

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.02.2016061703

郭安可, 郭照冰, 张海潇, 等. 南京北郊冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子以及碳质组分特征分析[J]. 环境化学, 2017, 36(2): 248-256.

GUO Anke, GUO Zhaobing, ZHANG Haixiao, et al. Analysis of water soluble ions and carbon component in PM_{2.5} in the northern suburb of Nanjing in winter[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2): 248-256.

南京北郊冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子以及碳质组分特征分析*

郭安可^{1,2,3} 郭照冰^{1,2,3**} 张海潇^{1,2,3} 冯星伟^{1,2,3} 朱彬⁴ 袁勋^{1,2,3}

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京, 210044; 2. 大气环境与装备技术协同创新中心, 南京, 210044;
3. 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室, 南京, 210044; 4. 南京信息工程大学大气物理学院, 南京, 210044)

摘要 2015 年 12 月 21 日—2016 年 2 月 29 日在南京北郊进行了大气细颗粒物 PM_{2.5} 的观测, 并分析其中主要水溶性离子(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)浓度以及碳质组分(OC、EC)含量. 结果表明, 观测期间南京北郊冬季大气细颗粒物(PM_{2.5})污染较为严重, 二次离子(NO₃⁻+SO₄²⁻+NH₄⁺)为主要污染成分, 占 PM_{2.5} 浓度的 47%. 对 36 个观测日进行 SO₄²⁻-NO₃⁻-NH₄⁺ 三相聚类, 发现 3 种离子在整个体系中的配比存在差异. 排放源类型所造成的前体物的不同以及 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 的结合方式是造成这种差异的主要原因. OC 与 EC 的变化趋势相似, OC 含量较高, 而且浓度波动幅度较大. OC/EC 的值为 2.63±0.90, 说明普遍存在二次反应产生的 SOC. K⁺/PM_{2.5} 比值法表明, 除燃煤与机动车尾气排放以外, 生物质燃烧亦是 PM_{2.5} 污染的排放源.

关键词 三相聚类, 水溶性离子, 碳质组分.

Analysis of water soluble ions and carbon component in PM_{2.5} in the northern suburb of Nanjing in winter

GUO Anke^{1, 2, 3} GUO Zhaobing^{1, 2, 3**} ZHANG Haixiao^{1, 2, 3} FENG Xingwei^{1, 2, 3}
ZHU Bin⁴ YUAN Xun^{1, 2, 3}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 210044, China;
2. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing, 210044, China;
3. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing, 210044, China;
4. Institute of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 210044, China)

Abstract: PM_{2.5} samples were collected during December 21, 2015 and February 29, 2016 in the northern suburb of Nanjing. The concentrations of main water soluble ions and the content of carbon component were measured. The results shows that PM_{2.5} pollution during the study period was quite high. Secondary ions were the main components, accounting for 47% of the total PM_{2.5} concentration. Three phase clustering of SO₄²⁻-NO₃⁻-NH₄⁺ during the 36 observation days showed that the ratio of these three ions in the whole PM_{2.5} was different. Type of emission source and the mode combination were the main reasons of this difference. OC and EC had a similar change pattern. OC content was higher and the concentration fluctuated remarkably. OC/EC value was 2.63±0.90, which suggested common existence of SOC from secondary reactions. K⁺/PM_{2.5} values indicated that biomass burning

2016 年 6 月 17 日收稿 (Received: June 17, 2016).

* 国家自然科学基金 (41373023, 91544229-02) 与江苏省大学生实践创新训练计划项目 (201510300048, 201610300038) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41373023, 91544229-02) and Jiangsu Student Innovation Training Program (201510300048, 201610300038).

* ** 通讯联系人, Tel: 025-58731531, E-mail: guocumt@nuist.edu.cn

Corresponding author, Tel: 025-58731531, E-mail: guocumt@nuist.edu.cn

was also a source of PM_{2.5} pollution in addition to coal combustion and vehicle exhaust.

Keywords: three phase clustering, water-soluble ions, carbon component.

随着经济飞速发展和城市化进程加快,我国大气状况也在发生着显著变化:传统的大气污染物SO₂和总悬浮颗粒物(TSP)得到相应控制,NO_x由于城市汽车保有量增加,浓度有上升趋势.而大气颗粒物PM_{2.5}已成为部分城市的首要污染物.水溶性离子成分是PM_{2.5}的重要组成部分之一.主要包括硫酸盐、硝酸盐、铵盐以及碱性离子.其在改变全球辐射平衡和分布,以及作为云凝结核影响云雾形成,降低大气能见度等方面均有重要作用^[1-2].碳质是PM_{2.5}的重要组分,一般占颗粒物浓度的10%—20%,是大气复合污染的标志之一^[3].主要包括有机碳(OC)和元素碳(EC),其中OC既包括由污染源直接排放的一次有机碳(POC),也包括有机气体在大气中发生光化学氧化生成的二次有机碳(SOC),EC则来自于化石燃料或生物质的不完全燃烧,其较强的吸收特性也会影响大气能见度^[4].

