

沙尘暴期西安大气颗粒物化学组成及吸湿性能小时变化特征

黄耀^{1,2}, 王格慧¹, 韩艳妮^{1,2}, 成春雷^{1,2}, 李建军¹,
任艳芹^{1,2}, 陈玉宝¹, 王佳媛^{1,2}

(1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 于2013年3月9—12日沙尘暴时期, 在西安市运用大流量大气采样器进行每小时1次TSP样品采集, 对其进行有机碳(OC)、元素碳(EC)、无机离子及吸湿性能分析, 同时利用ECOTECH公司EC系列气体监测仪, 在线监测NO_x、SO₂及O₃等污染气体, 研究沙尘暴期间城市大气颗粒物化学演化特征, 探讨硫酸盐、硝酸盐、铵盐及钠盐等主要无机盐的来源、形成机制及其对颗粒物吸湿性能的影响。结果显示: 此次沙尘暴期间有两次沙尘峰值过境西安, TSP小时浓度最高分别达到7527 μg·m⁻³和3200 μg·m⁻³, 同期SO₄²⁻分别为180 μg·m⁻³和38 μg·m⁻³。沙尘暴初入西安时NO₃⁻与NH₄⁺浓度较低, 其后, 二者以1:1的摩尔比同步渐增, 至沙尘过后第48小时(即非沙尘期)达最大值(分别为34 μg·m⁻³和8.7 μg·m⁻³)。整个观测期间, SO₄²⁻均与Ca²⁺、Na⁺等强线性相关, 沙尘期SO₄²⁻、Cl⁻与Na⁺的相关系数大于0.95, NH₄⁺与NO₃⁻的相关系数沙尘期为0.78。除O₃外, CO、NO_x、SO₂等污染气体的浓度变化趋势均是在沙尘过境后逐渐升高。在沙尘期间Na⁺离子主要是以NaCl和Na₂SO₄的形式存在。而在整个观测期, SO₄²⁻和Cl⁻主要以NaCl、Na₂SO₄和CaSO₄的形式存在, 其来源是戈壁上的干涸湖泊中的岩盐、芒硝、石膏和钙芒硝等矿物; 但NH₄⁺和NO₃⁻主要来源于沙尘颗粒表面的非均相反应, 并以NH₄NO₃的形式存在。由于TSP样品水溶性组分中大部分是无机离子, 因此样品水溶性组分显示出了一定的吸湿性, 整个观测期其吸湿增长因子变化范围为1.27~1.44。

关键词: 沙尘颗粒; 总悬浮颗粒物; 无机离子; 气态污染物; 吸湿性

中图分类号: X513 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-9901(2015)01-0044-10

Hourly characteristic of chemical composition and hygroscopic property of TSP in Xi'an during dust storm

HUANG Yao^{1,2}, WANG Ge-hui¹, HAN Yan-ni^{1,2}, CHENG Chun-lei^{1,2}, LI Jian-jun¹,
REN Yan-qin^{1,2}, CHEN Yu-bao¹, WANG Jia-yuan^{1,2}

(1. Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Xi'an 710061, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: High-volume TSP samples collected hourly from 9 to 12 March 2013 at an urban site of Xi'an were analyzed for organic carbon (OC), elemental carbon (EC), inorganic ions and hygroscopicity, along with the on-line measurements of CO, NO_x, SO₂ and O₃. The purpose of this work was to investigate the chemistry evolution of urban atmospheric particles during the dust storm period, the main source and formation mechanism of sulfate, nitrate, ammonium and sodium

收稿日期: 2014-09-17

基金项目: 国家杰出青年科学基金(4132514)

通讯作者: 王格慧, E-mail: wanggh@ieecas.cn

salts and their impact on the hygroscopicity of dust. The results showed that during the sampling period there were two dust storms peaks arriving over Xi'an with the hourly concentrations of TSP being $7527 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $3200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and SO_4^{2-} being $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. Concentrations of NH_4^+ and NO_3^- were almost undetectable at the beginning hour of the dust storm occurring in the city, but both continuously increased with a molar ratio of 1:1 and reached up to $34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $8.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ within 48 hr after the dust storm leaving Xi'an. During the whole sampling period, SO_4^{2-} and Cl^- strongly correlated with Ca^{2+} and Na^+ ($r^2>0.95$), while NH_4^+ correlated well with NO_3^- ($r^2>0.78$). Concentrations of CO, NO_x and SO_2 increased after the dust storm event except O_3 . During dust storm period, Na^+ mainly existed as NaCl and Na_2SO_4 . In the whole observation period SO_4^{2-} and Cl^- in the samples largely existed as the chemical forms of NaCl, Na_2SO_4 and CaSO_4 , derived from water-soluble salts in the dried lakes of Gobi desert such as halite, mirabilite, gypsum and glauberite. However, NH_4^+ and NO_3^- in the samples were mainly derived from heterogeneous reactions on the dust surface and existed as NH_4NO_3 . Due to the dominant contribution of the salts above to the inorganic ions of the samples, water-soluble fraction of the TSP samples showed a similar hygroscopicity with a hygroscopic growth factor ranging from 1.27~1.44 during the whole campaign.

Key words: dust particles; TSP; inorganic ions; gaseous pollutants; hygroscopicity

沙尘是大气颗粒物的主要成分之一, 它能够通过吸收、反射太阳光来直接影响太阳辐射, 也可以作为云凝结核 (CCN) 或者冰核 (IN) (Jacobson, 2001; Seinfeld et al, 2004; Manktelow et al, 2010) 来影响云的形成, 从而间接影响气候。此外, 沙尘还通过与人为污染物发生物理吸收及化学反应变为对人体有害的物质, 并沉积在呼吸道, 从而影响人体健康 (Griffin et al, 2001)。中国西部的塔克拉玛干沙漠、蒙古南部和中国北部的戈壁滩是世界沙尘的主要源区之一 (Arimoto et al, 2004)。在每年的春天和初夏, 这些区域的表面沙尘就会随着大气环流向下游风向传输 (Seinfeld et al, 2004), 影响区域往往远及北美, 有报道表明来自中国塔克拉玛干的沙尘随着大气环流甚至可以绕地球一周 (Uno et al, 2009)。在传输过程中, 矿物沙尘不仅作为有效 CCN 和 IN 影响云的形成与演化, 同时通过干湿沉降, 对下游陆地和海洋生态环境产生显著影响 (Wang et al, 2013), 这其中粉尘粒子的吸湿性能起着关键作用 (Andreae and Rosenfeld, 2008)。

