

南京北郊水溶性离子污染特征及其光学特性

王鑫¹, 安俊琳^{1*}, 苏筱倩¹, 梁静舒², 刘静达¹ (1.南京信息工程大学气象灾害教育部重点实验室, 气候与环境变化国际合作联合实验室, 气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 江苏 南京 210044; 2.中国气象局气象探测中心, 北京 100081)

摘要: 为了分析南京北郊水溶性离子污染特征及其消光贡献,于2017年3月15日~4月15日、7月和10月开展了PM_{2.5}观测实验,分析了南京春夏秋冬3个季节的PM_{2.5}及其组分浓度特征、水溶性离子及其前体物转化特征以及水溶性离子的光学特性.结果表明,采样期间PM_{2.5}的质量浓度为(93.8±40.3)μg/m³,其中54.2%为水溶性离子,其总质量浓度为(50.9±25.6)μg/m³,而二次水溶性离子(SNA)占水溶性离子的76.8%.各水溶性离子组分分布为:NO₃⁻>SO₄²⁻>NH₄⁺>Ca²⁺>Cl⁻>NO₂⁻>K⁺>F⁻>Mg²⁺>Na⁺.在季节变化上,PM_{2.5}和主要水溶性离子均为春季高,夏季低,但夏季NO₃⁻<SO₄²⁻.硫酸转化率(SOR)和氮转化率(NOR)在采样期的均值分别为0.38、0.22,这说明南京有较强的二次转化过程.采样期间,平均[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]的值为1,这说明水溶性离子主要来源于移动源的排放.通过IMPROVE公式计算的大气消光系数低于实际值,但能够较为准确的反映出南京消光系数的趋势.各组分消光贡献从大到小分别为(NH₄)₂SO₄(38.9%)、NH₄NO₃(36.7%)、POM(13.6%)、EC(9.3%)、NO₂(1.5%).其中SNA的消光贡献占70%以上,春季的SNA消光贡献最大,而夏季的最小.

关键词: PM_{2.5}; 水溶性离子; 二次水溶性离子(SNA); 污染特征; 消光贡献; 南京北郊

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2020)02-0506-07

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.2020.0105

Characteristics and optical properties of water-soluble ion pollution in the northern suburbs of Nanjing. WANG Xin¹, AN Jun-lin^{1*}, SU Xiao-qian¹, LANG Jing-shu², LIU Jing-da¹ (1.Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education, Joint International Research Laboratory of Climate and Environment Change, Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2.Meteorological Observation Centre of CMA, Beijing 100081, China). *China Environmental Science*, 2020,40(2): 506-512

Abstract: In order to analyze the characteristics of water-soluble ion pollution and its extinction contribution in the northern suburbs of Nanjing, PM_{2.5} observation experiments were carried out from March 15 to April 15, July, and October in 2017, and the concentration characteristics of PM_{2.5} and its components, the conversion characteristics of water-soluble ions and their precursors, and the optical characteristics of water-soluble ions in the three seasons of in Nanjing were analyzed. The results showed that the mass concentration of PM_{2.5} during sampling is (93.8 ± 40.3)μg/m³. Among them, 54.2% were water-soluble ions, and its total mass concentration was (50.9±25.6)μg/m³, and secondary water-soluble ions (SNA) accounted for 76.8% of water-soluble ions. The distribution of each water-soluble ion component was: NO₃⁻ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > Cl⁻ > NO₂⁻ > K⁺ > F⁻ > Mg²⁺ > Na⁺. In terms of seasonal changes, PM_{2.5} and main water-soluble ions were high in spring and low in summer, but NO₃⁻ < SO₄²⁻ in summer. The average values of sulfur conversion rate (SOR) and nitrogen conversion rate (NOR) during the sampling period were 0.38 and 0.22, which indicated that Nanjing had a strong secondary conversion process. During the sampling period, the average [NO₃⁻] / [SO₄²⁻] The value of was 1, which indicated that water-soluble ions were mainly derived from emissions from mobile sources. The atmospheric extinction coefficient calculated by IMPROVE formula was lower than the actual value, but it can more accurately reflect the trend of Nanjing extinction coefficient. The extinction contribution of each component was (NH₄)₂SO₄ (38.9%), NH₄NO₃ (36.7%), POM (13.6%), EC (9.3%), NO₂ (1.5%). Among them, the SNA extinction contribution accounted for more than 70%, the SNA extinction contribution was the largest in spring, and the smallest in summer.