近年来南京地区PM_{2.5}污染现象愈发严重,已引起社会各界的普遍重视,对PM_{2.5}的浓度变化、化学组分以及来源解析的研究成为热点.对水溶性离子以及碳质组分的研究相对独立,对二者之间的联系分析较少.本研究对2015年12月21日—2016年2月29日南京北郊大气颗粒物(PM_{2.5})浓度及8种水溶性离子、碳质组分的浓度变化特征进行了研究.采用三相聚类方法对水溶性离子组分以及SO₄²⁻-NO₃⁻-NH₄⁺体系进行分析,结合NO₃⁻/SO₄²⁻比值法研究冬季污染天气下二次离子的污染特征,并对其结合方式进行探讨.同时通过OC/EC比值法评价SOC中二次来源的部分,并对SOC进行估算.分析碳质组分与NO₃⁻、SO₄²⁻的关系,并通过K⁺/PM_{2.5}、EC/PM_{2.5}、OC/PM_{2.5}比值法研究碳质组分的变化特征.以为南京地区在冬季污染加重的情况下的大气污染防治措施提供科学的观测结果依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 PM_{2.5}样品采集

南京信息工程大学位于南京市北郊6 km处,距扬子工业区约3 km;东侧约500 m为交通主干道宁六路,且采样点附近有少量农田.因此采样点同时受工业源、交通源和生活源的共同影响.冬季主导风为东北风,采样点正好位于江北化学工业园的下风向,园区内聚集了钢铁、石化、热电等以煤为燃料的大型化工企业.2015年12月21日—2016年2月29日,在南京信息工程大学图书馆楼顶,使用大流量采样器(TH-1000H,武汉天虹)进行PM_{2.5}样品采集.采样流量为1.05 m³·min⁻¹,使用石英滤膜(203 mm×254 mm, Munktell, 瑞典)收集样品,连续采集24 h.采样期间同步记录风向、风速、气温、相对湿度等气象数据,共获得PM_{2.5}样品36个.滤膜在采样前后于恒温恒湿天平室中使用十万分之一电子天平称量,并将其放入密封袋中保存,前后质量差为采集到的PM_{2.5}的质量.

1.2 水溶性离子组分的测定

取1/32的PM_{2.5}样品滤膜,剪成条状碎片放入聚四氟塑料瓶中,加入50 mL去离子水完全浸没滤膜,室温超声提取30 min,采用0.45 μm水系针筒式过滤器过滤.若不能立即分析,则将滤液放入冰箱4℃保存.对空白滤膜采用相同方法进行处理,并测定其中所含水溶性离子的含量,并从样品滤膜的分析结果中扣除.用ICS-3000和ICS-2000型离子色谱仪(Dinoex, 美国)测定样品中的水溶性离子组分,分别测定5种阳离子(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)和3种阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)的浓度.各离子的最低检测限均小于0.3 g·m⁻³.样品分析过程中进行了严格的质量控制.

1.3 碳质组分(OC、EC)的测定

使用Model 2001A热/光碳分析仪测定PM_{2.5}样品中的OC、EC.测定过程中采用程序升温,分两个阶段:第一个阶段在纯氦环境下进行,温度梯度为140℃、280℃、480℃、580℃,分别测出OC₁、OC₂、OC₃、OC₄;第二个阶段在含2%氧气的氦气环境下进行程序升温,分别测出EC₁、EC₂、EC₃.采用633 nm激光全程照射样品,准确界定出裂解碳(OPC),最终将OC定义为OC₁+OC₂+OC₃+OC₄+OPC,EC定义为EC₁+EC₂+EC₃-OPC.仪器最低检测限:总有机碳(TOC):0.82 μg·cm⁻²,总元素碳(TEC):0.20 μg·cm⁻²,总碳(TC):0.93 μg·cm⁻².

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 $PM_{2.5}$ 特征分析

观测期间 $PM_{2.5}$ 质量浓度变化趋势如图 1 所示,在 36 个观测日里, $PM_{2.5}$ 平均质量浓度为 $107.16 \pm 50.25 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 是我国环境空气质量(GB3095—2012)日平均二级标准($75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)的 1.43 倍,一级标准($35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)的 3.06 倍. 低于北京($115.80 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[5]、西安($142.60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[6]、成都($165.10 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[7], 但高于厦门($86.20 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[8]、中国香港($55.50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[9]、广州($76.80 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[10]. 可见南京北郊冬季大气细颗粒物($PM_{2.5}$)污染较为严重.

