

北京冬季一次重污染过程 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机盐的变化特征^{*}

金 鑫¹ 程萌田^{1,2} 温天雪¹ 唐贵谦¹ 王 辉² 王跃思^{1**}

(1. 中国科学院大气物理研究所, 北京, 100029; 2. 甘肃农业大学林学院, 兰州, 730060)

摘 要 为了解北京冬季重污染过程大气颗粒物化学特性, 利用高时间分辨率实时在线细粒子快速捕集及化学成分分析系统(RCFP-IC)对2011年2月18—24日发生的一次重污染过程 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子浓度变化进行了在线观测. 结合颗粒物质量浓度、气态污染物浓度及气象资料, 对此次污染过程中污染物的化学成分变化特征进行了详细分析. 结果表明, 此次北京冬季重污染4 d中颗粒物污染严重; 总水溶性无机离子平均质量浓度 $151.31 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 相对比例54%, 其中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 质量浓度占总水溶性无机离子质量浓度91%, 二次离子污染非常严重; 硝酸根氧化率(NOR)和硫酸根氧化率(SOR)结果显示 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 主要通过非均相反应生成, 水溶性无机盐存在形态以 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为主; 重污染期 K^+ 和 Cl^- 质量浓度显著升高, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 质量浓度下降; 阳、阴离子电荷比(C/A)重污染平均值为0.8, 细粒子偏酸性.

关键词 重污染, 水溶性无机离子, C/A , SOR, NOR.

从上个世纪八十年代到现在, 大气颗粒物污染的研究经历了从TSP到 PM_{10} 再到 $\text{PM}_{2.5}$ 及 PM_1 这样粒径越来越小的过程, 并且对它们的组成及化学特性有较为详细的研究^[1-3]. $\text{PM}_{2.5}$ 已经被证实与人体心肺健康有直接关系^[4-5], 同时对大气能见度也有重要影响^[6]. 水溶性无机离子在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占有重要地位, 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成成分^[7-8], 对气溶胶的化学性质有重要影响^[9]. 北京作为中国的首都, 目前拥有2200万常住人口. 随着经济文化水平的不断提高, 大气污染成为北京必须要严肃面对的一个重要环境问题. 北京是典型的暖温带半湿润大陆性季风气候, 夏季高温多雨, 冬季寒冷干燥, 春季和秋季短暂. 针对北京地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机盐离子的长时间变化研究目前集中在其季节变化、来源、粒径分布和垂直分布^[10-11]; 针对污染过程的研究主要关注春季沙尘暴、夏季光化学和秋季霾污染颗粒物化学成分观测研究^[12-14], 而对于近年来冬季大气的污染组成研究较少. 另外, 水溶性无机离子的研究多采用传统的滤膜采样技术, 缺少实时高分辨率在线观测技术的应用.

本文针对北京冬季的一次重污染过程, 利用高时间分辨率的细粒子快速捕集及化学成分在线分析系统(RCFP-IC)对重污染过程 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机盐离子浓度进行了观测, 同时结合颗粒物质量浓度、气态污染物浓度及气象资料, 分析污染过程中水溶性无机离子浓度以及相关化学性质变化特征, 对细粒子化学组成进行了主成分分析, 力求阐明北京本次冬季细粒子重污染过程化学组成及其变化特征, 解析其来源.

1 采样与方法

1.1 样品采集

观测地点位于北京城市西北部中国科学院大气物理研究所铁塔分部院内($39^\circ 58' \text{N}$, $116^\circ 22' \text{E}$), 该观测点常年进行大气物理、化学以及气象因子的观测, 研究结果显示对于北京市区的平均环境状况具有代表性^[15-17].

2011年10月28日收稿.

^{*} 北京市科技计划公益应用项目(D09040903670902); 中国科学院战略性先导性科技专项(XDA05100100); 国家自然科学基金(41021004)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: wys@mail.iap.ac.cn

实验中水溶性无机离子在线采集选用 RCFP 连续观测,其原理及基本性能见文献[18],采样时间为 2011 年 2 月 18 日—3 月 3 日,系统为在线连续自动采样,采样频率为 20 min.

1.2 实验仪器

水溶性无机离子分析仪器选用 Dionex 公司 ICS-90 离子色谱,阴离子分析柱选用 IonPac AS14, 4 mm×250 mm,淋洗液 3.5 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃ + 1.0 mmol·L⁻¹ NaHCO₃,阳离子分析柱选用 IonPac CS12A,4 mm×250 mm,淋洗液 20 mmol·L⁻¹ 甲基磺酸.