Key words: PM_{2.5}; water-soluble ion; secondary water-soluble ions (SNA); pollution characteristics; extinction contribution; northern suburb of Nanjing

近年来,中国和其他地区气溶胶特性的研究表明,气溶胶理化性质在时间和空间上有所不同,且与排放源、天气条件、大气环境密切相关^[1-2].在不同的气溶胶成分中,水溶性离子和碳质颗粒物占主导,约占总气溶胶质量的80%^[3-5],是大气消光的主要贡献者.在中国,二次水溶性离子(SNA)消光贡献约

40%~60%,其次为有机气溶胶(OA),约占20%~30%,接着为元素碳(EC),虽然EC是主要的吸光物质,但

收稿日期: 2019-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91544229);国家重点研发计划专项(2016YFC0202400);江苏省高校“青蓝工程”项目

* 责任作者, 副教授, junlinan@nuist.edu.cn

其消光贡献小于 10%^[6]。然而,不同气溶胶组分有不同的消光系数,并且其消光贡献差别很大。目前,大气消光可以通过 IMPROVE(Interagency Monitoring of Protected Visual Environment 美国保护能见度联合监测网络)公式进行计算。它是基于美国 180 多个地点的能见度和气溶胶成分的观测数据得出的经验方程。IMPROVE 公式相对简单,在世界各地广泛使用。杭州 2013 年消光系数均值为 372.2Mm^{-1} ,主要贡献因子是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 颗粒有机物(POM)^[7]。北京 2013 年消光系数平均值为 504.6Mm^{-1} ,其中 POM、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、EC 和 FS 的贡献率分别为 37.5%、28.3%、25.2%、7.65 和 1.4%。四季消光系数最大的为冬季,依次为夏季、秋季、春季^[8]。而 2013 年广州市区和郊区的年均消光系数分别为 $294.7,255.8\text{Mm}^{-1}$,市区 POM、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 的贡献率分别为 41.7%、16.5%和 11.5%,郊区则分别为 42.1%、21.3%和 9.1%^[9]。由此发现,不同地区由于地形、天气条件和大气环境不同,其消光系数不同。

长江三角洲(长三角)地区由于大量的能源消耗和工业活动,是一个空气污染严重的地区。南京作为长三角地区的重要城市,面临着较严重的空气污染,一年中雾霾天可能超过 200d^[10]。Yu 等^[11]发现,2013 年 5 月~2014 年 5 月,南京水溶性离子质量浓度从大到小分别为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{Mg}^{2+}$,年平均消光系数为 267.69Mm^{-1} ,POM、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 三者是主要贡献组分,贡献率分别为 35.69%、28.80%和 24.08%。近年来研究发现,二次水溶性离子从大到小分别为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+$ ^[12-13],这与 Yu 等^[11]的研究结论相反,说明近年来水溶性离子含量发生变化,而消光系数与气溶胶组分密切相关。在水溶性离子改变的前提下,对水溶性离子组分的消光系数的研究较少,缺乏对南京近年来长时段的颗粒物消光贡献的研究以及不同季节颗粒物各组分消光贡献的对比。因此,本文对 2017 年不同季节的水溶性离子化学性质和来源进行分析,比较了其消光贡献,确定近年来主要消光物质,旨在为区域污染防治提供参考。

1 材料与方法

1.1 采样地点与时间

观测点位于江苏省南京市浦口区南京信息工程大学气象楼顶($32^\circ 03' \text{N}, 118^\circ 46' \text{E}$),距地高度 18m。其东面为宁六公路,东南方向和东北方向有扬子石化、南京钢铁集团等大型能源、化工企业,南面有龙王山风景区,西北两侧为住宅区及农田。研究地区处于西风带,属于季风性气候,春夏季盛行东南风,秋冬季则以偏北风为主,空气质量具有一定的区域污染特性。采样时间为 2017 年 3 月~2017 年 10 月,以 3 月 15 日~4 月 15 日、7 月和 10 月分别代表春、夏和秋季,每次采集时间为 1 个月,剔除明显的异常值。能见度、相对湿度等气象资料来自南京信息工程大学气象综合观测场中全天候连续观测的自动气象站。

1.2 样品采集及分析

大气颗粒物采样使用中流量采样器,采样流量为 $100\text{L}/\text{min}$ 。采集样品前将石英滤膜放置于马弗炉中烘烤 4~6h,温度设置为 450°C 。烘烤后将滤膜称重并于干燥皿中保存。采样频率为每天采集 2 次(早 08:00 与晚 20:00),每次采样时长为 11.5h,同时记录当天气压、平均温度等气象条件。采样后对样品进行称量并低温保存。根据采样前后的石英膜质量差和采样体积计算出 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度,共获得 147 个有效样品。

离子分析^[14]使用瑞士万通 850professional IC 型色谱分析仪,同时对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 F^- 共 10 种无机离子进行测定,各离子标准曲线相关性都大于 0.999,最低检出限为 $0.006\sim 0.05\text{mg}/\text{L}$ 。

能见度观测采用 CJY 能见度仪,其时间分辨率为 1h,测量范围 $10\sim 10000\text{m}$,其能准确反应能见度状况,但由于易受环境及仪器故障影响,出现持续异常偏高或偏低数据。因此需对数据进行质量控制。采用能见度时间空间相关及其与降水、湿度等要素关联对能见度数据进行质控^[15],删去偏高、偏低、缺测等异常数据。

1.3 消光系数的观测和计算

1.3.1 Koschmieder 公式 消光系数与大气能见度之间可以通过 Koschmieder 公式进行推算^[16],Koschmieder 公式如下:

$$b_{\text{ext-v}} = 1000K/\text{vis} \quad (1)$$

式中,vis 为大气能见度, km; b_{ext} 为消光系数, Mm^{-1} ;K 为 Koschmieder 指数,取决于人眼的对比度阈值灵敏

度(2%~5%)以及可见物体与地平线天空的固有对比度.在本文中取值为 1.97^[17-19].

