

丽江市冬季大气总悬浮颗粒物(TSP)中水溶性离子化学特征

张宁宁^{1,2}, 何元庆¹, 王春凤³, 和献中^{1,4}, 辛惠娟¹

(1. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 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; 3. 兰州大学资源与环境学院, 兰州 730000; 4. 玉龙雪山省级旅游开发区管委会, 丽江 674100)

摘要:2008年12月~2009年1月在丽江市共采集25个TSP样品, 目的是研究丽江市冬季TSP中水溶性离子的化学特征及它们的来源情况。结果表明, 样品中主要水溶性离子的电荷浓度: Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 分别为 16.00、14.95、49.40、3.12、44.75、8.65、29.50、183.02 $\text{neq}\cdot\text{m}^{-3}$, 样品中平均离子总电荷浓度值为 349.39 $\text{neq}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中 Ca^{2+} 平均浓度占平均离子总浓度的 52.38%, 阳离子平均浓度为阴离子平均浓度 3.35 倍。样品中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 均值为 3.98, 表明人类活动中固定源对大气环境影响程度大于移动源。通过计算相关系数和主因子分析, 发现 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来自于地表粉尘源, 而 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 K^+ 离子主要和丽江市冬季各种人类活动的燃烧过程有关, 其中地表粉尘源影响相对较大, 说明丽江市冬季大气 TSP 主要受自然环境因素影响。综上判断, 丽江冬季大气 TSP 中各离子主要以 CaCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MgCO_3 和 KNO_3 的形式结合, 并有少量的 CaSO_4 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 存在。

关键词:总悬浮颗粒物; 丽江; 水溶性离子; 来源分析; 冬季

中图分类号:X13 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)03-0619-07

Chemical Characteristic of Water-Soluble Ions in Total Suspended Particles (TSP) at Lijiang Winter Time

ZHANG Ning-ning^{1,2}, HE Yuan-qing¹, WANG Chun-feng³, HE Xian-zhong^{1,4}, XIN Hui-juan¹

(1. State Key Laboratory of Cryospheric Science, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China; 3. College of Resources and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 4. The Jade Dragon Snow Mountain Tourism Development Administrative Committee, Lijiang 674100, China)

Abstract:25 total suspended particles (TSP) samples were collected at Lijiang city from Dec 2008 to Jan 2009. Analyzed results indicated that the concentration of Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} were 16.00, 14.95, 49.40, 3.12, 44.75, 8.65, 29.50 and 183.02 $\text{neq}\cdot\text{m}^{-3}$ respectively. The average total aerosol loading was 349.39 $\text{neq}\cdot\text{m}^{-3}$, and the average concentration of Ca^{2+} was 52.38% percent of average total concentration, indicated it was the dominant ion in this sampling. The average concentration of detected cations was 3.35 times of anions, suggested the sum of cations generally exceed the sum of anions in our samples, and the main anion was not detected. The average value of $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ was 3.98, showing that the sustained sources have mainly influences on air. According to the correlation coefficients among ions and factor analysis, Ca^{2+} and Mg^{2+} in our samples were from dust, and the sources of NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ and K^+ were related to various combustion processes by human activities. As a whole, the ions in our samples were mainly combined as CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgCO_3 , KNO_3 and a little CaSO_4 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Key words:total suspended particles (TSP); Lijiang; water-soluble ions; sources analysis; winter time

大气气溶胶是指大气与悬浮在其中的固体和液体微粒与气体载体共同组成的多相体系^[1], 是研究大气环境的重要手段。已有的研究表明, 气溶胶在全球气候的变化中起着重要的作用, 它不仅可以通过吸收和散射太阳的短波辐射和地面的长波辐射, 直接影响辐射平衡; 而且可以作为凝结核, 影响云微物理过程和光学特性, 以及大气降水的形成与发展, 进而间接影响辐射平衡^[2]。同时, 气溶胶中各种化学

成分既可来源于局地而反映局地大气环境, 亦可来源于远距离传输并反映全球的大气环境变化^[3]。气溶胶颗粒由于其粒径小, 表面积大, 成为大气中多种

收稿日期:2010-03-07; 修订日期:2010-08-13

基金项目:国家自然科学基金项目(40801028); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB411201); 中国科学院“西部之光”人才培养计划项目(0828A11001); 丽江市政府委托项目

