, et al. 1998. Inorganic water soluble ions in atmospheric particles over Maracalibo Lake Basin in the western region of Venezuela [J]. Atmospheric Research, 46(3/4): 307-320.

Wang Ying, Zhuang Guoshun, Tang Aohan, et al. 2005. The ion chemistry and the source of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 39(21): 3771-3784.

Wang Ying, Zhuang Guoshun, Zhang Xingying, et al. 2006. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $\text{PM}_{2.5}$ and TSP Aerosol in Shanghai[J]. Atmospheric Environment, 40(16): 2935-2952.

(责任编辑: 倪东鸿)