

# 济南市秋季大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布研究

于阳春<sup>1</sup>,董 灿<sup>1</sup>,王新峰<sup>1</sup>,杨凌霄<sup>1</sup>,王文兴<sup>1,2\*</sup> (1.山东大学环境研究院,山东 济南 250100; 2.中国环境科学研究院,北京 100012)

**摘要:** 为了解济南市大气颗粒物的粒径分布特征,于 2009 年 10 月利用多级撞击式颗粒物采样器(MOUDI)进行了大气颗粒物采集,采用离子色谱仪分析了其中水溶性离子浓度.结果表明, $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 是主要的水溶性离子,浓度总和约占总水溶性离子浓度的 92%. $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 和  $\text{Cl}^-$ 浓度随时间变化较为显著,浓度变化主要原因是受风速以及气流来源方向的影响. $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{NH}_4^+$ 主要集中在细粒子中,其浓度呈单模态分布,随着颗粒物中含量的升高其峰值从 0.32~0.56  $\mu\text{m}$  粒径段逐渐移动到 1~1.8  $\mu\text{m}$  粒径段. $\text{NO}_3^-$ 浓度呈双峰分布,细粒子中的  $\text{NO}_3^-$  随着浓度的升高峰值从 0.56~1 $\mu\text{m}$  粒径段移动到 1~1.8 $\mu\text{m}$  粒径段,粗粒子中的峰值出现在 3.2~5.6 $\mu\text{m}$  粒径段.  $\text{NH}_4^+$ 可以完全中和细粒子中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ ,在细粒子中主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的形式存在.

**关键词:** 大气颗粒物; 水溶性离子; 粒径分布; 济南市

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2011)04-0561-07

**Size distributions of water-soluble inorganic ions of atmospheric aerosol particles in autumn in Jinan.** YU Yang-chun<sup>1</sup>, DONG Can<sup>1</sup>, WANG Xin-fen<sup>1</sup>, YANG Ling-xiao<sup>1</sup>, WANG Wen-xing<sup>1,2\*</sup> (1. Environment Research Institute, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*, 2011,31(4): 561~567

**Abstract:** Aerosol samples were collected in urban Jinan during October 2009 by a 8-stage Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor. To characterize mass size distributions of water-soluble inorganic ions of atmospheric aerosol particles, the ions were analyzed by ion chromatography.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  were the most abundant ions which accounted for 92% of the total water-soluble ions. The concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Cl}^-$  showed a sharp change, which was influenced mainly by wind speed and direction. The size distributions of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$  were single-modal, and the major fraction was present in the fine mode. The peaks in  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$  shifted from 0.32~0.56  $\mu\text{m}$  to 1~1.8  $\mu\text{m}$  when their mass concentration increased. The size distributions of  $\text{NO}_3^-$  were bi-modal. Its peak in the fine-mode shifted from 0.56-1  $\mu\text{m}$  to 1-1.8  $\mu\text{m}$  when the mass concentration increased. The  $\text{NO}_3^-$  peak in coarse-mode was at 3.2-5.6  $\mu\text{m}$ . In addition, our study results show that  $\text{NH}_4^+$  could completely neutralize  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  in fine particles, as  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aerosol particles.

**Key words:** atmospheric particles; water-soluble ions; size distribution; Jinan

大气气溶胶对于人体健康和气候变化都有重要的影响.流行病学研究发现,人类长期暴露在高浓度大气细颗粒中会对健康造成严重的损害<sup>[1]</sup>.水溶性离子是大气气溶胶的重要组成部分<sup>[2-4]</sup>,对人体健康的影响更大,因为水溶性组分易被人体吸收,其表面活性剂的作用可以增加有毒有害物质在人体的溶解率<sup>[5]</sup>.水溶性离子直接影响到大气降水的酸度,酸性离子将增强降水的酸性<sup>[6-7]</sup>.由于水溶性离子具有吸湿性,是云凝结核(CCN)的主要成分,能影响到大气的光学性质

因而影响大气能见度<sup>[8]</sup>.颗粒物主要化学成分的粒径分布对其在大气中的传输、转化、去除机制和对太阳辐射的影响起着重要作用<sup>[9-10]</sup>.因此对于气溶胶水溶性离子粒径分布的研究可以用来表征颗粒物的污染特征.

