

夏季广州城区细颗粒物 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 中水溶性无机离子特征

陶俊¹, 张仁健², 董林¹, 张涛¹, 朱李华¹, 韩静磊¹, 许振成¹

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655; 2. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘要:于2008年7月1~31日在广州城区每天采集 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 样品. 利用离子色谱分析了样品中 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等9种离子组分质量浓度, 并同步收集气象因子、大气散射系数、大气能见度以及 SO_2 、 NO_2 、 O_3 气体污染物质量浓度等数据. 结果表明, $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 中水溶性无机离子总浓度分别为 $(25.5 \pm 10.9) \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $(22.7 \pm 10.5) \mu g \cdot m^{-3}$, 分别占 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 质量浓度的 $(47.9 \pm 4.3)\%$ 和 $(49.3 \pm 4.3)\%$. SO_4^{2-} 占 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 中质量浓度百分比最高, 分别为 $(25.8 \pm 4.0)\%$ 和 $(27.5 \pm 4.5)\%$. 较高的温度和 O_3 浓度有利于 SO_4^{2-} 的生成, 较高相对湿度有利于 NO_3^- 的生成. $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 中亲水性较强的 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 对散射系数和能见度影响较大.

关键词:细颗粒物; 水溶性无机离子; 气体污染物; 散射系数; 能见度

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1417-08

Characterization of Water-soluble Inorganic Ions in $PM_{2.5}$ and $PM_{1.0}$ in Summer in Guangzhou

TAO Jun¹, ZHANG Ren-jian², DONG Lin¹, ZHANG Tao¹, ZHU Li-hua¹, Han Jing-lei¹, XU Zhen-cheng¹

(1. South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510655, China; 2. Institute of Atmosphere Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: $PM_{2.5}$ and $PM_{1.0}$ samples were collected simultaneously during July of 2008 in Guangzhou. The concentrations of water-soluble inorganic ions (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-}) were determined by ion chromatography. Meteorological parameters, atmospheric scattering, visibility, and concentrations of trace gases (SO_2 , NO_2 , and O_3) for this period were also recorded. The results showed the total water-soluble inorganic ions concentrations were $(25.5 \pm 10.9) \mu g \cdot m^{-3}$ and $(22.7 \pm 10.5) \mu g \cdot m^{-3}$ in $PM_{2.5}$ and $PM_{1.0}$, which occupied $(47.9 \pm 4.3)\%$ and $(49.3 \pm 4.3)\%$ of PM mass respectively. Sulfate was the most abundant ion and contributed $(25.8 \pm 4.0)\%$ of $PM_{2.5}$ mass and $(27.5 \pm 4.5)\%$ of $PM_{1.0}$ mass respectively. High temperature and high ozone level favored the formation of sulfate from sulfur dioxide, while the high relative humidity favored the formation of nitrate were observed. Moreover, sulfate, nitrate, and ammonium in $PM_{2.5}$ and $PM_{1.0}$ had great impact on the scattering coefficient and visibility degradation.

Key words: fine particle; water-soluble inorganic ions; gas pollutants; scattering coefficient; visibility

大气气溶胶是悬浮在大气中的固体和液体微粒共同组成的多相体系. 大气气溶胶粒子的直径多在 $10^{-3} \sim 10^2 \mu m$ 之间, 把空气动力学等效直径 $< 2.5 \mu m$ 的颗粒物定义为 $PM_{2.5}$, 把空气动力学等效直径 $< 1.0 \mu m$ 的颗粒物定义为 $PM_{1.0}$. 粒径越小, 比表面积越大, 在环境空气中停留的时间越长, 对人体影响也越大. 水溶性无机离子是细颗粒物中非常重要的化学组成部分, 其主要成分如硫酸盐、硝酸盐和铵盐等亲水性较强的离子主要富集在粒径 $< 1.0 \mu m$ 的颗粒物中^[1], 其吸收水分后能够变大从而增强颗粒物对大气能见度的影响^[2,3]. 因此开展细颗粒物尤其是亚微米级颗粒物中的水溶性组分的观测研究对于认识城市霾天气问题具有十分重要的意义.

国内外对颗粒物中水溶性无机离子的研究, 大

部分是针对水溶性无机离子污染特征及其来源分析^[4~10], 近年来逐渐开始关注气体污染物与水溶性无机离子的转化机制^[11~12]、不同粒径颗粒物中的水溶性无机离子浓度分布^[13~16]和水溶性无机离子对气溶胶光学特性影响等方面研究^[17~20]. 而对亚微米颗粒物 ($PM_{1.0}$) 中水溶性无机离子研究尤其鲜见^[21]. 但就 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 中水溶性无机离子与气体、大气能见度和大气散射系数之间的关系研究还鲜见报道. 本研究收集了2008年7月 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 样品以及同步的气象因子、大气散射系数、大气能见

收稿日期: 2009-09-13; 修订日期: 2009-12-25

基金项目: 国家环境保护公益性行业科研专项(200809143); 中国科学院知识创新工程领域前沿项目(1AP09320)

作者简介: 陶俊(1979~), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为大气环境与大气化学, E-mail: taojun@scies.org

度、气体污染物浓度数据,目的是分析 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 中水溶性无机离子组分污染特征、 SO_2 与硫酸盐和 NO_2 与硝酸盐之间的转化率,探讨水溶性无机离子对大气散射系数和能见度影响,以期为政府开展城市大气霾污染的防治工作提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样地点

采样地点设广州市天河区华南环境科学研究所综合大楼 13 楼顶($23^\circ 07' \text{N}$, $113^\circ 21' \text{E}$),距离地面约 50 m,采样点周围是集中居住区,2 km 范围内无明显大气污染源,周围无建筑物遮挡视野比较开阔,观测数据在一定程度上代表了广州城市区域大气污染水平.

