

# 新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响

刘会斌<sup>1</sup>, 迪丽努尔·塔力甫<sup>1\*</sup>, 王新明<sup>2</sup>, 张潇潇<sup>1</sup>, 王威<sup>1</sup>, 阿布力克木·阿不力孜<sup>1</sup>, 买里克扎提·买合木提<sup>1</sup>, 刘伟<sup>3</sup>

(1. 新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046; 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; 3. 独山子区环境科研监测站, 克拉玛依 833699)

**摘要:** 大气二次污染物是新疆独山子区大气污染物的重要组成部分, 研究大气中二次组分的转化过程对区域大气污染治理有着重要意义. 对新疆独山子区 2015 年 9 月至 2016 年 7 月采集到的样品进行水溶性组分分析. 结果表明, 水溶性无机离子 (TWSIs) 表现出与  $PM_{2.5}$  一致的季节变化, 为冬季 ( $67.86 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 秋季 ( $13.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 春季 ( $10.09 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 夏季 ( $4.85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ); 冬季二次无机离子 ( $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ ) 占 TWSIs 的 98%; 结合气溶胶热力学模型 (E-AIM) 探讨独山子区大气颗粒污染物中颗粒相含水量以及颗粒酸碱性; 表明独山子区颗粒物呈酸性, 年均原位 pH 为 0.81, 其中冬季样品的 pH (2.93) 值最高; 颗粒含水季节变化为冬季 ( $331.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 秋季 ( $5.91 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 春季 ( $5.46 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 夏季 ( $1.62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ); 年均氮氧化率 (NOR) 和硫氧化率 (SOR) 分别为 0.13 和 0.47, 表明区域污染物存在二次转化; 进一步分析表明颗粒相中的硫酸盐质量浓度受到颗粒含水量和颗粒酸碱度的影响较为明显; 高的颗粒相含水条件下区域硝酸盐的形成主要以非均相反应为主.

**关键词:** 二次污染物; 热力学模型; 颗粒酸度; 颗粒含水; 水溶性离子 (WSIs)

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2536-11 DOI: 10.13227/j.hjcx.201910146

## Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area

LIU Hui-bin<sup>1</sup>, Dilinuer·Talifu<sup>1\*</sup>, WANG Xin-ming<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-xiao<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, Abulikemu·Abulizi<sup>1</sup>, Mailikezhati·Maihemuti<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, 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:** Secondary species are dominant components of  $PM_{2.5}$  in Dushanzi, Xinjiang. It is crucial to investigate the conversion process of secondary components in the atmosphere for regional air pollution control. The water-soluble components were analyzed for samples collected from Dushanzi District of Xinjiang from September 2015 to July 2016. The results showed that the total water-soluble ions (TWSIs) showed a seasonal variation consistent with  $PM_{2.5}$ , and the seasonal variation of the ions was in the order—winter ( $67.86 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > autumn ( $13.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > spring ( $10.09 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > summer ( $4.85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ); secondary ions ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{NO}_3^-$ )—accounting for 98% of TWSIs in winter. The results of the aerosol thermodynamic model (E-AIM) that explores the particle liquid water and acidity in Dushanzi District showed that the particles in Dushanzi are acidic with an annual in-situ pH of 0.81, and the pH value of the winter samples was the highest (2.93). The seasonal variation of particles in water was of the order: winter ( $331.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > autumn ( $5.91 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > spring ( $5.46 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > summer ( $1.62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). The annual average nitrogen oxidation rate and sulfur oxidation rate were 0.13 and 0.47, respectively, indicating a secondary conversion of regional pollutants. Further analysis showed that the concentration of sulfate in the particle phase was significantly affected by liquid water content of particles and in-situ pH. The formation of nitrate was mainly caused by heterogeneous reactions under high water content of particle.

**Key words:** secondary pollutants; thermodynamic model; particle acidity; liquid water content of particle; water-soluble ions (WSIs)

大气颗粒物污染已成为一个严重的环境问题, 目前随着国内外工业化、城镇化的快速发展, 对大气气溶胶的研究显得越来越重要. 大气气溶胶 (atmospheric aerosol) 可分为原生气溶胶和次生气溶胶两种类型. 原生气溶胶是由各种人为和自然源直接排放, 如汽车尾气、煤炭燃烧、地壳尘埃和水泥. 次

生气溶胶是前驱物通过气体到粒子的转化过程和氧

收稿日期: 2019-10-21; 修订日期: 2019-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41967050); 有机地球化学国家重点实验室开放基金项目 (SKLOG-201915)

作者简介: 刘会斌 (1995 ~) 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境检测与评价. E-mail: 920554163@qq.com

\* 通信作者. E-mail: dilnurt@xju.edu.cn

化反应生成,如硫酸盐或硝酸盐的形成<sup>[1]</sup>。由于颗粒物表面附着有毒有害物质,可直接通过呼吸系统进入人体,并附着于上、下呼吸道及肺部最终导致呼吸和心血管疾病<sup>[2]</sup>。

目前许多学者已开展污染物浓度、气象条件、污染物的转化机制以及大气污染物的污染特征研究<sup>[3-5]</sup>。在细颗粒物  $PM_{2.5}$  中水溶性离子 (water-soluble ions, WSI) 具有较高含量通常占比达到 30%,有时甚至更高<sup>[6,7]</sup>,如上海宝山区达到 60%<sup>[8]</sup>,北京占比 30%<sup>[9]</sup>。水溶性离子含量水平与当地空气受污染程度基本保持一致,水溶性离子中  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  和  $NH_4^+$  的含量较高,这些离子部分来自直接排放,部分来自  $SO_2$ 、 $NO_2$  和  $NH_3$  在大气中的均相以及非均相反应产生。其中  $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  离子的生成受到区域温度、湿度和颗粒物酸度的影响较大<sup>[10,11]</sup>。颗粒物的酸度影响着  $PM_{2.5}$  的物理性质和化学性质、二次气溶胶的生成过程和气溶胶的吸湿性,以及空气中悬浮颗粒的组成、气粒分配过程、酸催化过程以及部分金属在颗粒液相的溶解度;颗粒物的酸度也对人体的健康有着重要影响<sup>[12]</sup>。早期对于大气颗粒物酸碱性的研究是通过将采集到的颗粒物进行溶解,再对颗粒物中的酸碱离子进行定量<sup>[13]</sup>;也有使用离子电荷比表征颗粒物的酸度。而在使用离子电荷比表征酸性时由于颗粒物中的酸碱离子平衡并没有将  $H^+$  在颗粒物中的形态放在考虑范围内,所以使用离子电荷比仅仅能间接地表征颗粒物酸性,而事实上  $H^+$  只有处于液相自由态时才具有酸度<sup>[8]</sup>,所以有可能导致结果出现误差。本研究使用了气溶胶热力学模型 E-AIM 对独山子区大气中颗粒的理化性质如:颗粒含水、原位氢离子浓度等进行了模拟分析,计算得出的原位酸度能够更加贴合实际大气中的气溶胶真实酸性。

国内对于颗粒物的来源、组分分析、形成机制较多研究都集中在一些大城市如北京、上海、广州和南京<sup>[14-16]</sup>,而对西北地区特殊地域工业区的水溶性离子特征及气/粒转化的研究较少。独山子区坐落在新疆天山南北坡、准葛尔盆地南缘,城区面积  $26\text{ km}^2$ ,是一个以大型石油化工加工工业和发电厂为特色的工业园区。别尔德汗·瓦提汗等<sup>[17]</sup>的研究中指出细颗粒物 ( $\leq 2.5\ \mu\text{m}$ ) 对奎屯—独山子区域的数量贡献最大。Turap 等<sup>[5,18]</sup>的研究表明车辆排放、生物质燃烧、燃煤、工业污染、二次气溶胶以及尘土运移是独山子地区大气细颗粒物的主要来源,冬季的采暖期细颗粒物的污染最严重。沈浩等<sup>[19]</sup>对独山子区的颗粒物形成机制的研究表明  $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$  是水溶性无机离子的主要组成部分,独山子区大气污染

