

# 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化

陈永桥, 张逸, 张晓山\*

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要:** 利用离子色谱分析北京市大气气溶胶中的水溶性无机离子, 结果表明, 北京城乡结合部 TSP 中水溶性离子的年均浓度为  $54.97 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 其中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  4 种组分占总离子浓度的 85%。TSP 中总离子浓度冬季最高、夏季最低。 $\text{K}^+$  浓度夏季最高,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  秋季浓度明显比其他季节高。 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度变化趋势相似, 相关系数为 0.97。大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布各不相同,  $\text{F}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  呈粗模态分布,  $\text{NH}_4^+$  是细模态分布, 其余离子呈双模态分布。 $\text{F}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  4 种离子粒径分布的季节变化不明显, 冬季  $\text{NO}_3^-$  在细颗粒中的比例最大, 春季  $\text{Na}^+$  在粗颗粒中的比例最大, 采暖气前后  $\text{SO}_4^{2-}$  的粒径分布有明显变化。

**关键词:** 气溶胶; 水溶性离子; 粒径分布; 北京

文章编号: 1000-0933(2005)12-3231-06 中图分类号: X513 文献标识码: A

## Size distribution and seasonal variation of ions in aerosol at semi-urban site in Beijing

CHEN Yong-Qiao, ZHANG Yi, ZHANG Xiao-Shan\* (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China). Acta Ecologica Sinica, 2005, 25(12): 3231~3236

**Abstract** Concern about air pollution has led to numerous studies on the chemical composition and sources of atmospheric aerosols. Atmospheric aerosols influence many atmospheric processes including cloud formation, visibility variation and solar radiation transfer, and play a major role in acidification of clouds, rain and fog. Also, they have been found to be associated with health problems, such as mortality and asthma. To understand their sources, behaviors and forming mechanisms, it is important to measure both size distribution and chemical composition of atmospheric aerosols. The aim of this study was to investigate the size distribution and seasonal variation of the water-soluble ion species in atmospheric aerosols.

The sampling site was chosen on the roof of a five-story building (about 15 m above the ground level) in Research Center for Eco-Environmental Sciences, located in northwestern semi-urban area of Beijing city. Size fractionated atmospheric aerosols were sampled two times per month from January to December, 2003. In each sampling, a four-stage cascade particulate separator (DFJ-1) was used at a flow rate of  $566 \text{ L m}^{-1}$  with nominal size cuts of  $< 1.1$ ,  $1.1\sim 2.0$ ,  $2.0\sim 3.3$ ,  $3.3\sim 7.0$  and  $> 7.0 \mu\text{m}$  aerodynamic diameter. Sampling duration was about 24 h starting from 10 a.m. Once sampling was finished, sampler filter was folded face to face and placed in a plastic bag. Sampled filters were ultrasonically extracted for 45 min using 50 ml of deionized water, the extracts were filtered and analyzed for major ions (i.e. anions:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ; and cations:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ ) using Dionex DX-120 ion chromatograph.

**基金项目:** 中国科学院知识创新资助项目(KZCX3-SW-424); 国家 973 资助项目(2003CB415003)

**收稿日期:** 2005-05-22; **修订日期:** 2005-10-19

**作者简介:** 陈永桥(1979~), 男, 浙江上虞人, 硕士生, 主要从事大气气溶胶化学研究 E-mail: yongqiaoch@yahoo.com.cn

\* 通讯作者 Author for correspondence E-mail: zhangxsh@mail.reees.ac.cn

**Foundation item:** Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences (No. KZCX3-SW-424); The National Basic Research Program of China (No. 2003CB415003)

**Received date:** 2005-05-22; **Accepted date:** 2005-10-19

**Biography:** CHEN Yong-Qiao, Master candidate, mainly engaged in atmospheric aerosol chemistry. E-mail: yongqiaoch@yahoo.com.cn

