

# 兴隆大气气溶胶中水溶性无机离子分析

李杏茹<sup>1</sup>, 宋爱利<sup>1</sup>, 王英锋<sup>1</sup>, 孙颖<sup>1</sup>, 刘子锐<sup>2</sup>, 王跃思<sup>2</sup>

(1. 首都师范大学化学系, 北京 100048; 2. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 2009 年 9 月~2010 年 8 月在兴隆大气背景站, 利用 Andersen 分级采样器进行大气气溶胶样品的采集, 并利用离子色谱分析了其中的水溶性无机离子的成分含量. 结果表明, TSP、PM<sub>2.1</sub> 和 PM<sub>1.1</sub> 中总水溶性无机盐的年平均浓度分别为 (89.66 ± 47.66)、(54.44 ± 34.08) 和 (44.39 ± 29.95) μg·m<sup>-3</sup>, 其中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 为兴隆大气气溶胶中最主要的水溶性无机离子. PM<sub>2.1</sub> 中总水溶性无机离子的年平均浓度占 TSP 的 61%. PM<sub>1.1</sub> 总水溶性无机离子的年平均浓度占 TSP 的 50%, 占 PM<sub>2.1</sub> 的 82%. PM<sub>1.1</sub>、PM<sub>2.1</sub> 和 TSP 中水溶性无机离子总浓度季节性变化趋势一致, 夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的摩尔比 > 2, 表明 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 未被 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 完全中和. 在细粒子中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 均有较好的相关性, 相关系数分别为 0.96 和 0.87, 表明 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 可能以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的形式存在.

**关键词:** TSP; PM<sub>2.1</sub>; PM<sub>1.1</sub>; 大气气溶胶; 水溶性无机离子

中图分类号: X131.1; X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0015-06

## Analysis on Water-soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol of Xinglong

LI Xing-ru<sup>1</sup>, SONG Ai-li<sup>1</sup>, WANG Ying-feng<sup>1</sup>, SUN Ying<sup>1</sup>, LIU Zi-ru<sup>2</sup>, WANG Yue-si<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Size-segregated aerosol samples were collected using Andersen cascade sampler from Sep. 2009 to Aug. 2010 in Xinglong, a regional atmospheric background station. The water-soluble inorganic ions were analyzed by IC. The result showed that the annual concentrations of the total water-soluble inorganic ions were (89.66 ± 47.66), (54.44 ± 34.08) and (44.39 ± 29.95) μg·m<sup>-3</sup> in TSP, PM<sub>2.1</sub> and PM<sub>1.1</sub>, respectively. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were the dominant contributors of water-soluble inorganic ions. The total water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.1</sub> accounted for 61% of TSP. The total water-soluble inorganic ions in PM<sub>1.1</sub> accounted for 50% and 82% in TSP and PM<sub>2.1</sub>, respectively. The seasonal variations of the total water-soluble inorganic ion concentration in TSP, PM<sub>2.1</sub> and PM<sub>1.1</sub> were the same, following the order of summer > autumn > spring > winter. The mean molar ratio of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> to SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was larger than 2, indicating that NH<sub>4</sub><sup>+</sup> was not completely neutralized by SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations were strongly correlated (R<sup>2</sup> 0.96 and 0.87), indicating that NH<sub>4</sub><sup>+</sup> was mainly present as (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

**Key words:** TSP; PM<sub>2.1</sub>; PM<sub>1.1</sub>; aerosol; water-soluble inorganic ion

大气气溶胶研究已经成为气候及环境研究的重要内容<sup>[1]</sup>, 人为源和自然源产生的大气悬浮颗粒物 (PM) 对大气化学、空气质量和气候改变都有着显著的影响<sup>[2]</sup>. 尤其是大气中的细粒子 (粒子空气动力学直径 < 2.5 μm), 在全球气候的改变<sup>[3-4]</sup>, 人类健康问题<sup>[5-7]</sup> 以及能见度<sup>[8]</sup> 等方面都扮演着非常重要的角色. 研究其化学组成对深入了解颗粒物在全球气候变化中所起的作用以及对人类和生态环境健康的影响具有重要意义<sup>[9]</sup>. 水溶性无机离子是气溶胶的重要组成部分<sup>[10-12]</sup>, 主要成分如硫酸盐、硝酸盐和铵盐等亲水性较强的离子主要富集在粒径 < 1.0 μm 的颗粒物中<sup>[10, 13]</sup>, 其强烈的吸湿性, 直接影响云、雾的形成和降水酸度, 进而导致地-气系统能量平衡的变化<sup>[14]</sup>.

