

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018010803

沈浩, 迪丽努尔·塔力甫, 王新明, 等. 新疆独山子石化区域 PM_{2.5} 中水溶性无机离子的形成机制[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2443-2451.
SHEN Hao, DILINUER · Talip, WANG Xinming, et al. Formation mechanism of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Dushanzi Petrochemical District, Xinjiang[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2443-2451.

新疆独山子石化区域 PM_{2.5} 中水溶性无机离子的形成机制*

沈浩¹ 迪丽努尔·塔力甫^{1**} 王新明² 丁翔² 阿布力克木·阿不力孜¹
买里克扎提·买合木提¹ 亚力昆江·吐尔逊¹ 玉散·吐拉甫¹
刘伟³ 韩伊³

(1. 煤炭清洁转化与化工过程自治区重点实验室, 新疆大学, 乌鲁木齐, 830046;
2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640; 3. 独山子区环境科研监测站, 克拉玛依, 833699)

摘 要 2015 年 9 月至 2016 年 7 月在新疆独山子区采集大气 PM_{2.5} 样品, 对所含的水溶性无机离子和大气气态污染物的季节性变化进行了分析. 结果表明, PM_{2.5}、SO₂、NO₂ 和 O₃ 的年均浓度分别为 70.04、19.36、4.50、83.06 μg·m⁻³; PM_{2.5}、SO₂、NO₂ 的浓度均出现冬季最高, 夏季最低的趋势, 而 O₃ 浓度在春、夏季节偏高, 冬季偏低; 总水溶性无机离子的季节变化特征为冬季 (68.99 μg·m⁻³) > 秋季 (14.23 μg·m⁻³) > 春季 (10.31 μg·m⁻³) > 夏季 (5.06 μg·m⁻³), 其中 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 为水溶性无机离子的主要组成部分, 占到水溶性总离子质量浓度的 70% 以上. 对硫酸化率 (SOR) 和氮氧化率 (NOR) 的估算表明, 全年 SOR 的值均大于 0.1, 表明 SO₄²⁻ 主要来自大气二次转化. 夏季 NOR 值远低于其它季节. SO₄²⁻ 浓度和 SOR 在冬季出现较高值, 可能是由于冬季取暖导致 SO₂ 排放量增加, 同时较高的相对湿度又促进了 SO₂ 的非均相转化. 受相对湿度的影响, NO₃⁻ 在冬季主要以非均相反应的方式生成, 在春、夏、秋的季节主要以均相反应的方式生成; 当 PM_{2.5} 的质量浓度大于 75 μg·m⁻³ 时, NO₃⁻/SO₄²⁻、NOR/SOR 和 NOR 值均显著增加, 表明独山子区的硝酸盐污染较为严重.

关键词 PM_{2.5}, 独山子区, 水溶性无机离子, 气体污染物, 季节变化, 新疆.

Formation mechanism of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Dushanzi Petrochemical District, Xinjiang

SHEN Hao¹ DILINUER · Talip^{1**} WANG Xinming² DING Xiang² ABULIKEMU · Abulizi¹
MAILIKEZHATI · Maihemuti¹ YALIKUNJIANG · Tuexun¹ YUSAN Turap¹ LIU Wei³ HAN Yi³

(1. Key Laboratory of Coal Cleaning Conversion and Chemical Engineering Process, Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi, 830046, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 3. Dushanzi Environmental Scientific Research and Monitoring Station, Karamay, 833699, China)

Abstract: PM_{2.5} samples were collected in Dushanzi area from September 2015 to July 2016. The seasonal variation of water-soluble inorganic ions and gaseous pollutants (NO₂, SO₂ and O₃) were analyzed. The average concentrations of PM_{2.5}, NO₂, SO₂ and O₃ were 70.04, 19.36, 4.50 and 83.06 μg·m⁻³, respectively. The concentrations of PM_{2.5}, NO₂ and SO₂ were the highest in the

2018 年 1 月 8 日收稿 (Received: January 8, 2018).

* 国家自然科学基金 (41465007) 和有机地球化学国家重点实验室开放基金 (SKLOG-201624) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41465007) and the Open Fund of State Key Laboratory of Organic Geochemistry (SKLOG-201624).

** 通讯联系人, Tel: 0991-8582078, E-mail: dilnurt@xju.edu.cn

Corresponding author, Tel: 0991-8582078, E-mail: dilnurt@xju.edu.cn

winter and the lowest in the summer, while O_3 levels were the highest during spring-summer and the lowest in the winter. The total concentration of water-soluble inorganic ions decrease in the order: winter > autumn > spring > summer. Sulfate, nitrate and ammonium were the major components in $PM_{2.5}$ with the sum accounting for more than 70% of $PM_{2.5}$ mass concentration. The sulfur oxidation ratio (SOR) and nitrogen oxidation ratio (NOR) were calculated respectively. SOR was higher than 0.1 in the four seasons, suggesting that the observed sulfate was mainly from secondary formation. NOR was much lower in the summer than in the other seasons. High sulfate levels and SOR values in the winter were largely due to enhanced emission of SO_2 from coal burning for heating and enhanced heterogeneous reactions of SO_2 under high relative humidity conditions. Under the influence of relative humidity, nitrate was generated in the homogeneous and heterogeneous reactions in the winter and was generated in of homogeneous reactions in the spring, summer, and autumn. The ratios of nitrate to sulfate and NOR to SOR as well as NOR values were all significantly increased when $PM_{2.5}$ exceeded $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, indicating an important role of nitrate during the polluted period in Dushanzi area.

Keywords: $PM_{2.5}$, Dushanzi, water-soluble inorganic ions, gaseous pollutants, seasonal variation, Xinjiang.