Data showed that average concentration of total water-soluble ions in TSP was  $54.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , with a maximal value in winter and a minimum in summer. Composition of the collected aerosols indicated that the highest ion was  $\text{SO}_4^{2-}$ , followed by  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$ . These four ions accounted for more than 85% of total ionic concentration. The maximum concentration of  $\text{K}^+$  was observed in summer, while the highest concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  occurred in autumn. The total nitrate was greater in autumn and winter than that in spring and summer, suggesting that part of ammonium nitrate might be vaporized at high temperature due to the equilibrium between gas phase and solid phase. The concentrations of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  had similar trend of variation with a correlation coefficient ( $r$ ) of 0.97. The distributions of water-soluble ions in atmospheric aerosols were different among different sizes. The mass size distributions of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  were bimodal while that of  $\text{F}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  were unimodal.  $\text{F}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  were mainly enriched in the coarse fractions, while  $\text{NH}_4^+$  was abundant in fine fractions. Seasonal variations of  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  in different size particulates remained constant. Size distribution of  $\text{NO}_3^-$  was different in different seasons, with the highest concentration in fine particles ( $< 1.1 \mu\text{m}$ ) in winter and coarse particles ( $> 7.0 \mu\text{m}$ ) in other seasons.  $\text{Na}^+$  was dominant in coarse particulates ( $> 7.0 \mu\text{m}$ ) in spring, suggesting that  $\text{Na}^+$  was largely soil derived. Because  $\text{K}^+$  was mainly enriched in particulates less than  $1.1 \mu\text{m}$ , it was believed that  $\text{K}^+$  was mainly originated from biomass burning. The size distribution of  $\text{SO}_4^{2-}$  was significantly different between heating and non-heating periods.  $\text{SO}_4^{2-}$  in coarse particle had been ascribed to contribution from re-suspension of soil and formation by heterogeneous oxidation of  $\text{SO}_2$  on particulates derived from soil.

**Key words:** aerosol; water-soluble ion; size distribution; Beijing

气溶胶是一种重要的大气污染物, 大气气溶胶粒子大小、状态、组成和运动方式的不同决定了气溶胶的污染特征以及对环境和人类健康的影响程度<sup>[1,2]</sup>。据2003年空气质量日报显示<sup>[3]</sup>, 北京市首要污染物为可吸入颗粒物的天数达295d。随着城市化进程的加快和能耗的增长, 北京市的大气污染状况已经由原先单一煤烟型污染转变为复合型污染。从大气气溶胶的研究现状看, 分粒径气溶胶的化学组分研究相对欠缺, 对气溶胶的污染状况和特征的认识有待进一步提高, 所以对分粒径大气气溶胶进行大量的观测和分析显得非常必要。

通过对气溶胶中水溶性无机离子的研究, 有助于全面了解当前北京大气环境的质量状况, 并且对于明确气溶胶的来源、形成机制和传输具有重要意义。本实验采集了北京市西北城乡结合部5种粒径的气溶胶样品, 分析水溶性离子的浓度和季节变化、水溶性离子的粒径分布及季节变化特征。

## 1 样品的采集和分析

样品采集点设在中国科学院生态环境研究中心实验楼顶, 距离地面15m。该采样点位于北京市海淀区, 属于城乡结合部, 周围是文教和居民区且交通繁忙。本研究采样周期为1a, 从2003年1月至12月。每隔10~15d采集1次样品, 每次采样持续24h, 共采集24组样品。所采的气溶胶粒子分为5个粒径范围, 即 $> 7.0 \mu\text{m}$ 、 $7.0\sim 3.3 \mu\text{m}$ 、 $3.3\sim 2.0 \mu\text{m}$ 、 $2.0\sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $< 1.1 \mu\text{m}$ 。本实验采样仪器为日本柴田化学器械工业株式会社生产的DFJ-1型五段多孔冲击分级器与HV-1000型大流量采样器, 采样流量为566 L/min。

分取一定面积的样品滤膜, 用去离子水超声提取, 每次15min共提取3次。提取液都转入50 mL容量瓶中并定容, 样品经 $0.22 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤后于4℃保存。使用DX-120离子色谱仪(美国Dionex公司)分析其中 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 共9种水溶性无机离子。水体中各离子的检出限介于0.02~0.25 mg/L之间, 相对标准偏差均小于3.6%。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 浓度与组成

