

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.07.2015121402

王开扬, 郭文帝, 闫雨龙, 等. 太原市干沉降中水溶性离子特征[J]. 环境化学, 2016, 35(7): 1354-1360

WANG Kaiyang, GUO Wendi, YAN Yulong, et al. Characteristics of water-soluble ions in dry deposition in Taiyuan [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(7): 1354-1360

## 太原市干沉降中水溶性离子特征\*

王开扬<sup>1</sup> 郭文帝<sup>1</sup> 闫雨龙<sup>1</sup> 何秋生<sup>1\*\*</sup> 王新明<sup>2</sup>

(1. 太原科技大学环境与安全学院, 太原, 030024;

2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640)

**摘 要** 采集了太原市 2013 年 4—12 月大气干沉降样品, 并使用了离子色谱仪分析了其中的水溶性无机阳离子. 报道了干沉降中水溶性离子的化学特征、沉降通量和来源分析. 结果表明,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  是太原市干沉降的主要离子, 浓度分别为 4258.83、2388.45、1048.35  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . 干沉降中的水溶性离子浓度水平季节变化趋势为秋季>夏季>春季, 变化趋势受到排放源和气象因素的影响. 降尘通量和水溶性离子沉降通量分别为 323.72  $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$  和 21.43  $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ . 干沉降中硫、氮沉降通量分别为 1.55  $\text{t}\cdot(\text{km}^2\cdot\text{a})^{-1}$  和 0.39  $\text{t}\cdot(\text{km}^2\cdot\text{a})^{-1}$ , 高于国内其他地区的研究结果. 水溶性离子的相关性分析和特征比值结果显示, 干沉降中的  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  主要受到燃煤排放影响;  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的主要来源除了扬尘外, 燃煤也有贡献.

**关键词** 太原市, 干沉降, 水溶性离子, 沉降通量.

## Characteristics of water-soluble ions in dry deposition in Taiyuan

WANG Kaiyang<sup>1</sup> GUO Wendi<sup>1</sup> YAN Yulong<sup>1</sup> HE Qiusheng<sup>1\*\*</sup> WANG Xinming<sup>2</sup>

(1. School of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan, 030024, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China)

**Abstract:** The chemical characteristic of the water-soluble ions (WSIs) in the dry deposition in Taiyuan was reported by the atmospheric dry deposition field sampling from April to December, 2013 and the methods of the ultra-sonic extraction and the ion chromatograph analysis. Then, their fluxes were estimated and the sources were discussed based on the WSIs composition and mass concentration levels. As the results showed,  $\text{SO}_4^{2-}$  (4258.83  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  (2388.45  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and  $\text{NO}_3^-$  (1048.35  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) were the major ions in the dry deposition. The concentrations of WSIs were the highest in the autumn, followed by the summer and spring, influenced by the emission source and meteorological factors. The fluxes of dry deposition and WSIs were 323.72 and 21.43  $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ , respectively. And the flux of sulfur and nitrogen by the dry deposition were 1.55 and 0.39  $\text{t}\cdot(\text{km}^2\cdot\text{a})^{-1}$ , respectively, which were higher than those in other regions in China. Based on the correlation relationship and mass ratios between the individual WSIs,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  were mainly from coal combustion while  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  were from the soil dust as well as coal combustion.

**Keywords:** Taiyuan, dry deposition, water-soluble ions, deposition flux.

2015 年 12 月 14 日收稿 (Received: December 14, 2015).

\* 国家自然科学基金 (41172316), 国家教育部重点项目 (211026), 山西省回国留学人员科研项目 (2011080) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41172316), Key Project of Ministry of Education (211026) and Research Project Supported by Shanxi Scholarship Council of China (2011080).

\*\* 通讯联系人, Tel: 0351-6998326, E-mail: heqs@tyust.edu.cn

Corresponding author, Tel: 0351-6998326, E-mail: heqs@tyust.edu.cn

大气沉降是颗粒物从大气中去除的主要方式,在全球地球化学循环中扮演着重要的角色<sup>[1]</sup>。相对湿度沉降,干沉降是我国北方地区大气颗粒物及其前体物和中间物清除的主要机制<sup>[2-3]</sup>。除常见的重金属、有机物等外,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等水溶性无机离子组分是干沉降中主要的组成部分<sup>[4]</sup>。