大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 中的水溶性离子对大气能见度和气候变化起到重要的影响^[1-2]. 其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 占总水溶性离子的较大部分^[3], 这些离子一部分来自一次源的直接排放, 另一部分来自前驱物 SO_2 、 NO_2 、 NH_3 在大气中的均相和非均相反应生成^[4-6]. 刘志明^[7] 对兰州地区采暖期、非采暖期、沙尘期、非沙尘期 $PM_{2.5}$ 中的水溶性离子特征进行研究表明, 不同时期 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子的污染水平基本一致, 且都以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 离子为主; 周佳佳等^[8]、谢丹丹等^[9] 对青岛地区大气 $PM_{2.5}$ 中的水溶性离子及气/粒平衡进行研究得出, 水溶性无机离子以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 离子为主, 并且三者浓度随着雾霾污染程度的加剧而显著增加, 其中硫酸盐和硝酸盐主要来自细粒径段的气/粒转化; 还有学者对南京北郊工业区、淮南矿业城市的水溶性离子的研究发现, 无论是工业区还是市区, 细颗粒物中的水溶性离子含量都高于粗颗粒物, 且都以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 为主要成分^[10-11]. 以上的研究多集中在大中城市, 对特殊地域工业区的水溶性离子特征及气/粒转化研究缺乏, 且 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 离子的生成受到区域温度、湿度和颗粒物中酸度的影响较大^[12-13]. 因此, 研究不同大气、地理环境中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 离子的生成方式, 能够为 SO_2 、 NO_2 、 NH_3 在大气中的转化过程及其影响因素的研究提供理论依据.

独山子坐落在新疆天山北坡、准噶尔盆地南缘, 城区面积为 26 km^2 . 独山子区拥有每年 1500 万吨炼油、120 万吨乙烯生产能力的石化公司和 45 万 $\text{kw}\cdot\text{h}^{-1}$ 发电能力的火力发电厂, 属于典型的石化工业区. 且独山子区又属于温带大陆性气候, 昼夜温差大, 冬季寒冷, 夏季炎热, 夏冬季时间偏长, 采暖期长达 6 个月, 不同季节 $PM_{2.5}$ 的污染特征有很大差异.

本文研究了独山子区 $PM_{2.5}$ 水溶性无机离子浓度的时间尺度特征及不同相对湿度条件下二次气溶胶的气/粒转化关系, 对于了解当地大气 $PM_{2.5}$ 组成及形成机制具有重要的意义, 可为政府部门开展城市大气污染的防治工作提供一定的理论依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 采样点信息

采样点位于独山子生活区 (酒店六楼楼顶) ($44^\circ 19' \text{N}$, $84^\circ 53' \text{E}$), 距地面约 18 m, 离车道约 50 m, 周围无阻挡物, 厂区主要集中在采样点的西北方向. 截止 2015 年独山子建成区面积 26 km^2 , 总人口 9 万余人, 因此该采样点在一定程度上能够代表独山子区大气污染水平.

1.2 样品采集

$PM_{2.5}$ 样品的采集使用大流量采样器 (TH-1000 系列, 武汉天虹仪表有限责任公司), 流量为 $1.05 \text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$, 采样滤膜为石英微纤维滤膜 ($203 \text{ mm}\times 254 \text{ mm}$, 英国 Whatman 公司), 采样前采样仪用

流量计校准流量.采样分4个季度进行,其中2015年9月14日至10月5日代表秋季,2015年12月8日至28日代表冬季,2016年4月21日至5月15日代表春季,2016年7月1日至22日代表夏季.每个季度进行连续采样,每次采22 h(雨雪天除外),每个季度保证至少17个样品,且有1个膜空白.全年有效样品共70套,其中秋季19套、冬季19套、春季14套、夏季18套.

采样期间气象参数(温度、相对湿度、风速等)、O₃、NO₂、SO₂的数据均由独山子环境监测站提供.

1.3 样品组分分析

采样前将石英纤维滤膜用铝箔纸包裹置于马弗炉中在450℃的条件下灼烧4 h,去除有机碳和其它挥发物的影响.称重前将样品恒湿恒重48 h,用十万分之一的精密电子天平(Sartorius CPA225D 德国产)进行3次称量,连续2次称量之差小于0.5 mg,则认为达到恒重,否则重复步骤,直至恒重为止.采用差值法计算出滤膜上的样品净重,根据样品净重和大气的采样体积确定大气颗粒物的质量浓度.采样完毕后,将滤膜于4℃下在冰箱中保存,以便后续测量.

取部分采样膜(面积5.06 cm²),置于离心管中,用超纯水超声20 min,在10000 r·min⁻¹转速下离心10 min,用注射器取上清液,重复上述提取过程,合并两次上清液,用离子色谱(883 Basic IC plus,瑞士万通)测定11种水溶性无机离子(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、F⁻、NO₂⁻、Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻).所测各离子的仪器检测线为0.0060—0.055 mg·L⁻¹,方法检测线为0.014—0.14 μg·m⁻³.样品分析的过程严格遵守实验操作规程,并设置了对照和空白样品.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 PM_{2.5} 和气态污染物的季节变化

采样期间独山子区SO₂、NO₂、O₃、PM_{2.5}质量浓度的日均变化如图1所示.PM_{2.5}浓度的季节变化表现为冬季(100.18 ± 59.93 μg·m⁻³)>秋季(68.47 ± 27.90 μg·m⁻³)>春季(48.13 ± 37.10 μg·m⁻³)>夏季(33.22 ± 17.71 μg·m⁻³),年均质量浓度为(70.04 ± 59.14 μg·m⁻³),略低于2010年5月至2011年4月薛国强等^[10]在南京北郊工业区所测的值(80.6 μg·m⁻³).SO₂和NO₂是气溶胶中硫酸根和硝酸根的前体物,从图1可以看出,二者的季节变化趋势与PM_{2.5}基本一致,均为冬季最高,而O₃的变化趋势与之相反,冬季最低.