作者简介:张宁宁(1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气降水和气溶胶, E-mail:236923zh@163.com

化合物反应的载体,进而影响大气中化学物质组成以及对环境污染的程度,并通过干湿沉降最终实现物质由大气向陆地表面的转移。

根据气溶胶粒径(d)的大小和相应的环境效应,我国环境空气质量标准(GB 3095-1996)将气溶胶分为总悬浮颗粒物(TSP; $d < 100 \mu\text{m}$)和可吸入颗粒物(PM_{10} ; $d < 10 \mu\text{m}$)。近年来,考虑到对人体健康的影响,又可细分出可入肺颗粒物($\text{PM}_{2.5}$; $d < 2.5 \mu\text{m}$)。其中,TSP是分散在大气中的各种颗粒物的总称,为大气质量评价的一个通用的重要污染指标,它不仅影响云雨的形成和污染物控制对策的制定,并且加剧城市热岛强度,影响大范围内的大气环流和水文循环^[4,5]。由于其观测相对方便,因此以对总悬浮颗粒物的研究开展的最早,也较系统。国内外很多地区和城市都进行了相关的研究^[6~10]。

丽江市(图1)东接四川省凉山彝族自治州和攀枝花市,南连大理白族自治州,西、北分别与怒江傈僳族自治州和迪庆藏族自治州毗邻。据2004年统计,全市下设1区4县共72个乡镇,总面积 $2.05 \times 10^4 \text{ km}^2$,总人口112.73万人。20世纪80年代后期,丽江开始进行旅游开发,但速度较慢。随着1994年丽江确立旅游先导战略,以及1997年丽江古城被世界教科文组织列为世界文化遗产名录,丽江市开始被国内外游客广泛关注,旅游业得以快速发展,游客总人次从1990年的9万人次,增加到2008年的500万人次,19年间增长了55倍有余。现已形成以第三产业为主的“三、二、一”模式的产业结构。张仁建等^[11]于2004年曾对丽江市冬季大气气溶胶中的元素组成特征进行过短期研究,Zhang等^[12]对玉龙雪山高海拔地区大气气溶胶中水溶性离子进行过报道。而迄今为止对于丽江市区TSP中水溶性离子的

研究基本没有。鉴于此,本研究于2008-12-21~2009-01-19在丽江市进行了TSP样品采集,通过分析其中主要的水溶性离子,来研究丽江市冬季TSP中水溶性离子的化学特征及它们的来源情况。

1 样品采集与分析

1.1 研究区概况

丽江市位于云南省西北部,金沙江中游,青藏高原与云贵高原连接处,为一山间盆地,市中心海拔2393 m。本地区气候干、湿季分异明显,每年11月~次年4月为干季,主要受西风环流南支和青藏高原冬季风控制,干燥少雨,日照充足,气温日较差大;5~10月为雨季,主要受控于西南和东南季风,降水丰沛,其中7~9月降水量最为集中。多年平均气温为12.6℃,全年各月平均气温均为正温,年均降水量900 mm左右。本研究于2008-12-21~2009-01-19在丽江市北部的玉龙雪山冰川研究站进行。采样期间丽江地区正值干季,期间基本没有发生降水事件(2008-12-31~2009-01-02期间发生过极其微量的降水),500 hPa高空和地面(丽江市气象局地面观测资料)的风场主要为西风环流所控制(图2),表明位于丽江市东面的攀枝花市,其重工业排放的污染物对丽江市影响很小。

采样点位于丽江市北郊一居民小区二层楼房(约6 m高)的房顶,离主干道约300 m。该小区内均为二层楼房建筑,小区周围没有高大建筑物阻挡,同时也没有工农业生产活动。采样仪器架设于楼房顶部1.5 m高处,该仪器为意大利Zambelli Easy Plusel恒流量采样器,通过交流电供电。采样膜为孔径 $2 \mu\text{m}$,直径47 mm的Teflon滤膜(Pall Corporation)。采样流速控制在16.7 L/min左右,采样体积在线测量,同时测得采样期间的大气压和温度值,用以计算标准状态(1标准大气压,0℃)下离子的电荷浓度(文中皆为标准状态下电荷浓度)。采样过程中,所有操作均防止人为污染。采样时间设定为24 h,共收集25个TSP样品,连同野外制作的5个空白膜进行实验分析。