在本次观测中, 大气总悬浮颗粒物(5级相加为TSP)中9种离子总年均浓度为 $54.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。图1显示TSP中各离子的年均百分比。其中 $\text{SO}_4^{2-}$ 是最主要的离子, 年均浓度为 $20.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NH}_4^+$ 浓度分别为 $11.12$ 、 $10.09$ 和 $5.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 其余5种离子浓度均小于 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。从图1看到,  $\text{SO}_4^{2-}$ 占总离子的比例为37%,  $\text{Ca}^{2+}$ 占20%。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NH}_4^+$ 4种离子共占总离子浓度的85%, 其它5种离子仅占总离子浓度的15%。

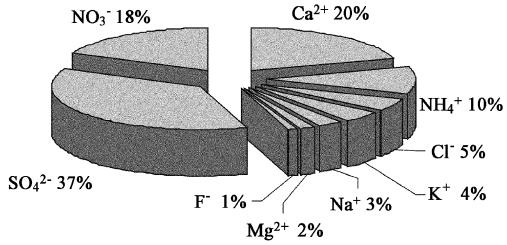


图1 TSP中各离子的年均比例

Fig. 1 Annual average percentage of ions in TSP

## 2.2 季节变化

北京市的集中供暖时间为 11 月 15 日至翌年的 3 月 15 日, 考虑到采暖期要消耗大量的煤等化石燃料, 所以本研究将整个采暖期视为冬季, 3 月 16 日至 5 月底视为春季, 6 月初至 8 月底视为夏季, 9 月初至 11 月 14 日视为秋季。表 1 列出了不同季节各种离子的平均浓度。总体上, TSP 中总水溶性离子浓度冬季比春季高, 秋季其次, 夏季最低。由表 1 可知, 冬季总水溶性离子的平均浓度为  $69.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 为夏季浓度的 1.6 倍, 反映出北京冬季气溶胶污染比夏季严重。

表 1 不同季节 TSP 中 9 种离子的平均浓度

Table 1 Seasonal average concentrations of nine ions in TSP ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

| 离子 Ion    | $\text{F}^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{Na}^+$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$ |
|-----------|--------------|---------------|-----------------|--------------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|
| 冬季 Winter | 0.68         | 3.52          | 13.89           | 27.81              | 1.99          | 8.76            | 2.28         | 0.84             | 9.37             |
| 春季 Spring | 0.48         | 2.49          | 8.33            | 20.75              | 1.74          | 5.49            | 2.31         | 0.93             | 12.00            |
| 夏季 Summer | 0.45         | 2.28          | 6.80            | 15.82              | 1.01          | 3.28            | 2.80         | 0.85             | 9.79             |
| 秋季 Autumn | 0.63         | 2.67          | 10.40           | 14.36              | 1.31          | 3.25            | 2.02         | 0.98             | 14.25            |

图 2 是逐次所采气溶胶样品中离子浓度的季节变化图。由于离子组分的来源不同, 各离子表现出不同的季节变化特征。由表 1 可知,  $\text{K}^+$  夏季平均浓度最高; 由图 2 看到, 6 月份观测的 TSP 中  $\text{K}^+$  浓度出现极大值( $9.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 是  $\text{K}^+$  年均浓度的 4.1 倍, 该现象与有关报道一致<sup>[4]</sup>。由于  $\text{K}^+$  是生物质燃烧的示踪物<sup>[5]</sup>, 6 月是北京及周边地区麦收季节, 所以存在以秸秆焚烧为主的生物质燃烧现象。另外, 采样点附近的垃圾焚烧可能对气溶胶中的钾也有很大贡献。 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的季节变化跟其他组分不同, 从表 1 看到这两种离子的季节平均浓度均是秋季最高, 春季其次, 这与已有的报道不同<sup>[6]</sup>。这可能是由于 2003 年北京没有沙尘暴, 所以这两种离子的春季平均浓度并不高; 夏季湿度大而且降雨量大, 冬季大部分土壤被冻结, 以上因素导致  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  浓度秋季最高。 $\text{Cl}^-$  浓度的季节变化为春夏季比秋冬季低, $\text{Na}^+$  浓度的变化趋势与其相似。

