

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2015.06.2014103101

刀谓,王超,张霖琳,等.我国 4 个大气背景点环境空气颗粒物(PM_{2.5}、PM₁₀)中水溶性离子分布特征[J].环境化学,2015,34(6): 1095-1102

DAO Xu, WANG Chao, ZHANG Linlin, et al. Characteristics of mass and water-soluble ionic compounds in atmospheric particles(PM_{2.5}、PM₁₀) of four National Atmospheric Backgrounds[J].Environmental Chemistry,2015,34(6): 1095-1102

我国 4 个大气背景点环境空气颗粒物 (PM_{2.5}、PM₁₀) 中水溶性离子分布特征*

刀 谓 王 超 张霖琳** 吕怡兵 滕恩江

(中国环境监测总站, 北京, 100012)

摘 要 为研究国家大气背景点颗粒物质量浓度与水溶性离子组成特征,于 2013 年 2 月、7 月、9 月、12 月分别对 4 个国家大气背景点进行了 PM_{2.5}及 PM₁₀的采样,通过超声萃取-IC 法测定了样品中的 9 种水溶性离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)质量浓度,结果表明:(1)可吸入颗粒物浓度水平一、二季度重于三、四季度,PM_{2.5}、PM₁₀年均值分别为 17 μg·m⁻³、32 μg·m⁻³,与其他主要国家和地区背景区域浓度相当,背景点大气状况良好;(2)PM_{2.5}中水溶性离子比重全年波动不大,为 35.5%—42.2%,浓度排序为 SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻> Ca²⁺、Cl⁻、K⁺、Na⁺>F⁻、Mg²⁺,第一季度 PM₁₀中 Ca²⁺浓度显著升高,控制风沙尘将有效降低 PM₁₀的浓度;PM_{2.5}及 PM₁₀中的 9 种水溶性离子在不同季节的浓度分布规律与颗粒物浓度类似,一季度较高,三、四季度较低;(3)二次离子是背景点区域的主要水溶性离子,浓度值与其他主要国家和地区相当.NO₃⁻、SO₄²⁻ 的物质的量浓度与 NH₄⁺ 存在显著相关性,相关系数 *r* 为 0.7539,斜率小于 1,水溶性离子中酸性离子的量比铵根离子略占优势,对气溶胶酸度产生重要贡献。

关键词 国家大气背景点, PM_{2.5}, PM₁₀, 水溶性离子。

Characteristics of mass and water-soluble ionic compounds in atmospheric particles(PM_{2.5}、PM₁₀) of four National Atmospheric Backgrounds

DAO Xu WANG Chao ZHANG Linlin** LYU Yibing TENG Enjiang

(China National Environmental Monitoring Centre, Beijing, 100012, China)

Abstract: To investigate the mass concentration of fine particles and component characteristic of water-soluble ions in National Atmospheric Background, PM_{2.5} and PM₁₀ samples were collected at 4 sites in four seasons of 2013. The mass concentrations of nine inorganic water-soluble ions were analyzed by ion chromatograph (IC). The results show that the mass concentrations of inhalable particles were higher in the first season than those in the third and fourth seasons. The average annual value of PM_{2.5} and PM₁₀ was 17 μg·m⁻³ and 32 μg·m⁻³, respectively, which are comparable to those in other major regions and countries. All of above results indicate that the atmospheric quality is good. Second, the contents of the water soluble ions wrer PM_{2.5} were between 35.5%—42.2%. The concentration order of these ions is SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻> Ca²⁺, Cl⁻, K⁺, Na⁺>F⁻, Mg²⁺. The concentration of Ca²⁺ in PM₁₀ was higher in the first season, which indicates that controlling the dust concentration is of great importance to decrease the concentration of PM₁₀. The concentration

2014 年 10 月 31 日收稿。

* 环保公益性行业科研专项资助(201309050)资助。

** 通讯联系人, Tel: 010-84943199; E-mail: zhanglinlin921@sina.com

characteristic of the nine water soluble ions in $PM_{2.5}$ and PM_{10} in different seasons is similar to that of fine particles, higher in the first season and lowers in the third and fourth seasons. Third, the secondary ions are the main water soluble ions in the background, whose concentrations are comparable to those in other major regions and countries. The concentrations of NO_3^- and SO_4^{2-} are obviously related to that of NH_4^+ , with the correlation coefficient (r) of 0.754 and the slope less than 1, which shows the acidic ions are dominant in water soluble ions and affects a lot on the acidity of the aerosol.

Keywords: national atmospheric background, $PM_{2.5}$, PM_{10} , water-soluble ions.

水溶性离子是大气颗粒物的一类重要组分^[1].水溶性物质(硝酸盐,硫酸盐和铵盐等)对大气气溶胶的散射消光作用产生影响,从而影响大气能见度^[2], $PM_{2.5}$ 中水溶性物种具有亲水性,能促使云的凝结核(CCN)形成,从而对气候产生重要的影响^[3],水溶性无机离子还直接影响大气降水的酸度^[4].研究不同粒径颗粒物中的水溶性离子分布特征,对于判断颗粒物来源及分析其可能对人体健康造成的危害有着十分重要的意义^[5].