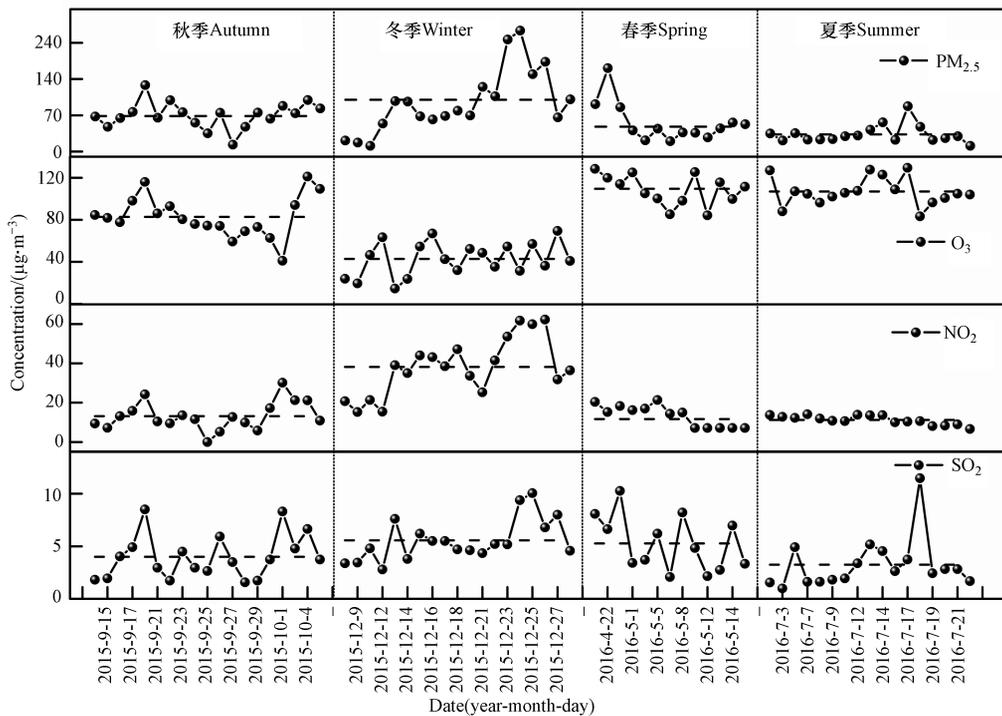


图1 SO₂、NO₂、O₃、PM_{2.5}质量浓度的日均变化

Fig.1 Daily variation of SO₂, NO₂, O₃, PM_{2.5} mass concentration

NO₂在各季节的质量浓度为冬季(38.19 ± 14.66 μg·m⁻³)、秋季(13.25 ± 7.01 μg·m⁻³)、春季(13.35 ± 5.46 μg·m⁻³)、夏季(11.19 ± 2.31 μg·m⁻³)。秋、春、夏季的数值比较接近,经 DIS SPSS Statistics 19 软件进行的 t 检验表明,春、夏季 P 值为 0.20 > 0.05,春、秋季 P 值为 0.96 > 0.05,均无显著性,可以认为采样期间 NO₂ 的浓度冬季最高,秋季、春季、夏季浓度相当。NO₂ 的年均浓度为(19.36 ± 15.03 μg·m⁻³),其值与 2015 年尤然^[14]在玉溪市所测的年均浓度相当(19 μg·m⁻³),但低于 2012 年刘翠^[15]在西安市高压开关厂附近所测得的 NO₂ 浓度(30.06 μg·m⁻³)。大气中 NO₂ 主要来自自然源和人为源,自然源主要包括微生物排放、闪电过程、平流层光化学过程和生物质燃烧等。人为源主要来自化石燃料燃烧和机动车尾气等排放。郑晓霞等研究表明,在自然源排放占主导的地区,NO₂ 浓度一般在夏季出现最大值;而在人为源排放占主导的地区,NO₂ 浓度通常在冬季出现最大值^[16]。已有的研究表明,在城市地区,NO₂ 主要来自人为源^[17]。独山子地处石化工业区,且冬季采暖季长,NO₂ 的高浓度又出现在冬季,认为独山子区大气中的 NO₂ 主要来自人为源排放。

SO₂在各季节的质量浓度为春季(5.28 ± 2.63 μg·m⁻³)、夏季(3.25 ± 2.46 μg·m⁻³)、秋季(3.50 ± 2.11 μg·m⁻³)、冬季(5.57 ± 1.99 μg·m⁻³),其中春季与冬季 t 检验的 P 值为 0.72,夏季与秋季为 0.75,而春季与秋季为 0.05。可以得出 SO₂ 的季节变化特征为冬季 ≈ 春季 > 秋季 ≈ 夏季。SO₂ 的年均浓度为(4.50 ± 2.42 μg·m⁻³),远低于 2015 年玉溪市^[14](17 μg·m⁻³)和西安高压开关厂附近^[15]的浓度(38.02 μg·m⁻³)。城市大气中 SO₂ 主要来源于工业化石燃料的燃烧和交通运输业排放^[18],并且煤燃烧释放 SO₂ 的排放因子(10 g·kg⁻¹)远大于汽油和柴油(3.84 g·kg⁻¹)^[19]。新疆冬季时间较长,独山子区从 2015 年 10 月 15 日至 2016 年 4 月 20 日为供暖期,大量燃煤的使用,使得冬季 SO₂ 浓度最高;春季样品在供暖刚结束时进行采集,因此与冬季浓度相比差别不大;秋季和夏季 SO₂ 浓度低于冬季和春季。

O₃在各季节的质量浓度为春季(108.59 ± 14.69 μg·m⁻³)、夏季(106.75 ± 13.33 μg·m⁻³)、秋季(82.67 ± 19.65 μg·m⁻³)、冬季(42.80 ± 16.22 μg·m⁻³)。其中,春季与夏季 t 检验的 P 值为 0.72,因此,O₃ 浓度的季节变化特征为春季 ≈ 夏季 > 秋季 > 冬季。O₃ 的年均质量浓度为(83.06 ± 31.47 μg·m⁻³)。O₃ 是大气光化学反应生成的二次污染物,其生成不仅受控于前驱物(挥发性有机物和 NO_x)的排放,温度和光照也有显著影响^[20]。一般春、夏季温度较高,光照较强,大气光化学反应更为剧烈,利于 O₃ 生成,因此其高浓度往往出现在春、夏季。

