

· 解析评价 ·

DOI:10.3969/j.issn.1674-6732.2020.02.009

南通市冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征

蒋荣,严飞,杨杰,钱震

(江苏省南通环境监测中心,江苏 南通 226006)

摘要:根据南通市2016和2017年冬季大气多参数站自动监测PM_{2.5}数据和在线离子色谱分析仪Marga监测的PM_{2.5}中水溶性离子数据,分析了南通市冬季PM_{2.5}中水溶性离子污染特征。结果表明,南通市2016和2017年冬季, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 分别为58和54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,均高出其年均值(14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); $\rho(\text{水溶性离子})_{\text{总}}$ 占 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 百分比分别为74.5%和74.3%;二次离子 $\rho(\text{NO}_3^-、\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NH}_4^+)$ 占 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 百分比分别为66.8%和66.6%;各水溶性离子占比大小依次为: $\text{NO}_3^-、\text{SO}_4^{2-}、\text{NH}_4^+、\text{Cl}^-、\text{K}^+、\text{Na}^+、\text{Ca}^{2+}、\text{Mg}^{2+}$ 。对 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 分析表明,移动源已经成为南通市冬季的主要污染源,且呈逐年增强趋势。对氯氧化率和硫氧化率的分析表明,南通市冬季存在较明显的二次污染, SO_2 的转化程度大于 NO_2 。除 Na^+ 和 Mg^{2+} 外,其他离子与PM_{2.5}均呈显著相关性, $\text{NO}_3^-、\text{SO}_4^{2-}$ 与 NH_4^+ 之间的相关系数最高, Cl^- 与除 Na^+ 外的所有阳离子均呈显著相关性。

关键词:水溶性离子;细颗粒物;二次污染;相关性分析;南通市;冬季

中图分类号:X513

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2020)02-0045-04

Pollution Characteristics of Water-soluble Ions in PM_{2.5} in Winter in Nantong

JIANG Rong, YAN Fei, YANG Jie, QIAN Zhen

(Jiangsu Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: The pollution characteristics of water-soluble ions in PM_{2.5} in winter in Nantong were analyzed based on the ion compositions monitored by Marga and PM_{2.5} measured by Nantong atmospheric multi-parameter automatic monitoring in winter, 2016 and 2017. Results showed that the concentrations of PM_{2.5} was 58 and 54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively in winter of 2016 and 2017 in Nantong, both were 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ higher than their average annual concentration. In the winter of 2016 and 2017, water-soluble ions contributed 74.5% and 74.3% of PM_{2.5} (mass ratio) respectively, among which SNA ($\text{NO}_3^-、\text{SO}_4^{2-}$ and NH_4^+) contributed 66.8% and 66.6% respectively. The proportions of water-soluble ions in PM_{2.5} follow the trend, $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. The $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ ratio implied that mobile source has become the main pollution source in winter, and the trend is increasing. NOR and SOR showed that there is obvious secondary pollution in winter, and the reaction ratio of SO_2 is greater than that of NO_2 . Water-soluble ions are significantly correlated with PM_{2.5} except Na^+ and Mg^{2+} . The correlation coefficients between $\text{NO}_3^-、\text{SO}_4^{2-}$ and NH_4^+ are the largest. Cl^- is significantly correlated with cations except Na^+ .

Key words: Water-soluble ions; PM_{2.5}; Secondary pollution; Correlation analysis; Nantong city; Winter

细颗粒物(PM_{2.5})已成为我国大部分地区冬季的主要污染物,水溶性离子作为PM_{2.5}最主要成分,占其质量浓度的40%以上^[1]。目前国内外围绕水溶性离子的研究已有很多,国内研究主要集中在长三角、京津冀等经济较发达和污染相对较严重的城市或区域^[2-4],对于类似南通这样的三线城市研究相对欠缺。南通市东临黄海,海洋气流的影响决定了其大气污染物特征的独特性。现采用2016和

2017年冬季南通市大气多参数站连续在线监测数据,对南通市冬季PM_{2.5}中水溶性离子污染特征进行研究,为南通市大气污染防治提供技术借鉴。

1 研究方法

PM_{2.5}和水溶性离子数据均来源于南通市大气多参数站,站点位于江苏省南通环境监测中心大楼楼顶(经度120°51'36",纬度30°0'2"),距离地面约

收稿日期:2019-05-13;修订日期:2019-05-31

基金项目:江苏省环保专项资金资助项目(PM_{2.5}、臭氧及其前体物监测体系、质控质保体系研究及示范应用)