西安位于中国黄土高原中部的关中盆地, 是中国西北部最大城市, 人口众多, 能源结构以燃煤为主, 人为污染物排放一直高居不下; 同时, 由于干旱、少雨、静风期长和盆地结构等不利气

象和地理因素, 导致大气污染物不易清除和扩散, 使得西安长期面临严峻的空气质量问题 (Zhang et al, 2002; 王式功等, 2003)。尤其是在春末初夏, 沙尘暴事件时有发生, 进一步加重西安乃至整个关中的空气污染 (王建鹏等, 2004; 王伟和方宗义, 2004; 宁海文等, 2006)。国内外有关东亚沙尘长程传输变化研究, 大多集中在远离源区 (沙漠和黄土高原) 的中国东部沿海、西太平洋和北美洲西部, 对沙漠源区以及附近等中国内地的沙尘暴期间沙尘粒子的理化特性变化较少关注。这些工作, 一方面, 在时间分辨率上大多基于 12 小时或更长时间的膜采样来研究沙尘暴气溶胶的化学特征, 缺少高时间分辨率如小时时间尺度上的观测, 造成粉尘粒子与下游人为污染物相互作用的动力学认识不足; 另一方面, 有关沙尘事件过程中大气颗粒物吸湿性能的报道还不多见。针对上述现状, 我们于 2013 年春季在西安开展了沙尘暴观测, 在小时时间分辨率尺度上来研究近源区沙尘暴期间城市大气颗粒物化学组成的演化特征, 探讨其来源、形成机制和吸湿性能变化。有关硫酸盐和硝酸盐等无机离子的来源、生成速率等研究结果已另处报道 (Wang et al, 2014), 本文我们将进一步比较沙尘暴前后气固相污染物的组成与浓度变化, 并探讨颗粒物吸湿性能的变化特征。

1 样品采集与分析

1.1 TSP 样品采集与分析

1.1.1 TSP 样品采集

使用武汉天虹公司生产的 TH-1000H 型 TSP 大流量采样器 ($1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), 于 2013 年 3 月 9 日 18:00—3 月 12 日 10:00, 在西安市高新区中国科学院地球环境研究所三楼楼顶 (距离地面约 12 m) 进行采样, 每 1 h 采集一个大流量 TSP 样品, 共采集 65 个样品。所有样品均使用石英纤维滤膜 (Whatman QM/A, England) 采集。滤膜在采样前, 使用马弗炉在 450°C 条件下灼烧 6 h, 以去除有机污染物。采样前后石英滤膜均保存在 -4°C 冰箱中。

1.1.2 TSP 样品无机离子分析

从样品滤膜剪取固定面积样品放入 PVC 瓶中, 再加入 10 mL Milli-Q 超纯水, 超声萃取 1 h (期间需加入冰块保证水浴温度接近 0°C), 随后经脱色摇床振荡 1 h。萃取后的水溶液用一次性针管和 $0.45 \mu\text{m}$ 的水系过滤器 (德国 MEMBRANA 公司生产) 过滤, 滤后溶液置于离子色谱进样瓶中待测。最后使用 Dionex-600 型和 Dionex-500 型离子色谱仪分析阴阳离子。

1.1.3 TSP 样品 OC、EC 分析

使用 DRI Model 2001 热光碳分析仪分析样品中的有机碳 OC (organic carbon) 和元素碳 EC (elemental carbon)。首先从样品滤膜上截取 0.526 cm^2 圆形滤膜片, 然后采用热光反射方法 (interagency monitoring of protected visual environments-A, IMPROVEA) 进行分析。该方法的主要测试原理见参考文献 Chow et al (2004, 2007)。

1.2 气态污染物分析

使用澳大利亚 ECOTECH 公司生产的氮氧化物分析仪 (EC9841B), 二氧化硫分析仪 (EC9850B) 和臭氧分析仪 (EC9810B), 在线仪监测 CO 、 NO_x 、 SO_2 和 O_3 等污染气体。仪器流量设为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 24 h 连续采样, 每 5 min 得到各污染气体的平均浓度, 三台仪器的最低检测限为 0.4 ppbv。仪器在使用前均经过标准气体校正。为降低大气颗粒物对仪器的影响, 在采样口处均装有直径 47 mm 的 Nucleopore 滤膜, 过滤进气中的颗粒物, 且一周更换一次滤膜。

1.3 颗粒物吸湿性分析

颗粒物吸湿性分析的前处理步骤与无机离

子相同, 先剪取固定面积样品滤膜, 然后用去 Mill-Q 超纯水超声萃取 1 h, 萃取液过滤后置于气溶胶发生器中。最后使用美国 MSP 公司生产的吸湿性串联差分电迁移率粒径分析仪 (hygroscopicity tandem differential mobility analyzer, HTDMA) 在相对湿度 $RH=85\%$ 的条件下, 测量气溶胶发生器产生的 100 nm 颗粒物吸湿前后的粒径变化, 计算其吸湿增长因子 ($G_f = D_{\text{wet}}/D_{\text{dry}}$), 该方法主要分析原理见参考文献 Swietlicki et al (2008)。选用滤膜萃取的方法而非在线观测吸湿性的原因是, 沙尘颗粒物粒径大多远大于 $1 \mu\text{m}$, 但是 HTDMA 筛选的粒径范围是在 $1 \mu\text{m}$ 以下, 无法对大颗粒进行在线采样, 而且大气颗粒物的吸湿性主要和水溶性物质有关。因此, 本文采用样品滤膜水萃取方法研究沙尘期颗粒物吸湿性能。

