环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第12期

Vol.37 No.12

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

目次(卷终)

基于数值计算的细颗粒物采样管路传输损失评估 罗李娜,程真,朱雯斐,张强,楼晟荣,乔利平,晏乃强(4457)

南京北郊重金属气溶胶粒子来源分析 秦鑫,张泽锋,李艳伟,沈艳,赵姝慧(4467)

南京青奥会期间不同天气条件下大气气溶胶中水溶性离子的分布特征 师远哲,安俊琳,王红磊,邹嘉南,王俊秀(4475)

苏州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析 王念飞,陈阳,郝庆菊,王欢博,杨复沫,赵晴,薄宇,贺克斌,姚玉刚(4482)

成都西南郊区春季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属潜在生态风险评价 杨怀金,杨德容,叶芝祥,张恒德,马学款,汤志亚,毛冬艳(4490)

泉州市大气降尘中稀土元素地球化学特征及来源解析 张棕巍,于瑞莲,胡恭任,胡起超,王晓明(4504)

青奥会期间基于 $\delta^{13}\text{C}$ 观测的大气 CO₂ 来源解析 徐家平,李旭辉,肖薇,次仁旺姆,温学发,刘寿东,杜雪婷,曹畅(4514)

民航飞机起飞过程气态污染物排放特征分析 韩博,黄佳敏,魏志强(4524)

畜禽养殖场空气中可培养抗生素耐药菌污染特点研究 张兰河,贺雨伟,陈默,高敏,仇天雷,王旭明(4531)

有序介孔材料过滤脱除纳米颗粒物 邢奕,王骢,路培,李子宜,刘应书,于晗(4538)

基于 DOC + CDPF 技术的公交车燃用生物柴油气态物道路排放特性 楼狄明,张允华,谭丕强,胡志远(4545)

亚热带浅水池塘水-气界面甲烷通量特征 龙丽,肖尚斌,张成,张文丽,谢恒,李迎春,雷丹,穆晓辉,张军伟(4552)

浙江汤浦水库浮游植物季节演替及其影响因子分析 马沛明,施练东,张俊芳,胡菊香,赵先富(4560)

太湖典型沉水植物生理指标对水质的响应 高敏,胡维平,邓建才,胡春华(4570)

利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性 黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,龙圣海,李扬,夏超,从海兵(4577)

三峡前置库汉丰湖试运行年水体水质现状及控制效果评估 杨兵,何丙辉,王德宝(4586)

太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价 武旭跃,邹华,朱荣,王靖国(4596)

滇池不同湖区沉积物正构烷烃的分布特征及其环境意义 余丽燕,韩秀秀,黄晓虎,吴亚林,杨浩,黄涛,余艳红,黄昌春(4605)

洱海入湖河口湿地干湿季沉积物氮、磷、有机质垂向分布特征及污染风险差异性 王书锦,刘云根,王妍,侯磊,张超(4615)

蠡湖表层沉积物氮矿化过程及其赋存形态变化 赵丽,王书航,姜霞,黄晓峰,陈俊伊(4626)

三峡库区表层沉积物重金属含量时空变化特征及潜在生态风险变化趋势研究 卓海华,孙志伟,谭凌智,吴云丽,兰静(4633)

模拟巢湖流域氯菊酯的迁移转化和生态风险 刘亚莉,王继忠,彭书传,陈天虎(4644)

有机质胶体对卡马西平在多孔介质中迁移影响模拟实验 张思,何江涛,朱晓婧(4651)

无机型城市景观水体表观污染的悬浮颗粒物粒度分布特征:以中国运河苏州段为例 李倩倩,潘杨,贡丹燕,黄勇,夏侯刚(4662)

清水江流域岩石风化特征及其碳汇效应 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,吴永贵(4671)

南方典型农田区浅层地下水污染特征 郭卉,虞敏达,何小松,罗岳平(4680)

水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用 马燕华,苏春利,刘伟江,朱亚鹏,李俊霞(4690)

粗放型绿色屋顶对多环芳烃的控制效果 沈庆然,侯娟,李田(4700)

超滤的预处理工艺对比研究:化学混凝与电絮凝 赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志(4706)

QCM-D 与 AFM 联用解析 EfOM 在 SiO₂ 改性 PVDF 超滤膜表面的吸附机制 姜家良,王磊,黄丹曦,黄松,朱振亚,徐亚伟,李青青(4712)

群体感应淬灭菌的分离及其膜污染控制性能 赵畅,王文昭,徐期勇(4720)

水力负荷对生物沉淀池污染物净化性能的影响特性 王文东,马翠,刘荟,范银萍,刘国旗,张珂(4727)

外加微量 N₂H₄ 下 SBR 中硝化微生物特性 肖芄颖,张代钧,卢培利(4734)