2.2 水溶性无机离子浓度的季节变化

独山子区 PM_{2.5} 中的 11 种水溶性无机离子的季变化规律如表 1 所示。

表 1 水溶性无机离子季节浓度水平

Table 1 Water-soluble inorganic ion seasonal concentration level

化学组分 Chemical constituent	浓度 Concentration/(μg·m ⁻³)				
	秋季 Autumn	冬季 Winter	春季 Spring	夏季 Summer	年均值 Average of all year
F ⁻	0.14±0.11	0.04±0.03	0.05±0.03	0.03±0.03	0.06±0.07
Cl ⁻	0.75±0.64	0.05±0.04	0.25±0.27	0.1±0.14	0.29±0.46
NO ₂ ⁻	0.04±0.03	1.36±0.82	0.04±0.03	0.02±0.01	0.36±0.71
NO ₃ ⁻	4.45±3.45	17.97±14.1	2.47±2.09	0.58±0.25	6.83±10.40
PO ₄ ³⁻	0.09±0.05	0.04±0.02	0.16±0.10	0.17±0.12	1.00±0.95
SO ₄ ²⁻	4.38±1.84	33.63±31.5	4.25±2.65	2.47±0.78	12.05±21.28
Na ⁺	0.48±0.19	0.51±0.25	0.34±0.21	0.34±0.20	0.46±0.49
NH ₄ ⁺	1.73±1.24	15.32±12.03	1.15±0.85	0.47±0.21	5.09±9.00
K ⁺	0.3±0.17	0.17±0.15	0.11±0.05	0.1±0.02	0.18±0.15
Mg ²⁺	0.13±0.06	0.02±0.02	0.08±0.08	0.06±0.03	0.07±0.06
Ca ²⁺	2.02±0.87	0.09±0.06	1.27±1.04	0.74±0.51	1.01±1.01
SUM	14.23±7.47	68.99±56.11	10.31±5.29	5.06±1.83	26.50±43.73
SUM/PM _{2.5}	19.74%	64.08%	21.46%	16.42%	40.67%

水溶性无机离子总浓度的变化特征为冬季($68.99 \pm 56.11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>秋季($14.23 \pm 7.47 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>春季($10.31 \pm 5.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>夏季($5.06 \pm 1.83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),水溶性无机离子在 PM_{2.5}中的平均占比变化范围为 16.42%—64.08%,其中冬季占比最高为 64.08%,夏季最低为 16.42%。与 PM_{2.5}的变化趋势一致,都是冬季远高于夏季。说明独山子区冬季大气污染物的浓度高于其他季节,这可能与冬季取暖有关。另外,夏季多雨而冬季少雨,雨水会对大气中的污染物形成冲洗作用,降低颗粒物和可溶性无机离子在大气中的浓度。由表 1 进一步看出,SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺等 3 种离子的浓度在 4 个季节均较高,季节变化规律均为冬季>秋季>春季>夏季,与总水溶性无机离子的变化趋势一致,3 种离子的年均浓度大小顺序为 SO₄²⁻>NO₃⁻>NH₄⁺。春、夏、秋、冬季 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺离子浓度之和分别占总水溶性无机离子浓度的 75%、70%、72%、97%,说明水溶性无机离子以 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺为主,此结果与北京 2012 年的研究结果一致^[21]。

2.3 污染物在气/粒相的转化

2.3.1 硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)的季节性变化

图 2 显示,采样期间 NO₃⁻与 NO₂、SO₄²⁻与 SO₂的变化趋势基本一致,呈同峰同谷的周期性变化趋势。为讨论大气中氮氧化物和硫酸化物的气粒相转化过程及影响因素,大气中硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)按以下公式计算^[22]:

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

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

式中:[SO₄²⁻],[SO₂],[NO₃⁻],[NO₂]分别表示物质的摩尔浓度(mol·m⁻³)。

通常把 0.1 作为 [SO₄²⁻],[NO₃⁻]一次排放和二次转化的临界值,大于 0.1 则表明以二次转化为主,小于 0.1 则表明以一次排放为主^[23]。表 2 所示,SOR 值在 4 个季节都远大于 0.1,说明细颗粒物中 SO₄²⁻主要来自 SO₂的氧化转化。NOR 值除夏季之外均大于 0.1,表明细颗粒物中 NO₃⁻也主要来自 NO₂大气反应,且主要以 NH₄NO₃形式存在,夏季温度较高时 NH₄NO₃会发生热解,导致颗粒相 NO₃⁻浓度降低,造成夏季 NOR 较低。新疆地处内陆地区,海盐对 SO₄²⁻的贡献可以忽略,SOR 值越大表明 SO₂转化率越高。