我国 14 个大气背景点是国家环境空气质量监测网中的重要组成部分,对我国大气环境的整体背景水平具有典型代表意义.掌握背景地区的大气颗粒物组分状况及季节动态变化特征,可以对城市区域的组分分析及来源解析提供对照基础,对我国相关区域环境空气质量状况、污染来源和区域传输等研究提供科学依据.目前对大气颗粒物的组分分析多关注于城市和典型区域,对背景点的观测较少,已有报道多关注于西部地区,如青藏高原^[6-8]、祁连山地区^[9]等,对于东北、中部、东南沿海地区的背景点的报道较少,且鲜有该区域背景点大气颗粒物中水溶性离子组分分析的报道.

本研究选取了从北到南 4 个国家大气背景点(以下简称“背景点”)进行观测,其中吉林长白山站点代表东北森林自然保护区,山西庞泉沟站点代表中部森林自然保护区,湖北神农架站点代表中部森林保护区,广东南岭站点代表南部森林保护区.对 2013 年 4 个季节的大气颗粒物($PM_{2.5}$ 、 PM_{10})浓度及其 9 种水溶性离子的浓度进行观测,分析颗粒物浓度变化趋势,掌握水溶性离子组分特征,为我国大气管理与污染控制提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 主要仪器及滤膜准备

$PM_{2.5}$ 及 PM_{10} 样品采集选择武汉天虹 TH-150 单通道大气颗粒物采样仪,分别配有 PM_{10} - $PM_{2.5}$ 组合式多功能切割器.样品质量浓度测定使用瑞士 METTLER 公司 AE240 电子天平.样品中水溶性离子分析采用日本雅马拓公司 Yamato 2210 超声仪,美国 ThermoFisher 公司 ICS-2000 型离子色谱仪.采样滤膜为石英滤膜.

滤膜采集前后放在恒温恒湿箱/室中平衡 24 h,温度 15—30 ℃,相对湿度 45%—55%,用 0.1 mg 或 0.01 mg 的分析天平称量滤膜,记录重量,在上述相同条件下平衡,1 h 后再次称重,两次重量之差 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 分别小于 0.4 mg 和 0.04 mg,详见《环境空气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的测定重量法》(HJ 618—2011).

1.2 样品采集

采样时间为 2013 年 2 月、7 月、9 月、12 月,采样点选在周围空旷的地点或楼顶,避开局地污染源、障碍物和地面扬尘的直接影响.采样点位包括长白山采样点(东经 116°27'36",北纬 39°55'12"),庞泉沟采样点(东经 111°28'14",北纬 37°50'43"),神农架采样点(东经 110°16'24",北纬 31°27'14"),南岭采样点(东经 112°53'56",北纬 24°41'56").采样流量 100 L·min⁻¹,每个样品采平行样,每个样品连续采集 30—36 h,每轮采样采集 5—7 个有效天数(雨雪天气等不利天气情况发生时则停止采样),每个点位做 1 个全程序空白.得到样品共计 144 个,其中 $PM_{2.5}$ 样品 72 个、 PM_{10} 样品 72 个.样品采集完毕后,放置 4 ℃ 冰箱保存.

1.3 样品分析测试

根据采样前后质量差值的差重法,计算PM₁₀和PM_{2.5}的日均质量浓度.水溶性离子分析前处理参照EPAIO-4.2,使用15 mL纯水超声提起,提取时间30 min.IC工作条件为:阴离子测定使用阴离子分析柱IonPacAS19(4 mm×250 mm)、保护柱 IonPacCG19(4 mm×50 mm)、ASRS300型抑制器(4 mm),采用等度KOH淋洗液(浓度20 mmol·L⁻¹,流量1.0 mL·min⁻¹),进样体积25 μL,分析时间12 min,样品中4种阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)被检出并定量;阳离子测定使用阳离子分析柱 IonPacCS12A(4 mm×250 mm)、保护柱 IonPacCG12A(4 mm×50 mm)、CSRS300型抑制器(4 mm),采用等度MSA淋洗液(浓度20 mmol·L⁻¹,流量1.0 mL·min⁻¹),进样体积25 μL,分析时间15 min,样品中5种阳离子(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)被检出并定量^[10].NH₄⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻的方法检测限分别为0.002、0.004、0.001、0.001、0.001、0.001、0.002、0.002、0.001、0.001 mg·L⁻¹.

质量保证与质量控制:每个点位全程序空白样1个,每批样品均做1个实验室空白,且样品中的加标回收率保证在80%—120%之间,平行样品测定的相对偏差小于5%.每次测定均重新配制标准溶液并做1个标准曲线,每20个样品之间测1个标准溶液来校验仪器性能.