部分半硝化 AGS-SBR 工艺的启动及其种群结构分析 鲁航,信欣,管蕾,邹长武,余静(4741)

典型油田多环芳烃污染对土壤反硝化微生物群落结构的影响 姚炎红,王明霞,左小虎,李振轮,罗锋,周志峰(4750)

生物强化膜生物反应器(MBR)处理邻苯二甲酸二乙酯(DEP)效果及微生物群落结构分析 张可,关允,罗鸿兵,陈伟,陈佳,陈强(4760)

开闭路条件下沉积物微生物燃料电池阳极细菌群落差异解析 吴义诚,邓全鑫,王泽杰,郑越,李岱霖,赵峰(4768)

全氟辛酸(PFOA)厌氧生物可降解性 李飞,陈轶丹,周真明,廖晓斌,马红芳,苑宝玲(4773)

水肥用量对玉米季土壤 CO₂ 排放的综合影响 杨硕欢,张保成,王丽,胡田田(4780)

福建西部山地水土流失区土壤呼吸的空间异质性 姚雄,余坤勇,曾琪,杨玉洁,张今朝,刘健(4789)

基于不确定性分析的土壤-水稻系统镉污染综合风险评估 杨阳,陈卫平,李艳玲,王美娥,彭驰(4800)

北京市不同地区土壤中的球囊霉素荧光特征及其与土壤理化性质的关系 柴立伟,刘梦娇,蒋大林,樊灏,曹晓峰,黄艺(4806)

准东煤炭产业区周边土壤重金属污染与健康风险的空间分布特征 刘芳,塔西甫拉提·特依拜,依力亚斯江·努尔麦麦提,王楠,杨春,夏楠,高宇潇(4815)

河北平原潮土中微生物对氮降解特征 张灿灿,庞会从,高太忠,张静,李晓玉,付胜霞(4830)

砷-非对蜈蚣草根不同碳基团的影响 廖晓勇,龚雪刚,阎秀兰,马旭,吴泽赢(4841)

碱性固体对污泥的调质堆肥影响及产品对土壤的改良潜力 蔡函臻,宁西翠,王权,张增强,任秀娜,李荣华,王美净, Mukesh Kumar Awasthi(4848)

不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响 孙航,蒋煜峰,石磊平,慕仲锋,展惠英(4857)

南丹矿业活动影响区人群头发中重金属含量特征 田美玲,钟雪梅,夏德尚,伏凤艳,陆素芬,李黎,宋波(4867)

Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) 复合氧化物制备及其除氟性能 汪爱河,周康根,刘行,陈泉州,刘芳(4874)

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠:一种环境友好型除磷吸附剂 付军,范芳,李海宁,张高生(4882)

不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属毒性浸出及生物可给性 王春峰,陈冠飞,朱艳臣,姚丹,皇晓晨,王连军(4891)

《环境科学》第37卷(2016年)总目录 (4899)

《环境科学》征稿简则(4466) 《环境科学》征订启事(4699) 信息(4489,4881)

南京青奥会期间不同天气条件下大气气溶胶中水溶性离子的分布特征

师远哲, 安俊琳*, 王红磊, 邹嘉南, 王俊秀

(南京信息工程大学, 气象灾害教育部重点实验室, 气候与环境变化国际合作联合实验室, 气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044)

摘要: 为研究青奥会期间不同天气条件下水溶性离子粒径分布特征, 使用 β 射线测尘仪、安德森 9 级采样器和 IC 型离子色谱分析仪对南京 2014-08-06 ~ 2014-09-04 的 $PM_{2.5}$ 、水溶性离子进行观测分析。将观测期间划分为晴天、雨天和阴天这 3 种天气类型。 $PM_{2.5}$ 在不同天气条件下的平均浓度为晴天 > 阴天 > 雨天。 $PM_{1.1}$ 、 $PM_{1.1-2.1}$ 和 $PM_{2.1-10}$ 中水溶性离子的浓度均是晴天 > 阴天 > 雨天, 且降雨过程对细粒子的去除作用更为明显。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 谱分布类似, 呈双峰分布, 降雨对 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 在 $0.65 \sim 1.1 \mu m$ 清除作用较强。不同天气条件下 NO_3^-/SO_4^{2-} 比值均小于 1, 雨天和阴天时的 NO_3^-/SO_4^{2-} 值高于晴天。3 种天气条件下 SOR 和 NOR 的值均大于 0.1, SO_2 和 NO_2 发生不同程度的二次转化, 大气中存在更多的二次颗粒物。

关键词: 青奥会; 天气条件; 水溶性离子; 质量浓度; 谱分布

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)12-4475-07 DOI: 10.13227/j.hjx.201605195

Distribution Characteristics of Water Soluble Ions Under Different Weather Conditions During the Youth Olympic Games in Nanjing