1.3.2 IMPROVE 公式 能见度的降低是由于大气中的粒子和气体散射和吸收光而发生的.在本次研究中,根据 IMPROVE 计划估算气溶胶消光系数如式(2):

$$b_{\text{ext}} \approx 3f(\text{RH}) \times [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + 3f(\text{RH}) \times [\text{NH}_4\text{NO}_3] + 4 \times [\text{POM}] + 1 \times [\text{Soil}] + 10 \times [\text{EC}] + 0.6 \times [\text{CM}] + b_{\text{Rayleigh}} \quad (2)$$

式中: b_{ext} 为消光系数, Mm^{-1} ; $[\text{X}]$ 表示 $\text{PM}_{2.5}$ 组分, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; $f(\text{RH})$ 是考虑相对湿度对吸湿性气溶胶生长的影响的加湿因子,取值来自文献[20]; b_{Rayleigh} 是气体的瑞利散射系数.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的质量浓度通过 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 乘系数 1.38, NH_4NO_3 的质量浓度通过 $[\text{NO}_3^-]$ 乘系数 1.29.POM 为有机物,一般取值为 1.4 $[\text{OC}]$ ^[21].本研究主要研究细粒子对能见度的影响,而土壤和粗粒子的消光贡献只占总体的一小部分^[22-24],所以土壤和粗粒子的消光贡献忽略不计. NO_2 的吸收率由大气中 NO_2 的质量浓度乘吸收系数^[11].因此重新构建方程如下:

$$b_{\text{ext}} \approx 3f(\text{RH}) \times [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + 3f(\text{RH}) \times [\text{NH}_4\text{NO}_3] + 4 \times [\text{POM}] + 10 \times [\text{EC}] + 0.161 \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 南京北郊水溶性离子季节特征

观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度平均值为 $(93.8 \pm 40.3) \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中有 81 个数据高于我国空气质量(GB3095-2012)^[25]日平均二级标准($75 \mu\text{g}/\text{m}^3$),占总数据的 55.1%,可见南京地区细颗粒污染严重.10 种水溶性离子质量浓度的统计结果如表 1 所示;各水溶性离子占总水溶性离子的比例如图 1 所示.其中, $\text{PM}_{2.5}$ 中总水溶性离子的年平均浓度为 $(50.9 \pm 25.6) \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 54.2%,这表明水溶性离子是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成.其中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ ,即 SNA 为水溶性离子中占比最高的 3 种离子,由空气中的气态前体物 SO_2 、 NH_3 和 NO_x 转化而来^[26],一般用来体现气溶胶的二次转化.本次 SNA 占总水溶性离子 76.8%.2009 年太原 SNA 占总水溶性离子的 75.21%^[27],2014 年宁波 SNA 占总水溶性离子的 84.16%^[28],2016 年北京 SNA 占总水溶性离子的

75.39%^[29],均与南京类似,可见 SNA 是水溶性离子的主要组成部分.

表 1 南京市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Table 1 Mass concentration of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Nanjing ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

离子	春	夏	秋	采样期间
Na^+	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.2	0.7 ± 0.2	0.7 ± 0.2
NH_4^+	16.9 ± 7.8	6.0 ± 4.2	10.0 ± 6.7	11.0 ± 7.8
K^+	1.4 ± 0.6	1.5 ± 0.5	1.1 ± 0.3	1.3 ± 0.5
Mg^{2+}	0.9 ± 0.4	0.6 ± 0.1	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.3
Ca^{2+}	5.4 ± 5.5	1.9 ± 1.1	1.8 ± 1.7	3.0 ± 4.6
F^-	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1
Cl^-	3.0 ± 0.8	2.4 ± 0.2	2.7 ± 0.7	2.7 ± 0.7
NO_2^-	1.6 ± 1.0	3.4 ± 3.1	1.7 ± 2.1	2.2 ± 2.4
NO_3^-	23.1 ± 9.0	4.7 ± 2.3	14.4 ± 10.6	14.1 ± 11.1
SO_4^{2-}	18.6 ± 7.9	11.8 ± 6.9	11.5 ± 5.8	14.0 ± 7.4
$\text{PM}_{2.5}$	124.4 ± 34.4	75.9 ± 21.0	85.0 ± 42.7	93.9 ± 40.3

注:质量浓度值为(平均值±标准偏差).