程度受到  $NO_3^-$  的生成影响较大,其研究中将硝酸盐的形成分成不同相对湿度对其影响进行了探究,但在其研究中并没有将颗粒物的酸度和颗粒物含水对水溶性无机离子 ( $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$ ) 形成的影响进行讨论,所以本文将在前期研究基础上进一步讨论颗粒物酸度和颗粒含水量对水溶性无机离子组分形成的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样地点

本研究采样点位于新疆维吾尔自治区克拉玛依市独山子区的生活区六楼楼顶 ( $44^\circ 19' N$ ,  $84^\circ 53' E$ ),位于独山子石化工炼油厂和火力发电厂的西南部,距离公路约 52 m,距离地面约 20 m,并且在采样点周围无遮挡物,无工厂等污染源(图 1)。符合国家标准的规定<sup>[20]</sup>。截止到 2015 年独山子城区建成面积  $26\text{ km}^2$ ,居住总人口约 9 万人。

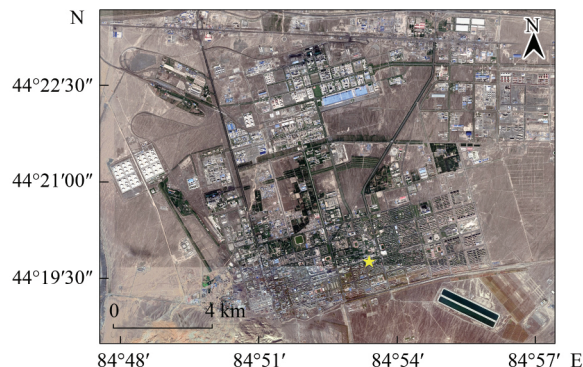


图 1 采样点位置示意

Fig. 1 Geographical locations of sample collection in this work

### 1.2 $PM_{2.5}$ 样品采集

#### (1) 采样前膜的处理

颗粒物采样使用的是石英滤膜 ( $203\text{ mm} \times 254\text{ mm}$ , 英国 Whatman 公司),使用前用铝箔纸包好置于马弗炉中在  $450^\circ\text{C}$  灼烧 4 h,去除膜上的有机物待冷却后取出装入干净的密实袋中封好。采样前将石英滤膜置于恒温恒湿箱中平衡 24 h,然后在天平上称重并记录称重数据,满足国家标准要求<sup>[21]</sup>。

#### (2) 仪器校准和样品采集

本研究于 2015 年的秋季 (9 月 14 至 10 月 5 日)、冬季 (12 月 8 ~ 28 日) 和 2016 年 (4 月 19 日至 5 月 15 日)、夏季 (7 月 1 ~ 22 日) 这 4 个季节在独山子区采集  $PM_{2.5}$  样品和野外空白样品,每个季节进行连续采样,采样时间为当日 10:00 至第二天 08:00 连续采样 22 h (雨雪天气除外)。采样期间的气象参数 (温度、相对湿度、风速等)、 $O_3$ 、 $NO_2$  和  $SO_2$  的数据由独山子环境监测站提供。 $PM_{2.5}$  样品采集使用武汉天虹仪表有限责任公司生产的智能大容量悬浮微

粒采样器 (TH-1000) 系列, 流量为  $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . 采样使用的滤膜为石英微纤维滤膜. 在每次进行采样前采样仪用流量计校准流量. 详细采样方法见文献 [5].

### (3) 气象参数及气象污染物

本文所用的气象参数及气象污染物数据由独山子区环境监测站提供.

### 1.3 样品组分分析

取部分采样膜 ( $5.06 \text{ cm}^2$ ) 撕碎置于预先处理过的离心管中用超纯水超声 20 min, 超声后放在离心机以  $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  转速下离心 10 min, 用注射器取出上清液, 重复上述过程并合并两次提取的上清液, 用离子色谱 (883 Basic IC plus, 瑞士万通) 分别测定水溶性无机阴离子 ( $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 和阳离子 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ), 所监测的各离子的检测限为  $0.006\,0 \sim 0.055 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 方法的检测限为  $0.014 \sim 0.14 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . 金属元素分析使用微波消解仪 (XT9912 上海新拓分析仪器科技有限公司) 进行前处理, 处理完后样品使用 ICP-MS (ICP-MS7700X, Agilent, USA) 进行各个金属组分的测定. 将样品膜放入消解罐中加入 4 mL  $\text{HNO}_3$  (67% ~ 70%, FISHER Scientific UK Limited)、1 mL HF (47% ~ 51%, FISHER Scientific UK Limited) 将盖子盖好后放入微波消解仪程序升温消解, 随后将样品通过电炉加热并蒸发直到残留 1 mL. 冷却至室温后, 将样品转移至试管中, 并加入 12 mL 超纯水. 随后, 使用 ICP-MS 确定元素的浓度. 元素的方法检出限 (MDL) 在  $0.1 \sim 1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$  之间, 不确定度 < 5%. 实验测定了 20 种金属元素: Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Fe、Pb、Tl、V、Mn、Cd、Ba、Sr、Rb、As、Zn、Cu、Ni 和 Co. 实验设置了试剂和样品空白, 所有样品的分析过程都严格遵守实验操作规程. 详细实验流程见文献 [5].

### 1.4 热力学模型

为了研究颗粒的酸性特征以及硝酸盐和硫酸盐形成过程中的非均质化学特性, 需要得到颗粒的酸性和含水量等原位气溶胶性质. 而这些数据无法直接测得, 本文结合在线气溶胶热力学模型 E-AIM ([www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php](http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php)) [22-23] 进行模拟以得到与气溶胶的原位性质相关的数据. 有研究中使用的是 E-AIM 模型中的 Model II (E-AIM II) 模块, 该模块可以模拟  $\text{H}^+$ – $\text{NH}_4^+$ – $\text{SO}_4^{2-}$ – $\text{NO}_3^-$ – $\text{H}_2\text{O}$  混合体系在给定温度和给定湿度条件下各物质的形态和浓度 [22]. 由于该模块得到的模型没有考虑挥发性物种的气/固相平衡和  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  及一些有机物的影响, 所以得到的模型是一种简化模型, 但是在现有众多的热力学模型中 (GEFEMN、ISORROPIA 和

SCAPE 等), E-AIM 气溶胶热力学模型是公认的较为精确描述气-粒体系的热力学模型 [24].

本研究中  $[\text{H}^+]_i$  (in-situ acidity)、颗粒物含水量  $[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{H}^+]_{\text{Frac}}$  和活度系数  $\gamma$  均由 E-AIM II 模型获得. 使用的  $[\text{H}^+]_i$  (in-situ acidity) 为气溶胶原位酸度 [25], 定义为每单位体积空气中气溶胶液相内游离的氢离子浓度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ). 颗粒物的实际酸度用原位 (in-situ) pH 表示 [26-27]. 颗粒物含水量  $[\text{H}_2\text{O}]$  为颗粒相水的质量浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ).  $[\text{H}^+]_{\text{Frac}}$  为颗粒中液相  $[\text{H}^+]$  的摩尔分数. 气溶胶酸度  $[\text{H}^+]_{\text{Total}}$  是由强酸 (硝酸或硫酸) 贡献出的酸的总量,  $[\text{H}^+]_{\text{Total}} = [\text{H}^+]_i + [\text{HSO}_4^-] + [\text{H}^+]_s$ , 其中  $[\text{H}^+]_s$  是固态颗粒物酸中  $\text{H}^+$  浓度.  $[\text{H}^+]_{\text{Total}}$  也可由平衡方程计算得到即:

$$[\text{H}^+]_{\text{Total}} = 2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{NH}_4^+] \quad (1)$$

颗粒的原位 (in-situ) pH 为氢离子活性的负对数可由下式得出:

$$\text{pH} = -\lg(\gamma \times [\text{H}^+]_{\text{Frac}}) \quad (2)$$

式中  $\gamma$  为  $[\text{H}^+]_i$  的活度系数 [24].