1.2 样品采集

于 2008 年 7 月 1 ~ 31 日使用 2 台美国 RP2000H 型采样器分别安装 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 切割头,每天采集一个 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 样品,采样时间为当日 10:00 ~ 次日 09:30,采样器流量为 $16.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,使用的滤膜为直径 47 mm 的石英膜(Whatman, England).7 月 6 日 $\text{PM}_{1.0}$ 样品为采样空白样品.

1.3 气体浓度和大气散射系数和气象因子数据采集

利用热电 43i 型氮氧化物分析仪、42i 型二氧化硫分析仪和 49i 型臭氧分析仪在线观测 NO_2 、 NO 、 SO_2 、 O_3 质量浓度.利用 TSI 3563 浊度仪观测 550 nm 大气散射系数.利用芬兰 MAWS 自动气象站同步观测温度、相对湿度、降雨量等气象因子.利用 PWD22 现时天气现象传感器(红外前向散射原理)观测大气能见度以及天气现象(晴天、霾、雾、雨等).

1.4 水溶性无机离子化学分析

剪取四分之一的石英膜加入 10 mL 去离子水($R > 18.2 \text{ M}\Omega$),超声萃取 1 h,采用 $0.45 \mu\text{m}$ 的过滤器过滤定容,用 Dionex-500 型离子色谱仪对水溶性无机离子进行分析. Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 这 5 种阳离子使用 CS12A 分析柱和 CG12A 保护柱及 CSRS 抑制器进行检测分析,淋洗液使用浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MSA,流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 4 种阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 使用 AS11-HC 分析柱和 AG11-HC 保护柱及 ASRS 抑制器进行检测分析,淋洗液是 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH,流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 数据质量控制采用美国沙漠所(DRI)质量控制标准,每测定 10 个样品复检 1 个,样品质

量浓度在 $0.030 \sim 0.100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围时,允许的标准偏差为 $\pm 30\%$;质量浓度在 $0.100 \sim 0.150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时,要求标准偏差为 $< 20\%$;样品质量浓度 $> 0.150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,允许的标准偏差为 10% .

经检测 62 个样品中的 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 这 9 种离子中, Mg^{2+} 和 F^- 浓度很小($< 0.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),因此在本研究中不作讨论.

2 结果与分析

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 浓度水平

表 1 为广州夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 中水溶性无机离子质量浓度水平. $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 日均值质量浓度分别为 $(53.7 \pm 23.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(46.4 \pm 21.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,变化范围分别为 $28.8 \sim 131.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $19.4 \sim 115.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{PM}_{1.0}$ 占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 $(84.5 \pm 7.6)\%$,变化范围为 $62.0\% \sim 95.8\%$. $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 中水溶性无机离子浓度和分别为 $(25.5 \pm 10.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(22.7 \pm 10.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,占 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 质量浓度的 $(47.9 \pm 4.3)\%$ 和 $(49.3 \pm 4.3)\%$. $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 中 SO_4^{2-} 浓度最高分别为 $(14.2 \pm 7.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(13.1 \pm 7.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. SO_4^{2-} 主要来源于 SO_2 与氧化剂的均相和非均相反应,说明区域内工业燃煤排放二氧化硫对广州城区细颗粒物中 SO_4^{2-} 的贡献较大. NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度相对较低,主要由于夏季温度较高,颗粒物中的 NO_3^- 和 NH_4^+ 比较容易挥发. $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 中 $[\text{Cl}^-]/[\text{Na}^+]$ 摩尔浓度比值分别为 (0.23 ± 0.16) 和 (0.18 ± 0.13) ,均小于 1.16,说明海盐在向广州城区输送过程中发生氯亏损^[22]. 根据过量氯定义^[23],计算得到 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 氯亏损比例分别为 $(80.5 \pm 13.8)\%$ 和 $(84.5 \pm 11.1)\%$. $\text{PM}_{1.0}$ 氯亏损比例略高于 $\text{PM}_{2.5}$ 可能是由于较细的粒子表面积相对较大,发生氯亏损反应几率大^[24]. K^+ 和 Ca^{2+} 浓度水平较小,说明夏季生物质燃烧和道路扬尘类污染物对广州城区细粒子的贡献很小.

表 2 为广州夏季水溶性无机离子在 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 中所占质量分数. 由表 2 可知, SO_4^{2-} 占 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 中质量分数比例最高,分别为 $(25.8 \pm 4.0)\%$ 和 $(27.5 \pm 4.5)\%$,其次为 NH_4^+ 、 Na^+ 和 NO_3^- . 亲水性较强的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 占 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 中质量分数比例分别为 $(35.8 \pm 4.3)\%$ 和 $(37.1 \pm 5.0)\%$,可见亲水性离子是 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$

表 1 广州夏季 PM_{2.5}和 PM_{1.0}中水溶性无机离子浓度水平/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ Table 1 Level of water-soluble inorganic ions concentrations in PM_{2.5}and PM_{1.0} in summer in Guangzhou/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

样品类型	质量浓度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
PM _{2.5}	53.7 ± 23.2	14.2 ± 7.9	2.3 ± 0.9	1.0 ± 0.8	2.7 ± 0.4	3.2 ± 2.4	0.6 ± 0.3	1.6 ± 0.3
PM _{1.0}	46.4 ± 21.3	13.1 ± 7.7	1.8 ± 0.7	0.7 ± 0.5	2.4 ± 0.3	2.9 ± 2.4	0.6 ± 0.3	1.3 ± 0.2