近年来国内学者开展了大量干沉降的研究工作,关注其沉降通量、沉降中的重金属、持久性有机污染物和典型元素的沉降特征等。对京津冀地区的研究表明,工业发达的唐山、天津、北京等城市的干沉降通量明显高于以农业为主的地区,内陆地区的干沉降通量高于沿海地区,冬季大气颗粒物干沉降通量变化为85—912 mg·(m<sup>2</sup>·d)<sup>-1</sup>,其中保定因市区存在大量燃煤排放源致使干沉降量最高<sup>[5]</sup>。受到能源结构和气候条件的影响,北方城市干沉降通量远高于南方或沿海城市,尤其是干沉降中的PAHs、重金属等特征污染物<sup>[6-8]</sup>。蔡阳阳等<sup>[2]</sup>对北京的干沉降分析表明水溶性离子的主要成分是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,呈现秋季最低、夏季最高的季节变化特征。在我国湖南、贵州和重庆等地,干沉降中的典型元素N和S的沉降都与化石燃料的燃烧和农业生产有关<sup>[9]</sup>。目前对干沉降的研究主要集中在干沉降中的有机物和无机金属元素等方面,但对水溶性离子的深入研究相对较少。

太原市是我国的重污染城市之一。太原市2012年采暖期PM<sub>2.5</sub>的浓度达到167.4 μg·m<sup>-3</sup>,90%样品超过环境空气质量标准(GB3095—2012),在国内外处于较高水平<sup>[10]</sup>。2011—2013年太原市夏季降水的化学组成以SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>为主,离子来源与太原市以煤为主要能源的结构有关<sup>[11]</sup>。目前,尚鲜有关太原市干沉降的颗粒物及其水溶性离子组分的研究。

本研究通过采集太原市大气干沉降样品,并分析其中的水溶性离子,探讨了干沉降的水溶性离子组成及其变化特征、沉降通量及来源,以期为了解污染物通过干沉降的迁移转化规律和相关的环境污染防治提供依据。

## 1 采样与分析(Sampling and analysis)

### 1.1 样品的采样

本研究采样点设在太原市万柏林区太原科技大学综合楼楼顶,距地面约50 m,且周围没有污染源及高大建筑物和树木遮挡。采用APS-2A降水降尘自动采样器(湘蓝,中国)采集干沉降样品。采样时间为2013年4月1日—2013年12月1日,每个干沉降样品的采样周期为2周,共采集有效干沉降样品16个。采样滤膜为玻璃纤维滤膜,采样前后,均将采样膜放置于恒温恒湿箱内(RH=50%,T=25℃)平衡48 h恒重后称量。采样期间,干沉降样品收集在直径160 mm的干沉降桶内,采样桶的顶盖在降水时自动关闭。

采样期间,在山西省气象信息网<sup>[12]</sup>上获取太原市地面气象观测数据,包括温度、风速和降雨量等。常规污染数据在全国城市空气质量实时发布平台<sup>[13]</sup>获得,包括SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>等。

### 1.2 样品分析

剪取1/4采样膜,用40 mL去离子水超声45 min提取水溶性离子,然后经0.45 μm水系(PES)微孔滤膜过滤,滤液密封储藏在4℃的冰箱中待测定。采用离子色谱仪(Dionex,ICS-90)测定主要的阴离子(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)和阳离子(Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)。阴、阳离子检测分别采用AS9-HC色谱柱和SCSI色谱柱,淋洗液分别为9 mmol·L<sup>-1</sup>的碳酸钠和3 mmol·L<sup>-1</sup>的甲烷磺酸,进样量均为10 μL,流速均为1 mL·min<sup>-1</sup>。

分析使用的标准曲线,要求至少5个点,相关系数必须≥0.99。分析中,F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>及Mg<sup>2+</sup>的检出限分别为0.04、0.03、0.01、0.01、0.03、0.06、0.10、0.10、0.05 mg·L<sup>-1</sup>。每分析10个样品,需校验标准曲线,要求分析值与标准值相差不大于5%。按样品数量的10%采集平行样,平行样与样品的结果偏差小于10%。空白样品检测结果各离子浓度均低于检测限。

### 1.3 干沉降及水溶性离子通量计算

本研究中,对干沉降和水溶性离子通量计算方法为:

干沉降通量

$$F_d = W / (S \cdot D) \quad (1)$$

式中  $F_d$  为降尘通量 ( $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ );  $W$  为颗粒物质量 ( $\text{mg}$ );  $S$  为干沉降收集器面积 ( $\text{m}^2$ );  $D$  为干沉降采集持续天数 ( $\text{d}$ ).