2 结果与讨论

2.1 TSP、OC、EC、无机离子及气态污染浓度变化

西安采样期间, 沙尘暴出现的时间范围是 2013 年 3 月 9 日 18:00—3 月 10 日 14:00, 期间 TSP 浓度出现两次峰值, 因此将沙尘期分为沙尘期 I (3 月 9 日 18:00—3 月 10 日 4:00, TSP 浓度范围 $1176\sim 7527 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 和沙尘期 II (3 月 10 日 5:00—16:00, TSP 浓度范围 $907\sim 3137 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 其后为非沙尘期。图 1 为大气总悬浮颗粒物 (TSP) 浓度及能见度时间序列变化。随着风速的减弱 TSP 含量逐渐降低, 但是参照我国制定的日平均浓度应低于 $300 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 TSP 浓度限值标准, 沙尘期 I 和沙尘期 II 的 TSP 平均浓度分别为 $2737 \pm 1838 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1948 \pm 869 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 远高于该标准。

研究表明, 大气中颗粒物是能见度降低的主要因素 (Sequeira and Lai, 1998; Watson, 2002; Lee et al, 2005)。对沙尘期的 TSP 浓度和西安地区水平能见度数据进行相关性分析 (见图 2), 发现在沙尘期 I 的时候, TSP 浓度与能见度呈显著负相关 ($R^2=0.75$), 但是在沙尘期 II 时, 负相关性不显著。宋宇和边海等人发现, 大气颗粒物通过消光而降低大气能见度, 并且能见度与细粒子质量浓度呈现出较好的负相关性, 而与粗颗粒的相关性就较差, 细粒子质量浓度高低是决定能见度好坏的主要因子 (宋宇等, 2003; 边海等, 2012)。根据 NOAA 的 72 小时

后向轨迹图判断 (见图 3), 在沙尘期 I, 即沙尘暴到达西安最初的 14 个小时, 气团是从蒙古高原戈壁滩开始, 由北往南成直线迅速穿过关中盆地到达西安, 并吹散西安本地污染物, 所以在沙尘期 I 大气中主要是粗颗粒, 而在沙尘期 II 时, 气团最后是途经西安东部才到达的, 这样就使得

上风向城市韩城、渭南和华阴的污染物被携带至西安, 导致大气中细颗粒比例增加 (Wang et al, 2014)。因此推测造成沙尘期 II 时 TSP 浓度与能见度没有呈现显著负相关的原因是, 沙尘期 II 大气中细粒子占多数, 此时能见度的降低可能主要是由细粒子所引起。

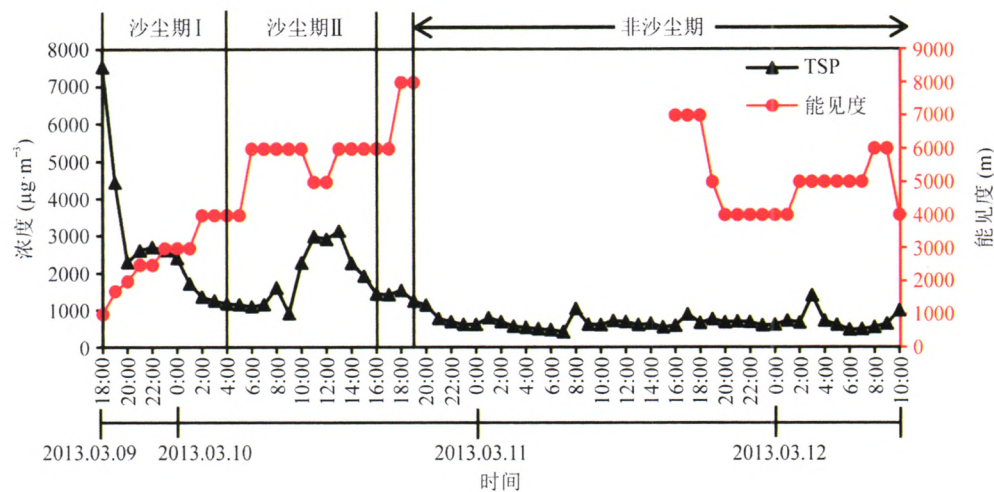


图 1 TSP 浓度及能见度时间序列变化图
Fig.1 Temporal variability of TSP and visibility

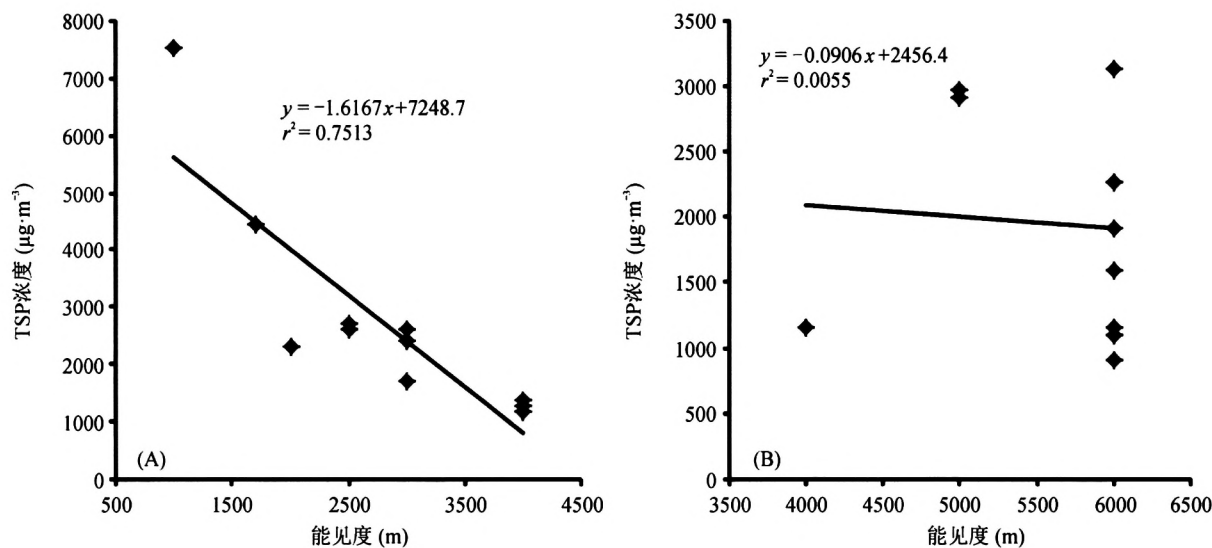


图 2 沙尘期 I (03.09 18:00—03.10 4:00) (A) 和 沙尘期 II (03.10 5:00—03.10 16:00) (B) TSP 浓度与能见度相关性
Fig.2 Relationship between TSP and visibility during dust storm I (A) and II (B)