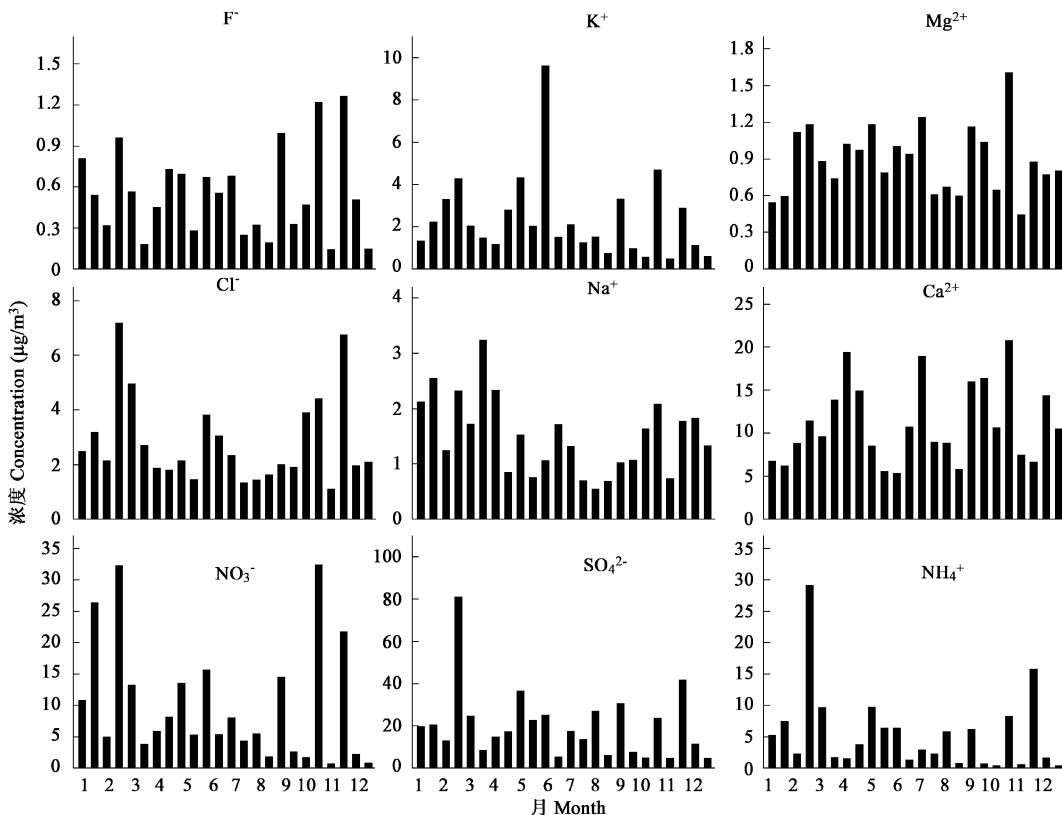


图 2 TSP 中水溶性离子浓度季节变化

Fig. 2 Seasonal changes of water-soluble ionic concentrations in TSP

秋冬季  $\text{NO}_3^-$  的平均浓度比春夏季高(见表 1), 从图 2 看到, 秋冬季  $\text{NO}_3^-$  浓度均出现较大的数值。秋冬季 TSP 中的  $\text{NO}_3^-$  的平均浓度为  $12.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 其中秋冬季测得的最大浓度为  $32.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; 而春夏季 TSP 中  $\text{NO}_3^-$  的浓度变化幅度不大, 平均浓

度为  $7.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。前人的研究已经表明,气溶胶中的  $\text{NO}_3^-$  很大部分是来自  $\text{NO}_x$  气体转化生成的  $\text{HNO}_3$  气体与大气中的  $\text{NH}_3$  反应而形成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 部分以  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  等形态存在, 而  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  不稳定, 在较高的温度下容易分解成硝酸气体和氨气。关于硝酸盐在颗粒物和气体中的动态分布已有很多报道<sup>[7, 8]</sup>, 大都认为主要与温度有关。由于春夏季温度相对高, 所以气溶胶中的硝酸铵容易分解而释放到大气中, 秋冬季在温度相对较低的气象条件下气溶胶中的硝酸铵不容易分解, 可见温度是影响气溶胶中  $\text{NO}_3^-$  浓度的一个很重要的原因。从本次观测结果可知, 气溶胶中的  $\text{NO}_3^-$  浓度冬季明显比夏季高(见表 1), 该现象与有关报道一致<sup>[9]</sup>。关于  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度变化情况由图 2 明显看到, 两者的变化趋势非常相似, 均在采暖期达到最大。对两者进行线性拟合, 相关系数  $r=0.97$ 。根据观测得到的结果,  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  的年均摩尔浓度比值为 1.44, 说明  $\text{NH}_4^+$  通常以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  等形式存在<sup>[10]</sup>。