从图 1 可以看出,2015 年 12 月 21 日—2016 年 1 月 1 日的 $PM_{2.5}$ 质量浓度均值($144.67 \pm 54.12 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)相对于 2016 年 1 月 15 日—2 月 29 日的 $PM_{2.5}$ 质量浓度均值($88.40 \pm 36.61 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)较高,12 月 22 日浓度高达 $233.43 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,亦是整个观测期间浓度最高日,说明当日存在极为严重的 $PM_{2.5}$ 污染. 而且此期间 $PM_{2.5}$ 浓度波动幅度较大,12 月 22 日出现浓度峰值后,23 日即出现较大幅度的降低,降至 $125.35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 12 月 25 日前后 $PM_{2.5}$ 浓度分别出现小幅上升和小幅下降,27 日浓度再次出现大幅下降,降至 $40.03 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 12 月 28 日后 $PM_{2.5}$ 浓度开始缓步上升,于 30 日再次达到较高浓度 $165.54 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,此后出现小幅下降. 根据表 1,观测期间南京地区天气条件可知,在 12 月 23 日,南京地区受降水影响,降水的沉降稀释作用降低了当日的 $PM_{2.5}$ 浓度. 而在 12 月 27 日,南京地区风力为 4—5 级,由于风速($5.5\text{—}10.8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)较大,利于污染物的扩散,使得当日 $PM_{2.5}$ 浓度大幅降低.

而 1 月 15 日—1 月 29 日 $PM_{2.5}$ 浓度变化与 12 月 21 日—1 月 1 日相似,但浓度相对较低,说明此时段空气质量较好. 1 月 16 日浓度达到峰值,为 $147.93 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,21 日浓度降至 $40.52 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 此后出现一定幅度的上升,1 月 23 日开始出现下降,24 日再次出现低浓度 $35.60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 1 月 20 日—22 日南京地区均有降雪,而且此期间风力也较为强劲,可能是导致此段 $PM_{2.5}$ 浓度偏低的重要原因. 2 月 18 日—2 月 29 日浓度波动幅度相对较小,于 2 月 23 日、28 日分别出现两次高值($168.88 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $146.15 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

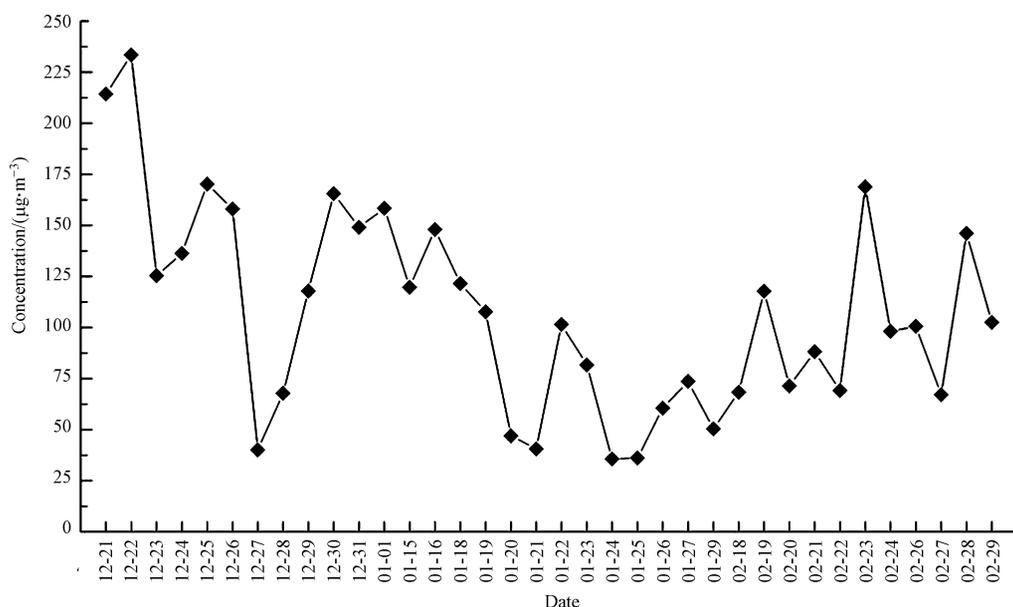


图 1 $PM_{2.5}$ 质量浓度日变化趋势

Fig.1 Daily variation of $PM_{2.5}$ mass concentration

观测期间南京地区温度及相对湿度状况如表 1 所示,根据表 1 可知,观测期间南京地区平均温度为 $6 \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$,由于地面低温,近地面大气层亦随之降温.空气越靠近地面,受到地面的影响越大,距地面越近,降温越多;距地面越远,降温越少.因此形成了自地面开始的逆温.而且冬季夜间持续较长,逆温层较厚,消失比较慢.地面逆温频率的增大导致污染物在近地面层不断积累,使得一次排放以及二次转化而来的

PM_{2.5}逐渐积累.根据表 1 可知,观测期间平均相对湿度为 69%±14%.12 月 21 日—1 月 1 日的平均相对湿度为 78%±8%,而 1 月 15 日—2 月 29 日的平均相对湿度为 65%±15%,前者明显高于后者.空气中较高的水汽含量,加快了凝结核(如吸湿性凝结核)形成的过程,可以加重颗粒物污染的程度.

