

太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征

曹润芳¹, 闫雨龙¹, 郭利利¹, 郭文帝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 510630)

摘要: 在太原市于 2014 年 7 月至 2015 年 4 月利用 TE-235 分级采样器采集 PM₁₀ 分级颗粒物样品, 通过离子色谱分析其中 9 种无机水溶性离子, 报道了大气颗粒物(PM₁₀) 及其水溶性无机离子水平, 探讨了其粒径分布、季节变化特征和来源。结果表明, 采样期间太原市 PM₁₀ 日平均浓度水平为 173.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 超过了国家环境空气二级日标准限值(150 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, GB3095-2012); 冬季 PM₁₀ 浓度(199.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和春季(194.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 较接近, 远高于夏季水平(127.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。PM₁₀ 在 <0.95 μm 和 3.0~7.2 μm 粒径段处呈双峰分布。PM₁₀ 中总离子浓度季节变化为冬季>夏季>春季, 其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 是主要离子, 占总离子的质量分数为 66%~80%。分级离子中, SO_4^{2-} 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 以及冬、春季的 NO_3^- 在 <0.95 μm 段呈单峰分布; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和夏季 NO_3^- 均在 <0.95 μm 和 3.0~7.2 μm 段呈双峰分布。相关性分析显示, 风速增大对冬夏季的颗粒物及其水溶性离子有稀释作用, 但春季沙尘天气则会导致其升高。通过 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比值发现, 太原市颗粒物中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要来自于燃煤排放, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 来源为扬尘和煤燃烧排放。

关键词: 太原; 大气颗粒物(PM₁₀); 水溶性离子; 粒径分布; 来源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016) 06-2034-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.06.005

Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Size-segregated Particulate Matters in Taiyuan

CAO Run-fang¹, YAN Yu-long¹, GUO Li-li¹, GUO Wen-di¹, HE Qiu-sheng^{1*}, WANG Xin-ming²

(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 510630, China)

Abstract: The distributions of size-segregated particles (PM₁₀) and water-soluble ions (WSIs) in Taiyuan were studied from July 2014 to April 2015 by TE-235 aerosol sampling and ion chromatography analyzing. As the results shown, the daily PM₁₀ level was 173.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which exceeded the Grade II limitation value in the Ambient Air Quality Standard (150 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, GB 3095-2012). PM₁₀ levels varied seasonally, and its were 199.1 and 194.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in winter and spring, respectively, which were much higher than those in summer. The PM₁₀ size-segregated was bimodal distribution for the range of 0-0.95 and 3.0-7.2 μm . The concentration of WSIs was the highest in winter, followed by summer and spring. SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ were the main water soluble ions and accounted for 66% to 80% of the total WSIs. SO_4^{2-} , K^+ , NH_4^+ and Cl^- showed a unimodal distribution at <0.95 μm in all samples, while Ca^{2+} and Mg^{2+} showed a bimodal distribution at <0.95 μm and 3.0-7.2 μm . NO_3^- showed a unimodal size distribution at <0.95 μm in winter and spring, compared with a bimodal distribution at <0.95 μm and 3.0-7.2 μm in summer. By the correlation analysis, PM₁₀ and WSIs decreased with the increase of wind speed in summer and winter other than in spring for the road-dust re-suspension by strong wind. Based on the ratio analysis of $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, coal combustion was the main source of NO_3^- and SO_4^{2-} , while Mg^{2+} and Ca^{2+} were mainly from the dust and coal combustion.

Key words: Taiyuan; particle matter (PM₁₀); water-soluble ions(WSIs); size distribution; source analysis

近年来, 大气颗粒物粒径分布及其化学组成引起广泛关注。大气细颗粒物与暴露人群的健康状况有很强相关性^[1,2], 也是引起能见度下降的主要因素^[3,4]。高浓度的颗粒物, 尤其细颗粒物, 是中国北方城市空气污染的主要特征, 是发生雾霾的主要原因^[5]。2010~2011 年, 我国北方 7 个城市大气中 PM₁₀ 年均浓度为 180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[6], 远高于欧洲、美国等城市^[7~9]。城市颗粒物在细颗粒(0.56~1.0 μm) 和粗颗粒(3.2~5.6 μm) 处呈双峰分布模式, 其中细颗粒占颗粒物的 40%~70%^[10,11]。

水溶性无机离子(WSIs) 是大气颗粒物的主要组分, 其质量浓度谱分布是颗粒物重要特征之一, 可用来表征颗粒物的污染特征及其环境和健康效应^[12,13]。有研究指出, 在不同污染源和不同过程下, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等二次离子是气溶胶中主要水

收稿日期: 2015-11-27; 修订日期: 2016-01-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41172316); 国家教育部重点项目(211026)