SHI Yuan-zhe, AN Jun-lin*, WANG Hong-lei, ZOU Jia-nan, WANG Jun-xiu

(Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education, Joint International Research Laboratory of Climate and Environment Change, Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: To study the variation characteristics of water soluble ions during youth Olympic Games, $PM_{2.5}$ and water soluble ions were observed by using the beta dust instrument, Anderson 9th sampler and IC type ion chromatography analyzer from August 6 to September 4, 2014. The observations were divided into three types of weather, sunny, rainy and cloudy. The average concentrations of $PM_{2.5}$ under different weather conditions were sunny > cloudy > rainy days. The concentrations of water soluble ions in $PM_{1.1}$, $PM_{1.1-2.1}$ and $PM_{2.1-10}$ were also sunny > cloudy > rainy days, and the obliterate of fine particles by precipitation process was more obvious. The spectra of Ca^{2+} and Mg^{2+} were bimodal. The scavenging effects of SO_4^{2-} and NH_4^+ in range of $0.65 \sim 1.1 \mu m$ were stronger. The ratio of NO_3^-/SO_4^{2-} under different weather conditions was less than 1, and the ratio of NO_3^-/SO_4^{2-} in rainy and cloudy days was higher than that in sunny days. The values of SOR and NOR in the three kinds of weather conditions were more than 0.1, SO_2 and NO_2 had different degrees of transformation, there was more secondary pollutant in the atmosphere.

Key words: Youth Olympic Games; weather conditions; water soluble ion; mass concentration; size distribution

近年来,随着我国经济的快速发展和工业化水平的迅速提高,城市人口及机动车数量的急增,大气气溶胶污染已成为我国目前面临的最严峻的环境问题之一^[1]。大气气溶胶粒子的大小、状态、组成和运动方式的不同决定了气溶胶的污染特征以及对环境和人类健康的影响程度^[2]。水溶性离子作为大气气溶胶中的重要化学组分^[3,4],对大气的光学性质^[5],大气能见度^[6]和地球-大气能量平衡^[7]有着直接和间接影响。由于水溶离子理化特征的差异,不同离子在粒径段分配也存在差异^[8];并且,离子粒径分布与气象条件密切相关,有研究指出气象因素

的差异可以改变离子的形成机制,从而间接影响其粒径分布^[8,9];此外,水溶性离子来源和粒径分布存在明显的季节变化^[10,11]。因此,研究不同粒径气溶胶中水溶性离子的理化特征对于深入认识大气气溶胶及其对于环境的影响具有重要意义。

南京地处于长江三角洲,经济快速发展的同时,

收稿日期: 2016-05-26; 修订日期: 2016-07-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41305135, 91544229); 中国科学院战略先导科技专项(B类)项目(XDB05020206); 江苏省高校“青蓝工程”项目; 江苏省江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)

作者简介: 师远哲(1993~),女,硕士,主要研究方向为大气环境与大气化学, E-mail: shiyuanzhesyz@163.com

* 通讯联系人, E-mail: junlinan@nuist.edu.cn

面临着严峻的环境问题^[12,13]。2014年南京举行了第二届青年奥林匹克运动会,为了保证青奥会期间的大气环境质量,环境保护部下发了《第二届夏季青年奥林匹克运动会环境质量保障工作方案》,包括控制扬尘、汽车尾气和工业排放等多项空气质量保障强化措施。在过去的研究中,为了保障大型活动和会议的召开如奥运会^[14~16]、亚运会^[17]、APEC^[18,19]而实施的空气质量保障措施均证实,除了受气象条件影响外,通过控制一次源的排放,可以降低细颗粒物和离子浓度。对青奥会期间空气质量的研究发现^[20~22],青奥会期间的污染物浓度要低于青奥会前、后期,但只要气象条件稍有不利,空气质量就会出现波动。

在污染源基本稳定的前提下,气象条件是控制空气质量的优劣的主要因素,Tai等^[23]发现,温度、相对湿度、降水等气象要素的日变化对于PM_{2.5}日均浓度有重要影响;颜鹏等^[24]、Zhou等^[25]研究发现层结稳定、静风和逆温等气象条件有利于污染物聚集、气溶胶增长和能见度下降。为了研究在严格的管控措施下,气象条件对空气质量的影响,本研究将青奥会期间划分为不同的天气条件,来对气溶胶中水溶性离子分布特征进行分析。

1 材料与amp;方法

1.1 观测点和实验实施

采样点位于南京信息工程大学气象楼楼顶(32.21°N,118.72°E,图1),距地面约40 m,海拔高度62 m。观测点东部500 m左右是宁六路,双向六车道;西部和北部为居民区、村庄和农田;东南部3 km建有钢铁、发电厂等工业区。常规气象资料来源于南京信息工程大学内的中国气象局综合观测培训实验基地(距观测地点约1.5 km)。