实验中颗粒物质量浓度观测采用美国 Rupprecht & Patashnik 公司生产的双通道 RP1405DF 观测粒径为 10 μm 以下和 2.5 μm 以下颗粒物.该仪器最低检测限 0.06 μg·m⁻³·h⁻¹,质量分辨率为 0.10 μg·m⁻³.颗粒物质量浓度观测质控方法见文献[16].气态污染物:SO₂ 分析仪采用 TE43i 型,脉冲荧光法,最低检测限为 1.0×10⁻⁹ V/V(体积比,下同);NO-NO₂-NO_x 分析仪采用 TE42i 型,化学发光/钼转化法,最低检测限为 0.40×10⁻⁹ V/V;CO 分析仪采用 TE48i 型,红外相关法,最低检测限为 0.04×10⁻⁶ V/V;O₃ 分析仪采用 TE49i 型,紫外吸收光度法,最低检测限 1.0×10⁻⁹ V/V.气态污染物观测仪器每天 0 点进行自动标定一次,每月分别进行一次跨漂和零漂的校准,具体方法见文献[19].气象因子(温度、相对湿度、风速、风向等)采用芬兰 Vaisala 公司生产的 Milos520 自动气象站观测,混合层高度采用 CL31 云高仪测定.API 指数来源于北京市环保局网站提供数据.

1.3 RCFP-IC 质量控制

RCFP-IC 质量控制选用外标法和内标法结合.对可溶性离子的定量分析采用外标法,即用不同浓度的标准溶液每隔一定时间(在长期观测中每月一次)进行标定.对系统的稳定性控制,即液体和气体的流量校正采用内标物示踪.内标物选择 100×10⁻⁶ V/V LiF 溶液.利用添加大气中不存在的 Li⁺ 校正由于抽气泵及蠕动泵产生的气体和液体流量,保证数据准确.离子色谱检测的所有水溶性无机离子检测限如表 1 所示.方法为:将 1g·L⁻¹ 的离子标准溶液稀释到 1 mg·L⁻¹,然后逐级稀释,直到 IC 检测出的各离子峰高约为 3 倍噪音峰高为止.取一个稀释浓度,重复 6 次测定,求出标准差.3 倍标准差对应的 RCFP 正常运转条件下各离子浓度即为 RCFP-IC 的检测限^[18].

表 1 水溶性无机离子质量浓度检测限 (μg·m⁻³)
Table 1 Detection limit of water-soluble inorganic ions (μg·m⁻³)

Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
0.16	0.26	0.22	0.11	0.11	0.13	0.11	0.14	0.22

RCFP-IC 系统背景空白主要为进样膜上微量离子,更换进样膜以及添加实验用去离子水时进行空白试验.空白试验采取进电阻率 18.2 MΩ·cm⁻¹ 去离子水 1 mL,重复 3 次.实验期间,系统空白均低于 1 μg·m⁻³.实验数据扣除系统空白.

1.4 数据分析方法

数据均以 1 h 分析频率作为基准,全部数据进行小时平均后分析.统计检验中相关性分析方法采用 SPSS 19.0 软件中相关分析,双变量的 Pearson 法,双侧检验.此方法适用于定距连续变量的数据统计检验,本次实验数据符合要求.

2 结果与讨论

2.1 颗粒物浓度变化

2011 年 2 月 18—24 日,北京地区出现了一次连续的污染天气过程.图 1 为此次冬季污染过程及对对照期中颗粒物质量浓度逐时变化.此次污染过程颗粒物从 18 日上午 10 时开始积累,到 20 日清晨,受偏北风以及混合层高度 (MLH: mixed layer height) 上升的影响颗粒物有短暂清除,20 日上午 10 时开始颗粒物迅速积累,在 5 h 内 PM₁₀ 质量浓度增长约 5 倍,且在 21 日凌晨 2 时达到峰值 670.17 μg·m⁻³.20—23 日 4 d 内 PM₁₀ 质量浓度日均值分别为 350.32、498.31、442.02 和 439.04 μg·m⁻³,超过国家二级标准 150 μg·m⁻³ 日均值的 1.3—2.3 倍.24 日凌晨有降雪,且风速增大,混合层高度上升,污染清除.污染期

间 PM_{2.5} 变化趋势与 PM₁₀ 一致,但其占 PM₁₀ 比例持续在 60% 以上,对照期此比例基本低于 45%,表明此次北京冬季污染过程主要物质组成为细粒子. 参照国家《环境空气质量标准》规定,将 18—19 日定义为轻度污染期(API 指数 100—150,PM₁₀ 浓度范围 98.79—521.39 μg·m⁻³),20—23 日定义为重度污染期(API 指数大于 200,PM₁₀ 浓度范围 118.46—670.17 μg·m⁻³),2 月 25 日—3 月 3 日空气质量为优良,定义为对照期(API 指数小于 60,PM₁₀ 浓度范围 18.56—253.67 μg·m⁻³). 图 2 为污染期相应气象因子逐时变化,在重污染 4 d 内突出表现为低温、低风速和低混合层高度:平均温度 4.2 ℃,平均风速 1 m·s⁻¹,平均混合层高度 200 m 和平均相对湿度(RH: relative humidity)50%. 低风速使得污染物在水平方向传输受阻,低混合层高度又使得污染物在垂直方向难以扩散. 因此,冬季较强污染排放遇到长时间静稳天气过程,造成污染物持续积累是此次重污染形成主要原因. 此种强污染典型特征可概括为“三低一强”,即低温、低风速、低混合层高度和强污染排放. 低温造成取暖燃煤强污染排放是此类污染事件的内因,而低风速和低混合层高度则是重污染形成极其重要的外因.

