

南京市冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征研究

陈新星^{1,2}, 李洁^{1,2}, 张良瑜^{1,2}, 许磊^{1,2}

(1. 江苏省南京环境监测中心, 江苏 南京 210013;

2. 江苏省空气预警监测重点实验室, 江苏 南京 210013)

摘要: 基于城市超级站对2018年12月—2019年2月南京市在线水溶性离子污染特征进行研究。结果表明: 监测期间水溶性无机离子(WSIs)质量浓度均值为45.7 μg/m³, 占PM_{2.5}的67.8%, 各离子排序为NO₃⁻ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > K⁺ > Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺。二次离子(SNA)是PM_{2.5}主要组分, 大气气溶胶呈中性。各离子日变化存在差异, SNA变化趋势和WSIs基本一致。南京市冬季存在明显SO₂和NO₂向SO₄²⁻和NO₃⁻二次转化; NO₃⁻/SO₄²⁻均值为1.96, 移动源增量大于固定源。通过相关性和三相聚类分析可知, SNA主要结合方式为(NH₄)₂SO₄和NH₄NO₃。主成分分析表明, 南京市冬季PM_{2.5}中水溶性离子主要来源是二次转化, 燃煤、生物质燃烧和土壤建筑扬尘也有贡献。

关键词: PM_{2.5}; 水溶性离子; 污染特征; 在线监测; 冬季; 南京

中图分类号: X513

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2022)02-0012-04

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

CHEN Xin-xing^{1,2}, LI Jie^{1,2}, ZHANG Liang-yu^{1,2}, XU Lei^{1,2}

(1. Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Air Early Warning and Monitoring, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: The pollution characteristics of online water-soluble ions in Nanjing from December 2018 to February 2019 were studied based on urban atmospheric supersite. The results showed that the average mass concentration of water-soluble inorganic ions (WSIs) during the monitoring period was 45.7 μg/m³, accounting for 67.8% of PM_{2.5}. The order of ion concentration was NO₃⁻ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > K⁺ > Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺. Secondary ions(SNA) were the main components of PM_{2.5}, and atmospheric aerosol was neutral. The daily variation of each ion concentration was different. The variation trend of SNA was basically consistent with that of WSIs. There was obvious secondary transformation of SO₂ and NO₂ to SO₄²⁻ and NO₃⁻ in Nanjing in winter. The ratio of average concentration of NO₃⁻/SO₄²⁻ was 1.96, and the increment of mobile source was greater than that of stationary source. Correlation and three-phase cluster analysis showed that the main combination modes of SNA were (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃. Principal component analysis showed that the main source of water-soluble ions in PM_{2.5} in Nanjing in winter was from secondary transformation. In addition, coal combustion, biomass combustion, soil dust and building construction dust also made contribution.

Key words: PM_{2.5}; Water-soluble ions; Pollution characteristic; Online monitoring; Winter; Nanjing

大气中PM_{2.5}分布范围广、停留时间长, 对人体健康有很大影响^[1]。水溶性无机离子(WSIs)是PM_{2.5}重要化学组分, 对大气能见度^[2]和霾的形成^[3]有明显作用。许多学者对PM_{2.5}水溶性离子开展了研究, 发现二次无机离子(SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺, SNA)是水溶性离子主要成分, 重污染发生时

浓度上升很快^[4]。

收稿日期: 2021-02-08; 修订日期: 2022-01-07

基金项目: 江苏省环境监测科研基金资助项目(1707); 南京市环保科技基金资助项目(201909)

作者简介: 陈新星(1987—), 男, 江苏建湖人, 高级工程师, 硕士, 主要从事大气环境自动监测工作。

以往对颗粒物化学组分研究多采用滤膜采样、实验室分析的方法,时间分辨率较低,且在样品运输和存储中存在挥发性物质的损耗。南京市是东部发达城市,受能源产业结构和地理位置影响,大气复合性污染较重,成为制约可持续发展的因素之一^[5]。今利用在线离子色谱仪持续观测南京市冬季 PM_{2.5} 水溶性离子,分析其组分特征,探讨二次离子转化机制及影响因素,为该市下一步大气污染控制提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 采样时间和地点

