

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.01.2015060305

郭文帝, 王开扬, 郭晓方, 等. 太原市气溶胶中硫、氮转化特征[J]. 环境化学, 2016, 35(1): 11-17

GUO Wendi, WANG Kaiyang, GUO Xiaofang, et al. Characteristics of sulfur and nitrogen conversion in the aerosol, Taiyuan[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(1): 11-17

太原市气溶胶中硫、氮转化特征*

郭文帝¹ 王开扬¹ 郭晓方¹ 闫雨龙¹ 何秋生^{1**} 王新明²

(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 基于太原市2013年5、6、12月和2014年1月大气中SO₂、NO₂及PM_{2.5}中水溶性离子SO₄²⁻、NO₃⁻浓度, 分析了大气中硫和氮的转化率(F_s 、 F_n), 并探讨了其影响因素。结果表明, 大气中SO₂、NO₂的浓度夏季(5、6月)分别为89.98、64.73 μg·m⁻³, 由于燃煤供热冬季(12、1月)SO₂显著升高, SO₂和NO₂分别为119.09、63.92 μg·m⁻³。PM_{2.5}中水溶性离子SO₄²⁻、NO₃⁻夏季分别为16.54、6.87 μg·m⁻³, 冬季显著降低, 分别为12.79、5.53 μg·m⁻³。参照硫和氮固两相转化模型, F_s 夏季(0.13)高于冬季(0.07), F_n 变化较小, 夏、冬季分别为0.08、0.06, 与南方城市相比, F_s 较高, F_n 较低。硫、氮转化受多种因素共同影响, 且不同季节主导因素不同。温度和O₃浓度对整个采样期间的硫转化起主要作用, 冬季SO₄²⁻与PM_{2.5}和湿度呈现一定的相关关系, 显示SO₄²⁻主要来源于均相气相反应, 冬季部分源于非均相反应。夏季相对湿度和O₃浓度可明显促进氮转化, 而冬季NO₃⁻生成还与PM_{2.5}和温度有关, 说明夏季氮转化以均相液相反应为主, 而冬季NO₃⁻主要源于非均相反应。此外, NH₄⁺与SO₄²⁻、NO₃⁻的线性分析表明, 大气氨有助于气相中的硫、氮向颗粒相转移并转化。

关键词 太原, 硫酸盐, 硝酸盐, 气象因素, 转化率, 气溶胶。

Characteristics of sulfur and nitrogen conversion in the aerosol, Taiyuan

GUO Wendi¹ WANG Kaiyang¹ GUO Xiaofang¹ YAN Yulong¹
HE Qiusheng^{1**} WANG Xinming²

(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 conversion ratios of sulfur and nitrogen (F_s and F_n) from air to particle in Taiyuan were discussed, based on the atmospheric SO₂ and NO₂ and the water soluble ions (SO₄²⁻ and NO₃⁻) in PM_{2.5} during two period of May—June 2013 (summer) and December 2013—January 2014 (winter). As the results showed, the SO₂ and NO₂ contents in summer were 89.98 μg·m⁻³ and 64.73 μg·m⁻³, respectively, while in winter NO₂ level was constant, but SO₂ increased to 119.09 μg·m⁻³ due to higher coal combustion for heating. The SO₄²⁻ and NO₃⁻ levels in PM_{2.5} were 16.54 and 6.87 μg·m⁻³ in summer, and decreased to 12.79 μg·m⁻³ and 5.53 μg·m⁻³ in winter, respectively. By using the modified forms of the gas-particle distribution, F_s and F_n were 0.13 and 0.08 in summer, and 0.07 and 0.06 in winter, respectively. Both F_s and F_n were affected by multiple factors

2015年6月3日收稿(Received: June 3, 2015).