安德森9级撞击采样器,β射线测尘仪,采样时间2014-08-06~2014-09-04,观测期共30 d,每次采样时间为连续23 h,10:00至次日09:00。其中安德森9级撞击采样器的时间分辨率为23 h,β射线测尘仪为30 min。

1.2 仪器与分析方法

大气气溶胶样品的采集使用安德森9级撞击采样器,采样器粒径尺度分级依次为:9.0~10.0、5.8~9.0、4.7~5.8、3.3~4.7、2.1~3.3、1.1~2.1、0.65~1.1、0.43~0.65和0.0~0.43 μm。安德森采样器的粒径尺度是相对于密度为1 g·cm⁻³球形粒子的空气动力学等效直径,采样流

图1 采样点位置及周边环境

Fig. 1 Location of observation site and the surrounding environment

量为28.3 L·min⁻¹。采样膜使用石英滤膜,采样前在马弗炉中以800℃焙烧5 h,冷却至室温后放入恒温恒湿箱中平衡24 h,用10万分之一的精密电子天平称重后放入冰箱中低温保存。采样后将采样膜放入恒温恒湿箱中24 h,称重后同样将样品低温保存在冰箱中直至分析。将采样后的滤膜取1/4,置于15 mL的PET瓶中,加入10 mL去离子水。超声处理1 h,超声后振荡1 h,静置。取静置后样品上层清液,用0.22 μm微孔水系滤头过滤后分析。样品前处理和淋洗液配制等实验用水均使用Million Q仪器超滤至电阻率达18.2 MΩ·cm的超纯水。

水溶性离子分析使用瑞士万通公司850professional IC型离子色谱分析仪。仪器含柱温箱、电导检测器,并带有858自动进样器以及瑞士万通MagIC Net色谱工作站。其中阳离子分离柱型号为Metrosep C4-150,阴离子分离柱型号为Supp5-150。阳淋洗液为1.7 mmol·L⁻¹的HNO₃溶液和0.7 mmol·L⁻¹吡啶二羧酸水溶液,阴淋洗液为3.2 mmol·L⁻¹的Na₂CO₃溶液和1.0 mmol·L⁻¹的NaHCO₃溶液。柱温45℃,流速:1.0 mL·min⁻¹,进样体积:20 μL。检测出10种水溶性无机离子,分别为:Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻,各离子的检测限分别为:0.02、0.02、0.01、0.05、0.02、0.04、0.05、0.04、0.006和0.05 mg·L⁻¹。

2 结果与讨论

青奥会期间,南京多处在阴雨的天气状况下,整个采样期间(8月6日至9月4日)平均气温为24.1℃,总降水量为98.3 mm,平均风速1.6 m·s⁻¹,以偏北风为主. 为了研究不同天气条件下水溶性离子的分布特征,把天气条件划分为晴天、雨天和阴天这3种情况,定义日累积降水量大于0.5 mm为雨天;把云量大于9成和直接辐射辐照度/总辐射辐照度小于10%的非雨天划分为阴天,其余为晴天;由于夜间没有太阳辐射且缺少云量数据所以不考虑夜间天气,以白天天气状况为准. 从表1中可以看出,晴天的平均气温最高,为25.6℃. 相对湿度和风速最低,分别为77.2%和1.2 m·s⁻¹. 阴天气温略高于雨天,而相对湿度和风速低于雨天. 雨天的温度最低而相对湿度和风速最高.

表1 不同天气条件下气象要素和PM_{2.5}的平均值和标准偏差

项目	晴天	雨天	阴天
气温 T/℃	25.6 ± 2.8	22.6 ± 1.9	22.8 ± 1.8
相对湿度 RH/%	77.2 ± 13.6	91.2 ± 4.6	88.1 ± 8.9
风速 V/m·s ⁻¹	1.2 ± 0.6	2.2 ± 0.8	1.4 ± 0.8
PM _{2.5} /μg·m ⁻³	51.0 ± 23.5	25.2 ± 18.6	33.9 ± 22.8

2.1 不同天气条件下PM_{2.5}的变化特征

由表1可知,PM_{2.5}在不同天气条件下的平均浓度为晴天>阴天>雨天. 从图2中可以看出,伴随

着降雨的发生,PM_{2.5}的浓度有明显的下降. 例如8月13、14日连续降水前后,PM_{2.5}的浓度由极大值109.5 μg·m⁻³降到极小值12 μg·m⁻³,下降了89.0%,且8月13、14日平均风速为1.6 m·s⁻¹,最大风速为2.8 m·s⁻¹,忽略大气扩散作用对污染物浓度降低的贡献,表明在此期间降雨的冲刷作用对大气气溶胶浓度降低起着主要作用. 而8月23~25日的降雨过程中,8月24日的降雨使得PM_{2.5}的浓度由94.5 μg·m⁻³降低到7.5 μg·m⁻³,下降了92.1%,降雨过后,气溶胶浓度迅速回升,在8月26日02:00达到最大值113.5 μg·m⁻³,这可能是由于降雨过后的晴朗干洁天气和白天强太阳辐射,有利于光化学反应的进行,使得污染物浓度升高^[26].