水溶性离子干沉降通量:

$$F_{\text{dry}} = C_{\text{dry}} \cdot W \cdot 10^6 / (S \cdot D) \quad (2)$$

式中  $F_{\text{dry}}$  为水溶性离子干沉降通量 ( $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ );  $C_{\text{dry}}$  为干沉降中离子浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $W$  为采集颗粒物质量  $\text{mg}$ ;  $S$  为干沉降收集器的面积  $\text{m}^2$ ;  $D$  为干沉降采集持续天数  $\text{d}$ .

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 干沉降的离子组成及其变化特征

图 1 为采样期间主要离子浓度、气象条件及主要污染物浓度的时间变化趋势.将干沉降样品中阴、阳离子当量 ( $\text{meq}$ ) 按照采样膜的面积 ( $\text{m}^2$ ) 换算成等离子浓度 ( $\text{meq} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 进行相关性分析可知 (图 2), 阴离子当量总和与阳离子当量总和的相关性较好 ( $R^2 = 0.77$ ), 表明研究结果的阴、阳离子基本平衡, 但是存在一定的阴离子缺失.这可能是由于样品中还包含若干没有测量的阴离子, 如一些低碳链有机阴离子等.

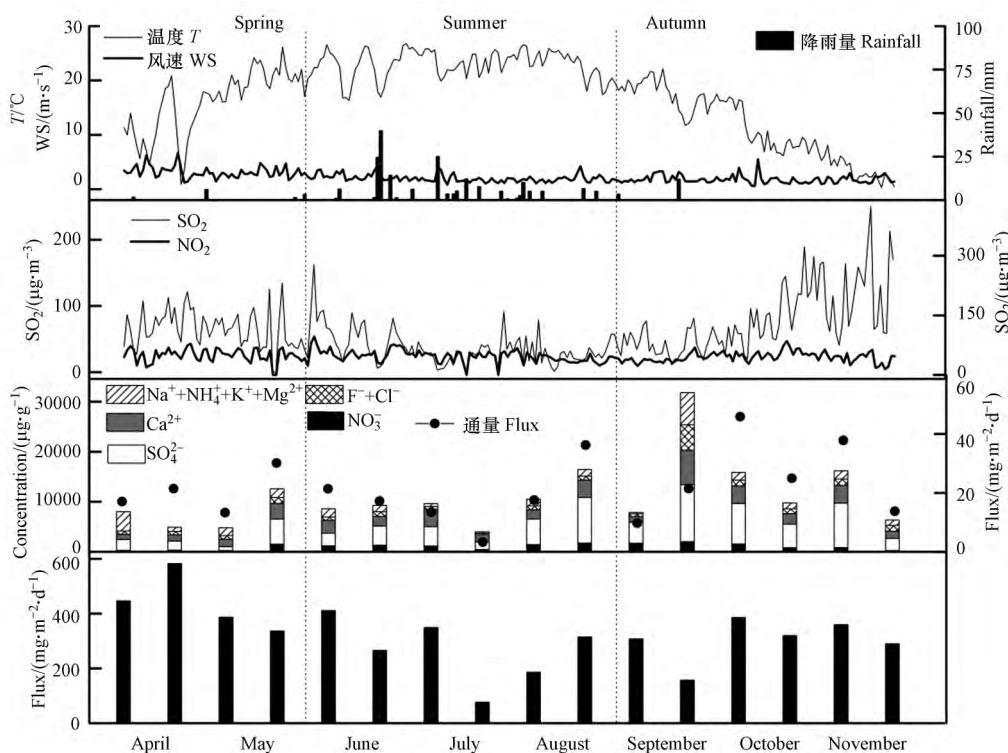


图 1 采样期间气象因素、气体污染物浓度及干沉降中水溶性离子浓度、沉降通量

Fig.1 The chemical composition and flux of WSIs in dry deposition, and the meteorological parameters and levels of selected gas pollutants during the sampling time

表 1 显示了太原市干沉降样品中各水溶性离子的统计值,干沉降总离子浓度平均值为  $10152.64 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 变化范围为  $3332.59$ — $31805.75 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . 其中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  是最主要的 3 种离子, 分别占总离子浓度的 41%、23% 和 10%. 阳离子中, 含量最高的为  $\text{Ca}^{2+}$ , 占阳离子总浓度的 58%, 平均值为  $2388.45 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其次为  $\text{Na}^+$ , 占阳离子总浓度的 33%, 浓度最小的为  $\text{NH}_4^+$ , 平均值为  $27.20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 阴离子中, 含量最高的为  $\text{SO}_4^{2-}$ , 占阴离子总和的 68%, 平均值为  $4258.83 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其次是  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$ , 分别占离子总浓度的 16% 和 14%, 平均值分别为  $1048.35 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $998.67 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . 阴离子平均浓度由高到低顺序为  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ , 阳离子平均浓度由高到低顺序为  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ .

