

霾天气南京市大气PM_{2.5}中水溶性离子污染特征

魏玉香¹, 杨卫芬², 银燕², 芮冬梅¹, 杭维琦¹, 孙娟¹, 柏松¹, 陈魁²

(1.南京市环境监测中心站,江苏 南京 210013;

2.南京信息工程大学中国气象局大气物理与大气环境重点开放实验室,江苏 南京 210044)

摘要:为了讨论南京市大气细颗粒物(PM_{2.5})及水溶性组分在霾天气下的污染水平和污染特征,2007年6月10日至2008年5月29日对南京市大气细粒子PM_{2.5}进行了采样,用PM_{2.5}在线监测浓度、离子色谱法等分别测得PM_{2.5}的质量浓度、水溶性离子组成,初步研究了南京市大气细粒子(PM_{2.5})及水溶性组分在霾天气下的污染水平和污染特征。结果表明,南京市大气细颗粒物污染严重,霾天气下PM_{2.5}中总水溶性离子质量浓度为54.28μg/m³,为非霾天气的1.6倍。分析的6种离子中SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺是PM_{2.5}的主要组成成分。灰霾期间PM_{2.5}与NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺的相关性较高,PM_{2.5}中颗粒物的主要存在形式可能为NH₄Cl、NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄或NH₄HSO₄。对比不同季节不同天气下的SOR(SO₂转化率)和NOR(NO_x转化率),发现霾天气下SO₂和NO_x转化率高于正常天气,表明SO₂、NO₂在霾天气更容易转化为二次粒子。

关键词:霾; 细粒子; 水溶性离子

中图分类号:X131.1 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2009.11.016 文章编号:1003-6504(2009)11-0066-06

Pollution Characteristics of Nanjing Water-soluble Ions in Air Fine Particles under Haze Days

WEI Yu-xiang¹, YANG Wei-fen², YIN Yan², RUI Dong-mei¹,

HANG Wei-qi¹, SUN Juan¹, BAI Song¹, CHEN Kui²

(1.Nanjing Environment Monitoring Centre, Nanjing 210013, China; 2.Key Laboratory for Atmospheric Physics and Environment of China Meteorological Bureau, Nanjing Information Engineering University, Nanjing 210044, China)

Abstract: To discuss the pollution level and pollution characteristics of Nanjing air fine particles (PM_{2.5}) and water-soluble ions under haze days, PM_{2.5} was sampled during June 10, 2007 to May 29, 2008 in Nanjing. The concentration of PM_{2.5} was monitored online, and the quality concentration of PM_{2.5} was monitored by ions chromatography. Results showed that the fine particles pollution was severe, total water-soluble ions quality concentration of PM_{2.5} under haze days was 54.28μg/m³, 1.6 times than that under non-haze days. SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ are main components in the analyzed 6 ions. During haze days, PM_{2.5} and NO₃⁻, SO₄²⁻ has strong relativity. The fine particles in PM_{2.5} exists likely in the form of NH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄ or NH₄HSO₄. Compared SO₂ conversion rate and NO_x conversion rate under different seasons and different weather, SO₂ conversion rate and NO_x conversion rate in haze days was found higher than that in normal days, which showed SO₂ and NO₂ under haze days was easier to convert secondary particles.

Key words: haze; PM_{2.5}; water-soluble ions

在中国气象局(1979)《地面气象观测规范》中,霾定义为:“大量极细微的干尘粒等均匀地浮游在空中,使水平能见度小于10km的空气普遍有混浊现象,使远处光亮物微带黄、红色,使黑暗物微带蓝色。”^[1]

随着人类活动的影响,近年来霾的出现频率越来越高。北至京城,南至广州,都遭遇到了越来越严重的“大雾”干扰。南京地区作为长三角地区的一个中心城市,近年来霾污染现象越来越严重,不仅霾日数的逐年增加,霾日下气象能见度也呈下降趋势。童尧青^[2]等对南京市1961~2006年的霾现象统计结果表明,南京