山东省大气颗粒物和 $\text{SO}_2$ 的排放量和排放

收稿日期: 2010-09-10

基金项目: 国家“973”项目(2005CB422203);山东省环境保护科技计划项目(2006045)

\* 责任作者, 工程院院士, wxwang@sdu.edu.cn

强度居全国首位,济南市是大气颗粒物污染较严重的城市之一,已发表的和大气颗粒物相关的研究主要集中在颗粒物以及水溶性离子的浓度水平上<sup>[11-13]</sup>,而对于水溶性离子粒径分布的研究较少.有鉴于此,作者于2009年10月13日至10月30日期间,对济南市大气颗粒物中水溶性离子的质量浓度和粒径分布特征进行了分析,并探讨了水溶性离子可能的形成机制.

## 1 实验部分

### 1.1 样品采集

采样地点位于山东大学中心校区校园内逸夫信息楼楼顶(距地面约30m),周围无高大建筑物,采样点附近没有明显的污染源.采样器采用8级的串联撞击式采样器 MOUDI(Model 100,美国 MSP 公司),流量30L/min,粒子的50%切割等效空气学粒径(EAD)为0.18,0.32,0.56,1.0,1.8,3.2,5.6,10.0和18.0 $\mu\text{m}$ .采样时进气口距离地面约1.5米.采样膜使用 Pall 公司生产的石英滤膜,使用前预先在600 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中热处理4h,以除去残留的有机物.采样时间从2009年10月13日开始到10月30日结束,其中10月15日到28日之间分昼夜采样,白天从09:00~20:30,晚上从21:00~次日08:30,其他时间为每天21:00~次日20:30,每次更换采样膜的时间约为30 min.样品采集结束后,采样膜放

在膜盒中用封口袋密封置于-4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰柜内保存.

### 1.2 样品分析

采样后的石英滤膜使用10mL超纯水(Milli-Q Gradient, Millipore Company, 美国)超声提取,超声60min以完全溶解.经孔径为0.2 $\mu\text{m}$ 的PTFE针式过滤器(13JP020AN, ADVANTEC)过滤后,样品溶液使用 Dionex IC 90 离子色谱仪分析检测其中的无机水溶性离子组分: $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ . 阴离子使用 Ionpac @ AS14A 4 $\times$ 250mm 分离柱、AMMS 300 4-mm 抑制器,淋洗液为3.5mmol/L的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1.0mmol/L的 $\text{NaHCO}_3$ , 流量1.2ml/min; 阳离子使用 Ionpac @ CS12A 4 $\times$ 250mm 分离柱、CSRS Ultra II-4mm 抑制器,淋洗液为20mmol/L的MSA, 流量为1.0ml/min. 阴阳离子均采用电导检测器,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  的最低检测限分别为0.001, 0.005, 0.001, 0.005, 0.01mg/L, 阳离子的最低检测限为0.005mg/L, 标准偏差小于5%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水溶性离子浓度

由于MOUDI采样器未设置2.5 $\mu\text{m}$ 的切割粒径,所以本次实验中将空气动力学直径 $D_p \leq 1.8\mu\text{m}$ 的粒子( $\text{PM}_{1.8}$ )称为细粒子,  $1.8\mu\text{m} < D_p \leq 10\mu\text{m}$ 的粒子( $\text{PM}_{1.8-10}$ )称为粗粒子.

表1  $\text{PM}_{10}$ 、粗粒子和细粒子中主要水溶性离子的浓度

Table 1 Mass concentration of water-soluble ions in  $\text{PM}_{10}$ , coarse particles, and fine particles

离子	$\text{PM}_{10}$ ( $D_p \leq 10\mu\text{m}$ )			细粒子 ( $D_p \leq 1.8\mu\text{m}$ )			粗粒子 ( $1.8\mu\text{m} < D_p \leq 10\mu\text{m}$ )			细粒子/粗粒子
	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	
$\text{Na}^+$	2.09	0.15	0.80	0.94	0.06	0.35	1.16	0.08	0.45	0.78
$\text{NH}_4^+$	35.83	1.09	10.68	28.30	0.73	8.86	7.52	0.24	1.82	4.87
$\text{K}^+$	7.53	0.11	2.06	6.07	0.09	1.73	1.46	0.03	0.33	5.18
$\text{Mg}^{2+}$	1.02	0.14	0.45	0.17	0.04	0.10	0.88	0.10	0.35	0.27
$\text{Ca}^{2+}$	15.05	2.60	6.98	2.02	0.23	0.73	14.30	2.25	6.25	0.12
$\text{F}^-$	2.51	0.02	0.43	0.16	0.00	0.05	2.44	0.02	0.39	0.12
$\text{Cl}^-$	10.45	0.37	1.90	5.92	0.18	1.00	4.53	0.16	0.91	1.10
$\text{NO}_3^-$	59.93	1.14	18.90	32.59	0.45	10.59	27.33	0.70	8.31	1.27
$\text{SO}_4^{2-}$	66.10	3.09	20.65	45.38	1.70	15.47	20.72	1.32	5.18	2.99
合计	200.51	8.72	62.84	121.57	3.47	38.86	80.34	4.88	23.94	16.7