### 2.3 粒径分布

大气颗粒物中水溶性离子的组成和粒径分布与颗粒物的来源和形成过程密切相关<sup>[11]</sup>。图 3 是 9 种离子的年均粒径分布图。从图中看到 9 种离子的粒径分布规律不尽相同, 其中  $\text{F}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  3 种离子呈粗粒态谱分布, 而  $\text{NH}_4^+$  为非常明显的细粒态谱分布, 其余离子呈双模态分布。

$\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  主要来源于地表土壤和扬尘, 所以粗颗粒中的比例最大。 $\text{NH}_4^+$  主要来源于  $\text{NH}_3$  同大气中的酸性气体反应, 生成的物质主要分布在细颗粒中。而从图 3 看到  $\text{K}^+$  的粒径分布与  $\text{SO}_4^{2-}$  相似, 均在细颗粒中的比例最大。 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  的粒径分布一致, 这与两种离子的来源(如海盐、生物燃烧和扬尘等)相似有关。由图 3 看到,  $\text{NO}_3^-$  在细颗粒中的比例最大; 而粗颗粒中的  $\text{NO}_3^-$  所占比例相对较大, 这与  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NO}_x$  气体在已有粗颗粒表面反应生成硝酸盐类物质有关。由此可见, 粗颗粒中的离子以自然源为主, 细颗粒中的离子更多地与人为源有关。