1.2 实验分析

分析工作在兰州中国科学院天山站冰雪化学实验室进行。为了减小污染,所有样品的分析工作都在100级的超净环境中进行。气溶胶样品首先用200 μL 色谱纯甲醇完全润湿,之后用25 mL去离子水提取,用超声波振荡30 min,溶液直接用于分析。用Dionex-320离子色谱仪测定了样品和空白膜中主



图1 丽江市区位示意

Fig. 1 Location of Lijiang city

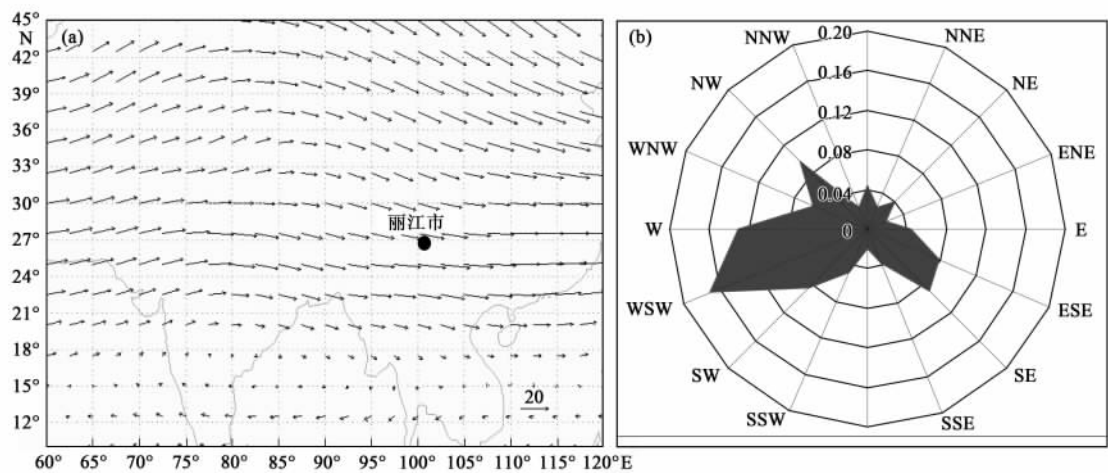


图2 丽江市2008年12月~2009年1月500 hPa风场和地面风向频率玫瑰图

Fig.2 Wind field at 500 hPa and rose diagram of wind frequency at lijiang from Dec 2008 to Jan 2009

要的水溶性离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+)。实验误差 $<5\%$,具体实验方法参见文献[13]。空白膜各离子的平均浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)为: Cl^- 4.8, NO_3^- 9.4, SO_4^{2-} 6.6, Na^+ 3.7, K^+ 2.2, Mg^{2+} 1.7, Ca^{2+} 20.8, NH_4^+ 2.3。在计算各离子标准状态下浓度之前,均减去相应的空白值。

2 结果

表1为丽江市冬季大气TSP中主要水溶性离子的统计信息。可以看出,所测离子总电荷浓度最小为 $117.04\text{ neq}\cdot\text{m}^{-3}$,最大值为 $693.07\text{ neq}\cdot\text{m}^{-3}$,平均值

为 $349.39\text{ neq}\cdot\text{m}^{-3}$,标准差(SD)为 $177.54\text{ neq}\cdot\text{m}^{-3}$,同时中位数为 $258.51\text{ neq}\cdot\text{m}^{-3}$,说明多数样品总电荷浓度小于平均浓度。各离子的平均电荷浓度顺序为: $\text{Ca}^{2+}>\text{SO}_4^{2-}>\text{NH}_4^+>\text{Mg}^{2+}>\text{Cl}^->\text{NO}_3^->\text{K}^+>\text{Na}^+$ 。阴离子中 SO_4^{2-} 电荷浓度最高,其浓度范围为 $7.82\sim143.42\text{ neq}\cdot\text{m}^{-3}$,平均值为 $49.40\text{ neq}\cdot\text{m}^{-3}$;对于阳离子, Ca^{2+} 电荷浓度最高,其浓度范围为 $68.50\sim328.93\text{ neq}\cdot\text{m}^{-3}$,平均值为 $183.02\text{ neq}\cdot\text{m}^{-3}$ 。同时 Ca^{2+} 亦是所测离子中浓度最高,平均浓度占平均离子总浓度的 52.38% 。表明 Ca^{2+} 是丽江市冬季大气TSP中主要的贡献成分,系本区碳酸盐广泛分布造成的。