作者简介: 曹润芳(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气颗粒物污染, E-mail: crf891016@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: heqs@tyust.edu.cn

溶性离子^[13~17]。由于无机离子理化性质差异,不同离子在不同粒径间分配也存在差异,如京津冀地区大气气溶胶中 NO_3^- 呈单峰分布,而 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 呈双峰分布^[18]。同时,离子粒径分布与气象因素密切相关,研究发现气象条件的差异可以改变离子的形成机制,从而间接影响其粒径分布,如 Li 等^[19] 分析了黄山地区大气颗粒物水溶性离子组分粒径分布,发现高海拔处温度较高、光辐射较强, SO_4^{2-} 呈现双峰分布;而低海拔处湿度较大, SO_4^{2-} 呈现三峰分布。此外,水溶性离子来源和粒径分布存在明显的季节变化^[20~21]。王丽等^[22] 通过分析保定市不同粒径无机离子质量浓度发现,细粒子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Cl^- 和 K^+ 浓度冬季最高,春季最低;而粗粒子中 NO_3^- 夏季最高,春季最低;并指出水溶性无机离子的来源主要为二次源、扬尘和生物质燃烧。

太原是我国大气颗粒物重污染城市之一。太原市采暖期 $\text{PM}_{2.5}$ 日均质量浓度水平远超我国及美国环境空气质量标准限值^[23]。颗粒物质量主要集中在 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 范围内^[24]。目前,对太原市大气颗粒物分布及无机离子组成及来源还未见详细报道。本研究通过分级采样器采集太原市不同季节的颗粒物 (PM_{10}) 并分析其中无机离子,报道了 PM_{10} 的粒径分布及无机离子组成特征,并探究了不同季节水溶性离子来源。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于太原科技大学校综合楼顶层,距离地面约 50 m,周围无高大建筑物和明显污染源。采样时间为夏季(2014 年 7 月 28 日至 8 月 24 日)、冬季(2014 年 12 月 14 日至 2015 年 1 月 3 日)和春季(2015 年 4 月 13 日至 4 月 26 日)。采样周期为 24 h (08:00 至次日 08:00)。采样仪器为 TE-235(TISH, 美国)5 级采样器,粒径切割为 $7.2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $3.0 \sim 7.2 \mu\text{m}$ 、 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、 $0.95 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、 $<0.95 \mu\text{m}$ 。采样前将采样膜在马弗炉内 500°C 条件下焙烤 4 h,以去除吸附或残留在采样膜上的有机物。采样前后将采样膜在恒温恒湿箱中平衡 48 h (25°C , 50%),然后在精密度为万分之一电子天平 AB204-S (METTLER 公司,Switzerland) 上称重。通过采样前后滤膜的质量之差,以及根据采样器计算的采样体积,计算得到环境空气中不同粒径的颗粒物质量浓度。

采样期间,在山西省气象信息网(网址 <http://www.sxqx.gov.cn/>) 上获取太原市地面气象观测数据,包括温度、风速、能见度和相对湿度等。

1.2 水溶性离子分析

取 1/4 的样品膜放入塑料瓶中,加入 30 mL 去离子水,在低温下超声提取 45 min。提取液通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤头过滤后使用 ICS-90 离子色谱分析样品中的阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 和阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})。阳离子质量浓度检测采用 SCSi 色谱柱,淋洗液为 $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲烷磺酸溶液,流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。阴离子质量浓度检测采用 AS9-HC 色谱柱,淋洗液为 $9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钠溶液,流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。9 种离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的仪器检出限分别是 0.004、0.003、0.001、0.001、0.003、0.006、0.010、0.010、0.005 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

分析使用的标准曲线为 6 个点(0.5 、 1 、 2 、 5 、 10 、 $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。相关系数 ≥ 0.99 。每分析 10 个样品,再分析一已知标准样品来校验标准曲线,其分析值与标准值相差不大于 5%,否则重做标准曲线。按样品数量的 10% 采集平行样,平行样与样品间结果偏差小于 10%。空白样品检测结果各离子浓度均低于检测限。

2 结果与讨论

2.1 PM_{10} 粒径分布

采样期间,太原市环境空气中 PM_{10} 日均质量浓度为 $173.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中冬季最高($199.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),春季次之($194.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),夏季最低($127.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。根据我国现行的二级环境空气质量标准(GB 3095-2012)^[25],采样期间冬季和春季的日均浓度超过二级空气质量日标准限值($150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。夏、冬、春季 PM_{10} 超日标准限值天数分别为 4、14、11 d,分别占采样天数的 22%、67% 和 85%。