表 1 观测期间南京地区天气条件

Table 1 The weather condition in Nanjing during observation

日期 Date	天气 Weather	风向 Wind direction	风力 Wind scale	温度 Temperature/°C	相对湿度 Relative humidity/%
12-21	多云—阴	东	3 级	9	88
12-22	阴	东—北	3 级	12	85
12-23	阴—小雨	东北	3—4 级	11	86
12-24	小雨—阴	东北—北	3 级	10	95
12-25	多云—晴	西—西南	3—4 级	9	73
12-26	多云	西南—西	3—4 级	13	73
12-27	阴—多云	东北	4—5 级	5	80
12-28	多云	东北—东	3 级	7	67
12-29	多云	东南	3 级	9	73
12-30	晴	西—西北	3—4 级	9	75
12-31	晴	东	3 级	9	74
01-01	多云	东南	3 级	12	72
01-15	晴	东南	3 级	3	75
01-16	多云—小雨	东	3 级	3	69
01-18	晴	北	4—5 级	1	80
01-19	晴—多云	东	3—4 级	-1	64
01-20	雨夹雪—大雪	东	3—4 级	0	61
01-21	小到中雪—小雪	东	3—4 级	0	88
01-22	小到中雪—小雪	东北	4—5 级	0	87
01-23	阴—多云	西北	5—6 级	-3	65
01-24	晴	西北	5—6 级	-7	42
01-25	晴	西南	3—4 级	-3	53
01-26	晴—多云	西南	3—4 级	0	58
01-27	多云—小雨	东南	3 级	3	62
01-29	小雨—阴	东北	4—5 级	4	91
02-18	多云	西南	3—4 级	8	55
02-19	阴—多云	西北	3—4 级	9	53
02-20	多云	西北	3—4 级	7	38
02-21	阴—小雨	东	3—4 级	6	59
02-22	小雨—阴	东	3—4 级	6	93
02-23	多云	东北	4—5 级	8	73
02-24	晴—多云	东北	3—4 级	5	62
02-26	多云	西南	3—4 级	10	61
02-27	多云	西南	3—4 级	12	51
02-28	多云	西北	4—5 级	12	57
02-29	晴	北	3—4 级	6	55

2.2 主要水溶性离子三相聚类分析

2.2.1 NH₄⁺+SO₄²⁻+NO₃⁻、Na⁺+Mg²⁺+Ca²⁺以及 Cl⁻、K⁺三相聚类分析

对 PM_{2.5}样品中 8 种水溶性离子(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)分析测定结果表明:NO₃⁻(20.86±10.00 μg·m⁻³)、SO₄²⁻(16.84±8.32 μg·m⁻³)、NH₄⁺(14.34±9.51 μg·m⁻³)是主要离子,3 种离子总和占 PM_{2.5}质量浓度的 47%;其次是 Cl⁻(4.18±2.02 μg·m⁻³)、K⁺(1.59±0.63 μg·m⁻³);Ca²⁺(0.75±

$0.26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 Na^+ ($0.61\pm 0.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 Mg^{2+} ($0.32\pm 0.20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 含量较少。

NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 等 3 种离子的直接排放相对较少,主要由二次反应生成^[11]。 NO_3^- 主要源于机动车尾气排放产生的 NO_x 的转化; SO_4^{2-} 主要源于燃煤排放以及 SO_2 的转化; NH_4^+ 主要源于燃料高温燃烧排放的废气经二次转化、机动车尾气排放、氮肥利用和有机质腐化产生。 Cl^- 的来源较为复杂,包括工业含氯物质的排放、生物质(秸秆)燃烧、大气中 HCl 物质的均相和非均相转化以及海盐粒子。 K^+ 主要存在于 $1 \mu\text{m}$ 以下的细粒子中,常作为生物质燃烧的指示离子^[12]。 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等 3 种离子大部分来自土壤、尘埃和海水飞沫等自然源。海盐粒子虽然也是 Cl^- 的来源,但观测期间 Cl^- 与 Na^+ 的相关性较弱 ($r=0.25$),而且南京市属于内陆城市,一般受海盐粒子影响小,故将 Cl^- 视为人类活动排放。36 个观测日的水溶性离子三相聚类结果如图 2 所示。聚集情况显示, I 所代表的 35 个观测日主要集中在二次离子 ($\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) 高值区, II 所代表的 1 个观测日趋向于二次离子低值区,在自然源离子 ($\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$) 这一区三者水平相近;在 K^+ 和 Cl^- 这一区,有一定差别; II 有向高值区变化的趋势,而 I 主要集中在低值区。而且观测期间,二次离子与 $\text{PM}_{2.5}$ 具有很强的相关性 ($r=0.96$),说明二次污染比较严重,可能是由于汽车尾气、燃煤等排放源排放过多一次污染物转化而来,再加上不利于扩散的气象条件,造成严重的二次污染。自然源离子与 $\text{PM}_{2.5}$ 的相关性较弱 ($r=0.12$),而 K^+ ($r=0.36$)、 Cl^- ($r=0.48$) 与 $\text{PM}_{2.5}$ 表现出了一定相关性,说明自然源对 $\text{PM}_{2.5}$ 的影响较小。