* 国家自然科学基金(41172316) 国家教育部重点项目(211026); 山西省青年科技研究基金(2011021025-2); 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); the Key Project of the National Ministry of Education of China (211026); Shanxi Province Science Foundation for Youths (2011021025-2) and Shanxi Province Foundation for Returnees (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

simultaneously, and the main factors varied seasonally. Higher temperature and ozone (O_3) level contributed primarily to higher sulfur conversion, showing that SO_4^{2-} mainly came from the homogeneous gas-phase reaction. However SO_4^{2-} partially came from heterogeneous reactions in the winter because of a correlation between SO_4^{2-} , $PM_{2.5}$ and relative humidity (RH %). F_n increased with relative humidity and O_3 level in the summer, but in the winter NO_3^- was partially affected by temperature and $PM_{2.5}$ level. These indicated the homogeneous liquid-phase reaction played an important role in the process of nitrogen conversion in summer, but the heterogeneous reaction dominated in winter. Furthermore, NH_4^+ in $PM_{2.5}$ was well correlated with SO_4^{2-} and NO_3^- , which indicated atmospheric NH_3 may enhance the gas to particle sulfur and nitrogen migration and conversion.

Keywords: Taiyuan, sulfate, nitrate, meteorological factors, conversion ratio, aerosol.

近年来全国范围内细粒子 $PM_{2.5}$ 的污染问题受到普遍关注^[1-4]. 无机水溶性离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+) 是细粒子的重要组成部分, 占其质量浓度的 1/3 左右^[5-7], 其中城市大气颗粒物中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的主要来源为大气中 SO_2 和 NO_2 的转化^[8].

粗粒子主要来源于自然过程, 细粒子主要来源于二次转化^[9]. 大气中硫、氮的转化主要有两种机制, 即均相反应和非均相反应. 硫酸盐在颗粒物中的粒径分布呈单峰型, 聚集模态的硫酸盐 (0.32—0.56 μm) 由硫的气粒转化形成; 硝酸盐的粒径分布呈双峰型, 粗模态硝酸盐由非均相反应产生, 雾滴态由云内过程产生^[5]. Wang 等得到上海二次粒子 SO_4^{2-} 来源于非均相反应, NO_3^- 夏季来源与 SO_4^{2-} 相同, 而冬季来源于气相光化学反应^[10]. 这主要由当地排放区域、气候环境、大气状况等决定^[11-12]. Khoder 得到开罗夏季高温高湿的气候特征可促进硫、氮转化, 夏季硫、氮转化率分别为冬季的 2.22、2.97 倍, 且转化率白天高于夜晚^[11]. Ohta 等得到, 当转化率大于 0.10, 则大气光氧化反应存在, 夏季低 NO_3^-/SO_4^{2-} 值源于较高的 SO_4^{2-} 浓度^[13]. 高湿条件下, 硫酸盐和硝酸盐表层含水量增加, 体积变大, 通过散射作用降低大气能见度; 此时, O_3 的存在有助于促进液相中硫、氮的氧化反应^[14-15]. 广州典型天气过程中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 及 F_s 、 F_n 与能见度都存在较好的相关关系^[16].

太原市是我国的能源重化工基地, 颗粒物、 SO_2 和 NO_2 的排放常年保持较高水平^[1, 17-18]. 郭晓方等发现太原市 2011—2013 年的 3 年降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等在国内处于较高水平^[19]. 太原大气中 SO_2 和 NO_2 如何转化为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及其影响尚鲜见详细报道. 本研究基于太原市大气中 SO_2 和 NO_2 及 $PM_{2.5}$ 中水溶性 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 计算了硫、氮转换率, 并探究了气象因素、 O_3 和氨等的影响, 以期为研究太原市污染物大气化学特征提供参考依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

本实验采样点设置在山西省太原市太原科技大学逸夫科技楼楼顶, 距地面距离 30 m, 周围无高大建筑物与明显污染源. 采样仪器为配置 $PM_{2.5}$ 切割粒径的大流量气溶胶采样仪 (TH-1000, 武汉天虹). 采样时间为 2013 年 5、6 月和 12 月及 2014 年 1 月 5、6 月共 15 个样品, 12 月和 1 月共 19 个样品. 样品均为 24 h 连续采样. 采样期间同步记录太原市气温、相对湿度、风速等气象参数和 O_3 、 SO_2 、 NO_2 相关气体的日均浓度.