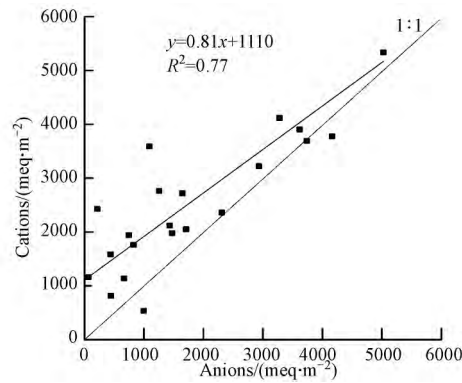


图 2 干沉降中离子平衡分析

Fig.2 The ionic balance in dry deposition

表 1 干沉降中离子浓度统计值(  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  )Table 1 The concentrations statistic of WSIs in dry deposition(  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  )

离子成分 Ionic species	最大值 Max	最小值 Min	中位数 Median	平均值 Average	偏差 Deviation
$\text{F}^-$	386.43	0.16	111.27	129.76	87.68
$\text{Cl}^-$	4781.42	0.37	783.21	998.67	982.06
$\text{NO}_3^-$	3420.24	0.85	818.25	1048.35	869.39
$\text{SO}_4^{2-}$	11390.16	4.46	3093.12	4258.83	3368.59
$\text{Na}^+$	6553.18	6.59	940.39	1444.74	1646.58
$\text{NH}_4^+$	83.45	0.01	13.26	27.20	28.49
$\text{K}^+$	587.47	0.25	119.08	168.13	147.39
$\text{Mg}^{2+}$	444.03	1.52	139.83	171.51	108.85
$\text{Ca}^{2+}$	6854.46	36.86	1962.38	2388.45	1505.47

太原市干沉降主要离子中,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  所占比例较高, 这一结论与太原市湿沉降和  $\text{PM}_{2.5}$  的中水溶性离子的组成研究结果类似<sup>[11, 14]</sup>;  $\text{Ca}^{2+}$  所占比重(23%)与湿沉降中  $\text{Ca}^{2+}$  所占比重(29%)接近<sup>[11]</sup>. 此外, 3种主要由人为活动产生的气体反应生成的二次离子( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$ )占干沉降离子总浓度的64%, 比例略低于太原市湿沉降中比例(72%)<sup>[11]</sup>, 远高于北京(29%)<sup>[2]</sup>和意大利(45%)<sup>[15]</sup>. 由于太原市是以煤为主的能源结构和产业组成, 大量的能源消耗导致大气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  浓度较高(图1), 从而导致空气颗粒物中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  等二次离子比例很高.

在北方地区, 一般认为春季是3—5月, 夏季是6—8月, 秋季是9—11月, 冬季是12—2月(次年). 图1中干沉降中的水溶性离子随时间的变化趋势显示,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  的浓度在秋季达到最高,  $\text{NO}_3^-$  的最高浓度出现在夏季, 而  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  三者的最低浓度均出现在春季. 干沉降中的总水溶性离子浓度水平季节变化明显, 在秋季最高(14626.38  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 其次是夏季(9736.55  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 春季最低(7588.14  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 其中7月份达到最低(6796.58  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 9月份达到最高(19832.64  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). 造成多种离子和总离子沉降浓度最高值均发生在秋季的主要原因可能与污染物排放和秋季的低风速有关<sup>[3]</sup>. 秋季采样时间为9—11月份, 是太原市温度逐渐下降的时间, 煤炭的消耗量较之前有明显的增大, 空气中的  $\text{SO}_2$  浓度也呈逐步上升的趋势(图1). 另外, 秋季也是秸秆焚烧频繁季节, 生物质燃烧过程中产生特征离子  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  在干沉降中的浓度值(38.19  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  和 1560.13  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 远高于夏季和春季. 采样期间, 秋季的平均风速(1.77  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 远低于平均风速(2.21  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (图1), 低风速不利于污染物的扩散, 使更多水溶性离子组分在颗粒物中富集并随着干沉降到达地面. 夏季高温高湿的环境有利于大气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  形成  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[16]</sup>, 水溶性离子  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度分别是春季的2.03倍和1.77倍.