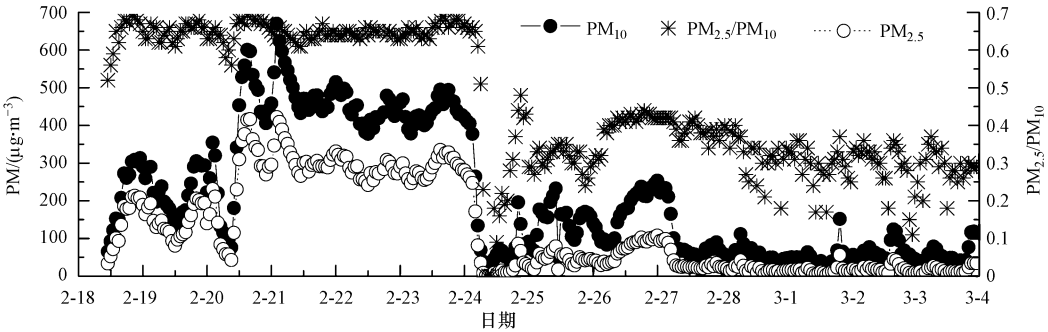


图 1 颗粒物质量浓度时间序列
Fig.1 Time series of PM and PM_{2.5}/PM₁₀

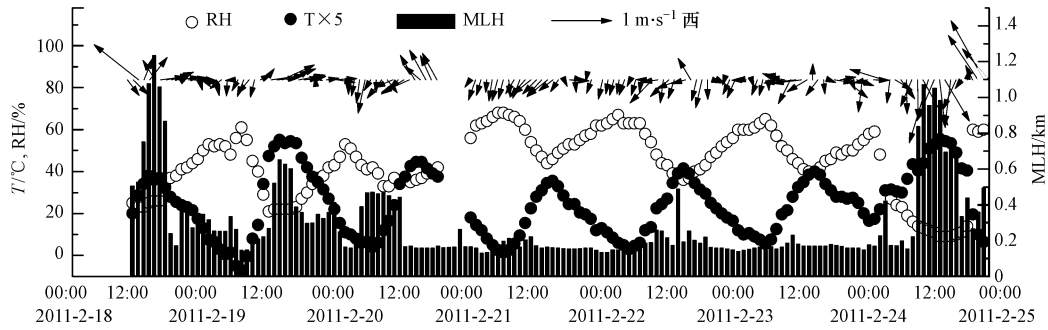


图 2 北京 2011 年 2 月 18—24 日气象因子时间序列
Fig.2 Time series of meteorological factors from 18 to 24, February 2011 in Beijing

2.2 水溶性无机离子变化

图 3 所示总水溶性无机离子(WSI: water-soluble ions)浓度与 PM_{2.5} 变化趋势. 20—23 日 4 d 重污染期间总水溶性无机离子平均质量浓度为 151.31 μg·m⁻³. 图 3(b) 可看出重污染期间总水溶性无机离子占 PM_{2.5} 的 54%, 且相关性很好($R^2=0.60$). 说明在此次重污染期间水溶性无机离子污染严重. 图 3(a) 中 18—19 日轻度污染 2 d 内此比例为 47%, 图 3(c) 对照期此比例为 51%, 均高于 2005 年北京地区 30% 的平均值^[11]. 这可能是由于近年来气态污染物排放增加导致水溶性无机离子质量浓度以及在 PM_{2.5} 中所占比例均有所上升. 轻污染期总水溶性无机离子较对照期浓度偏低,可能是在轻污染期有机物元素碳的污染也较为严重所致. 值得注意的是对照期总水溶性无机离子占 PM_{2.5} 的比例并没有下降很多,这可能是由于污染性水溶性无机盐和有机物元素碳的源一致^[20],在对照期绝对质量都下降,但是从表 2 中可看出对照期 Ca²⁺ 浓度显著升高,在污染性水溶性无机盐显著下降的对照期,总水溶性无机离子浓度下降缓于有机物元素碳,导致总水溶性无机离子所占 PM_{2.5} 比例较高.