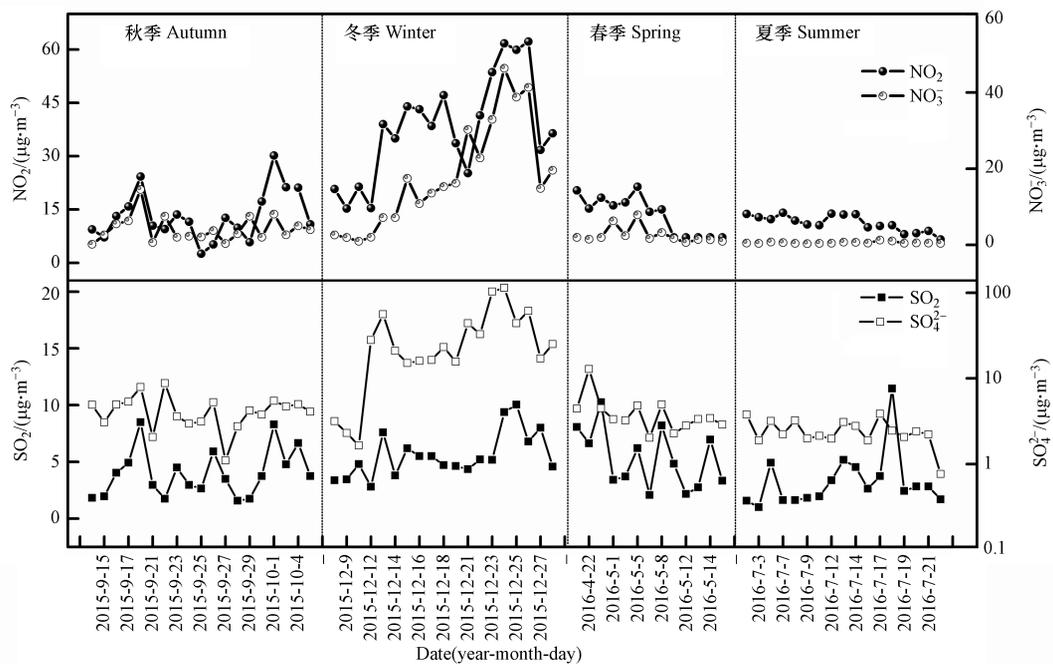


图 2 SO₄²⁻、NO₃⁻与 SO₂、NO₂质量浓度的日均变化

Fig.2 Daily variation of SO₄²⁻, NO₃⁻ and SO₂, NO₂ mass concentration

表 2 各季节 SOR、NOR、SO₄²⁻/SO₂ 的值Table 2 Value of SOR, NOR, SO₄²⁻/SO₂ with different seasons

	春季 Spring	夏季 Summer	秋季 Autumn	冬季 Winter
SOR	0.35 ± 0.10	0.37 ± 0.13	0.43 ± 0.14	0.69 ± 0.21
NOR	0.12 ± 0.10	0.04 ± 0.02	0.20 ± 0.13	0.22 ± 0.11
SO ₄ ²⁻ /SO ₂	0.88 ± 0.42	1.01 ± 0.59	1.37 ± 1.06	5.84 ± 4.85

2.3.2 大气中 SO₄²⁻ 的生成方式

表 2 给出了 4 个季节 SO₄²⁻/SO₂ 值。由表可知冬季比值最大为 5.84, 远高于其它 3 个季节 (0.88—1.37), 且 SO₄²⁻ 与 SO₂ 仅在冬季呈显著正相关 ($r=0.679, P<0.01$, 表 3), 说明冬季 SO₂ 转化为 SO₄²⁻ 的效率更高。大气中 SO₂ 生成硫酸盐有均相反应和非均相反应两种途径^[24-26], 转化过程受光照、温度、相对湿度等条件的影响, 相对湿度是影响 SO₂ 气/粒转化最重要的因素^[27-28]。采样期间独山子区相对湿度的平均值为冬季 (93.27%) > 春季 (51.64%) > 秋季 (49.57%) > 夏季 (44.69%), 冬季远远高于其它 3 个季节, 表明 SO₂ 液相氧化过程是造成冬季 SO₄²⁻ 浓度较高的重要原因。另一方面, 夏季 SO₄²⁻ 与 O₃ 显著相关 ($r=0.554, P<0.05$), 表明夏季 SO₂ 均相 (气相) 氧化过程可能对硫酸盐的生成有重要影响。

表 3 不同季节气溶胶中 SO₄²⁻ 离子与 NO₃⁻、NH₄⁺、SO₂、NO₂、O₃ 的皮尔逊相关性Table 3 Pearson correlation of SO₄²⁻ with NO₃⁻、NH₄⁺、SO₂、NO₂、O₃ in aerosols with different seasons

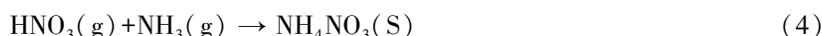
季节 Seasons	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₂	NO ₂	O ₃
秋季 (n=19)	0.762 **	0.888 **	0.399	0.338	0.415
冬季 (n=19)	0.774 **	0.977 **	0.679 **	0.509 *	-0.056
春季 (n=14)	0.015	-0.175	0.239	0.346	0.267
夏季 (n=17)	0.560 *	0.898 **	0.481	0.198	0.554 *

注: n 为样品数; * 表示在 0.05 水平上显著相关; ** 表示在 0.01 水平上显著相关。

Note: n is the number of samples, * and ** denote that correlation is significant at 0.05 and 0.01 level.

2.3.3 大气中 NO₃⁻ 生成方式

大气中的 NO₂ 转化为 NO₃⁻ 也存在均相反应和非均相反应过程, 反应产物以 NH₄NO₃ 为主, 且转化过程多受 NH₄⁺ 离子浓度、温度、相对湿度、酸度等的影响。新疆整体上属于气候干燥区, 但冬季的相对湿度又较其它季节偏高, 因此, 本文章着重探讨相对湿度对 NO₃⁻ 的生成方式的影响。郝建奇等研究表明 NH₄NO₃ 的相对潮解湿度可以作为 NO₃⁻ 不同生成路径的中间点^[29], 当相对湿度 (RH) 小于 NH₄NO₃ 的相对潮解湿度 (DRH=62%) 时发生均相反应, 可用以下过程表示:



当 RH 大于 DRH 时则会发生非均相反应, 大气中的 N₂O₅ 会溶解在颗粒物表面的液相中, 与 H₂O 发生水解反应生成 HNO₃(aq), 并在颗粒物表面进一步与 NH₃ 反应, 生成 NH₄NO₃, 溶解在液相中, 非均相反应可用以下过程来表示:



He 等通过对 [SO₄²⁻] 与 [NO₃⁻] 和 [NH₄⁺] 之间的相关性分析得出, 如果 [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 与 [NH₄⁺]/[SO₄²⁻] 线性相关, 则说明均相反应是生成 NO₃⁻ 的主要控制步骤, 若相关性较差, 则非均相反应占主导^[30]。由图 3 可知, 当 RH < DRH 时, [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 与 [NH₄⁺]/[SO₄²⁻] 呈显著线性相关 ($R^2=0.8188$), 认为 NO₃⁻ 的生成主要受均相反应控制 (见式 3, 4); RH > DRH 时, 具有一定的相关性 ($R^2=0.5677$), 可以推断, 在此大气条件下 NO₃⁻ 的生成除了受均相反应控制外, 非均相反应的影响不能忽视。RH > DRH 的数据大部分属于冬季样品, 而冬季 NO₃⁻ 的浓度又远高于其它季节, 因此, 可以认为独山子区春、夏、秋季的 NO₃⁻ 主要通过 NO₂ 的均相反应生成, 冬季较高的相对湿度使 NO₃⁻ 的生成既存在均相反应, 又存在非均相反应, 从而导致冬季 NO₃⁻ 的浓度偏高。

由 $RH < DRH$ 时的回归方程 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}] = 0.8310 [\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] - 0.2841 (R^2 = 0.8188)$ 计算得方程横坐标截距为 0.3418 表明存在过量的 NH_4^+ , 过量的 NH_4^+ 浓度可以通过下式计算:

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{excess}} = ([\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] - 0.3418) \times [\text{SO}_4^{2-}] \quad (7)$$

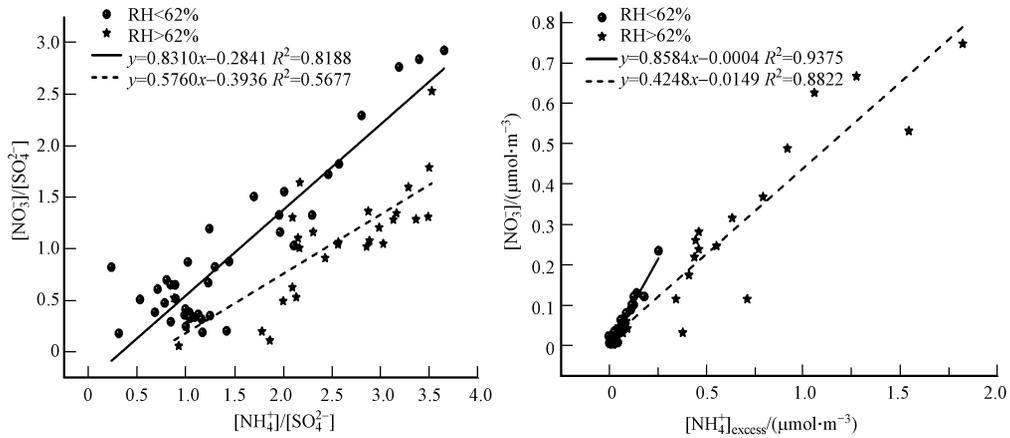
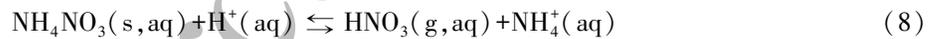


图3 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的关系和 $[\text{NO}_3^-]$ 与 $[\text{NH}_4^+]_{\text{excess}}$ 的关系

Fig.3 Relation between $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ and $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ & the relation between $[\text{NO}_3^-]$ and $[\text{NH}_4^+]_{\text{excess}}$

通过计算,所检测数据中 $[\text{NH}_4^+]_{\text{excess}}$ 值仅有两组数据小于0,其余均大于0,说明采样期间细颗粒中 NH_4^+ 属于富集态.再对 $[\text{NO}_3^-]$ 与 $[\text{NH}_4^+]_{\text{excess}}$ 的相关性进行分析(图3)可以看出,两种相对湿度条件下二者均具有很强的相关性,且当 $RH < DRH$ 时, $[\text{NO}_3^-]$ 与 $[\text{NH}_4^+]_{\text{excess}}$ 直线的斜率接近于1,说明两种离子可以很好结合,可能以式(2)的方式生成 NH_4NO_3 ; $RH > DRH$ 时的斜率远小于1,说明在较高的相对湿度时, NH_4^+ 过量,此时有大约58%的 $[\text{NH}_4^+]_{\text{excess}}$ 剩余,可能与其它阴离子如 Cl^- 结合生成 NH_4Cl ,也有可能来自 NH_4NO_3 的分解,如下式^[31]:



进一步对 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 SO_2 、 NO_2 、 O_3 在不同季节的相关性分析可以看出(表4), NO_3^- 与 NO_2 在全年都具有较好相关性,其中冬季和夏季在 $P < 0.001$ 水平上显著相关.这一结果进一步说明 NO_2 的气相均相反对 NO_3^- 的生成起着重要作用.其中冬季相关性较强可能是因为冬季 NO_2 的浓度偏高,对均相反反应来说有充足的反应物来源,夏季相关性较强可能与太阳照射时间和强度有关. NO_3^- 与 NH_4^+ 在春、秋、冬季显著相关($P < 0.001$),夏季可能因为 NH_4NO_3 的热解作用导致相关性较差.

表4 不同季节气溶胶中 NO_3^- 离子与 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 SO_2 、 NO_2 、 O_3 的皮尔逊相关性

Table 4 Pearson correlation of NO_3^- with SO_4^{2-} , NH_4^+ , SO_2 , NO_2 , O_3 in aerosols with different seasons

季节 Seasons	SO_4^{2-}	NH_4^+	SO_2	NO_2	O_3
秋季(n=19)	0.762 **	0.958 **	0.569 *	0.460 *	0.315
冬季(n=19)	0.774 **	0.889 **	0.822 **	0.642 **	0.136
春季(n=14)	0.015	0.930 **	-0.067	0.556 *	0.057
夏季(n=17)	0.560 *	0.246	0.122	0.670 **	0.328

注: n 为样品数; * 表示在 0.05 水平上显著相关; ** 表示在 0.01 水平上显著相关.