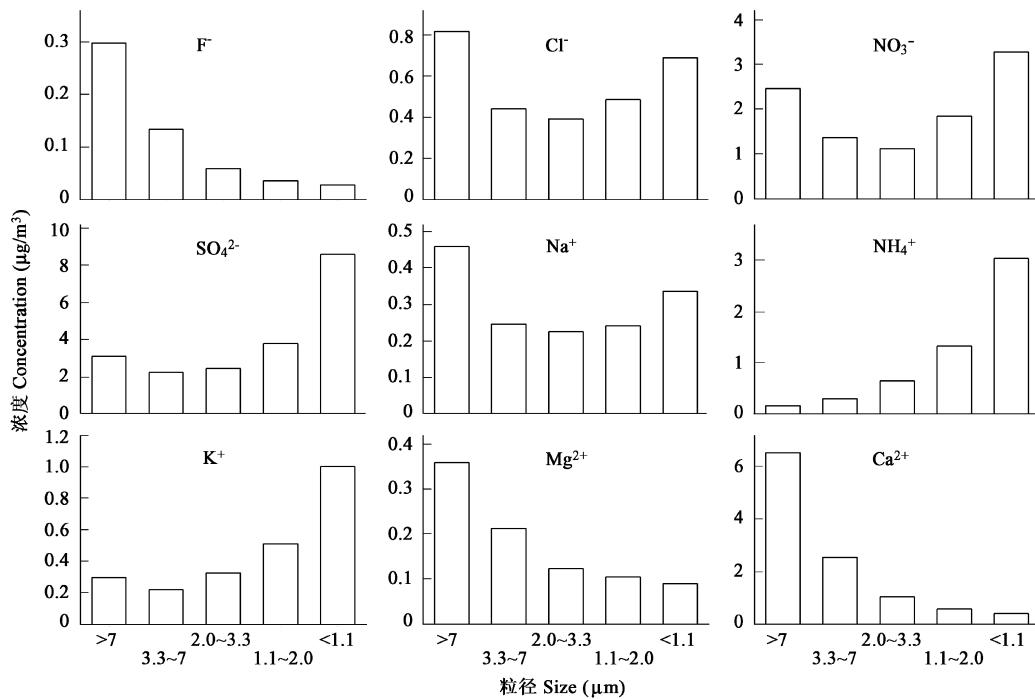


图 3 离子浓度的粒径分布

Fig. 3 Size distributions of ionic concentrations

### 2.4 粒径分布的季节变化

通过分析不同季节 9 种离子的粒径分布情况知道,  $\text{F}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  4 种离子的粒径分布并无明显的季节变化, 各粒径上的比例变化不大。 $\text{F}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  为粗粒态谱分布,  $\text{NH}_4^+$  为细粒态谱分布。

图 4 是离子粒径分布的季节变化图。由图 4a 可知, 夏季  $\text{SO}_4^{2-}$  在  $<1.1 \mu\text{m}$  颗粒中的比例最大, 而  $>7 \mu\text{m}$  颗粒中的比例最小, 这主要与夏季强的光化学反应有关<sup>[12, 13]</sup>, 同时与夏季相对高的湿度而导致  $\text{SO}_2$  在云雾液滴中的氧化反应得到增强也有关。图 4b 显示, 冬季  $\text{NO}_3^-$  在  $<1.1 \mu\text{m}$  颗粒中的比例最大, 其它季节均是  $>7 \mu\text{m}$  颗粒中的比例最大。因为  $\text{NO}_x$  气体在大气中反应生成的硝酸铵主要富集在细颗粒中, 而冬季气温低, 颗粒中的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  不易分解, 所以导致冬季  $\text{NO}_3^-$  在细颗粒中的比例最大。

随着温度的升高, 颗粒物中的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  逐渐变得容易分解; 而且由于细颗粒表面的蒸汽压比粗颗粒高,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  在细颗粒中的热分解作用更加显著, 这导致高温条件下细颗粒中的浓度比例明显降低。从观测结果可知, 夏季  $\text{NO}_3^-$  在  $< 1.1 \mu\text{m}$  颗粒中的比例最小, 为 15.5%。 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  分解产生的  $\text{HNO}_3$  气体可以再次被吸附到大气颗粒物表面, 由于大气颗粒物表面的酸性随着粒径变小而逐渐增强, 所以相对而言大气中的  $\text{HNO}_3$  气体更容易被吸附在粗颗粒表面并与粗颗粒中富含的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子反应, 这导致粗颗粒中的  $\text{NO}_3^-$  浓度比例上升。上述原因共同导致了不同粒径颗粒中的  $\text{NO}_3^-$  比例有明显的季节差异。从图 4c 看到, 春季  $\text{Na}^+$  在粗颗粒中的比例明显比细颗粒中的高, 说明该季  $\text{Na}^+$  主要来源于地表扬尘。由图 4d 可知,  $\text{K}^+$  在细颗粒中所占的比例最大, 其中夏季  $\text{K}^+$  在  $< 1.1 \mu\text{m}$  颗粒中的比例高于其它各季, 为 47.3%。而  $\text{K}^+$  在  $> 7 \mu\text{m}$  颗粒中的比例春季达到最大值, 为 15.0%。 $\text{K}^+$  的来源有生物质燃烧、海盐和土壤<sup>[14]</sup>, 来源于土壤尘的粒子通常为粗颗粒, 结合前述  $\text{K}^+$  的季节变化认为, 北京大气气溶胶中  $\text{K}^+$  的来源以生物质燃烧为主, 这与有关文献的报道一致<sup>[15]</sup>, 而土壤扬尘对  $\text{K}^+$  有一定的贡献。