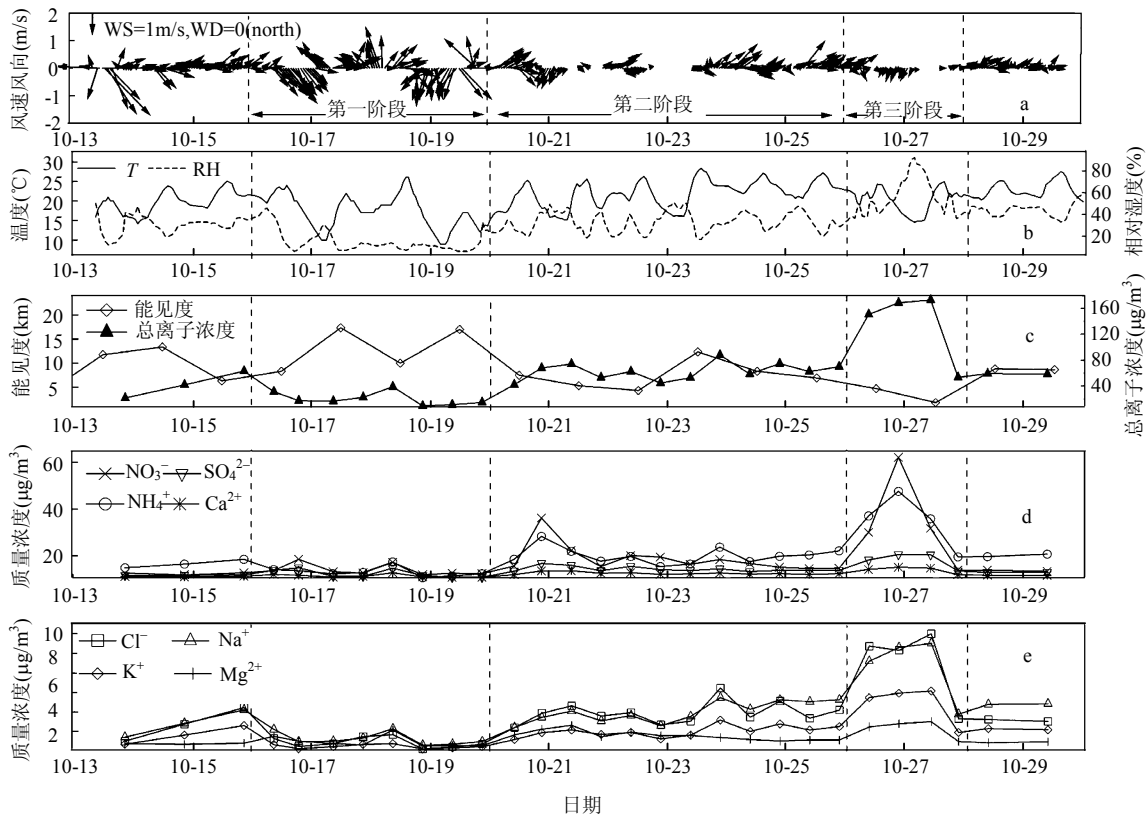


图 1 水溶性离子浓度与气象因素、能见度的时间序列

Fig.1 Time-series of water-soluble ions, meteorological parameters, and visibility