2.2 不同天气条件下水溶性离子的浓度分布

图3是采样期间不同天气条件下PM_{1.1}、PM_{1.1~2.1}和PM_{2.1~10}中各离子的浓度分布和所占比例(质量分数). 从中可以看出,在不同粒径范围下的浓度均是晴天>阴天>雨天,相对于晴天而言,雨天使得PM_{1.1}、PM_{1.1~2.1}、PM_{2.1~10}中水溶性离子浓度分别下降了23.5%、23.4%、15.0%,这表明降雨过程对细粒子的去除作用更为明显. 雨天时PM_{1.1}和PM_{1.1~2.1}中NH₄⁺、K⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻的减少最为明显,分别为41.9%、53.3%、9.7%、37.2%和26.3%、58.9%、27.1%、35.0%. 而Na⁺在PM_{1.1}和PM_{1.1~2.1}中的浓度不减反增,分别增加了15.5%和25.3%,通过图4后向轨迹分析得到雨天主要受来自南京东部海面气团的影响,这表明雨天

图2 气象要素和PM_{2.5}的时间变化序列

Fig. 2 Time sequence of meteorological factors and PM_{2.5}

时 Na^+ 主要来源于海盐。

晴天、雨天和阴天这 3 种天气条件下均是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 为主要离子,分别占总离子浓度的 81.4%、77.2% 和 75.9%。 $\text{PM}_{1.1}$ 和 $\text{PM}_{1.1-2.1}$ 中 3 种天气条件下仍是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 为主要离子,所占比例分别为 85.5%、76.3%、76.8% 和 90.6%、86.2%、86.1%。 $\text{PM}_{2.1-10}$ 中晴天条件下, Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Mg^{2+} 为主要离子,占 79.2%; 而雨天和阴天时, Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Na^+ 为主要离子,分别占 76.9% 和 76.1%,这说明雨天和阴天来自海面的海盐粒子主要存在于粗粒子中。

图 3 不同天气条件下 $\text{PM}_{1.1}$ 、 $\text{PM}_{1.1-2.1}$ 和 $\text{PM}_{2.1-10}$ 中各离子的浓度和百分比

Fig. 3 Concentration and the percentage of water soluble ions in $\text{PM}_{1.1}$, $\text{PM}_{1.1-2.1}$ and $\text{PM}_{2.1-10}$ under different weather conditions

图 5 是不同天气条件下离子粒径分布的箱式图和散点图,可以看出,晴天和雨天的浓度分布相对集中,阴天存在一个显著异常值,这一异常值出现在 8 月 11 日,与其他天气条件相比,在 $0.43 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段的浓度明显较大,在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 波段分别比前一日(8 月 10 日)增大了 $17.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $20.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 主要是因为 在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段 SO_4^{2-} 浓度的增大,分别增大了 $9.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $11.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 这可能是由于相对湿度较大 SO_4^{2-} 主要是由 SO_2 液相氧化反应生成,且风速小,静稳天气时有利于污染物的累积^[27]。与晴天相比,雨天在每个粒径段的平均值都

图 4 24 h 500 m 高度的后向轨迹分析

Fig. 4 Backward trajectory analysis of the height of 500 m in 24 hours

小于晴天,且雨天时 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$ 有明显降低,说明降水对这两个粒径段的清除效果较好。

1~9 级分别为 $0.0 \sim 0.43$ 、 $0.43 \sim 0.65$ 、 $0.65 \sim 1.1$ 、 $1.1 \sim 2.1$ 、 $2.1 \sim 3.3$ 、 $3.3 \sim 4.7$ 、 $4.7 \sim 5.8$ 、 $5.8 \sim 9.0$ 、 $9.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$

图 5 不同天气条件下离子粒径分布箱式图和散点图
Fig. 5 Box-polt and scatter diagram of Size Distribution of ions under different weather conditions

2.3 不同天气条件下水溶性离子的谱分布

从图 6 中可以看出, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 谱分布类似,晴天和阴天呈双峰分布,峰值分别位于 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$,雨天时 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 呈三峰分布,峰值分别位于 $0.43 \sim 0.65$ 、 $2.1 \sim 3.3$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$,且雨天的浓度值各个粒径段内均低于晴天,可以看出对于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 来说降雨对 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 粒径段清除力度较大。 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 呈双峰分布,峰值分别位于 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 。 NH_4^+ 呈双峰分布,晴天时峰值分别位于 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$,雨天和阴天时,细粒径段的峰值向右移动到 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$,这也说明降雨