如图 4 所示, 沙尘期 I、沙尘期 II 及非沙尘期 OC 的平均浓度分别为 $92\pm61\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $71\pm41\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $46\pm14\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; EC 的平均浓度分别为 $0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $16\pm10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $9.7\pm3.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。在沙尘暴过后 EC 浓度逐渐恢复到西安地区典型浓度

水平 $4\sim10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (李建军等, 2009; 周变红等, 2013)。EC 是化石燃料或生物质不完全燃烧所直接排放出的含碳颗粒 (刘新民等, 2002)。从气团轨迹图可以看到, 沙尘期 I 和沙尘期 II 气团的源头均是蒙古高原戈壁滩, 其人为污染源较少,

在沙尘期 I 强风稀释作用下，出现 EC 浓度低于检测限的情况。而在沙尘期 II，EC 浓度显著增高的原因与前文所述的沙尘期 II 时能见度与 TSP 负相

关性较差的原因是一致的，即此时由于气团到达西安之前运移路径的改变，使得气团里混有西安上风向韩城、渭南等城市的大气污染物。

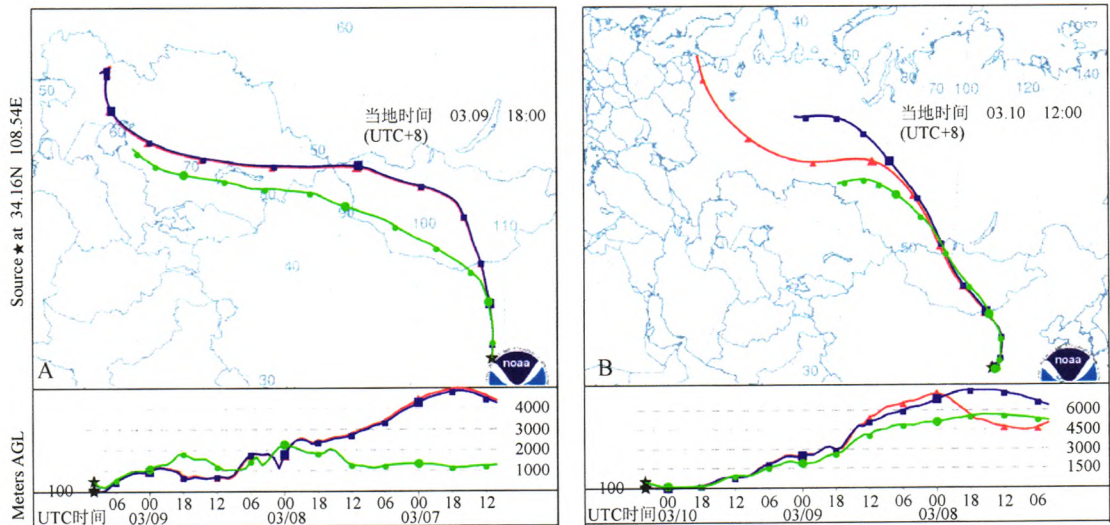


图 3 沙尘期 I (03.09 18:00—03.10 4:00) (A) 和沙尘期 II (03.10 5:00—03.10 16:00) (B) 72 小时 NOAA 后向轨迹图
Fig.3 72 h-backward trajectories of air masses arriving in Xi'an during the dust storm (A) and non-dust storm (B) periods

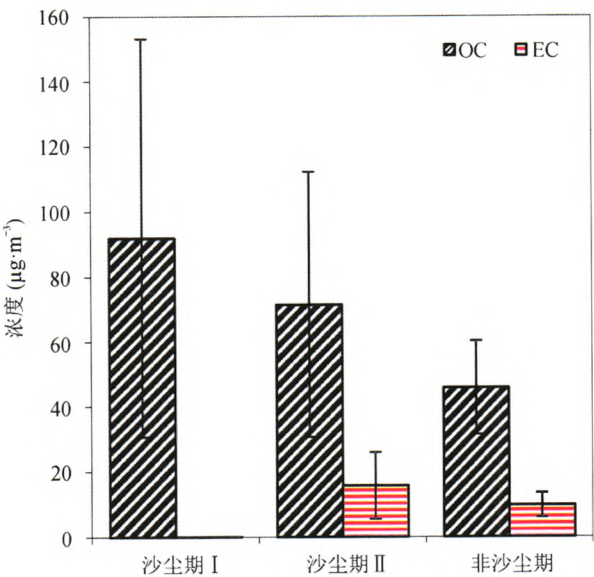


图 4 沙尘期和非沙尘期 OC、EC 平均浓
Fig.4 The average concentration of OC and EC in the dust storm I, dust storm II and non-dust storm periods

图 5 是沙尘期与非沙尘期 TSP 离子组成对比，从中可以看出：对于阳离子 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 平均浓度变化不大， NH_4^+ 浓度在沙尘暴过后增高了约一倍，而 Na^+ 浓度则逐渐降低。对于阴离子， F^- 平均浓度变化不大， NO_3^- 浓度逐渐增加，而 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度逐渐降低。从摩尔百分比也可以看出：沙尘期与非沙尘期的离子组成有显著差别，在沙

尘期 I 和 II，阳离子以 Na^+ 为主，阴离子以 SO_4^{2-} 为主，而到了非沙尘期，阳离子以 NH_4^+ 为主，阴离子以 NO_3^- 为主。

运用 SPSS 对整个观测期各离子进行 Pearson 相关性分析（见表 1 和表 2），发现在沙尘期 I 和 II 期间， Na^+ 与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 离子的相关系数 R 分别为 0.97、0.98，呈线性强相关，说明其有共同来源。资料显示：我国的芒硝矿（ $Na_2SO_4 \cdot nH_2O$ ， $n=0$ 或者 10）主要分布在青海、内蒙、西藏、新疆等地区，以第四系现代盐湖芒硝为主（宣之强，1994）。从 72 小时气团后向轨迹图可以看出沙尘暴传输到西安的路途正好经过了内蒙地区，因此推测在沙尘期 Na^+ 离子主要以 $NaCl$ 和 Na_2SO_4 的形式存在；而到了非沙尘期 Na^+ 与 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 离子的相关系数 R 均小于 0.35，表明沙尘过后，颗粒物可能主要来自当地，此时 Na^+ 与 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 具有不同来源。