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的季变化

独山子区采样期间  $\text{PM}_{2.5}$  中总水溶性无机离子 (total water-soluble ions, TWSIs) 和二次无机离子  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  的季节浓度变化 (如图 2). 在整个监测期间  $\text{PM}_{2.5}$  浓度季节性差异较大.  $\text{PM}_{2.5}$  浓度表现出冬季 ( $102.83 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) > 秋季 ( $69.95 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) > 春季 ( $56.18 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) > 夏季 ( $33.25 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 的规律. 这是由于独山子区冬季静风 (表 1) 不利于污染物的扩散使得大气环境中的颗粒物富集有关 [28]. 独山子区年平均浓度为  $67.12 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 是 2016 年中国实施的 (GB 3095-2012)  $\text{PM}_{2.5}$  空气质量标准  $35 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  的 1.9 倍 [29], 与呼和浩特 ( $66 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) [30] 较为接近, 低于中国北方城市天津 ( $81 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )、石家庄 ( $105 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) [30] 和乌鲁木齐 ( $299 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) [31], 远高于中国南方城市广州 ( $42.4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )、珠海 ( $33.8 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 和深圳 ( $32 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) [15], 表明独山子区大气  $\text{PM}_{2.5}$  的污染问题较为严重.

总水溶性无机离子 (TWSIs) 的季节变化表现出冬季 ( $67.86 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) > 秋季 ( $13.77 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) > 春季 ( $10.09 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) > 夏季 ( $4.85 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ), 分别占  $\text{PM}_{2.5}$  的质量分数为 70%、20%、18% 和 16%. TWSIs 的季节变化与  $\text{PM}_{2.5}$  的变化趋势是一

致的,而夏季和春季 TWSIs 占比不足 20% 有可能与春、夏季节的风频和风速较大(表 1)有利于污染物的扩散有关.水溶性离子中  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $11.20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 年均含量最高,其次是  $\text{NO}_3^-$  ( $6.28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )、 $\text{NH}_4^+$  ( $4.65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )、 $\text{Ca}^{2+}$  ( $1.03 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )、 $\text{Na}^+$  ( $0.47 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )、 $\text{Cl}^-$  ( $0.28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )、 $\text{K}^+$  ( $0.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 和  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0.07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),如表 1 所示. Kong 等<sup>[32]</sup>的研究表明,上海宝山区污染期间 TWSIs 占比  $\text{PM}_{2.5}$  约为 60%,独山子区冬季的 TWSIs 占比  $\text{PM}_{2.5}$  高达 70%,说明冬季的污染主要是水溶性离子.二次无机离子

( $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ ) 的季节变化同样表现出冬季 ( $67.07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 秋季 ( $10.10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 春季 ( $7.79 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 夏季 ( $3.52 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),分别占 TWSIs 的质量分数为 98%、73%、77% 和 72%. 总二次无机离子 ( $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ ) 的年平均浓度为  $23.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,占 TWSIs 年均浓度的 92%,高于上海雾、霾天的 88%<sup>[8]</sup>. 由此说明独山子区春、夏季空气较为清洁,而冬季大气污染物主要是二次无机离子 ( $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ ). 在空气污染严重时期总是伴随着二次无机离子的增长,这与 Zhao 等<sup>[33]</sup> 和 He 等<sup>[34]</sup> 先前的研究是一致的.

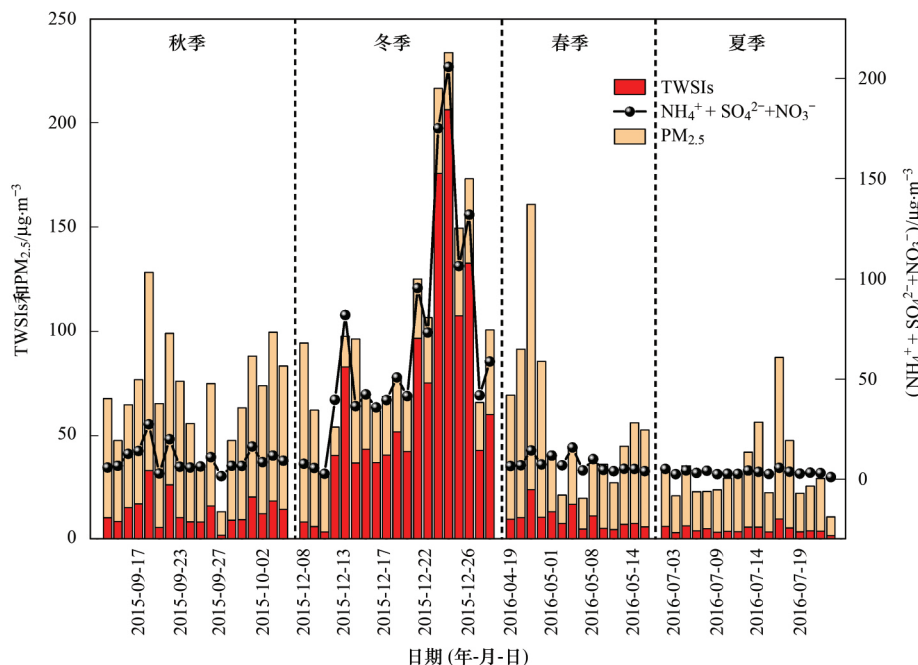


图 2 2015 年 9 月至 2016 年 7 月污染物变化

Fig. 2 Time series of pollutants from September 2015 to July 2016

## 2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 的原位酸度和颗粒含水量的季变化

E-AIM II 模块主要考虑大气颗粒物中颗粒相中的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  这 3 种无机盐,没有考虑有机组分的吸水性,这是因为悬浮颗粒物含水量主要受到无机硝酸盐和硫酸盐影响<sup>[35]</sup>. 该模型在先前的研究中已经有了大量的使用<sup>[36,37]</sup>. 独山子  $\text{PM}_{2.5}$  呈现出较强的原位酸性(图 3),其年均原位 pH 为 0.81,低于天津市的(4.90)<sup>[38]</sup> 呼和浩特的(5.50)<sup>[30]</sup>,高于北京的(-0.52)和广州的(0.61)<sup>[23]</sup>.

独山子区大气细颗粒的原位酸性有明显的季节性特征,其原位 pH 变化为冬季(2.93) > 秋季(0.32) > 春季(0.27) > 夏季(-0.22). 并且气溶胶的  $[\text{H}^+]_i$  最大值出现在冬季( $0.08 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ),其季节变化表现出冬季( $0.08 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 春季( $0.03 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 秋季( $0.02 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 夏季( $0.02 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ),虽然冬季和春季的  $[\text{H}^+]_i$  与其

他两个季节相比较,但是颗粒物在高  $[\text{H}^+]_i$  的季节并没有表现出更强的酸性. 这有可能是因为当颗粒物含水量较高时虽然可以促进  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HSO}_3^-$  在液相中解离出更多的  $[\text{H}^+]_i$ ,导致产生更多的  $[\text{H}^+]_i$ ,但是同时也使得液相的自由  $[\text{H}^+]_i$  浓度稀释,从而导致颗粒物表现出弱酸性<sup>[8]</sup>,这就使得原位 pH 值的季节变化和颗粒相含水表现出一致的季节变化冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季.

