

西安冬、夏季 PM_{2.5} 中水溶性无机离子的变化特征*

杨素霞^{1,2} 曹军骥^{1,3**} 沈振兴⁴ 刘随心¹ 张 婷¹
王启元⁴ 强 娟⁵ 李文韬⁵

(1. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安, 710075;
2. 中国科学院研究生院, 北京, 100049; 3. 西安交通大学全球环境变化研究院, 西安, 710049;
4. 西安交通大学环境科学与工程系, 西安, 710049; 5. 陕西省西安市环境监测站, 西安, 710054)

摘 要 为探讨西安市冬、夏季水溶性无机离子的季节和空间变化特征, 2010年1月和7月分别在西安城区4个站点及上风区高陵(GL)和下风区黑河(HH)连续采集2周的PM_{2.5}样品, 使用离子色谱仪分析样品中水溶性无机离子成分. 结果表明, PM_{2.5}质量浓度冬季明显高于夏季, 空间变化表现为: 城区站点浓度均值(172.6 μg·m⁻³) > 上风区点GL(98.9 μg·m⁻³) > 下风区点HH(81.0 μg·m⁻³). 水溶性无机离子浓度总和占PM_{2.5}质量浓度的41.8%, 其中SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺是水溶性离子的主要成分, 分别占总离子质量浓度的35.1%、22.6%和12.2%. Na⁺、Ca²⁺和Mg²⁺在冬、夏季浓度相差不大, 而SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺以及K⁺、Cl⁻等均明显表现为冬季浓度高于夏季. SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺在冬、夏季空间变化均表现为城区站点>GL>HH, 这3种离子夏季在大气中的主要存在方式为NH₄HSO₄和NH₄NO₃, 而冬季主要以(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃和NH₄Cl形式存在. NO₃⁻/SO₄²⁻的比值为0.64, 表明西安市固定源仍是主要污染贡献源, 但是移动源所占比例较之前研究有所上升, 应采取一定措施控制机动车数量并加强排放监控.

关键词 西安, 水溶性无机离子, 季节变化, 空间变化.

颗粒物中的细粒子(一般指空气动力学等效直径≤2.5 mm的粒子)由于粒径小, 比表面积大, 易富集空气中的有毒物质^[1], 其对人体健康及能见度^[2]的影响较粗粒子大. 美国EPA在2004年颁布了PM_{2.5}的空气质量标准^[3], 规定年均值为15 μg·m⁻³, 日均值(24 h平均浓度值)为35 μg·m⁻³. 我国部分城市如北京^[4]、上海^[5]、南京^[6]、西安^[7-8]、青岛^[9]、香港^[10]等地均对PM_{2.5}的化学组成和季节变化特征进行了研究, 研究表明, 含碳组分(OC、EC)、无机水溶性离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺)是PM_{2.5}的主要成分.

西安是西北地区最大的城市, 位于关中平原, 南依秦岭, 北邻黄土高原. 目前对西安市细粒子化学成分的研究主要局限为单点观测结果分析^[8,11-13]. 本研究在城区和郊区共6个采样点同步采集PM_{2.5}样品, 探讨了西安市细粒子中水溶性无机离子的季节和空间分布特征, 分析不同离子组分的贡献率, 为西安市乃至整个关中平原进行细粒子污染治理提供有效科学依据.

1 样品的采集与分析

1.1 采样点布设及PM_{2.5}样品的采集

图1为6个采样点的位置分布图. 采样点沿西安主导风向东北风布设, 分为上风区点、城区点和下风区点. 上风区点是高陵(GL), 位于西安市区东北方的县城, 采样点设在国家无线电监测中心西安监测站3楼楼顶, 距地约9 m, 周边大多为裸露荒地, 车流量较小, 人口密度小; 下风区黑河站点(HH), 位于西安西南方周至县的黑河水库, 采样点设在水库坝上, 水库坝高130 m, 周边人为活动很少, 可作为背景点. 西安城区内, 同时设置4个采样点, 城东为浐灞(CB)点, 位于浐灞生态园内, 采样点距地面高7.5 m; 城南为中国科学院地球环境研究所点(DHS), 位于高新技术开发区, 采样点距地面约8.0 m; 城西为微电机研究所(WDJ)点, 位于电气工业区内, 采样点在一厂房楼顶, 距地14.0 m; 城区中心采样点位于省

2011年10月19日收稿.

* 国家自然科学基金项目(NSFC40925009)资助.

** 通讯联系人, E-mail: cao@loess.llqg.ac.cn

政府(SZF)前广场某楼顶,距地 12.0 m,周围主要是办公区,车流量大.

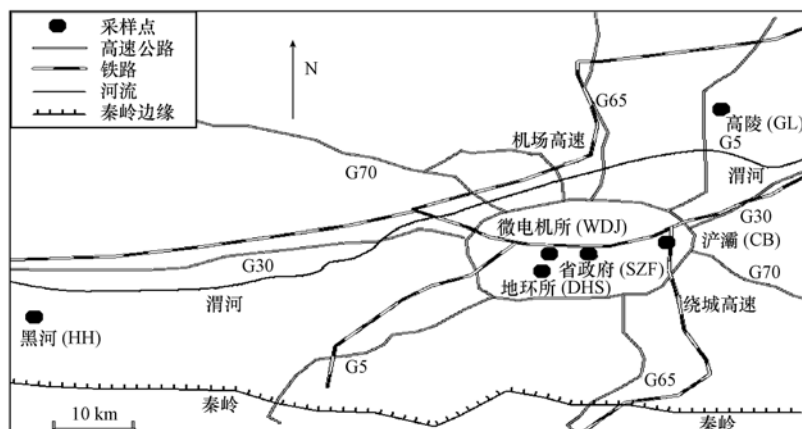


图1 西安地区采样点的布设情况

Fig.1 Location of sampling sites in Xi'an

在 2010 年冬季(2010.1.12—2010.1.25)和夏季(2010.7.12—2010.7.25)进行 6 个采样点同步连续两周的 $\text{PM}_{2.5}$ 观测采样. 每个样品采集 24 h, 时间为每日的 10:00 到次日的 10:00, 使用配有 $2.5\ \mu\text{m}$ 切割头的 Mini-volume(Air metrics Corp., Springfield, OR, USA) 便携式采样仪, 流速为 $5\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. 采样滤膜为直径 47 mm 的石英滤膜, 采样前空白滤膜于 $780\ ^\circ\text{C}$ 马弗炉里高温烘烤 2 h 以去除污染物质, 之后在恒温恒湿箱放置 24 h (温度 $21\ ^\circ\text{C}$ — $24\ ^\circ\text{C}$, 湿度 35%—45%). 最后使用精确度为 $0.001\ \text{mg}$ 的天平(Sartorius, ME 5-F)称重, 空白滤膜和采样滤膜的质量误差分别小于 $15\ \mu\text{g}$ 和 $20\ \mu\text{g}$. 用采样前后滤纸的质量差减去空白样品的质量进行校准后, 除以实际采样体积得到样品的质量浓度.