站46年来年霾日数呈明显上升趋势。2001~2006年南京站霾日数均在130d以上,占全年日数的1/3以上,可见南京地区霾污染形势严峻。

有关研究表明,霾天气的发生与PM_{2.5}污染密切相关^[3-4],目前对于南京霾天气下细粒子PM_{2.5}连续监测及化学组分污染特征的研究未见报道,因此,分析和对比南京市正常和霾天气下PM_{2.5}的水溶性离子化学组成,对于正确认识南京霾天气下细颗粒物污染特征,进而有效控制颗粒物和霾的污染具有重要意义。

本研究自2007年6月至2008年5月对南京市

收稿日期:2009-04-07;修回:2009-06-22

基金项目:南京市环保局科技项目(200609),南京市建委科技项目(200611J),江苏省自然科学基金项目(BK2006226)

作者简介:魏玉香(1971-),女,高级工程师,从事环境监测工作(电子信箱)weiyuxiang@126.com。

©1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

PM_{2.5} 进行采样,并对霾天气和非霾天气下 PM_{2.5} 的质量浓度及水溶性离子化学成分进行了分析比较。霾的天气现象均以气象局观测员的记录为准,当日每 3 小时地面观测只要出现一次(或一次以上)就记为一个霾日。

1 样品的采集与分析

1.1 PM_{2.5} 样品的采集

本研究自 2007 年 6 月 15 日起至 2008 年 5 月 29 日利用美国 R&P 公司生产的 TEOM1400a 颗粒物测尘仪(配 PM_{2.5} 切割头)在线监测 PM_{2.5} 的质量浓度,同步利用 ACCU 多通道采样器(流量为 15.67L/min)共采集 PM_{2.5} 样品数 65 个(霾天气下样品 27 个)。其中 4~10 月每星期采样 1 次,11~3 月进行加密采样,每星期采样两次。每次采样时间为 23h,采样过程为当日 13:00 至次日 12:00。

采样地点为南京市环境监测中心站楼顶(32.05N, 118.76E),距地高度约 18m。

实验所用滤膜为美国 Whatman 公司生产的特氟龙膜(Teflon)滤膜直径为 46.2mm。

1.2 水溶性离子成分的分析

去除采样无效样品,共分析水溶性成分的样品 62 个,其中霾天气下样品为 26 个。检测离子包括空气中气溶胶阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻)和阳离子(NH₄⁺)。

1.2.1 样品前处理

(1)将待测膜折叠后放入 100mL 比色管中,加入浓度为 1.8mmol/L 碳酸钠和 1.7mol/L 碳酸氢钠混合液的淋洗液至标准刻度线,浸泡约 30min(碳酸钠、碳酸氢钠为天津市光复精细化工研究所的优级纯试剂,超纯水)。

(2)将浸泡后的比色管放置于 KH520CB 型超声波中,设置 35℃ 温度下,连续超声 30min,冷却至室温后分析。

(3)使用 1.00mL 标准注射器荡洗 2~3 次,0.22μm 的滤膜过滤后,进样分析。

1.2.2 样品的离子分析

分析仪器:美国戴安公司 DX-100T 离子色谱仪。

定量标准:国家环保总局标准样品研究所。

仪器参数:温度 20~25℃,湿度 40%~60%,流量:0.80~1.30mL/min,时间 9~13min,定量环 50μL。

以上经前处理后的溶液再取样分析氨离子,方法同 GB/T7479-87(水质 氨的测定 纳氏试剂比色法)。采用分析仪器为上海天美公司 7200 型分光光度计;定量标准:国家环保总局标准样品研究所。

为了保证样品分析的准确性,采用相同的前处理

方法处理空白滤膜,作为全程序空白样,并测定其中各水溶性离子浓度,同时每批次分析时做 10%的室内平行,并带一个标准样品测试。

2 结果与讨论

2.1 南京市 PM_{2.5} 质量浓度水平

采样期间 PM_{2.5} 日均质量浓度在 15.8~356.3μg/m³ 之间变化,灰霾期间 PM_{2.5} 浓度(141.65μg/m³)远高于非灰霾期间 PM_{2.5} 浓度(98.04μg/m³)(不包括降水样本)。实验结果表明,南京市灰霾期间大气细粒子污染程度比较严重。