采样时间为2018年12月1日—2019年2月28日。采样地点为南京市草场门城市大气超级站(E118°45'14", N32°03'18"),采样高度约20 m,无树木和高大建筑物遮挡,周边无明显工业污染源,观测结果能反映南京市主城区 PM_{2.5} 水溶性离子浓度水平和变化规律。

1.2 采样仪器和方法

使用 MARGA 1S ADI 2080 型在线离子监测仪采集大气中 PM_{2.5},连续观测气溶胶中8种无机离子成分(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺),时间分辨率为1 h。同步采用美国 MetOne 公司 BAM-1020 型颗粒物分析仪监测 PM_{2.5} 质量浓度,采用澳大利亚 Ecotech 公司 9850B 型、9841B 型和 9810B 型监测仪监测 SO₂、NO_x 和 O₃ 质量浓度,时间分辨率皆为1 h。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 及水溶性离子浓度水平

2018—2019 年冬季南京市草场门测点 PM_{2.5} 质量浓度范围为 2 μg/m³ ~ 265 μg/m³,平均值为 67.4 μg/m³,是《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 二级标准年均浓度限值的 1.9 倍。WSIs 质量浓度为 45.7 μg/m³,占 PM_{2.5} 的 67.8%。与国内其他城市相比(见表1),虽然南京市城区冬季 WSIs 质量浓度低于印度新德里^[6]和郑州^[7],但是高于邢台^[8]和广州^[9],WSIs 在 PM_{2.5} 中的占比也明显高于其他城市。与 Wang 等^[10] 2014 年在南京北郊的研究结果相比,WSIs 质量浓度下降了约 60.6%;而与高嵩等^[11] 2017 年在南京北郊的研究结果相比,WSIs 质量浓度下降了约 5.8%。

表1 南京与其他城市 PM_{2.5} 中水溶性离子质量浓度比较
Table 1 Comparison of mass concentration of water-soluble ions in PM_{2.5} in Nanjing to those in other cities

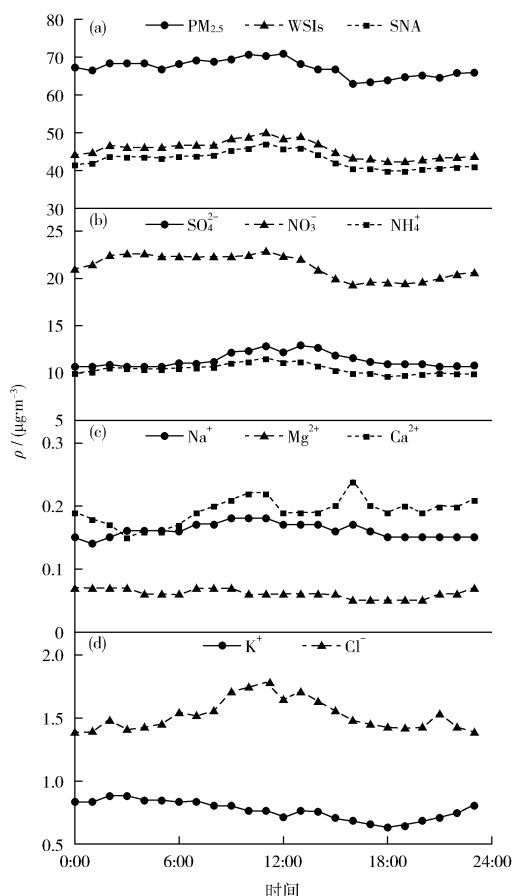
城市	ρ (PM _{2.5}) /(μg·m ⁻³)	ρ (WSIs) /(μg·m ⁻³)	WSIs 在 PM _{2.5} 中占比/%
南京(本研究)	67.4	45.7	67.8
印度新德里 ^[6]		120	
郑州 ^[7]	108	63.6	58.9
邢台 ^[8]	110	39.8	36.2
广州 ^[9]	94.2	34.6	36.7
南京 ^[10]	123	116	94.3
南京 ^[11]	79.9	48.5	60.7