1.2 水溶性离子的分析

取 $1/4$ 滤膜, 加入 10 mL 去离子水($R\geq 18.2\ \text{M}\Omega$), 超声 1 h, 脱色摇床振荡 1 h, 之后经 $0.45\ \mu\text{m}$ 过滤器过滤约 3 mL 溶液, 用 Dionex-600 离子色谱仪对水溶性离子进行分析. 5 种阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})使用 CS12 柱进行分析, 淋洗液为 $20\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MSA, 流速为 $1\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 其最低检测限分别为 $4.6\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4.1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10.5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $9.1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9.8\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 5 种阴离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})使用 AS14A 分析柱分析, 淋洗液为物质的量之比为 8:1 的 Na_2CO_3 : NaHCO_3 的混合液, F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 和 Br^- 的最低检测限均为 $0.5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 为 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 质量控制采取每测定 10 个样品复检 1 个, 样品溶液浓度在 0.03 — $0.10\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 允许的标准偏差为 $\pm 30\%$; 质量浓度在 0.10 — $0.15\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 之间时, 要求标准偏差为 $<20\%$; 样品质量浓度大于 $0.15\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 允许的标准偏差为 10% .

1.3 气象数据

各个站点的气温、能见度、湿度和风速等日均值由陕西省环保局提供. 另外, SO_2 、 NO_2 浓度由各采样站点附近的环境监测国控点提供.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度分布特征

西安 6 个采样点在冬季浓度变化范围为 40.8 — $562.6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季浓度值变化范围为 16.1 — $197.7\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬夏季浓度均值比率范围为 1.8 — 3.1 . 表 1 为 6 个站点冬、夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度均值, 各个站点冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度均值均大于夏季, 这与之前对西安市 $\text{PM}_{2.5}$ 的季节分布研究结果一致^[11,13]. 城区站点(SZF、WDJ、DHS 和 CB 4 点均值)、上风区 GL 点和下风区 HH 点的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度均值有所差异, 城区点 $\text{PM}_{2.5}$ 均值为 $172.6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、GL 为 $98.9\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、HH 则为 $81.0\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (表 1).

变异系数 CV ($\text{CV} = 6$ 个采样点的成分浓度的标准方差 / 6 个采样点成分浓度的平均值^[14]) 可以用来衡量 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度在较大范围的空间变化, 本文用 CV 来表示城区和郊区站点之间的空间变异性.

6 个采样点冬季和夏季 CV 值分别为 0.68 和 0.67(表 2),说明城区和郊区站点冬、夏季 PM_{2.5} 均存在空间分布差异. 排放源的种类、源强不同可能是造成差异的主要原因,城区站点属于人为活动密集区,且工厂污染物排放明显高于郊区,车流量大使得交通污染源明显高于郊区. 特别是近年来,西安城区上下班高峰期交通拥挤严重,研究表明高峰期 NO_x 排放量比正常时段高约 25%,碳氢化合物排放量高约 1 倍^[15].

表 1 PM_{2.5} 质量浓度的季节变化($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 1 The seasonal variations of PM_{2.5} mass concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

采样点		冬季		夏季		均值		冬夏季 比值
		均值	标准差	均值	标准差	均值	标准差	
城区 站点	SZF	232	162.7	129.8	30.4	180.9	126.8	1.8
	WDJ	270.4	140.7	122.1	40.5	196.3	124.9	2.2
	DHS	242.2	172.4	107.1	34.4	174.7	144	2.3
	CB	193.6	126.9	83.9	53.3	138.8	111.7	2.3
上风区点	GL	149.8	100.7	47.9	12.5	98.9	89.6	3.1
下风区点	HH	122.9	26.8	39.1	20.3	81.0	48.6	3.1
城区 4 站点均值		234.5	152.5	110.7	43.1	172.6	110.9	2.1

表 2 西安市冬、夏季 PM_{2.5} 中水溶性离子的浓度水平(6 个站点均值)($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 2 The concentration of PM_{2.5} water-soluble ions in summer and winter of Xi'an ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

	冬季			夏季			均值	
	均值(标准差)	各离子/总离子	CV	均值(标准差)	各离子/总离子	CV	均值(标准差)	各离子/总离子
Na ⁺	2.1(1.7)	3.30%	0.51	2.8(3.8)	6.40%	0.89	2.5(3.1)	4.00%
NH ₄ ⁺	10.4(10.6)	16.20%	0.95	5.3(3.2)	12%	0.53	7.5(8.2)	12.20%
K ⁺	2.6(2.2)	3.80%	0.83	0.6(0.4)	1.30%	0.51	6.0(2.2)	9.70%
Mg ²⁺	0.3(1.2)	0.50%	0.49	0.3(0.9)	0.70%	1.12	0.5(0.7)	0.80%
Ca ²⁺	2.2(1.5)	3.40%	0.54	3.0(5.9)	6.80%	0.94	3.8(4.7)	6.10%
Cl ⁻	8.7(7.0)	13.60%	0.64	2.4(3.5)	5.50%	0.60	5.8(6.4)	9.50%
NO ₃ ⁻	16.8(15.6)	26.20%	0.87	10.7(7.5)	24.30%	0.56	13.9(14.3)	22.60%
SO ₄ ²⁻	21.1(18.5)	33%	0.81	19.0(10.8)	43.10%	0.45	21.6(15.2)	35.10%
PM _{2.5}	202.6(138.5)	31.6% (Ions/ PM _{2.5})	0.68	91.5(61.0)	48% (Ions/ PM _{2.5})	0.67	147.06(110.9)	41.8% (Ions/ PM _{2.5})

与美国 EPA 标准日均值($35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 相比^[3],在所采集的 159 个有效样品中,冬季和夏季超标率分别为 100% 和 85%. 与国内其它城市相比,西安市城区 PM_{2.5} 夏季污染水平略低于南京($112.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[6]、成都($124.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[16],高于北京($102.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[17]、天津($103.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、上海($59.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、广州($49.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和厦门($25.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)等^[11],但冬季 PM_{2.5} 污染水平普遍高于上述城市.