表1 TSP中水溶性离子统计表/ $\text{neq}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Summary of water-soluble species in TSP / $\text{neq}\cdot\text{m}^{-3}$											
项目	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	$\Sigma^{+1)}$	$\Sigma^{-2)}$	$\Sigma^{+}+\Sigma^{-3)}$
平均值	16.00	14.95	49.40	3.12	44.75	8.65	29.50	183.02	269.03	80.35	349.39
中位数	10.40	8.64	30.24	3.03	28.29	6.32	27.71	160.33	160.33	55.99	258.51
最大值	68.45	62.10	143.42	5.60	140.70	20.21	55.06	328.93	497.93	226.40	693.07
最小值	3.44	2.07	7.82	1.06	5.98	2.85	16.25	68.50	99.17	17.87	117.04
SD	15.22	14.90	43.35	1.20	40.54	4.82	9.78	75.71	122.06	60.81	177.54
百分比 ⁴⁾ /%	4.58	4.28	14.14	0.89	12.81	2.48	8.44	52.38	23	77	100

1) $\Sigma^{+}=[\text{Na}^{+}]+[\text{NH}_4^{+}]+[\text{K}^{+}]+[\text{Mg}^{2+}]+[\text{Ca}^{2+}]$; 2) $\Sigma^{-}=[\text{Cl}^{-}]+[\text{NO}_3^{-}]+[\text{SO}_4^{2-}]$; 3) $\Sigma^{+}+\Sigma^{-}=[\text{Na}^{+}]+[\text{NH}_4^{+}]+[\text{K}^{+}]+[\text{Mg}^{2+}]+[\text{Ca}^{2+}]+[\text{Cl}^{-}]+[\text{NO}_3^{-}]+[\text{SO}_4^{2-}]$; 4) 百分比为相应离子占离子浓度总量的比例

为了便于更好地研究丽江市冬季大气TSP中水溶性离子的组成特征,笔者选择了冬季供暖的西安市^[8]、综合性大都市上海市^[15],以及离丽江相对较近的重庆市^[7]进行冬季大气TSP中水溶性离子的组成对比(图3)。西安、上海和重庆市冬季TSP中离子浓度总量分别为: $2\,700.35$ 、 $1\,946.32$ 和 $1\,082.67\text{ neq}\cdot\text{m}^{-3}$,均远高于丽江市冬季TSP中离

子浓度总量,其中因为冬季供暖的原因,西安市TSP中离子浓度总量接近丽江市的8倍。另外,图3中可以看出,丽江市冬季TSP中 Ca^{2+} 浓度比例最大,占所测离子总浓度的一半还多,而代表人为活动排放的二次污染物 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的浓度比例和仅为 31% 。相反,西安、上海和重庆市相应的二次污染物浓度比例和分别为 57% 、 53% 和 65% ,均

超过离子浓度总量的一半. 上面对比结果说明丽江市冬季人类活动向大气中排放的二次污染物相对较

少, 人类活动对大气环境的影响也较小, 这与产业结构以及旅游城市注重环境保护有关.