各离子质量浓度由高到低依次为 NO₃⁻ (21.3 μg/m³) > SO₄²⁻ (11.3 μg/m³) > NH₄⁺ (10.4 μg/m³) > Cl⁻ (1.52 μg/m³) > K⁺ (0.77 μg/m³) > Ca²⁺ (0.19 μg/m³) > Na⁺ (0.16 μg/m³) > Mg²⁺ (0.06 μg/m³),在 WSIs 中占比分别为 46.6%、24.7%、22.8%、3.3%、1.7%、0.4%、0.4%、0.1%。其中, Ca²⁺、Na⁺ 和 Mg²⁺ 的质量浓度极低 (<0.50 μg/m³),二次无机离子 SNA (SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺) 质量浓度为 43.0 μg/m³,占 WSIs 的 94.1%,占 PM_{2.5} 的 63.8%,说明 SNA 是 PM_{2.5} 的主要组分。

2.2 水溶性离子的日变化特征

图1(a)~(d)分别为 PM_{2.5} 及水溶性离子质量浓度日变化。由图1可见,WSIs 日变化范围为 42.5 μg/m³ ~ 50.1 μg/m³,呈单峰分布,最高值出现在 11:00,最低值出现在 18:00,SNA 变化趋势和 WSIs 一致。这可能与夜晚大气边界层较低,扩散不强,污染物逐渐堆积,而午后光照较强,边界层抬升,污染物浓度被稀释有关。

各离子日变化特征存在差异。其中,SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 变化趋势一致,与 WSIs、SNA 类似,表明其存在形式可能较稳定。NO₃⁻ 始终保持高浓度状态,可能由于冬季重污染过程较多,硝酸盐在低温下较稳定,容易生成和存在。11:00 NO₃⁻ 开始下降,16:00 达到最低值。分析原因,一是午后太阳辐射变强,NO₂ 和 HNO₃ 等含氮化合物发生光解反应,减少了硝酸盐生成;二是随着温度升高,促进 NH₄NO₃ 这种半挥发性物质向气态的分解过程。随着光照减弱,温度下降,硝酸盐慢慢堆积,在凌晨 2:00 达到高值,之后保持稳定。Na⁺ 和 Mg²⁺ 质量浓度较低且日变化不明显。Ca²⁺ 质量浓度稳定在

图1 PM_{2.5}及水溶性离子质量浓度日变化Fig. 1 Daily variation of mass concentration of PM_{2.5} and water-soluble ions in PM_{2.5}

0.19 μg/m³左右,在11:00和16:00出现两个高值。Cl⁻的日变化较为显著,白天浓度高于夜间。K⁺质量浓度稳定在0.77 μg/m³左右。

2.3 水溶性离子来源解析

2.3.1 阴阳离子电荷平衡与相关性分析

通过检验阴阳离子电荷平衡,不仅可以检验数据有效性,还可以评估气溶胶酸碱性^[11]。现参照式(1)和式(2)计算阴阳离子电荷平衡。

$$AE = \frac{[Cl^-]}{35.5} + \frac{[SO_4^{2-}]}{48} + \frac{[NO_3^-]}{62} \quad (1)$$

$$CE = \frac{[Na^+]}{23} + \frac{[NH_4^+]}{18} + \frac{[K^+]}{39} + \frac{[Mg^{2+}]}{12} + \frac{[Ca^{2+}]}{20} \quad (2)$$