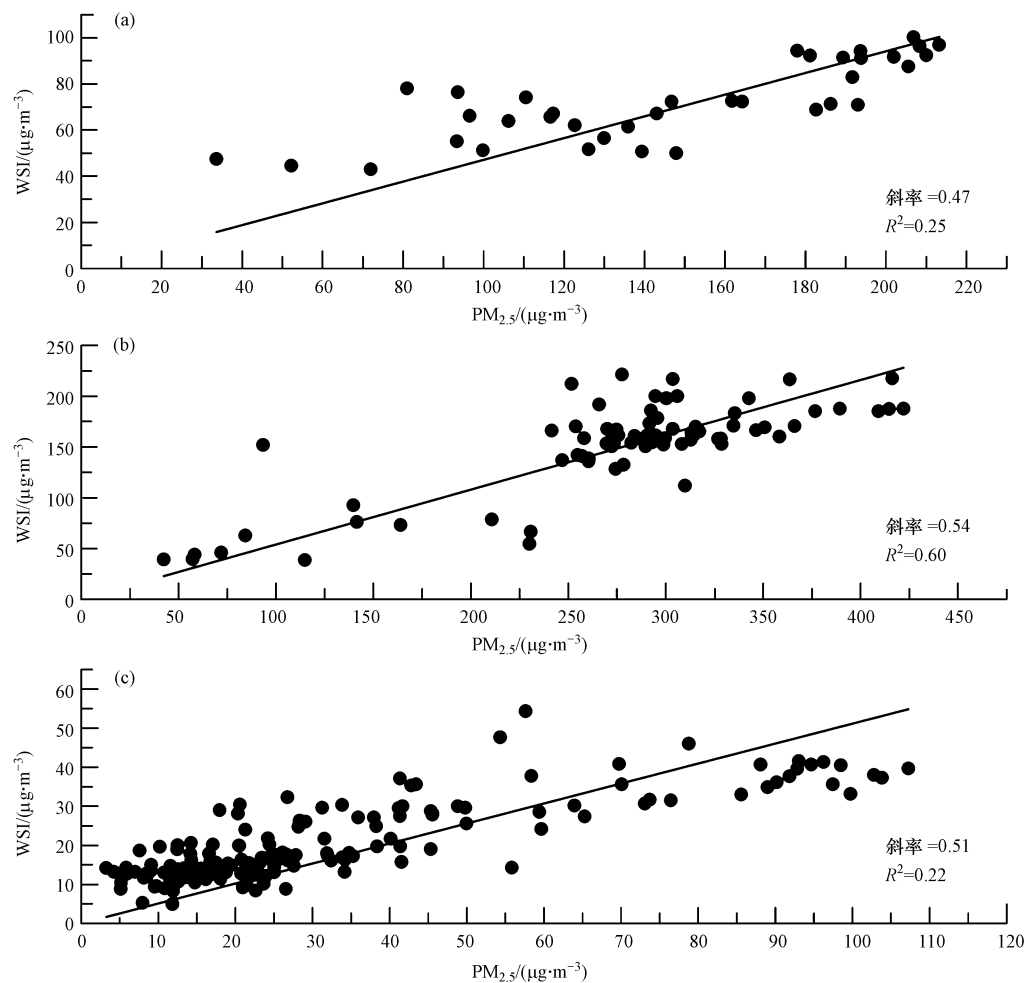


图3 轻污染期(a)重污染期(b)对照期(c)总水溶性无机离子质量浓度与PM_{2.5}散点图

Fig.3 Scatter plot of WSI vs. PM_{2.5} in light pollution episode(a) , heavy pollution episode(b) and clean period(c)

表2 水溶性无机离子平均质量浓度(μg·m⁻³)

Table 2 The average mass concentrations of WSI(μg·m⁻³)

离子	轻污染期	重污染期	对照期
Cl ⁻	4.91 ± 1.22	9.40 ± 3.44	1.01 ± 0.77
NO ₂ ⁻	0.45 ± 0.27	0.91 ± 0.51	0.40 ± 0.41
NO ₃ ⁻	14.54 ± 6.01	32.92 ± 10.98	1.90 ± 1.83
SO ₄ ²⁻	34.80 ± 6.77	73.62 ± 22.29	8.30 ± 5.19
NH ₄ ⁺	12.73 ± 5.06	30.47 ± 10.08	3.47 ± 3.28
Na ⁺	0.43 ± 0.13	0.41 ± 0.13	0.32 ± 0.08
K ⁺	1.32 ± 0.68	1.36 ± 0.47	0.17 ± 0.08
Mg ²⁺	1.24 ± 0.43	0.48 ± 0.19	0.57 ± 0.20
Ca ²⁺	2.56 ± 0.75	1.77 ± 0.53	4.94 ± 1.39
WSI	72.22 ± 16.92	151.31 ± 44.91	21.02 ± 10.35

2.2.1 NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 的变化

图4为NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺质量浓度变化趋势.4 d重污染中这3种二次离子占总水溶性无机离子质量浓度91%,18—19日2 d轻度污染此比例为86%,对照期这3种离子所占比例为60%,显示出污染越严重这3种离子所占比例越高的特性.由于二次离子在静稳天气条件下更容易累积,其光学性质直接影响大气能见度^[6],导致污染严重时能见度显著下降.此次冬季重污染3种二次离子占总水溶性无机离子的比例高于秋季重污染^[14],说明冬季二次离子污染严重程度超过秋季.冬季采暖气态污染物排放为