## 2.2 干沉降及其水溶性离子沉降通量

2013年4—11月期间干通量月份的变化见图1, 干沉降通量变化范围为207.69—

514.82  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ , 平均值为 323.72  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ . 研究结果与京津冀地区 (85—912  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ) 接近<sup>[5]</sup>, 高于上海 (171.39  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ )<sup>[17]</sup> 和台湾 (105.5  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ )<sup>[4]</sup>, 低于北京东南郊 (1278.90  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ )<sup>[18]</sup>. 干沉降通量具有明显的季节变化特征, 表现为春季 (438.26  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ) > 秋季 (295.46  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ) > 夏季 (275.62  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ), 其中干沉降通量月均最大值出现在 4 月 (514.82  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ), 最小值出现在 9 月 (207.69  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ). 分析发现, 采样期间干沉降通量和风速具有正相关关系 (图 3). 尤其是在春季, 风速 (3.11  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 远高于其他季节, 高风速带来的扬尘和污染物迁移导致太原市春季的干沉降量较高.

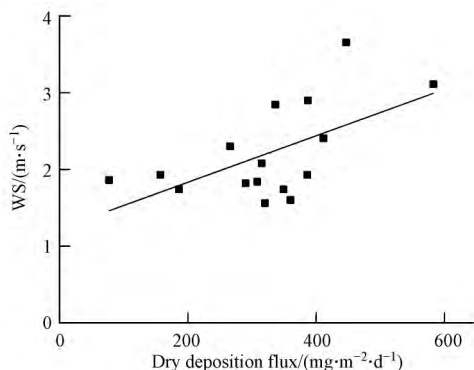


图 3 干沉降通量与风速的关系

Fig.3 The relationship between dry deposition flux and wind speed (WS)

水溶性离子的沉降通量月变化范围为 8.43—35.43  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ , 平均值为 21.43  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ , 其中 10 月最高, 7 月最低, 季节变化表现为秋季 (24.98  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ) > 春季 (20.53  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ) > 夏季 (18.47  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ). 太原市干沉降中的离子沉降通量低于台湾 (48.5  $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ ), 其中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的沉降通量值远低于该采样点<sup>[4]</sup>. 通过对干沉降中水溶性离子沉降通量的分析可知, 2013 年太原市硫的干沉降量为 1.55  $\text{t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ , 与硫的湿沉降量 1.93  $\text{t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$  接近<sup>[19]</sup>, 远高于台湾 (0.13  $\text{t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ )<sup>[4]</sup>; 氮的干沉降量为 0.39  $\text{t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ , 小于氮湿沉降量 1.54  $\text{t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ <sup>[19]</sup>, 但高于广州 (0.13  $\text{t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ )<sup>[20]</sup>、台湾 (0.15  $\text{t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ )<sup>[4]</sup>

和江西鹰潭 (0.27  $\text{t} \cdot (\text{km}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ )<sup>[21]</sup> 等地, 在国内处于较高的水平. 太原市干沉降中的硫沉降通量远高于氮沉降通量, 说明太原市的干沉降类型主要为硫酸型沉降. 导致太原市干湿沉降中的氮沉降量差异较大的主要原因可能是以铵盐、硝酸盐存在的氮沉降在长时间采样的干沉降中易分解, 而在湿沉降中则保存较为完整<sup>[1]</sup>. 相比起其他城市, 太原市干沉降中的硫、氮沉降通量较高, 在今后的工作中应给予关注.

### 2.3 水溶性离子来源分析

对干沉降中水溶性离子进行相关性分析可以发现,  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等 3 种水溶性离子组分相关性较强 ( $r > 0.72$ ,  $P < 0.01$ ). 在空气中的颗粒物上, 3 种离子形成的  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  是 3 种无机离子的主要组成方式<sup>[22]</sup>. 本研究中 3 种水溶性离子的相关性较强也说明其产生机制及在大气中的演化、沉积机制具有一定的相似性<sup>[2]</sup>. 分析显示, 采样期间干沉降中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的相关系数很强 ( $r = 0.87$ ,  $P < 0.01$ ), 表明二者来源相似, 如扬尘的影响<sup>[4]</sup>. 此外, 还发现  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子与干沉降中的  $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  相关性较强 ( $r > 0.64$ ,  $P < 0.01$ ). 研究指出, 城市大气中  $\text{F}^-$  的主要来源是燃煤<sup>[23]</sup>,  $\text{SO}_4^{2-}$  是以燃煤为代表的固定源排放的  $\text{SO}_2$  经过大气反应生成的二次离子<sup>[22]</sup>. 因此, 太原市干沉降中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的主要来源除了扬尘外, 燃煤也有贡献. 这与之前研究指出燃煤过程排放大量的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  一致<sup>[24]</sup>.