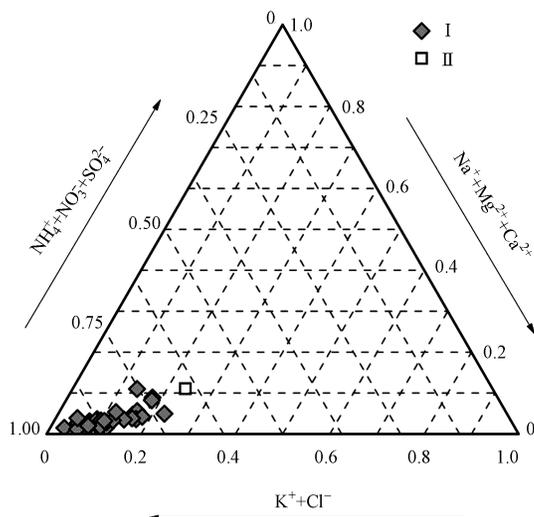
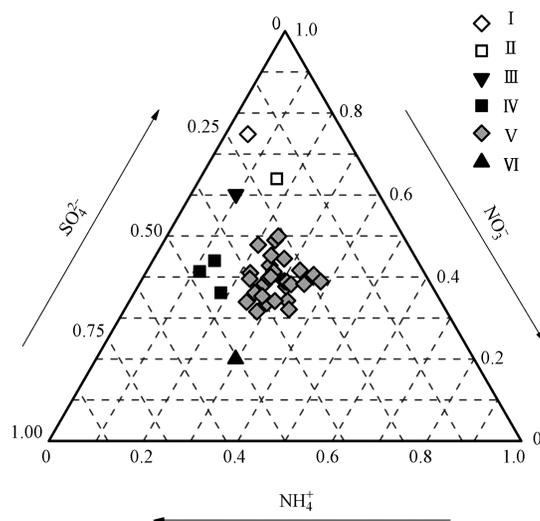


图 2 水溶性离子三相聚类

Fig.2 Three phase clustering of water-soluble ions

2.2.2 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 体系三相聚类分析

Seinfeld^[13] 等认为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 在颗粒物中与 H_2O 构成无机气溶胶体系,体系中 SO_4^{2-} 会与 NO_3^- 共同竞争 NH_4^+ 。基于此,本研究将 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 作为一个体系,分别计算 3 种离子在体系中所占比例,根据聚集情况,可将 36 个观测日划分为六类,如图 3 及表 2 所示。可以看出 I、II、III、IV、V、VI 中 3 种离子在体系中所占比例有较大差异: I 中 NO_3^- 所占比例最高,其次是 SO_4^{2-} 以及 NH_4^+ 。II 中 NO_3^- 占比最高, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 比例相近。III 中 NO_3^- 占比最高,其次是 SO_4^{2-} , NH_4^+ 最低。IV、V 中 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的比例接近, NH_4^+ 相对较低。VI 中 SO_4^{2-} 所占比例最高,其次是 NH_4^+ 、 NO_3^- 。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 在整个体系的配比差异,可能是由于排放源类型所造成的前体物差异以及 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的结合方式不同引起的。 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值法可以用来判别排放源类型,比值大于 1,说明移动源占主要地位,比值小于 1,说明固定源占主要地位。I、II、III、IV、V、VI 的 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值分别为 3.66、3.24、1.98、0.90、1.27、0.40。I、II、III、V 的 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值均大于 1,说明这期间移动源贡献更大一些。而 IV、VI 的 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值均小于 1,说明固定源的影响更大。此外,由于体系中 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的竞争关系, SO_4^{2-} 的减少会引起 NO_3^- 的增加,本研究符合此结论。

图3 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 体系三相聚类Fig.3 Three phase clustering of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ 表2 I—VI类中 SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+ 各离子百分含量(%)Table 2 The percentage of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ from I to VI (%)

	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+
I	20.46	74.84	4.71
II	19.77	63.94	16.29
III	30.31	60.16	9.52
IV	45.29	40.49	14.22
V	32.11	39.45	28.44
VI	50.45	20.00	29.55

NH_4^+ 可与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 结合形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 NH_4NO_3 , 这可能是造成 SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+ 体系 3 种离子比例差异的原因之一. 采样期间 NH_4^+ 与 NO_3^- 有很强的相关性 ($r=0.88$), 与 SO_4^{2-} 的相关性也较强 ($r=0.74$), 表明 NH_4^+ 与二者都有结合, 相对优先与 NO_3^- 结合. 为了进一步探讨三者的结合方式, 本研究采用如下经验公式进行验证^[14].