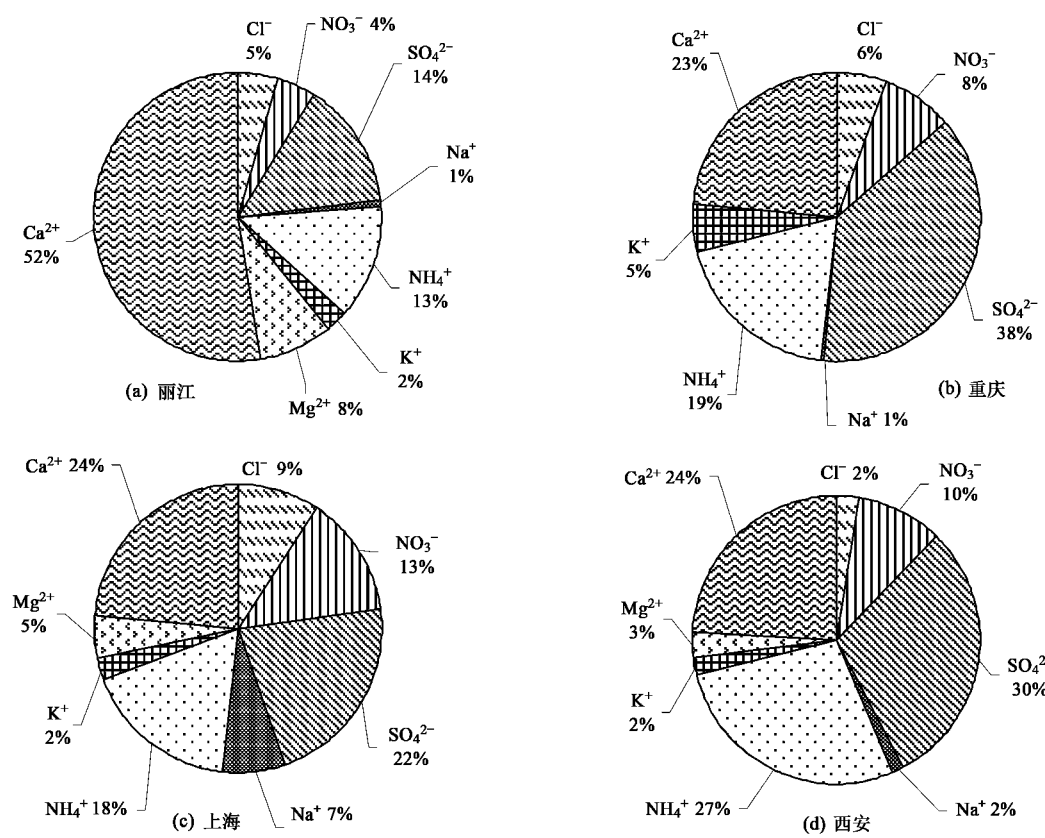


图3 丽江、重庆、上海和西安冬季大气 TSP 中水溶性离子组成比例对比图

Fig. 3 Contrast of the percent of soluble ions in TSP in winter at Lijiang, Chongqing, Shanghai and Xi'an

3 讨论

3.1 离子平衡

虽然本次样品中诸如 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 、 F^- 及有机酸等成分没有检测, 但所测阴阳离子之间的相关系数为 0.87, 相关性很好(图4), 表明所测数据有效. 不过, 样品中阳离子平均浓度为阴离子平均浓度的 3.35 倍, 阴阳离子极不平衡. 这说明本次样品中, 有浓度较高的阴离子没有检测, 考虑到本区碳酸盐分布广泛, 加之 Ca^{2+} 浓度值在所测离子中浓度最高, 因此 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 可能为 TSP 中主要缺测的阴离子; 同时也说明本区 TSP 的主要阴离子并不是 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 该现象与其他一些城市的研究中大气 TSP 中主要的阴离子均为 SO_4^{2-} 有区别^[6-8,15]. 这首先与本区的自然环境有关. 丽江周围的山体以碳酸盐类岩体为主, 并且近年来随着城市规模扩大, 原有的耕地和林地被城镇替代, 城郊的采石场越来越多, 这些活动造成更多富含碳酸盐的粉

尘颗粒释放到大气中. 另外, 丽江作为一个旅游城市, 旅游业为其支柱产业, 而与消耗大量化石燃料相关的工业生产较少, 使得 SO_2 和 NO_x 的排放量较小, 因此大气中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度也就偏低.

大气颗粒物的酸碱性对降水的 pH 值有重要影响, 它可能引起降水的酸化, 也可能对降水的酸性起到中和作用^[8]. Zhang 等^[14]曾报道过青藏高原一些地区的降水为碱性, 就是由于大气中碱性粉尘的中和作用引起的. 王明星^[1]也指出我国酸雨区主要集中在长江以南、四川及其以东地区, 很大程度上与大气气溶胶颗粒物质对酸化的缓冲能力较小有关. 因此, 了解 TSP 的酸碱性, 对研究大气降水的酸碱性有重要帮助. 由于没有测量采样滤膜的酸碱度, 因此采用阴阳离子平衡的方法^[8]来说明丽江市 TSP 的酸碱性. 从表 1 中阴阳离子的比例分配和图 4 中所有样品阳阴离子平衡斜率 > 1 , 均明显的表现出样品中阳离子浓度占据绝对优势, 尤其是 Ca^{2+} 的浓度, 并且 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的浓度值也相差不多, 说明

样品中的化合物主要以碱式盐的形式存在,样品应为碱性. 据此判断,丽江 TSP 中主要的阴离子为 CO_3^{2-} ,主要的化合物为 CaCO_3 .

