

郝睿,靳军莉,方冬青,等.北京市2020年TSP水溶性离子特征研究[J].陕西气象,2021(6):27-30.

文章编号:1006-4354(2021)06-0027-04

北京市2020年TSP水溶性离子特征研究

郝睿¹,靳军莉²,方冬青²,郭宗珍³,孟磊¹,于永涛¹

(1.北京市气象探测中心,北京 100176;

2.中国气象局气象探测中心,北京 100176;

3.北京华云东方探测技术有限公司,北京 100176)

摘要:大气颗粒物中水溶性离子成分对大气中酸度变化有着重要影响,研究2020年疫情期间人们出行变化对TSP水溶性离子的影响,并对污染来源进行分析,为有针对性地开展大气治理工作提供数据支持。利用大流量采样器采集2020年疫情期间北京南郊观象台全年的总悬浮颗粒物(TSP),提取其水溶液,用离子色谱法进行离子分析,并利用ISOPRROIA模型计算其pH值。结果表明,2020年疫情期间TSP质量浓度为 $172.16 \pm 90.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中水溶性离子成分占TSP质量分数的17.63%。2020年1—5月,疫情主要防控阶段,车辆较少,南郊观象台主要为混合型污染。2020年6—12月,逐步复工复产,车辆变多,南郊观象台主要受到移动源污染影响。疫情期间TSP主要的水溶性成分为 Na_2SO_4 和 NaNO_3 ,其pH值大多显酸性,部分呈现中性。2020年1—5月,TSP的pH值在一定程度上受到 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的共同影响,离子的质量浓度越大,其酸性在一定程度上越强。TSP中的部分 NO_3^- 是由 NO_2 转化而来。

关键词:TSP;水溶性离子;疫情

中图分类号:X513

文献标识码:A

大气颗粒物包括总悬浮颗粒物(TSP)、可吸入颗粒物(PM_{10})以及细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$),颗粒物的质量浓度受到气象条件、污染防治政策以及供暖政策等多种因素的影响^[1-3]。其中TSP指的是粒径小于 $100 \mu\text{m}$ 的颗粒物,是空气中的主要污染物,其组成十分复杂,其中的水溶性成分对大气降水的酸度有着非常重要的影响^[4-5],研究大气颗粒物水溶性成分对解析大气污染物来源有着重要的意义。不同地区不同季节的TSP的水溶性成分也有所差异。张宁宁^[6]等研究发现,丽江市冬季大气TSP中离子主要以 CaCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MgCO_3 和 KNO_3 的形式结合,并有少量的 CaSO_4 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 存在。李友谊^[7]等研究发现,贵阳市TSP中水溶性无机离子主要以

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在,TSP大多呈现微酸性的原因可能是高含量的 SO_4^{2-} 导致,因此研究TSP水溶性成分对有针对性地开展大气治理有着重要的意义。研究2020年北京疫情期间TSP水溶性成分特征,探究疫情期间的出行变化对南郊观象台TSP水溶性离子的影响,并对污染来源进行初步分析,为有针对性地开展大气污染治理工作提供数据基础。

1 颗粒物样品采集与分析

1.1 样品采集

采样地点为北京市南郊观象台,南临南五环路,采样时间为2020年1月6日—12月28日,每周采集一个样品,共计采集52个样品。颗粒物采样器为青岛崂山电子仪器总厂有限公司生产的

收稿日期:2021-03-01

作者简介:郝睿(1990—),男,汉族,北京人,硕士,工程师,从事大气成分方向研究。

通信作者:靳军莉(1980—),女,汉族,北京人,博士,正高级工程师,从事大气成分方向研究。

基金项目:北京市气象局科技项目(BMBKJ201904005)

KC-1000 型大流量 TSP 采样器, 单次采样时间为 24 h, 采样流量 1 050 L/min, 采样膜为纤维膜, 每次采样前后分别使用 Sartorius BSA2245 分析天平测量质量。采样同时, 利用中国华云气象科技集团公司生产的 Caws3000 新型自动气象观测站测量温度、湿度、雨量、气压、风向和风速等气象要素。利用赛默飞世尔公司的 42I 氮氧化物分析仪, 得到空气中的 NO 、 NO_2 、 NO_x 的质量浓度。