若以 NH_4HSO_4 、 NH_4NO_3 形式存在, $[\text{NH}_4^+]$ 可通过式(1)计算:

$$[\text{NH}_4^+] = 0.192[\text{SO}_4^{2-}] + 0.29[\text{NO}_3^-] \quad (1)$$

若以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 形式存在, $[\text{NH}_4^+]$ 可通过式(2)计算:

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

根据式(1)得到 $[\text{NH}_4^+]$ 的计算值与实测值的相关系数为 0.86, 根据式(2)得到 $[\text{NH}_4^+]$ 的计算值与实测值的相关系数为 0.85, 都有很强的相关性, 说明 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 NH_4NO_3 这 3 种结合方式都存在. NH_4HSO_4 、 NH_4NO_3 这种存在形式相对多一些. 有研究^[15]表明 NH_4^+ 可与 Cl^- 结合形成 NH_4Cl , 本研究中 NH_4^+ 与 Cl^- 的相关性相对较弱, 相关系数为 0.52. 可能是由于 Cl^- 含量相对于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 较低造成的.

2.3 碳质组分特征分析

2.3.1 OC、EC 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 特征分析

OC、EC 质量浓度的变化如图 4 所示, OC 平均浓度为 $9.74 \pm 4.44 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, EC 为 $4.13 \pm 2.19 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 二者为 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 14%, 可见 OC、EC 也是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要成分. OC、EC 变化趋势相似, OC 浓度最大值出现在 12 月 21 日, 为 $24.31 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在 27 日达到最低, 为 $2.94 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 浓度相对较高, 且有较大波动幅度. EC 浓度最大值亦在 21 日出现, 为 $10.37 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 27 日浓度最低, 为 $0.66 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 浓度相对较低,

波动幅度较小. OC 与 EC 的浓度差值为 $5.61 \pm 3.22 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 但是 12 月 21 日、30 日以及 2 月 18 日、19 日的 OC 质量浓度远高于 EC 质量浓度, 差值达到 $13.94 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $15.50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $10.56 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $11.23 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. OC 主要源于污染源排放的一次有机污染物和经过光化学反应生成的二次污染. 而 EC 常用来作为一次气溶胶污染的标识物. OC 和 EC 的相关性可以在一定程度上对含碳气溶胶中 OC、EC 来源进行解析. 本研究中 OC 与 EC 的相关系数为 0.73, 相关性较强, 说明 OC 和 EC 有较强的同源性, 而且 OC、EC 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的相关性系数分别为 0.72、0.76, 说明碳质排放源对 $\text{PM}_{2.5}$ 具有较大贡献.

研究表明^[16], OC/EC 可用于评价 OC 中二次来源中的部分, 当 OC/EC 比值超过 2.0 时, 认为存在二次反应生成的 SOC. 观测期间, OC/EC 的比值为 2.63 ± 0.90 , 而且 OC 与二次离子 ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) 有较高的相关性 ($r=0.60$), 说明普遍存在 SOC 污染. SOC 对 OC 的贡献可以根据公式描述:

$$\text{SOC} = \text{TOC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min}$$

式中, $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为所观测的 OC/EC 的最小值. 据此计算 SOC 平均浓度为 $5.44 \pm 3.20 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占 OC 浓度的 56%. 说明 SOC 是南京北郊大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 的重要组成部分.

根据图 4, OC、EC 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的变化趋势有一定相似性. 其中 EC 的浓度水平虽然低于 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 但是趋势十分相近, 而且 EC 和二者也具有较强的相关性 ($r=0.64$), 说明这三者同源性较强, 可能由于冬季大气层结比较稳定, 污染物相对集中, 采样点附近的燃煤源和交通源成为主要排放源. 而 OC 与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的相关系数为 0.55, 相关性相对较弱, 说明 OC 的来源相对比较复杂.