2 结果与讨论

2.1 背景点颗粒物浓度分析

4个背景点不同季度颗粒物(PM_{2.5}、PM₁₀)日均质量浓度见表1.根据我国《环境空气质量标准》(GB 3095—2012),本研究中大气背景点执行一级标准(PM₁₀为50 μg·m⁻³、PM_{2.5}为35 μg·m⁻³),在所观测的时段内,PM_{2.5}除南岭站点在第三季度超过了标准限值(超过倍数0.2倍),其余站点均未超标.PM₁₀第一季度庞泉沟及神农架站点超过标准限值,超标倍数分别为0.8、0.6倍,第三季度南岭较高,为50 μg·m⁻³.全年来看长白山站点较其他站点浓度低,PM_{2.5}及PM₁₀年均值分别为13 μg·m⁻³、18 μg·m⁻³.4个站点PM_{2.5}、PM₁₀年均值均未超过标准限值.总体来看,4个背景点PM_{2.5}均值为17 μg·m⁻³,PM₁₀为32 μg·m⁻³,与其他国家的背景点地区相比^[11],如法国PM_{2.5}为20 μg·m⁻³,PM₁₀为27 μg·m⁻³,美国PM_{2.5}为10 μg·m⁻³,PM₁₀为18 μg·m⁻³,德国PM_{2.5}为17 μg·m⁻³,PM₁₀为25 μg·m⁻³,我国背景点浓度与以上国家处于同一水平.

表1 4个背景点4个季度PM_{2.5}及PM₁₀日均质量浓度(μg·m⁻³)

Table 1 Concentrations of PM _{2.5} and PM ₁₀ in 4 seasons of 2013 in 4 national atmospheric background sites(μg·m ⁻³)						
点位	颗粒物粒径	第一季度	第二季度	第三季度	第四季度	年均值
长白山	PM _{2.5}	17	11	16	6	13
	PM ₁₀	27	20	19	8	18
庞泉沟	PM _{2.5}	30	14	4	23	18
	PM ₁₀	91	33	23	31	44
神农架	PM _{2.5}	31	9	6	12	15
	PM ₁₀	78	37	21	16	38
南岭	PM _{2.5}	13	22	41	6	21
	PM ₁₀	20	41	50	11	30

粗、细颗粒物质量比重可以初步判断不同粒径颗粒物的污染状况,对同一点位的PM_{2.5}/PM₁₀比值进行研究,长白山全年为55.0%—84.2%,说明该点位细颗粒物占主导,庞泉沟一到三季度为17.4%—33.0%,第四季度74.19%,说明其前3个季度以粗颗粒物占主导,与其第一季度PM₁₀浓度较高的状况相符.神农架情况与庞泉沟类似,前三季度粗颗粒占主导,比值为24.3%—39.7%,第四季度比值较高为75.0%.南岭全年细颗粒占主导,比值为53.7%—82.0%.总的来说,4个国家大气背景点颗粒物浓度分布为:庞泉沟及神农架污染特征分布较为类似,第一季度污染最重,且以粗颗粒污染为主,南岭、长白山则以细颗粒污染为主.神农架位于我国中部地区,庞泉沟位于中部偏北,二者距离较近,我国风沙尘较重的

西北方向的长距离输送以及城市区域的采暖季污染物的贡献使该两个点位呈现较为类似的第一季度污染较重的特征.长白山地区,森林覆盖率较高,土壤、风沙、扬尘来源少,粗颗粒污染较轻,而森林释放的水溶性离子主要以细粒子为主.南岭地处西南,由于粗颗粒物较重,北方长距离输送对其贡献较小,但北方长距离输送的细粒子可能增加南岭的颗粒物浓度,且南岭地区离海洋的距离较近,海洋释放是其一个重要来源.

2.2 水溶性离子特征分析

对 4 个大气背景点的 4 个季度的 PM_{2.5}及 PM₁₀的样品进行了采集,分析了 9 种水溶性离子的浓度,计算季度浓度均值及标准偏差,结果见表 2.

表 2 背景点 PM_{2.5}、PM₁₀ 中 9 种水溶性离子的离子浓度 (μg·m⁻³)