用 E-AIM II 模块计算出的独山子区的颗粒含水量与相对湿度 RH 表现出相同的季节变化如(表 1). RH 的季节变化特征为冬季(90%) > 秋季(50%) > 春季(49%) > 夏季(41%),颗粒含水量的季节变化为冬季( $331.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 秋季( $5.91 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 春季( $5.46 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 夏季( $1.62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). 结果表明,在相对湿度 < 60% 时,颗粒的含水量受到 RH 的影响较小,而大于 60% 时随着相



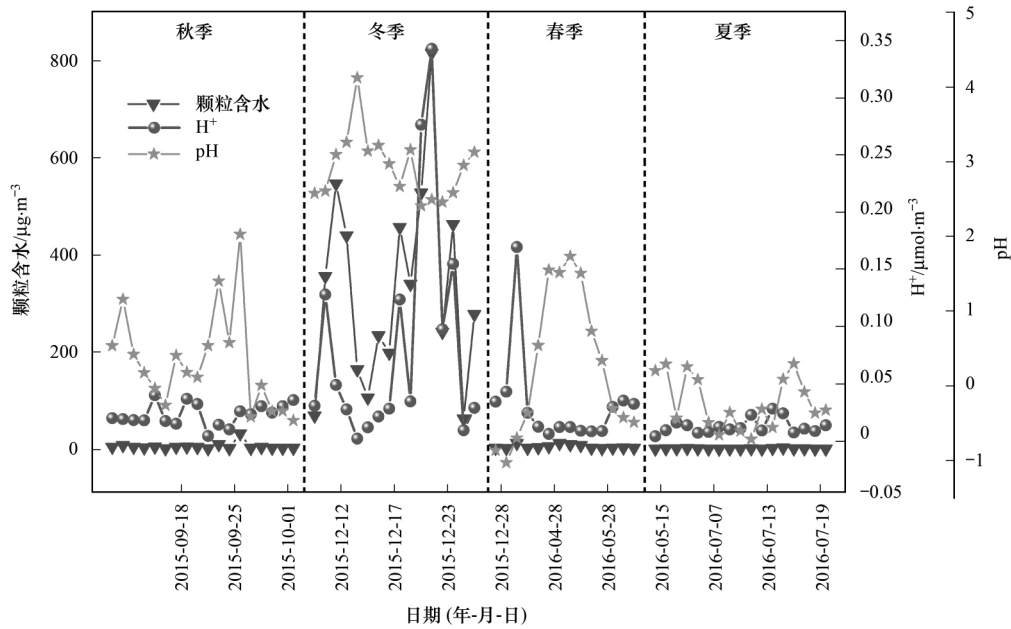
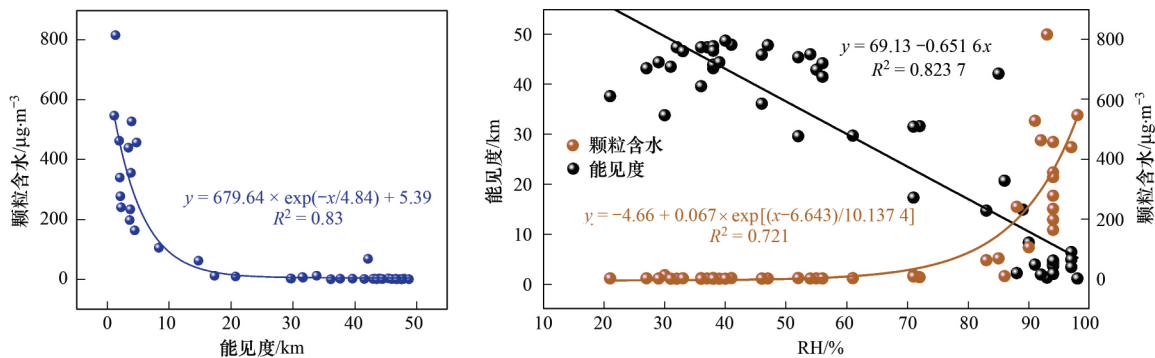
图3 不同季节颗粒含水、H<sup>+</sup>和pH的季节变化Fig. 3 Seasonal changes in particles in liquid water, H<sup>+</sup>, and pH in different seasons

图4 相对湿度、颗粒相含水与能见度的变化

Fig. 4 Changes in relative humidity, particles in liquid water, and visibility

对湿度的增加,颗粒中的含水量急剧上升(如图4)。这可能是由于新疆天山北部冬季降水量较多,大气湿度的增加使得大气中水由气相向液相的转移,出现颗粒相中的高含水量。而其他3个季节气温相对较高,水的饱和蒸汽压高,且降水量偏少,使得相对湿度降低,颗粒含水量较少。通过对大气湿度与能见度的分析发现(图4),能见度随大气湿度和颗粒含水量的增加而直线下降。当RH > 80%时,大气能见度在10 km以内为雾、霾天气,此期间颗粒相的含水量也出现急剧升高的趋势。Kong等<sup>[32]</sup>的研究表明在污染天气中由于颗粒物吸水使得颗粒物本身的体积增大从而增加了悬浮颗粒物的消光性,从而降低了能见度。

### 2.3 区域二次无机物的生成

#### 2.3.1 气体污染物在大气中的氧化速率

为了讨论大气中气体前体物质SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>在大气中氧化速率,分别用硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)来表示<sup>[39]</sup>,其计算公式如下:

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

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

式中, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]、[NO<sub>2</sub>], [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]和[SO<sub>2</sub>]表示各组分在大气中的浓度,单位为mol·m<sup>-3</sup>。

有研究表明SOR和NOR的值等于0.1是二次转化与一次源排放之间的临界值,其值<0.1时,认为空气中的硫氧化物和氮氧化物主要来自一次排放,当>0.1时,则表明空气中存在硫氧化物和氮氧化物以二次转化为主<sup>[40]</sup>。Yao等<sup>[41]</sup>的研究也表明,大气中的硫酸盐主要来源于SO<sub>2</sub>的转化。沈浩等<sup>[19]</sup>的研究表明,独山子区大气中的硫酸盐与硝酸盐主要来自二次转化。SOR的季节变化为冬季(0.70) > 秋季(0.41) > 夏季(0.36) > 春季(0.34),年均值0.47。NOR的季节变化为冬季(0.23) > 秋季(0.15) > 春季(0.11) > 夏季(0.03),年均值0.13,一年中除了夏季(0.03) < 0.1其他季节均大于0.1。SOR

值越大表明采样期间空气中  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$  的转化率越高,而冬季的 SOR 最高表明冬季的硫酸盐转化比其他季节严重.冬季的总二次无机离子( $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{NO}_3^-$ )占 TWSIs 质量分数为 98%,其中  $\text{SO}_4^{2-}$ 占 TWSIs 的 50%,这也表明冬季的硫酸盐主要是大气中二次转化产生. NOR(0.03) 的值在夏季最低,同

时  $\text{NO}_3^-$  ( $0.58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 的量也是全年最低,而冬季的硝酸盐含量最高,硝酸盐与温度之间呈负相关(表 1).原因可能是硝酸盐在气温低于  $15^\circ\text{C}$  时主要以颗粒态存在,而气温高于  $30^\circ\text{C}$  时以气态形式存在于空气中<sup>[42]</sup>,所以采样期间的数据显示硝酸盐含量呈现出冬季高、夏季低的态势.

表 1 气象参数和测量物种随季节变化平均值

Table 1 Mean values of meteorological parameters and measured species with seasonal changes

项目	春季	夏季	秋季	冬季
T/ $^\circ\text{C}$	16.00 ± 2.56	25.96 ± 2.01	12.92 ± 4.20	-9.37 ± 4.32
RH/%	49.93 ± 19.90	41.76 ± 8.91	50.50 ± 15.71	92.53 ± 4.05
PM <sub>2.5</sub> / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	56.18 ± 37.10	33.25 ± 17.72	69.95 ± 25.97	102.83 ± 54.71
Cl <sup>-</sup> / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.25 ± 0.27	0.10 ± 0.14	0.73 ± 0.66	0.03 ± 0.04
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	2.47 ± 2.09	0.58 ± 0.25	4.04 ± 3.50	18.02 ± 14.04
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	4.25 ± 2.65	2.47 ± 0.78	4.39 ± 1.90	33.69 ± 31.43
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1.07 ± 0.86	0.47 ± 0.21	1.68 ± 1.26	15.36 ± 11.97
Na <sup>+</sup> / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.58 ± 1.02	0.34 ± 0.20	0.47 ± 0.19	0.48 ± 0.28
K <sup>+</sup> / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.11 ± 0.05	0.09 ± 0.03	0.31 ± 0.17	0.17 ± 0.15
Mg <sup>2+</sup> / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.08 ± 0.08	0.06 ± 0.03	0.13 ± 0.06	0.01 ± 0.02
Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup> / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1.27 ± 1.04	0.74 ± 0.51	2.03 ± 0.90	0.09 ± 0.06
Fe/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	2.30 ± 2.30	1.30 ± 0.84	2.23 ± 1.26	0.14 ± 0.08
Mn/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.07 ± 0.07	0.04 ± 0.02	0.06 ± 0.04	0.02 ± 0.01
SO <sub>2</sub> / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	6.43 ± 4.83	3.06 ± 1.34	4.33 ± 2.17	5.26 ± 1.89
NO <sub>2</sub> / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	15.71 ± 2.50	11.35 ± 2.26	15.06 ± 5.92	37.63 ± 15.24
O <sub>3</sub> / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	130.07 ± 32.89	131.13 ± 22.54	113.50 ± 25.86	66.11 ± 19.56
颗粒含水/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	5.46 ± 3.88	1.62 ± 0.62	5.91 ± 7.06	331.32 ± 203.83
[H <sup>+</sup> ] <sub>1</sub> / $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	0.03 ± 0.04	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.09 ± 0.10
pH	0.27 ± 0.99	-0.22 ± 0.35	0.32 ± 0.67	2.93 ± 0.44
SOR	0.34 ± 0.11	0.36 ± 0.11	0.41 ± 0.13	0.70 ± 0.20
NOR	0.11 ± 0.05	0.04 ± 0.02	0.15 ± 0.10	0.23 ± 0.11
风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0.89 ± 0.31	0.78 ± 0.22	0.78 ± 0.31	0.33 ± 0.28
风频(>0.5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的次数)/次	21	19	19	5
能见度/km	36.70 ± 9.31	44.42 ± 4.87	— <sup>1)</sup>	6.81 ± 9.40