表 2 广州夏季水溶性无机离子在 PM_{2.5}和 PM_{1.0}中所占质量分数/%Table 2 Percentages of water-soluble inorganic ions concentrations in PM_{2.5}and PM_{1.0} in summer in Guangzhou/%

样品类型	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
PM _{2.5}	25.8 ± 4.0	4.5 ± 1.7	2.0 ± 1.5	5.6 ± 1.8	5.5 ± 1.6	1.2 ± 0.2	3.3 ± 1.1
PM _{1.0}	27.5 ± 4.5	5.4 ± 2.0	1.8 ± 1.3	6.0 ± 2.2	5.4 ± 2.0	1.2 ± 0.2	3.3 ± 1.2

中十分重要的组成部分.

表 3 为国内主要城市细颗粒物中水溶性无机离子浓度水平. 由表 3 可知,夏季北京和西安 PM_{2.5}中的水溶性无机离子浓度比广州和上海高,其中西安 PM_{2.5}中除 SO₄²⁻ 浓度最高,其次是北京和广州,上海最低. 广州与上海 PM_{2.5}中除 SO₄²⁻ 外其他水溶性无机离子浓度水平相当. 夏季北京和西安 PM_{2.5}中

NO₃⁻和 NH₄⁺ 浓度明显高于广州和上海,其主要原因是夏季北方城市温度相对较低不利于颗粒物中 NO₃⁻和 NH₄⁺ 挥发. 西安冬季 PM_{1.0}中水溶性无机离子浓度明显高于广州夏季 PM_{1.0}中水溶性无机离子浓度水平. 总体来讲,夏季广州细颗粒物中水溶性无机离子水平相对较高,低于北京和西安,但高于上海.

表 3 国内主要城市细颗粒物中水溶性无机离子浓度水平/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ Table 3 Level of water-soluble inorganic ions concentrations in fine particles in urban cities in China/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

城市	样品类型	时间	季节	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	文献
广州	PM _{2.5}	2008 年	夏季	14.2	2.3	1.0	2.7	3.2	0.6	1.6	本研究
北京	PM _{2.5}	2001 ~ 2003 年	夏季	18.4	11.2	1.4	0.2	10.1	1.3	0.7	[25]
上海	PM _{2.5}	2003 ~ 2005 年	夏季	5.4	2.6	0.5	0.5	2.4	0.2	1.6	[26]
西安	PM _{2.5}	2006 年	夏季	46.4	13.8	2.0	1.6	12.5	1.7	0.5	[27]
广州	PM _{1.0}	2008 年	夏季	13.1	1.8	0.7	2.4	2.9	0.6	1.3	本研究
西安	PM _{1.0}	2006 年	冬季	27.2	12.7	7.0	6.0	6.8	1.8	5.2	[21]

图 1 和图 2 分别为夏季 PM_{2.5}和 PM_{1.0}中水溶性阴离子和阳离子日均值浓度变化. 由图 1 和图 2 可知,PM_{2.5}和 PM_{1.0}中同种水溶性无机离子变化趋势基本一致. 图 3 为夏季散射系数、能见度和气体污染物逐日变化. 由图 3 可知,大气散射系数为 $(2.3 \times 10^{-4} \pm 1.1 \times 10^{-4}) \text{ m}^{-1}$,变化范围为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$. 能见度为 $(9.9 \pm 3.2) \text{ km}$,变化范围为 $4.4 \sim 15.0 \text{ km}$. SO₂ 日均值浓度为 $(78.2 \pm 40.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,浓度范围为 $24.5 \sim 222.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. O₃ 日均值浓度为 $(41.8 \pm 30.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,浓度范围为 $5.8 \sim 126.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. NO 日均值浓度为 $(31.8 \pm 21.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,浓度范围为 $5.6 \sim 106.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. NO₂ 日均值浓度为 $(67.9 \pm 23.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,浓度范围为 $35.7 \sim 148.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 夏季 PM_{2.5}和 PM_{1.0}质量浓度与其中 SO₄²⁻和 NH₄⁺ 变化趋势基本一致,尤其 PM_{2.5}和 PM_{1.0}中的 SO₄²⁻和 NH₄⁺ 浓度非常接近,说明 SO₄²⁻和 NH₄⁺ 变主

要富集在 PM_{1.0}中,这与北京研究结论一致^[1]. 由于颗粒物中 SO₄²⁻ 浓度较高, NH₄⁺ 优先与 SO₄²⁻ 反应生成粒径较小的铵盐,而 NO₃⁻ 则与 Na⁺ 或 Ca²⁺ 生成粒径较大的钠盐或钙盐,因此 PM_{2.5}中 NO₃⁻ 浓度略高于 PM_{1.0}. 来源于土壤的 Ca²⁺ 则主要分布于粒径 $> 1.0 \mu\text{m}$ 的粒子中. 由此可见,PM_{2.5}和 PM_{1.0}中水溶性无机离子浓度分布有一定的差异. 大气散射系数、PM_{2.5}和 PM_{1.0}质量浓度及其 SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 K⁺ 的变化趋势基本一致且同步在 7 月 27 日达到极值,可见较高的 PM_{2.5}和 PM_{1.0}浓度是导致能见度降低的重要因素之一. 图 4 为夏季气象因子逐日变化. 由图 4 可知,夏季观测期间温度为 $(29.3 \pm 2.3) ^\circ\text{C}$,变化范围 $25.8 \sim 34.5 ^\circ\text{C}$. 相对湿度为 $(72.3 \pm 11.7) \%$,变化范围 $42.8\% \sim 88.5\%$. 观测期间有 14 d 有比较明显的降雨,最大日降雨量为 18.0 mm,降雨时间大部分集中在夜间和凌晨. 总体来讲,7 月 1 日 ~ 7 月 20 日降雨频率较高,PM_{2.5}和 PM_{1.0}及其水溶性无机