2.2 灰霾天气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染水平

许多研究证实水溶性离子对大气的消光系数具有较高的分担率,是许多大都市造成能见度降低的最主要原因。

为了除去降水对离子浓度的影响,本研究在统计水溶性离子浓度时除去了降水样本 11 个。

2007 年 6 月 15 日起至 2008 年 5 月 29 日观测期间,南京市 PM_{2.5} 中总水溶性离子的浓度含量范围为 12.86~246.43μg/m³。其中 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ 是 PM_{2.5} 主要的组成成分,占 PM_{2.5} 浓度的百分比为 43%。可见,南京市水溶性离子所占比重较大,是 PM_{2.5} 的重要组分。PM_{2.5} 中各离子在霾天气和非霾天气下的年平均浓度如图 1 所示。

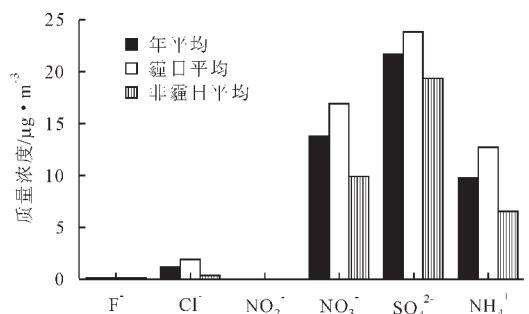


图1 霾天气和非霾天气下PM_{2.5}中各水溶性离子的平均质量浓度
Fig.1 Average mass concentrations of water-soluble ions in haze and normal days in PM_{2.5}

可见,观测期间,不论是霾天气还是非霾天气下,南京市 PM_{2.5} 中的水溶性离子年日平均浓度大小依次为:SO₄²⁻>NO₃⁻>NH₄⁺>Cl⁻>F⁻>NO₂⁻。霾天气和非霾天气下该 6 种离子的平均浓度分别为 23.83μg/m³、17.01μg/m³、12.86μg/m³、1.93μg/m³、0.14μg/m³、0.08μg/m³(霾天)和 19.30μg/m³、9.96μg/m³、6.57μg/m³、0.39μg/m³、0.16μg/m³、0.07μg/m³(非霾天)。霾天气下 PM_{2.5} 中水溶性离子的质量浓度之和(54.28μg/m³)为非霾天气下水溶性离子的质量浓度均值(34.68μg/m³)的 1.6 倍,该结果同李丽珍等^[5](2007)在西安的观测结果类似(1.63)。灰霾天气期间水溶性离子总和在 PM_{2.5} 中所占

比重(47%)远高于正常天气(31%)(本文中正常天气指无灰霾无雾天气) 不仅绝对浓度升高,而且百分含量也升高,说明 SO_2 和 NO_x 转化为硫酸盐和硝酸盐的强度增加。

霾天气时, $\text{PM}_{2.5}$ 中的二次气溶胶 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 质量浓度明显高于非霾天气,尤其是 NH_4^+ 和 NO_3^- , 分别为非霾天气的 1.71 和 1.96 倍。 SO_4^{2-} 为非霾天气的 1.23 倍。说明南京灰霾天气下大气污染主要来自机动车使用和化石燃料的燃烧。另外, Cl^- 浓度霾天远大于非霾天(比值 4.92), 这与李丽珍在西安的研究结果不同。 F^- 浓度霾天低于非霾天, NO_2^- 浓度无明显变化。可见霾天气和非霾天气相比其水溶性离子的质量浓度组分发生了很大的变化,总水溶性离子质量浓度也增加。

$\text{PM}_{2.5}$ 中 6 种水溶性离子占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的百分比如图 2 所示。

由此可见,南京市灰霾天气中水溶性离子含量上升较大,霾天气下低风速和底层稳定的大气有利于底层大气污染物的积累。

2.3 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子季节变化特征

采样期间南京市夏、秋、冬、春各季 $\text{PM}_{2.5}$ 成分检测结果如表 1 所示。可见,这些离子随季节变化和天气条件的不同而有很大的差别。除 F^- 和 NO_2^- 外,各

离子最高浓度都出现在秋季,这与秋季早晚气温较低,大气层结较稳定,易出现逆温的天气条件有关;另一方面,与污染物排放有关。秋季观测期间,空气中 NO_2 、 SO_2 含量为全年最高,分别为 76.78 和 93.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,造成了该季节二次粒子的高值。