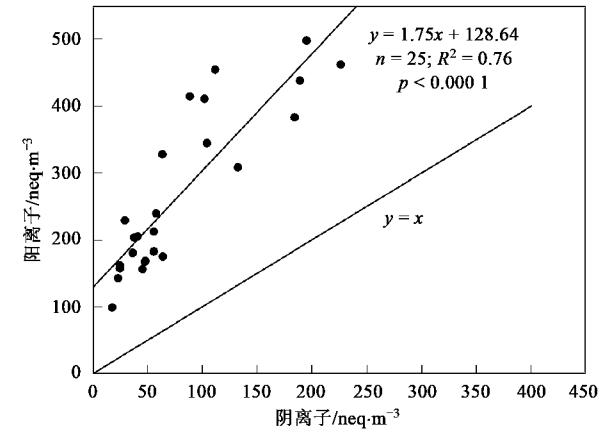


图4 阴阳离子平衡示意
Fig.4 Equivalent between anions and cations

3.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$

SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为二次气溶胶,是大气气溶胶中主要的阴离子,一般反应了人类活动对大气环境的影响. 其中, SO_4^{2-} 主要来自于煤炭燃烧释放的 SO_2 ,排放源位置相对固定;而 NO_3^- 则主要来自于石油、天然气的燃烧,排放源大多为机动车辆,相对来说处于移动状态. 因此,气溶胶中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的大小反映了固定源与移动源的相对重要性^[15-17]. 按照我国煤炭、汽油和柴油里面的 S 和 N 的含量,假定它们之中的 S 和 N 最终完全转换成为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ,那么由燃煤排放的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ (电荷浓度比,下同)约为 2.58,由汽油和柴油排放的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 为 0.10 ~ 0.16. 在本次样品中, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 变动范围为 1.55 ~ 9.28,平均值为 3.98. 和国内其他城市冬季研究结果相比,低于重庆市的 4.61,高于西安市和上海市

的 3.00 和 1.64. 说明丽江市作为一个旅游城市,虽然为了旅游发展,限制一些高排放工业部门的发展,加强环境保护,但是作为人类活动聚集地仍然和其他城市一样,固定排放源对大气环境的影响程度大于移动排放源.

3.3 离子来源

为了了解丽江大气 TSP 中各离子不同的来源和相互间潜在的联系,对样品中主要离子组分做了相关分析(表 2)和因子分析(表 3). 从相关系数来看, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的相关系数为 0.94,是所有离子中相关性最好的 2 个离子,说明两者具有相同的来源. 诸多研究表明^[8,18],如果大气中 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的电荷浓度比值为 1:1,两者以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的方式结合;如果 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的电荷浓度比值 > 0.5 而 < 1,两者的结合方式则为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 ;如果两者的比值 > 1,则说明大气中有多余的 NH_4^+ ,以 NH_4NO_3 的形式存在. 本次样品中 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 的平均值为 0.99,说明丽江 TSP 中的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 基本上以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在,这也可以解释两者之间的相关性为何如此之好. 普遍认为 K^+ 来源于生物质燃烧, NO_3^- 来源于石油和天然气燃烧的产物, NO_3^- 和 K^+ 之间的相关系数较高($r = 0.91$),显示出它们之间紧密的联系. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 同为碱土元素,它们之间存在良好的相关性,说明 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 具有相同的来源-地表粉尘,并可能以 MgCO_3 的形式存在. 对于和 Na^+ 和 Cl^- ,一般认为它们来自于海源,但在我们采样期间,气团主要来自于西风输送,样品中 Na^+/Cl^- 的平均值为 0.35,远小于海水中 0.86 的标准值,并且它们与其他离子相关性均较差,说明它们来源复杂.