1.2 样品处理及分析

采用石英纤维滤膜 (Whatman QM-A, 20.3 cm×25.4 cm) 采集 $PM_{2.5}$ 样品. 采样前将滤膜在马弗炉中焙烧 4 h (450 $^{\circ}\text{C}$), 冷却后放入恒温恒湿箱中平衡 24 h 称重. 采样后的滤膜用铝箔封装, 带回实验室在恒温恒湿箱中平衡 24 h 后称重, 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 温度下冰箱保存至分析. 剪取八分之一的石英膜, 加入 10 mL 去离子水, 超声萃取 30 min, 采用 0.45 μm 的过滤器过滤, 用离子色谱 (美国 Dionex, ICS-90) 对水溶性无机离子进行分析. 阳离子 (NH_4^+) 使用 SCS1 分析柱, 阴离子 (NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 使用 AS9-HC 分析柱, 进样量为

$10 \mu\text{L}\cdot\text{NH}_4^+$ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的检出限分别为 0.05 、 0.01 、 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 所有实验过程均经过严格的质量控制以避免污染 样品质量浓度标准偏差均小于 15% .

1.3 硫、氮转化率

硫和氮在气固两相转化模型中的转化率计算公式如下:

$$\text{硫转化率}(F_s) = \frac{[n\text{-SO}_4^{2-}]}{[n\text{-SO}_4^{2-}] + [n\text{-SO}_2]} \quad (1)$$

其中, $[n\text{-SO}_4^{2-}]$ 为颗粒相中 SO_4^{2-} 的摩尔浓度, $[n\text{-SO}_2]$ 为气相 SO_2 的摩尔浓度 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

$$\text{氮转化率}(F_n) = \frac{[n\text{-NO}_3^-]}{[n\text{-NO}_3^-] + [n\text{-NO}_2]} \quad (2)$$

其中, $[n\text{-NO}_3^-]$ 为颗粒相中 NO_3^- 的摩尔浓度, $[n\text{-NO}_2]$ 为气相 NO_2 的摩尔浓度, 单位均为 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ [4, 8, 16]. F_s 、 F_n 值越大, 表示 SO_2 和 NO_2 在大气中通过均相和非均相反应转化为二次气溶胶的程度越大.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 硫、氮转化率

采样期间 SO_2 和 NO_2 、 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 、 F_s 、 F_n 及气象因素的变化趋势如图 1 所示.