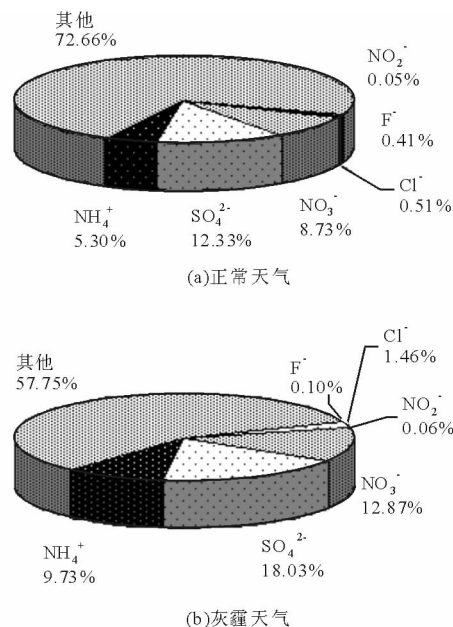


图2 南京市正常天气和灰霾天气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的组成
Fig.2 Composition of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ during normal days and haze days in Nanjing

表 1 各季节 $\text{PM}_{2.5}$ 及其水溶性离子成分在不同天气下的浓度

Table 1 The concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ and the water-soluble inorganic ions collected in aerosols during hazy days and normal days ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Sample	Summer(6)			Autumn(12)		Winter(18)			Spring(12)		
	Fog(2)	Normal(2)	Haze(2)	Fog(3)	Haze(9)	Fog(5)	Normal(4)	Haze(9)	Fog(6)	Normal(1)	Haze(5)
$\text{PM}_{2.5}$	157.2	101.2	125.9	57.3	151.8	101.3	57.4	143.9	120.3	108.6	126.1
F^-	0.14	0.20	0.17	0.10	0.14	0.10	0.45	0.16	0.06	0.06	0.04
Cl^-	0.05	0.03	n.a.	0.37	2.64	0.79	0.56	2.21	0.10	0.13	0.14
NO_2^-	0.03	n.a.	0.03	n.a.	n.a.	0.07	0.03	0.07	0.11	0.08	0.08
NO_3^-	n.a.	n.a.	n.a.	4.87	23.92	19.79	8.20	16.26	6.85	1.80	5.91
SO_4^{2-}	31.22	12.42	23.64	15.56	30.62	23.32	8.74	20.40	24.98	8.59	17.88
NH_4^+	12.56	4.14	9.50	7.25	21.89	6.14	4.29	8.79	7.37	3.99	5.29

注 n.a.为未检出,表中正常天指非霾非雾天,雾的记录为 8 个时段中有一次即为零。

灰霾期间大气细颗粒物的浓度季节差别较大,灰霾期间秋冬季污染高于春夏季污染,其中夏季污染最轻,这是由秋冬季灰霾天气频率较多、持续时间较长且秋冬季节气温较低等天气条件所致。各季节霾天和雾天 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度均高于正常天,说明霾雾天气均能造成细颗粒物的聚集。不同采样期间水溶性离子污染水平差别显著,除 F^- 、 NO_2^- 外,各离子浓度灰霾天气显著高于正常天气,秋冬季节高于春夏季节。 F^- 对灰霾天气影响不大,甚至有减少趋势, NO_2^- 季节变化不明显,灰霾天与非灰霾天浓度差别不大。

夏季霾雾天气下 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 浓度均是正常天

气下的 1.8 倍, NH_4^+ 浓度分别是正常天气下的 2.3 和 3 倍。 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 浓度无明显变化。 NO_3^- 在夏季未被检出主要是因为夏季采样期间,气温较高,平均温度大约都在 30°C 以上,因此 NO_3^- 主要以气态 HNO_3 的形式存在^[6],另有研究指出,采样用的特氟纶膜对挥发性成分硝酸铵的损失与采样时的气象条件(温度、湿度)有很大的关系,当温度超过 25°C 时,特氟龙膜对挥发性硝酸铵的损失可达 100%^[7-8]。夏季非霾天各离子浓度大小依次为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^-$,霾天时 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{F}^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$,非霾天与霾天趋势基本一致。