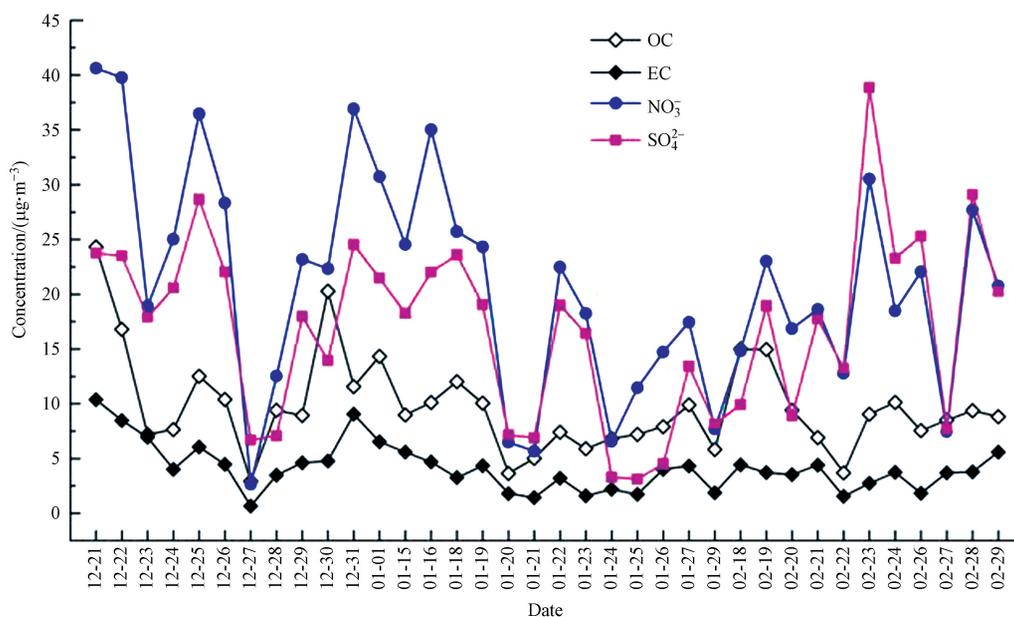


图 4 OC、EC、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 质量浓度日变化趋势

Fig.4 Daily variation of OC, EC, NO_3^- and SO_4^{2-} concentrations

2.3.2 OC、EC 与 K^+ 、 Cl^- 的关系分析

有研究^[17]表明 $\text{K}^+/\text{PM}_{2.5}$ 可以用来进一步揭示生物质燃烧对 $\text{PM}_{2.5}$ 的相对贡献. 分别计算 $\text{K}^+/\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{OC}/\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{EC}/\text{PM}_{2.5}$ 以及 $\text{Cl}^-/\text{PM}_{2.5}$ 如图 5 所示. 可以看出 $\text{K}^+/\text{PM}_{2.5}$ 与 $\text{OC}/\text{PM}_{2.5}$ 的变化趋势较为一致, 而 OC 与 K^+ 的相关性也较强 ($r=0.55$), 说明二者同源性较强, 而且 SOC 与 K^+ 亦有一定相关性 ($r=0.40$), 这可能是生物质燃烧 (如秸秆) 排放了较多的碳氢化合物以及 VOC_s , 最终转化生成 SOC 造成的. $\text{EC}/\text{PM}_{2.5}$ 与 $\text{Cl}^-/\text{PM}_{2.5}$ 不仅变化趋势十分相似, EC ($4.13 \pm 2.19 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 和 Cl^- ($4.18 \pm 2.02 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 浓度水平也很相近. 而且二者具有较强的相关性 ($r=0.60$), 说明 EC 与 Cl^- 有一定的同源性. K^+ 与 EC 的相关性也较强 ($r=0.52$), 说明 EC 与 K^+ 也有一定的同源性, 生物质燃烧也贡献了部分 EC. 但是 K^+ 与 Cl^- 的相关性较弱 ($r=0.28$), 说明观测期间 Cl^- 除生物质燃烧外, 还有其他排放源存在.

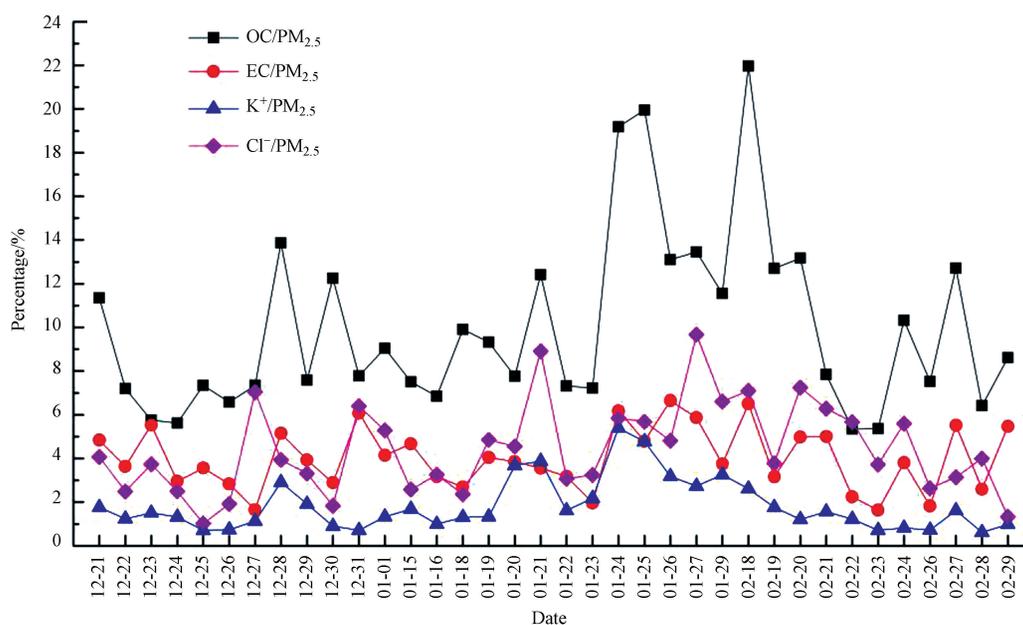


图5 K⁺/PM_{2.5}、OC/PM_{2.5}、EC/PM_{2.5}和Cl⁻/PM_{2.5}的变化

Fig.5 Daily variation of K⁺/OC, OC/PM_{2.5}, EC/PM_{2.5} and Cl⁻/PM_{2.5} ration

3 结论 (Conclusion)

(1) 36个观测日中,南京北郊冬季大气细颗粒物(PM_{2.5})污染较为严重.