图中箭头表示风向,线段长度表示风速大小,均为日均矢量值;RH和T分别为相对湿度和温度

表 1 列出了  $PM_{10}$  和粗细粒子中各种水溶性离子的浓度以及粗细粒子中的浓度比值。 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$ 和  $Ca^{2+}$ 是主要水溶性离子,4 种离子的浓度总和占总水溶性离子浓度的 92%。在细粒子中主要的水溶性离子是  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 和  $NH_4^+$ ,分别占到细粒子中总水溶性离子浓度的 39%、28%和 23%。粗粒子中主要的水溶性离子是  $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ 和  $NO_3^-$ ,分别占粗粒子中总水溶性离子浓度的 25%、23%和 35%。从细粒子/粗粒子浓度的值可以看出  $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 和  $K^+$ 主要分布在细粒子中; $F^-$ 、 $Mg^{2+}$ 和  $Ca^{2+}$ 主要分布在粗粒子中; $NO_3^-$ 、 $Na^+$ 和  $Cl^-$ 在粗、细粒子中均有分布,且浓度水平相当。

## 2.2 水溶性离子的浓度与气象因素的关系

观测期间水溶性离子浓度与气象因素、能见度的时间序列绘于图 1。从图 1 可以看

出, $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 和  $Cl^-$ 浓度随时间变化较为显著,在整个观测期间呈现出明显阶段性变化,尤其是 10 月 16 日至 10 月 28 日是一个典型的从清洁到污染再到重污染的过程,将这个过程分为 3 个阶段:10 月 16 日到 10 月 19 日为第 1 阶段,10 月 20 日到 10 月 25 日为第 2 阶段,10 月 26 日 27 日为第 3 阶段,这 3 个阶段分别对应着清洁、污染和重污染的过程。在表 2 中列出了 3 个阶段平均的温度、湿度、风速、能见度和总水溶性离子浓度。

水溶性离子浓度与能见度呈良好的负相关性,当水溶性离子浓度较低时,能见度较好;随着水溶性离子浓度的升高能见度随之下降;能见度的最小值与总水溶性离子浓度的最大值相对应。

水溶性离子浓度的变化与风速有重要的关

系,第 1 阶段的清洁天气过程中风向南北相间,风速相对较大,平均风速 2.5m/s,较大的风速有利于污染物的扩散,因此总水溶性离子的浓度最低,能见度最好.从 10 月 20 日开始,风向主要以南风或静风为主,平均风速较小,第 2 阶段的平均风速为 1.3m/s,较小的风速不利于污染物的扩散,导致污染物逐渐累积,水溶性离子的浓度呈现上升趋势.第 3 阶段平均风速只有 0.7m/s,尤其是 27 日的平均风速只有 0.4m/s,因此导致了重污染天气的发生,各种水溶性离子的浓度均达到最高峰,总水溶性离子浓度达到了  $136.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ .10 月 28 日平均风速达到了 1.3m/s,与第 2 阶段平均风速相同,风速增大使得各种水溶性离子的浓度显著降低.

为了分析大气污染物的来源,对济南市观测期间(10 月 13 日到 10 月 30 日)进行后推气流轨迹分析,结果绘于图 2.从 48h 后推气流轨迹图上可以看出,10 月 19 日之前济南主要是受来自西北方向蒙古国以及我国内蒙古的高空气流的影响,

这些气流来自较清洁的地区,且气流运动速度较快;而 20 日以后,主要受到来自山东南部 and 江苏、安徽等地的气流的影响,气流运动速度缓慢,从 MODIS 卫星火点图上显示在此期间山东南部、江苏北部和安徽北部地区有大量的火点分布,这可能是秋收过后的农业秸秆燃烧所致,秸秆燃烧释放的污染物随气流北上,由于较小的风速而逐渐积累,导致在 10 月 26 日和 27 日出现了整个观测期间水溶性离子浓度的最高峰.

表 2 不同阶段的温度、湿度、风速、能见度及总水溶性离子浓度

Table 2 Total water-soluble ion concentrations, temperature, relative humidity, and visibility during different sampling periods

阶段	总水溶性离子浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	温度( $^{\circ}\text{C}$ )	湿度(%)	风速(m/s)	能见度(km)
第 1 阶段	18.4	17.2	14.2	2.5	13.2
第 2 阶段	62.6	21.9	32.6	1.3	7.5
第 3 阶段	136.6	20.3	55.1	0.7	3.3