作者简介:蒋荣(1987—),女,工程师,硕士,从事环境监测工作。

20 m,周围主要为居住区,无明显污染源。PM_{2.5}的监测设备为BAM1020 PM_{2.5}在线监测仪,分析方法为β射线法。水溶性离子的监测设备为Marga 1S在线离子色谱分析仪,采用加装了旋风式PM_{2.5}切割器的蒸汽喷射气溶胶在线采样器获取气溶胶浓度数据,主要反映PM_{2.5}中水溶性离子组分,监测的水溶性离子组分有铵离子(NH₄⁺)、钠离子(Na⁺)、钾离子(K⁺)、钙离子(Ca²⁺)、镁离子(Mg²⁺)、硫酸根离子(SO₄²⁻)、硝酸根(NO₃⁻)和氯离子(Cl⁻)。PM_{2.5}和水溶性离子均为24 h连续在线采样分析,时间分辨率为1 h。

参照农历立春时间,将2016年12月—2017年2月划分为2016年冬季,2017年12月—2018年2月划分为2017年冬季;采用同时具有PM_{2.5}和水溶性离子有效数据的小时数据为样本,共获取冬季样本数4 095个。

2 结果与分析

2.1 南通市冬季ρ(PM_{2.5})

样本数据统计得出,2016和2017年冬季PM_{2.5}均值分别为58和54 μg/m³,远高于其年均值,2016和2017年南通市大气多参数站监测PM_{2.5}年均值分别为44和40 μg/m³,由于管控力度增大等原因,2017年大气颗粒物污染较2016年整体有好转。冬季ρ(PM_{2.5})相对偏高主要是因为一方面冬季常受高压控制,大气层结稳定,大气边界层高度低,浓雾、逆温等气象条件频发,降水稀少,易于颗粒物累积,造成本地累积性颗粒物污染;另一方面冬季常有冷空气南下,将北方供暖燃煤等因素造成的颗粒物污染携带过来,造成外源输入性颗粒物污染。

2.2 南通市冬季水溶性离子污染特征

2.2.1 ρ(水溶性离子)

2016和2017年冬季各ρ(水溶性离子)及其占ρ(PM_{2.5})百分比见图1。2016和2017年冬季各ρ(水溶性离子)总和分别为43.2和40.1 μg/m³,占ρ(PM_{2.5})百分比分别为74.5%和74.3%,可见ρ(水溶性离子)随ρ(PM_{2.5})同比例下降,占ρ(PM_{2.5})百分比基本不变。2016和2017年冬季均以ρ(NO₃⁻)最高,分别为16.6和17.1 μg/m³,占ρ(PM_{2.5})百分比分别为28.7%和31.6%,其余依次为SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺,表明南通市冬季PM_{2.5}中各水溶性离子组分变化不大,

其来源及产生机制相对稳定。各水溶性离子质量浓度的大小一方面反映了其对颗粒物污染的贡献程度,另一方面也与其自身的摩尔质量有关。二次离子SNA(NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺)为主要的可溶性离子,2016和2017年冬季占ρ(PM_{2.5})百分比分别为66.8%和66.6%,表明南通市冬季存在较明显的二次污染特征。

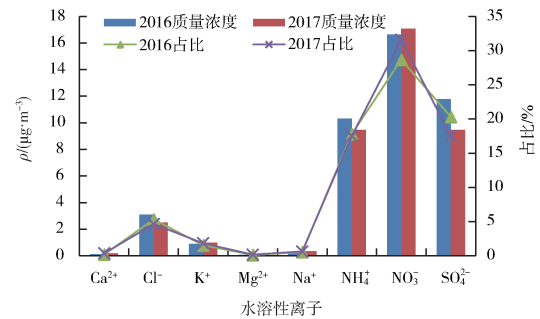


图1 各ρ(水溶性离子)和占ρ(PM_{2.5})百分比

国内主要城市ρ(水溶性离子)占ρ(PM_{2.5})百分比见表1。由表1可见,与国内其他主要城市对比,南通市冬季ρ(PM_{2.5})较低,但ρ(水溶性离子)总和ρ(SNA)占ρ(PM_{2.5})百分比相对较高,仅低于武汉2014年冬季重污染过程。各城市之间的差异受城市污染来源、城市空气湿度、采样时间、采样方式等多种因素影响,但均反映出了水溶性离子是PM_{2.5}重要组分。

2.2.2 ρ(NO₃⁻)/ρ(SO₄²⁻)及其二次转化分析

通常,将ρ(NO₃⁻)/ρ(SO₄²⁻)作为判断固定源和移动源对大气污染贡献量大小的指标^[7],其比值越大,说明汽车尾气等移动源的贡献量越大,比值越小,说明燃煤等固定源的贡献量越大。计算结果见表2。