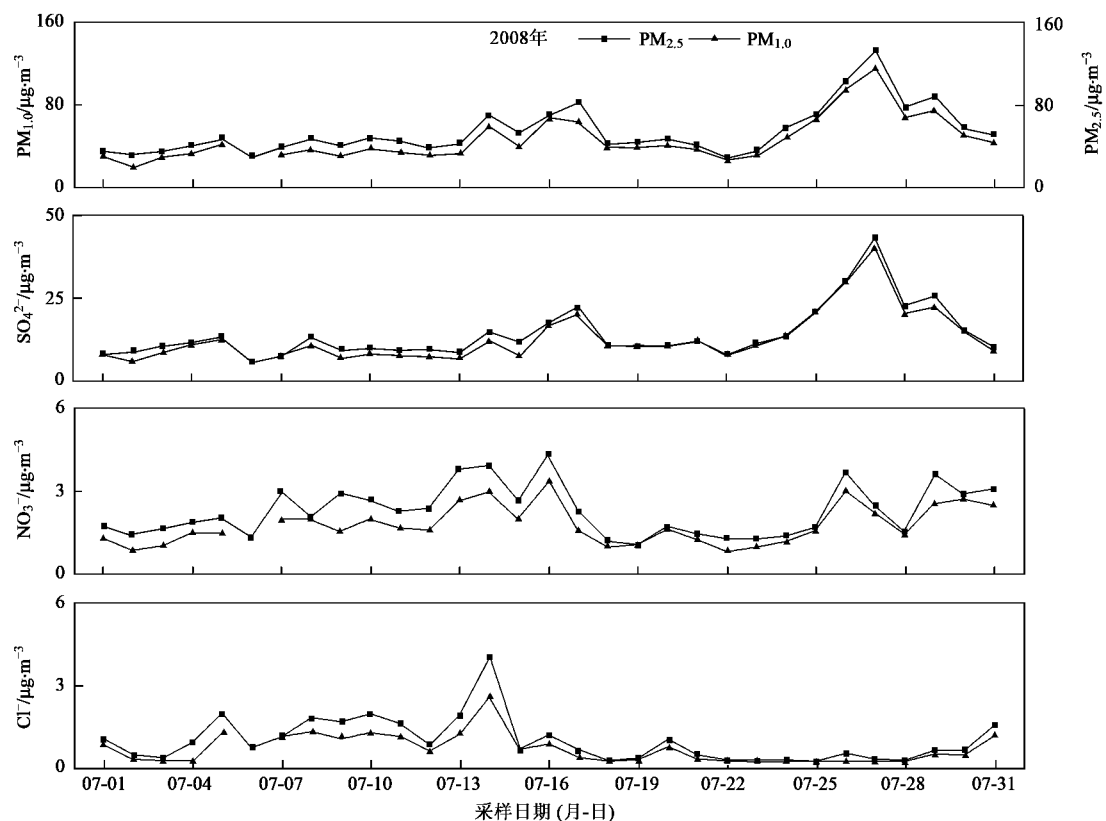


图1 2008年夏季PM_{2.5}和PM_{1.0}质量浓度及其水溶性阴离子质量浓度逐日变化

Fig. 1 Daily variations of fine particle and anion concentrations in PM_{2.5} and PM_{1.0} in summer, 2008

离子质量浓度基本处于较低水平,大气散射系数较低,能见度较好,7月21日~7月30日主要以晴到多云天气为主且云层较低不利于污染物扩散,导致PM_{2.5}和PM_{1.0}及其水溶性无机离子质量浓度逐渐升高,大气散射系数逐渐升高,能见度明显下降。

2.2 SO₂、NO₂与硫酸盐和硝酸盐关系

为了研究SO₂与硫酸盐和NO₂与硝酸盐之间转化率,通常用硫的氧化率(sulfur oxidation ratio, SOR)公式(1)和氮的氧化率(nitrogen oxidation ratio, NOR)公式(2)来表示^[28]。

$$\text{SOR} = \frac{\frac{[\text{nss-SO}_4^{2-}]}{96}}{\frac{[\text{nss-SO}_4^{2-}]}{96} + \frac{[\text{SO}_2]}{64}} \quad (1)$$

$$\text{NOR} = \frac{\frac{[\text{NO}_3^-]}{62}}{\frac{[\text{NO}_3^-]}{62} + \frac{[\text{NO}_2]}{46}} \quad (2)$$

式中, $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.2517[\text{Na}^+]$ ^[29]。图5为PM_{2.5}和PM_{1.0}中SOR和NOR日均值变化。由图5可知,在雨天(rain)、霾和雨天(mist, rain)、霾天气