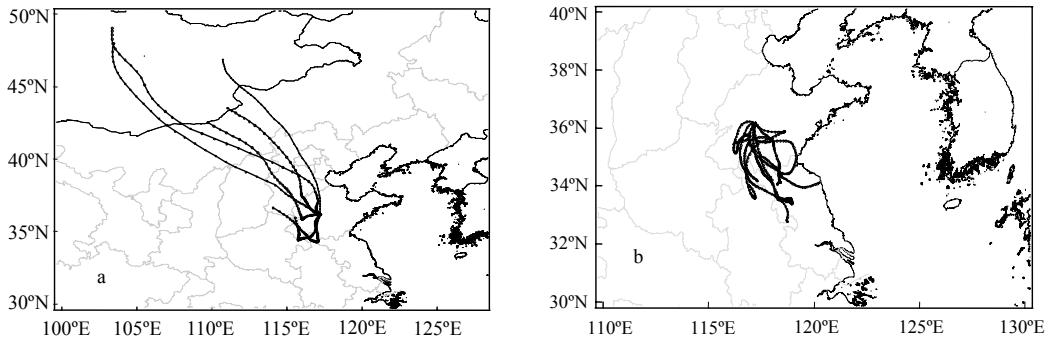


图 2 观测期间 48h 后推气流轨迹

Fig.2 48h air mass back trajectories during the observation period

a 为 10 月 13~19 日气流轨迹, b 为 10 月 20~30 日气流轨迹

### 2.3 主要水溶性离子的粒径分布特征

观测期间 3 个阶段的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  浓度的粒径分布曲线绘于图 3.从图 3 中可以明显的看出这 3 个阶段, $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度逐渐增大,第 3 阶段的峰值浓度是第一阶段的几十倍. $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  粒径分布较一致,均在细粒子粒径段呈现单峰分布, $\text{NO}_3^-$  呈现双峰分布,在粗细

粒子中均有明显的峰值出现.下面将对这 3 种离子进行详细的讨论.

**2.3.1  $\text{SO}_4^{2-}$  的粒径分布**  $\text{SO}_4^{2-}$  主要分布在细粒子中,呈明显的单模态分布,在观测的不同阶段除了  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度发生变化之外,其粒径分布特征也有所不同,随着浓度的上升, $\text{SO}_4^{2-}$  出峰位置从  $0.32\sim 0.56\mu\text{m}$  粒径段逐渐移动到了  $1\sim 1.8\mu\text{m}$  粒

径段.

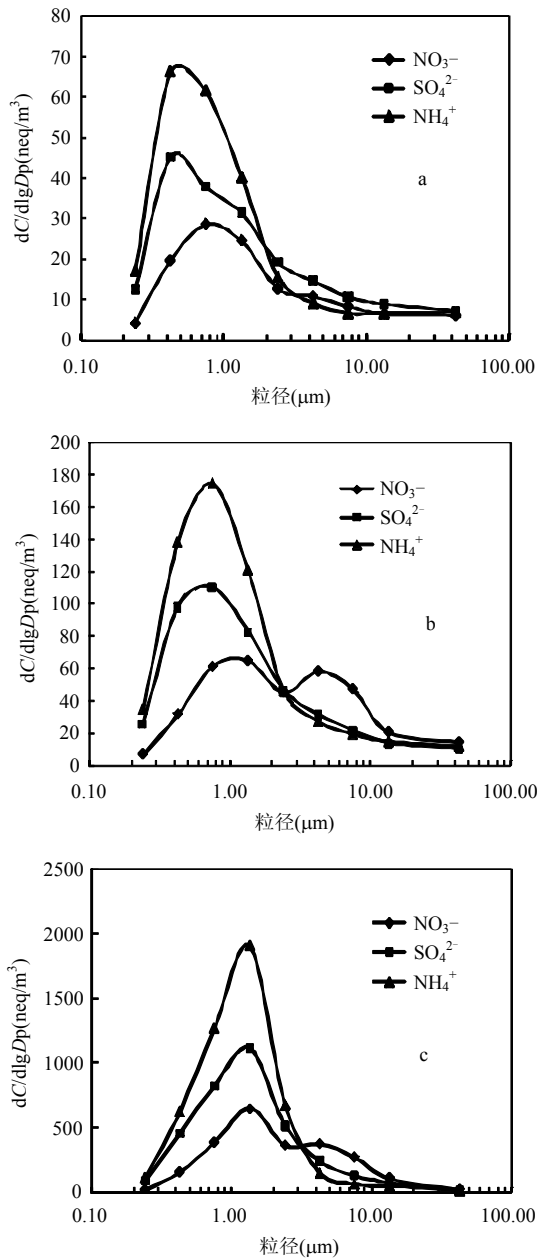


图3 不同观测时段  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的粒径分布  
Fig.3 Size distributions of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NH}_4^+$  during different observation periods

a、b、c 分别代表第 1 阶段(10 月 16~19 日)、第 2 阶段(10 月 20~25 日)和第 3 阶段(10 月 26~27 日)