另外,除了 Cl^- 和 Na^+ 外, Ca^{2+} 和其他离子均有较好的相关性(表 2),由于 Ca^{2+} 来自于地表粉尘

表2 丽江市冬季大气 TSP 中各水溶性离子间相关系数表¹⁾
Table 2 Correlation coefficients among water-soluble ions in TSP at Lijiang winter time

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Cl^-	1.00							
NO_3^-	-0.04	1.00						
SO_4^{2-}	0.40	0.66**	1.00					
Na^+	0.31	0.43	0.57*	1.00				
NH_4^+	0.46	0.71**	0.94**	0.53*	1.00			
K^+	0.21	0.91**	0.79**	0.54*	0.84**	1.00		
Mg^{2+}	0.32	0.46	0.50	0.17	0.55*	0.63**	1.00	
Ca^{2+}	0.19	0.85**	0.70**	0.39	0.75**	0.92**	0.81**	1.00

1) ** 表示相关系数在 0.001 概率水平上显著; * 表示相关系数在 0.01 概率水平上显著

表3 TSP 中水溶性离子因子分析表¹⁾

项目	1	2	3	4
Cl ⁻	0.11	0.13	0.94	0.14
NO ₃ ⁻	0.79	0.41	-0.29	0.24
SO ₄ ²⁻	0.86	0.19	0.32	0.23
Na ⁺	0.31	0.05	0.17	0.93
NH ₄ ⁺	0.86	0.26	0.35	0.19
K ⁺	0.77	0.52	-0.02	0.31
Mg ²⁺	0.25	0.92	0.24	-0.02
Ca ²⁺	0.63	0.74	-0.02	0.17
方差贡献/%	40.72	24.30	16.02	14.47
累积方差/%	40.72	65.02	81.05	95.52

颗粒物,这说明大气 TSP 中多数离子先是吸附在粉尘颗粒物表面,然后相互反应生成相应的化合物.因此,NO₃⁻ 和 K⁺ 虽然来自不同物质的燃烧,但两者最终吸附在粉尘颗粒物表面,进而结合成为 KNO₃,所以它俩之间具有良好的相关性.由于样品中 K⁺/NO₃⁻ 的平均值为 0.83,说明有多余的 NO₃⁻ 存在,同时本次样品中 NH₄⁺/SO₄²⁻ 的平均值为 0.99,说明大气 TSP 中还有少量 SO₄²⁻ 没有被中和.由于样品为碱性,因此本次样品中还应存在少量的 Ca(NO₃)₂ 和 CaSO₄.

为了更好地说明各离子的来源,笔者同时进行了因子分析(表3).通过最大方差旋转,提取出4个主因子,占方差总和的95.52%.因子1中主要负荷离子为 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 K⁺,除去丽江市大量机动车辆尾气的排放,由于在丽江市冬季没有集中供暖,一些星级酒店则大多利用燃烧天然气或者石油集中供暖,本地居民则大多通过利用木炭烧火盆的方式烤火取暖.这些燃烧过程最终会产生 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 K⁺,加之它们彼此之间具有很好的相关性,因此,因子1代表了丽江市冬季与人类活动有关的各种燃烧过程排放源,这类成分占方差总和的40.72%.因子2中主要负荷离子为 Mg²⁺ 和 Ca²⁺,这和相关性分析结果一致,反映了它俩的地表粉尘来源,占方差总和的24.30%,为自然源. Cl⁻ 和 Na⁺ 分别是因子3和因子4中主要负荷离子,分别占方差总和的16.02%和14.47%.它俩没有出现在同一因子中,说明它们之间具有不同的来源,并且与因子1和因子2中主要负荷离子具有不同的来源.

通过相关性和因子分析,可以看出,在丽江市冬季 TSP 中,主要为各种类型的燃烧过程排放的人为源和地表粉尘贡献的自然源.由于 Ca²⁺ 和 CO₃²⁻ 分别是样品中主要阴阳离子,因此,丽江冬季大气 TSP

中的物质主要来自地表粉尘源,即主要受自然环境影响.这与图3中其他城市冬季大气 TSP 主要受人为源影响截然不同.根据各离子的浓度和它们之间的相互关系,初步判断以粉尘颗粒为载体,各离子通过各种反应,最终主要以 CaCO₃、(NH₄)₂SO₄、MgCO₃ 和 KNO₃ 的形式结合,可能还存在少量的 Ca(NO₃)₂ 和 CaSO₄.