(mist)、霾和霾天气(haze and mist)、晴天和雨天(clear and rain)、晴天和霾天气(clear and mist)和晴天(clear)天气现象下,PM_{2.5}和PM_{1.0}中SOR分别为0.07、0.10、0.13、0.25、0.06、0.12、0.11和0.07、0.09、0.13、0.23、0.06、0.10、0.10。由此可知,霾和霾天气最有利于SO₂向SO₄²⁻转化,其次是霾天气,再次是晴天。SO₂向SO₄²⁻转化机制主要分为2类,即SO₂与O₃和·OH均相氧化反应和SO₂与氧化剂在水汽或气溶胶液滴表面的非均相氧化反应。由此可以推断,霾和霾天气SO₂向SO₄²⁻转化机制主要以非均相氧化反应为主,而晴天主要是均相氧化反应为主。NO₂向NO₃⁻转化机制主要是通过NO₂光化学反应生成硝酸,硝酸在特定的条件下形成硝酸盐进入颗粒物。夏季PM_{2.5}和PM_{1.0}中NOR较低且变化不明显,其平均值均为0.02,其主要原因是夏季温度较高硝酸盐容易挥发生成气态硝酸。

由表4和表5可知,PM_{2.5}和PM_{1.0}中SOR与NH₄⁺、温度和O₃呈正相关性,相关性系数分别为0.51(0.51)、0.57(0.62)和0.37(0.41),可见较高的温度、NH₄⁺和O₃有利于SO₂向硫酸盐转化。温度

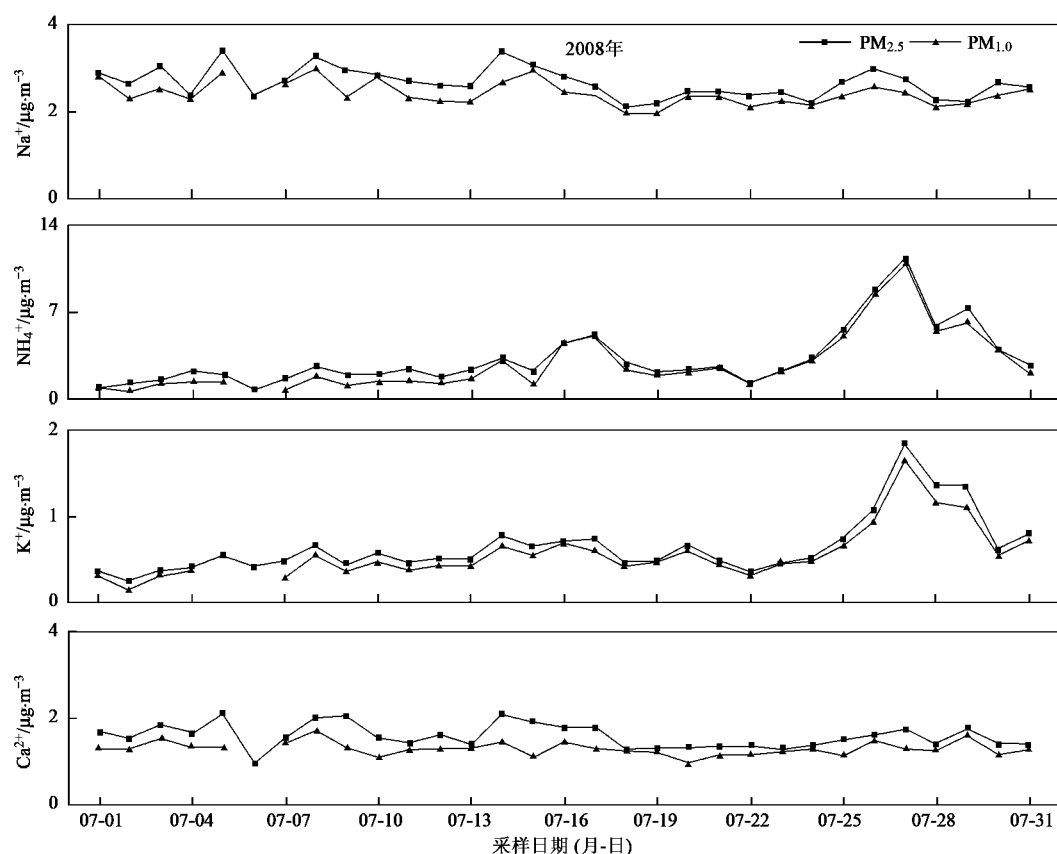
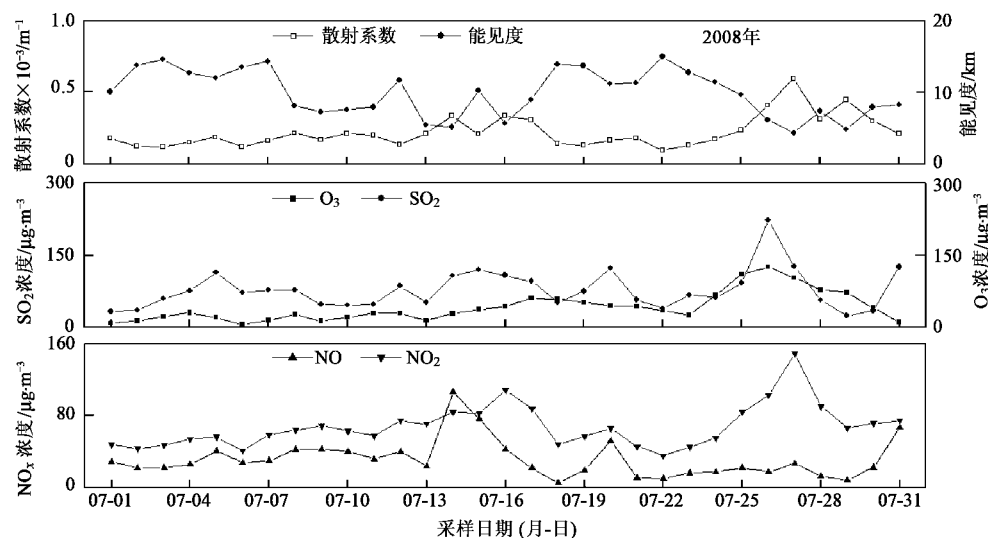
图2 2008年夏季 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 中水溶性阳离子质量浓度逐日变化Fig. 2 Daily variations of cation concentrations in $PM_{2.5}$ and $PM_{1.0}$ in summer, 2008