Note: n is the number of samples, * and ** denote that correlation is significant at 0.05 and 0.01 level.

2.4 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的转化率对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献

按照 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的不同将实验数据分为 3 个污染等级 ($\text{PM}_{2.5} < 35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} < \text{PM}_{2.5} < 75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $\text{PM}_{2.5} > 75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 并计算出各等级样品占总样品的百分数如图 4 所示.从图 4 可以看出,独山子区 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度落在 $35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} < \text{PM}_{2.5} < 75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 范围内的样品数较多, $\text{PM}_{2.5}$ 日均值超标的样品数接近 30%. $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的值随着污染水平的提高而增加, NOR/SOR 比值也随着 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 增加而增加, 且 NOR 的变化趋势也与两者一致, 说明 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度较高时期即为 NO_2 氧化生成 NO_3^- 的高效期.城市大气

中来自人为源的氮氧化物主要受化石燃料燃烧和机动车尾气排放的影响,因此,对独山子区的污染治理应把重点放在机动车尾气排放和石化工业氮氧化物的排放上.

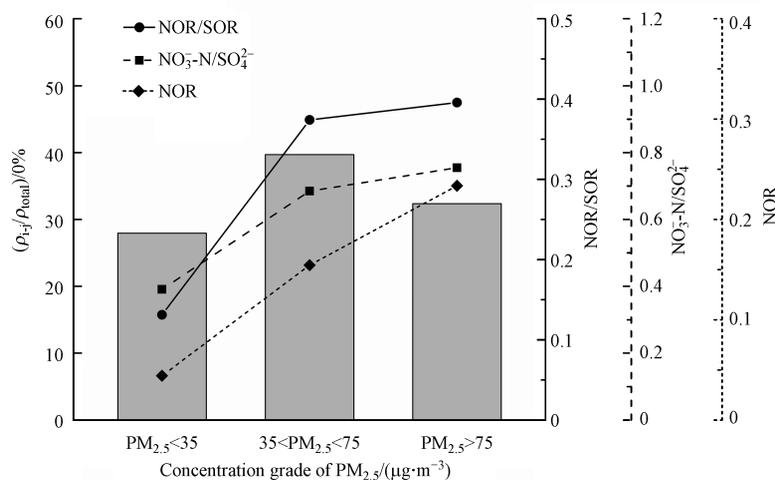


图4 NOR/SOR、NO₃⁻/SO₄²⁻、NOR 随污染程度的变化

Fig.4 Variation of NOR/SOR, NO₃⁻/SO₄²⁻, NOR with the pollution level

3 结论 (Conclusion)

(1) 新疆独山子区 PM_{2.5} 浓度的季节变化特征为冬季>秋季>春季>夏季; NO₂ 浓度冬季最高, 秋季、春季、夏季浓度相当; SO₂ 的浓度四季相当变化不大; O₃ 浓度的变化趋势为春季≈夏季>秋季>冬季. NO₂、SO₂ 和 PM_{2.5} 的浓度均是冬季偏高, 夏季偏低, O₃ 的变化趋势与之相反.

(2) 独山子区水溶性总离子浓度的季节变化为冬季>秋季>春季>夏季, 其中 NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 是水溶性无机离子的主要组成部分, 3 种离子在水溶性总离子中的占比冬季最高, 春、夏、秋的季节所占比例相当.

(3) 冬季较高浓度的 SO₄²⁻ 主要来自 SO₂ 的非均相反应, 夏季来自 SO₂ 与 O₃ 的氧化作用; 受相对湿度的影响, NO₃⁻ 在冬季的生成方式受均相反应和非均相反应控制, 其它 3 个季节 NO₃⁻ 的生成方式主要为均相反应.

(4) 独山子区污染水平受 NO₃⁻ 生成的影响较大, 可以把大气污染治理的重点放在机动车排放和石化工业的氮氧化物排放上.

参考文献 (References)

- [1] TAO J, ZHANG L, HO K, 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: 48-58.
- [2] SZOPA S, BALKANSKI Y, SCHULZ M, et al. Aerosol and ozone changes as forcing for climate evolution between 1850 and 2100 [J]. Climate Dynamics, 2013, 40(9-10): 2223-2250.
- [3] 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 A K, GUO Z B, ZHANG H X, 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. (in Chinese).
- [4] TANG Y, AN J, WANG F, et al. Impacts of an unknown daytime HONO source on the mixing ratio and budget of HONO, and hydroxyl, hydroperoxyl, and organic peroxy radicals, in the coastal regions of China [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2015, 15(16): 9381-9398.
- [5] BAKER K, SCHEFF P. Photochemical model performance for PM_{2.5} sulfate, nitrate, ammonium, and precursor species SO₂, HNO₃, and NH₃ at background monitor locations in the central and eastern United States [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(29): 6185-6195.
- [6] SONG Y, XIE Z S, ZENG L, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by positive matrix factorization [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(8): 1526-1537.
- [7] 刘志明. 兰州市 PM_{2.5} 污染特征及其来源解析 [D]. 兰州: 兰州大学, 2016. LIU Z M. Pollution characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Lanzhou [D], Lanzhou: Lanzhou University, 2016 (in Chinese).
- [8] 周佳佳, 石金辉, 李丽平, 等. 青岛大气中酸碱气体及 PM_{2.5} 中水溶性离子的浓度特征和气粒平衡关系 [J]. 环境科学, 2015, 36