2016和2017年冬季ρ(NO₃⁻)/ρ(SO₄²⁻)分别为1.41和1.80,有升高趋势,表明移动源已经成为南通市冬季的主要污染源。一方面南通市积极响应国家超低排放等相关环保政策,不断更新燃煤和燃油的脱硫技术,极大地降低了硫酸盐等硫氧化物的排放,另一方面汽车保有量不断增长,已接近200万辆,且未对机动车实行限行,寒冷的冬季机动车出行率高,且寒冷天气不利于汽油等燃料的充分燃烧,加剧了硝酸盐等氮氧化物的排放,导致南通市冬季移动源污染特征显著,制定相关的移动源防控和治理措施已迫在眉睫。

表1 国内主要城市水溶性离子占PM_{2.5}质量百分比

城市	时间	$\rho(\text{PM}_{2.5}) / (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	$[\rho(\text{水溶性离子})_{\text{总}} / \rho(\text{PM}_{2.5})] / \%$	$[\rho(\text{SNA}) / \rho(\text{PM}_{2.5})] / \%$	文献
南通	2016-12—2017-02	58	74.5	66.8	本研究
南通	2017-12—2018-02	54	74.3	66.6	本研究
武汉	2014-10—2015-02 ^①	37.16	62.1	56.3	[5]
武汉	2014-10—2015-02 ^②	166.97	76.9	71.9	[5]
南京	2015-01	150.54	69.6	63	[2]
苏州	2015-01	159.37	56.7	50.2	[2]
杭州	2012-12—2013-02	140.8	40.1	34.9	[1]
广州	2011-10—2012-03	98.83	38.8	34.2	[6]
北京	2014-01	116.6	38.8	31.9	[4]
石家庄	2014-01	267.7	41.8	33.8	[4]

①清洁过程;②重污染过程。

表2 硝酸盐与硫酸盐的质量比及其二次转化结果

年份	$\rho(\text{NO}_3^-) / \rho(\text{SO}_4^{2-})$	NOR	SOR
2016年冬季	1.41	0.25	0.27
2017年冬季	1.80	0.24	0.28

为评估NO₂和SO₂向NO₃⁻和SO₄²⁻的二次转化程度,引入氮氧化率(NOR)和硫氧化率(SOR),通常认为NOR和SOR越高,表明其二次转化程度越高,以0.1作为一次排放和二次转化的分界值^[8-9]。

NOR和SOR计算公式为:

$$\text{NOR} = n(\text{NO}_3^-) / [n(\text{NO}_3^-) + n(\text{NO}_2)] \quad (1)$$

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

式中: $n(\text{NO}_3^-)$ 、 $n(\text{NO}_2)$ 、 $n(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $n(\text{SO}_2)$ 分别表示硝酸根、NO₂、硫酸根、SO₂的物质的量。

2016和2017年冬季NOR分别为0.25和0.24,SOR分别为0.27和0.28,其值均>0.1,表明南通市冬季NO₂、SO₂均存在较明显的二次转化,且SO₂二次转化程度>NO₂。二次转化会加剧大气复合污染程度,但NO₂、SO₂转化为NO₃⁻和SO₄²⁻后以湿沉降形式回落地面,也有助于空气自净。

2.2.3 离子间的相关性分析

通过分析水溶性离子之间的相关性,可在一定程度推断其各组分之间的结合方式和来源。冬季PM_{2.5}及其水溶性离子相关性分析结果见表3。

表3 PM_{2.5}中水溶性离子相关性分析^①(n=4 095)

项目	PM _{2.5}	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
PM _{2.5}	1								
NO ₃ ⁻	0.919**	1							
SO ₄ ²⁻	0.880**	0.816**	1						
NH ₄ ⁺	0.948**	0.966**	0.916**	1					
Cl ⁻	0.532**	0.328**	0.430**	0.421**	1				
K ⁺	0.259**	0.096	0.243*	0.100	0.477**	1			
Na ⁺	0.054	0.011	-0.012	0.012	0.160	0.072	1		
Ca ²⁺	0.357**	0.305**	0.184	0.285**	0.277**	0.038	0.127	1	
Mg ²⁺	0.100	-0.050	0.087	-0.059	0.357**	0.776**	0.102	0.048	1