从图 3a 中可以看出,第 1 阶段的  $\text{SO}_4^{2-}$  峰值出现在  $0.32\sim 0.56\mu\text{m}$  粒径段,属于“凝结模态”,

主要的形成机制可能是  $\text{SO}_2$  的非均相气粒转化<sup>[14]</sup>.第 2 阶段(图 3b), $\text{SO}_4^{2-}$  的峰值出现在  $0.56\sim 1\mu\text{m}$  粒径段,属于典型的“液滴模态”,“液滴模态”的硫酸盐最有可能的形成机制是  $\text{SO}_2$  在云或雾液滴中反应形成<sup>[15-16]</sup>.从图 2 中可以看出,这个阶段,济南主要受来自南方的气团的影响,在夜间或清晨容易形成云雾天气,因此  $\text{SO}_2$  主要是在云或雾液滴中反应形成了液滴模态的硫酸盐.第 3 阶段(图 3c) $\text{SO}_4^{2-}$  的峰值移到了  $1\sim 1.8\mu\text{m}$  粒径段,属于“液滴模态”.这个阶段的  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度是整个观测期间最高的,同时平均相对湿度也达到了 55%,清晨和夜间的相对湿度可以达到 80%以上,大粒径的“液滴模态”的硫酸盐可能是由于高浓度的污染物在长距离传输过程中,在高湿度的条件下充分的老化生长形成<sup>[17]</sup>. $\text{SO}_4^{2-}$  的质量浓度和其质量中位直径间的关系绘于图 4,  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度与质量中位直径之间具有很好的相关性( $R^2=0.817$ ),随着硫酸盐的浓度的增大,其质量中位直径也随之变大,因此当硫酸根浓度较高的时候就会出现以“液滴模态”形式存在的大粒径的硫酸盐.这与北京和泰山等地的观测结果相一致<sup>[4,18]</sup>.

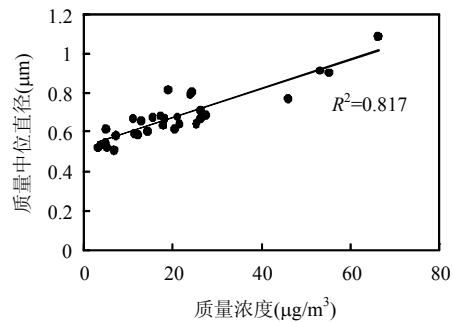


图4 硫酸盐的质量浓度和质量中位直径分布  
Fig.4 Mass concentrations and size distributions of mass median diameter of  $\text{SO}_4^{2-}$

2.3.2  $\text{NH}_4^+$  的粒径分布 由于济南周边发达的禽畜牧业和农业向大气中发放大量的氨气,使济南市的细粒子中  $\text{NH}_4^+$  浓度水平高于国内其他一些城市<sup>[12]</sup>.本次观测中, $\text{NH}_4^+$  是细粒子中浓度最高的阳离子.从图 3 中可以看到, $\text{NH}_4^+$  的粒径分布

与  $\text{SO}_4^{2-}$  的粒径分布具有很好的一致性,峰值出现在细粒子粒径段中,呈现单模态分布,并且随着浓度的上升其粒径逐渐增大,出峰位置从  $0.32\sim 0.56\mu\text{m}$  粒径段移动到了  $1\sim 1.8\mu\text{m}$  粒径段。

细粒子中  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$  的关系绘于图 5。从图 5 可以看出,本次观测的细粒子中的  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  具有良好的相关性,相关系数  $R^2$  达到了 0.97。 $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的电荷当量浓度之比为 1.58,也就是说两者的物质的量比  $>3$ ,这说明  $\text{NH}_4^+$  在完全中和  $\text{SO}_4^{2-}$  后还有一定的剩余,这时多余的  $\text{NH}_4^+$  就会与细粒子中的  $\text{NO}_3^-$  相结合。从图 5 中可以看到  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$  的相关性很高,  $R^2$  达到了 0.99,  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$  的电荷当量浓度之比为 1.03,说明  $\text{NH}_4^+$  基本上可以中和细粒子中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ , 在细粒子中主要是以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的形式存在。