国内外学者对不同区域内的大气气溶胶中水溶性无机离子浓度变化特征、离子粒径分布特点等进行了研究. 高晓梅等<sup>[15]</sup> 对泰山春夏两季大气颗粒物及其水溶性无机离子的粒径分布特征做了研究. Kumar 等<sup>[16]</sup> 研究了离子的粒径对 PM<sub>10</sub> 酸度及离子构成的影响. Galindo 等<sup>[17]</sup> 对建筑工地附近细粒子中水溶性无机离子的浓度变化特征进行研究. 近年来对水溶性无机离子的研究主要集中在对大中型城市的研究<sup>[11, 18, 19]</sup>, 对背景站气溶胶的研究较少<sup>[18]</sup>,

收稿日期: 2012-03-28; 修订日期: 2012-05-14  
基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-YW-Q02-03); 北京市科技计划项目 (D09040903670902)  
作者简介: 李杏茹 (1979~), 女, 博士, 主要研究方向为环境分析, E-mail: songaili86@gmail.com  
\* 通讯联系人, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

本研究就兴隆背景站的气溶胶中水溶性无机离子 TSP、PM<sub>2.1</sub>和 PM<sub>1.1</sub>的离子组成和浓度变化特征进行研究. 兴隆县位于河北省东北部,北京、天津、唐山、秦皇岛、承德五市的中间位置,是京、津、唐、承四市的近邻. 所以,研究兴隆地区大气气溶胶的组成及浓度变化特征,对进一步了解京津塘这一区域的气溶胶变化和对周边地区的传输作用有着积极的意义.

## 1 材料与方法

采样地点设在中国科学院国家天文台兴隆观测基地内,北纬 40.4°,东经 117.6°,海拔 960 m. 年平均气温在 6.5~10.3°C 之间,气温垂直变化明显,冬季盛吹西北季风,寒冷,1 月平均气温为 -7.5°C,夏季吹东南季风,天气炎热多雨,7 月平均气温在 22°C 以上,无霜期约为 135 d,降水丰沛,雨热同期.

2009 年 9 月~2011 年 8 月,采用 Andersen 撞击式分级采样器(Andersen, Series20-800)采集大气气溶胶粒子,流速为 28.3 L·min<sup>-1</sup>. 粒子的 50% 切割等效空气粒径(EAD)为 9.0、5.8、4.7、3.3、2.1、1.1、0.65 和 0.45 μm. 通常把空气动力学直径 2.5 μm 作为粗、细粒子的分界. 由于 Andersen 采样器没有 2.5 μm 的切割粒径,本研究把空气动力学直径 2.1 μm 作为粗、细粒子的分界. 样品收集于纤维素聚酯膜. 采样持续时间 48 h,频率每两周一次.

表 1 兴隆 PM<sub>1.1</sub>、PM<sub>2.1</sub>和 TSP 中水溶性无机离子浓度/μg·m<sup>-3</sup>

Table 1 Concentration of water-soluble inorganic ions in PM<sub>1.1</sub>, PM<sub>2.1</sub> and TSP in Xinglong/μg·m<sup>-3</sup>

项目	数值	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
PM <sub>1.1</sub>	min	0.49	0.02	0.01	0.11	0.39	0.73	0.00	1.61	1.88
	max	1.75	36.01	1.41	2.18	13.06	2.77	5.13	30.51	46.08
	ave	0.97	9.64	0.27	1.12	5.55	1.56	0.82	10.49	13.96
	std	0.31	10.86	0.33	0.63	3.37	0.53	1.37	8.79	12.35
PM <sub>2.1</sub>	min	0.74	0.02	0.01	0.22	0.58	0.89	0.00	2.02	2.20
	max	2.01	38.36	1.44	2.51	17.58	3.20	5.53	32.70	50.63
	ave	1.27	11.18	0.32	1.43	7.36	1.93	1.13	13.02	16.80
	std	0.36	11.92	0.35	0.73	4.31	0.61	1.74	10.48	13.86
TSP	min	1.78	0.14	0.03	0.66	2.53	1.53	0.00	3.39	3.89
	max	4.60	54.28	1.57	6.33	31.39	6.77	14.85	54.98	71.29
	ave	2.59	13.74	0.41	3.13	16.64	3.96	3.18	21.69	24.30
	std	0.72	14.74	0.40	1.52	8.05	1.32	4.69	15.98	17.55

PM<sub>2.1</sub>中总水溶性无机离子的平均浓度为(54.44 ± 34.08) μg·m<sup>-3</sup>,占 TSP 总水溶性无机离子的 61%. 变化范围为 13.58~125.18 μg·m<sup>-3</sup>. 与 TSP 相同,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>为 PM<sub>2.1</sub>中水溶性无机离子的主要成分,这 4 种离子的平均浓度分别为(16.80 ± 13.86)、(13.02 ± 10.48)、(11.18 ±

采样后将纤维素聚酯膜装入密封袋中寄回实验室. 置于冰箱(-18°C)避光保存至分析. 有效样品量,春、夏、秋、冬各 5 套.