颗粒物的粒径分布如图 1 显示,在本研究的 5 个粒径范围内, $\text{PM}_{0.95}$ 的浓度最高($110.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),占 PM_{10} 均值的 64%;其次是 $\text{PM}_{3.0-7.2}$ ($29.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),占 PM_{10} 均值的 17%。本研究中颗粒物在 $<0.95 \mu\text{m}$ 和 $3.0 \sim 7.2 \mu\text{m}$ 处的双峰分布模式与之前在 Belgrade 的研究一致^[8]。由于采样器限制,本研究把空气动力学直径小于 $1.5 \mu\text{m}$ 的大气颗粒物视为细粒子,大于 $1.5 \mu\text{m}$ 小于 $10 \mu\text{m}$ 的视为粗粒

子,类似区分方法在之前研究中也有使用^[8]. 细颗粒 $PM_{1.5}$ 平均质量浓度季节变化表现为冬季 ($142.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 春季 ($118.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 夏季 ($67.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 分别占 PM_{10} 的 72%、61% 和 53%, 是 PM_{10} 的重要组成部分. 由于目前没有相关 $PM_{1.5}$ 环境空气质量标准, 本研究借用二级环境空气质量标准^[25] 的 $PM_{2.5}$ 日均值限值 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 对比发现, 冬季和春季的 $PM_{1.5}$ 浓度水平远高于该标准值. 本研

究中冬季的 $PM_{1.5}$ 浓度最高, 占 PM_{10} 的比例也最高, 这与冬季取暖燃煤大量污染物排放有关. 夏季由于燃煤减少等原因导致细粒子的浓度远低于其他季节. $PM_{1.5\sim 10}$ 的浓度变化分别为春季 ($75.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 夏季 ($59.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 冬季 ($56.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 虽然夏季和冬季的粗离子浓度相当, 但由于夏季细粒子浓度低导致夏季粗颗粒物所占比例 (46.89%) 远高于其他季节.

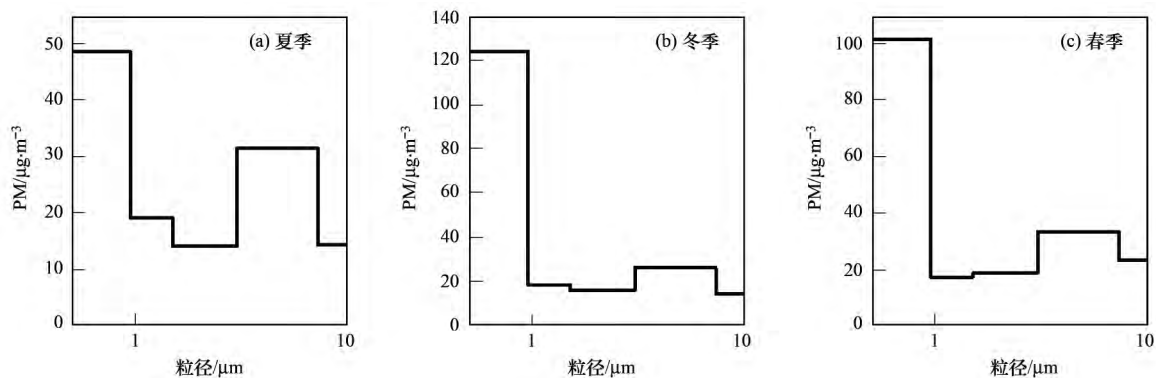


图 1 大气颗粒物粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of atmospheric particulate matter

虽然与 2002 年 ($373.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 相比^[26], 太原市 2014~2015 年 PM_{10} 水平 ($173.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 有所下降, 但远高于厦门 ($32.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[17]、广州 ($84.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[10]、巴塞罗那 ($45.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[9] 和贝尔格莱德 ($19.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[8] 等国内外城市, 略高于济南 ($150.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[12]. 太原市颗粒物浓度水平高的原因除与太原主要以重工业为主的经济结构有关外, 还与三面环山相对封闭的气象、地理条件使颗粒物表现出地区积累和不易扩散有关. 太原市冬季环境空气中 PM_{10} 水平最高, 可能是由于冬季取暖燃煤大量污染物排放导致, 同时也与夜间逆温和风速较低等气象条件有关. 太原市春季平均风速 ($2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 高于采样期间的平均值 ($1.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 扬尘导致的颗粒物污染是春季 PM_{10} 污染严重的重要原因^[23].