1) “—”表示文章中并没有相关数据

### 2.3.2 颗粒含水量和酸度对硫酸盐形成的影响

图 5(a) 显示,独山子区颗粒相含水增大,硫酸盐在颗粒物中的含量也有较大的提升,并且其浓度在冬季达到最大值(如表 1).大气气溶胶中液相反反应可能是大气中硫酸盐形成的主要途径,大气气溶胶中液态水的存在为大气中气态物质的凝结和非均相反反应提供了场所,这将很大程度上促进二次气溶胶的产生<sup>[32]</sup>.大气颗粒物中  $\text{SO}_4^{2-}$  可以由均相和非均相反反应产生,均相反反应的主要路径是  $\text{SO}_2$  与  $\cdot\text{OH}$  在气相中生成<sup>[43]</sup>.非均相反反应主要与颗粒物的物理性质有关,主要反应在悬浮颗粒物的液相表面和成云的过程中,受到颗粒含水量和空气中臭氧含量水平的影响<sup>[44]</sup>,通常  $\text{SO}_2$  的液相氧化快于气相氧化<sup>[45]</sup>.

本研究表明, SOR 值的大小受颗粒相含水的影响较为明显[图 5(d)],这与先前的报导是一致的<sup>[43]</sup>.说明颗粒水含量的增加可能会促进  $\text{SO}_2$  的转

化生成更多的  $\text{SO}_4^{2-}$  如[图 5(b)和图 5(d)].由图 5(c)进一步得出,随着颗粒相含水的增加硫酸盐的含量与空气中臭氧的含量出现了相反的变化.通过臭氧、 $\text{NO}_2$  和颗粒的原位酸度的季节变化(表 1)中发现,  $\text{O}_3$  冬季 ( $66.11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 明显小于秋季 ( $113.50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )、春季 ( $130.07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 和夏季 ( $131.25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).并且  $\text{NO}_2$  季变化为冬季 ( $37.63 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )、秋季 ( $15.06 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )、春季 ( $15.71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 和夏季 ( $11.35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),颗粒的原位 pH 冬季 (2.93) 高于秋季 (0.32)、夏季 (-0.22) 和春季 (0.27).由此说明颗粒在高含水,低臭氧浓度的条件下气相氧化的光化学变化显得并不重要,可能取而代之的是反应速率更快的液相氧化过程.另外,冬季高浓度的  $\text{NO}_2$  在硫酸盐气溶胶的形成过程中是一种重要的氧化剂<sup>[46,47]</sup>,使得在颗粒含水较高的情况下  $\text{SO}_2$  氧化的非均相反反应得到了加强.颗粒具有更强的吸水性让颗粒表面富集了更多的水,使得液

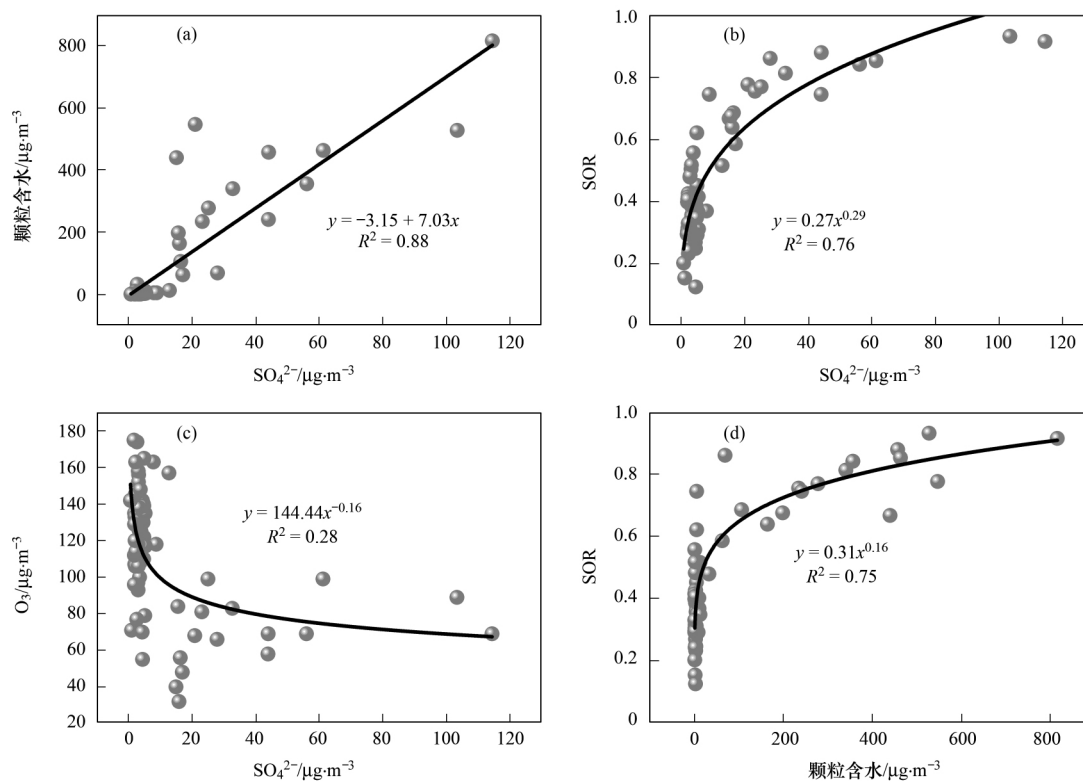


图5 颗粒含水量浓度、硫酸盐浓度、 $O_3$  浓度和 SOR 的关系

Fig. 5 Changes between particles in water content, sulfate,  $O_3$  concentration, and SOR

相的  $H^+$  离子浓度的下降而导致较高的 pH 值(图 3), 从而使得更多的  $SO_2$  进入液相, 导致硫酸盐生成速率的提高<sup>[44]</sup>.

秋季的颗粒物液相含水量低于冬季且原位 pH 小于冬季, 这也许导致秋季的  $SO_2$  转化低于冬季, 使得秋季的 TWSIs 占比  $PM_{2.5}$  较低. 春、夏季的 TWSIs 占比  $PM_{2.5}$  质量分数均不大于 20%, 由于春、夏季节的风频和风速较大(表 1), 污染物可以迅速扩散, 颗粒含水量低, 原位 pH 低有可能也是春、夏季硫酸盐含量较低的原因.