Table 2 Concentrations of water-soluble ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ of National Atmospheric Background sites (μg·m ⁻³)					
颗粒物种类	离子种类	第一季度	第二季度	第三季度	第四季度
PM _{2.5}	F ⁻	0.040±0.035	0.018±0.008	0.006±0.006	0.014±0.016
	Cl ⁻	0.284±0.240	0.267±0.092	0.156±0.057	0.145±0.035
	NO ₃ ⁻	1.417±1.243	0.985±0.698	0.366±0.120	0.747±0.809
	SO ₄ ²⁻	3.652±1.325	2.387±0.970	2.420±1.815	2.253±1.201
	Na ⁺	0.380±0.148	0.363±0.286	0.161±0.203	0.066±0.036
	NH ₄ ⁺	1.782±0.740	0.955±1.041	0.915±1.080	0.708±0.409
	K ⁺	0.263±0.110	0.196±0.161	0.100±0.023	0.102±0.052
	Mg ²⁺	0.055±0.044	0.028±0.019	0.019±0.018	0.009±0.009
	Ca ²⁺	0.761±0.624	0.709±0.367	0.135±0.069	0.106±0.034
PM ₁₀	F ⁻	0.063±0.065	0.051±0.022	0.013 ±0.024	0.026±0.032
	Cl ⁻	0.459±0.135	0.344±0.206	0.406±0.702	0.255±0.198
	NO ₃ ⁻	3.304±2.242	2.280±1.295	0.496±0.296	0.995±1.128
	SO ₄ ²⁻	4.714±2.041	3.672±1.865	2.852±2.276	2.761±1.903
	Na ⁺	0.710±0.392	0.644±0.438	0.193±0.197	0.164±0.164
	NH ₄ ⁺	2.321±1.342	2.074±1.000	1.013±1.218	0.791±0.488
	K ⁺	0.308±0.142	0.136±0.057	0.114±0.052	0.137±0.056
	Mg ²⁺	0.126±0.096	0.033±0.016	0.028±0.025	0.022±0.027
	Ca ²⁺	1.940±1.833	1.530±0.715	0.253±0.153	0.295±0.285

2.2.1 不同可溶性颗粒物的组成情况

水溶性离子是大气颗粒物中比重较大的一类物质,在不同的地区,其占颗粒物质量浓度的比重不同.由表 3 可见,4 个季度大气背景点中 PM_{2.5}中水溶性离子含量在 35.5%—42.2%,PM₁₀中的含量在 25.7%—33.3%.作者在对 2013 年京津冀地区冬、夏两季的观测中发现,北京、天津、石家庄 PM_{2.5}中水溶性离子含量在 62.7%—71.3%,PM₁₀中为 36.4%—60.1%^[12].可见,背景点全年的比值水平较为稳定,反应了背景点较为稳定的大气状况.此外,背景点的水溶性离子在 PM_{2.5}中的比重大于 PM₁₀,说明水溶性离子主要存在于 PM_{2.5}中.

表 3 背景点无机水溶性离子分别占 PM_{2.5}及 PM₁₀的比重 (%)

Table 3 Proportion of water-soluble inorganic ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ of National Atmospheric Background sites (%)				
颗粒物种类	第一季度	第二季度	第三季度	第四季度
PM _{2.5}	37.5	42.2	35.8	35.5
PM ₁₀	25.7	33.3	26.3	30.8

背景点水溶性离子的组成情况见图 1.9 种水溶性离子在 PM_{2.5}中浓度较高的是二次水溶性离子 (SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻),其中 SO₄²⁻ 浓度最高,4 个点位年均值为 2.63 μg·m⁻³,NH₄⁺ 为 1.09 μg·m⁻³,NO₃⁻ 为 0.879 μg·m⁻³,其次是 Ca²⁺、Cl⁻、K⁺、Na⁺,年均值分别为 0.428、0.276、0.165、0.243 μg·m⁻³;F⁻、Mg²⁺ 浓度较低,全年分别为 0.019—0.028 μg·m⁻³.王泽斌^[9]等对祁连山大雪地区观测的 SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻ 浓度分别

为 1.54、0.22、0.38 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,可见,雪山地区浓度稍低,但与本研究中所观测点位的背景点均处于相同数量级,对青藏高原的观测^[7]中可知,浓度较大的水溶性离子分别为 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ ,浓度分别为 0.310、0.154、0.082 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,可见我国不同的大气背景区域水溶性离子分布特征存在差异性.

PM₁₀中 9 种水溶性离子分布与 PM_{2.5}中较为类似,不同的是其中 Ca^{2+} 的浓度增高,与 NO_3^- 、 NH_4^+ 处于同一浓度水平,年均值达 1.00 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占颗粒物总浓度的 2.74%, Ca^{2+} 为地壳元素,其环境空气中较高的浓度主要来源于扬尘、浮尘及沙尘,大部分分布在粗粒子中,背景点较高的 Ca^{2+} ,反映了浮尘、沙尘等对背景点 PM₁₀的重要贡献. SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要由化石燃料燃烧产生的 SO_2 和 NO_x 发生均相和非均相氧化产生. NH_4^+ 主要来源于 NH_3 同大气中的酸性气体反应,城市区域 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度往往显著高于 NH_4^+ ,而背景点 NH_4^+ 浓度大于 NO_3^- ,这说明了背景点区域 NO_x 来源较少. Cl^- 主要来自于海盐和燃烧过程^[13],燃烧秸秆对大气颗粒物中 K^+ 和 Cl^- 的影响最大^[14], Na^+ 和 Cl^- 可能有较为相似的来源,均可来源于沙尘和海盐.