秋季采样期间均伴随着雾或轻雾现象。霾日期间

PM_{2.5} 浓度(151.8μg/m³)显著高于非霾期间(57.3μg/m³),霾天气下 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺和 Cl⁻浓度均高于非霾天气,霾天气时 PM_{2.5} 中三种主要的水溶性离子 SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻的质量浓度分别是非霾天气下的 1.97、3.02、4.91 倍。可见 NO₃⁻在该季节下霾日和非霾日的浓度差最为明显。

冬季霾日和正常天气下 PM_{2.5} 浓度分别为 143.9 μg/m³ 和 57.4μg/m³,高于梁明易等^[9]在广州的观测结果(72μg/m³(霾日) 69μg/m³(正常天气))。霾天气下 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺和 Cl⁻浓度为 16.26μg/m³、20.40μg/m³、8.79μg/m³、2.21μg/m³,分别是正常天气下的 1.98、2.33、

2.04 和 3.95 倍。

春季霾日各离子浓度大小顺序为 SO₄²⁻>NO₃⁻>NH₄⁺>Cl⁻>NO₂⁻>F⁻,非霾日下 SO₄²⁻>NH₄⁺>NO₃⁻>Cl⁻>NO₂⁻>F⁻表明春季霾天气下 NO₃⁻浓度升幅较 NH₄⁺大。

2.4 灰霾天气下 PM_{2.5} 及各主要离子的相关性

表2 给出了霾天气与非霾天气下 PM_{2.5} 及其主要水溶性离子之间的相关系数。从表 2 可见 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺与 PM_{2.5} 质量浓度的相关系数分别为 0.180、0.751、0.487,表明非霾天气下 PM_{2.5} 质量浓度的变化与这三种离子尤其是 SO₄²⁻、NH₄⁺密切相关。同时 SO₄²⁻与 NH₄⁺相关性也较高,说明两者具有很强的同源性。

表 2 非霾天气下 PM_{2.5} 及各主要离子的相关性
Table 2 Correlation of main ions in PM_{2.5} in normal days

Sample	PM _{2.5}	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
PM _{2.5}	1.000					
F ⁻	-0.110	1.000				
Cl ⁻	-0.241	0.404	1.000			
NO ₃ ⁻	0.180	0.184	0.523	1.000		
SO ₄ ²⁻	0.751	-0.043	-0.004	0.313	1.000	
NH ₄ ⁺	0.487	0.096	0.131	0.215	0.552	1.000

(N=19)

表 3 表明灰霾期间 PM_{2.5} 与 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺的相关性较高,其相关系数分别达到了非灰霾时期的 3.6、0.8 和 1.3 倍。该三种离子在灰霾时期与 PM_{2.5} 浓度显著相关,说明灰霾时期该三种离子浓度增大,以 NO₃⁻、NH₄⁺较为明显。此外,灰霾期间 Cl⁻与 NO₃⁻(0.668)、NH₄⁺(0.561)、NO₃⁻与 SO₄²⁻(0.859)、NH₄⁺(0.857)、SO₄²⁻

与 NH₄⁺(0.896)之间的相关性上升明显,表明灰霾期间 SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻这三种离子具有较高的同源性,Cl⁻和 NO₃⁻的高相关性表明这两种离子可能具有某种共同的来源,可能与非海盐气溶胶的 Cl⁻来源于燃料燃烧过程和汽车尾气排放有关。PM_{2.5} 中颗粒物的主要存在形式可能为 NH₄Cl、NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄ 或 NH₄HSO₄。

表 3 霾天气下 PM_{2.5} 及各主要离子的相关性
Table 3 Correlation of main ions in PM_{2.5} in haze days

Sample	PM _{2.5}	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
PM _{2.5}	1.000					
F ⁻	-0.339	1.000				
Cl ⁻	0.311	-0.048	1.000			
NO ₃ ⁻	0.644	-0.154	0.668	1.000		
SO ₄ ²⁻	0.604	-0.120	0.493	0.859	1.000	
NH ₄ ⁺	0.628	-0.049	0.561	0.857	0.896	1.000

(N=20)

上述结果表明,南京市灰霾天气与 PM_{2.5} 中 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺的质量浓度具有很大的相关性,尤以 NO₃⁻最为显著。