2.2 水溶性无机离子的分布特征

2.2.1 水溶性离子的季节变化

水溶性无机离子是大气细颗粒物的重要组分,研究表明其约占 PM_{2.5} 总质量浓度的 30%—40%^[18-19]. 西安市冬、夏季水溶性无机离子的浓度特征见表 2,由于大部分样品中 F⁻ 和 Br⁻ 质量浓度均低于检测限,故在此不予讨论. 分析的总离子浓度占 PM_{2.5} 质量浓度的 41.8%,其中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 等二次水溶性离子分别占总离子浓度的 35.1%、22.6% 和 12.2%. 其它离子相对含量较小,占总离子含量的变化范围在 0.8%—9.7% 之间.

冬季 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 的浓度均高于夏季,但冬季 SO₄²⁻ 在总离子中所占的比例低于夏季,NO₃⁻、NH₄⁺ 占总离子比例高于夏季,见表 2. SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 主要来源于其前体物质 SO₂ 和 NO_x 的转化^[20],影响其转化速率的主要有前体物排放源强度以及温度、湿度等气象因素. 通常使用硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR)来反映 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的形成和转化过程,SOR 和 NOR 的值越高,表示 SO₂ 和 NO_x 等转化形成的二次气溶胶硫酸盐和硝酸盐越多^[21]. SOR、NOR 的计算公式如下:

$$\text{SOR} = n\text{-SO}_4^{2-} / (n\text{-SO}_4^{2-} + n\text{-SO}_2) \quad (1)$$

$$\text{NOR} = n\text{-NO}_3^- / (n\text{-NO}_3^- + n\text{-NO}_2) \quad (2)$$

图2为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 随各种因素的变化趋势.可以看出, SOR 与温度($T(^{\circ}\text{C})$)、相对湿度(RH)的变化趋势基本一致,其相关系数分别是0.89和0.77.冬季的 SOR 明显低于夏季,表明夏季高温和较高的湿度更有利于 SO_2 向 SO_4^{2-} 转化.但冬季燃煤使 SO_2 排放强度增大(冬、夏季西安市 SO_2 的均值分别为 $86.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $13.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),且冬季大气层稳定、对流弱,导致污染物不宜扩散.另外,在冬季富氨条件下,硫酸盐的挥发性很低,颗粒态占主要形式^[23],故冬季 SO_4^{2-} 浓度高于夏季.

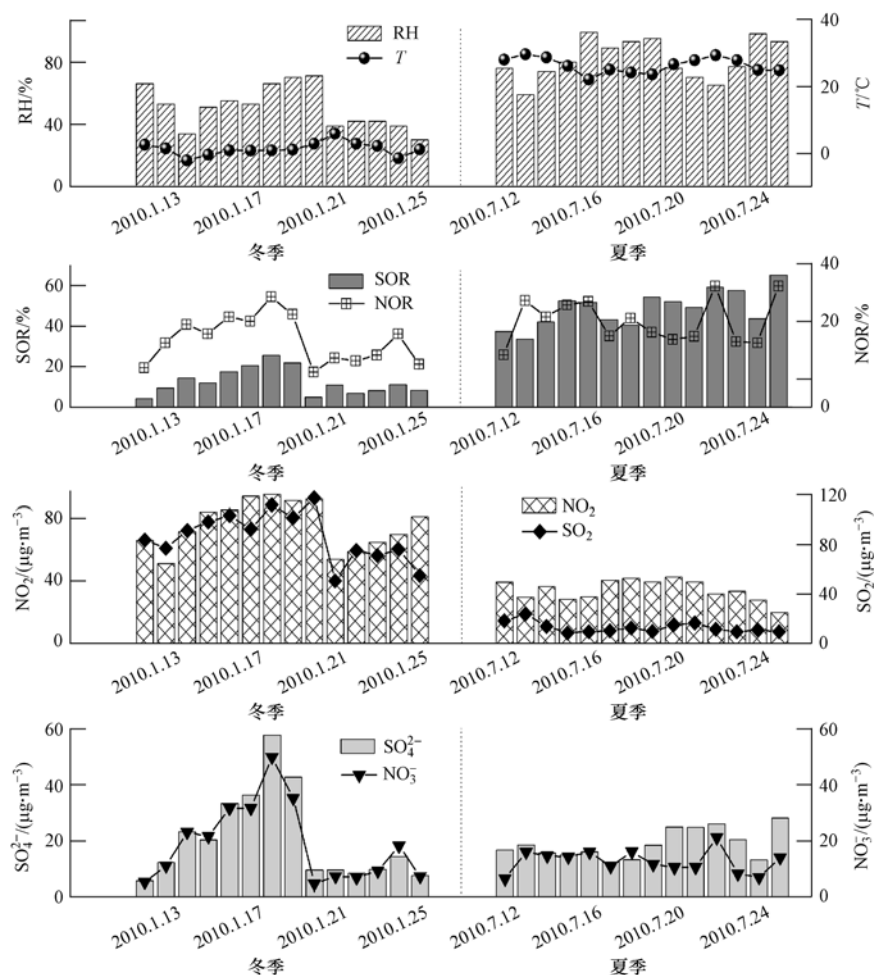


图2 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 随各参数变化趋势

Fig. 2 Variation of SO_4^{2-} and NO_3^- in $\text{PM}_{2.5}$ along with other parameters

图2还显示出夏季 NOR 明显高于冬季,但由于夏季 NO_2 浓度较低(冬、夏季 NO_2 的均值分别为 $75.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $34.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),加之高温使得转化形成的 NO_3^- 以气态形式存在^[24],导致 NOR 较高而 NO_3^- 浓度较低,冬季高浓度的 NO_2 和低温则有利于 NO_3^- 以颗粒态形式存在.