- (9):3135-3143.
- ZHOU J J, SHI J H, LI L P, et al. Concentration of acid gases, ammonia and related water-soluble ions in PM_{2.5} and gas-particle partitioning in Qingdao [J]. *Environmental Sciences*, 2015, 36(9):3135-3143 (in Chinese).
- [9] 谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰. 青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布 [J]. *环境科学*, 2017, 38(7):2667-2678.
- XIE D D, QI J W, ZHANG R F, et al. Formation and size distribution of the secondary aerosol inorganic ions in different intensity of haze in Qingdao, China [J]. *Environmental Sciences*, 2017, 38(7):2667-2678 (in Chinese).
- [10] 薛国强, 朱彬, 王红磊. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析 [J]. *环境科学*, 2014, 35(5):1633-1643.
- XUE G Q, ZHU B, WANG H L, et al. Size distributions and source apportionment of soluble ions in aerosol in Nanjing [J]. *Environmental Sciences*, 2014, 35(5):1633-1643 (in Chinese).
- [11] 杨叶. 矿业城市大气颗粒物粒径及水溶性离子分布特征 [D]. 合肥:安徽大学, 2016.
- YANG Y. Size distributions of atmospheric particulates and water soluble inorganic ion in aerosol particles in mining city [D]. Hefei: Anhui University, 2016 (in Chinese).
- [12] MI T, WANG H B, YANG C, et al. Highly time-resolved characterization of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5}, in a humid and acidic mega city in Sichuan Basin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 580:224-234.
- [13] SHON Z H, KIM K H, SONG S K, et al. Relationship between water-soluble ions in PM_{2.5}, and their precursor gases in Seoul megacity [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 59(7):540-550.
- [14] 尤然. 玉溪市大气 PM_{2.5} 污染特征与来源解析研究 [D]. 昆明:昆明理工大学, 2016.
- YOU R. The pollution characteristics and apportionment of PM_{2.5} in Yuxi [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016 (in Chinese).
- [15] 刘翠. 西安市环境空气质量污染变化特征与影响因素研究 [D]. 西安:西北大学, 2013.
- LIU C. Atmospheric environmental pollution characteristics and study of influencing factors in Xi'an [D]. Xi'an: Northwest University, 2013 (in Chinese).
- [16] 郑晓霞, 李令军, 赵文吉, 等. 京津冀地区大气 NO₂ 污染特征研究 [J]. *生态环境学报*, 2014, 23(12):1938-1945.
- ZHENG X X, LI L J, ZHAO W J, et al. Spatial and temporal characteristics of atmospheric NO₂ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(12):1938-1945 (in Chinese).
- [17] YAO X H, LING T Y, FANG M, et al. Comparison of thermodynamic predictions for in situ pH in PM_{2.5} [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(16):2835-2844.
- [18] 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]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25):6310-6320.
- [19] 赵斌, 马建中. 天津市大气污染源排放清单的建立 [J]. *环境科学学报*, 2008, 28(2):368-375.
- ZHAO B, MA J Z. Development of an air pollutant emission inventory for Tianjin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(2):368-375 (in Chinese).
- [20] 葛宝珠, 王自发, 孙业乐, 等. 光谱法与传统荧光法测量北京大气 NO₂ 浓度及其对臭氧生成效率的影响 [J]. *环境化学*, 2014, 33(9):1558-1565.
- GE B Z, WANG Z F, SUN Y L, et al. Comparison between cavity attenuated phase shift spectroscopy (CAPS) and chemiluminescence-based (CL) instrument in NO₂ measurement in Beijing, China [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(9):1558-1565 (in Chinese).
- [21] 李英红, 谭吉华, 饶志国, 等. 兰州市大气细颗粒物中水溶性离子的污染特征 [J]. *环境化学*, 2016, 35(9):1799-1807.
- LI Y H, TAN J H, RAO Z G, et al. Pollution characteristics of water soluble ions in atmospheric fine particles in Lanzhou [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(9):1799-1807 (in Chinese).
- [22] SHON Z H, GHOSH S, KIM K H, et al. Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle [J]. *Atmospheric Research*, 2013, 132-133(10):309-321.
- [23] 叶妮妮, 陆克定, 董华斌, 等. 望都夏季大气细粒子中水溶性无机盐及相关气态前驱物的观测研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2016, 52(6):1109-1117.
- YE N N, LU K D, DONG H B, et al. A study of the water-soluble inorganic salts and their gaseous precursors at Wangdu site in the summer time [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2016, 52(6):1109-1117 (in Chinese).
- [24] 李丽平. 青岛大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子及其前体气体的浓度特征和气-粒平衡关系 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2014.
- LI L P. Concentrations of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} and their precursor gases, and gases-particle partitioning analysis in Qingdao, China [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014 (in Chinese).
- [25] JACOB D J. An Introduction to Atmospheric Chemistry [J]. *Quarterly Review of Biology*, 2001, 82(42):490-490.
- [26] ANDREAE M O, BROWELL E V, GARSTANG M, et al. Biomass - burning emissions and associated haze layers over Amazonia [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1988, 93(D2):1509-1527.
- [27] 杨少波, 曹念文. 南京北郊硫酸盐气溶胶性质实验观测 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(8):2813-2821.
- YANG S B, CAO N W. Experiment observation of sulfate aerosol properties in northern suburb of Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(8):2813-2821 (in Chinese).
- [28] 焦坤灵, 袁猛, 张连科, 等. SO₂ 在高岭土表面气-粒转化及影响因素 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9):5082-5088.
- JIAO K L, YUAN M, ZHANG L K, et al. Gas-to particle transformation and the influence factors of SO₂ on the surface of kaolin [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(9):5082-5088 (in Chinese).
- [29] 郝建奇, 葛宝珠, 王自发, 等. 2014 年 6 月南京大气复合污染观测 [J]. *环境科学*, 2017, 38(9):3585-3593.
- HAO J Q, GE B Z, WANG Z F, et al. Observational study of air pollution complex in Nanjing in June 2014 [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(9):3585-3593 (in Chinese).
- [30] PATHAK R K, WU W S, WANG T. Summertime PM_{2.5} ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2008, 9(5):1711-1722.
- [31] HE K, ZHAO Q, MA Y, et al. Spatial and seasonal variability of PM_{2.5} acidity at two Chinese megacities: insights into the formation of secondary inorganic aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2012, 11(9):2557-25603.