2.5 二次气溶胶 SO₄²⁻、NO₃⁻与其前体物的转化

SO₄²⁻和 NO₃⁻是大气颗粒物中两种非常重要的成分,均为二次水溶性粒子,是大气中 SO₂ 和 NO_x 浓度的指示剂。大气中的 SO₂ 和 NO_x 经过一系列化学和光化学反应分别生成 H₂SO₄ 和 HNO₃ 气体,当城市大气中原生粒子浓度较高时,它们会在原生粒子上凝结并与其中的某些物质发生反应,如与 NH₃、NaCl、CaCl₂ 等反应生成二次粒子,所以大气颗粒物中 SO₄²⁻、NO₃⁻的质量浓度主要取决于大气中相应的前体物 SO₂、

NO_x 的含量及其在大气中的气-粒转化速率和当地的气候条件,主要受温度和湿度等因素的影响。

很多学者^[10]用 SOR 和 NOR 来表示 SO₂ 转化率和 NO_x 的转化率。SOR 通常用 SO₄²⁻的摩尔值与 SO₄²⁻和 SO₂ 的摩尔值之和相比,NOR 同理。公式如下:

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

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

SOR 和 NOR 的大小可以用来作为生成二次污染物的指示器,SOR 和 NOR 的值越高,说明大气中 SO₂ 和 NO₂ 生成的二次污染物越多。

本文利用采样期间南京市环境监测中心站草场

门国控点的 SO_2 、 NO_2 监测资料,计算观测期间 13:00~12:00 的浓度平均值,对照 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度值,计算各季节 SOR 和 NOR 值,并对比了正常天气和霾天气下 SO_2 、 NO_x 的转化率。如图 3 所示,采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SOR 和 NOR 变化明显,不同天气下 SOR 最高值均在夏季,这是因为夏季日照时间长、太阳辐射强度大、相对湿度较大,这样的气象条件有利于 SO_2 的光化学反应及其气-粒转化过程^[11],因而 SOR 值较大。

灰霾天气下 SOR 值各季节平均值分别为夏季(40.83%)>秋季(23.73%)>冬季(19.21%)>春季(13.41%),非灰霾天气下夏季(32.43%)>春季(24.42%)>冬季(18.71%)>秋季(15.85%)。表明灰霾天气下由 SO_2 生成 SO_4^{2-} 的转化率较非霾天气有所升高。其中春季霾日下 SOR 值小于非霾天气可能与春季雾日多于霾日,且污染大于霾日所致。各季节 SOR 值均大于 0.1,说明有光化学反应发生^[12-13],即 SO_4^{2-} 有部分来源于 SO_2 的二次转化,而不是单一地来源于一次污染物,表明霾天气下二次污染物远高于非霾天气。

NOR 值分布为分别:冬(16.11%)>秋(7.83%)>春(7.20%)>夏(0)(非霾天)和秋(19.29%)>冬(15.95%)>春(8.69%)>夏(0)(霾天)。非霾天气下除冬季外,NOR 值均小于 0.1,说明 NO_3^- 更倾向来源于一次污染物,而冬季 NO_3^- 部分来源于二次污染物,霾天气下春秋两季节 NOR 值分别为 0.0869 和 0.1929,高于同季节非霾天气的值(0.0720,0.0783),表明霾天气下 NO_2 转化 NO_3^- 的转化率升高。但冬季 NOR 值霾日略小于非霾日。这可能是因为冬季观测期间的气温及气压有关。研究表明,NOR 与温度呈显著负相关,与气压呈显著正相关关系。其次冬季观测期间由于雾日较多,非霾日中雾日较多,导致冬季非霾日氮氧化物转化率升高。春季霾天与非霾天的 NOR 值分别为 0.0869、0.0720,均<0.1,这可能是由于春季霾天气相对秋冬季节较少导致。总体而言,霾天气下 SOR、NOR 均高于正常天气,这可能与霾天气 NH_4^+ 浓度增大有关。

3 结论

(1)南京市大气细颗粒物污染严重,采样期间灰霾期 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度($141.65\mu\text{g}/\text{m}^3$)远高于非灰霾期 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度($98.04\mu\text{g}/\text{m}^3$),灰霾期间秋冬季污染高于春夏季污染。