1.2 离子分析

用打孔器截取 0.495 cm^2 膜片置于试管中, 准确加入 10.0 mL 超纯水, 超声提取 1.5 h (保持冰水混合物状态) 后置于冰箱中静置 48 h。经 $0.22 \mu\text{m}$ 的一次性针头式过滤器过滤后通过 ICS-5000⁺ 离子色谱仪的自动进样器对阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 和阳离子 (Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 含量进行测定。进样量为 $50 \mu\text{L}$, 流速 1.0 mL/min , 柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。其中阴离子测定的淋洗液为 30 mmol/L 的氢氧化钾溶液, 阴离子柱为 Dionex IonPac AS11-HC ($4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$) 分析柱。阳离子测定的淋洗液为 20 mmol/L 的甲基磺酸溶液, 阳离子柱为 Dionex IonPac CS12A ($4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$) 分析柱。同时配制各个离子的标准溶液, 利用标准曲线计算离子的质量浓度。同时, 用相同的处理方法, 处理 10 份空白膜, 作为空白样品, 并用格鲁布斯法计算 T 值, 舍去比格鲁布斯表中 T 值大的数据, 取其剩余数据平均值作为空白样品的质量浓度。用离子的质量浓度减去空白样品的质量浓度即为样品的质量浓度。

2 数据分析

2.1 TSP 浓度与离子浓度变化

2020 年南郊观象台 TSP 的质量浓度为 $172.16 \pm 90.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 其中主要水溶性离子质量占 TSP 总质量的质量分数为 17.63%。从图 1 到图 3 的 TSP 质量浓度、TSP 水溶性阴离子的质量浓度和 TSP 水溶性阳离子的质量浓度变化情况可以看出, TSP 的质量浓度最高点出现在 5 月 11 日, 而阴阳离子的质量浓度最高点在 2 月 11 日, 说明水溶性离子的质量浓度和 TSP 的质量浓度并非成正比, 5 月 11 日的 TSP 中更多的是沙

尘等不溶性成分。同样, TSP 质量浓度与水溶性总离子的质量浓度相关系数为 0.057, 也说明不存在相关性关系。几种离子年平均质量浓度从大到小依次为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 F^- , 所占水溶性离子的质量分数分别为 38.33%、22.05%、12.52%、11.77%、10.88%、2.27%、1.02%、0.86%、0.2%, 说明主要水溶性成分为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 。 NO_3^- 离子的质量浓度最高, 而其通常来自于汽车尾气, 说明该站点受交通影响较大。其次是 SO_4^{2-} , 通常来自于矿物质的燃烧, 说明该站点同样受到固定源排放的影响。