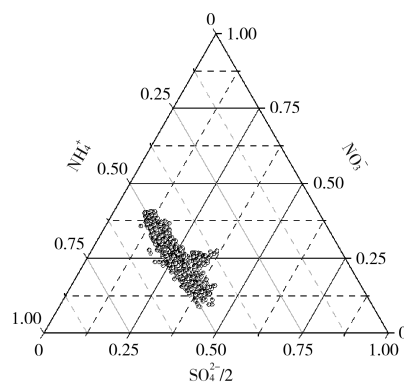
由此得出,阴阳离子相关系数公式为 $y = 1.01x - 0.01$, $R^2 = 0.99$ 。表明AE和CE相关性很好,数据真实可靠。由斜率为1.01和 $\sum AE / \sum CE = 1.00$ 可知,气溶胶总体呈中性,与南京市以

往观测结果相同^[11]。

各离子间相关性反映气溶胶的结合方式和大致来源。NH₄⁺与NO₃⁻、SO₄²⁻都存在显著相关性,相关系数分别为0.96、0.87,可知NH₄⁺与NO₃⁻、SO₄²⁻都有结合,相对优先与NO₃⁻结合。K⁺与Mg²⁺、Cl⁻呈显著性相关,相关系数分别为0.93、0.60;K⁺与Ca²⁺相关系数仅为0.12,说明K⁺可能与燃煤和生物质燃烧有关。

2.3.2 SNA离子三相聚类分析

Seinfeld等^[12]认为,SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺在颗粒物中与H₂O构成无机气溶胶体系,SO₄²⁻会与NO₃⁻共同竞争NH₄⁺。因此,根据浓度计算3种离子占比,绘制三角图,见图2。二次离子主要分布在三角图偏左下位置,其中SO₄²⁻/2占比范围为9.14%~44.03%,平均值为22.01%;NO₃⁻占比范围为8.81%~40.73%,平均值为28.42%;NH₄⁺占比范围为36.02%~55.81%,平均值为49.57%。NH₄⁺变化幅度较小,约占SNA体系1/2;而SO₄²⁻和NO₃⁻存在此消彼长的竞争关系,NO₃⁻略占优势。下面从结合方式、前体物氧化率和固定源移动源占比三方面探讨SNA体系比例差异的原因。

图2 SO₄²⁻ - NO₃⁻ - NH₄⁺体系三相聚类Fig. 2 Three phase clustering of SO₄²⁻ - NO₃⁻ - NH₄⁺ system

为了进一步探讨SNA离子结合方式,采用如下经验公式进行验证^[13]。

若以NH₄HSO₄、NH₄NO₃形式存在,则NH₄⁺的质量浓度ρ(NH₄⁺)可通过式(3)计算:

$$\rho(NH_4^+) = 0.19 \times \rho(SO_4^{2-}) + 0.29 \times \rho(NO_3^-) \quad (3)$$

若以(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃形式存在,则ρ(NH₄⁺)可通过式(4)计算:

$$\rho(\text{NH}_4^+) = 0.38 \times \rho(\text{SO}_4^{2-}) + 0.29 \times \rho(\text{NO}_3^-) \quad (4)$$

根据式(3)和式(4)得到 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 的计算值, 分别将其与实测值进行线性拟合, 拟合方程为 $y = 0.81x - 0.06$ ($r = 0.99$) 和 $y = 0.99x + 0.20$ ($r = 0.99$), 均有很强的相关性。式(4)的拟合结果更好, 计算值与实测值较为吻合, 说明 SNA 离子主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 的形式存在, NH_4HSO_4 也少量存在。 NH_4^+ 和 Cl^- 虽也能结合生成 NH_4Cl , 但两者相关性不强, 相关系数仅为 0.59, 可能由 Cl^- 含量相对于 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 较低造成的。

研究表明^[3], 硫氧化率 (SOR) 和氮氧化率 (NOR) 可分别用来评估 SO_2 向 SO_4^{2-} 和 NO_2 向 NO_3^- 的转化程度, 当 SOR、NOR > 0.1 时, 大气中存在明显二次转化。南京冬季的 SOR、NOR 均值分别为 0.38、0.27, 均 > 0.1, 高于长三角其他城市, 如苏州 (0.26、0.18)^[14] 和上海 (0.24、0.15)^[15], 这可能与近年来南京冬季温度、湿度升高, O_3 等氧化剂浓度升高, 大气氧化性增强有关。