4 结论

(1)丽江市冬季大气 TSP 中所测离子浓度平均值为 349.39 neq·m⁻³,各离子的平均浓度顺序为:Ca²⁺ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > Mg²⁺ > Cl⁻ > NO₃⁻ > K⁺ > Na⁺.其中 Ca²⁺ 浓度最高,平均浓度占平均离子总浓度的52.38%.表明 Ca²⁺ 是丽江市冬季大气 TSP 中主要的贡献成分,系本区碳酸盐广布所致.

(2)本次样品中阳离子平均浓度为阴离子平均浓度的3.35倍,阴阳离子极不平衡.据此判断,本次样品为碱性.同时表明本次样品中主要阴离子并不是 Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻,而是缺测的 CO₃²⁻.

(3)SO₄²⁻/NO₃⁻ 变动范围为 1.55~9.28,平均值为 3.98.说明在丽江市冬季的 TSP 中,人类活动中固定排放源对大气环境的影响程度大于移动排放源.

(4)通过相关性和因子分析,发现丽江冬季大气 TSP 中 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 主要来自于地表粉尘源,而 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 K⁺ 离子主要和丽江市冬季取暖为主的燃烧过程有关,即丽江市冬季大气 TSP 主要受地表粉尘源影响.同时判断,各离子主要以 CaCO₃、(NH₄)₂SO₄、MgCO₃ 和 KNO₃ 的形式结合,可能还有少量的 Ca(NO₃)₂ 和 CaSO₄ 存在.

致谢:本研究得到玉龙雪山冰川与环境观测研究站工作人员的支持;得到丽江市玉龙雪山省级旅游开发区管理委员会有关同志的鼎力协助,在此一并致谢!

参考文献:

[1] 王明星. 大气化学[M]. 北京:气象出版社,1999.
[2] 张小曳. 中国大气气溶胶及其气候效应的研究[J]. 地球科学进展,2007, 22(1): 12-16.
[3] 康世昌, 丛志远. 青藏高原大气降水 and 气溶胶化学特征研究进展[J]. 冰川冻土,2006, 28(3): 371-379.
[4] Jonsson P, Bennet C, Eliasson I, et al. Suspended particulate matter and its relations to the urban climate in Dar es Salaam, Tanzania[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(25): 4175-4181.
[5] Menon S, Hansen J, Nazarenko L, et al. Climate effects of black

carbon aerosols in China and India[J]. Science, 2002, **297**: 2250-2253.

[6] 李友谊, 肖化云, 刘学炎, 等. 贵阳市大气总悬浮颗粒物(TSP)中水溶性无机离子的化学特征及季节变化特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, **27**(1): 493-494.

[7] 陶俊, 陈刚才, 钟昌琴. 重庆市大气 TSP 中水溶性无机离子的化学特征[J]. 中国环境监测, 2006, **22**(6): 71-74.

[8] 沈振兴, 霍宗权, 韩月梅, 等. 采暖期和非采暖期西安大气颗粒物中水溶性组分的化学特征[J]. 高原气象, 2009, **28**(1): 151-158.

[9] Mouli C P, Mohan V S, Reddy J S. A study on major inorganic ion composition of atmospheric aerosols at Tirupati[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **B96**: 217-228.

[10] Rastogi N, Sarin M M. Quantitative chemical composition and characteristics of aerosols over western India; one-year record of temporal variability [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**: 3481-3488.

[11] 张仁建, 邹捍, 沈振兴, 等. 云南丽江大气气溶胶的化学成分谱分析[J]. 高原气象, 2007, **26**(6): 1319-1323.

[12] Zhang N N, He Y Q, Theakstone H W, *et al.* Chemical composition of aerosol and fresh snow and tourism influences at the Baishui glacier No. 1 from Mt. Yulong, southeastern Tibetan Plateau[J]. Journal of Earth Science, 2010, **21**(2): 199-209.

[13] 赵中平, 李忠勤. 离子色谱法测定大气气溶胶中的可溶性离子[J]. 现代科学仪器, 2004, **5**: 46-49.

[14] Zhang D D, Jim C Y, Peart M R, *et al.* Precipitation chemistry of Lhasa and other remote towns, Tibet [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 231-240.

[15] 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**: 499-510.

[16] Zhuang W Y, Tang G S, Tang A, *et al.* The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 3771-3784.

[17] 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.

[18] Warneck C P. Chemistry of the natural atmosphere [M]. San Diego :Academic Press, 1988. 334-337.