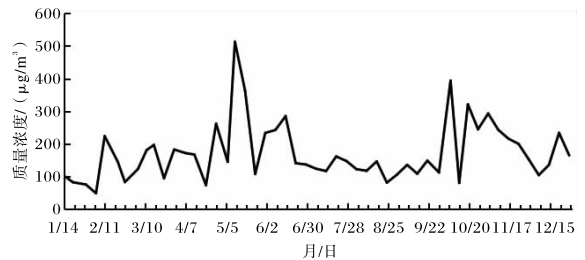


图 1 2020 年北京南郊观象台 TSP 的质量浓度变化

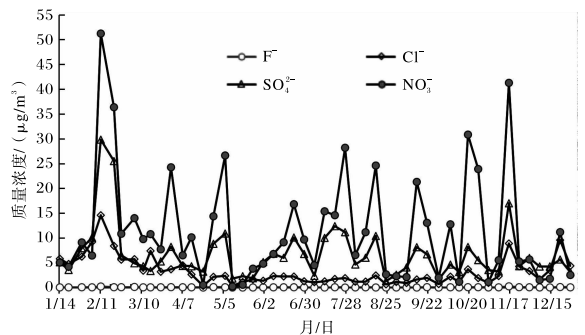


图 2 2020 年北京南郊观象台 TSP 水溶性阴离子的质量浓度变化

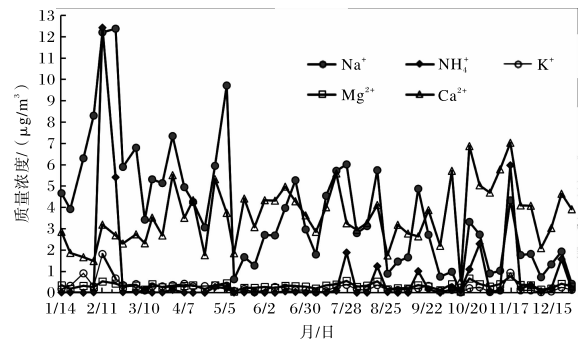


图 3 2020 年北京南郊观象台水溶性阳离子的质量浓度变化

表1 2020年疫情期间北京南郊观象台TSP主要水溶性离子的质量浓度

单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

采样时间	限行措施	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1—3月	居家隔离出行极少	0.086	6.51	9.55	15.82	6.80	1.52	0.50	0.32	2.73
4—5月	部分单位复工车辆不限行	0.049	1.90	4.70	7.85	3.90	0.06	0.24	0.27	3.50
6—12月	大部分单位复工逐步恢复限行	0.058	2.43	6.11	19.57	2.60	0.54	0.18	0.33	3.92

SO_4^{2-} 和 NO_3^- 比值常用作判断污染源的依据^[8-9], 比值越低说明移动源的影响越大。2020年1—5月, 南郊观象台TSP水溶性离子中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 比值均为0.6, 说明1—5月南郊观象台的污染源为固定源和移动源的混合型。6—12月, 南郊观象台TSP的水溶性离子中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 比值为0.3, 说明2020年6—12月南郊观象台的主要污染源为移动源, 来自汽车尾气污染等, 表明南郊观象台受到交通影响较大。1—5月受疫情影响, 虽然限行政策较宽松, 但是人们总体交通出行较少, 因此污染源为混合型。随着疫情的逐渐好转, 2020年下半年人们出行增多, 车辆限行逐步恢复, 交通流量增大, 汽车尾气的影响逐渐增强, 移动源成为主要污染源。

2.2 离子的相关性

2020年疫情期间南郊观象台TSP中的水溶性离子相关系数见表2。 F^- 虽然和 NH_4^+ 、 K^+ 有很好的相关性, 但是其质量分数很低, 说明含量较少, 不作为参考。根据质量分数进行排序, 依次为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- , 用其中任意阴阳离子进行组合, 相关系数较高的有 Na_2SO_4 和 NaNO_3 , 说明这两者可能是主要成分。其余相关系数较好 (>0.7), 但是质量分数较低的成分, 认为是次要成分。 Ca^{2+} 虽然质量分数较高, 但是跟其他阴离子相关系数较差, 说明其存在形式为沙尘中的不溶性或微溶性物质。根据离子相关系数及质量浓度的综合考虑, 认为南郊观象台主要水溶性成分为 Na_2SO_4 和 NaNO_3 , 同时含有少量的 KCl 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 K_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 等。

2.3 颗粒物酸度

颗粒物的pH值难以直接测量, 通常采用热力学模型进行计算, ISORROPIA模型是常用的

表2 2020年北京南郊观象台TSP主要水溶性离子相关系数

离子	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
F^-	0.46**	0.70*	0.74**	0.62**	0.41**
Cl^-	0.61	0.68**	0.75**	0.48**	0.03
SO_4^{2-}	0.80**	0.84**	0.79**	0.61**	0.19**
NO_3^-	0.72**	0.79**	0.72**	0.80**	0.40**

注: **和* 分别表示在0.01和0.05水平上显著相关。

热力学模型之一, 输入离子浓度和温湿度要素后, 能够计算pH值。本文采用该模型进行计算, 输入 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 离子的质量浓度以及温湿度等气象要素, 气象要素选取采样期间的平均值。根据高洁^[10]等人的研究, 采用forward模式和metastable状态的pH计算结果较为理想。对全部样品进行计算后发现, 除部分样品无液相外, $\text{pH} < 7$ 的TSP为31个, 占64.58%, $7 < \text{pH} < 8$ 的样品为17个, 占35.42%。说明大部分TSP样品呈现酸性, 部分样品呈现中性, 没有发现呈现强碱性的样品。