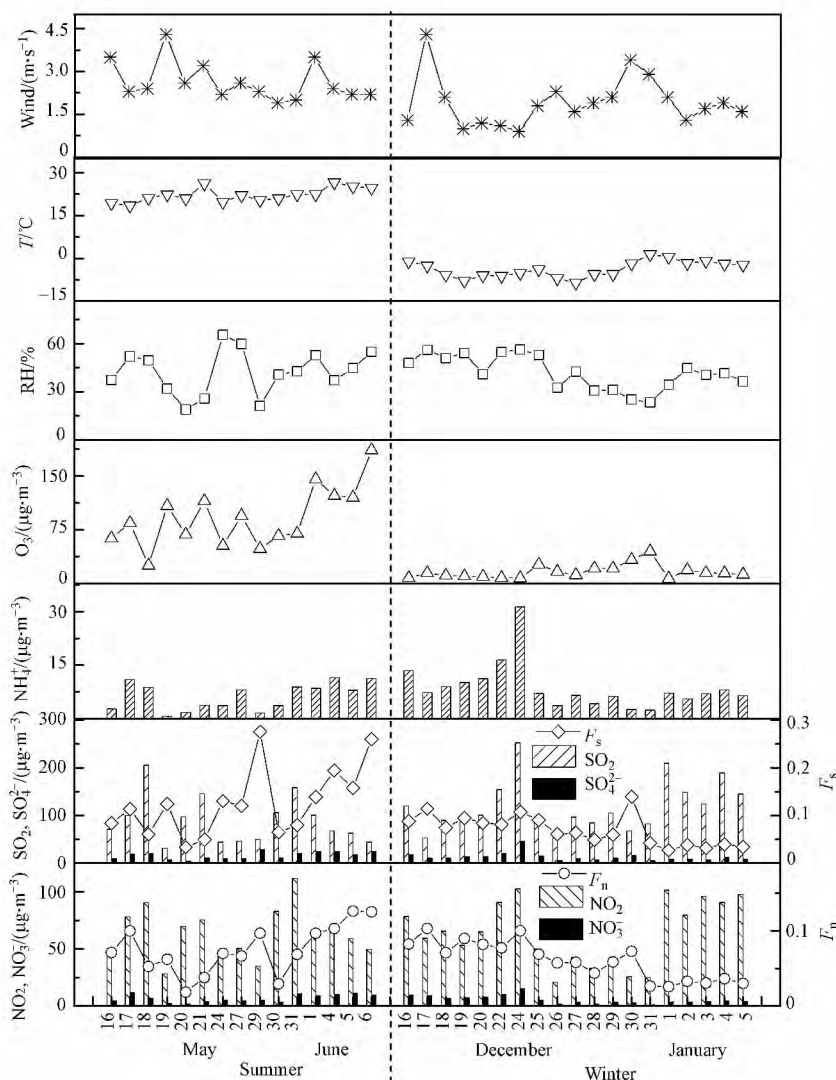


图 1 F_s 和 F_n 、 NH_4^+ 、 O_3 、风速、温度和相对湿度的变化趋势

Fig.1 Temporal variations of F_s , F_n , NH_4^+ , O_3 , relative humidity, temperature and wind

夏季 SO_2 质量浓度均值为 $89.98 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($31.50\text{--}205.11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 冬季由于燃煤供暖, 其质量浓度均值为 $119.09 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($52.63\text{--}252.64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 明显高于夏季, 略低于国家日均浓度二级标准 ($150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 整个采样期间的 SO_2 浓度高于北京、上海等大城市^[10,12], 处于较高浓度水平. NO_2 质量浓度夏季为 $64.73 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($28.08\text{--}111.80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 与冬季 $63.92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($20.96\text{--}102.48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的数值相当. 采样期间 NO_2 日均质量浓度略低于国家日均浓度二级标准 ($80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 低于北京、上海的 NO_2 浓度, 略高于广州的 NO_2 浓度水平^[14]. 采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的质量浓度夏季高于冬季; 夏季 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 平均值分别为 $16.54 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($5.02\text{--}28.38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 $6.87 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($1.79\text{--}11.69 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 冬季两者的均值分别为 $12.79 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($5.12\text{--}45.64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 $5.53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0.91\text{--}15.36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 冬季水溶性离子的浓度与贾小花等^[20]得到 2011.12—2012.01 期间太原 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的浓度范围相当. 硫和氮转化率的较高均值出现在夏季, 分别为 0.13 ($0.03\text{--}0.28$)、 0.08 ($0.02\text{--}0.13$), 冬季分别为 0.07 ($0.03\text{--}0.14$)、 0.06 ($0.03\text{--}0.10$), 显示夏季反应激烈的光化学反应促进了硫、氮气粒两相的转化. 对比太原 F_s 、 F_n 的值, 前者远大于后者, 说明 SO_2 二次转化形成 SO_4^{2-} 的作用要强于 NO_2 二次转化形成 NO_3^- 的作用.

表 1 列出了本研究与国内其他城市硫、氮转化率和相关离子的水平. 与太原不同, 上海和广州 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的浓度和硫、氮转化率呈现夏季低冬季高的分布特征, 这主要是因为南方常年相对湿度变化幅度不大, 温度对转化率的影响较为突出, 夏季过高的温度会导致颗粒物中部分硝酸铵和硫酸铵盐分解^[2,4,11], 致使硫、氮转化率降低. 北京 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的浓度和硫、氮转化率与太原的分布相同, 而离子的浓度北京较高, 这主要是因为同属北方的两个城市虽然气候条件相似, 但两地 SO_2 、 NO_2 的大气本底不同^[12].