本次研究中发现颗粒含水量较高的冬季, 颗粒的原位 pH 和某些过渡金属如 Fe 和 Mn 等物质的存在, 或许会促进  $SO_4^{2-}$  的产生. 如表 2 在春季和夏季 ( $P < 0.05$ ) 的相关性分析中并没有表现出像在冬季 ( $P < 0.01$ ) 高湿度、颗粒高含水的条件下较好的相关性, 这可能与春季和夏季较弱的液相反应有

关. 为了研究在颗粒高含水条件下  $SO_4^{2-}$  的形成与颗粒含水、原位 pH、Fe 和 Mn 的关系, 使用 SPSS 软件进行线性回归得出  $SO_4^{2-}$  与其他 4 个变量的关系, 其函数表达式如下:

$$SS = 57.440 + 0.530water - 23.120pH +$$

$$252.290Mn + 180.500Fe \quad (R^2 = 0.92) \quad (1)$$

式中, SS 表示  $SO_4^{2-}$  浓度 ( $\mu g \cdot m^{-3}$ ); water 表示颗粒物含水量 ( $\mu g \cdot m^{-3}$ ).

回归结果表明, 4 个参数与硫酸盐浓度表现出较好的相关性. 金属 Mn 和 Fe 呈现出明显的正向相关(表 2), 有可能在  $SO_2$  的氧化过程中过渡金属元素在液相条件下起到了一定的催化作用<sup>[48, 49]</sup>, 在金属的催化作用下加快了  $SO_2$  的氧化过程从而增加了硫酸盐的含量. 在这 4 个变量中只有 pH 与二次硫酸盐浓度为负相关, 随着  $SO_4^{2-}$  的浓度上升使得颗粒物的酸性逐渐加强.

表 2 不同季节  $SO_4^{2-}$  离子与 pH、Fe、Mn 和 water 皮尔逊相关性<sup>1)</sup>

Table 2 Pearson correlation of  $SO_4^{2-}$  with pH, Fe, Mn, and particles in liquid water in different seasons

项目	pH	Fe	Mn	water
春季 $SO_4^{2-}$ ( $n = 14$ )	-0.326	0.725*	0.747**	0.559*
夏季 $SO_4^{2-}$ ( $n = 17$ )	-0.057	0.583*	0.628*	0.273
秋季 $SO_4^{2-}$ ( $n = 18$ )	-0.159	0.448	0.459	-0.106
冬季 $SO_4^{2-}$ ( $n = 16$ )	-0.655**	0.782**	0.753**	0.736**

1) \* 表示  $P < 0.05$ , \*\* 表示  $P < 0.01$ , 下同

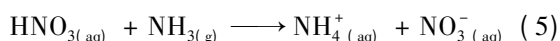
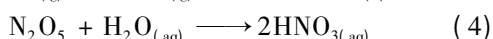
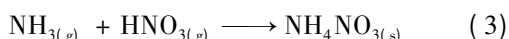
### 2.3.3 颗粒含水量和酸度对硝酸盐的形成影响

近些年来我国出现了愈加频繁的硝酸雾、霾事

件, 这使得更多的学者开始关注硝酸雾、霾期间硝酸的形成. 真实大气中硝酸盐的形成是一个复杂的过

程, 它的形成既受到气象因素如温度、相对湿度、风速和日照强度的影响, 也受到颗粒物的物理及化学性质如颗粒酸度、颗粒表面含水量和颗粒物表面先前存在粒子的影响<sup>[50, 51]</sup>.

大气中的  $\text{NO}_3^-$  可以由均相和非均相反应生成, 其均相气相反应主要是由  $\text{NO}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  在大气中生成 [式 (2)], 再通过气态的硝酸与气态的氨的化学平衡反应过程进入颗粒相 [式 (3)]. 非均相反应为  $\text{N}_2\text{O}_5$  在颗粒物表面的水解生成  $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$  [式 (4)], 然后在颗粒表面的液相进一步与  $\text{NH}_3$  反应生成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶解在颗粒的液相中 [式 (5)].



独山子区的硝酸盐季节变化表现出冬季 ( $18.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 秋季 ( $4.04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 春季 ( $2.47 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) > 夏季 ( $0.58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 新疆整体上属于气候干燥区域而冬季的相对湿度较其他季节偏高, 冬季颗粒相的含水量也明显高于其他季节. 先前的研究发现  $\text{NO}_3^-$  的不同生成的路径可以以  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的相对潮解湿度作为中间点, 当 RH 小于 60% 时主要发生均相反应, 当 RH 大于 60% 时主要发生非均相反应; 通过对  $[\text{SO}_2^{4-}]$  与  $[\text{NO}_3^-]$  和  $[\text{NH}_4^+]$  之间进行相关性分析得出, 如果  $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_2^{4-}]$  和  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_2^{4-}]$  呈线性相关则说明均相反应是生成  $\text{NO}_3^-$  的主要过程, 如果相关性较差则说明非均相反应是主要过程<sup>[26]</sup>. 沈浩等<sup>[19]</sup> 的研究指出 RH < 60% 时,  $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_2^{4-}]$  和  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_2^{4-}]$  的线性回归 ( $R^2 = 0.80$ ) 呈显著相关, 认为大气中  $\text{NO}_3^-$  的生成路径以均相反应为主导; RH > 60% 时,  $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_2^{4-}]$  和  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_2^{4-}]$  的线性

回归 ( $R^2 = 0.56$ ) 相关性较差, 此时大气中的  $\text{NO}_3^-$  的生成路径除了受到均相反应影响外, 非均相路径的影响也逐渐增强.

如图 6 (b) 颗粒相含水量与  $\text{NO}_3^-$  的浓度间有较好的线性关系, NOR 的值也随颗粒含水量的上升有着明显变化如 [图 6 (a)], 可以认为颗粒的含水量的变化对  $\text{NO}_3^-$  的产生有着积极影响. 对于新疆独山子区而言大气的高相对湿度主要出现在冬季, 并且冬季  $\text{NO}_3^-$  的浓度远高于其他 3 个季节. 因此, 可以认为冬季高相对湿度使得颗粒具有较高含水量 (图 4), 从而促进了硝酸盐的非均相形成, 促使更多的  $\text{N}_2\text{O}_5$  进入颗粒的液相与  $\text{NH}_3$  结合形成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶解在液相中. 而在春、夏、秋季中颗粒含水较低使得  $\text{NO}_3^-$  的非均相生成路径弱化, 使得均相反应成为了主导, 并且夏季充足的光照和高温也使得气相反应得到了强化. 有研究发现颗粒的含水量、表面积、酸度以及颗粒表面先前存在的粒子能够影响  $\text{N}_2\text{O}_5$  在颗粒表面的非均相水解<sup>[52, 53]</sup>.  $\text{N}_2\text{O}_5$  的吸收系数在高相对湿度条件下得到了提升<sup>[54, 55]</sup>. 对不同季节间  $\text{NO}_3^-$  与颗粒含水、pH、 $\text{NO}_2$  以及硫酸盐之间的相关性分析如表 3, 在冬季颗粒高含水情况下  $\text{NO}_3^-$  与颗粒含水、pH、 $\text{NO}_2$  以及硫酸盐之间有较好的相关性 ( $P < 0.01$ ). 为了进一步研究冬季颗粒高含水情况下 pH、 $\text{NO}_2$  以及硫酸盐可能对  $\text{NO}_3^-$  生成的影响, 这里使用 SPSS 软件进行线性回归得到了  $\text{NO}_3^-$  与其他 4 个变量的关系, 其函数表达式如下:

$$\text{SN} = 27.564 - 0.160 [\text{SO}_4^{2-}] + 0.621 [\text{NO}_2] +$$

$$0.090\text{water} - 11.820\text{pH} \quad (R^2 = 0.74) \quad (6)$$

式中, SN 表示  $\text{NO}_3^-$  浓度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ); water 表示颗粒物含水量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