对 NH_4^+ $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段的影响较大. NO_3^- 晴天时呈三峰分布, 峰值分别位于 $0.43 \sim 0.65$ 、 $1.1 \sim 2.1$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 晴天温度相对较高 25.6°C , 硝酸铵容易挥发分解, $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ NO_3^- 浓度降低, 使得 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 两侧 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 变为峰值, 并不是在 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 粒径 NO_3^- 浓度增加, NO_3^- 可能以 NH_4NO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的形式存在; 雨天和阴天 NO_3^- 呈双

峰分布, 且在细粒径段的峰值移动到 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 处, 从图 6 中可以看出, 雨天对 NO_3^- $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 和 $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 清除作用明显; 阴天时 NO_3^- 在这两个粒径段的浓度高于雨天而略低于晴天. SO_4^{2-} 在 3 种不同天气条件下均呈双峰分布, 晴天时峰值分别位于 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 处, 雨天和阴天细粒径段峰值向左移动到 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 处, 说明降雨对 SO_4^{2-} 在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 清除作用较强.

图 6 不同天气条件下不同离子的谱分布

Fig. 6 Size Distribution of different ions under different weather conditions

2.4 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$

大气气溶胶中的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的质量比可以用来分析移动源(如机动车尾气)和固定源(如燃煤、石油等)对颗粒物浓度贡献的大小^[28]. 燃煤是 SO_2 的主要排放源, 而 NO_x 主要来源于机动车和燃煤的共同排放^[29,30]. 由表 2 可见, 晴天时 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的平均比值为 0.33, 小于雨天和阴天时的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的值, 一方面这可能是由于晴天时, 太阳辐射较强, 温度较高, NO_3^- 高温下易分解, 从而导致 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的比值变低, 这与相关研究结果一致^[31]; 另一方面, 由于雨水的冲刷作用, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度均存在不同幅度的降低, 与晴天相比, 雨

天时 NO_3^- 浓度降低了 16.1%, 而 SO_4^{2-} 降低了 34.5%, SO_4^{2-} 的降低幅度大于 NO_3^- , 导致雨天时 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 高于晴天. 本研究中不同天气条件下的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值均高于 2010 年夏季^[32], 略低于北京 2008 年奥运会^[33], 表明青奥会期间采取的一些管控措施, 取得了一定的效果. 总体来说, 不同天气条件下 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值均小于 1, 表明青奥会期间主要来自固定源的贡献.

2.5 SOR 和 NOR

$$\text{SOR} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_2]} \quad (1)$$

$$\text{NOR} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2]} \quad (2)$$

表 2 不同天气条件下 $PM_{2.1}$ 中 NO_3^-/SO_4^{2-} 的比值变化Table 2 Variations of NO_3^-/SO_4^{2-} in $PM_{2.1}$ under different weather conditions

项目	晴天	雨天	阴天	2010 夏季	2008 北京
NO_3^-/SO_4^{2-}	0.33 ± 0.11	0.46 ± 0.19	0.46 ± 0.11	0.11 ± 0.08	0.48
SOR	0.69 ± 0.05	0.63 ± 0.05	0.63 ± 0.13	—	0.68 ± 0.2
NOR	0.21 ± 0.07	0.36 ± 0.18	0.30 ± 0.13	—	0.41 ± 0.22

硫酸化率 SOR 和氮氧化率 NOR 常常用来衡量大气中 SO_2 向 SO_4^{2-} 和 NO_2 向 NO_3^- 的转化程度。Ohta 等认为^[34], SOR > 0.1 表明大气中有光化学氧化过程发生; SOR < 0.1 则表示大气中以一次污染物为主。SOR 和 NOR 越大,说明由 SO_2 和 NO_2 转化形成的二次离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 越多,它们的转化率越高。

表 2 给出了晴天、雨天和阴天时的 SOR 和 NOR 的值。从中可知,3 种不同天气条件下的 SOR 和 NOR 的值分别为 0.69、0.63、0.63 和 0.21、0.36、0.3 均大于一次排放特征值 0.1,表明这 3 种天气条件下 SO_2 和 NO_2 均发生了二次转化,大气中存在更多的二次颗粒物。而 3 种不同天气条件下的 NOR 值均小于 SOR 的值,表明青奥会期间 NO_2 的转换率小于 SO_2 的转化率,这可能是由于夏季高温,有利于不稳定的 NH_4NO_3 向气态 HNO_3 和 NH_3 转化^[35]。

3 结论

(1) $PM_{2.5}$ 、 NO 、 NO_2 、 SO_2 和 NH_3 变化特征相似,不同天气条件下的平均浓度均为晴天 > 阴天 > 雨天;降雨对 NO_2 、 SO_2 和 NH_3 的冲刷作用较强,分别降低了 57.0%、42.9% 和 37.4%。