NH_4^+ 冬季平均浓度值为 $10.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,夏季为 $5.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,由于冬季气象条件不利于污染物扩散,高浓度的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 在低温下与 NH_4^+ 结合之后,主要以颗粒态形式存在,而夏季高温条件下,转化形成的铵盐则极易挥发^[25],导致冬季 NH_4^+ 浓度值高于夏季.

本次研究与北京^[19]、济南^[26]、上海^[27]、广州^[28]和香港^[29]等国内城市二次水溶性离子对比见表3,西安的二次水溶性离子冬、夏季均低于济南,尤其是 SO_4^{2-} ,但高于北京、上海、广州等城市.与2006年西安市研究结果相比^[12],冬、夏季 SO_4^{2-} 浓度均有所下降, NO_3^- 浓度上升,夏季 NH_4^+ 浓度低于2006年研究水平,而冬季 NH_4^+ 浓度高于2006年研究结果.

对于其它水溶性离子而言, Cl^- 冬季浓度是夏季的3.6倍, K^+ 冬季浓度是夏季的4.4倍. Cl^- 是海盐颗粒物的主要成分,也会在燃煤过程中释放出来^[19].西安是典型的内陆城市,远离海洋,所以 Cl^- 可能主要来自燃煤,冬季采暖季节燃煤消耗增多,使得冬、夏季 Cl^- 浓度差异明显. K^+ 是生物质燃烧的重要

示踪物^[30],而且多存在于细粒子中,冬季西安周边农村地区烧柴取暖是导致 K⁺ 浓度升高的主要原因. Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Na⁺ 的浓度较低且在冬、夏季差别不大,这里不作主要讨论.

表 3 西安与国内主要城市 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 浓度比较

Table 3 Comparison of concentrations of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ in PM_{2.5} between Xi'an and other cities

地点	采样日期	二次水溶性离子	夏季/(μg·m ⁻³)	冬季/(μg·m ⁻³)
西安	本研究 (2010.01.12—01.25, 2010.07.12—07.25)	SO ₄ ²⁻	19.0	21.1
		NO ₃ ⁻	10.7	16.8
		NH ₄ ⁺	5.3	10.4
西安 ^[12]	2005.10.24—2006.10.24	SO ₄ ²⁻	25.1	21.3
		NO ₃ ⁻	8.3	11.7
		NH ₄ ⁺	12.1	9.5
北京 ^[19]	2001—2003	SO ₄ ²⁻	18.4	21.0
		NO ₃ ⁻	11.2	12.3
		NH ₄ ⁺	10.1	10.6
济南 ^[26]	2007.12—2008.10	SO ₄ ²⁻	64.2	42.8
		NO ₃ ⁻	19.2	21.8
		NH ₄ ⁺	28.0	29.2
上海 ^[27]	2003.9—2005.1	SO ₄ ²⁻	5.4	12.8
		NO ₃ ⁻	2.6	8.5
		NH ₄ ⁺	2.4	4.4
广州 ^[28]	2008.7.1—2008.7.31	SO ₄ ²⁻	14.2	—
		NO ₃ ⁻	2.3	—
		NH ₄ ⁺	3.2	—
香港 ^[29]	2002.1—2, 2002.6—7	SO ₄ ²⁻	6.0	10.2
		NO ₃ ⁻	1.3	4.6
		NH ₄ ⁺	0.7	2.1

2.2.2 水溶性离子组分的空间变化

主要结合变异系数 CV 和空间浓度变化探讨离子组分的城郊空间变化. 二次水溶性离子 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 在冬季的 CV 值较大,分别为 0.95、0.87 和 0.81,空间变异显著且大于夏季,见表 2. 冬季二次水溶性离子的城郊变化均表现为:城区站点 > 上风区 GL > 下风区 HH,见图 3. 冬季郊区 GL 和城区点二次离子浓度相差不大,主要与 GL 附近泾河工业园区内冬季燃煤和工厂活动排放出的污染物受冬季气象条件影响不易扩散有关,而郊区 HH 站点浓度则明显低于城区点. SO₄²⁻、NO₃⁻ 在城区各站点的分布均为 SZF 浓度最高、CB 最低,见图 4. NH₄⁺ 在城区各站点浓度变化不大, SZF 浓度最高,均值为 13.5 μg·m⁻³,略高于 WDJ 和 DHS. CB 浓度值最低,为 9.5 μg·m⁻³,与夏季 CB 点 NH₄⁺ 最高相反. 由于冬季 SZF 周边 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 浓度增加,加之低温和雾霾天气有利于 SO₄²⁻、NO₃⁻ 与 NH₄⁺ 结合,所以冬季 SZF 的 NH₄⁺ 浓度要高于 CB.

除 K⁺ 和 Ca²⁺ 不同外,冬季其它水溶性离子仍表现为:城区站点 > 上风区 GL > 下风区 HH. K⁺ 的变化为 GL > 城区站点 > HH, Ca²⁺ 的变化为 HH > 城区站点 > GL (图 3). 受郊区取暖生物质燃烧影响, K⁺ 最大浓度值出现在 GL,为 3.3 μg·m⁻³,最小值出现在 HH,为 1.0 μg·m⁻³. 冬季 HH 点 Ca²⁺ 浓度最高,为 2.8 μg·m⁻³,其次为城区点和 GL 点. Ca²⁺ 能够在一定程度上代表地壳源的排放或土壤扬尘,故这种变化可能与 HH 点地理位置相对高 (HH 水库坝点比西安城区高 110 m),周边风沙比城区和上风区 GL 大有关.

夏季 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 的 CV 值分别为 0.45、0.56 和 0.53,空间变异性不显著. 夏季这 3 种离子城郊空间变化为:城区站点 (4 个站点浓度均值) > 上风区 GL > 下风区 HH,城区站点高于郊区点 (图 3),说明夏季人为源是西安市 PM_{2.5} 中无机离子的主要污染来源. SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 在城区站点浓度变化趋势一致,均为:SZF > WDJ > DHS > CB (图 4). NH₄⁺ 在城区站点变化趋势有所不同,表现为 CB > SZF > DHS > WDJ. 由于农田排放、垃圾堆放、动植物尸体腐烂及土壤微生物活动产生的 NH₃ 能以 30%·h⁻¹ 的速率转化为 NH₄⁺ ^[24],而 CB 位于西安市东郊,采样点附近存在部分农田,且靠近世园会,绿色植被覆盖面积广,

导致该点夏季 NH_4^+ 浓度最高.