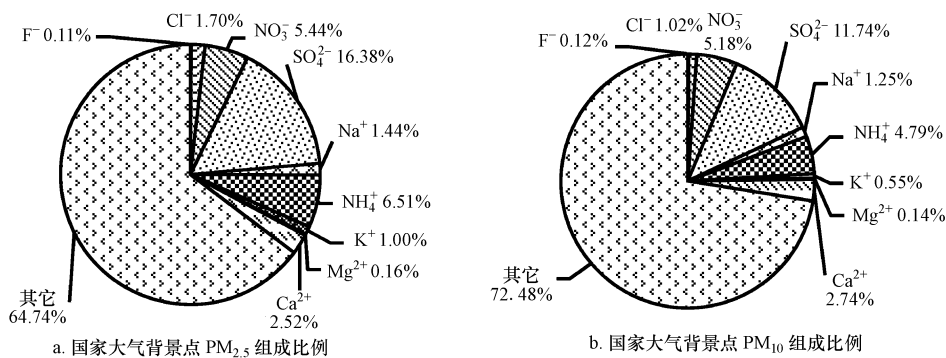


图 1 大气背景点 PM_{2.5}、PM₁₀ 中 9 种水溶性离子年均浓度比例

Fig.1 Percentages of water-soluble ions in PM_{2.5} and PM₁₀ of National Atmospheric Background sites

2.2.2 大气背景点水溶性离子浓度的季节变化特征

水溶性离子浓度随季节的变化存在一定规律.由图 2 可知,PM_{2.5}中 9 种水溶性离子在不同季度的浓度分部为第一季度>第二季度>第三季度、第四季度,其中第三、第四季度总体浓度水平差异不大.第一季度 PM_{2.5}中的浓度较大的 SO_4^{2-} (3.65 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 NO_3^- (1.42 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 NH_4^+ (1.78 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 Ca^{2+} (0.761 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)分别为全年最低值的 1.6、3.9、2.5、7.2 倍,第三季度的 F^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 为全年最低,浓度分别为 0.006、0.366、2.42、0.100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,第四季度 Cl^- 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 为全年最低,浓度分别为 0.145、0.066、0.708、0.009、0.106 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.PM₁₀的情况与 PM_{2.5}较为相似,第一季度>第二季度>第三季度、第四季度.第一季度浓度最大的 SO_4^{2-} (4.714 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 NO_3^- (3.304 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 NH_4^+ (2.321 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)分别为全年最低值的 1.7、6.7、2.9、7.7 倍,第二季度 Cl^- 浓度全年最高,为 0.459 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,第三季度的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 为全年最低,浓度分别为 0.013、0.152、0.496、0.114、0.253 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,第四季度 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 为全年最低,浓度分别为 2.761、0.164、0.791、0.022 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

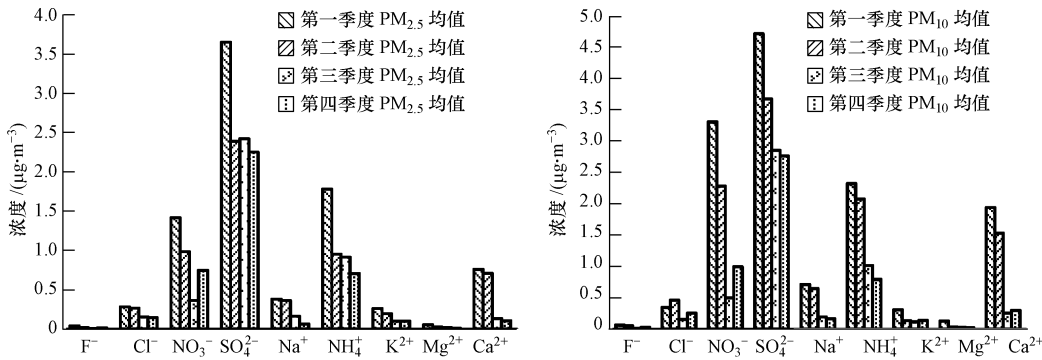


图 2 大气背景点 9 种水溶性离子在四个季节的浓度变化对比

Fig.2 Comparison of soluble ion concentrations of PM_{2.5} and PM₁₀ in 4 seasons of National Atmospheric Background sites

结合颗粒物浓度数据可知水溶性离子的浓度与之存在关系,第一季度的2月份为冬末春初,风沙尘增多,长距离的跨界传输提升了背景点地区颗粒物浓度的同时也增加了水溶性离子的量,尤其较高的PM₁₀浓度及Ca²⁺浓度,指示了扬尘、风沙尘对背景点的重要贡献.夏季风在秋季逐步减弱,污染的跨界传输减少,且夏季逆温天气较少利于局部污染的扩散,秋季呈现了较低的水溶性离子浓度.冬季城市区域因为较高的污染排放颗粒物污染较重,但冬季低温静稳天气使背景点区域较少受到城市区域污染排放的影响,水溶性离子浓度保持了较低的水平.