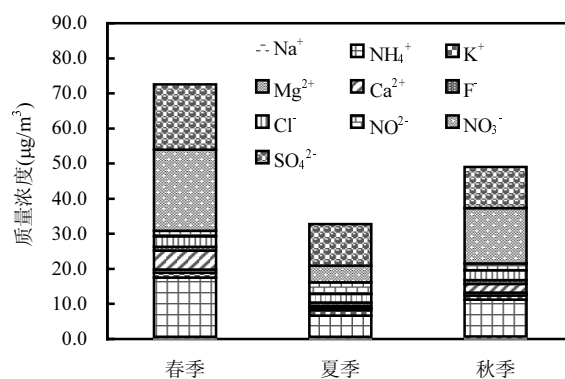


图 1 南京市各水溶性离子占比

Fig.1 The proportion of water-soluble ions in Nanjing

春季水溶性离子总质量浓度为 27.5~131.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,夏季水溶性离子总质量浓度范围 15.9~77.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,秋季水溶性离子总质量浓度范围 19.2~116.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,结合表 1 数据,发现春、夏、秋 3 个季节总水溶性离子质量浓度从大到小分别是春秋夏.这与各个季节的气象要素有关,据 2018 中国统计年鉴^[30],夏季日平均温度为 27.9 $^{\circ}\text{C}$,平均相对湿度为 78,平均月降水约为 208.6mm,此种气象条件下,污染物易通过干湿沉降从大气中去除,也易被稀释;与此相对,春季日平均温度较夏季低,为 16.9 $^{\circ}\text{C}$,平均湿度为 65,降水量为 85.6mm,这种气象条件下,污染物难以向四周扩散稀释,易导致区域出现高值,且降水少导致水溶性离子难以通过湿沉降去除.水溶性离子中 Na^+ 、 K^+ 在 3 个季节质量浓度变化较小,除 NO_2^- 以外其他离子与

总水溶性离子变化趋势相同。

春秋两季 10 种水溶性离子所占比例一致,从大到小分别是 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$,其中 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ 与 Wu 等^[6]对 2014 年南京 $\text{PM}_{2.5}$ 研究发现相反,这是由于近年来南京政府进行火电燃煤机组超低排放改造、重点行业脱硫改造,减少了 SO_2 的排放,根据南京统计年鉴^[31],2012 年至 2017 年, SO_2 的排放量逐年减少,由 2012 年 12.17 万 t 到 2017 年 1.54 万 t,排放量下降了 87.3%。而 SO_4^{2-} 一般由大气中 SO_2 转化而来,其质量浓度会随着 SO_2 排放量降低而减少。而城市 NO_x 最重要的来源是道路移动源,也就是机动车^[32],根据南京统计年鉴^[31],南京市私家车拥有量近年来呈上升趋势,增多的私家车数量带来更多的 NO_x 排放,导致 NO_3^- 质量浓度上升。为了降低水溶性离子污染,对于私家车的控制至关重要。并且夏季 NO_3^- 的质量浓度低于 SO_4^{2-} ,与春秋两季的趋势相反。这是由于 NO_3^- 的存在形式明显受温度影响,夏季平均温度较高($>30^\circ\text{C}$),此时其主要以气态 HNO_3 形式存在,而冬季温度较低($<15^\circ\text{C}$),此时则以颗粒物形态存在。

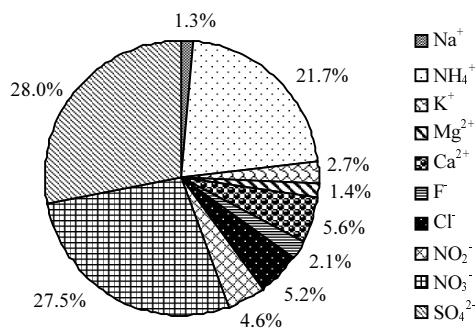


图 2 南京不同季节 $\text{PM}_{2.5}$ 及水溶性离子污染特征变化
Fig.2 Changes of $\text{PM}_{2.5}$ and water-soluble ionic pollution characteristics in different seasons in Nanjing

2.2 南京北郊水溶性离子来源解析

2.2.1 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 一般来说, NO_3^- 主要是由机动车等交通工具所排放的 NO_2 或工厂排放的 NO_x 所转化而来, SO_4^{2-} 则大多来源于燃烧排放或者是由于 SO_2 转化^[33]。所以可以用 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度比($[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$)来反映固定源(例如燃煤)和移动源(例如汽车尾气排放)对大气污染的贡献。当 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值大于 1 时,可以认为移动源及机动车的排