图3 2008年夏季散射系数、能见度和气体污染物质量浓度逐日变化

Fig. 3 Daily variations of scattering coefficient, visibility and gas pollutants concentrations in summer, 2008

和 O_3 相关性较好,说明较高的温度和 O_3 浓度条件下大气氧化能力较强,有利于 SO_2 与氧化剂反应生成 SO_4^{2-} . NH_4^+ 主要来源于 NH_3 与酸性气体(如

H_2SO_4 、 HCl 和 HNO_3 等)中和反应,而 NH_3 优先与 SO_2 氧化反应生成的 H_2SO_4 中和反应生成 $(NH_4)_2SO_4$,只有 NH_3 富裕时才会与其他酸性气体

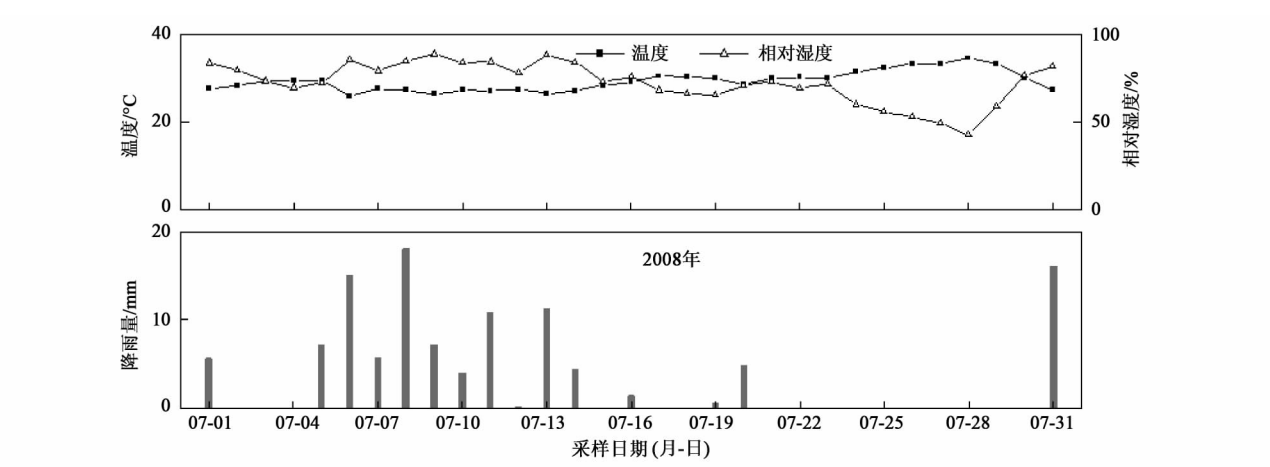


图 4 2008 年夏季主要气象因子逐日变化

Fig. 4 Daily variations of the main meteorological factors in summer, 2008

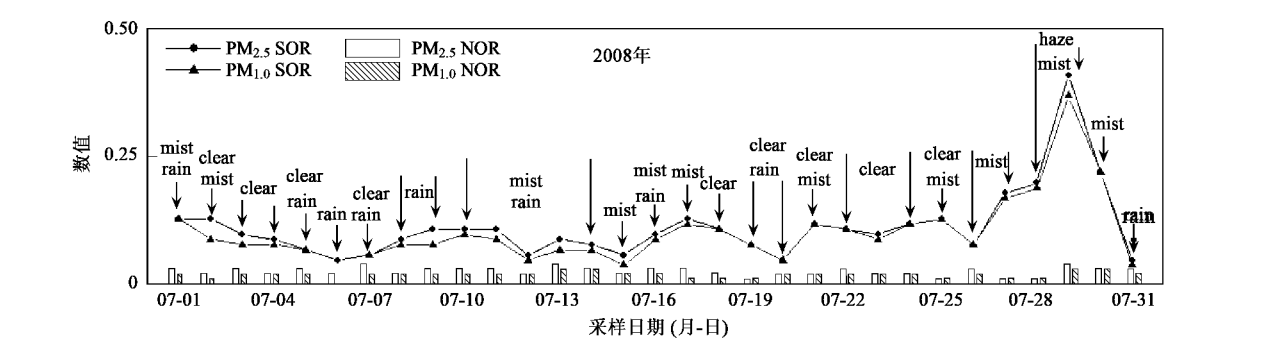


图 5 2008 年 SOR 和 NOR 日均值变化

Fig. 5 Daily variations of SOR and NOR in 2008

表 4 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SOR、NOR 与 NH_4^+ 、温度、相对湿度和 O_3 关系

Table 4 Correlation between the SOR, NOR and temperature, relative humidity, ozone in $\text{PM}_{2.5}$

$\text{PM}_{2.5}$ ($n = 31$)	SOR	NOR	NH_4^+	温度	相对湿度	O_3
SOR	1.00	0.12	0.51 **	0.57 **	-0.42 *	0.37 *
NOR		1.00	-0.19	-0.38 *	0.50 **	-0.41 *
NH_4^+			1.00	0.75 **	-0.72 **	0.85 **
温度				1.00	-0.97 **	0.86 **
相对湿度					1.00	-0.87 **
O_3						1.00