2.2 水溶性离子 (WSIs) 分布特征

太原市水溶性离子浓度日均水平为 $47.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中冬季 ($60.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 夏季 ($49.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 春季 ($32.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 检测的 9 种离子浓度从大到小顺序依次为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{Mg}^{2+}$, 其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等二次离子占水溶性离子的质量分数为 66%~80%, 是水溶性离子主要组成部分. 太原市 PM_{10} 中水溶性离子占 PM_{10} 的质量分数为 28%, 夏季

最高 (40%), 冬季次之 (31%), 春季最低 (17%). 夏季水溶性离子质量浓度占 PM_{10} 比例最高的原因可能是夏季光化学反应程度高于其他季节, 生成的二次离子浓度较高.

不同季节大气颗粒物中水溶性离子粒径分布如图 2 所示. 其与颗粒物粒径分布一致, 平均浓度呈双峰分布, 峰值分别在 $<0.95 \mu\text{m}$ 和 $3.0\sim 7.2 \mu\text{m}$ 处. 小于 $0.95 \mu\text{m}$ 颗粒物中的离子在夏季、冬季和春季分别占总离子质量分数分别为 47%、78% 和 70%, 是水溶性离子主要组成, 与之前其他地区研究

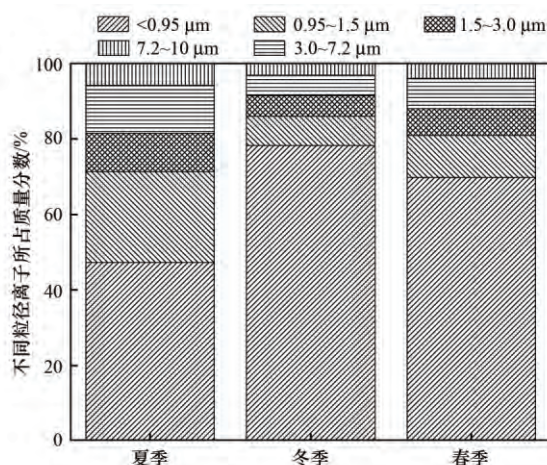


图 2 PM_{10} 中水溶性离子分配比例

Fig. 2 Percentages of water-soluble ions in PM_{10}

一致^[8]. 粗颗粒($PM_{1.5-10}$)中阴离子主要以 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 为主,阳离子主要以 Ca^{2+} 和 Na^+ 为主,这4种离子分别占粗颗粒中水溶性离子的28%、23%、22%和11%. 细颗粒($PM_{1.5}$)中阴离子主要以 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主,阳离子主要以 NH_4^+ 为主,这3种离子和占总离子的质量分数为79%.

不同离子在不同粒径上的分布差异较大(图3). 夏、冬、春季 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和冬、春季 NO_3^- 均呈单峰分布,峰值在 $<0.95\ \mu m$ 处;夏、冬、春季 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和夏季 NO_3^- 均呈双峰分布,峰值分别在 $<0.95\ \mu m$ 和 $3.0\sim 7.2\ \mu m$ 处. 空气中的 SO_4^{2-} 主要来源是化石燃料燃烧直接排放以及排放的 SO_2 经过光化学反应生成^[13],主要集中在细颗粒物上^[18]. 夏季的高温高湿条件和高浓度 O_3 更有利于光化学反应的进行,这可能是导致夏季细粒子中 SO_4^{2-} 比例明显高于冬春季的原因^[11]. 分级颗粒物

中的 NO_3^- 分布类似于 SO_4^{2-} ,但夏季高温会使细粒子中硝酸盐(如 NH_4NO_3)的分解^[19],气相中 HNO_3 被颗粒物再次吸附后与颗粒物中富含的 Ca^{2+} 等碱性离子反应而存在于粗颗粒物中(粗颗粒中 NO_3^- 与 Ca^{2+} 相关性为 $R^2 = 0.896$, $P < 0.01$),这是导致夏季 NO_3^- 在粗细粒子中各占约50%的原因. NH_4^+ 主要来源于排放到空气中的 NH_3 与酸性物质(H_2SO_4 、 HNO_3 和 HCl)中和反应,多以 $(NH_4)_2SO_4$ 、 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 等形式存在,因此多存在于细颗粒物上^[14]. 大气颗粒物中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 有相似的来源,多来自于土壤、建筑、燃煤等源,因此粒径分布基本一致^[18].