(2) $PM_{1.1}$ 、 $PM_{1.1\sim 2.1}$ 和 $PM_{2.1\sim 10}$ 这 3 种不同粒径范围下的浓度均是晴天 > 阴天 > 雨天,降雨过程对细粒子的去除作用更为明显。晴天、雨天和阴天时 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 均为主要离子,分别占总离子浓度的 81.4%、77.2% 和 75.9%。雨前阴天 SO_4^{2-} 在 0.43 ~ 0.65 μm 和 0.65 ~ 1.1 μm 增幅较大。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 谱分布类似,呈双峰分布,降雨对 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 在 0.65 ~ 1.1 μm 清除作用较强。

(3) 不同天气条件下 NO_3^-/SO_4^{2-} 比值均小于 1,青奥会期间污染物主要来自固定源的贡献,且雨天和阴天 NO_3^-/SO_4^{2-} 的值高于晴天。3 种不同天气条件下 SOR 和 NOR 的值均大于 0.1, SO_2 和 NO_2 均发生不同程度的二次转化,大气中存在更多的二次颗粒物。

参考文献:

[1] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(1): 1-42.
 [2] 陈永桥,张逸,张晓山.北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化[J].生态学报,2005,25(12):

3231-3236.

Chen Y Q, Zhang Y, Zhang X S. Size distribution and seasonal variation of ions in aerosol at semi-urban site in Beijing[J]. Acta Ecologica Sinica, 2005, 25(12): 3231-3236.

- [3] Shen Z, Cao 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.
 [4] Yin J, Allen A G, Harrison R M, et al. Major component composition of urban PM_{10} and $PM_{2.5}$ in Ireland[J]. Atmospheric Research, 2005, 78(3-4): 149-165.
 [5] 赵亚南,王跃思,温天雪,等.贡嘎山大气气溶胶中水溶性无机离子的观测与分析研究[J].环境科学,2009,30(1): 9-13.
 Zhao Y N, Wang Y S, Wen T X, et al. Observation and analysis on water-soluble inorganic chemical compositions of atmospheric aerosol in Gongga mountain[J]. Environmental Science, 2009, 30(1): 9-13.
 [6] Yang L X, Wang D C, Cheng S H, et al. Influence of meteorological conditions and particulate matter on visual range impairment in Jinan, China [J]. Science of the Total Environment, 2007, 383(1-3): 164-173.
 [7] Acker K, Mertes S, Möller D, et al. Case study of cloud physical and chemical processes in low clouds at Mt. Brocken [J]. Atmospheric Research, 2002, 64(1-4): 41-51.
 [8] 曹润芳,闫雨龙,郭利利,等.太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征[J].环境科学,2016,37(6): 2034-2040.
 Cao R F, Yan Y L, Guo L L, et al. Distribution characteristics of water-soluble ions in size-segregated particulate matters in Taiyuan[J]. Environmental Science, 2016, 37(6): 2034-2040.
 [9] Li L, Yin Y, Kong S F, et al. Altitudinal effect to the size distribution of water soluble inorganic ions in PM at Huangshan, China[J]. Atmospheric Environment, 2014, 98: 242-252.
 [10] 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.
 [11] 王丽,温天雪,苗红妍,等.保定大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布[J].环境科学研究,2013,26(5): 516-521.
 Wang L, Wen T X, Miao H Y, et al. Concentrations and size distributions of water soluble inorganic ion in aerosol particles in Baoding, Hebei [J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(5): 516-521.
 [12] Yang H, Yu J Z, Ho S S H, et al. The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in $PM_{2.5}$ in Nanjing, China [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(20): 3735-3749.
 [13] Wang G H, Huang L M, Gao S X, et al. Characterization of