4个背景点所处的地理环境的差异以及污染来源有所不同,水溶性离子特征存在一定差异,见图3.神农架SO₄²⁻是最典型的离子种类,浓度较其他离子显著升高,是浓度次之的NH₄⁺的3.5—2.6倍,该点位水溶性离子总体呈现第一季度最高,第三季度最低的特征.庞泉沟与神农架站点有一定相似性,第三季度7种离子为全年最低浓度,而其Ca²⁺在第一季度较其他季节有较高的浓度,这与神农架站点类似的,说明该两个站点扬尘、土壤尘污染较为严重,这来源于我国冬春交接时期较为常见的西北方向的长距离输送的风沙尘.南岭站点较特殊的表征是其SO₄²⁻、NH₄⁺浓度较其它离子浓度高,且二者随季节的浓度变化一致,均为第三季度>第一季度>第二季度>第四季度,(NH₄)₂SO₄可能为气溶胶中NH₄⁺的主要存在形式.长白山站点为4个站点里较为清洁的点位,9种离子的平均浓度均较其他站点低.

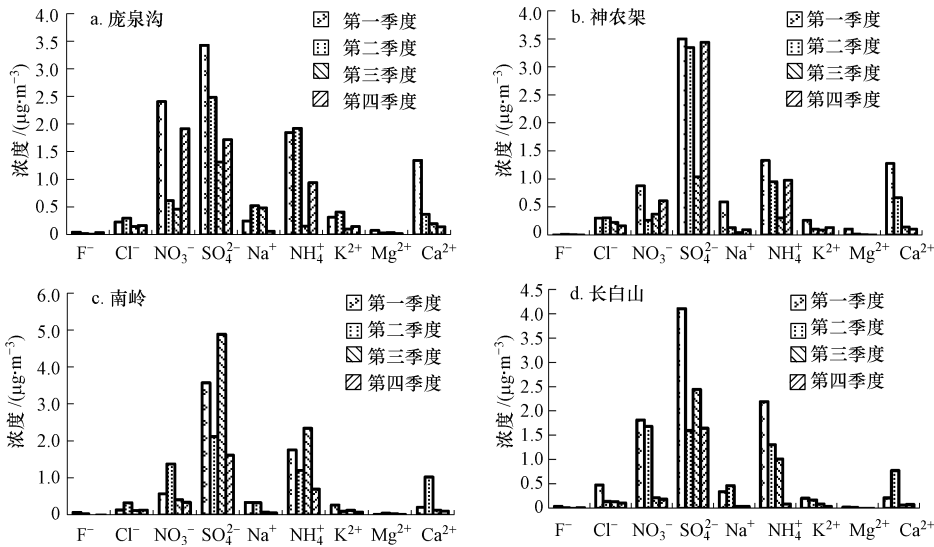


图3 PM_{2.5}中4个大气背景点不同季节水溶性离子浓度分布

Fig.3 Concentrations of water-soluble ions in PM_{2.5} of different National Atmospheric Background sites

2.2.3 二次离子浓度特征分析

二次离子(NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻)是水溶性离子中比重最大的一类离子,在城市区域和大气背景点区域均为主要的离子,对水溶性离子有较大贡献^[15-16],其对颗粒物形成的影响不容忽视,其气态前体物主要为人为排放的NH₃、SO₂和NO_x^[17],可以严重影响大气能见度和人体健康^[18].研究其浓度特征、分布规律对揭示大气颗粒物中的水溶性物质来源与提出控制措施具有重要意义.

二次离子之间以及二次离子与其它离子之间存在着相互的转化,在二次离子的生成与转化过程中对颗粒物浓度产生贡献,已有研究表明二次离子在大气颗粒物中以硫酸铵((NH₄)₂SO₄)、硝酸铵(NH₄NO₃)等半挥发性化合物以及气态的氨(NH₃)、硝酸(HNO₃)和盐酸(HCl)^[19]存在,NH₄⁺作为阳离子主要与颗粒物中量较大的酸性阴离子,如SO₄²⁻、NO₃⁻发生反应生成硫酸铵((NH₄)₂SO₄)、硝酸铵(NH₄NO₃).二次离子之间的反应受环境湿度、温度和气溶胶的化学组成的影响^[20].与全球其他国家森林地区的二次离子浓度相比(表4),我国大气背景点二次离子浓度水平与其他部分国家森林地区的浓度水平相当.