1) ** 表示 $\alpha = 0.01$ 水平上,相关性极显著 (双侧检验), * 表示 $\alpha = 0.05$ 水平上,相关性显著 (双侧检验),下同

表 5 $\text{PM}_{1.0}$ 中 SOR、NOR 与 NH_4^+ 、温度、相对湿度和 O_3 关系

Table 5 Correlation between the SOR, NOR and temperature, relative humidity, ozone in $\text{PM}_{1.0}$

$\text{PM}_{1.0}$ ($n = 30$)	SOR	NOR	NH_4^+	温度	相对湿度	O_3
SOR	1.00	0.14	0.51 **	0.62 **	-0.46 *	0.41 *
NOR		1.00	-0.18	-0.36	0.47 **	-0.36
NH_4^+			1.00	0.76 **	-0.73 **	0.86 **
温度				1.00	-0.97 **	0.85 **
相对湿度					1.00	-0.87 **
O_3						1.00

(如 HCl 和 HNO₃ 等)中和反应^[11],因此较高的 NH₄⁺浓度说明有较高浓度的 SO₄²⁻生成. PM_{2.5}和 PM_{1.0}中 NOR 与相对湿度呈正相关性,相关性系数分别为 0.50 和 0.47,主要是由于较高相对湿度有利于气态 HNO₃ 溶解气溶胶液滴中形成硝酸盐,这与北京大学在 2004 年新垦观测结果类似^[11].

2.3 水溶性无机离子对大气散射系数和能见度的影响

表 6 为 PM_{2.5}和 PM_{1.0}中水溶性无机离子与大气散射系数和能见度的相关性分析.由表 6 可知,PM_{2.5}和 PM_{1.0}中 NH₄⁺与 SO₄²⁻相关性系数最大,均为 0.98. PM_{2.5}和 PM_{1.0}中 NH₄⁺与 SO₄²⁻摩尔比介于 0.5 ~ 1.6 之间,可以推断 NH₄⁺与 SO₄²⁻主要以

NH₄HSO₄ 的形式存在. PM_{2.5}和 PM_{1.0}质量浓度与散射系数和能见度的相关性系数分别为 0.96、-0.71 和 0.93、-0.65,可见 PM_{2.5}和 PM_{1.0}对散射系数和能见度的影响非常明显. PM_{2.5}与大气散射系数和能见度的相关性系数略高于 PM_{1.0},其主要原因是在湿度较大的天气下, <1 μm 的粒子易吸湿长大或碰撞合并,使得采集的 PM_{1.0}浓度偏小而 PM_{2.5}浓度偏大.能见度与散射系数呈负相关性,相关性系数为 -0.81. PM_{2.5}和 PM_{1.0}中亲水性较强的 SO₄²⁻、NH₄⁺和 NO₃⁻与散射系数呈较好的正相关性,与能见度呈较好负相关性. SO₄²⁻、NH₄⁺和 NO₃⁻质量浓度约占水溶性无机离子浓度 70% 以上,可见 PM_{2.5}和 PM_{1.0}中 SO₄²⁻、NH₄⁺和 NO₃⁻对散射系数和能见度影响较大.

表 6 水溶性无机离子与散射系数和能见度的相关关系

Table 6 Correlation between the water-soluble inorganic ions and the scattering coefficient and visibility

(n = 31)	PM _{2.5}	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	散射系数	能见度
PM _{2.5}	1.00	-0.07	0.43 *	0.97 **	0.13	0.97 **	0.91 **	0.28	0.96 **	-0.71 **
Cl ⁻		1.00	0.55 **	-0.23	0.63 **	-0.21	-0.06	0.50 **	0.06	-0.41 **
NO ₃ ⁻			1.00	0.27	0.44 *	0.36 *	0.35	0.47 **	0.57 **	-0.75 **
SO ₄ ²⁻				1.00	0.08	0.98 **	0.90 **	0.25	0.91 **	-0.59 **
Na ⁺					1.00	0.01	0.06	0.77 **	0.20	-0.32
NH ₄ ⁺						1.00	0.90 **	0.17	0.92 **	-0.64 **
K ⁺							1.00	0.22	0.91 **	-0.67 **
Ca ²⁺								1.00	0.34	-0.40 *
散射系数									1.00	-0.81 **
能见度										1.00

(n = 30)	PM _{1.0}	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	散射系数	能见度
PM _{1.0}	1.00	-0.16	0.53 **	0.97 **	0.02	0.98 **	0.90 **	0.23	0.93 **	-0.65 **
Cl ⁻		1.00	0.47 **	-0.34	0.57 **	-0.31	-0.12	0.26	0.02	-0.37 *
NO ₃ ⁻			1.00	0.36 *	0.34	0.44 *	0.45 *	0.35	0.67 **	-0.80 **
SO ₄ ²⁻				1.00	-0.04	0.98 **	0.87 **	0.18	0.88 **	-0.52 **
Na ⁺					1.00	-0.10	0.02	0.18	0.14	-0.22
NH ₄ ⁺						1.00	0.88 **	0.20	0.90 **	-0.60 **
K ⁺							1.00	0.18	0.89 **	-0.66 **
Ca ²⁺								1.00	0.33	-0.27
散射系数									1.00	-0.81 **
能见度										1.00

3 结论

(1)广州夏季 PM_{2.5}和 PM_{1.0}日均值质量浓度分别为 (53.7 ± 23.2) μg · m⁻³ 和 (46.4 ± 21.3) μg · m⁻³,7 种水溶性无机离子浓度占 PM_{2.5}和 PM_{1.0}质量浓度的 (47.9 ± 4.3)% 和 (49.3 ± 4.3)%. SO₄²⁻占 PM_{2.5}和 PM_{1.0}中质量浓度比例最高,分别为 (25.8 ± 4.0)% 和 (27.5 ± 4.5)%.