①**为在 $\alpha=0.01$ 水平显著相关,*为在 $\alpha=0.05$ 水平显著相关。

由表3可见,除Na⁺和Mg²⁺外,其他离子与PM_{2.5}均在 $\alpha=0.01$ 水平显著相关,二次离子NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺与PM_{2.5}的相关性最高,均>0.880,进一步证明水溶性离子是PM_{2.5}重要组分,以二次离子的贡献更突出。Na⁺、Mg²⁺与PM_{2.5}相关性较低,这是因为PM_{2.5}中Na⁺、Mg²⁺的值很低,

且没有重要的人为污染源排放。

二次离子NO₃⁻、SO₄²⁻与NH₄⁺之间的相关系数为0.816~0.966,均在 $\alpha=0.01$ 水平显著相关,表明他们存在共同的二次来源,产生机制及在大气中的演化、沉积的相似度高。NO₃⁻与NH₄⁺之间的相关系数最高,SO₄²⁻与NH₄⁺的相关系数次之,表明

NH₄⁺ 最容易与 NO₃⁻ 结合组成 NH₄NO₃, 其次与 SO₄²⁻ 结合组成 (NH₄)₂SO₄。

除 Na⁺ 外, Cl⁻ 与所有阳离子均在 $\alpha = 0.01$ 水平显著相关, 表明 Cl⁻ 较易以氯化钾 (KCl)、氯化铵 (NH₄Cl)、氯化钙 (CaCl₂)、氯化镁 (MgCl₂) 等多种形式存在。K⁺ 作为生物质燃烧的指示离子^[10], 与 Cl⁻ 呈较好的相关性, 说明生物质燃烧对 Cl⁻ 贡献较大, 但南通市冬季无农作物秸秆焚烧, 也不存在生物质燃烧集中供暖, 推测北方供暖燃烧过程对南通市冬季 Cl⁻ 增长产生贡献。Ca²⁺ 作为土壤来源和建筑扬尘的标识离子^[1], 与 Cl⁻ 也呈较好的相关性, 说明 Cl⁻ 还可能受到土壤尘的影响。Cl⁻ 与 Na⁺ 无明显相关性, 且 $\rho(\text{Cl}^-) / \rho(\text{Na}^+)$ 为 8.6, 远高于海盐中其比值 1.8^[11], 说明海水对 Cl⁻ 的贡献相对较小, Cl⁻ 还可来源于工业含氯物质的排放、大气中氯化氢 (HCl) 物质的转化等, 来源较为广泛。

3 结论

(1) 南通市 2016 和 2017 年冬季, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 分别为 58 和 54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 但 $\rho(\text{水溶性离子})_{\text{总}}$ 和占 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 百分比较高, 分别为 74.5% 和 74.3%, 其中二次离子 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 占 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 百分比分别为 66.8% 和 66.6%。各 $\rho(\text{水溶性离子})$ 占 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 比例大小依次为: NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺。

(2) 移动源已经成为南通市冬季的主要污染源, 且有逐年增强趋势, 亟待制定移动源防控和治理措施。对 NOR 和 SOR 的分析表明, 南通市冬季存在较明显的二次转化污染, SO₂ 的转化程度 > NO₂。

(3) 除 Na⁺ 和 Mg²⁺ 外, 其他离子与 PM_{2.5} 均呈显著相关性, NO₃⁻、SO₄²⁻ 与 NH₄⁺ 存在共同的二次来源, 为 PM_{2.5} 最主要成分, Cl⁻ 来源广泛, 燃烧过程、土壤尘、工业排放等均产生。

[参考文献]

- [1] 吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 等. 杭州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 2656-2666.
- [2] 蒋琳, 朱彬, 王红磊, 等. 霾与轻雾天气下水溶性离子的组分特征—冬季长三角地区一次污染过程分析[J]. 中国环境科学, 2017, 37(10): 3601-3610.
- [3] 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.
- [4] 王晓琦, 周颖, 程水源, 等. 典型城市冬季 PM_{2.5} 水溶性离子污染特征与传输规律研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(8): 2289-2296.
- [5] 操文祥, 陈楠, 田一平, 等. 武汉地区秋冬季清洁与重污染过程的水溶性离子特征研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(1): 82-88.
- [6] 马莹, 吴兑, 刘建, 等. 广州干湿季典型灰霾过程水溶性离子成分对比分析[J]. 环境科学学报, 2017, 37(1): 73-81.
- [7] XIAO H Y, LIU C Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003 [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 6297-6306.
- [8] OHTA S, OKITA T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo[J]. Atmospheric Environment, 1990, 24(4): 815-822.
- [9] 段卿. 南京北郊大气气溶胶化学组分特征分析[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2005.
- [10] 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.
- [11] 霍兰. 大气和海洋化学[M]. 初汉平等译. 北京: 科学出版社, 1986.