(2)分析的 6 种离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+)中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组成成分,占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的百分比为 43%。霾天气下 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的质量浓度之和为非霾天气下水溶性离子的质量浓度均值的 1.6 倍,霾天气时 $\text{PM}_{2.5}$ 中的二次

气溶胶 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 质量浓度明显高于非霾天气,尤其是 NH_4^+ 和 NO_3^- ,分别为非霾天气的 1.71 和 1.96 倍。

(3)不同采样期间水溶性离子污染水平差别显著,除 F^- 、 NO_2^- 外,各离子浓度(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+)灰霾天气显著高于正常天气,秋冬季节高于春夏季节。 F^- 对灰霾天气影响不大,甚至有减少趋势, NO_2^- 季节变化不明显,灰霾天与非灰霾天浓度差别不大。

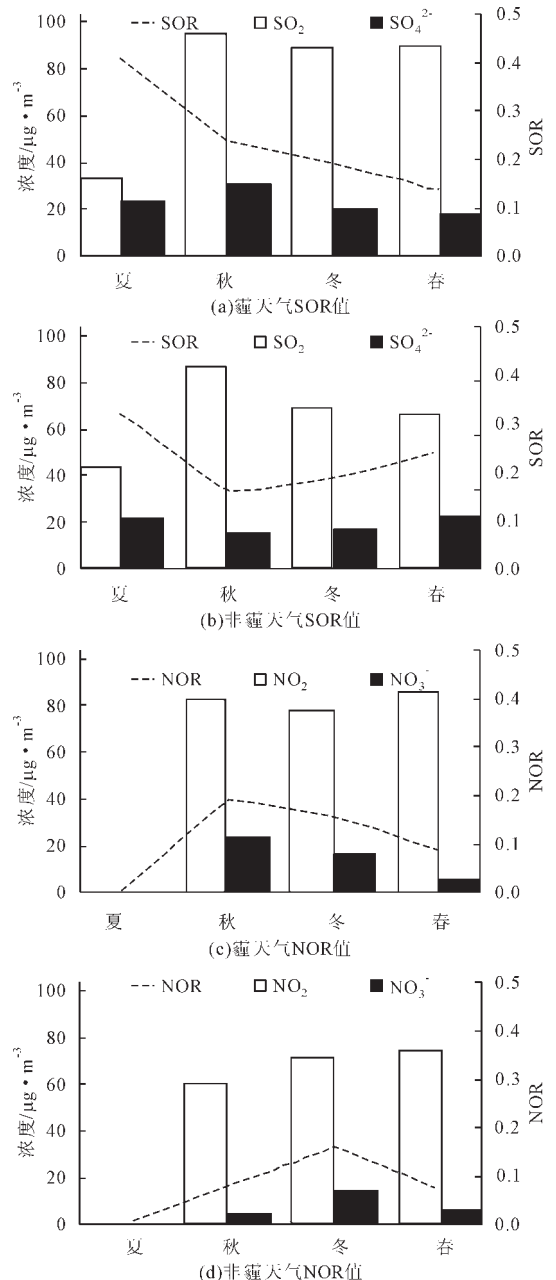


图3 各季节霾天气下与非霾天气下的SOR和NOR值
Fig.3 The value of SOR and NOR in haze and normal days of different seasons

(4)南京市灰霾期间 $\text{PM}_{2.5}$ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的相关性较高,尤以 NO_3^- 最为显著。 $\text{PM}_{2.5}$ 中颗粒物的主要存在形式可能为 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或

NH₄HSO₄。

(5)霾天气下 SOR、NOR 均高于正常天气,这可能与霾天气下 NH₄⁺浓度增大有关。

[参考文献]