表 1 与国内其他城市硫氮转化率和相应离子的浓度比较

Table 1 Comparison of sulfur and nitrogen conversion ratios and related ion concentration between Taiyuan and other domestic cities

地点	$\text{SO}_4^{2-}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$		$\text{NO}_3^-/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$		F_s		F_n	
	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter
上海 Shanghai ^[10]	5.43	12.79	2.59	8.53	0.05	0.12	0.03	0.07
广州 Guangzhou ^[16]	6.95	10.47	3.28	6.53	0.13	0.24	0.05	0.10
北京 Beijing ^[12]	18.42	20.96	11.18	12.29	0.39	0.07	0.08	0.05
太原 Taiyuan(本文)	16.54	12.79	6.87	5.53	0.13	0.07	0.08	0.06

2.2 气象因子和 O_3 对硫、氮转化的影响

图 1 显示了采样期间大气温度、相对湿度、风速和 O_3 的水平. 表 2 给出了 SO_4^{2-} 、 F_s 、 NO_3^- 、 F_n 与 $\text{PM}_{2.5}$ 、温度、相对湿度、 O_3 之间的相关系数. 采样期间夏季平均温度为 $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ($18\text{--}27 \text{ }^\circ\text{C}$), 冬季为 $-4 \text{ }^\circ\text{C}$ ($-9\text{--}1.4 \text{ }^\circ\text{C}$), 表现出典型的季节变化(图 1), 与硫、氮转化率变化趋势相似, 显示高温有利于光化学反应进行, 进而促进硫、氮转化. 采样期间夏季、冬季的相对湿度分别为 43% 、 42% , 夏季相对湿度波动较大(图 1), 与硫、氮转化率相关性不明显(表 2); 冬季 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 与相对湿度变化较为一致, 硫、氮转化过程受到相对湿度的影响, 且 F_n 受相对湿度的促进作用显著(相关系数 0.644 , $P < 0.01$)(表 2). 采样期间的风速不超过 $4.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 主要以轻风为主. 风速超过 $3.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 对气体污染物 (SO_2 、 NO_2) 有一定的稀释作用. O_3 是大气中重要的氧化剂, 高浓度的 O_3 表示光化学氧化是气体转化的重要过程^[12]. 本研究采样期间 O_3 夏季为 $85.79 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($25\text{--}185 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 冬季为 $16.24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($6.70\text{--}44.60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 与硫、氮转化的变化趋势相关性较明显(图 1), 整个采样期间, O_3 与硫、氮的转化率相关系数分别为 0.579 ($P < 0.01$)、 0.397 ($P < 0.05$); 夏季 O_3 质量浓度变化幅度较大, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度升高存在滞后效应. 冬季臭氧质量浓度较低, 变化较小. 因此, 单个季节 O_3 与硫、氮的转化率并不显著相关(表 2).

采样期间 2013.05.18 和 2013.05.31 两天能见度较低, 分别为 6.4 、 8.1 km . 从图 1 可以看出, 能见度恶化的时间段, 通常相对湿度较高, NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 也出现两次相应的高浓度, 其中第一次 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的最高浓度分别为 10.83 、 19.22 、 $11.69 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 第二次 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的浓度分别为 8.91 、 20.61 、 $11.11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 硫、氮转化率也分别在 2013.05.17 和 2013.05.29 两天出现较明显的高值, 时间略有提前.

这两个能见度降低典型事件发生期间, 硫、氮转化率较高, O_3 浓度较高, 能见度恶化时, O_3 浓度降低. 这主要是因为能见度降低前高浓度的 O_3 利于硫、氮在颗粒物表面或液滴相中发生转化生成硫酸盐和硝酸盐. 硫酸盐和硝酸盐能够增加气溶胶含水量, 在较高的相对湿度下使气溶胶粒径变大, 散光性增强, 致使大气能见度降低^[4, 18]. 此时, O_3 的光化学反应被限制而浓度降低, 最终导致 2013 年 5 月 18 日和 31 日两天硫、氮转化率降低. 2013.05.19 和 2013.06.01 两天风速较大, 对污染物有驱散作用. 颗粒物浓度下降, 可溶性粒子 (SO_4^{2-} 与 NO_3^-) 的浓度下降, 气体污染物 SO_2 和 NO_2 的浓度被稀释降低, 能见度升高, O_3 的光化学反应限制被解除, 浓度开始升高, 预示硫、氮转化率开始升高.