从表 1 还可以看出，沙尘期 NH_4^+ 与阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的 Pearson 相关系数均在 0.6–0.7，而与阳离子 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的相关系数则在 0.8 以上。研究发现：在沙漠源区粉尘中存在一定量的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ ，它们和粉尘中的 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 一起经长距离传输至西安，由于此时西安大气中绝大部分为沙尘粒子，因此上述

各组分之间呈现高相关系数。由表 2 可以看出, 与沙尘期相比, 非沙尘期 NH_4^+ 与 NO_3^- 的 Pearson 相关系数为 0.94, 远高于沙尘期, 而与 SO_4^{2-} 的相关系数与沙尘期相当, 表明非沙尘期 NH_4^+ 主要以 NH_4NO_3 的形式存在, 这是因为相较于 SO_2 , OH 等自由基与 NO_2 反应生成 HNO_3 的速率要高于

SO_2 与 OH 等自由基反应形成 H_2SO_4 的速率一个数量级, 快速形成的 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 进一步与 $\text{NH}_3(\text{g})$ 反应生成 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ 所致。非沙尘期阳离子 K^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 主要来自当地源, 既有生物质燃烧排放, 也有道路扬尘、建筑粉尘和工业排放, 来源远较沙尘期复杂, 因而其相关系数彼此显著不同。

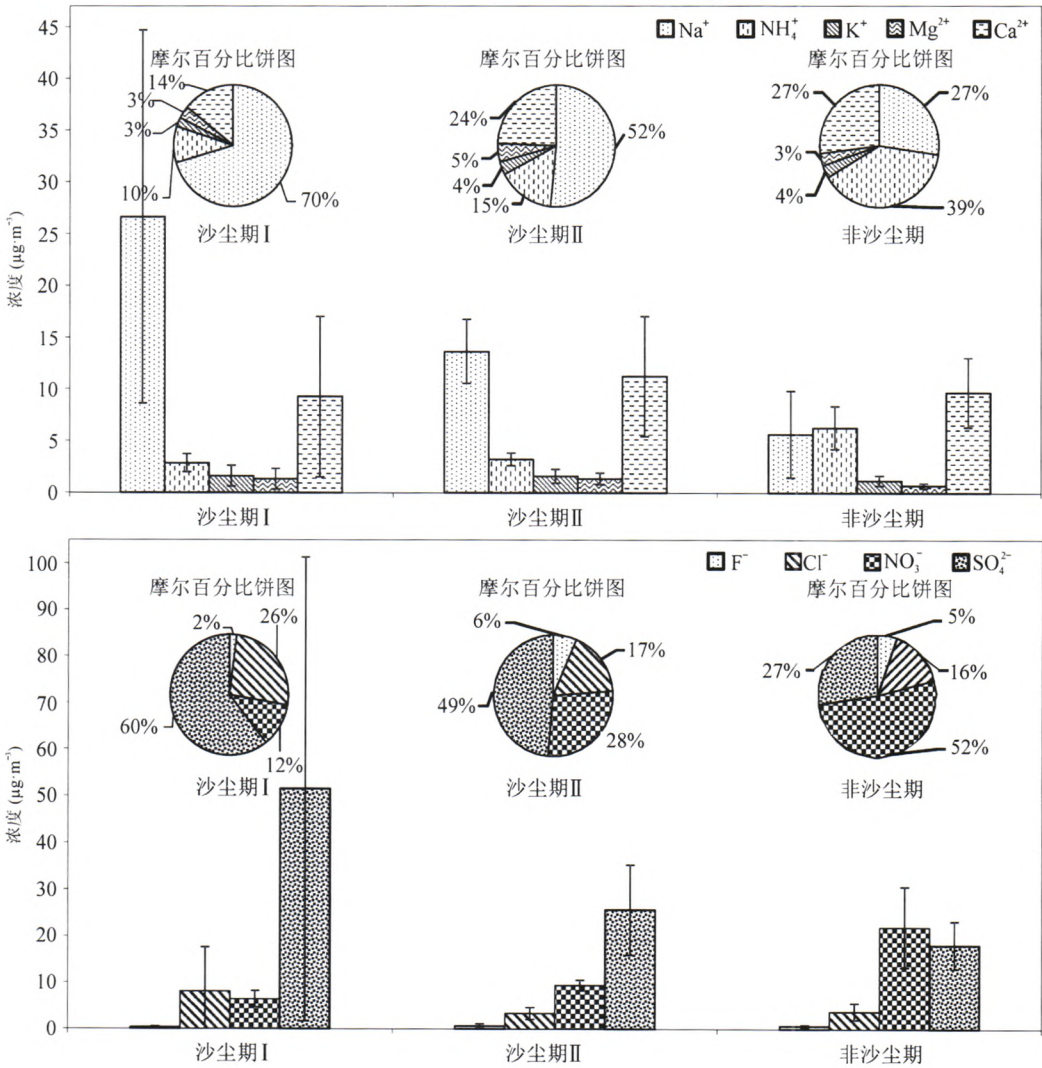


图 5 沙尘期和非沙尘期阴阳离子平均浓度及摩尔百分比
Fig.5 Averaged concentrations and molar ratios of inorganic ions during the dust storm I , dust storm II and non-dust storm periods

2.2 气态污染浓度变化

图 6 是整个采样期间气态污染的小时变化时间序列图。从图 6a 中可以看出, 沙尘期 CO 浓度在 400 ppbv 以下, 非沙尘期在 500 ppbv 以上, 其中在早上 8:00—10:00 出现了三次峰值, 这是由于上班高峰期交通排放所致, 由于强风速的稀释作用, 沙尘期 I 期间 CO 的浓度最低, 均值为 200 ppbv 左右, 约为沙尘期 II 的一半。有研究表明西安大气中