- [1] 中央气象局.地面气象观测规范[M].北京:气象出版社,1979:22-27.
Central Meteorological Bureau. Surface Weather Observation Regulation[M]. Beijing:Weather Press,1979:22-27.(in Chinese)
- [2] 童尧青,银燕,钱凌,等.南京地区霾天气特征分析[J].中国环境科学,2007,27(5):584-588.
Tong Yao-qing, Yin Yan, Qian Ning, et al. The characteristic analyses of haze days in Nanjing[J]. China Environment Science, 2007, 27(5):584-588.(in Chinese)
- [3] 刘攸弘.广州城市灰霾的出现及其警示[J].广州环境科学,2004,119(2):12-14.
Liu Xiao-hong. Appearance of haze days and its warning in Guangzhou[J]. Guangzhou Environment Science, 2004, 119(2):12-14.(in Chinese)
- [4] 段菁春,毕新慧,谭吉华,等.广州灰霾期大气颗粒物中多环芳烃粒径的分布[J].中国环境科学,2006,26(1):6-10.
Duan Qin-chun, Bi Xin-hui, Tan Ji-hua, et al. Distribution of fine particles of polynuclear aromatic hydrocarbons under haze periods in Guangzhou [J]. China Environment Science, 2006, 26(1):6-10.(in Chinese)
- [5] 李丽珍,沈振兴,杜娜,等.霾和正常天气下西安大气颗粒物中水溶性离子特征[J].中国科学院研究生院学报,2007,24(5):674-679.
Li Li-zheng, Shen Zhen-xin, Du Na, et al. Water-soluble ions characteristics of atmosphere fine particles under haze and normal days in Xi'an[J]. Postgraduate School Journal of China Academy of Science, 2007, 24(5):674-679.(in

Chinese)

- [6] Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, et al. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A[J]. J of Geophysical Research, 1996, 101:2011.
- [7] Schaap M, Spindler G, Schulz M, et al. Effect in the sampling of nitrate studied in the/INTERCOMP campaigns of EUROTRAC aerosol [J]. Atmos Environ, 2004, 38:6487-6496.
- [8] Hering S, Cass G. The magnitude of bias in the measurement of PM_{2.5} arising from volatilization of particulate nitrate from Teflon filters[J]. J Air and Waste Management Association, 1999, 49:725-733.
- [9] 梁明易,董林,陶俊,等.广州冬季霾天气大气 PM_{2.5} 污染特征分析[J].中国环境监测,2007,23(5):52-70.
Liang Ming-yi, Dong Lin, Tao Jun, et al. The pollution characteristic analyses of PM_{2.5} under autumn haze periods in Guangzhou[J]. China Environment Monitoring, 2007, 23(5):52-70.(in Chinese)
- [10] Wang Y, Zhuang GS, Tang AH, et al. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39:3771-3784.
- [11] 张立盛,石广玉.相对湿度对气溶胶辐射特性和辐射强迫的影响[J].气象学报,2002,60(2):230-236.
Zhang Li-sheng, Shi Guang-yu. Impact of relative moisture to radiation characteristic and radiation forcing of aerosol[J]. Meteorological Press, 2002, 60(2):230-236.(in Chinese)
- [12] Wang Y, Zhuang GS, Tang AH, et al. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39:3771-3784.
- [13] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo[J]. Atmospheric Environment, 1990, 24A:815-822.

(上接第 47 页)

- Dong Yong-chun, Bai Zhi-peng, Liu Rui-hua, et al. Improvement of ammonia decomposition efficiency of polyester/cotton blend fabric finished with nano TiO₂-Ag photocatalyst [J]. Nanoscience & Technology, 2004, 1(6):7-11 (in Chinese)
- [4] Kistler S S. Coherent expanded aerogels [J]. J Phys Chem, 1932, 36:52-64.
- [5] Reddy B M, Srekanth P M, Reddy E P. Surface characterization of La₂O₃-2TiO₂ and V₂O₅/La₂O₃-TiO₂ catalysts[J]. J Phys Chem B, 2002, 106:5695-5670.
- [6] Yamashita H, Kawasaki S, Ichihashi Y, et al. Characterization of titanium-silicon binary oxide catalysts prepared by the

sol-gel method and their photocatalytic reactivity for the liquid-phase oxidation of 1-octanol[J]. J Phys Chem, B 1998, 102:5870-5875.

- [7] Thomas L, Paul M, Armim H. Surface chemistry of colloidal silver: surface plasmon damping by chemisorbed iodide, hydrosulfide (SH-) and phenylthiolate[J]. J Phys Chem, 1993, 97:679-682.
- [8] Cai W P, Zhang L D. Preparation, structure and optical properties for Ag/SiO₂ mesoporous composite[J]. J Phys: Condens Matter, 1999, (7):7257-7267.
- [9] Lisebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surface: principle, mechanisms and selected results[J]. Chem Rev, 1995, 95:735-738.