二次离子的形成提供了丰富的前体物,单位体积内颗粒物浓度数量的剧增为非均相化学反应提供了足够大的反应界面,煤燃烧产生的重金属粒子又是很好的化学催化剂,尤其值得注意的是 50% 的相对湿度,既增加了大气对气态污染前体物(特别是亲水性气体 SO₂、NO₂和 NH₃)的吸收,又不至于由于湿度过大造成湿沉降.上述有利条件的综合作用造成了细粒子爆发式增长.本次重污染 4 d 中仅 NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺ 质量浓度平均总和就达到 136.66 μg·m⁻³,接近 PM₁₀ 国家二级标准,二次离子污染非常严重.

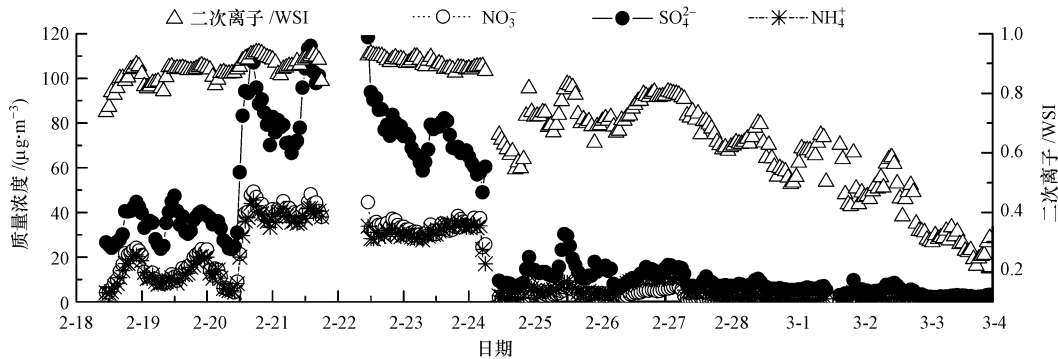


图 4 NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 质量浓度时间序列

Fig.4 Time series of NO₃⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺

通常可以用硫酸根氧化率(SOR)和硝酸根氧化率(NOR)来指示二次转化的程度^[11-12]. 其中 $SOR = n\text{-SO}_4^{2-} / (n\text{-SO}_4^{2-} + n\text{-SO}_2)$, $NOR = n\text{-NO}_3^- / (n\text{-NO}_3^- + n\text{-NO}_2)$, $n\text{-SO}_4^{2-}$ 、 $n\text{-SO}_2$ 、 $n\text{-NO}_3^-$ 和 $n\text{-NO}_2$ 分别表示硫酸根、二氧化硫、硝酸根和二氧化氮的物质的量. 表 3 列出轻污染期、重污染期以及对照期 SOR 和 NOR 的平均值. 从表 3 中可以看出,首先,污染越严重,SOR 和 NOR 表观越高. 静稳天气条件伴随较高相对湿度,一方面有利于二次离子形成,另一方面有利于二次离子停留积累,进而导致此次污染过程二次离子污染非常严重. 污染期颗粒物浓度高,二次转化程度高,说明此次污染过程硫酸盐和硝酸盐主要是通过非均相反应生成^[21]. 其次,相比较以往研究北京冬季平均值(SOR = 0.07),此次对照期 SOR 高出很多^[11],一方面是由于近年来北京臭氧浓度和相对湿度均有上升^[22],使得硫酸盐的均相和非均相转化都有进一步的加剧;另一方面由于京津冀区域脱硫措施的施行使得 SO₂ 排放量降低,同时脱硫后排放的烟尘中硫酸盐浓度升高. 综合上述原因可知,硫酸盐的二次转化和一次排放量都有增加,同时 SO₂ 的量得到了相当程度的控制,从而导致 SOR 表观增大.

表 3 SOR 和 NOR 平均值

Table 3 Average value of SOR and NOR

	轻污染期	重污染期	对照期
SOR	0.26	0.31	0.19
NOR	0.09	0.15	0.02

2.2.2 Na⁺、K⁺和 Cl⁻以及 Mg²⁺和 Ca²⁺的变化

如表 2 所示,此次重污染 4 d 中 Cl⁻和 K⁺的质量浓度平均值分别为 9.40 μg·m⁻³和 1.36 μg·m⁻³,是对照期平均质量浓度的 9 倍和 8 倍. Na⁺平均浓度无明显差别. 统计分析表明,Cl⁻和 K⁺的变化趋势在本次污染期内均与 PM_{2.5}的变化趋势相似,且二者显著相关($r = 0.585, P < 0.01$),但与 Na⁺无相关性,说明 Cl⁻和 K⁺具有同源性且不是来自海盐. 有研究表明,冬季采暖期 Cl⁻在大气细粒子中质量浓度明显高于其它季节,并认为化石燃料燃烧排放的细粒子含有较高浓度的 Cl⁻^[23]. K⁺通常被作为生物质燃烧的特征离子进行研究^[24],但是也有研究发现在秸秆燃烧期和冬季采暖期排放的颗粒物中 SO₄²⁻/K⁺的比值很接近^[25],同时有研究指出化石燃料燃烧释放 K⁺的量主要取决于此燃料中 Cl⁻的含量^[26]. 此次北京重污染过程中 Cl⁻和 K⁺有相似的变化趋势,但是化石燃料中是否是以 KCl 形式存在仍需要进一步实验确定.