2.3 气象条件的影响

空气污染状况与气象条件之间关系密切,在污染源排放污染物相对平衡情况下,气象条件决定污染物的输送、扩散能力以及存在方式. 本研究中颗

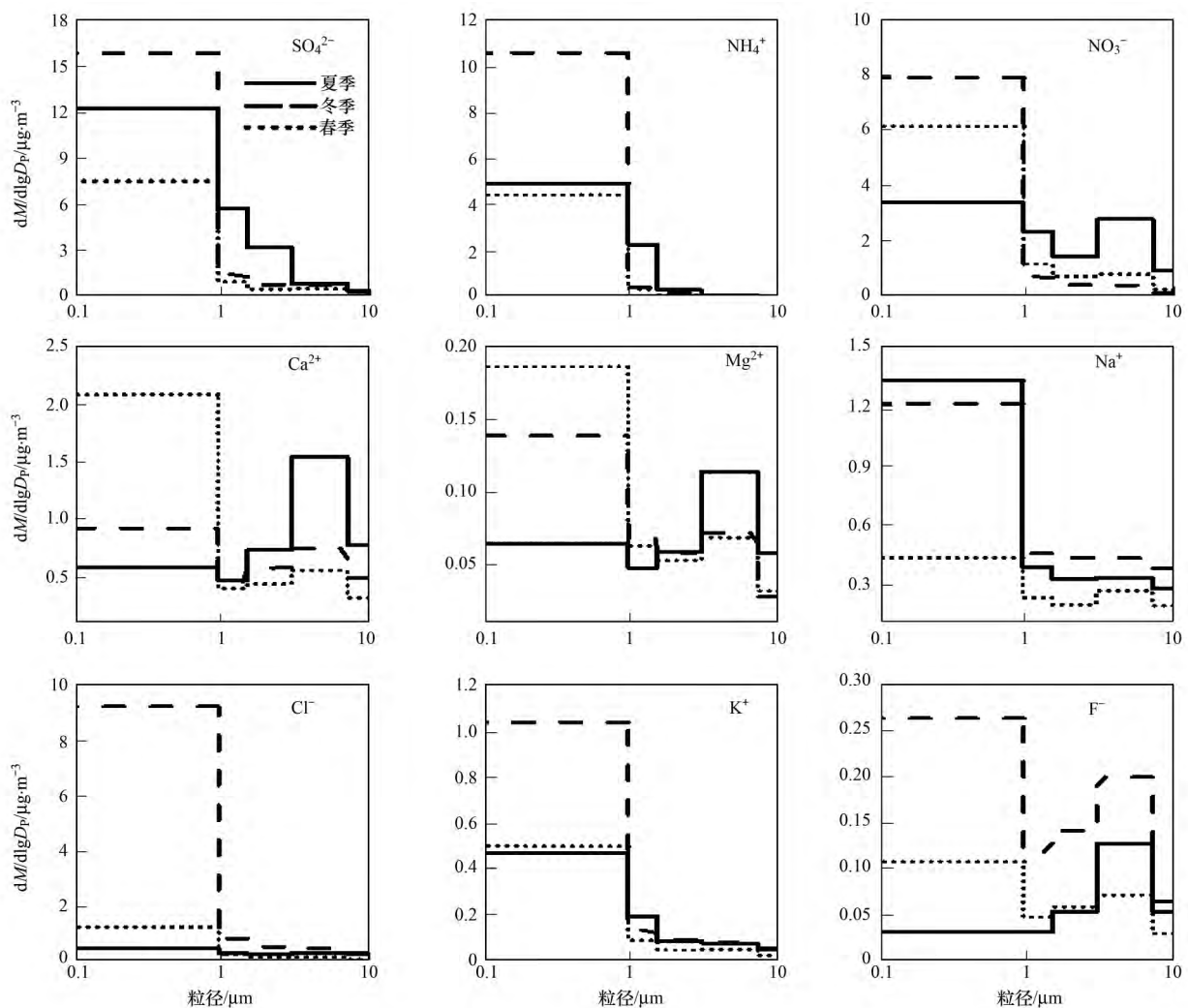


图3 主要水溶性离子粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of the main water-soluble ions

颗粒物以及离子组分与气象因素时间序列如图 4 所示. 气温与颗粒物的质量浓度之间相关性不显著, 而在冬季颗粒物与平均风速呈强烈的负相关. 冬季排放的大量污染物导致污染物浓度过高, 风的稀释作用对颗粒物的消散具有重要作用^[18]. 如 2014-12-15 风速出现峰值, 颗粒物水平降低, 此后随着风速逐渐减小污染物浓度逐步上升, 并在 2014-12-18 出现最大值. 相同情况在冬季其他观测日亦有发现. 与冬季相比, 春季颗粒物质量浓度与风速则呈强烈的正相关, 这可能是因为春季大风天气导致的扬尘

使空气中的颗粒物质量浓度升高^[11]. 如春季 2015-04-15 风速为 $5.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 远大于春季采样期间平均风速 ($2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 颗粒物浓度达到春季的峰值 ($386.8 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 此外, 研究还发现降水也对颗粒物的浓度有较大影响. 采样期间, 夏季的几次较大降水发生在 2014-08-04 至 2014-08-06、2014-08-10 和 2014-08-22, 降雨后 2014-08-07、2014-08-11 和 2014-08-23 颗粒物以及水溶性离子质量浓度均处于较低水平(图 4), 说明降水对大气颗粒物及离子有明显的去除作用.