放影响大于燃煤固定源,反之,若 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值小于 1 时,可以认为固定源的排放贡献大于移动源^[34]。本研究中南京平均 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的值为 1,与北京 2012 年(1.04)^[26]和苏州 2015 年(1.05)^[35]相近,但高于杭州 2017 年(0.63)^[34],这表明南京采样期间移动源贡献较大。其中春季平均值为 1.3,夏季平均值为 0.5,秋季平均值为 1.2。这表明南京大气颗粒物排放源主要为移动源。而夏季 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值出现极小值,这与以往研究相符,高丽波等^[36]对 2016 年夏季污染研究时发现, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值仅为 0.38,Zhang 等^[37]对 2014~2015 污染研究时发现,夏季 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值为 0.24,这是由于较高的温度和光辐射能促进 SO_4^{2-} 形成并促使 NO_3^- 分解。

2.2.2 SOR 与 NOR(硫氧化率与氮氧化率) 结合前文分析内容, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组分, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的高浓度表明二次气溶胶在大气中的占比较高,为了衡量 SO_2 向 SO_4^{2-} 、 NO_2 向 NO_3^- 的转换程度,硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR)作为定量标准在本文使用,公式如下:

$$\text{SOR} = [\text{SO}_4^{2-}] / ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_2]) \quad (4)$$

$$\text{NOR} = [\text{NO}_3^-] / ([\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2]) \quad (5)$$

式中:各组分单位为物质的量浓度。

采样期间,南京市的 SOR、NOR 分别为 0.38、0.22,各季节分布特征为:SOR 秋季最高,夏季最低;NOR 春季最高,夏秋相当。与其他城市相比,南京 SOR、NOR 高于苏州(0.26、0.14)^[35],武汉(0.4、0.1)^[38]和重庆(0.26、0.1)^[39]。当 SOR 大于 0.25、NOR 大于 0.1 时,说明大气中有 SO_2 和 NO_2 的氧化,因此说明南京存在 SO_2 、 NO_2 的二次转化。

2.3 南京北郊气溶胶各组分消光贡献

通过 Koschmieder 公式将 IMPROVE 计算出的 b_{ext} 演算为能见度值,与能见度实测值进行相关性分析,验证 IMPROVE 计算出的 b_{ext} 的准确性^[24],结果如图 3 所示。能见度实测值与能见度预测值的相关系数达到 0.71(通过 T 检验),即两者显著相关,表明 IMPROVE 能够准确反映出南京北郊消光系数的变化趋势。能见度实测值和能见度预测值平均值分别为 8.31,11.65km,前者明显低于后者,表明 IMPROVE 公式计算得到的南京北郊气溶胶的消光系数低于实际消光系数,这与 IMPROVE 公式的参数选择有关。此外,在计算过程中某些组分的消光性没有考虑,

这些都会导致计算值的偏低。

南京采样期间消光系数在 $56.3\sim 784.4\text{Mm}^{-1}$,均值为 214.0Mm^{-1} ,以往的研究表明 2014 年成都年均消光系数为 487.5Mm^{-1} ,重庆为 447.3Mm^{-1} [40], 2013 年北京消光系数为 504.6Mm^{-1} [41],2013 年广州为 294.7Mm^{-1} [9].与这些城市相比,南京消光系数较小,表明南京大气污染程度低于上述城市.其中广州、北京 POM 消光贡献最大,分别为 41.7%和 37.5%,而成都和重庆消光贡献最高的为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,分别为 34.4%和 31.5%.而南京各组分消光贡献从大到小分别为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (38.9%)、 NH_4NO_3 (36.7%)、POM (13.6%)、EC(9.3%)、 NO_2 (1.5%)。

春季消光系数在 $109.9\sim 625.1\text{Mm}^{-1}$,均值为 287.7Mm^{-1} ;夏季消光系数在 $56.3\sim 282.1\text{Mm}^{-1}$,均值为 140.1Mm^{-1} ;秋季消光系数在 $60.2\sim 784.4\text{Mm}^{-1}$,均值为 214.2Mm^{-1} .各季节消光系数春季最高,秋季最小,与 $\text{PM}_{2.5}$ 污染的趋势相同。

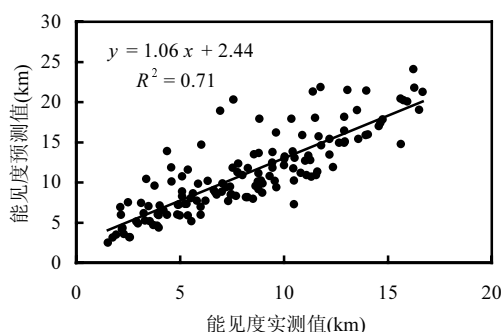


图3 能见度实测值和能见度预测值的相关性分析

Fig.3 Correlation analysis of visibility measured value and visibility prediction value

由图4可以看出,3个季节 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 所占比重很大,约 70%,其次为 POM,而 NO_2 的消光贡献几乎可以忽略不计,这表示气溶胶的散射是大气消光的主要贡献者,而 SNA 是影响气溶胶散射主要的组分.春秋两季 NH_4NO_3 消光贡献最高,其次为 NH_4NO_3 、POM,这与 Yu 等[11]研究不同,2013 年南京春季 POM 消光贡献大于 NH_4NO_3 ,小于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,而秋季 POM 消光贡献最大,之后依次为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 .推测 POM 及 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 贡献下降与南京市节能减排后 SO_2 和含碳物质排放量的减少有关.与春秋两季相比,夏季 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的消光贡献最大,这是由于夏季平均温度高, NH_4NO_3 易分解。