准确切取 1/2 面积的纤维素聚酯膜放入塑料瓶中,加入 50 mL 去离子水(18.2 MΩ·cm)经超声振荡提取 30 min,静置,后用 0.45 μm 滤膜过滤,利用 IC(Dionex, ICS-90)对提取液中阳离子 Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>,阴离子 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>共 10 种离子进行分析检测. 各离子的最低检出限均低于 0.03 mg·L<sup>-1</sup>. 经检测上述 10 种离子中 F<sup>-</sup>浓度 < 0.1 μg·m<sup>-3</sup>,所以在本研究中不作讨论.

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓度水平

表 1 为采样期间兴隆大气气溶胶水溶性无机离子的浓度. 可以看出兴隆大气 TSP 中总水溶性无机盐的平均浓度为(89.66 ± 47.66) μg·m<sup>-3</sup>,变化范围为 217.38~24.28 μg·m<sup>-3</sup>. 其中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>为最主要的水溶性无机离子,平均浓度为(24.30 ± 17.55)、(21.69 ± 16.00)、(16.64 ± 2.53)和(13.74 ± 14.74) μg·m<sup>-3</sup>. 变化范围分别为 3.89~71.29、3.39~54.98、2.53~31.39 和 0.14~53.28 μg·m<sup>-3</sup>. 占总离子质量分数分别为 27%、24%、19%和 15%,共计 85%.

11.92)、(7.36 ± 4.31) μg·m<sup>-3</sup>. 变化范围 2.20~56.63、2.02~32.70、0.02~38.36 和 0.58~17.58 μg·m<sup>-3</sup>. 占 PM<sub>2.1</sub>总水溶性无机离子质量分数分别为 31%、24%、21%和 14%. 共计 89%.

PM<sub>1.1</sub>中总水溶性无机离子的平均浓度为(44.39 ± 29.95) μg·m<sup>-3</sup>,占 TSP 总水溶性无机离

子的 50% ,占  $PM_{2.1}$  总水溶性无机离子的 82% . 变化范围为  $11.25 \sim 111.80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  . 与 TSP 和  $PM_{2.1}$  相同,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  为  $PM_{1.1}$  中水溶性无机离子的主要成分,这 4 种离子的平均浓度分别为  $(13.96 \pm 12.35)$ 、 $(10.49 \pm 8.79)$ 、 $(9.64 \pm 10.86)$  和  $(5.55 \pm 3.37) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  . 变化范围  $1.88 \sim 46.08$ 、 $1.61 \sim 30.51$ 、 $0.02 \sim 36.01$ 、 $0.39 \sim 13.06 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  . 占  $PM_{1.1}$  总水溶性无机离子质量分数分别为 32%、24%、20% 和 13% . 共计 89% .

由上述 TSP、 $PM_{2.1}$  和  $PM_{1.1}$  水溶性无机离子浓度可知: 三者的主要离子均为  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  ,但成分比例略有不同, TSP 中  $\text{Ca}^{2+}$  质量分数高于  $\text{NH}_4^+$  为 18.6% ,而在  $PM_{2.1}$  和  $PM_{1.1}$  中  $\text{Ca}^{2+}$  的质量分数分别为 13.5% 和 12.5% 均低于  $\text{NH}_4^+$  的质量分数.  $\text{Ca}^{2+}$  在大气中主要都是由建筑尘、土壤尘等污染源的一次排放生成的,自身粒径较大,主要集中在粗颗粒物中,与  $\text{NH}_4^+$  主要存在的粒径范围不

同,与以往的研究相符<sup>[14]</sup> .