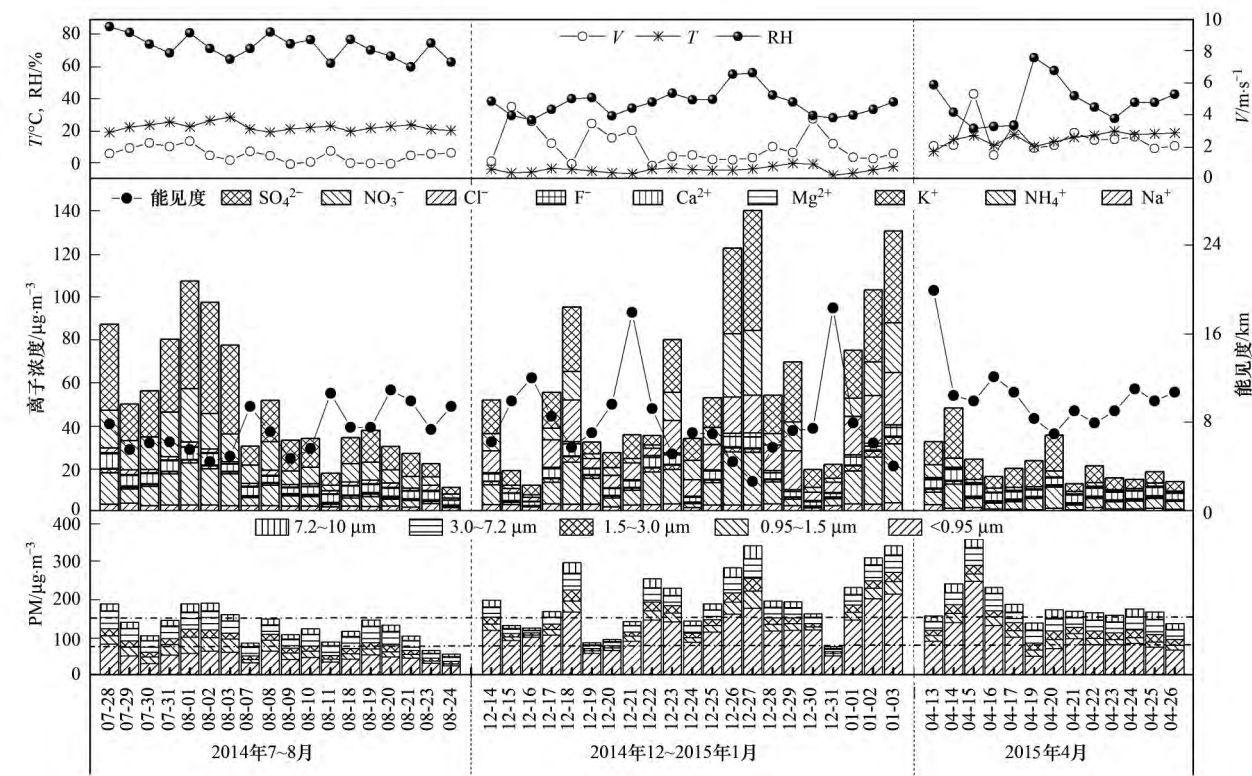


图 4 采样期间太原大气 PM_{10} 粒径组成和水溶性离子水平变化

Fig. 4 Composition of particulate matter and concentration of WSIs in PM_{10} in Taiyuan during the sampling period

有研究表明, 气溶胶中的硫酸盐、硝酸盐及铵盐等二次离子组分, 可以通过对光的散射和吸收作用影响城市大气能见度^[11]. 从大气能见度与水溶性离子浓度以及 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 时间序列变化趋势(图 4) 显示, 大气能见度与水溶性离子浓度以及二次离子浓度变化呈显著负相关, 相关系数如表 1 显示, 说明水溶性离子污染严重时, 城市能见度较低. 这与 Cheng 等^[12] 对济南地区的研究一致. 此外, 水溶性离子浓度与风速呈显著负相关, 而与湿度和温度相关性不明显, 说明风速是影响其浓度的主要气象因素. 其中主要离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 均与风速呈负相关, 说明风速对其起到稀释作

用, 即风速越大, 离子浓度相对变小; 湿度和温度与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 呈正相关, 可以证明高温高湿天气对二次离子的形成起促进作用. 温度与 NH_4^+ 成负相关性, 说明温度升高时, 铵盐会发生分解反应^[19].