的 SO_2 主要来自城市及其周边地区燃煤电厂的排放, 由图 2b 可以看出, 在整个观测期间 SO_2 浓度呈逐步升高趋势, 最高值出现在沙尘暴过境后 (即非沙尘期) 的中午时分, 近 80 ppbv。与 SO_2 相反, O_3 浓度沙尘期要高于非沙尘期, 最高浓度出现在沙尘期 I 夜晚凌晨以后 (见图 6b)。由于强风的稀释作用和夜晚排放降低, 此时 NO 浓度接近于 0 (图 6c), 因而 O_3 与 NO 反应生成 NO_2 所导致的

O₃ 损耗最低，再加上夜晚大气边界层降低，从而与 O₃ 反应生成 NO₂ 的累积作用，导致 NO₂ 浓度和导致 O₃ 在沙尘期 I 夜晚出现峰值。沙尘后期，NO 沙尘期相比，逐步上升（图 6c）。

表 1 沙尘期各离子的 Pearson 相关系数
Table 1 Pearson correlation coefficient of each ion in dust storm period

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
F ⁻	1								
Cl ⁻	0.27	1							
NO ₃ ⁻	0.72	0.26	1						
SO ₄ ²⁻	0.31	0.99	0.23	1					
Na ⁺	0.20	0.97	0.11	0.98	1				
NH ₄ ⁺	0.74	0.68	0.78	0.69	0.60	1			
K ⁺	0.70	0.83	0.51	0.85	0.78	0.82	1		
Mg ²⁺	0.70	0.83	0.54	0.85	0.78	0.84	0.97	1	
Ca ²⁺	0.82	0.72	0.64	0.76	0.66	0.86	0.95	0.97	1

表 2 非沙尘期各离子的 Pearson 相关系数
Table 2 Pearson correlation coefficient of each ion in non-dust storm period

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
F ⁻	1								
Cl ⁻	0.59	1							
NO ₃ ⁻	-0.09	0.23	1						
SO ₄ ²⁻	0.001	0.37	0.68	1					
Na ⁺	-0.19	-0.35	-0.61	-0.01	1				
NH ₄ ⁺	0.18	0.49	0.94	0.62	-0.74	1			
K ⁺	0.15	0.73	0.45	0.53	-0.38	0.55	1		
Mg ²⁺	-0.18	-0.14	-0.11	0.45	0.70	-0.26	-0.02	1	
Ca ²⁺	0.34	0.44	0.70	0.38	-0.76	0.80	0.55	-0.24	1

2.3 颗粒物吸湿性特征

颗粒物的吸湿性能与其来源、大小和化学组成有关。图 7 是整个采样期间西安大气颗粒物中水溶成分的吸湿增长因子 G_f 及吸湿参数 κ 时间变化序列。结果显示：沙尘期 I、沙尘期 II 及非沙尘期吸湿增长因子 (G_f) 的平均值分别为 1.39 ± 0.03 、 1.34 ± 0.1 、 1.40 ± 0.03 。同时，从图 7 显示的吸湿增长因子时间变化序列图也可以看到吸湿增长因子主要集中在 1.35~1.4，偶尔出现上下波动的情况。这些均表明了沙尘期和非沙尘期气溶胶水溶性组分的吸湿性能无明显差异。

$$RH(D)=\frac{D^3-D_d^3}{D^3-D_d^3(1-\kappa)}\exp\left(\frac{4\sigma_{s/a}M_w}{RT\rho_wD}\right)\tag{1}$$

根据 Petters 和 Kreidenweis 提出的 κ -Köhler 理论，相对湿度可以通过上述公式利用吸湿增长

因子计算对应的吸湿参数 κ ，其中 D_d 为吸湿前的颗粒物直径， D 为吸湿后的颗粒物直径， $\sigma_{s/a}$ 、 M_w 、 ρ_w 分别为水的表面张力、分子量、密度（Petters and Kreidenweis, 2007）。Petters and Kreidenweis (2007) 还指出，吸湿参数 κ 的值在 0.5~1.4 时，表明颗粒物具有很高的云凝结核活性，在水蒸气低过饱和度的情况下就可以活化成为云凝结核，如氯化钠；而在 0.01~0.5 时，说明颗粒物具有一定的吸湿性， κ 值越大吸湿性越强；当 $\kappa=0$ 时，颗粒物不具有吸湿性，如不溶于水的矿物颗粒、煤烟颗粒等。同时 Andreae 等人认为，平均来看，大陆气溶胶颗粒的吸湿参数 κ 趋向于 0.3，而海洋气溶胶颗粒的吸湿参数 κ 趋向于 0.7（Andreae and Rosenfeld, 2008；Rose et al, 2010）。在用 κ -Köhler 理论计算后，

我们发现整个采样期间颗粒物的吸湿参数 κ 的范围为 0.21~0.38, 其中绝大部分是在 0.3 左右, 并且沙尘期与非沙尘期西安大气颗粒物水溶性组分的 κ 变化不大, 表明颗粒物吸湿性能无显著差别, 这是因为沙尘期和非沙尘期, 水溶性物质主要由 NaCl、Na₂SO₄、NH₄NO₃ 组成, 它们的吸湿性能相近。上述结果也与 Andreae 等人的报道相一致, 说明沙尘期气溶胶也具有一定的吸湿性。如前文所述, 沙尘源区表土中含有芒硝、氯化钠、

钙芒硝等可溶性盐, 此外, 在长距离传输过程中, NO_x、SO₂、NH₃ 等气体在粉尘表面发生非均相反应形成可溶性盐, 导致其吸湿性进一步提高。尤其是沙尘暴传输至我国东部沿海地区, 由于该地区大气中存在高浓度 NO_x 以及相对较高的湿度, 上述非均相反应会进一步增强, 从而进一步提高沙尘粒子的吸湿性, 使其更易活化为云凝结核, 从而对包括西太平洋在内的下风向地区的大气辐射、降水等产生影响。