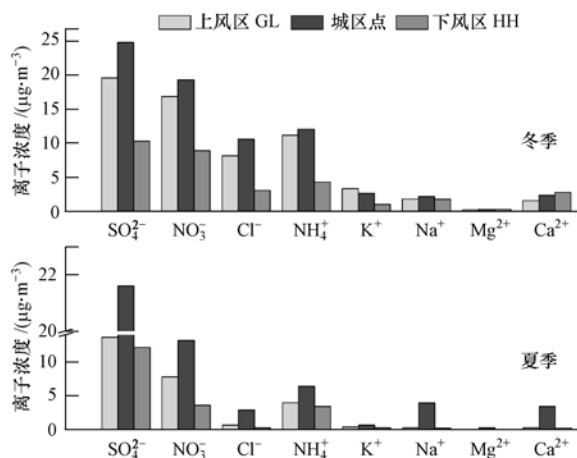


图3 冬、夏季城区和郊区主要离子的空间变化图

Fig.3 The spatial distribution of major ions in $\text{PM}_{2.5}$ at the urban and rural sites in summer and winter

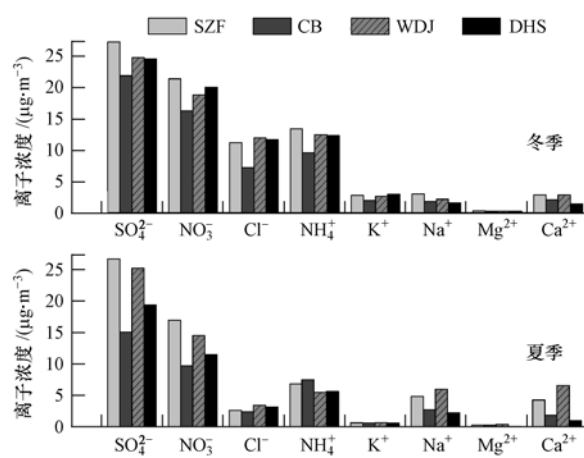


图4 冬、夏季城区站点离子空间变化图

Fig.4 The spatial distribution of ions in $\text{PM}_{2.5}$ at the urban sites in summer and winter

夏季其它水溶性离子的城郊空间变化也表现为:城区站点 > 上风区 GL > 下风区 HH, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 在夏季的变异系数最大(表2),分别为 1.12、0.94 和 0.89,空间变异较冬季显著。 Cl^- 夏季 CV 值为 0.60,大于 K^+ (0.51),城区点和郊区点浓度差异不显著。

2.3 离子平衡计算

离子平衡对于评价大气气溶胶的酸碱性有重要参考作用,其离子平衡计算公式为:

$$\text{CE}(\text{阳离子平衡}) = \text{Na}^+ / 23 + \text{NH}_4^+ / 18 + \text{K}^+ / 39 + \text{Mg}^{2+} / 12 + \text{Ca}^{2+} / 20 \quad (3)$$

$$\text{AE}(\text{阴离子平衡}) = \text{SO}_4^{2-} / 48 + \text{NO}_3^- / 62 + \text{Cl}^- / 35.5 \quad (4)$$

对 6 个站点夏季和冬季离子进行摩尔当量平衡计算(图5),各个站点冬、夏季离子的相关系数均较高($r=0.77-0.98$),说明没有重要的离子缺失,离子测试数据有效.从 6 个站点冬、夏季阴阳离子平衡斜率中可以看出,下风区 HH 站点的 (AE/CE) < 1,阴离子相对亏损,离子整体水平偏碱性;SZF、GL 站点的 (AE/CE) 基本接近 1,离子整体接近中性;其它 3 个站点 CB、DHS 和 WDJ 的 AE/CE 均大于 1,离子整体水平偏酸性,可能主要与冬季城区采暖燃煤等人为活动强度大有关.对全市阴阳离子(6 个站点)进行计算, (AE/CE) = 0.97,接近中性,与 2006 年^[14]对西安市 $\text{PM}_{2.5}$ 研究中整体偏酸性有所不同,这主要由于西安市 2010 年冬、夏季碱性离子 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等浓度增加,对酸性离子起到了一定的中和作用^[20],另外与酸性离子 SO_4^{2-} 浓度的下降也有一定的关系,见表 3.

2.4 主要离子相关性及存在形式

通过分析离子间的关系,可以对各离子的来源和相互之间的结合方式进行初步的探讨.为了解不同站点各离子的来源和相互结合情况,对研究期间 6 个采样点的离子浓度进行相关矩阵分析,见表 4.

由于 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 NH_4^+ 是水溶性离子的主要成分,这里首先就其存在形式进行探讨.夏季所测离子中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 NH_4^+ 的相关系数均为 0.77,这 3 种离子可能主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 及 NH_4NO_3 的形式存在.夏季 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 物质的量之比为 1.35,介于完全形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的比值 2 与完全形成 NH_4HSO_4 的比值 1 之间,而 NH_4^+ 与 NO_3^- 的物质的量之比为 1.13.为判断 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 和 NH_4NO_3 之间的具体存在方式,可通过比较实验测得的 NH_4^+ 与计算所得的 NH_4^+ 的比例情况来判别^[12].通常,若假设 3 种离子主要以 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在,可通过式(5)计算 NH_4^+ 的含量,若假设以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在,可以用式(6)来计算 NH_4^+ 离子的含量.式中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 代表的是 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度,单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

$$\text{NH}_4^+ (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}) = 0.29(\text{NO}_3^-) + 0.19(\text{SO}_4^{2-}) \quad (5)$$

$$\text{NH}_4^+ (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}) = 0.29(\text{NO}_3^-) + 0.38(\text{SO}_4^{2-}) \quad (6)$$