(2)霾和雾天气最有利于 SO₂ 向 SO₄²⁻ 转化,其

次是霾天气、再次是晴天.较高的温度和 O₃ 浓度有利于 SO₂ 与氧化剂反应生成 SO₄²⁻.较高的相对湿度有利于气态 HNO₃ 溶解到气溶胶液滴中形成硝酸盐.

(3)PM_{2.5}和 PM_{1.0}质量浓度与散射系数和能见度的相关性系数分别为 0.96、-0.71 和 0.93、-0.65.能见度与散射系数呈负相关性,相关性系数为 -0.81. PM_{2.5}和 PM_{1.0}中亲水性较强的 SO₄²⁻、NH₄⁺和 NO₃⁻对散射系数和能见度影响较大.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Lee C G, Yuan C S, Chang J C, *et al.* Effects of aerosol species on atmospheric visibility in Kaohsiung city, Taiwan [J]. J Air Waste Manage, 2005, **55**: 1031-1041.
- [3] Dougle P G, Vlasenko A L, Veefkind J P, *et al.* Humidity dependence of the light scattering by mixtures of ammonium nitrate, ammonium sulfate and soot [J]. J Aerosol Sci, 1996, **27**: S513-S514.
- [4] 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]. J Air Waste Manage, 2009, **58**: 1560-1570.
- [5] 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]. Atmos Environ, 2009, **43**: 2911-2918.
- [6] Tan J H, Duan J C, He K B, *et al.* Chemical characteristics of PM_{2.5} during a typical haze episode in Guangzhou [J]. J Environ Sci, 2009, **21**: 774-781.
- [7] 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]. J Environ Sci, 2007, **19**(8): 939-947.
- [8] Wu D, Tie X X, Deng X J. Chemical characterizations of soluble aerosols in southern China [J]. Chemosphere, 2006, **64**: 749-757.
- [9] Hagler G S W, Bergin M H, Salmon L G, *et al.* Source areas and chemical composition of fine particulate matter in the Pearl River Delta region of China [J]. Atmos Environ, 2006, **40**: 3802-3815.
- [10] 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.
- [11] Hu M, Wu Z J, Slanina J, *et al.* Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in PM_{2.5} at a coastal site in the Pearl River Delta China [J]. Atmos Environ, 2008, **42**: 6310-6320.
- [12] 李丽珍,沈振兴,杜娜,等. 霾和正常天气下西安大气颗粒物中水溶性离子特征[J]. 中国科学院研究生院学报, 2007, **24**(5): 674-679.
- [13] Liu S, Hu M, Slanina S, *et al.* Size distribution and source analysis of ionic compositions of aerosols in polluted periods at Xinken in Pearl River Delta (PRD) of China [J]. Atmos Environ, 2008, **42**: 6284-6295.
- [14] 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.
- [15] 徐宏辉,刘洁,王跃思,等. 杭州地区大气气溶胶中水溶性离子特征的城郊对比分析[J]. 环境化学, 2009, **28**(4): 598-599.
- [16] 徐宏辉,王跃思,杨勇杰,等. 泰山顶夏季大气气溶胶中水溶性离子的浓度及其粒径分布研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(2): 305-309.
- [17] TAO J, HO K F, Chen L G, *et al.* Effect of chemical composition of PM_{2.5} on visibility in Guangzhou, China, 2007 spring [J]. Particuology, 2009, **7**(1): 68-75.
- [18] Liu X G, Cheng Y F, Zhang Y H, *et al.* Influences of relative humidity and particle chemical composition on aerosol scattering properties during the 2006 PRD campaign [J]. Atmos Environ, 2008, **42**: 1525-1536.
- [19] Cheng Y F, Wiedensohler A, Eichler H, *et al.* Aerosol optical properties and related chemical apportionment at Xinken in Pearl River Delta of China [J]. Atmos Environ, 2008, **42**: 6351-6372.
- [20] Andreae M O, Schmid O, Yang H, *et al.* Optical properties and chemical composition of the atmospheric aerosol in urban Guangzhou, China [J]. Atmos Environ, 2008, **42**: 6335-6350.
- [21] 沈振兴,韩月梅,周娟等. 西安冬季大气亚微米颗粒物的化学特征及来源解析[J]. 西安交通大学学报, 2008, **42**(11): 1418-1423.
- [22] Cheng Z L, Lam K S, Chan L Y, *et al.* Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996 [J]. Atmos Environ, 2000, **34**: 2771-2783.
- [23] 王珉,胡敏. 青岛沿海大气气溶胶中海盐源的贡献[J]. 环境科学, 2000, **21**(5): 83-85.
- [24] 王珉,胡敏. 青岛沿海大气气溶胶中氯亏损的研究[J]. 环境科学学报, 2000, **20**: 40-43.
- [25] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. Atmos Environ, 2005, **39**: 3771-3784.
- [26] 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]. Atmos Environ, 2006, **40**: 2935-2952.
- [27] 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): 641-647.
- [28] Kaneyasu N, Ohta S, Murao N. Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan [J]. Atmos Environ, 1995, **29**(13): 1559-1568.
- [29] Millero F J. Chemical oceanography [M]. Boca Raton: CRC Press, 1996. 469.