(2) 对主要水溶性离子三相聚类结果表明,观测期间二次污染严重,可能是由于汽车尾气、燃煤等排放源排放过多一次污染物转化而来,再加上不利于扩散的气象条件,造成严重的二次污染.SO₄²⁻-NO₃⁻-NH₄⁺的三相聚类分析表明,3种离子在整个体系中的配比存在差异,排放源类型所造成的前体物的不同以及NH₄⁺与SO₄²⁻、NO₃⁻的结合方式是造成这种差异的主要原因.

(3) SOC是南京北郊大气PM_{2.5}中OC的重要组成部分. K⁺/PM_{2.5}比值法表明,OC与K⁺有较强同源性,SOC亦与K⁺来源相似,可能是生物质燃烧(如秸秆)排放了较多的碳氢化合物以及VOC_s,最终转化生成SOC造成的.除燃煤和机动车尾气排放外,生物质燃烧也贡献了部分EC和Cl⁻.

(4) 燃煤、机动车尾气排放、生物质燃烧是PM_{2.5}污染的主要排放源.自然源的影响相对较小.

参考文献 (References)

- [1] 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(in Chinese).
- [2] YIN L Q, NIU Z C, CHEN X Q. Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in the coastal urban agglomeration along the Western Taiwan Strait Region[J].China Environ Sci Pollut Res,2014,21:5141-5156.
- [3] 姜文娟,郭照冰,刘凤玲,等.南京地区大气PM_{1.1}中OC、EC特征及来源解析[J].环境科学,2015,36(3):774-779.
JIANG W J, GUO Z B, LIU F L, et al. Characteristics and sources apportionment of OC and EC in PM_{1.1} from Nanjing[J].Environmental Science, 2015, 36(3):774-779(in Chinese).
- [4] 姚青,赵普生,韩素芹,等.天津城区PM_{2.5}中碳组分污染特征分析[J].环境化学,2014,33(3):404-410.
YAO Q, ZHAO P S, HAN S Q, et al. Pollution character of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} in Tianjin City[J]. Environmental Chemistry, 2014,33(3):404-410(in Chinese).
- [5] HU G Y, ZHANG Y M, SUN J Y, et al. Variability, formation and acidity of water-soluble ions in PM_{2.5} in Beijing based on semi-continuous observations [J]. Atmospheric Research, 2014, 145-146:1-11.

- [6] WANG P, CAO J J, SHEN Z, et al. Spatial and seasonal variations of $PM_{2.5}$ mass and species during 2010 in Xi'an, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 508:477-487.
- [7] TAO J, ZHANG L, GUENTER E, et al. Chemical composition of $PM_{2.5}$ in an urban environment in Chengdu, China: Importance of springtime dust storms and biomass burning[J]. *Atmospheric Research*, 2013, 122:270-283.
- [8] ZHANG F W, XU L L, CHEN J S, et al. Chemical composition and extinction coefficients of $PM_{2.5}$ in peri-urban of Xiamen, China, during June 2009-May 2010[J]. *Atmospheric Research*, 2012, 106:150-158.
- [9] YAN C, LEE S C, GU Z L, et al. $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ chemical composition and source apportionment near a Hong Kong roadway[J]. *Particuology*, 2015, 18:96-104.
- [10] JUN T, ZHANG L M, KINFAI Ho, et al. Impact of $PM_{2.5}$ chemical compositions on aerosol light scattering in Guangzhou-the largest megacity in South China[J]. *Atmospheric Research*, 2014, 135-136:48-58.
- [11] 贺克斌, 杨复沫, 段凤魁, 等. 大气颗粒物与区域复合污染[M]. 北京: 科学出版社, 2011:142-151.
HE K B, YANG F M, DUAN F K, et al. Atmospheric particulate matter and regional compound pollution[M]. Beijing: Science Press, 2011:142-151(in Chinese).
- [12] 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.
XU H H, WANG Y S, WEN T X, et al. Size distribution and vertical distributions of water soluble ions of atmospheric aerosol in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(1):14-19(in Chinese).
- [13] SEINFELD J H, PANDIS S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change[M]. New York: John Wiley & Sons, 1996, 379-383.
- [14] KANG C, LEE H S, KANG B, et al. Chemical characteristics of acidic gas pollutants and $PM_{2.5}$ species during hazy episodes in Seoul, South Korea[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(28):4749-4760.
- [15] Li X R, WANG L L, JI D S, et al. Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions in the Jing-Jin-Ji urban agglomeration: Spatial/temporal variability, size distribution and sources[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 77, 250-259.
- [16] CHOW J C, Waston J G, LU Z Q, et al. Descriptive analysis of $PM_{2.5}$ and PM_{10} at regionally representative locations during SJVAQSAUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(12):2079-2112.
- [17] GUO Z B, SHI L, CHEN S L, et al. Sulfur isotopic fractionation and source appointment of $PM_{2.5}$ in Nanjing region around the second session of the Youth Olympic Games [J]. *Atmospheric Research*, 2016, 174-175:9-17.