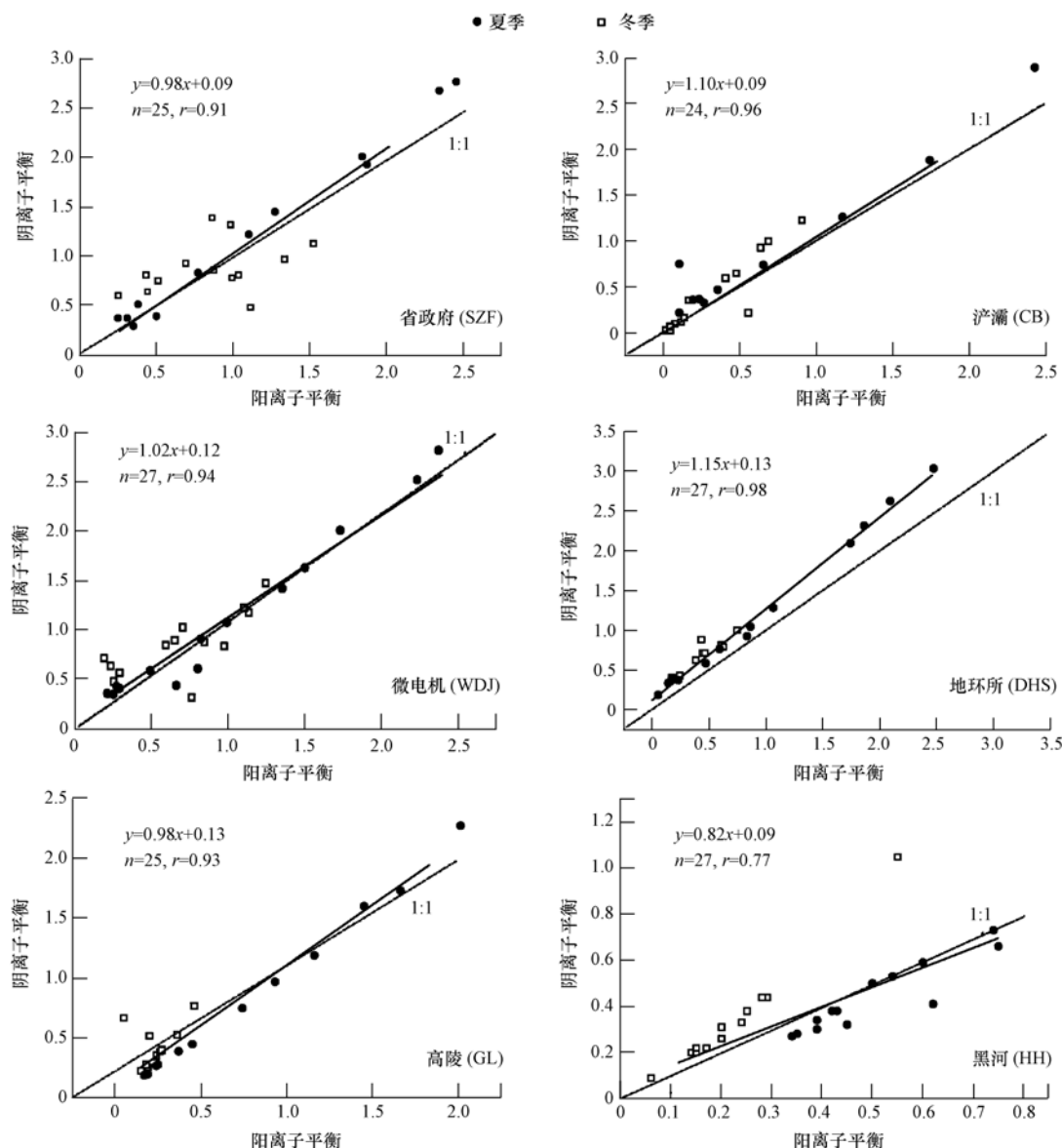


图5 各站点冬、夏季离子平衡图

Fig. 5 Ionic equilibrium of each site in summer and winter

通过计算和对比分析,得出夏季 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 主要以式(5)计算所得的形式存在(图6(a)): NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 . 另外, Cl^- 与 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 的相关系数分别为 0.91、0.86 和 0.84,说明夏季 Cl^- 的主要存在形式可能为 MgCl_2 、 CaCl_2 和 KCl .

冬季 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 NH_4^+ 的相关系数分别为 0.97 和 0.98(表4),高于夏季,说明冬季气象条件和排放源特征更有利于离子之间的结合. 冬季 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 的物质的量之比为 2.95, $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ 为 2.31,通过比较冬季实验观测得到的 NH_4^+ 与计算得到的 NH_4^+ ,发现 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 主要以式(6)计算所得的形式存在(图6(b)): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 . 但是, K^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关系数也较高(分别为 0.91 和 0.95),故推测大气中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在冬季也极易以 K_2SO_4 和 KNO_3 的形式存在. 过量的 NH_4^+ 还可以与 Cl^- 结合形成 NH_4Cl . Cl^- 与 K^+ 在冬季的相关系数为 0.88,表明冬季大气颗粒物中也存在 KCl .

冬季 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的相关系数高达 0.96,高于夏季的 0.74,表明冬季其来源特征相似,而西安是内陆城市,主要能源结构仍以煤和石油为主,其中燃煤在总能源消耗中占到 54.1%,所以 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的主要来源是化石燃料燃烧^[19]. 但是截至 2010 年底,西安机动车达到 120 万辆,机动车尾气排放出的 SO_x 和 NO_x 也不可忽视. 在中国,汽油和柴油的燃烧产物中 NO_x/SO_x 比值分别为 13:1 和 8:1,燃煤后 NO_x/SO_x 比

值为 1:2^[30],所以,NO₃⁻与 SO₄²⁻的质量比率可以粗略评估燃煤(固定源)和机动车(移动源)贡献率的大小^[31,32].西安 NO₃⁻/SO₄²⁻的均值为 0.64(夏季为 0.53,冬季为 0.75),说明固定源对水溶性组分的贡献率要大于移动源.但与其它城市相比,低于北京(1.13)、天津(0.86)^[33],与上海(0.64)相当^[27],远高于青岛(0.35)^[9]、贵阳(0.13)^[34]等地,略高于 2006 年西安市 NO₃⁻/SO₄²⁻的比值(0.54)^[12].整体看来,西安市仍是煤烟型污染占主导地位,但正在向以机动车尾气为主导的反应性气体所造成的复合型污染方式转变.所以,除了要改变能源结构外,还应采取一定措施限制机动车数量.