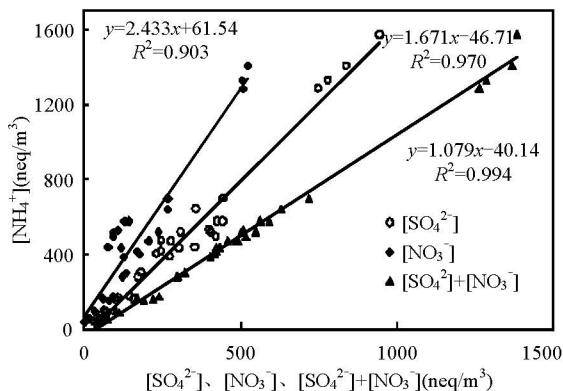


图 5 细粒子中  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$  的相关性

Fig.5 Correlations between  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$  in fine particles  
[ $\text{SO}_4^{2-}$ ], [ $\text{NO}_3^-$ ] and [ $\text{NH}_4^+$ ] 代表电荷当量浓度

**2.3.3  $\text{NO}_3^-$  的粒径分布**  $\text{NO}_3^-$  的粒径分布特征与  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  有所不同,呈现双模态分布。细粒子中  $\text{NO}_3^-$  的分布同样是随浓度的升高粒径逐渐增大,出峰位置从  $0.56\sim 1\mu\text{m}$  粒径段到  $1\sim 1.8\mu\text{m}$  粒径段。粗粒子中 3 个阶段均在  $0.32\sim 0.56\mu\text{m}$  粒径段出现峰值,与  $\text{Ca}^{2+}$  的出峰位置一致。

细粒子中的  $\text{NO}_3^-$  最可能的生成途径有两种:

云过程形成或是气态前体物在已存在的颗粒物表面的凝聚<sup>[19]</sup>。本实验中细粒子中的  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  具有较好的相关性,相关系数  $R^2$  达到了 0.78,说明在细粒子中 2 种离子可能有相同的形成机制,因此云过程形成是细粒子中  $\text{NO}_3^-$  最可能的生成途径。粗粒子中的  $\text{NO}_3^-$  主要来源于硝酸气在大粒径的海盐或土壤颗粒表面的反应<sup>[19]</sup>,由于济南受海洋的影响较小,因此粗粒子中的  $\text{NO}_3^-$  主要是硝酸气在土壤颗粒表面反应形成。硝酸气可以通过光化学反应生成或是通过细粒子中的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  分解而成。由于细粒子中的  $\text{NO}_3^-$  与粗粒子中的  $\text{NO}_3^-$  具有很好的相关性,相关系数  $R^2$  达到了 0.83,因此粗粒子中的  $\text{NO}_3^-$  可能主要来源于细粒子中的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  分解而成的  $\text{HNO}_3(\text{g})$  与土壤颗粒的反应。

## 2.4 水溶性离子粒径分布的昼夜变化

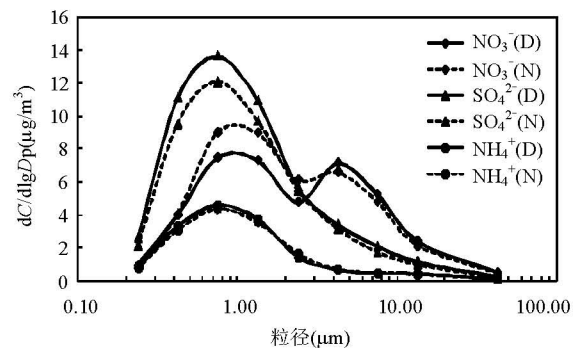


图 6  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  粒径分布的昼夜对比  
Fig.6 Comparison of average size distributions of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NH}_4^+$  in daytime and nighttime  
图中 D 代表白天, N 代表夜晚

观测期间  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  昼夜的粒径分布曲线绘于图 6 中。从图 6 可以看出,这 3 种离子的粒径分布昼夜变化较小,白天和夜晚的出峰位置基本一致。从浓度上看,  $\text{NH}_4^+$  昼夜的浓度较为接近,白天的峰值浓度略高于夜晚,而  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  昼夜的浓度变化比较明显。白天的  $\text{SO}_4^{2-}$  在细粒子中的峰值明显高于夜间,这可能是由于白天的光照强烈,易于发生光化学反应,有利于  $\text{SO}_4^{2-}$  的二次形成。与  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  不同,夜晚采样的细粒子中的  $\text{NO}_3^-$  要高于白天的样品,而粗粒子