表 1 主要离子与气象因素相关性¹⁾

Table 1 Correlation of main water-soluble ions and meteorological parameters

	WSIs	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+
风速	-0.354 **	-0.309 *	-0.262	-0.342 *
湿度	-0.188	0.403 **	0.383 **	0.124
温度	0.189	0.148	0.195	-0.233
能见度	-0.568 **	-0.558 **	-0.497 **	-0.517 **

1) ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

2.4 水溶性离子来源

不同化石燃料燃烧产生的 NO_x 和 SO_2 存在差异, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 相对大小可以反映燃煤和机动车对大气颗粒物中水溶性组分的相对贡献. 我国机动车和燃煤排放的 NO_x/SO_2 质量比是 8:1 ~ 13:1 和 1:2, 常用大气颗粒物中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 质量比的高低来判断城市大气颗粒物是以汽车尾气污染还是以燃煤污染为主^[21]. 本研究中, 太原市 PM_{10} 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 平均比值为 0.66, 表明颗粒物中硫和氮主要以燃煤为主. 和国内其他城市研究结果相比较, 低于北京(1.1)^[11], 高于济南(0.42)^[12], 与

西安(0.70)相当^[20], 这与几个城市的能源结构和产业结构基本吻合. 另外图 5 所示, 从季节变化来看春季(0.97) > 冬季(0.57) > 夏季(0.45). 冬季颗粒物中的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值均远低于春季, 可能是由于冬季取暖导致煤排放的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 污染较严重, 而春季则是煤燃烧与汽车尾气对 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度贡献并重. 夏季 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值最小, 可能是高湿高温和强光照等气象条件所致. 整体看来, 太原市污染物仍是煤烟型占主导地位, 但是以机动车尾气为主导的反应气体所造成的污染也不应忽视.

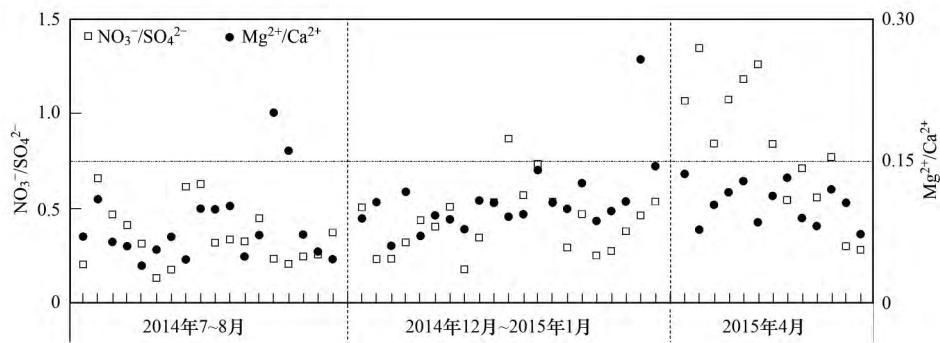


图 5 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 的比值季节变化

Fig. 5 Seasonal variation of the ratios of $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$

本研究中, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 相关系数较高 ($R^2 = 0.69$, $P < 0.01$), 表明二者可能存在相同来源. $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 量比可以用来指示其来源. 有研究表明, 北方沙漠和黄土中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 量比值为 0.15^[21]. 分析 2014 年 ~ 2015 年太原市夏、冬和春季大气中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 量比分别是 0.05、0.06、和 0.06, 明显小于中国沙漠和黄土的特征值, 表明太原地区大气 PM_{10} 组分相对富集 Ca^{2+} . 之前研究指出, 煤在燃烧过程中会排放出大量富含 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的烟尘^[27], 这可能是导致该比值变化的原因. 因此太原市颗粒物中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的来源除了扬尘还有煤燃烧排放等.

3 结论

(1) 太原市 PM_{10} 日均水平为 $173.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 季节变化是冬季 > 春季 > 夏季. $\text{PM}_{0.95}$ 浓度为 $110.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 PM_{10} 均值的 64%. 太原市颗粒物污染严重, 细颗粒物是主要组成部分. 水溶性离子浓度水平为 $47.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 季节变化为冬季 > 夏季 > 春季. SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 作为主要水溶性离子, 占水溶性离子的质量分数为 66% ~ 80%.

(2) 颗粒物与总离子浓度均呈双峰分布, 峰值分别在 $<0.95 \mu\text{m}$ 和 $3.0 \sim 7.2 \mu\text{m}$ 处. 夏、冬、春季 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和冬、春季 NO_3^- 在 $<0.95 \mu\text{m}$ 处呈单峰分布; 夏、冬、春季 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和夏季 NO_3^- 在 $<0.95 \mu\text{m}$ 和 $3.0 \sim 7.2 \mu\text{m}$ 处呈双峰分布.