表 2 F_s 、 F_n 和相应离子与 $PM_{2.5}$ 、温度、相对湿度和 O_3 的相关系数

Table 2 Correlation coefficients among F_s , F_n , SO_4^{2-} , NO_3^- and relative humidity, temperature, O_3

	夏季 Summer				冬季 Winter			
	$PM_{2.5}$	T	RH	O_3	$PM_{2.5}$	T	RH	O_3
SO_4^{2-}	0.003	0.226	0.106	0.246	0.817**	-0.188	0.512*	-0.314
F_s	-0.153	0.222	0.108	0.431	0.534*	-0.291	0.377	0.019
NO_3^-	-0.096	0.263	0.420	0.371	0.806**	-0.215	0.799**	-0.600**
F_n	-0.094	0.257	0.369	0.541*	0.681**	-0.491*	0.644**	-0.320

注: * 表示 0.05 水平上显著相关; ** 表示 0.01 水平上显著相关.

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

已有文献报道 SO_4^{2-} 来源于气相中 SO_2 和 $\cdot OH$ 自由基的氧化反应或来源于液相中的金属催化和 H_2O_2/O_3 氧化反应以及非均相反应(如云内过程)^[8, 11, 14]. 采样期间 F_s 与温度和 O_3 的显著相关性以及冬季 SO_4^{2-} 与 $PM_{2.5}$ 、相对湿度的显著相关性说明太原地区 SO_4^{2-} 主要来源于均相气相反应, 冬季部分 SO_4^{2-} 源于非均相反应. 夏季 NO_3^- 和 F_n 与相对湿度、 O_3 浓度呈正相关, 说明此季节氮转化以均相液相反应为主; 冬季 NO_3^- 生成还与 $PM_{2.5}$ 的质量浓度呈正相关, 与温度呈负相关. 低温易于水汽的凝结、非均相反应受相对湿度、 O_3 和颗粒物的浓度影响较大, 所以冬季太原地区 NO_3^- 主要源于非均相反应.

2.3 氨对硫、氮转化的影响

氨是大气中最主要的碱性气体成分^[21], 易溶于水, 大气中氨的存在能够影响液相中硫、氮转化发生介质的酸碱度, 进而影响其大气转化进行. 氨在城市大气中易与大气环境过程产生的二次污染物硫酸和硝酸结合成盐, 形成硫酸铵和硝酸铵, 为大气细粒子极为重要的组成部分^[6, 22-23].

图 1 给出了 $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+ 的浓度水平, 冬季的平均浓度为 $8.71 \mu g \cdot m^{-3}$ ($2.38-31.29 \mu g \cdot m^{-3}$), 夏季高温导致颗粒相铵盐分解挥发, $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+ 的平均质量浓度较低为 $6.50 \mu g \cdot m^{-3}$ ($0.65-11.50 \mu g \cdot m^{-3}$). 从图 1 可以看出, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的质量浓度变化趋势大致相同, 从图 2 看出 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的当量浓度相关性较好, 相关系数分别为 0.539 ($P < 0.01$)、0.636 ($P < 0.01$), 表明氨对太原地区硫、氮转化的促进作用显著.

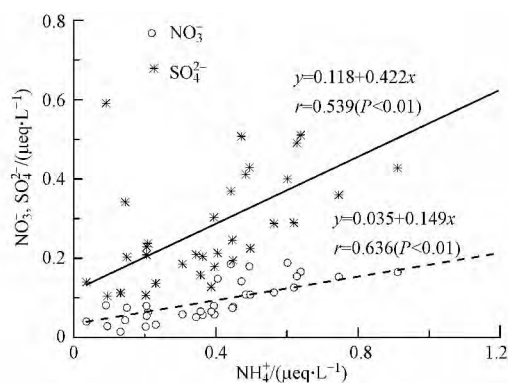


图 2 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的当量浓度关系

Fig.2 Relationship between the equivalent concentration of NH_4^+ and SO_4^{2-} , NO_3^-