中的峰值则是白天高于夜间,这可能是由于白天采样期间的平均温度为 22.3℃,而夜晚采样期间的平均温度为 18.3℃,白天较高的温度会导致细粒子中硝酸盐的分解所造成的。

### 3 结论

3.1 济南秋季大气颗粒物中水溶性离子浓度较高,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 是主要水溶性离子,浓度总和占总水溶性离子浓度的 92%。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{K}^+$ 主要分布在细粒子中; $\text{F}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 主要分布在粗粒中; $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Na}^+$ 和  $\text{Cl}^-$ 在粗、细粒子中均有分布。

3.2 观测期间水溶性离子中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 和  $\text{Cl}^-$ 浓度变化较为显著,在 10 月 19 日之前浓度较低,此后呈现明显的上升趋势,在 10 月 26 日、27 日期间浓度达到最高峰。水溶性离子浓度的变化主要是受风速以及气流来源方向的影响。

3.3  $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{NH}_4^+$ 的粒径分布一致,呈现单模态分布,主要是以“凝结模态”或“液滴模态”的形式存在。硫酸盐的浓度与质量中位直径相关性良好。 $\text{NO}_3^-$ 呈现双模态分布,在粗细粒子中均出现明显的峰值。在细粒子中  $\text{NH}_4^+$ 可以完全中和细粒子中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{NO}_3^-$ 。

3.4  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和  $\text{NH}_4^+$ 的粒径分布昼夜变化较小,昼夜样品的出峰位置一致,细粒子中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 和  $\text{NH}_4^+$ 白天高于夜间,而  $\text{NO}_3^-$ 则是夜间较高。

#### 参考文献:

- [1] Kappos A D, Bruckmann P, Eikmann T, et al. Health effects of particles in ambient air [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2004,207(4):399-407.
- [2] Sun Y, Zhuang G, Wang Y, et al. The air-borne particulate pollution in Beijing—concentration, composition, distribution and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2004,38(35):5991-6004.
- [3] Wang Y, Zhuang G, Zhang X, et al. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of  $\text{PM}_{2.5}$  and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2006,40(16):2935-2952.
- [4] 耿彦红,刘卫,单健,等.上海市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(12):1585-1589.
- [5] Wang G, Wang H, Yu Y, et al. Chemical characterization of water-soluble components of  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2003,37(21):2893-2902.
- [6] Kerminen V., Hillamo R, Teinil K, et al. Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(31): 5255-5265.
- [7] 王艳,葛福玲,刘晓环,等.泰山降水化学及大气传输的研究 [J]. *环境科学学报*, 2006,26(7):1187-1194.
- [8] Verma S., Boucher O, Upadhyaya HC, et al. Sulfate aerosols forcing: An estimate using a three-dimensional interactive chemistry scheme [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(40): 7953-7962.
- [9] Cruz C, Pandis S. A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(15):2205-2214.
- [10] Seinfeld J, Pandis S, From air pollution to climate change [M]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1998.1326.
- [11] 杨凌霄,侯鲁健,吕波,等.济南市大气细颗粒物水溶性组分及大气传输的研究 [J]. *山东大学学报(工学版)*, 2007,37(004): 98-103.
- [12] 王静,高晓梅,寿幼平,等.济南春季大气  $\text{PM}_{2.5}$  水溶性组分的半连续在线观测 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(1):18-24.
- [13] 寿幼平,高晓梅,王静,等.济南秋季大气  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子的在线观测 [J]. *环境科学研究*, 2010,23(1):41-47.
- [14] Yao X, Lau A P S, Fang M, et al. Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1--inorganic ions [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(21):2991-3000.
- [15] Meng Z, Seinfeld J. On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1994,20(3):253-265.
- [16] Kerminen V, Wexler A. Growth laws for atmospheric aerosol particles: an examination of the bimodality of the accumulation mode [J]. *Atmospheric Environment*, 1995,29(22):3263-3275.
- [17] Guo S, Hu M, Wang Z B, et al. Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: implication of regional secondary formation [J]. *Atmos. Chem. Phys.* 2009,10:947-959.
- [18] 胡敏,赵云良,何凌燕,等.北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布 [J]. *环境科学*, 2005,26(4):1-6.
- [19] Zhuang H, Chan C K, Fang M, et al. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 1999,33(6):843-853.

**作者简介:** 于阳春(1987-),男,山东肥城人,山东大学环境研究院硕士研究生,研究方向为大气环境化学。