(3) 夏季降雨过程可以有效地去除空气中污染物; 风速增大可以对污染物起到稀释作用, 风速变小后污染物会重新积累; 高温、高湿、高 O_3 浓度有利于二次气溶胶的生成. 春季风沙天气容易引起地面的二次扬尘造成污染. 水溶性离子是导致城市能见度下降的重要因素.

(4) 通过 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 分析其离子来源, 显示太原地区煤燃烧仍是 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要来源, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的来源是扬尘和煤燃烧排放.

参考文献:

- [1] Chen R J, Kan H D, Chen B H, et al. Association of particulate air pollution with daily mortality: the China air pollution and health effects study [J]. American Journal of Epidemiology, 2012, 175(11): 1173-1181.
- [2] Cheng Z, Jiang J K, Fajardo O, et al. Characteristics and health impacts of particulate matter pollution in China (2001-2011)

- [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **65**: 186–194.
- [3] Tiwari S, Srivastava A K, Chate D M, *et al.* Impacts of the high loadings of primary and secondary aerosols on light extinction at Delhi during wintertime [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **92**: 60–68.
- [4] Tao J, Zhang L M, Gao J, *et al.* Aerosol chemical composition and light scattering during a winter season in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **110**: 36–44.
- [5] Zhao X J, Zhao P S, Xu J, *et al.* Analysis of a winter regional haze event and its formation mechanism in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13** (11): 5685–5696.
- [6] Li W, Wang C, Wang H Q, *et al.* Distribution of atmospheric particulate matter (PM) in rural field, rural village and urban areas of northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **185**: 134–140.
- [7] Pennanen A S, Sillanpää M, Hillamo R, *et al.* Performance of a high-volume cascade impactor in six European urban environments: mass measurement and chemical characterization of size-segregated particulate samples [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **374**(2–3): 297–310.
- [8] Đorđević D, Mihajlić Zelić A, Relić D, *et al.* Size-segregated mass concentration and water soluble inorganic ions in an urban aerosol of the Central Balkans (Belgrade) [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **46**: 309–317.
- [9] Contini D, Cesari D, Genga A, *et al.* Source apportionment of size-segregated atmospheric particles based on the major water-soluble components in Lecce (Italy) [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **472**: 248–261.
- [10] 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.
- [11] Huang X J, Liu Z R, Zhang J K, *et al.* Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **168**: 70–79.
- [12] Cheng S H, Yang L X, Zhou X H, *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.
- [13] Wang G H, Zhou B H, Cheng C L, *et al.* Impact of Gobi desert dust on aerosol chemistry of Xi'an, inland China during spring 2009: differences in composition and size distribution between the urban ground surface and the mountain atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(2): 819–835.
- [14] Wang H L, Zhu B, Shen L J, *et al.* Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in five sites in the Yangtze River Delta, China: size-fractionated, seasonal variations and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**: 370–379.
- [15] 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.
- [16] 文彬, 银燕, 秦彦硕, 等. 夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1973–1981.
- [17] Zhao J P, Zhang F W, Xu Y, *et al.* Characterization of water-soluble inorganic ions in size-segregated aerosols in coastal city, Xiamen [J]. *Atmospheric Research*, 2011, **99**(3–4): 546–562.
- [18] 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.
- [19] Li L, Yin Y, Kong S F, *et al.* Altitudinal effect to the size distribution of water soluble inorganic ions in PM at Huangshan, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**: 242–252.
- [20] Xu H M, Cao J J, Chow J C, *et al.* Inter-annual variability of wintertime PM_{2.5} chemical composition in Xi'an, China: evidences of changing source emissions [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **545–546**: 546–555.
- [21] Shen Z X, Arimoto R, Cao J J, *et al.* Seasonal variations and evidence for the effectiveness of pollution controls on water-soluble inorganic species in total suspended particulates and fine particulate matter from Xi'an, China [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2008, **58**(12): 1560–1570.
- [22] 王丽, 温天雪, 苗红妍, 等. 保定大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布 [J]. *环境科学研究*, 2013, **26**(5): 516–521.
- [23] He Q S, Guo W D, Zhang G X, *et al.* Characteristics and seasonal variations of carbonaceous species in PM_{2.5} in Taiyuan, China [J]. *Atmosphere*, 2015, **6**(6): 850–862.
- [24] 张淑珍, 岳银玲, 喻晓毅, 等. 太原市大气颗粒物浓度分布特征 [J]. *卫生研究*, 2008, **37**(3): 331–332.
- [25] GB 3095–2012, 环境空气质量标准 [S].
- [26] 武辉, 房靖华, 钱志强. 太原市大气中 PM₁₀ 的监测与分布 [J]. *城市环境与城市生态*, 2002, **15**(3): 49–51.
- [27] 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.