Orel 等^[24]得到,如果不考虑气相中硫的转化, $[n\text{-NH}_4^+]/([n\text{-NO}_3^-]+2[n\text{-SO}_4^{2-}])$ 的值为 1, NH_4^+ 主要以硝酸铵形式存在;如果考虑硫在气相中的转化,进而全部吸附在颗粒相而与氨结合,且不受溶质 pH 的影响,则此值降低为 0.43.通过计算本研究在夏、冬季 $[n\text{-NH}_4^+]/([n\text{-NO}_3^-]+2[n\text{-SO}_4^{2-}])$ 的值分别为 0.77、1.36.夏季温度相对较高,蒸汽压较小的铵盐易分解,因此颗粒物中铵盐的浓度较低,稳定度较高的硫酸铵盐在颗粒物中占比重大,所以 $[n\text{-NH}_4^+]/([n\text{-NO}_3^-]+2[n\text{-SO}_4^{2-}])$ 的值处于 0.43—1 范围内;当温度低于 15 °C 时,硝酸盐大部分以颗粒物的形式存在^[7].冬季硝酸铵在铵盐存在形式中所占的比重增加,且 $[n\text{-NH}_4^+]/([n\text{-NO}_3^-]+2[n\text{-SO}_4^{2-}])$ 大于 1,说明冬季 NH_4^+ 主要以硝酸铵形式存在,且 NH_4^+ 充足,还可以其他多种形式大量存在.

3 结论(Conclusion)

本文基于太原市大气中 SO_2 、 NO_2 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的质量浓度,探讨其硫、氮转化率 F_s 和 F_n .结果表明,太原市大气 NO_2 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的质量浓度分布相同,均为夏季高于冬季.大气中 SO_2 由于燃煤供暖冬季显著高于夏季.参照硫和氮气固两相转化模型, F_s 夏季(0.13) 高于冬季(0.07), F_n 变化特征同 F_s .夏、冬季分别为 0.08、0.06.硫、氮转化受多种因素共同影响,且不同季节主导因素不同.温度和 O_3 浓度对整个采样期间的硫转化起主要作用, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度和相对湿度在冬季对 SO_4^{2-} 的生成也起一定的促进作用.说明太原地区二次粒子 SO_4^{2-} 主要来源于均相气相反应,冬季部分源于非均相反应.夏季相对湿度和 O_3 浓度可明显促进氮转化,说明此季节氮转化以均相液相反应为主;冬季 NO_3^- 和 F_n 还与 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度呈正相关,与温度呈负相关.所以冬季太原地区二次离子 NO_3^- 主要源于非均相反应.此外, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的线性分析表明,大气氨有助于气相中的硫、氮向颗粒相转移并转化.气溶胶中氮、硫转化过程复杂,影响因素众多,仍需在后续的工作中进一步研究.

参考文献(References)

- [1] 曹玲娴,耿红,姚晨婷,等.太原市冬季灰霾期间大气细颗粒物化学成分特征[J].中国环境科学,2014,34(4):837-843.
CAO L X, GENG H, YAO C T, et al. Investigation of chemical compositions of atmospheric fine particles during a wintertime haze episode in Taiyuan City [J]. China Environmental Science, 2014, 34(4): 837-843(in Chinese).
- [2] ZHANG Q, QUAN J, TIE X, et al. Effects of meteorology and secondary particle formation on visibility during heavy haze events in Beijing, China [J]. Science of the Total Environment, 2015, 502: 578-584.
- [3] HE K, ZHAO Q, MA Y, et al. Spatial and seasonal variability of $\text{PM}_{2.5}$ acidity at two Chinese megacities: Insights into the formation of secondary inorganic aerosols [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(3): 1377-1395.
- [4] CHEN J, QIU S, SHANG J, et al. Impact of relative humidity and water soluble constituents of $\text{PM}_{2.5}$ on visibility impairment in Beijing, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2014, 14(1): 260-268.
- [5] LIU S, HU M, SLANINA S, et al. Size distribution and source analysis of ionic compositions of aerosols in polluted periods at Xinken in Pearl River Delta (PRD) of China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(25): 6284-6295.
- [6] PATHAK R K, WU W S, WANG T. Summertime $\text{PM}_{2.5}$ ionic species in four major cities of China: Nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(5): 1711-1722.
- [7] 胡敏,赵云良,何凌燕.北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布 [J].环境科学,2005,26(4):1-6.
HU M, ZHAO Y L, HE L Y, et al. Mass size distribution of Beijing particulate matters and its inorganic water-soluble ions in winter and summer [J]. Environmental Science, 2005, 26(4): 1-6(in Chinese).
- [8] 沈振兴,霍宗权,韩月梅,等.采暖期和非采暖期西安大气颗粒物中水溶性组分的化学特征 [J].高原气象,2009,28(1):151-158.
SHEN Z X, HUO Z Q, HAN Y M, et al. Chemical composition of water-soluble ions in aerosols over Xi'an in heating and non-heating seasons [J]. Plateau Meteorology, 2009, 28(1): 151-158(in Chinese).
- [9] PARMAR R S, SATSANGI G S, KUMARI M, et al. Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(4): 693-702.
- [10] WANG Y, ZHUANG G, ZHANG X, et al. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $\text{PM}_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(16): 2935-2952.
- [11] KHODER M I. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area [J]. Chemosphere, 2002, 49(6): 675-684.