大气颗粒物中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  主要是人为排放的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  经过大气化学反应产生的,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  的比值在一定程度上能反映大气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  污染的特征<sup>[4]</sup>. 我国机动车和燃煤排放的  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  质量比是 1:8—1:13 和 2:1, 常用大气颗粒物中  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  质量比是否大于 1 来判断大气颗粒物是否是以燃煤污染为主<sup>[25]</sup>. 2013 年太原干沉降中  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  的变化范围为 2.11—11.14, 均值为 6.07 (图 4), 远高于 Fang 等在台湾的监测值 (1.25)<sup>[4]</sup>, 显示太原市干沉降中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  的主要排放源以燃煤排放为主.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  在全年样品中的变化趋势显示, 4—11 月比值呈现先减后增的变化趋势, 在 6 月份达到最低值 (2.10), 11 月份的比值达到最高 (10.88). 主要原因是深秋后温度持续下降, 煤炭的消耗量较之前有明显的增大, 此时空气中的  $\text{SO}_2$  浓度远高于其他月份 (图 1), 大量的  $\text{SO}_2$  在进入大气后发生一系列光化学反应, 生成  $\text{SO}_4^{2-}$  与空气中的其他离子结合以干沉降的形式沉降下来.  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  为太原市干沉降中主要的碱性离子, 其比值可以用来表征这两种离子的来源. 研究表明, 北方沙漠和黄土中  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  质量比值为 11.11<sup>[26]</sup>. 太原市干沉降中  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  比值 14.47 (范围为 6.46—21.68) (图 4), 高于北方沙漠和土壤的特

征值,显示  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  除土壤来源外,还有其他来源.4—11 月  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  的比值呈现先增后减的变化趋势,与  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  呈负相关( $r=-0.48$ ,  $P<0.01$ ).由于燃煤过程也排放  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  等离子,这可能是该比值高于土壤中的比值并发生显著时间变化的主要原因,与前文的相关性分析一致.太原市干沉降中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  除扬尘外,燃煤亦有贡献.

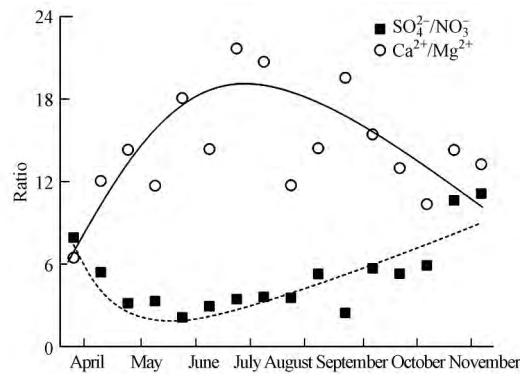
表 2 干沉降中各种水溶性离子的相关性

Table 2 The correlation coefficients between the individual WSIs in dry deposition

	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
$\text{F}^-$	1								
$\text{Cl}^-$	0.31	1							
$\text{NO}_3^-$	0.77 **	0.24	1						
$\text{SO}_4^{2-}$	0.84 **	0.28	0.88 **	1					
$\text{Na}^+$	0.82 **	0.33	0.11	0.31	1				
$\text{NH}_4^+$	0.42 *	0.15	0.72 **	0.77 **	0.25	1			
$\text{K}^+$	0.42 *	0.11	0.44 *	0.47 *	0.45 *	0.25	1		
$\text{Mg}^{2+}$	0.64 **	0.11	0.60 **	0.69 **	0.55 **	0.30	0.22	1	
$\text{Ca}^{2+}$	0.67 **	0.16	0.78 **	0.79 **	0.39	0.197	0.61 **	0.87 **	1

注: \*\* 表示 0.01 水平(双侧)上显著相关; \* 表示 0.05 水平(双侧)上显著相关.

Note: \*\* Correlation is significant at the 0.01 level(2-tailed); \* Correlation is significant at the 0.05 level(2-tailed).

图 4 干沉降中  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  比值Fig.4 The mass ratios of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  and  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  in the dry deposition samples

### 3 结论( Conclusion)

(1)  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  是太原市干沉降的主导水溶性无机离子,平均浓度分别为 4258.83、2388.45、1048.35  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,分别占总离子浓度的 41%、23%和 10%,呈现秋季>夏季>春季的季节变化趋势.