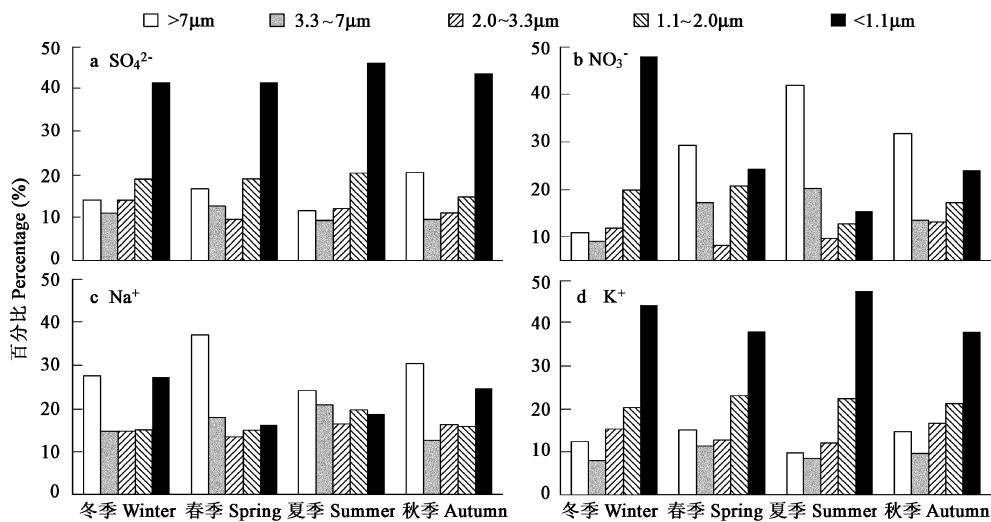


图 4 粒径分布的季节变化

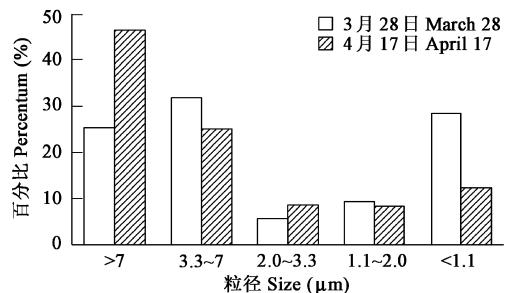
Fig. 4 Seasonal variations of size distributions

由观测结果可知, 全年  $\text{SO}_4^{2-}$  的粒径分布大部分呈细粒态谱分布, 但 3 月份采暖期结束后采集的两组样品明显不同。图 5 是采暖期结束后两组样品的  $\text{SO}_4^{2-}$  粒径分布图。由图看到, 3 月 28 日的样品中,  $\text{SO}_4^{2-}$  在  $3.3 \sim 7 \mu\text{m}$  颗粒中的比例最大, 而 4 月 17 日的样品中,  $> 7 \mu\text{m}$  颗粒中的  $\text{SO}_4^{2-}$  所占比例最大,  $< 1.1 \mu\text{m}$  颗粒中的比例比 3 月 28 日有明显下降。

$\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于  $\text{SO}_2$  气体的光化学反应和液相氧化, 生成的  $\text{SO}_4^{2-}$  主要富集在细颗粒中<sup>[16]</sup>。粗颗粒中的  $\text{SO}_4^{2-}$  主要通过已有颗粒表面的非均相反应或者  $\text{SO}_2$  的吸收和催化转化而成, 另外细颗粒间的碰并也形成小部分粗颗粒物。北京采暖期消耗大量的煤等化石燃料, 这些物质的燃烧排放大量的  $\text{SO}_2$ , 所以细颗粒中的  $\text{SO}_4^{2-}$  比例较高。供暖停止后,  $\text{SO}_2$  浓度骤减, 日均温度不高, 导致  $\text{SO}_4^{2-}$  产率降低。所以在这期间,  $\text{SO}_4^{2-}$  在细颗粒中的比例随之降低。春季风沙较大, 导致大气中粗颗粒变多,  $\text{SO}_2$  在粗颗粒表面被吸附并且发生催化转化的几率增大, 所以导致粗颗粒中的  $\text{SO}_4^{2-}$  比例变大。3 月 15 日集中供暖停止后, 仍有分散取暖, 所以 3 月 28 日细颗粒中  $\text{SO}_4^{2-}$  的比例仍保持在较高的水平。需指出的是, 随着温度的升高,  $\text{SO}_2$  由光化学反应转化成  $\text{SO}_4^{2-}$  的产率提高, 导致细颗粒中  $\text{SO}_4^{2-}$  的比例得到回升。