由表 2 可见,  $\text{NH}_4^+$  主要分布在细粒子中,  $PM_{2.1}/\text{TSP}$  值为 0.81,  $PM_{1.1}/PM_{2.1}$  值为 0.84 表明  $\text{NH}_4^+$  集中分布在  $PM_{1.1}$  中; 与  $\text{NH}_4^+$  粒径分布相似,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  大部分分布在细粒子中,且集中在  $<1.1 \mu\text{m}$  粒径段.  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  在粗细粒子的分布几乎相同,在  $PM_{2.1}/\text{TSP}$  中都为 0.49. 从  $PM_{2.1}/\text{TSP}$  值来看  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  在粗细粒子中都有分布比值,分别为 0.44 和 0.46,但从  $PM_{1.1}/\text{TSP}$  比值看  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  主要分布在  $>1.1 \mu\text{m}$  的粒径段. 这可能是气态的硝酸、氯化氢与粗粒子的表面发生反应,形成硝酸钙、硝酸镁、氯化钙、氯化镁<sup>[20]</sup>,使其存在的粒径段在  $>1.1 \mu\text{m}$  部分. 由  $PM_{1.1}/PM_{2.1}$  离子分布于细粒子的部分 73% ~ 86% 分布在  $PM_{1.1}$  粒径段中. 所以对  $PM_{1.1}$  的离子浓度及组成研究,一定程度上可以反映  $PM_{2.1}$  细粒子中离子浓度水平及分布特点.

表 2 TSP、 $PM_{1.1}$  和  $PM_{2.1}$  中总水溶性无机离子平均浓度的比值

Table 2 Ratio of average concentration of water-soluble inorganic ions in  $PM_{1.1}$ ,  $PM_{2.1}$  and TSP

项目	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
$PM_{1.1}/\text{TSP}$	0.38	0.70	0.66	0.36	0.33	0.39	0.26	0.48	0.57
$PM_{2.1}/\text{TSP}$	0.49	0.81	0.77	0.46	0.44	0.49	0.35	0.60	0.69
$PM_{1.1}/PM_{2.1}$	0.77	0.86	0.85	0.78	0.75	0.81	0.73	0.81	0.83

## 2.2 季节变化

由表 3 可见,兴隆大气  $PM_{1.1}$ 、 $PM_{2.1}$  和 TSP 中水溶性无机离子总浓度季节性变化趋势一致,夏季浓度最高,其次为秋季、春季,冬季浓度最低.

其中,  $\text{NH}_4^+$  夏季出现较高值, TSP 浓度为  $32.99 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $PM_{1.1}$  浓度为  $24.82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 其次为秋季,而最低值出现在冬季, TSP 浓度为  $4.95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $PM_{1.1}$  浓度为  $2.91 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 铵盐主要由环境空气中  $\text{NH}_3$  转化而来,其转化过程受温度、相对湿度、大气辐射状况等诸多因素影响. 夏秋季温度较高、 $\text{NH}_3$  排放源增强,同时空气湿度增大等因素存在,使得  $\text{NH}_3$  更易转化为铵<sup>[21]</sup>. 这夏季出现较高浓度的  $\text{NH}_4^+$  可能是与夏季农田间施用化肥量的增加及生物活动较频繁等因素有关<sup>[22]</sup>,而在冬季出现最低值也说明  $\text{NH}_4^+$  浓度与农田化肥量的使用及生物活动有关.  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  同样都在夏季出现高值,主要是由于夏季光照时间长,辐射强烈,光化学反应引起的气粒转化明显,产生细粒径的二次粒子较多,易在大气中悬浮积累. 上述 3 种离子均在夏季出现最高

值,这与夏季较高的气温有利于颗粒物中二次粒子的挥发有关. 从季节的浓度变化上来看,  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  变化幅度与  $\text{SO}_4^{2-}$  相比较小,可能是由于铵盐、硝酸盐比硫酸盐较易分解,从而不易在环境中形成高值<sup>[23]</sup>.

$\text{K}^+$  季节性变化为夏季  $>$  秋季  $>$  春季  $>$  冬季, TSP 平均浓度分别为 0.97、0.42、0.29 和 0.09  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 其主要来源于生物质燃烧、土壤、燃煤与燃油及海洋源等,  $\text{K}^+$  的浓度受近距离生物质燃烧源的影响很大<sup>[24]</sup>,通常被当作生物质燃烧的示踪离子. 夏、秋季节正值北方地区农田收割季节,麦秸等生物质的燃烧排放是导致兴隆地区夏、秋季  $\text{K}^+$  出现高值的主要原因.

TSP 中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  季节性浓度变化均为秋季  $>$  冬季  $>$  春季  $>$  夏季. 作为土壤和沙尘颗粒物中的典型离子,具有相同的季节相变化趋势,说明  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  具有相同的源,兴隆夏季降水量较大,这有利于大气中颗粒物的湿清除,所以夏季  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的浓度明显低于其他季节.