从图 5 中可以看出 Mg²⁺和 Ca²⁺在此次污染过程浓度变化趋势与二次离子组成成分 NO₃⁻、SO₄²⁻和

NH_4^+ 相反,即污染期间浓度低,对照期浓度高.一般认为细粒子中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 主要来自于土壤扬尘,局地扬尘会造成大气中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度升高^[11,27].轻污染期二者变化有差别可能是由于2月17日正月十五燃放烟花爆竹影响^[28].重污染期间天气条件稳定,风速和混合层高度都很低,导致 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 在重污染期浓度降低.在2月24日以后污染清除,风速加大, Ca^{2+} 浓度明显上升.此次重污染形成的物质条件是冬季采暖燃煤污染物的排放和积累,其中光化学反应不可小觑,但更重要的是低风速和低混合层高度这两个外因, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度在重污染期间不升反降是一个有力的佐证.

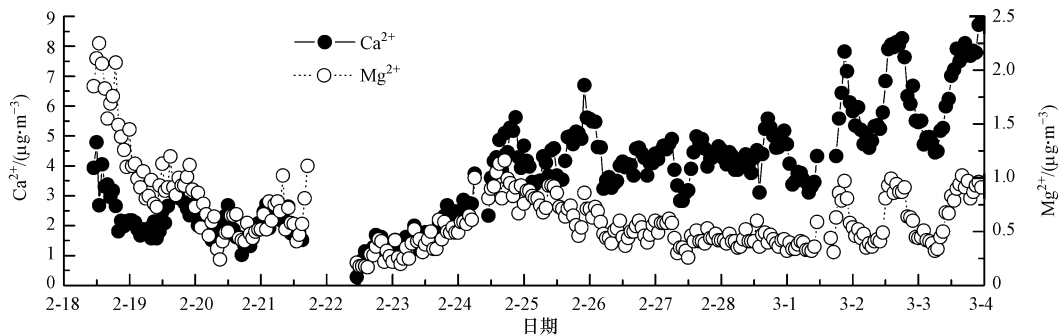


图5 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 质量浓度时间序列图
Fig. 5 Time series of Mg^{2+} and Ca^{2+}

2.2.3 细粒子酸性及水溶性无机盐存在形式

水溶性无机离子的电荷平衡常常用来评估大气细粒子(气溶胶)的酸碱平衡^[11,25],将离子的质量浓度换算成电荷当量,即摩尔浓度与离子所带电荷乘积, C 代表阳离子电荷当量, A 代表阴离子电荷当量:

$$C = \text{Na}^+ / 23 + \text{NH}_4^+ / 18 + \text{K}^+ / 39 + \text{Mg}^{2+} / 12 + \text{Ca}^{2+} / 20 \tag{1}$$

$$A = \text{Cl}^- / 35.5 + \text{NO}_2^- / 46 + \text{NO}_3^- / 62 + \text{SO}_4^{2-} / 48 \tag{2}$$

图6所示污染期间 C/A 的变化范围.从图6可看出,在重污染4 d中 C/A 均小于1,最低降到0.56,平均 C/A 为0.8.细粒子呈酸性.重污染期水溶性无机离子中阳离子亏损,亏损的阳离子很可能为缺失的 H^+ ,这一部分 H^+ 的存在表明大气水溶性无机盐中有自由酸的存在,导致气溶胶粒子有呈酸性的倾向;同时大气中致酸的水溶性无机盐阴离子主要集中在细粒子粒径段,细粒子在大气中滞留时间长,沉降速度小^[29],本次重污染过程稳定的天气状况有利于致酸离子的累积.重污染清除后 C/A 迅速上升达到峰值2.47,主要是因为 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度升高,二次离子浓度明显降低所致.一般情况下 NH_4^+ 在中和气溶胶酸性方面有重要作用^[30],但本实验统计分析显示 Ca^{2+} 与 C/A 相关性显著($R=0.90, P<0.01$),说明 Ca^{2+} 在本次重污染后期中中和大气细粒子酸性方面起到非常重要的作用.风速增大导致二次污染物被清除,同时富含碱性物质的粗粒子增加,不但使得静稳天气造成的重霾污染结束,还直接导致大气细粒子酸碱性的转化.所以在这类以二次离子污染为主的重污染中大气细粒子的酸碱性也能从一个方面表征颗粒物污染的严重程度.