- [12] WANG Y, ZHUANG G, TANG A, et al. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(21): 3771-3784.
- [13] OHTA S, OKITA T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. *Atmospheric Environment, Part A General Topics*, 1990, 24(4): 815-822.
- [14] 朱彤, 尚静, 赵德峰. 大气复合污染及灰霾形成中非均相化学过程的作用 [J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40(12): 1731-1740.
ZHU T, SHANG J, ZHAO D F. The roles of heterogeneous chemical processes in the formation of an air pollution complex and gray haze [J]. *Science China Chemistry*, 2010, 40(12): 1731-1740 (in Chinese).
- [15] SUN C, ZHAO N, ZHANG Z K, et al. Mechanisms and reaction pathways for simultaneous oxidation of NO_x and SO₂ by ozone determined by *in situ* IR measurements [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014(274): 376-383.
- [16] 廖碧婷, 吴兑, 常越, 等. 广州地区 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 与相关气体污染特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(6): 1551-1559.
LIAO B T, WU D, CHANG Y, et al. Characteristics of particulate SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ and related gaseous pollutants in Guangzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(6): 1551-1559 (in Chinese).
- [17] 王美, 崔阳, 闫雨龙, 等. 太原市大气污染防治战略研究 [J]. *环境科学与管理*, 2014, 39(8): 18-21.
WANG M, CUI Y, YAN Y L, et al. Study on pollution control strategy in Taiyuan [J]. *Environmental Science and Management*, 2014, 39(8): 18-21 (in Chinese).
- [18] 李艳红, 赵彩萍, 荆肖军, 等. 太原地区灰霾天气特征及影响因子分析 [J]. *气候与环境研究*, 2014, 19(2): 200-208.
LI Y H, ZHAO C P, JING X J, et al. Characteristics of dust haze in taiyuan and its causative factors [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2014, 19(2): 200-208 (in Chinese).
- [19] 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).
- [20] 贾小花, 解静芳, 马翔, 等. 太原市冬季 PM_{2.5} 水溶性组分污染特征分析 [J]. *中国环境科学*, 2013(4): 599-604.
JIA X H, XIE J F, MA X, et al. Analysis of water-soluble constituents in winter of PM_{2.5} in Taiyuan City [J]. *China Environmental Science*, 2013(4): 599-604 (in Chinese).
- [21] 王明星. 大气化学 [M]. 第二版, 北京: 气象出版社, 1999: 135.
Wang M X. *Atmospheric chemistry* [M]. Second edition, Beijing: Meteorology Press, 1999: 135 (in Chinese).
- [22] QUAN J, ZHANG X. Assessing the role of ammonia in sulfur transformation and deposition in China [J]. *Atmospheric Research*, 2008, 88(1): 78-88.
- [23] CUI J, ZHOU J, PENG Y, et al. Atmospheric wet deposition of nitrogen and sulfur in the agroecosystem in developing and developed areas of Southeastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 89: 102-108.
- [24] OREL A E, SEINFELD J H. Nitrate formation in atmospheric aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 1977, 11(10): 1000-1007.