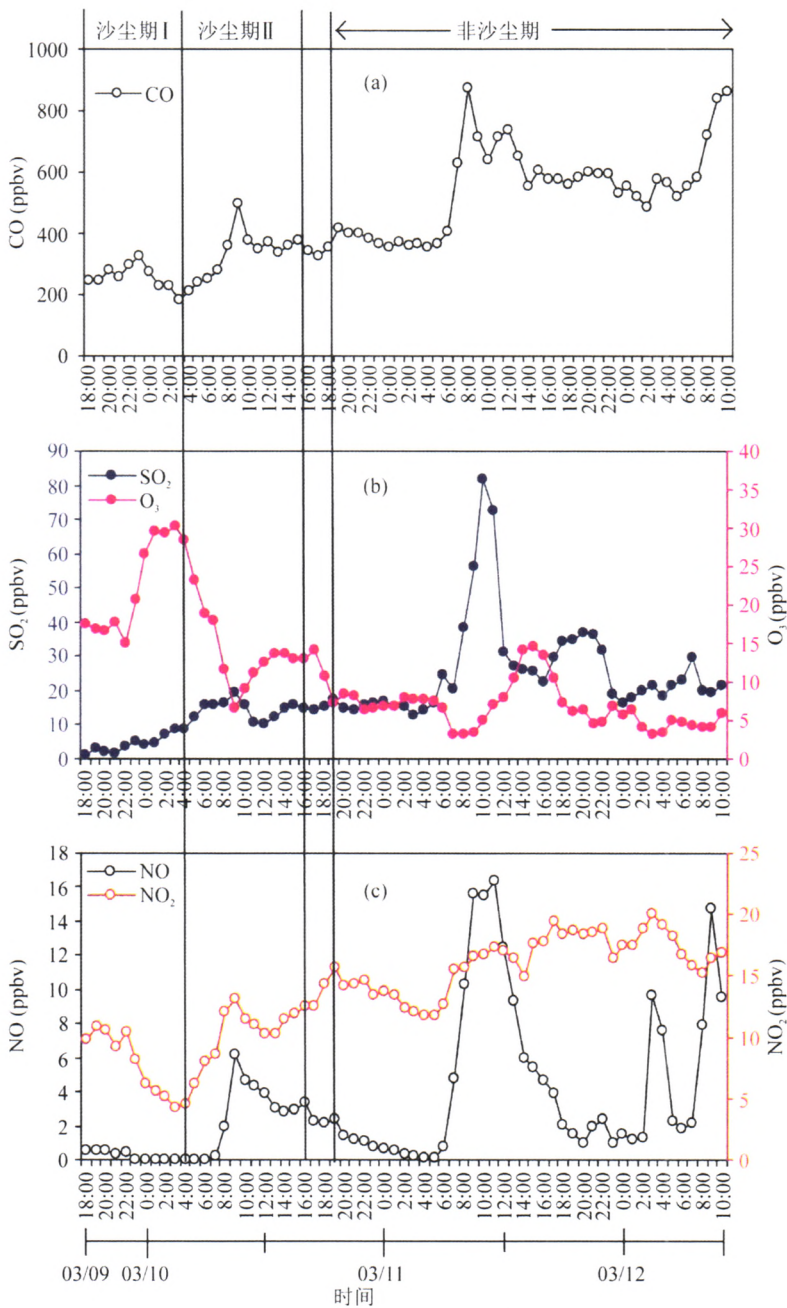


图 6 气态污染物小时变化序列图
Fig.6 Temporal variability of gaseous pollutants

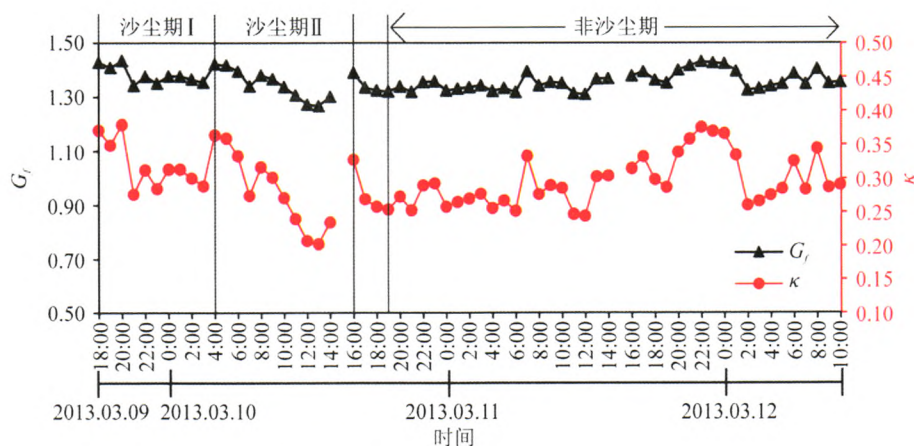


图7 吸湿增长因子 G_f 及吸湿参数 κ 时间变化序列

Fig.7 Temporal variability of hygroscopic growth factor (G_f) and hygroscopic parameters (κ)

3 结论

(1) 沙尘期 I 期间 TSP 与能见度显著相关, 此时沙尘大颗粒是影响能见度的主要因子, 沙尘期 II 期间, 由于西安东部城市人为细粒子影响增强, 沙尘大颗粒与能见度无明显相关。

(2) 颗粒物化学组成相关性表明: 沙尘期间, TSP 中 Na^+ 离子主要是以 NaCl 和 Na_2SO_4 的形式存在, 其主要来源可能是沙漠源区干涸盐湖和表土, 而在整个观测期尤其是沙尘暴过境后的非沙尘期 NH_4^+ 离子主要是以 NH_4NO_3 的形式存在。

(3) 与非沙尘期相比, 沙尘期 NO 与 O_3 反应形成 NO_2 的作用减弱, 导致 O_3 在沙尘期 I 夜晚凌晨以后出现最大值, 并远高于非沙尘期。

(4) 整个观测期间, 西安大气颗粒物水溶性组分的吸湿性能无显著变化, 吸湿参数 κ 为 0.21~0.38, 表明沙尘粒子也具有一定的吸湿性, 这是因为沙尘粒子本身含有一定量的水溶性无机盐。

参考文献

边海, 张裕芬, 韩素芹, 等. 2012. 天津市大气能见度与颗粒物污染的关系 [J]. *中国环境科学*, 32: 406–410. [Zhang Y F, Feng Y C, Wu J H, et al. 2012. Relationship between atmospheric visibility and particulate matter pollution in Tianjin [J]. *China Environmental Science*, 32: 406–410.]