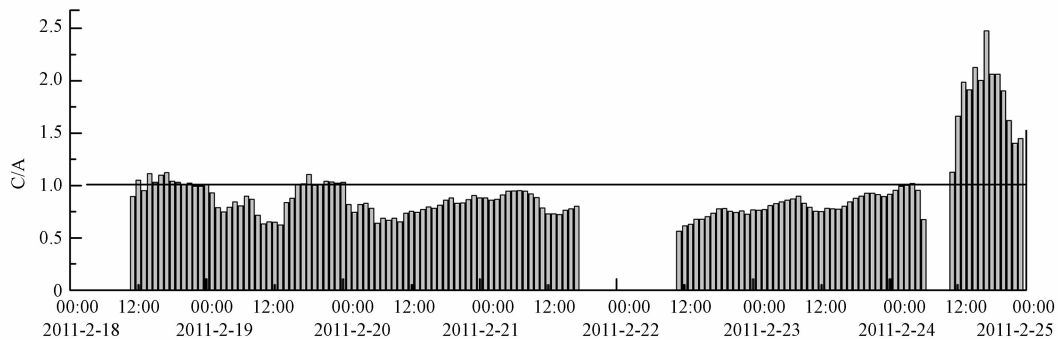


图6 北京2011年2月18—24日 C/A 时间序列
Fig. 6 Time series of C/A from 18 to 24, February 2011 in Beijing

以往研究通过 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的值来将气溶胶类型分为铵富足($2 \geq [\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 1.5$)和铵贫乏($[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] \leq 1.5$)^[30],此次重污染4 d中 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] < 1.5$,细粒子总体处于铵贫乏状态,在此状态下 NH_4^+ 优先与相对更稳定的 SO_4^{2-} 结合,形成 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,虽然在本实验中 NH_4^+ 和 NO_3^- 相关系数很高($r=0.99, P<0.01$),同时 NO_3^- 浓度也较高,但是 NH_4NO_3 在偏酸性环境中容易气化和分解,浓度较高的 NO_3^- 有可能与其它阳离子结合成盐.因此推断细粒子无机盐的主要存在形式为 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及部分硝酸盐.

3 结论

(1)此次北京冬季重污染过程颗粒物污染严重,其中细粒子的污染更为严重.是一次典型的以细粒子污染为主的污染事件.其内因及物质条件为低温取暖燃煤排放细粒子以及气态污染物,在长时间低风速和低混合层高度两个重要的外因作用下,气态污染前体物不断进行光化学反应转化成二次污染物,细粒子不断累积,最终导致强霾污染的形成和保持.

(2)此次重度污染中硫酸盐、硝酸盐和铵盐的绝对浓度和相对比例增长非常显著,二次离子的浓度直接影响污染程度. SOR 和 NOR 表征硫酸盐和硝酸盐在污染期主要由非均相反应生成. Cl^- 和 K^+ 变化趋势相似,说明冬季二者有同源性. Ca^{2+} 在对照期对水溶性无机盐占 $\text{PM}_{2.5}$ 的比例起一定作用,同时在污染清除时对平衡气溶胶酸碱性起重要作用.

(3)在此次以二次离子污染为主要特征的污染事件中细粒子显示出明显酸性,无机盐主要以 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 以及部分硝酸盐形式存在.二次离子严重污染表征人为源的严重影响.

致谢:感谢中国科学院大气物理研究所刘子锐博士、胡波副研究员和刘全硕士提供相关数据支持,感谢潘月鹏博士在论文撰写方面提供的帮助.

参 考 文 献

- [1] Winchester J W, Lu W, Ren L, et al. Fine and coarse aerosol composition from a rural area in north China[J]. *Atmospheric Environment*, 1981, 15: 933-937
- [2] 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]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(17): 2771-2783
- [3] Xiao H, Lin C. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 38: 6297-6306
- [4] Seaton A, MacNee W, Donaldson D, et al. Particulate air pollution and acute health effects[J]. *Lancet*, 1995, 345: 176-178
- [5] Schwartz J, Dockery D W, Neas L M. Is daily mortality associated specially with fine particles? [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 1996, 46: 927-939
- [6] Conner W D, Bennet R L, Weathers W S, et al. Particulate characteristics and visual effects of the atmosphere at Research Triangle Park [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 1991, 41: 154-160
- [7] He K, Yang F, Ma Y, et al. The characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 4959-4970
- [8] Ye B, Ji X, Yang X, et al. Concentration and chemical composition of $\text{PM}_{2.5}$ in Shanghai for a 1-year period[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 36: 499-510
- [9] Lin J J. Characterization of the major chemical species in $\text{PM}_{2.5}$ in the Kaohsiung City, Taiwan[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 1911-1920
- [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): 16-21
- [11] Wang Y, Zhuang G, Tang A, et al. The ion chemistry and the source of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol in Beijing[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 3771-3784
- [12] Wang Y, Zhuang G, Sun Y, et al. Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 7020-7029
- [13] 张凯,王跃思,温天雪,等.北京大气重污染过程 PM_{10} 中水溶性盐的研究[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(4): 385-389
- [14] 刘辉,贺克斌,马永亮,等.2008年奥运前后北京城、郊 $\text{PM}_{2.5}$ 及其水溶性离子变化特征[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(1): 177-185
- [15] 胡波,王跃思,何新星,等.北京2004年一次强沙尘暴过程的辐射特征研究[J]. *气象与环境研究*, 2005, 10(2): 265-273
- [16] 刘子锐,孙扬,李亮,等.2008奥运与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