研究二次离子与颗粒物浓度之间的关系,分别将3种二次离子与颗粒物浓度进行回归,结果见图4,SO₄²⁻斜率为0.0491,NO₃⁻则为0.0263,说明随着颗粒物浓度的升高,SO₄²⁻的增加速率大于NO₃⁻,而

NH₄⁺ 斜率为 0.0442,与硫酸根较为接近,这反映了二者与颗粒物浓度的关系有较高的相似性.由于 (NH₄)₂SO₄较稳定,NH₄⁺ 首先与 SO₄²⁻ 反应,再与其他粒子反应,因此当 NH₄⁺ 浓度较高的时候,SO₄²⁻ 的存在主要以铵盐的形式存在.而相关系数(*r*),SO₄²⁻ 为 0.5714、NO₃⁻ 为 0.5376,NH₄⁺ 为 0.6482,说明了二次离子与颗粒物浓度之间存在相互关系,二次离子浓度的升高将引起颗粒物浓度升高.

表 4 与部分国家森林地区二次离子浓度水平的比较(μg·m⁻³)
Table 4 Concentrations of secondary ions at forest areas over the world (μg·m⁻³)

地区	观测时间	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
Yosemite NP, USA ^[21]	2002	1.19	0.33	0.41
San Geronio, USA ^[21]	2003	1.71	1.58	1.31
Great Smoky Mnt NP, USA ^[21]	2004	7.66	0.17	1.94
Grand Canyon NP, USA ^[21]	2003	1.01	0.30	0.42
Research Triangle Park, USA ^[22]	2003	6.85	0.19	2.22
K-pusta, Hungary ^[23]	2006	2.87	0.57	1.34
中国大气背景点(本研究)	2013	2.68	0.88	1.09

由于 NH₄⁺ 分别能与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 发生反应,对背景点 4 个季节的大气颗粒物中的 SO₄²⁻、NO₃⁻ 的物质的量浓度之和与 NH₄⁺ 物质的量浓度进行回归分析,结果见图 5,相关系数 *r* 为 0.7539,说明存在较为显著的相关关系,斜率 0.4659,远低于 1.0,这意味着大气环境中的 NH₄⁺ 不足以完全中和酸性离子,水溶性离子中酸性离子的量比铵根离子略占优势,对气溶胶酸度产生重要贡献.

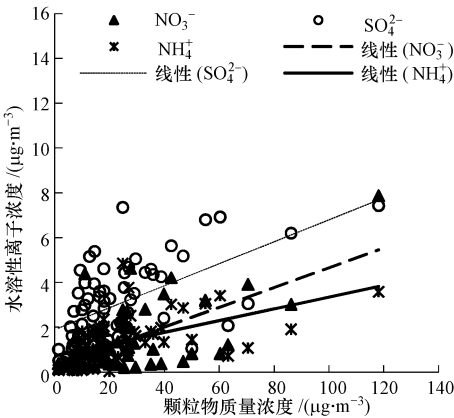


图 4 二次水溶性离子与颗粒物浓度的关系
Fig.4 Relationship between concentration of particulate matters and secondary compounds

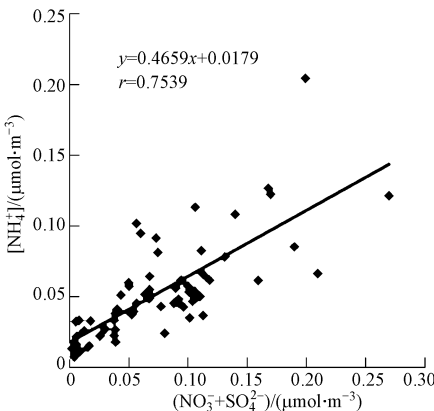


图 5 二次水溶性离子之间的关系
Fig.5 Relationship between molar concentration of secondary compounds

对背景点相同季节的[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]进行比较,结果见表 5,全年 PM_{2.5}中比值分别为 0.09—0.41,PM₁₀中为 0.11—0.70,均小于 1,说明背景点区域 SO₄²⁻ 占优势,PM_{2.5}中 SO₄²⁻ 全年浓度水平在 2.25—3.92 μg·m⁻³,NO₃⁻ 变化范围较大为 0.366—1.42 μg·m⁻³,PM₁₀中 SO₄²⁻ 为 2.76—4.71 μg·m⁻³,NO₃⁻ 为 0.496—3.30 μg·m⁻³,SO₄²⁻ 的浓度季节差异不大,NO₃⁻ 浓度则为第三季度最低,说明 NO₃⁻ 来源与 SO₄²⁻ 有较大差异.