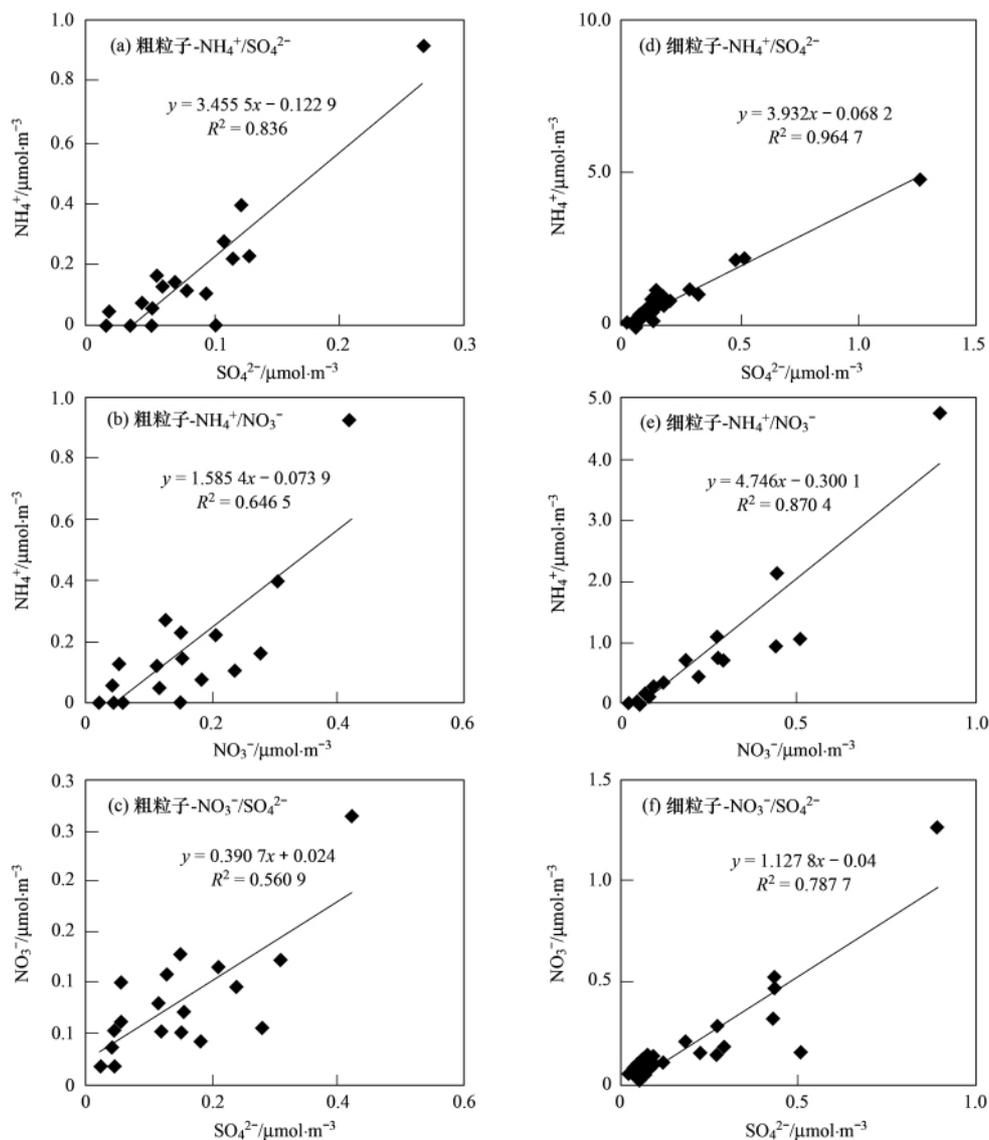
表 3  $PM_{1.1}$ 、 $PM_{2.1}$ 和 TSP 中水溶性无机离子季节平均浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ Table 3 Seasonal average concentration of water-soluble inorganic ions in  $PM_{1.1}$ ,  $PM_{2.1}$  and TSP/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 