将2020年1—5月通过ISORROPIA模型计算后的pH值与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 做相关性分析, 其相关系数分别为-0.63和-0.52, 说明TSP的pH值在一定程度上受到这两种离子影响, 其离子浓度越大, 其酸性在一定程度上越强。

将 NO_2 浓度取各采样期间的平均值, 并去除部分设备故障时间段异常数据。与 NO_3^- 做相关性分析, 其相关系数为0.51, 说明其存在一定的相关性。 NO_2 是汽车尾气的成分之一, 在空气中可以与水反应转化为 HNO_3 , 说明TSP的 NO_3^- 的其中一部分是通过此反应生成, 同时生成的 HNO_3 属于强酸性物质, 是导致颗粒物呈现酸性的原因之一。

3 结论

(1)2020年疫情期间北京南郊观象台采样点TSP水溶性离子质量占TSP颗粒物质量的17.63%,离子浓度变化与颗粒物质量浓度变化相关性较弱,说明了TSP浓度受水溶性离子成分影响比砂石等不溶性物质的影响小,TSP中的非水溶性物质较多。2020年1—5月为疫情主要爆发期间,车辆出行较少,TSP水溶性离子中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 比值为0.6,说明主要受到移动源和固定源的混合型污染影响。2020年6—12月,为逐步复工复产阶段,TSP水溶性离子中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 比值为0.3,说明主要受到移动源污染的影响。

(2)2020年观象台TSP的主要水溶性成分可能为 Na_2SO_4 和 NaNO_3 ,其pH大部分呈现酸性,部分呈现中性,没有呈现强碱性的样品。2020年1—5月TSP的pH在一定程度上受 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子浓度影响,离子浓度越高,其酸性在一定程度上更强。TSP中的部分 NO_3^- 是由空气中的 NO_2 转化而来。

参考文献:

[1] 范佳文,谭丽静,王文武,等. 丹东市大气颗粒物质量浓度变化特征及其与气象要素的关系[J]. 陕西气象,2020(3):20-25.

- [2] 巨菲,吴林荣,张黎,等. 陕西重污染天气应对策略分析[J]. 陕西气象,2019(5):60-63.
- [3] 曹红丽,苏静. 西安地区混合层厚度变化特征及对大气污染的影响[J]. 陕西气象,2014(5):32-35.
- [4] 王跃思,李雪,姚利,等. 2007年北京夏季降水分段采样酸度和化学成分分析[J]. 环境科学,2009,9(30):2715-2721.
- [5] 林丰妹,焦荔,邵科,等. 杭州市主城区大气颗粒物的酸缓冲能力及来源解析[J]. 环境污染与防治,2013,35(5):40-44.
- [6] 张宁宁,何元庆,王春风,等. 丽江市冬季大气总悬浮颗粒物(TSP)中水溶性离子化学特征[J]. 环境科学,2011,32(3):619-625.
- [7] 李友谊,肖化云,刘学炎,等. 贵阳市大气总悬浮颗粒物(TSP)中水溶性无机离子的化学特性及季节变化特征[J]. 矿物岩石地球化学通报,2008,27(1):43-49.
- [8] 肖以华,李炯,旷远文,等. 广州大夫山雨季林内外空气TSP和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度及水溶性离子特征[J]. 生态学报,2013,33(19):6209-6217.
- [9] 史美鲜,彭林,白慧玲,等. 忻州市环境空气 PM_{10} 和TSP中水溶性阴离子特征分析[J]. 环境科学学报,2014,34(7):1825-1832.
- [10] 高洁,史旭荣,卫昱婷,等. 基于天津市在线数据评估ISORROPIA-II模式结果及气溶胶pH的影响因素[J]. 环境科学,2020,41(8):3458-3466.