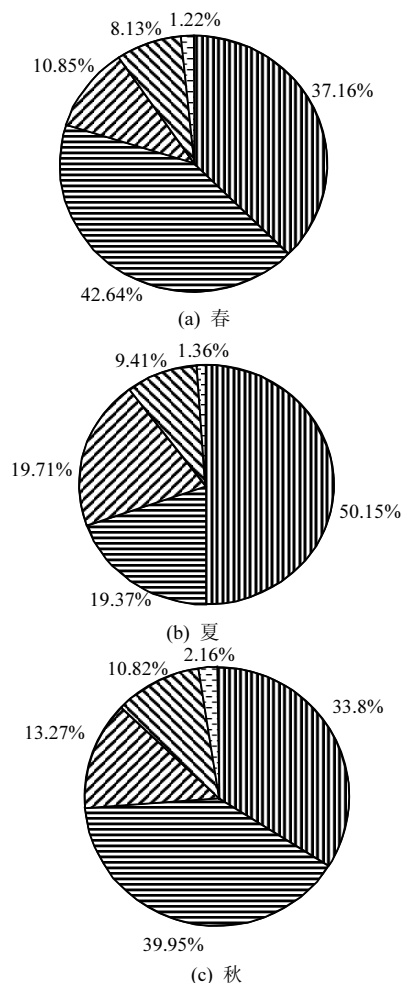


图4 春、夏、秋3季 b_{ext} 中各组分所占比重

Fig.4 The proportion of each component in b_{ext} in spring, summer and autumn

■ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ■ NH_4NO_3 ▨ POM ▩ EC □ NO_2

3 结论

3.1 水溶性离子是南京市 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分,南京市水溶性离子中各组分由大到小分别是: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 即 SNA 是水溶性粒子的重要组成部分. $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度和主要水溶性离子(SNA、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)在春季质量浓度最高,在夏季质量浓度最低.与总体趋势相反,夏季 $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$,这是由于 NO_3^- 的存在形式明显受温度影响,夏季平均温度较高,高于 30°C ,此时其主要以气态 HNO_3 形式存在,而冬季温度较低,低于 15°C ,此时则以颗粒物形式存在。

3.2 南京春、夏和秋3季 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的平均比值为 1,即移动源的贡献大于固定源.其中春季平均值为 1.3,夏季平均值为 0.5,秋季平均值为 1.2.夏季比值

不足其他季节的 1/2,这是由于较高的温度和光辐射能促进 SO_4^{2-} 形成并促使 NO_3^- 分解.采样期间,南京市的 SOR、NOR 为 0.38、0.22,即南京存在 SO_2 、 NO_2 的二次转化.SOR 夏季最低,秋季最高;NOR 春季最高,夏秋两季相近.

3.3 IMPROVE 公式对南京市的大气消光系数的计算与实际值比较虽有所低估,但能够较为准确的反映出南京消光系数的趋势.各组分消光贡献从大到小分别为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (38.9%)、 NH_4NO_3 (36.7%)、POM(13.6%)、EC(9.3%)、 NO_2 (1.5%).SNA 的消光贡献占 70%以上,春季的 SNA 消光贡献最大,而夏季的最小.

参考文献:

- [1] He K B, Yang F M, Ma Y L, et al. The characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2001,35(29):4959-4970.
- [2] Yin H, Pizzol M, Xu L. External costs of $\text{PM}_{2.5}$ pollution in Beijing, China: Uncertainty analysis of multiple health impacts and costs [J]. *Environmental Pollution*, 2017,226:356-369.
- [3] 卫菲菲,刘 昊,陆晓波,等.南京市大气细颗粒物二次组分的时空变化特征 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(8):2866-2876.
Wei F F, Liu H, Lu X B, et al. Temporal and spatial characteristics of secondary components of $\text{PM}_{2.5}$ in Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(8):2866-2876.
- [4] 郭振东,朱 彬,王红磊,等.长江三角洲霾天气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(3):928-938.
Guo Z D, Zhu B, Wang H L, et al. Characteristics and source analysis of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ in the haze weather over in Yangtze River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(3):928-938.
- [5] 张棕巍,胡恭任,于瑞莲,等.厦门市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(7):1947-1954.
Zhang Z W, Hu G R, Yu R L, et al. Characteristics and sources apportionment of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ of Xiamen City, China [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(7):1947-1954.
- [6] Dan W, Fan Z, Xin L G, et al. Chemical and light extinction characteristics of atmospheric aerosols in suburban Nanjing, China [J]. *Atmosphere*, 2017,8(12):149-167.
- [7] 卢慧剑,金 均,王琼真,等.杭州市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 消光特性研究 [J]. *环境污染与防治*, 2016,38(9):53-56.
Lu H J, Jin J, Wang Q Z, et al. Study on the characteristics of light extinction coefficients of atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ in Hangzhou, China [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2016,38(9):53-56.
- [8] 黄玉虎,李 娟,曲 松,等.北京城区 $\text{PM}_{2.5}$ 不同组分构成特征及其对大气消光系数的贡献 [J]. *环境科学研究*, 2015,28(8):1193-1199.
Huang Y H, Li M, Qu S, et al. Characteristics of different components of $\text{PM}_{2.5}$ and contribution to ambient light extinction coefficient in Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015,28(8):1193-1199.
- [9] Chen W H, Wang X M, Zhou S Z, et al. Chemical composition of $\text{PM}_{2.5}$ and its impact on visibility in Guangzhou, Southern China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2016,16:2349-2361.
- [10] 吴 丹,曹 双,汤莉莉,等.南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析 [J]. *环境科学*, 2016,37(9):3268-3279.
Wu D, Cao S, Tang L L, et al. Variation of size distribution and the influencing factors of aerosol in northern suburbs of Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2016,37(9):3268-3279.
- [11] Yu X N, Ma J, An J L, et al. Impacts of meteorological condition and aerosol chemical compositions on visibility impairment in Nanjing, China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016,131:112-120.
- [12] 高 嵩,程 迪,任晓宇,等.应用高分辨率在线大气与气溶胶检测系统监测分析南京北郊 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子特征 [J]. *科学技术与工程*, 2018,18(5):331-340.
Gao S, Cheng D, Ren X Y, et al. Analysis of water-soluble Ion characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in the north suburb of Nanjing based on high-resolution Monitor for Ae Rosols and Gases in ambient Monitoring [J]. *Science Technology and Engineering*, 2018,18(5):331-340.
- [13] 刘安康,王红磊,陈 魁,等.南京市一次霾污染过程中水溶性离子分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(5):1793-1803.
Liu A K, Wang H L, Chen K, et al. Distribution characteristics of water-soluble ions during a haze pollution process in Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(5):1793-1803.
- [14] 王曼婷,朱 彬,王红磊,等.长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征 [J]. *环境科学*, 2015,15(7):2337-2345.
Wang M T, Zhu B, Wang H L, et al. Composition and regional characteristics of atmosphere aerosol and its water soluble ions over the Yangtze River Delta Region in a winter haze period [J]. *Environmental Science*, 2015,15(7):2337-2345.
- [15] 吴 杰,周建平,邓学良,等.巢湖地区能见度特征及其影响因子分析 [J]. *气象与环境学报*, 2019,35(2):40-45.
Wu J, Zhou J P, Deng X L, et al. Analysis of visibility characteristics and its influencing factors over Chaohu Lake area [J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 2019,35(2):40-45.
- [16] 程 真.长三角城市群灰霾污染与颗粒物理化性质的关系 [D]. 北京:清华大学, 2013.
Cheng Z. The relationship between grey haze pollution and physical and chemical properties of particulate matter in Yangtze river delta city agglomeration [D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.
- [17] 高 澜,邱玉珺,朱 彬.南京北郊气溶胶散射特性观测研究 [J]. *中国环境监测*, 2013,29(2):22-28.
Gao L, Qin Y J, Zhu B, et al. An observation study of aerosol scattering properties in northern suburbs of Nanjing [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013,29(2):22-28.
- [18] Che H Z, Zhang X Y, Li Y, et al. Horizontal visibility trends in China 1981-2005 [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007,34(24):497-507.
- [19] Deng J J, Wang T J, Jiang Z Q, et al. Characterization of visibility and its affecting factors over Nanjing, China [J]. *Atmospheric Research*, 2010,101(3):681-691.
- [20] 张 程,于兴娜,沈 丽,等.南京北郊冬季气溶胶散射特征及其与 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组成的关系 [J]. *生态环境学报*, 2018,27(1):101-107.
Zhang C, Yu X N, Shen L, et al. Aerosol scattering property and the