离子	秋季			冬季			春季			夏季		
	$PM_{1.1}$	$PM_{2.1}$	TSP									
$\text{Na}^+$	1.04	1.42	2.85	0.92	1.17	2.65	1.02	1.33	2.48	0.92	1.17	2.37
$\text{NH}_4^+$	7.54	9.08	11.26	2.91	4.13	4.95	5.90	7.06	9.10	24.82	27.26	32.99
$\text{K}^+$	0.26	0.32	0.42	0.07	0.09	0.09	0.15	0.19	0.29	0.68	0.76	0.97
$\text{Mg}^{2+}$	1.34	1.77	4.01	1.34	1.67	3.81	1.05	1.34	2.59	0.72	0.93	2.06
$\text{Ca}^{2+}$	6.96	9.36	23.06	5.63	7.24	17.12	6.47	8.69	16.93	2.90	3.83	9.26
$\text{Cl}^-$	1.26	1.68	3.29	1.35	1.59	3.36	1.92	2.38	4.70	1.67	2.05	4.45
$\text{NO}_2^-$	0.00	0.01	0.01	0.26	0.31	0.69	1.07	1.49	3.79	2.04	2.81	8.70
$\text{NO}_3^-$	13.04	14.42	22.21	5.36	7.94	12.67	7.87	10.29	18.12	17.60	21.38	36.91
$\text{SO}_4^{2-}$	6.55	8.63	15.13	8.75	11.56	17.70	10.71	13.18	20.28	31.96	36.05	46.76
合计	37.99	46.70	82.24	26.60	35.68	63.04	36.16	45.96	78.28	83.31	96.22	144.48

2.3 粗细粒子中  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  的相关性分析

由图 1(a) 可以看出, 在粗粒子中,  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  有较强的相关性,  $R^2$  为 0.836, 线性回归方程的斜率

为 3.455 5。在细粒子中 [图 1(d)]  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  也具有很强的相关性, 相关性系数  $R^2$  为 0.964 7, 回归方程的斜率为 3.932。由相关系数比较可以说明,

图 1 粗细粒子中  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  相关性Fig. 1 Correlation of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  in coarse and fine particles

$\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  有较好的结合, 相关性很强. 在细粒子中二者的相关性强于粗粒子中的相关性, 说明  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  在细粒子中有更稳固的结合方式. 从斜率上也就是  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的摩尔比上看, 无论在粗粒子中还是在细粒子中,  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的摩尔比均大于 2, 表明  $\text{NH}_4^+$  未被  $\text{SO}_4^{2-}$  完全中和. 可能以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的形式存在. 由图 1(b) 和 1(e) 在粗粒子和细粒子中,  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的相关性系数  $R^2$  分别为 0.646 5 和 0.870 4. 斜率均大于 1. 说明  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  也具有较好的相关性, 与  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的相关性类似,  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  在细粒子中有更好的结合. 虽然  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  具有较好的相关性, 但与  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的相关性相比较, 可以明显看出  $\text{NH}_4^+$  更倾向于与  $\text{SO}_4^{2-}$  的结合. 上述 3 种主要离子在细粒子中有较好的相关性恰好与 2.1 节中所提到的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  均主要存在于细粒子中相吻合. 由图 1(c) 和 1(f) 可见,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  在细粒子中的相关性系数 0.787 7 明显高于粗粒子中的相关性系数 0.560 9. 表明  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  同样在细粒子中有较好的相关性.

## 2.4 粒径分布特征

分析结果表明, 兴隆大气背景站颗粒物中水溶

性无机离子的峰值浓度粒径分布特征可分为两类. 第一类为峰值出现在  $< 1.1 \mu\text{m}$  粒径段的细粒子模态, 如图 2(a)、2(b), 包括  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{K}^+$ . 第二类为峰值出现在  $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$  和  $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$  两个粒径段的双模态离子, 但峰值在  $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$  粒径段浓度明显高于  $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$  粒径段的浓度, 包括  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$ , 如图 2(c)、2(d). 细粒子模态的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{K}^+$ , 分别有 81%、60%、69% 和 77% 分布在细粒子中, 表明含氮、含硫及钾离子污染为兴隆地区细粒子的主要污染源. 由于  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  主要是由其气态前体物 ( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和  $\text{NH}_3$ ) 经大气化学反应而形成的二次离子, 属于二次污染物. 表明兴隆大气细颗粒物中存在有严重的二次污染.  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度峰值均出现在  $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$  粒径段, 与 2.3 节中在细粒子中  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  均有很强的相关性相符, 且与以往研究相符. 在  $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$  也有峰出现但浓度较低不明显. 54% 的  $\text{Mg}^{2+}$  和 56% 的  $\text{Ca}^{2+}$  分布在粗粒子中,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的峰型具有较好的一致性, 又均为土壤、沙尘颗粒物中的典型离子, 说明  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  具有同源性.  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  在  $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$  粒径段出现明显的峰