- [17] Zhang K, Wang Y, Wen T, et al. Properties of nitrate, sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosol (PM_{10}) in Beijing[J]. *Atmospheric Research*, 2007, 84: 67-77
- [18] 温天雪, 张士昱, 王跃思, 等. 大气颗粒物中可溶性离子在线分析方法的建立与应用[J]. *环境化学*, 2005, 24(1): 104-105
- [19] 唐贵谦, 李昕, 王效科, 等. 天气型对北京地区近地面臭氧的影响[J]. *环境科学*, 2010, 31(3): 573-578
- [20] 宋宇, 唐效炎, 方晨, 等. 北京市大气细粒子的来源分析[J]. *环境科学*, 2002, 23(6): 11-16
- [21] 马金珠, 刘永春, 马庆鑫, 等. 大气非均相反应及其环境效应[J]. *环境化学*, 2011, 30(1): 97-119
- [22] Tang G, Li X, Wang Y, et al. Surface ozone trend details and interpretation in Beijing, 2001—2006 [J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 8813-8823
- [23] 张凯, 王跃思, 温天雪, 等. 北京大气 PM_{10} 中水溶性氯盐的观测研究[J]. *环境科学*, 2006, 5, 25(3): 825-830
- [24] Liu X D, Esoen P V, Adams F, et al. Biomass burning in southern Africa; individual particle characterization of atmospheric aerosols and savanna fire samples[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2000, 36: 135-155
- [25] Shen Z, Cao J, Arimoto R, et al. Ionic composition of TSP and $\text{PM}_{2.5}$ during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43: 2911-2918
- [26] Mular M, Wolf K J, Smeda A, et al. Release of K, Cl and S species during co-combustion of coal and straw[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20: 1444-1449
- [27] Osada K, Kido M, Nishita C, et al. Changes in ionic constituents of free tropospheric aerosol particles obtained at Mt Norikura (2700m), central Japan, during the Shurin period in 2000[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(5): 5469-5477
- [28] 李利平, 张宁, 王振, 等. 春节燃放爆竹对大气气溶胶水溶性无机离子的影响[J]. *城市环境与城市生态*, 2008, 21(5): 37-41
- [29] 任丽新, 游荣高, 吕位秀, 等. 城市大气气溶胶的物理化学特性及其对人体健康的影响[J]. *气候与环境研究*, 1999, 4(1): 67-73
- [30] Pathak R K, Louie K K P, Chan C K. Characteristics of aerosol acidity in Hong Kong[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 2965-2974

The variation of water-soluble inorganic ions during a heavy pollution episode in winter, Beijing

JIN Xin¹ CHENG Mengtian^{1,2} WEN Tianxue¹ TANG Guiqian¹
WANG Hui² WANG Yuesi^{1*}

(1. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, China;

2. College of Forestry, Gansu Agricultural University, Lanzhou, 730060, China)

ABSTRACT

To investigate the chemical characteristics of heavy atmospheric pollution of particulate matter in Beijing, the concentrations of water-soluble inorganic ions were observed using the rapid collection of atmospheric particles and the chemical component online analysis system (RCFP-IC) from 18 to 24 February, 2011 during a heavy pollution episode. Combined with the mass concentration of particulate matter, gaseous pollutant concentrations and meteorological data, we analyzed the characteristics of water-soluble inorganic ions in detail for this episode. The results showed that particulate pollution was serious during 4 days of this winter heavy pollution in Beijing. The total concentration of water-soluble inorganic ions was $151.31 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and the relative proportions of $\text{PM}_{2.5}$ was 54%, of which more than 90% was from NO_3^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ . NOR and SOR showed that NO_3^- and SO_4^{2-} were generated through the heterogeneous reaction. Water-soluble inorganic salts mainly existed in the form of NH_4HSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. The concentrations of K^+ and Cl^- increased significantly, while Mg^{2+} and Ca^{2+} showed an opposite trend during the heavy pollution episode. The average of C/A was 0.8. Fine particles showed acidity.

Keywords: heavy pollution, water-soluble inorganic ion, C/A, SOR, NOR.