(2) 干沉降通量平均值为 323.72  $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ,表现为春季>秋季>夏季的季节变化趋势,与春季沙尘频发且风速较大有关.

(3) 水溶性离子沉降通量平均值为 21.43  $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ,且太原市干沉降中的硫沉降通量远高于氮沉降通量,为硫酸型沉降.

(4) 通过水溶性离子的相关性分析和比值分析,干沉降中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  的主要排放源以燃煤源为主, $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  除来源于扬尘外,也与煤炭的燃烧有关.

#### 参考文献( References)

- [1] TSAI Y I, KUO S C, YOUNG L H, et al. Atmospheric dry plus wet deposition and wet-only deposition of dicarboxylic acids and inorganic compounds in a coastal suburban environment [J]. Atmospheric Environment, 2014, 89: 696-706.
- [2] 蔡阳阳, 杨复沫, 贺克斌, 等. 北京城区大气干沉降的水溶性离子特征 [J]. 中国环境科学, 2011, 31(7): 1071-1076.
- CAI Y Y, YANG F M, HE K B, et al. Characteristics of water-soluble ions in dry deposition in urban Beijing [J]. China Environmental

- Science 2011 31(7): 1071-1076( in Chinese) .
- [ 3 ] LI L , WANG W , FENG J , et al. Composition , source , mass closure of PM<sub>2.5</sub> aerosols for four forests in eastern China [J]. Journal of Environmental Sciences , 2010 , 22( 3) : 405-412.
- [ 4 ] FANG G C , WU Y S , CHANG S Y , et al. Dry deposition , ionic species measured and source interpretation during seasonal cycle at offshore areas near Taiwan Strait [J]. Chemosphere , 2006 , 64( 8) : 1253-1263.
- [ 5 ] 潘月鹏 王跃思 杨勇杰 等. 区域大气颗粒物干沉降采集及金属元素分析方法 [J]. 环境科学 2010 31( 3) : 553-559.  
PAN Y P , WANG Y S , YANG Y J , et al. Determination of trace metals in atmospheric dry deposition with a heavy matrix of puf by inductively coupled plasma mass spectroscopy after microwave digestion [J]. Environmental Science 2010 31( 3) : 553-559( in Chinese) .
- [ 6 ] 张仁健 浦一芬 徐永福 等. 青岛大气气溶胶的浓度分布和干沉降的观测研究 [J]. 气候与环境研究 2004 9( 2) : 390-395.  
ZHANG R J , PU Y F , XU Y F , et al. Observation on mass concentration and dry deposition of atmospheric aerosols in Qingdao [J]. Climatic and Environmental Research 2004 9( 2) : 390-395( in Chinese) .
- [ 7 ] 崔阳. 太原市干湿沉降中 PAHs 的特征来源及风险评价 [D]. 太原: 太原科技大学硕士学位论文 2015.  
CUI Y. Characteristics , source and risk analysis of PAHs in dry and wet deposition in Taiyuan [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology , Master Thesis 2015( in Chinese) .
- [ 8 ] 黄强 宋建中 彭平安. 珠江三角洲大气干沉降金属元素浓度和来源分析 [J]. 地球与环境 2013 41( 5) : 498-505.  
HUANG Q , SONG J Z , PENG P A. Concentrations and sources of metal elements of dry deposition in the Pearl River Delta , South China [J]. Earth and Environment 2013 41( 5) : 498-505( in Chinese) .
- [ 9 ] LIU X J , JU X T , ZHANG Y , et al. Nitrogen deposition in agroecosystems in the Beijing area [J]. Agriculture , Ecosystems and Environment , 2006 , 113 ( 1 / 4) : 370-377
- [ 10 ] 郭利利 崔阳 张桂香 等. 太原市采暖期大气 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃的污染特征 [J]. 地球与环境 2015 43( 2) : 198-204.  
GUO L L , CUI Y , ZHANG G X , et al. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> during the heating season in Taiyuan City , China [J]. Earth and Environment 2015 , 43( 2) : 198-204( in Chinese) .
- [ 11 ] 郭晓方 崔阳 王开扬 等. 近 3 年太原市夏季降水的化学特征研究 [J]. 环境科学 2015 36( 2) : 388-395.  
GUO X F , CUI Y , WANG K Y , et al. Chemical characteristics of 3-year atmospheric precipitation in Summer , Taiyuan [J]. Environmental Science , 2015 36( 2) : 388-395( in Chinese) .
- [ 12 ] 山西省气象信息网. [EB/OL]. [2015-12-13]. <http://www.sxqx.gov.cn/>  