回归结果表明, 4 个参数与硝酸盐浓度间的线

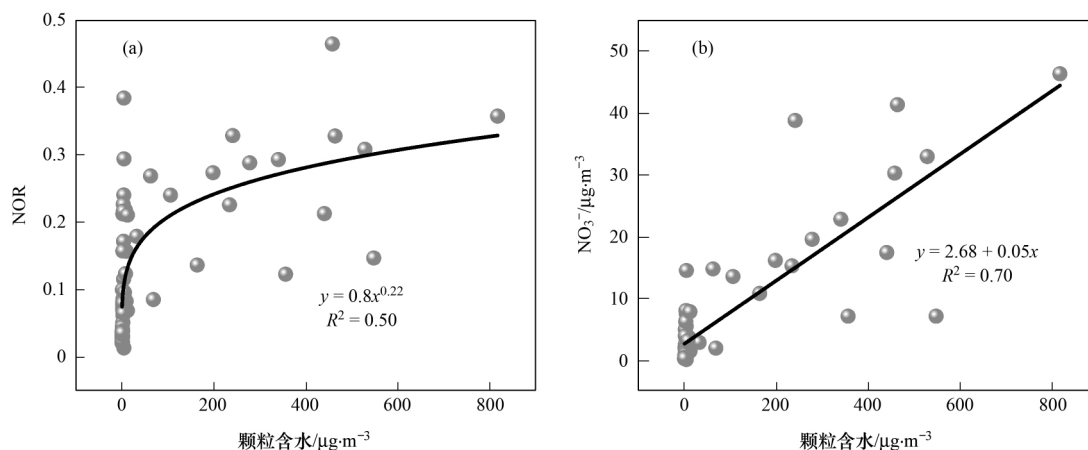


图 6 颗粒含水、NOR 和硝酸盐浓度间的关系

Fig. 6 Changes between particles in liquid water, NOR, and inorganic nitrate concentration



性关系较好,并且颗粒相含水与  $\text{NO}_2$  系数为正,表现出对二次硝酸盐生成的促进作用, $\text{SO}_4^{2-}$  的系数为负值,虽然  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{NO}_3^-$  的单变量分析有显著的正相关关系 ( $P < 0.01$ , 如表 3),但与湿度、颗粒含水、pH 和  $\text{NO}_2$  的协同作用对硝酸盐的生成可能起到削弱的作用。 $\text{NO}_2$  含量的上升使得更多的气态  $\text{NO}_2$  转变成硝酸盐,并且在冬季的低温条件下稳定地存在于颗粒相,高浓度的硫酸盐又增强了颗粒的吸水性从而促进了  $\text{NO}_2$  转化为硝酸盐的非均相过程。先前

表 3 不同季节  $\text{NO}_3^-$  离子与 pH、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_2$ 、water 与皮尔逊相关性

Table 3 Pearson correlation of  $\text{NO}_3^-$  with pH,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2$ , and particles in liquid water in different seasons

项目	pH	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_2$	water
春季 $\text{NO}_3^-$ ( $n = 14$ )	0.471	0.015	0.801*	0.445
夏季 $\text{NO}_3^-$ ( $n = 17$ )	-0.208	0.560*	0.169	0.714**
秋季 $\text{NO}_3^-$ ( $n = 18$ )	-0.152	0.792**	0.585*	-0.017
冬季 $\text{NO}_3^-$ ( $n = 16$ )	-0.655**	0.782**	0.753**	0.736**

### 3 结论

(1) 新疆独山子区大气  $\text{PM}_{2.5}$  中总水溶性无机离子(TWSIs)的季节变化表现出冬 > 秋 > 春 > 夏,分别占  $\text{PM}_{2.5}$  的质量分数为 70%、20%、18% 和 16%。TWSIs 的季节变化与  $\text{PM}_{2.5}$  的变化趋势一致;春、夏季 TWSIs 占比  $\text{PM}_{2.5}$  总量明显低于冬季。冬季与其他季节相比有着显著特征的原因可能在于冬季的高相对湿度和静风天气。

(2) 独山子区颗粒物呈现出较强的原位酸性,其原位 pH 变化为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季,并且原位 pH 值的季节变化与颗粒相含水量的季节变化一致;冬季颗粒相中的自由氢离子的总量虽高但没有使颗粒表现出更强的酸性,即颗粒含水量的升高使得自由氢离子被稀释。

(3) 颗粒物含水量与能见度之间表现出明显的负相关,随着颗粒含水的增加导致颗粒粒径增大从而使能见度下降,在冬季能见度比春、夏秋季都要小。

(4) 高的颗粒含水量、高的 pH 有利于  $\text{SO}_4^{2-}$  的生成;颗粒相中高浓度的 Mn 和 Fe 对  $\text{SO}_4^{2-}$  生成起到催化作用;大气中气相污染物  $\text{NO}_2$  浓度的增加促进颗粒中  $\text{NO}_3^-$  生成,而冬季的  $\text{NO}_3^-$  主要是以非均相反应为主要路径。

致谢:胡加布都拉·买买提孜、张涛、潘岳和艾热提·阿不都艾尼等在论文撰写过程中提供了帮助,在此一并致谢!

参考文献:

[1] Xue J, Yuan Z B, Griffith S M, *et al.* Sulfate formation enhanced by a cocktail of high  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , particulate matter,

and droplet pH during haze-fog events in megacities in China: an observation-based modeling investigation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(14): 7325-7334.

[2] Gao J H, Woodward A, Vardoulakis S, *et al.* Haze, public health and mitigation measures in China: a review of the current evidence for further policy response [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **578**: 148-157.

[3] 黄丹丹,周敏,余传冠,等. 长三角淳安地区二次颗粒物污染形成机制[J]. *环境科学*, 2018, **39**(12): 5308-5314.

Huang D D, Zhou M, Yu C G, *et al.* Physicochemical properties of the aerosol particles and their impacts on secondary aerosol formation at the background site of the Yangtze River Delta [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(12): 5308-5314.

[4] 姚青,刘子锐,韩素芹,等. 天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 4958-4967.

Yao Q, Liu Z R, Han S Q, *et al.* Characteristics of the size distribution of water-soluble ions during a heavy pollution episode in the winter in Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 4958-4967.

[5] Turap Y, Talifu D, Wang X M, *et al.* Temporal distribution and source apportionment of  $\text{PM}_{2.5}$  chemical composition in Xinjiang, NW-China [J]. *Atmospheric Research*, 2019, **218**: 257-268.

[6] Tsai J H, Chang L P, Chiang H L. Airborne pollutant characteristics in an urban, industrial and agricultural complex metroplex with high emission loading and ammonia concentration [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **494-495**: 74-83.

[7] 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.

[8] 杨溢巍. 基于高时间分辨率观测的  $\text{PM}_{2.5}$  粒子酸性特征研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2014. 11-41.

[9] Xu L L, Duan F K, He K B, *et al.* Characteristics of the secondary water-soluble ions in a typical autumn haze in Beijing [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **227**: 296-305.

[10] Liu H, Zheng J, Qu C, *et al.* Characteristics and source analysis of water-soluble inorganic ions in  $\text{PM}_{10}$  in a typical mining city, central China [J]. *Atmosphere*, 2017, **8**(4): 74.