- water-soluble species of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols in urban area in Nanjing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(8): 1299-1307.
- [14] 刘辉, 贺克斌, 马永亮, 等. 2008 年奥运前后北京城、郊 $PM_{2.5}$ 及其水溶性离子变化特征[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(1): 177-185.
Liu H, He K B, Ma Y L, *et al.* Variations of $PM_{2.5}$ and its water-soluble ions in urban and suburban Beijing before, during, and after the 2008 Olympiad[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, **31**(1): 177-185.
- [15] 刘子锐, 孙扬, 李亮, 等. 2008 奥运和后奥运时段北京大气颗粒物质量浓度和数浓度比对研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(4): 913-923.
Liu Z R, Sun Y, Li L, *et al.* Particle mass concentrations and size distribution during and after the Beijing Olympic games[J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(4): 913-923.
- [16] 郭照冰, 包春晓, 陈天蕾, 等. 北京奥运期间气溶胶中水溶性无机离子浓度特征及来源解析[J]. *大气科学学报*, 2011, **34**(6): 683-687.
Guo Z B, Bao C X, Chen T L, *et al.* Mass concentration characteristics and source apportionment of water-soluble inorganic ions in aerosol in Beijing during 2008 Beijing Olympic Games[J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 2011, **34**(6): 683-687.
- [17] 陶俊, 柴发合, 高健, 等. 16 届亚运会期间广州城区 $PM_{2.5}$ 化学组分特征及其对霾天气的影响[J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 409-415.
Tao J, Chai F H, Gao J, *et al.* Characterization of chemical compositions in $PM_{2.5}$ and its impact on hazy weather during 16th Asian Games in Guangzhou[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(2): 409-415.
- [18] 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.
- [19] 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 等. 2014 年 APEC 前后北京城区 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子特征分析[J]. *环境科学*, 2015, **36**(12): 4325-4330.
Yang D Y, Liu B X, Zhang D W, *et al.* Characterization of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ of Beijing during 2014 APEC[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(12): 4325-4330.
- [20] 张恒, 周自强, 赵海燕, 等. 青奥会前后南京 $PM_{2.5}$ 重金属污染水平与健康风险评估[J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 28-34.
Zhang H, Zhou Z Q, Zhao H Y, *et al.* Pollution level and health risk assessment of heavy metals in atmospheric $PM_{2.5}$ in Nanjing before and after the Youth Olympic Games[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 28-34.
- [21] 赵辉, 郑有飞, 吴晓云, 等. 青年奥林匹克运动会期间南京市主要大气污染物浓度变化与分析[J]. *环境化学*, 2015, **34**(5): 824-831.
Zhao H, Zheng Y F, Wu X Y, *et al.* Variation and analysis of air pollutants concentration in Nanjing during the Youth Olympic Games[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(5): 824-831.
- [22] 王晨波, 张祥志, 秦玮, 等. 南京青奥会空气质量保障联合观测分析研究[J]. *环境监控与预警*, 2015, **7**(1): 1-4, 14.
Wang C B, Zhang X Z, Qin W, *et al.* The research about air quality protection in the combined with observation for the second summer Youth Olympic Games[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2015, **7**(1): 1-4, 14.
- [23] Tai A P K, Mickley L J, Jacob D J. Correlations between fine particulate matter ($PM_{2.5}$) and meteorological variables in the United States: implications for the sensitivity of $PM_{2.5}$ to climate change[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(32): 3976-3984.
- [24] 颜鹏, 刘桂清, 周秀骥, 等. 上甸子秋冬季雾霾期间气溶胶光学特性[J]. *应用气象学报*, 2010, **21**(3): 257-265.
Yan P, Liu G Q, Zhou X J, *et al.* Characteristics of aerosol optical properties during haze and fog episodes at Shangdianzi in northern China[J]. *Journal of Applied Meteorological Science*, 2010, **21**(3): 257-265.
- [25] Zhou G, Yang F, Geng F, *et al.* Measuring and modeling aerosol: relationship with haze events in Shanghai, China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, **14**(3): 783-792.
- [26] 胡敏, 刘尚, 吴志军, 等. 北京夏季高温高湿和降水过程对大气颗粒物谱分布的影响[J]. *环境科学*, 2006, **27**(11): 2293-2298.
Hu M, Liu S, Wu Z J, *et al.* Effects of high temperature, high relative humidity and rain process on particle size distributions in the summer of Beijing[J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(11): 2293-2298.
- [27] Hering S V, Friedlander S K. Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angeles basin [J]. *Atmospheric Environment*, 1982, **16**(11): 2647-2656.
- [28] Watson J G, Chow J C, Lurmann F W, *et al.* Ammonium nitrate, nitric acid, and ammonia equilibrium in wintertime Phoenix, Arizona[J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(4): 405-412.
- [29] 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**(26): 4223-4234.
- [30] Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, *et al.* Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, **101**(D1): 2011-2023.
- [31] Qin Y, Oduyemi K. Chemical composition of atmospheric aerosol in Dundee, UK[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(1): 93-104.
- [32] 张秋晨, 朱彬, 龚佃利. 南京地区大气气溶胶及水溶性无机离子特征分析[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(2): 311-316.
Zhang Q C, Zhu B, Gong D L. Characterization of water-soluble ion species of aerosol in Nanjing, China [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(2): 311-316.
- [33] 王静. 北京昌平跨奥运气溶胶无机水溶性离子的污染特征及其来源解析[D]. 济南: 山东大学, 2010. 44-47.
Wang J. Characterization and source apportionment of inorganic water-soluble ions in $PM_{2.5}$ aerosol before and during Olympics in Changping[D]. Jinan: Shandong University, 2010. 44-47.
- [34] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1990, **24**(4): 815-822.
- [35] Russell A G, McRae G J, Cass G R. Mathematical modeling of the formation and transport of ammonium nitrate aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 1983, **17**(5): 949-964.

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年12月15日 第37卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 12 Dec. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行