- relationship with $PM_{2.5}$ chemical component during winter in the northern suburb of Nanjing [J]. *Ecology and Environment*, 2018,27(1): 101-107.
- [21] Malm W C, Sisler J F, Huffman D, et al. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1994,99(D1):1347-1370.
- [22] Tao J, Gao J, Zhang L, et al. $PM_{2.5}$ pollution in a megacity of southwest China: source apportionment and implication [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014,14(16):8679-8699.
- [23] Li X, He K, Li C, et al. $PM_{2.5}$ mass, chemical composition, and light extinction before and during the 2008 Beijing Olympics [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2013,118(21):12158-12167.
- [24] Wang H, Shi G, Tian M, et al. Aerosol optical properties and chemical composition apportionment in Sichuan Basin, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2017,577:245-257.
- [25] GB3095-2012 环境空气质量标准 [S].
GB3095-2012 Ambient air quality standard [S].
- [26] 杨懂艳,刘保献,张大伟,等.2012~2013年间北京市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析 [J]. *环境科学*, 2015,36(3):768-772.
Yang D Y, Liu B X, Zhang D W, et al. Correlation, seasonal and temporal variation of water-soluble ions of $PM_{2.5}$ in Beijing during 2012~2013 [J]. *Environmental Science*, 2015,36(3):768-772.
- [27] 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.
- [28] Wang W F, Yu J, Cui Y, et al. Characteristics of fine particulate matter and its sources in an industrialized coastal city, Ningbo, Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Research*, 2018,203:105-117.
- [29] 高韩钰,魏静,王跃思.北京南郊区 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机盐季节变化及来源分析 [J]. *环境科学*, 2018,39(5):1987-1993.
Gao H Y, Wei J, Wang Y S. Seasonal variation and source analysis of water-soluble inorganic salts in $PM_{2.5}$ in the southern suburbs of Beijing [J]. *Environmental Science*, 2018,39(5):1987-1993.
- [30] 中国国家统计局.中国统计年鉴 2018 [M]. 北京:中国统计出版社, 2018.
National Bureau of Statistics of China. China statistical yearbook 2018 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2018.
- [31] 南京市统计局.南京统计年鉴 2018 [M]. 北京:中国统计出版社, 2018.
Nanjing Municipal Bureau of Statistics. Nanjing statistical yearbook 2018 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2018.
- [32] 周君蕊,黄宇,邱培培,等.武汉市大气污染源排放清单及分布特征研究 [J]. *南京信息工程大学学报(自然科学版)*, 2018,10(5):599-605.
Zhou J R, Huang Y, Qiu P P, et al. Air pollutant emission inventory and distribution characteristics in Wuhan city [J]. *Journal of Nanjing University of Information Science & Technology(Natural Science Edition)*, 2018,10(5):599-605.
- [33] 张祥志,秦玮,严国梁.2011年南京市春季大气颗粒物污染特征分析 [J]. *环境监控与预警*, 2013,5(5):36-40.
Zhang X Z, Qin W, Yan G L. Analysis on characteristics of atmospheric particulate pollution of Nanjing spring in 2011 [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2013,5(5):36-40.
- [34] 吴丹,蔺少龙,杨焕强,等.杭州市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献 [J]. *环境科学*, 2017,38(7):2656-2666.
Wu D, Lin S L, Yang H Q, et al. Pollution characteristics and light extinction contribution of water-soluble ions of $PM_{2.5}$ in Hangzhou [J]. *Environmental Science*, 2017,38(7):2656-2666.
- [35] 王念飞,陈阳,郝庆菊,等.苏州市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的季节变化及来源分析 [J]. *环境科学*, 2016,37(12):4482-4489.
Wang N F, Chen Y, Hao Q J, et al. Seasonal variation and source analysis of the water-soluble Inorganic ions in fine particulate matter in Suzhou [J]. *Environmental Science*, 2016,37(12):4482-4489.
- [36] 高丽波,王体健,崔金梦,等.2016年夏季南京大气污染特征观测分析 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(1):1-12.
Gao L B, Wang T J, Cui J M, et al. Observation and analysis of the characteristics of air pollution in Nanjing in summer 2016 [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(1):1-12.
- [37] Zhang X Y, Zhao X, Ji G X, et al. Seasonal variations and source apportionment of water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ in Nanjing, a megacity in southeastern China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2019,76:73-88.
- [38] 程渊,吴建会,毕晓辉,等.武汉市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征及来源 [J]. *环境科学学报*, 2019,39(1):189-196.
Cheng Y, Wu J H, Bi X H, et al. Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in ambient $PM_{2.5}$ in Wuhan, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019,39(1):189-196.
- [39] 张丹,翟崇治,周志恩,等.重庆市主城区不同粒径颗粒物水溶性无机组分特征 [J]. *环境科学研究*, 2012,25(10):1099-1106.
Zhang D, Zhai Q Z, Zhou Z E, et al. Characteristics of water-soluble inorganic ions in different size particles in Chongqing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012,25(10):1099-1106.
- [40] Wang H, Shi G, Tian M, et al. Aerosol optical properties and chemical composition apportionment in Sichuan Basin, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2017,577:245-257.
- [41] 黄玉虎,李媚,曲松,等.北京城区 $PM_{2.5}$ 不同组分构成特征及其对大气消光系数的贡献 [J]. *环境科学研究*, 2015,28(8):1193-1199.
Huang Y H, Li M, Qu S, et al. Characteristics of different components of $PM_{2.5}$ and contribution to ambient light extinction coefficient in Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015,28(8):1193-1199.

作者简介: 王鑫(1995-),男,江苏常州人,南京信息工程大学硕士研究生,主要研究方向为大气环境。