[11] 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**: 540-550.
- [12] Tan T Y, Hu M, Li M R, *et al.* New insight into  $PM_{2.5}$  pollution patterns in Beijing based on one-year measurement of chemical compositions [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **621**: 734-743.
- [13] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of  $PM_{2.5}$  and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(16): 2935-2952.
- [14] 高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 等. 上海夏季  $PM_{2.5}$  中有机物的组分特征、空间分布和来源 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 1978-1986.  
Gao Y Q, Wang H L, Jing S A, *et al.* Chemical characterization, spatial distribution, and source identification of organic matter in  $PM_{2.5}$  in summertime Shanghai, China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 1978-1986.
- [15] Ming L L, Jin L, Li J, *et al.*  $PM_{2.5}$  in the Yangtze River Delta, China: chemical compositions, seasonal variations, and regional pollution events [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **223**: 200-212.
- [16] 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 等. 广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(6): 2528-2537.  
Gu Y G, Yu X F, Yang W D, *et al.* Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in the rainy season of Guangzhou City [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2528-2537.
- [17] 别尔德汗·瓦提汗, 迪丽努尔·塔力甫, 亚力昆江·吐尔逊, 等. 奎屯一独山子区域冬季  $PM_{2.5}$  单颗粒的物理特性 [J]. *干旱环境监测*, 2017, **31**(4): 160-167.  
Bieerdehan·Watihan, Dilinuer·Talifu, Yalikuljiang·Tuerxun, *et al.* Morphological characteristics and size distribution of  $PM_{2.5}$  collected over Kuitun - Dushanzi Region [J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2017, **31**(4): 160-167.
- [18] Turap Y, Talifu D, Wang X M, *et al.* Concentration characteristics, source apportionment, and oxidative damage of  $PM_{2.5}$ -bound PAHs in petrochemical region in Xinjiang, NW China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(23): 22629-22640.
- [19] 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 H, Dilinuer·Talip, Wang X M, *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.
- [20] HJ 664-2013, 环境空气质量监测点位布设技术规范(试行) [S].  
HJ 664-2013, Technical regulation for selection of ambient air quality monitoring stations (on trial) [S].
- [21] HJ 618-2011, 环境空气  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  的测定 重量法 [S].  
HJ 618-2011, Determination of atmospheric particles  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  in ambient air by gravimetric method [S].
- [22] Clegg S L, Brimblecombe P, Wexler A S. Thermodynamic model of the system  $H^+ - NH_4^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - H_2O$  at tropospheric temperatures [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, **102**(12): 2137-2154.
- [23] Friese E, Ebel A. Temperature dependent thermodynamic model of the system  $H^+ - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O$  [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**(43): 11595-11631.
- [24] 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.
- [25] 王峰威, 李红, 柴发合, 等. 大气气溶胶酸度的研究进展 [J]. *环境污染与防治*, 2010, **32**(1): 67-72.  
Wang F W, Li H, Chai F H, *et al.* Literature review of atmospheric aerosol acidity [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2010, **32**(1): 67-72.
- [26] 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 and Physics*, 2009, **9**(5): 1711-1722.
- [27] Hennigan C J, Izumi J, Sullivan A P, *et al.* A critical evaluation of proxy methods used to estimate the acidity of atmospheric particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(5): 2775-2790.
- [28] 乔宝文, 刘子锐, 胡波, 等. 北京冬季  $PM_{2.5}$  中金属元素浓度特征和来源分析 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 876-883.  
Qiao B W, Liu Z R, Hu B, *et al.* Concentration characteristics and sources of trace metals in  $PM_{2.5}$  during wintertime in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 876-883.
- [29] GB 3095-2012, 环境空气质量标准 [S].  
GB 3095-2012, Ambient air quality standard [S].
- [30] Wang H T, Ding J, Xu J, *et al.* Aerosols in an arid environment: the role of aerosol water content, particulate acidity, precursors, and relative humidity on secondary inorganic aerosols [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **646**: 564-572.
- [31] 王果, 迪丽努尔·塔力甫, 买里克扎提·买合木提, 等. 乌鲁木齐市  $PM_{2.5}$  和  $PM_{2.5-10}$  中碳组分季节性变化特征 [J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(2): 356-362.  
Wang G, Dilnur T, Mailikezhati M, *et al.* Seasonal changes of carbonaceous species in  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5-10}$  in Urumqi [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(2): 356-362.
- [32] Kong L D, Du C T, Zhankakova A, *et al.* Trends in heterogeneous aqueous reaction in continuous haze episodes in suburban Shanghai: an in-depth case study [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **634**: 1192-1204.
- [33] Zhao M F, Huang Z S, Qiao T, *et al.* Chemical characterization, the transport pathways and potential sources of  $PM_{2.5}$  in Shanghai: seasonal variations [J]. *Atmospheric Research*, 2015, **158-159**: 66-78.
- [34] He Q S, Yan Y L, Guo L L, *et al.* Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ionic species in  $PM_{2.5}$  in Taiyuan city, China [J]. *Atmospheric Research*, 2017, **184**: 48-55.
- [35] Song S J, Gao M, Xu W Q, *et al.* Fine-particle pH for Beijing winter haze as inferred from different thermodynamic equilibrium models [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(10): 7423-7438.
- [36] Hodas N, Sullivan A P, Skog K, *et al.* Aerosol liquid water driven by anthropogenic nitrate: implications for lifetimes of water-soluble organic gases and potential for secondary organic aerosol formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(19): 11127-11136.
- [37] Hoyle C R, Fuchs C, Järvinen E, *et al.* Aqueous phase oxidation of sulphur dioxide by ozone in cloud droplets [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(3): 1693-1712.
- [38] Shi G L, Xu J, Peng X, *et al.* pH of aerosols in a polluted atmosphere: source contributions to highly acidic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(8): 4289-

- 4296.
- [39] 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**: 309-321.
- [40] Tian M , Wang H B , Chen Y , *et al.* Characteristics of aerosol pollution during heavy haze events in Suzhou , China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2016 , **16** ( 11 ) : 7357-7371.
- [41] Yao X H , Chan C K , Fang M , *et al.* The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing , China [J]. *Atmospheric Environment* , 2002 , **36**( 26 ) : 4223-4234.
- [42] 刘景云 , 刘子锐 , 温天雪 , 等. 石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征 [J]. *环境科学* , 2016 , **37** ( 9 ) : 3258-3267.
- Liu J Y , Liu Z R , Wen T X , *et al.* Characteristics of the size distribution of water soluble inorganic ions during a typical haze pollution in the autumn in Shijiazhuang [J]. *Environmental Science* , 2016 , **37**( 9 ) : 3258-3267.
- [43] Seinfeld J H. ES Books: atmospheric chemistry and physics of air pollution [J]. *Environmental Science & Technology* , 1986 , **20** ( 9 ) : 863.
- [44] Meng Z Y , Seinfeld J H. On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols [J]. *Aerosol Science and Technology* , 1994 , **20**( 3 ) : 253-265.
- [45] Wang G H , Zhang R Y , Gomez M E , *et al.* Persistent sulfate formation from London fog to Chinese haze [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , 2016 , **113**( 48 ) : 13630-13635.
- [46] Zhang R , Sun X S , Shi A J , *et al.* Secondary inorganic aerosols formation during haze episodes at an urban site in Beijing , China [J]. *Atmospheric Environment* , 2018 , **177**: 275-282.
- [47] Cheng Y F , Zheng G J , Wei C , *et al.* Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China [J]. *Science Advances* , 2016 , **2** ( 12 ) : e1601530.
- [48] Tan J H , Duan J C , Chen D H , *et al.* Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou [J]. *Atmospheric Research* , 2009 , **94**( 2 ) : 238-245.
- [49] Huang K , Zhuang G , Wang Q , *et al.* Extreme haze pollution in Beijing during January 2013: chemical characteristics , formation mechanism and role of fog processing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* , 2014 , **14**( 6 ) : 7517-7556.
- [50] Pathak R K , Wang T , Ho K F , *et al.* Characteristics of summertime PM<sub>2.5</sub> organic and elemental carbon in four major Chinese cities: implications of high acidity for water-soluble organic carbon ( WSOC ) [J]. *Atmospheric Environment* , 2011 , **45**( 2 ) : 318-325.
- [51] Tian M , Wang H B , Chen Y , *et al.* Highly time-resolved characterization of water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> in a humid and acidic mega city in Sichuan Basin , China [J]. *Science of the Total Environment* , 2017 , **580**: 224-234.
- [52] Anttila T , Kiendler-Scharr A , Tillmann R , *et al.* On the reactive uptake of gaseous compounds by organic-coated aqueous aerosols: theoretical analysis and application to the heterogeneous hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [J]. *The Journal of Physical Chemistry A* , 2006 , **110**( 35 ) : 10435-10443.
- [53] McLaren R , Salmon R A , Liggio J , *et al.* Nighttime chemistry at a rural site in the Lower Fraser Valley [J]. *Atmospheric Environment* , 2004 , **38**( 34 ) : 5837-5848.
- [54] Kane S M , Caloz F , Leu M T. Heterogeneous uptake of gaseous N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by ( NH<sub>4</sub> )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> , and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aerosols [J]. *Journal of Physical Chemistry A* , 2001 , **105** ( 26 ) : 6465-6470.
- [55] Hallquist M , Stewart D J , Stephenson S K , *et al.* Hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on sub-micron sulfate aerosols [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* , 2003 , **5**( 16 ) : 3453-3463.