表 4 离子间相关系数矩阵

Table 4 Matrix of correlation coefficient between tested ions in PM _{2.5}		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺
冬季	Cl ⁻							
	NO ₃ ⁻	0.83						
	SO ₄ ²⁻	0.84	0.96					
	Na ⁺	0.35	0.29	0.35				
	NH ₄ ⁺	0.87	0.98	0.97	0.23			
	K ⁺	0.88	0.95	0.91	0.51	0.92		
	Mg ²⁺	0.58	0.57	0.55	0.86	0.46	0.7	
	Ca ²⁺	0.46	0.47	0.43	0.59	0.33	0.52	0.81
夏季	Cl ⁻							
	NO ₃ ⁻	0.4						
	SO ₄ ²⁻	0.46	0.74					
	Na ⁺	0.55	0.5	0.36				
	NH ₄ ⁺	0.33	0.77	0.77	0.12			
	K ⁺	0.86	0.67	0.69	0.58	0.76		
	Mg ²⁺	0.91	0.21	0.35	0.59	0.04	0.75	
	Ca ²⁺	0.84	0.38	0.43	0.81	0.08	0.74	0.92

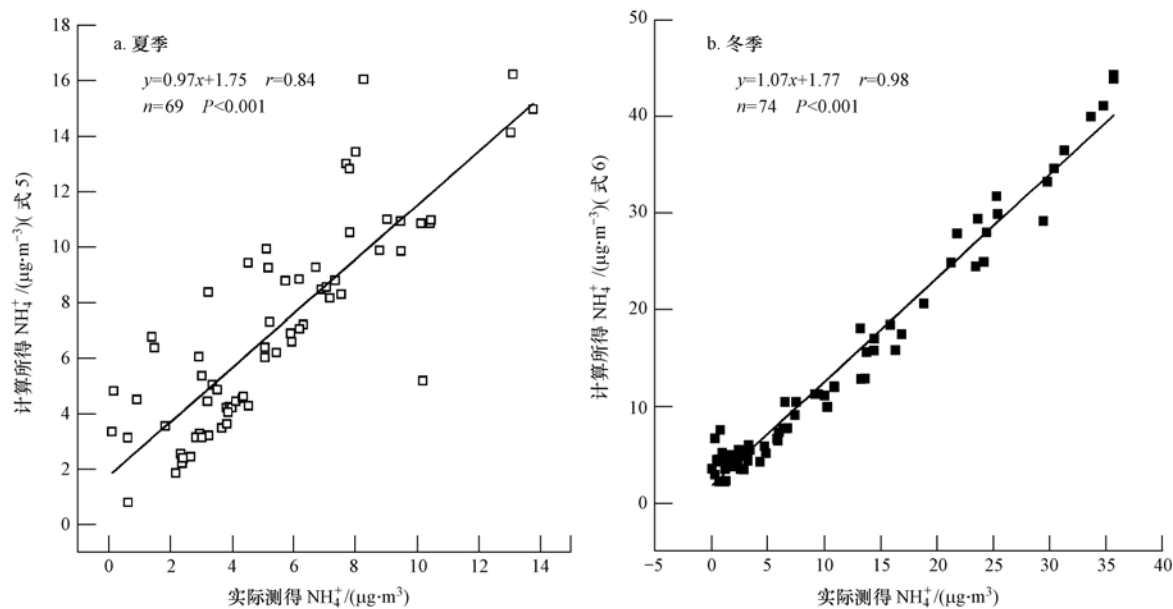


图 6 计算所得 NH₄⁺ 与实验测得 NH₄⁺ 相关性图

(a)通过式(5)计算所得,(b)图为通过式(6)计算所得

Fig.6 The correlation between calculated and measured ammonium concentration

3 结论

(1) 2010 年西安市冬季 PM_{2.5}的质量浓度明显高于夏季,冬季均值为 202.6 μg·m⁻³,夏季均值为

91.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 通过变异系数 CV 对 6 个点的空间变异性衡量,冬、夏季 PM_{2.5} 质量浓度在城郊均存在空间差异,城区站点浓度高于郊区站点.

(2) 总水溶性离子浓度占到 PM_{2.5} 质量的 41.8%, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 是主要的水溶性离子,浓度均值分别为 21.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、13.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 7.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别占总水溶性离子的 35.1%、22.6% 和 12.2%.

(3) 二次水溶性离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的季节变化表现为冬季大于夏季,空间变化表现为城区站点 > 上风区点 GL > 下风区点 HH. 但是受燃煤取暖的影响,冬季 CV 值较大,城郊浓度差异大于夏季.

(4) 除 HH 站点($r=0.77$)外,其它几个站点阴阳离子相关性 $r>0.90$. 通过离子平衡计算,6 个站点离子平衡之间存在差异:HH 站点偏碱性,SZF 和 GL 站点接近中性,其它 3 个站点偏酸性;根据离子之间的相关性分析表明,主要离子组分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 夏季主要以 NH_4HSO_4 、 NH_4NO_3 形式存在,而冬季主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 形式存在.

(5) 西安市 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的均值为 0.64,说明固定源燃煤是主要的污染贡献源,但移动源所占份额较之前研究有所上升,应采取措施限制机动车的数量和排放.