李建军, 沈振兴, 同帆, 等. 2009. 西安冬春季 PM_{10} 中碳气溶胶的昼夜变化特征 [J]. *环境科学*, 30: 1506–1513. [Li J J, Shen Z X, Tong Z, et al. 2009. Day-night variation of carbonaceous aerosols in PM_{10} during winter and spring over Xi'an [J]. *Environmental Science*, 30: 1506–1513.]

刘新民, 邵敏, 曾立民, 等. 2002. 珠江三角洲地区气溶胶中含碳物质的研究. [J] *环境科学*, 23(S1): 54–59. [Liu X M, Shao M, Zeng Li M, et al. 2002. Study on EC and OC compositions of ambient particles in Pearl River Delta Region [J]. *Environmental Science*, 23(S1): 54–59.]

宁海文, 王式功, 杜继稳. 2006. 西安沙尘天气特征及其对空气质量的影响 [J]. *中国沙漠*, 25: 886–890. [Ning H W, Wang S G, Du J W. 2006. Characteristics of sand-dust events and their influence on air quality of Xi'an City [J]. *Journal of Desert Research*, 25: 886–890.]

宋宇, 唐孝炎, 方晨, 等. 2003. 北京市能见度下降与颗粒物污染的关系 [J]. *环境科学学报*, 23: 468–471. [Song Y, Tang X Y, Fang C, et al. 2003. Relationship between the visibility degradation and particle pollution in Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 23: 468–471.]

王建鹏, 王式功, 孟小绒, 等. 2004. 沙尘天气等对西安市空气污染影响的研究. [J] *中国沙漠*, 24: 558–564. [Wang J P, Wang S G, Meng X R, et al. 2004. Influence of dust storms and other meteorological factors on air pollution in Xi'an City [J]. *Journal of Desert Research*, 24: 558–564.]

王式功, 王金艳, 周自江, 等. 2003. 中国沙尘天气的区域特征 [J]. *地理学报*, 58: 193–200. [Wang W G, Wang J Y, Zhou Z J, et al. 2003. Regional characteristics of dust events in China [J]. *Geography Journal*, 58: 193–200.]

王伟, 方宗义. 2004. 沙尘暴天气及其研究进展综述 [J]. *应用气象学报*, 15: 366–381. [Wang W, Fang Z Y. 2004. Review of duststorm weather and research progress [J]. *Journal of Applied Meteorological Science*, 15: 366–381.]

宣之强. 1994. 中国芒硝类矿产资源及硫酸钠产业状况 [J].

- 盐湖研究, 2: 60–64. [Xuan Z Q. 1994. The mirabilite type minerals and the sodium sulphate industry in China [J]. *Journal of Salt Lake Science*, 2: 60–64.]
- 周变红, 张承中, 王格慧. 2013. 春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究 [J]. *环境科学*, 34: 448–454. [Zhou B H, Zhang C Z, Wang G H. 2013. Study on pollution characteristics of carbonaceous aerosols in Xi'an City during the Spring Festival [J]. *Environmental Science*, 34: 448–454.]
- Andreae M, Rosenfeld D. 2008. Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols [J]. *Earth-Science Reviews*, 89: 13–41.
- Arimoto R, Zhang X, Huebert B, et al. 2004. Chemical composition of atmospheric aerosols from Zhenbeitai, China, and Gosan, South Korea, during ACE-Asia [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984—2012), 109(D19), doi:10.1029/2003JD004323.
- Chow J C, Watson J G, Chen L W A, et al. 2004. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols [J]. *Environmental Science & Technology*, 38: 4414–4422.
- Chow J C, Watson J G, Chen L W A, et al. 2007. The IMPROVE_A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: maintaining consistency with a long-term database [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57: 1014–1023.
- Griffin D W, Kellogg C A, Shinn E A. 2001. Dust in the wind: Long range transport of dust in the atmosphere and its implications for global public and ecosystem health [J]. *Global Change and Human Health*, 2: 20–33.
- Jacobson M Z. 2001. Global direct radiative forcing due to multicomponent anthropogenic and natural aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984—2012), 106: 1551–1568.
- Lee C G, Yuan C S, Chang J C, et al. 2005. Effects of aerosol species on atmospheric visibility in Kaohsiung city, Taiwan [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55: 1031–1041.
- Manktelow P T, Carslaw K S, Mann G W, et al. 2010. The impact of dust on sulfate aerosol, CN and CCN during an East Asian dust storm [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 365–382.
- Petters M, Kreidenweis S. 2007. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: 1961–1971.
- Rose D, Nowak A, Achtert P, et al. 2010. Cloud condensation nuclei in polluted air and biomass burning smoke near the mega-city Guangzhou, China—Part 1: Size-resolved measurements and implications for the modeling of aerosol particle hygroscopicity and CCN activity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 3365–3383.
- Seinfeld J H, Carmichael G R, Arimoto R, et al. 2004. ACE-ASIA: Regional climatic and atmospheric chemical effects of Asian dust and pollution [J]. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 85(3): 367–380.
- Sequeira R, Lai K H 1998. The effect of meteorological parameters and aerosol constituents on visibility in urban Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 32: 2865–2871.
- Swietlicki E, Hansson H C, Hämeri K, et al. 2008. Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments—A review [J]. *Tellus B*, 60: 432–469.
- Uno I, Eguchi K, Yumimoto K, et al. 2009. Asian dust transported one full circuit around the globe [J]. *Nature Geoscience*, 2: 557–560.
- Wang G H, Cheng C L, Huang Y, et al. 2014. Evolution of aerosol chemistry in Xi'an, inland China, during the dust storm period of 2013—Part 1: Sources, chemical forms and formation mechanisms of nitrate and sulfate [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14: 11571–11585.
- Wang G H, Zhou B H, Cheng C L, et al. 2013. 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 & Physics*, 13(6): 1725–1733.
- Watson J G. 2002. Visibility: Science and regulation [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52: 628–713.
- Zhang X Y, Cao J, Li L, et al. 2002. Characterization of atmospheric aerosol over Xi'an in the south margin of the Loess Plateau, China [J]. *Atmospheric Environment*, 36: 4189–4199.