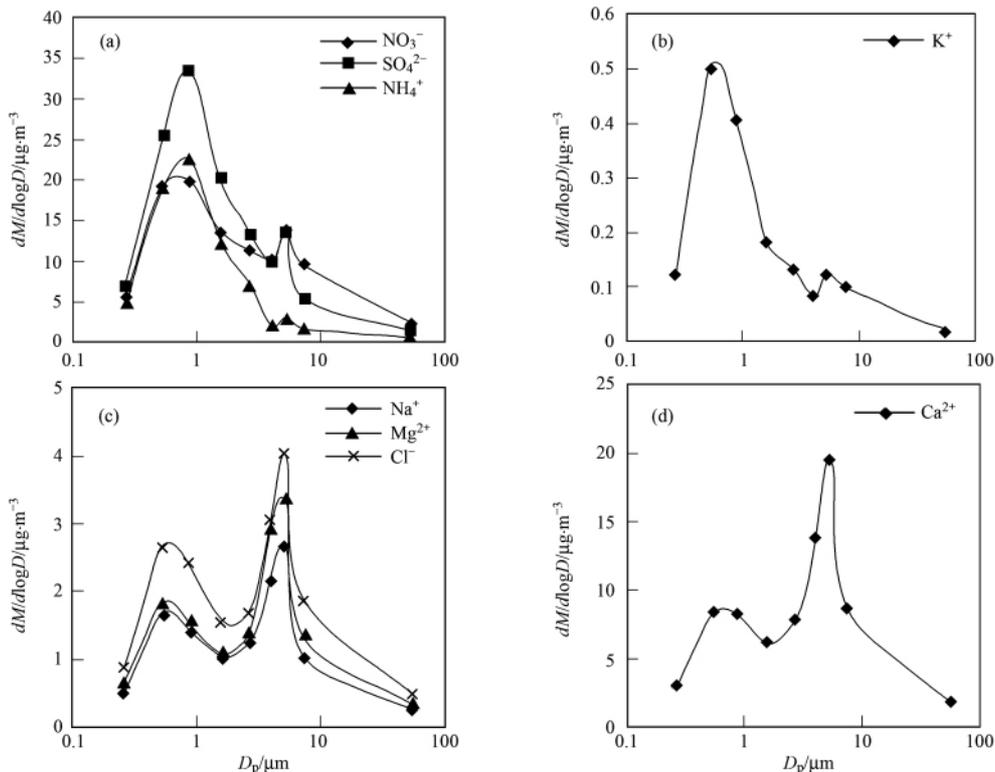


图 2 水溶性无机离子的粒径分布

Fig. 2 Mass size distributions of water-soluble inorganic ions

值,研究证明  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  均有 51% 分布在粗粒子中,细粒子中的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  主要来自燃煤源,粗粒子中的钠离子主要来自土壤风沙尘<sup>[25]</sup>. 氯离子和钠离子有很相似的粒径分布如图 2(c),可以看出  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  也存在较好的同源性.  $\text{K}^+$  在 0.43 ~ 0.65  $\mu\text{m}$  出现峰值,这与  $\text{K}^+$  来自生物质燃烧相符.

### 3 结论

(1) 兴隆大气 TSP 中总水溶性无机盐的平均浓度为  $(89.66 \pm 47.66) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,变化范围为 217.38 ~ 24.28  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . 其中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  为最主要的水溶性无机离子.

(2) 兴隆大气  $\text{PM}_{1.1}$ 、 $\text{PM}_{2.1}$  和 TSP 中水溶性无机离子总浓度季节性变化趋势一致,夏季浓度最高,其次为秋季、春季,冬季浓度最低.

(3)  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  在细粒子中都具有很强的相关性, $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  也具有相同的特点. $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的摩尔比  $> 2$ ,表明  $\text{NH}_4^+$  未被  $\text{SO}_4^{2-}$  完全中和,可能以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的形式存在.

(4)  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{K}^+$  为峰值出现在  $< 1.1 \mu\text{m}$  粒径段的细粒子模态, $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  为峰值出现在 0.43 ~ 0.65  $\mu\text{m}$  和 4.7 ~ 5.8  $\mu\text{m}$  两个粒径段的双模态离子.