参 考 文 献

- [1] 滕恩江. 中国四城市空气中粗细颗粒物元素组成特征[J]. 中国环境科学, 1999, 19(3):238-242
- [2] Appel B R, Tokiwa Y, Hsu J, et al. Visibility as related to atmospheric aerosol constituents[J]. Atmospheric Environment, 1985, 19(9):1525-1534
- [3] U. S. Environmental Protection Agency. Air quality criteria for particulate matter[S]. Research Triangle Park, NC: National Center for Environmental Assessment-RTP Office; Report No. EPA/600/P-99/00a2F, 2004
- [4] 杨复沫,贺克斌,马永亮,等. 北京 PM_{2.5} 浓度的变化特征及其与 PM₁₀、TSP 的关系[J]. 中国环境科学, 2002, 22(6):506-510
- [5] Ye B M, Ji X L, Yang H Z, et al. Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(4):499-510
- [6] 王芸,王格慧,黄鹄鸣,等. 南京市大气中 PM₁₀、PM_{2.5} 日污染特征[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(5):54-59
- [7] Zhang X Y, Cao J J, Li L M, et al. Characterization of atmospheric aerosol over Xi'an in the south margin of the Loess Plateau, China[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(26):4189-4199
- [8] Cao J J, Chow J C, Lee S C, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, 5:3127-3137
- [9] Hu M, He L Y, Zhang Y H, et al. Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(38):5853-5859
- [10] Ho K F, Lee S C, Cao J J, et al. Seasonal variations and mass closure analysis of particulate matter in Hong Kong[J]. Science of the Total Environment, 2006, 355(1-3):276-287
- [11] Cao J J, Lee S C, Chow J C, et al. Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2007, 112(D22S11):1-9
- [12] Shen Z X, Arimoto R, Cao J J, et al. Seasonal variations and evidence for the effectiveness of pollution controls on water-soluble inorganic species in total suspended particulates and fine particulate matter from Xi'an, China[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2008, 58(12):1560-1570
- [13] Shen Z X, Cao J J, Arimoto R, et al. Ionic composition of TSP and PM_{2.5} during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(18):2911-2918
- [14] Roosli M, Theis G, Kunzli N, et al. Temporal and spatial variation of the chemical composition of PM₁₀ at urban and rural sites in the Basel area, Switzerland[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(21):3701-3713
- [15] 张西振. 汽车排放影响因素及微观排放模型研究[D]. 西安:长安大学硕士学位论文, 2007
- [16] 王启元,曹军骥,甘小凤,等. 成都市灰霾与正常天气下大气 PM_{2.5} 的化学元素特征[J]. 环境化学, 2010, 29(4):644-648
- [17] 王琳琳,王淑兰,王新锋,等. 北京市 2009 年 8 月大气颗粒物污染特征[J]. 中国环境科学, 2011, 31(4):553-560
- [18] Wang G H, Huang L M, Gao S X, et al. Characterization of water-soluble species of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in urban area in Nanjing, China[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(8):1299-1307
- [19] 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
- [20] Shen Z X, Cao J J, Arimoto R, et al. Chemical characteristics of fine particles (PM₁) from Xi'an, China[J]. Aerosol Science and Technology, 2010, 44(6):461-472
- [21] 张婷,曹军骥,吴枫,等. 西安春夏季气体及 PM_{2.5} 中水溶性组分的污染特征[J]. 中国科学院研究生院学报, 2007, 24(5):643-646

- [22] Sachio Ohta, Toshiichi Okita, A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1990, 24 (4):815-822
- [23] 郭兆冰, 陈天蕾, 陈天, 等. 香河地区大气气溶胶中水溶性离子观测及分析 [J]. 环境化学, 2010, 29 (4):764-765
- [24] 唐孝炎, 张远航. 大气环境化学 [M]. 高等教育出版社, 1990:345-347
- [25] Zhang T, Cao J J, Tie X X, et al. Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources [J]. Atmospheric Research, 2011, 102 (1-2):110-119
- [26] Gao X M, Yang L X, Cheng S H, et al. Semi-continuous measurement of water-soluble ions in PM_{2.5} in Jinan, China: Temporal variations and source apportionments [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(33):6048-6056
- [27] 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(16):2935-2952
- [28] 陶俊, 张仁健, 董林, 等. 夏季广州城区 PM_{2.5} 和 PM_{1.0} 中水溶性无机离子特征 [J]. 环境科学, 2010, 31 (7):1417-1425
- [29] Lai S C, Zou S C, Cao J J, et al. Characterizing ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities, South China [J]. Journal of Environmental Science, 2007, 19(8):939-947
- [30] 沈振兴, 李丽珍, 杜娜, 等. 西安市春季大气细粒子的质量浓度及其水溶性组分的特征 [J]. 生态环境, 2007, 16(4):1193-1198
- [31] Watson J G, Chow J C, Houck J E, PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995 [J]. Chemosphere, 2001, 43 (8):1141-1151
- [32] Kato N. Analysis of structure of energy consumption and dynamics of emission of atmospheric species related to the global environmental change (SO_x, NO_x, and CO₂) in Asia [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30 (5):757-785
- [33] 赵普生, 张小玲, 孟伟, 等. 京津冀区域气溶胶中无机水溶性离子污染特征分析 [J]. 环境科学, 2011, 32(6):1546-1550
- [34] Xiao H Y, Liu C Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003 [J]. Atmospheric Environment, 38(37):6297-6306

Variations of water-soluble ions in PM_{2.5} at Xi'an between summer and winter

YANG Suxia^{1,2} CAO Junji^{1,3*} SHEN Zhenxing⁴ LIU Suixin¹ ZHANG Ting¹
WANG Qiyuan⁴ QIANG Juan⁵ LI Wentao⁵

- (1. Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, 710075, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 100049, China; 3. The Academy of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China;
4. School of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China;
5. The Environmental Monitoring Station of Xi'an, Xi'an, 710054, China)

ABSTRACT

To investigate the seasonal and temporal variations of water-soluble ions in Xi'an, PM_{2.5} samples were collected in January and July of 2010 at four urban sites and two rural sites: GaoLing (GL) and HeiHe (HH). Five cations (NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and Na⁺) and three anions (SO₄²⁻, NO₃⁻ and Cl⁻) were determined by ion chromatography. The average concentration of PM_{2.5} was 172.6 μg·m⁻³ at the urban sites, 98.2 μg·m⁻³ at GL, and 81.0 μg·m⁻³ at HH. PM_{2.5} mass had a higher concentration in the winter than summer. Total ions accounted for 41.8% of the PM_{2.5} mass, and SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ were the most abundant components of the ions, which accounted for 35.1%, 22.6%, and 12.2% of the total ions, respectively. Na⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ had a considerable level in both summer and winter, but the concentration of other ions were higher in the winter. K⁺ and Ca²⁺ had a peaked concentration at the two rural sites (GL and HH) in the winter which were different from the summer, while the other ions were higher at the urban sites in both summer and winter. The correlation among ions suggested that principal water-soluble ions existed in the form of NH₄HSO₄ and NH₄NO₃ in the summer while (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃ and NH₄Cl in the winter. The ratio of NO₃⁻/SO₄²⁻ in Xi'an was 0.64, indicating that coal combustion was still the main pollution in Xi'an.

Keywords: Xi'an, water-soluble ions, seasonal variation, spatial variation.