研究表明^[16], 中国汽油中硫质量分数为 0.12%, 燃烧产生的 SO_x 与 NO_x 浓度比为 1:13; 柴油中硫质量分数为 0.20%, 燃烧产生的 SO_x 与 NO_x 浓度比为 1:8; 煤炭中硫质量分数为 1.0%, 其燃烧产生的 SO_x 与 NO_x 浓度比为 2:1。颗粒物中 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 浓度比可以大致评估固定源 (如煤燃烧) 和移动源 (如机动车尾气) 对大气的污染贡献量^[3]。南京市冬季 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 均值为 1.96, 说明移动源排放高于固定源, 明显高于国内其他城市, 如武汉 (1.20)^[17]、上海 (1.40)^[15], 也高于南京北郊 2014 年冬季 (1.15)^[10] 和 2017 年冬季 (1.21)^[11]。南京市冬季对重点污染源进行强力管控, 固定源排放显著降低, 而南京市机动车保有量 2017—2019 年的年均增长率达 5.6%, 移动源贡献逐年上升, 增量远大于固定源。

2.3.3 主成分分析

利用主成分分析 (PCA) 对观测期间水溶性离子数据作来源解析, 得到主成分正交旋转因子荷载矩阵, 见表 2。KMO 检验统计量为 0.53 (> 0.5), Bartlett 球形度检验 P 值为 0 (< 0.05), 表明因子选择有一定代表性和可靠性。3 个因子累积方差贡献率为 86.0%, 其中因子 1 贡献了 40.7%, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 荷载较大, 主要来源为气体污染物的二次转化; 因子 2 贡献了 27.2%, 荷载较

大的离子有 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- , 主要来源于燃煤和生物质燃烧; 因子 3 贡献了 18.1%, Ca^{2+} 和 Na^+ 作用显著, 被识别为土壤和建筑扬尘源。综上所述, 南京市 PM_{2.5} 中水溶性离子主要受二次转化、燃烧源及扬尘源排放影响。因此, 通过控制气体污染物如 NH_3 、 NO_x 及 SO_2 的排放, 减少二次转化对 PM_{2.5} 的贡献, 对于控制 PM_{2.5} 浓度具有重要意义。

表 2 PM_{2.5} 中水溶性离子的正交旋转因子荷载矩阵

Table 2 Orthogonal rotation factor load matrix of water-soluble ions in PM_{2.5}

离子组分	因子 1	因子 2	因子 3
Cl^-	0.50	0.70	0.15
NO_3^-	0.93	-0.01	0.20
SO_4^{2-}	0.89	0.22	-0.11
Na^+	0.23	0.41	0.70
NH_4^+	0.99	0.01	0.10
K^+	0.29	0.94	0.04
Mg^{2+}	0.07	0.67	0.38
Ca^{2+}	0.10	0.02	0.91
特征值	3.26	2.17	1.45
方差贡献率/%	40.7	27.2	18.1
累积方差贡献率/%	40.7	67.9	86.0

3 结论

(1) 南京市冬季 WSI 质量浓度均值为 45.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{2.5} 的 67.8%。各离子浓度高低排序为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$, 其中 SNA 是 PM_{2.5} 的主要组分, 大气气溶胶呈中性。

(2) 各水溶性离子日变化特征存在差异, SNA 作为主要离子, 日变化趋势和 WSI 基本一致, 最高值出现在 11:00, 最低值出现在 18:00。 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 变化趋势一致, 二者结合方式可能较稳定; NO_3^- 午后明显下降, 夜间升高后趋于稳定。

(3) 南京市冬季存在明显的 SO_2 和 NO_2 向 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的二次转化过程; $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 均值为 1.96, 说明移动源的增量大于固定源。

(4) 相关性和三相聚类分析表明, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 三者在大 气中主要结合方式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 。主成分分析结果显示, 南京市冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子主要来源是二次转化, 燃煤、生物质燃烧和土壤建筑扬尘也有贡献。

(下转第 26 页)