Meteorological Information Network of Shanxi Province. [EB/OL]. [2015-12-13]. <http://www.sxqx.gov.cn/> ( in Chinese) .
- [ 13 ] 全国城市空气质量实时发布平台. [EB/OL]. [2015-12-13]. <http://106.37.208.233:20035/>  
The National Urban Air Quality Real-time Publishing Platform. [EB/OL]. [2015-12-13]. <http://106.37.208.233:20035/> ( in Chinese) .
- [ 14 ] 贾小花 解静芳 马翔 等. 太原市冬季 PM<sub>2.5</sub> 水溶性组分污染特征分析 [J]. 中国环境科学 2013 33( 4) : 599-604.  
JIA X H , XIE J F , MA X , et al. Analysis of water-soluble constituents in winter of PM<sub>2.5</sub> in Taiyuan City [J]. China Environmental Science , 2013 , 33( 4) : 599-604( in Chinese) .
- [ 15 ] BALESTRINI R , GALLI L , TARTARIG. Wet and dry atmospheric deposition at prealpine and alpine sites in northern Italy [J]. Atmospheric Environment , 2000 , 34( 9) : 1455-1470.
- [ 16 ] LONG S , ZENG J , LI Y , et al. Characteristics of secondary inorganic aerosol and sulfate species in size-fractionated aerosol particles in Shanghai [J]. Journal of Environmental Sciences , 2014 , 26( 5) : 1040-1051.
- [ 17 ] 吕金刚. 上海市降水降尘中 PAHs 和 PCBs 的时空分布特征与源解析 [D]. 上海: 华东师范大学硕士学位论文 2012.  
LYU J G. The temporal and spatial variability and source analysis of PAHs and PCBs in precipitation and dust fall in Shanghai [D]. Shanghai: East China Normal University Master Thesis 2012( in Chinese) .
- [ 18 ] ZHANG S C , ZHANG W , SHEN Y S , et al. Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ) in the suburb of Beijing , China [J]. Atmospheric Research 2008 89: 138-148.
- [ 19 ] 姚孟伟 郭晓方 闫雨龙 等. 太原市降水化学特征及来源分析 [J]. 环境工程学报 2014 8( 11) : 4864-4870.  
YAO M W , GUO X F , YAN Y L , et al. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Taiyuan China [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering 2014 8( 11) : 4864-4870( in Chinese) .
- [ 20 ] HUANG D Y , XU Y G , ZHOU B , et al. Wet deposition of nitrogen and sulfur in Guangzhou , a subtropical area in South China [J]. Environmental Monitoring and Assessment , 2010 , 171( 1-4) : 429-439.
- [ 21 ] 商少凌 洪华生. 厦门海域大气气溶胶中磷的沉降通量 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版 , 1997 36( 1) : 106-109.  
SHANG S L , HONG H S. Atmospheric flux of phosphorus to the ocean in Xiamen region [J]. Journal of Xiamen University ( Natural Science) , 1997 36( 1) : 106-109( in Chinese) .
- [ 22 ] WANG Y , ZHUANG G , ZHANG X , et al. The ion chemistry , seasonal cycle , and sources of PM<sub>2.5</sub> and TSP aerosol in Shanghai [J]. Atmospheric Environment , 2006 , 40( 16) : 2935-2952.
- [ 23 ] KULSHRESTHA A , BISHT D S , MASHI J , et al. Chemical characterization of water-soluble aerosols in different residential environments of semi arid region of India [J]. Journal of Atmospheric Chemistry , 2009 , 62( 2) : 121-138.
- [ 24 ] ZHANG X Y , CAO J J , LI L M , et al. Characterization of atmospheric aerosol over Xi'an in the South Margin of the Loess Plateau , China [J]. Atmospheric Environment 2002 , 36( 26) : 4189-4199.
- [ 25 ] CHENG S , YANG L , ZHOU X , et al. Size-fractionated water-soluble ions , situ pH and water content in aerosol on hazy days and the influences on visibility impairment in Jinan , China [J]. Atmospheric Environment , 2011 , 45( 27) : 4631-4640.
- [ 26 ] OSADA K , KIDO M , NISHITA C , et al. Changes in ionic constituents of free tropospheric aerosol particles obtained at Mt. Norikura ( 2770m asl ) , central Japan , during the Shurin period in 2000 [J]. Atmospheric Environment , 2002 , 36( 35) : 5469-5477.