#### 参考文献:

- [1] 赵亚南,王跃思,温天雪,等. 长白山  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性无机离子观测研究[J]. 环境化学,2011,30(4): 812-815.
- [2] Gu J X, Bai Z P, Li W F, et al. Chemical composition of  $\text{PM}_{2.5}$  during winter in Tianjin, China[J]. Particuology, 2011, 9(3): 215-221.
- [3] Charlson R J, Schwartz S E, Hales J M, et al. Climate forcing by anthropogenic aerosols[J]. Science, 1992, 255(5043): 423-430.
- [4] Wexler A S, Ge Z Z. Hydrophobic particles can activate at lower relative humidity than slightly hygroscopic ones: a Köhler theory incorporating surface fixed charge[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 1998, 103(D6): 6083-6088.
- [5] Dockery D W, Stone P H. Cardiovascular risks from fine particulate air pollution[J]. The New England Journal of Medicine, 2007, 356(5): 511-513.
- [6] Norris G, Young Pong S N, Koenig J Q, et al. An association between fine particles and asthma emergency department visits for children in Seattle[J]. Environmental Health Perspectives, 1999, 107(6): 489-493.
- [7] Ostro B, Broadwin R, Green S, et al. Fine particulate air pollution and mortality in nine California counties: results from CALFINE[J]. Environmental Health Perspectives, 2006, 114(1): 29-33.
- [8] Chan Y C, Simpson R W, McTainsh G H, et al.

- Characterisation of chemical species in  $\text{PM}_{2.5}$  and  $\text{PM}_{10}$  aerosols in Brisbane, Australia[J]. Atmospheric Environment, 1997, 31(22): 3773-3785.
- [9] 孙颖,潘月鹏,李杏茹,等. 京津冀典型城市大气颗粒物化学成分同步观测研究[J]. 环境科学,2011,32(9): 2732-2740.
- [10] 徐宏辉,王跃思,温天雪,等. 北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布[J]. 环境科学,2007,28(1): 14-19.
- [11] Yao X H, Chan C K, Fang M, et al. The water-soluble ionic composition of  $\text{PM}_{2.5}$  in Shanghai and Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(26): 4223-4234.
- [12] Yin J, Allen A G, Harrison R M, et al. Major component composition of urban  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  in Ireland[J]. Atmospheric Research, 2005, 78(3-4): 149-165.
- [13] 陶俊,张仁健,董林,等. 夏季广州城区细颗粒物  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{1.0}$  中水溶性无机离子特征[J]. 环境科学,2010,31(7): 1417-1424.
- [14] 赵亚南,王跃思,温天雪,等. 贡嘎山大气气溶胶中水溶性无机离子的观测与分析研究[J]. 环境科学,2009,30(1): 9-13.
- [15] 高晓梅,王韬,周杨,等. 泰山春、夏两季大气颗粒物及其水溶性无机离子的粒径分布特征[J]. 环境化学,2011,30(3): 686-692.
- [16] Kumar A, Mishra M K, Divkar J K, et al. Impact of particle size on distribution of major ions in acid-and water-soluble components of  $\text{PM}_{10}$  atmospheric aerosols in the coastal region of Mumbai[J]. Atmospheric Research, 2010, 98(2-4): 406-415.
- [17] Galindo N, Yubero E, Nicolás J F, et al. Water-soluble ions measured in fine particulate matter next to cement works[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(12): 2043-2049.
- [18] Li J J, Wang G H, Zhou B H, et al. Chemical composition and size distribution of wintertime aerosols in the atmosphere of Mt. Hua in central China[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(6): 1251-1258.
- [19] Duan F K, He K B, Ma Y L, et al. Characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing, China[J]. Chemosphere, 2005, 60(3): 355-364.
- [20] 徐宏辉,刘洁,王跃思,等. 杭州地区大气气溶胶中水溶性离子特征的城郊对比分析[J]. 环境化学,2009,28(4): 598-599.
- [21] 邓利群,李红,柴发合,等. 北京东北部城区大气细粒子与相关气体污染特征研究[J]. 中国环境科学,2011,31(7): 1064-1070.
- [22] 何玉辉,杨桂朋,张洪海. 冬季中国东海大气气溶胶中水溶性离子的组成与来源分析[J]. 环境科学,2011,32(8): 2197-2203.
- [23] 郭照冰,陈天蕾,陈天,等. 香河地区大气气溶胶中水溶性离子观测及分析[J]. 环境化学,2010,29(4): 764-765.
- [24] 徐宏辉,王跃思,杨勇杰,等. 泰山顶夏季大气气溶胶中水溶性离子的浓度及其粒径分布研究[J]. 环境科学,2008,29(2): 305-309.
- [25] 韩月梅,沈振兴,曹军骥,等. 西安市大气颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征[J]. 环境化学,2009,28(2): 261-266.