### 3 结论

2003 年, 北京市大气总悬浮颗粒物中 9 种水溶性离子的总平均浓度为  $54.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 其中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  是重要的组成部分, 占了总离子浓度的 85%。水溶性离子浓度有明显的季节变化, 总离子浓度冬季明显比夏季高。 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  两组分呈显著线性相关。大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布各不相同,  $\text{F}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  呈粗模态谱分布,  $\text{NH}_4^+$  是细模态谱分布,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  呈双模态分布。 $\text{K}^+$  主要来源于生物燃烧。 $\text{F}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  4 种离子的粒径分布没有明显的

图 5  $\text{SO}_4^{2-}$  的粒径分布Fig. 5 Size distributions of  $\text{SO}_4^{2-}$  in two samples

季节变化。冬季 $\text{NO}_3^-$ 在细颗粒中的比例最大,春季 $\text{Na}^+$ 在粗颗粒中的比例最大,采暖期前后 $\text{SO}_4^{2-}$ 的粒径分布有明显变化。

## References

- [1] Tang X Y, Li J L, Li X, et al. *Aerospheric Environmental Chemistry*. Beijing: Higher Education Press, 1990
- [2] Wayne R P. *Chemistry of Atmospheres*. New York: Oxford University Press Inc U. S A, 2000
- [3] <http://www.sepap.gov/>
- [4] Duan F K, Lu Y Q, Di Y A, et al. Influence of straw burning on the air quality in Beijing. *Environmental Monitoring in China*, 2001, **17**(3): 8~ 11.
- [5] Arimoto R, Duce R A, Ray B J, et al. Trace elements in the atmosphere over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, **D1**: 1119~ 1213
- [6] Wang W, Tang D G, Liu H J, et al. Research on current pollution status and pollution characteristics of  $\text{PM}_{2.5}$  in China. *Research of Environmental Sciences*, 2000, **13**(1): 1~ 5
- [7] Stelson A W and Seinfeld J H. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Aerospheric Environment*, 1982, **16**(5): 983~ 992
- [8] Schaap M, Muller K, Brink H M. Constructing the European aerosol nitrate concentration field from quality analyzed data. *Aerospheric Environment*, 2002, **36**: 1323~ 1335
- [9] Huang Z, Harrison R M, Allen A G, et al. Field intercomparison of filter pack and impactor sampling for aerosol nitrate, ammonium, and sulphate at coastal and inland sites. *Aerospheric Research*, 2004, **71**: 215~ 232
- [10] Krupa S V. Effects of atmospheric ammonia ( $\text{NH}_3$ ) on terrestrial vegetation: a review. *Environmental Pollution*, 2003, **124**: 179~ 221
- [11] Alastuey A, Querol X, Rodriguez S, et al. Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Aerospheric Environment*, 2004, **38**: 4979~ 4992
- [12] 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. *Aerospheric Environment*, 2002, **36**: 4223~ 4234
- [13] Robarge W P, Walker J T, McCulloch R B, et al. Atmospheric concentrations of ammonia and ammonium at an agricultural site in the southeast United States. *Aerospheric Environment*, 2002, **36**: 1661~ 1674
- [14] Wang H B, Shooter D. Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources. *Aerospheric Environment*, 2001, **35**: 6031~ 6040
- [15] Cheng Z L, Cheng, Lam K S, et al. Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996. *Aerospheric Environment*, 2000, **34**: 2771~ 2783
- [16] Calvert J G and Stockwell W R. The mechanism and rates of the gas-phase oxidations of sulfur dioxide and nitrogen oxides in the atmosphere. In: Calvert J G ed. *Acid precipitation:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  oxidation mechanisms atmospheric considerations*. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science Publishers, 1984

## 参考文献:

- [1] 唐孝炎, 李金龙, 栗欣, 等. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1990
- [4] 段风魁, 鲁毅强, 狄一安, 等. 稻秆焚烧对北京市空气质量的影响. 中国环境监测, 2001, **17**(3): 8~ 11.
- [6] 王玮, 汤大钢, 刘红杰, 等. 中国 $\text{PM}_{2.5}$ 污染状况和污染特征的研究. 环境科学研究, 2000, **13**(1): 1~ 5.