表 5 硝酸根与硫酸根浓度关系
Table 5 Concentration ratios of nitrate and sulfate

指标	颗粒物种类	第一季度	第二季度	第三季度	第四季度
(NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻)	PM _{2.5}	0.39	0.41	0.09	0.33
	PM ₁₀	0.70	0.62	0.11	0.36

3 结论

(1)我国由北至南 4 个大气背景点 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物年均浓度低于《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)的一级标准, PM_{10} 年均值为 $32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}$ 为 $17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,且与其他部分国家的背景点浓度处于同一水平,我国背景点大气颗粒物浓度处于较低水平。

(2) 4 个大气背景点中 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子比重高于 PM_{10} ,为 35.5%—42.2%,全年的比值较为稳定,反应了背景点较为稳定的大气状况。浓度排序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 $\text{Na}^+ > \text{F}^-$ 、 Mg^{2+} 。水溶性离子在不同季度的浓度为第一季度 > 第二季度 > 第三季度、第四季度。

(3)二次离子 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 是背景点区域一类最为重要的水溶性离子。二次离子浓度与颗粒物质量浓度存在一定关系,对颗粒物质量浓度升高产生重要贡献。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的物质的量浓度之和与 NH_4^+ 物质的量浓度进行回归分析可知大气环境中的铵不足以完全中和酸性离子,水溶性离子中酸性离子对大气酸度产生重要贡献。

参 考 文 献

- [1] Xu G J, Gao Y, Lin Q, et al. Characteristics of water-soluble inorganic and organic ions in aerosols over the Southern Ocean and coastal East Antarctica during austral summer[J]. *Journal of geophysical research : Atmospheres*, 2013, 118: 13303-13318
- [2] Yin L Q, Niu Z C, Chen X Q. Characteristics of water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ and $\text{PM}_{2.5-10}$ in the coastal urban agglomeration along the Western Taiwan Strait Region[J]. *China Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21: 5141-5156
- [3] 孙韧,张文具,董海燕,等.天津市 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子化学特征及来源分析[J]. *中国环境监测*, 2014, 30(2): 145-150
- [4] 高晓梅,王韬,周杨,等.泰山春、夏两季大气颗粒物及其水溶性无机离子的粒径分布特征[J]. *环境化学*, 2011, 30(3): 686-691
- [5] 赵金平,张福旺,徐亚,等.海城市不同粒径大气颗粒物中水溶性离子的分布特征[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(2): 300-306
- [6] 杨勇杰,刘俊卿,狄一安,等.青藏高原不同粒径大气颗粒物元素分析[J]. *环境化学*, 2013, 32(6): 968-973
- [7] 狄一安,杨勇杰,刘俊卿,等.青藏日喀则大气颗粒物水溶性无机离子粒径分布特征初探[J]. *环境化学*, 2014, 33(2): 354-356
- [8] 姚檀栋,朱立平.青藏高原环境变化对全球变化的响应及其适应对策[J]. *地球科学进展*, 2006, 21(5): 459-464
- [9] 王泽斌,徐建中,余光明,等.祁连山大雪山地区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 细粒子中可溶性离子特征[J]. *冰川冻土*, 2014, 35(2): 336-344
- [10] 刀谔,滕恩江,吕怡兵,等.离子色谱法测定 $\text{PM}_{2.5}$ 中可溶性阳离子的探讨[J]. *环境监测管理与技术*, 2013, 25(5): 44-47
- [11] World Health Organization. Urban outdoor air pollution database, Department of Public Health and Environment [M]. Geneva, Switzerland, 2011
- [12] 刀谔,张霖琳,王超,等.京津冀冬季与夏季 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 及其水溶性离子组分区域性污染特征分析[J]. *环境化学*, 2015, 25(3): 64-68
- [13] 于艳科,尹丽倩,牛振川,等.中国海峡西岸城市群冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性离子的污染特征[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(9): 1546-1553
- [14] 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, 2(2): 261-266
- [15] 徐宏辉,王跃思,温天雪,等.北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布[J]. *环境科学*, 2007, 28(1): 14-19
- [16] Kong L D, Yang Y W, Zhang S Q, et al. Observations of linear dependence between sulfate and nitrate in atmospheric particles[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 119, 341-361
- [17] 岳珂利,胡敏,吴志军.北京夏季大气主要含氮无机化合物的变化规律与相互作用[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(3): 9-14
- [18] Pope C A, Dockery D W. Critical review-health effects of fine particulate: Air pollution lines that connect[J]. *Journal of Air & Waste Management Association*, 2006, 56: 709-742
- [19] Hong Zhuang, Chak K. Chan, Ming Fang, et al. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 843-853
- [20] Pio C A, Harrison R M. Vapor-pressure of ammoniumchloride aerosol-Effect of temperature and humidity[J]. *Atmos Environ*, 1987, 21(12): 2711-2715
- [21] Lee T, Yu X Y, Kreidenweis S M, et al. Semi-continuous measurement of $\text{PM}_{2.5}$ ionic composition at several rural locations in the United States[J]. *Atmospheric Environment*, 2008 42(27): 6655-6669
- [22] Lewandowski M, Jaoui M, Kleindienst T E, et al. Composition of $\text{PM}_{2.5}$ during the summer of 2003 in Research Triangle Park, North Carolina[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(19): 4073-4083
- [23] Maenhaut W, Raes N, Chi X G, et al. Chemical composition and mass closure for $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosols at K-puszt, Hungary, in summer 2006[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2008, 37: 193-197