# 成都市冬季不同粒径大气颗粒物水溶性 无机离子的变化特征<sup>\*</sup>

## 杨周<sup>12</sup>李晓东<sup>1\*\*</sup>于静<sup>3</sup>石友香<sup>3</sup>杜锋<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550002;<sup>2</sup>中国科学院大学,北京 100049;<sup>3</sup>成都理工大学 环境与土木工程学院,成都 610059)

摘 要 利用 Anderson 冲击式分级采样器,在 2010 年冬季采集了成都市城东区不同粒径的大气颗粒物样品,分析了 9 种水溶性离子( $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$ 、 $F^-$ 、 $NH_4^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 、  $Na^+$ ) 的含量,并探讨其分布变化特征。 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$ 、 $Cl^-$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 等离子主要集中在粒径为 3.3 ~0.65 µm 的细颗粒物中,而  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 则集中在粒径为 11 ~4.7 µm 的粗颗粒物中。 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$ 、 $Ca^{2+}$ 是主要的无机离子;在不同天气条件下, $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 的质量浓度按雾天、阴天、雨天递减,且雾天较阴天高 2.5 倍左右,较雨天高 5 倍左右,而其他离子也高出 2 倍左右;在不同粒径颗粒物中[ $NO_3^-$ ]/[ $SO_4^{2-}$ ]比值均较小(<1),说明成都市目前仍然以固定(燃煤)污染源为主 移动污染源(汽车尾气)的影响正逐步增强。

关键词 Anderson 分级采样器;大气颗粒物;天气条件;水溶性无机离子

中图分类号 P402 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2013)3-0682-07

**Variation characteristics of water-soluble inorganic ions in size-segregated atmospheric particles in Chengdu in winter.** YANG Zhou<sup>12</sup>, LI Xiao-dong<sup>1\*\*</sup>, YU Jing<sup>3</sup>, SHI You-xiang<sup>3</sup>, DU Feng<sup>3</sup> (<sup>1</sup> State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; <sup>2</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; <sup>3</sup> College of Environment and Civil Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China). Chinese Journal of Ecology, 2013, **32**(3): 682–688.

**Abstract**: By means of the Andersen stage sampler , size-segregated atmospheric particles were collected in Chengdu City in winter , 2010. The size distribution spectra of major water-soluble inorganic ions ( $SO_4^{2^-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $CI^-$ ,  $F^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2^+}$ ,  $Mg^{2^+}$ ,  $K^+$ , and  $Na^+$ ) were determined. Mass contents of  $SO_4^{2^-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $CI^-$ ,  $K^+$  and  $Na^+$  mainly concentrated in the fine particles within the size range of 3.3 – 0.65  $\mu$ m, and those of  $Ca^{2^+}$  and  $Mg^{2^+}$  concentrated in the coarse particles ( $11.0 - 4.7 \ \mu$ m).  $SO_4^{2^-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  and  $Ca^{2^+}$  were the major inorganic ions in the collected atmospheric particles. Under different weather conditions , mass concentrations of  $SO_4^{2^-}$  and  $NO_3^-$  decreased in sequence of foggy day , cloudy day and rainy day , and their contents in the foggy day were about 2.5 and 5 times higher than that in cloudy day and rainy day , respectively. Accordingly , the other ions were also about 2 times higher. In the all size-segregated particles , the ratios of  $[NO_3^-]/[SO_4^{2^-}]$  were less than 1.0 , indicating that the air pollution in Chengdu City are still dominated by stationary source (coal combustion) while the mobile pollution source (main as vehicle exhaust) is becoming increasingly important.

**Key words**: Anderson stage sampler; atmospheric particles; weather condition; water-soluble inorganic ions.

近几年来,随着社会经济的快速发展,成都市大 气污染已日趋严重,而大气颗粒物已成为成都市大 气污染物的主要成分之一,其在影响人体健康、区域性能见度,以及城市灰霾的形成等方面都有极大贡献(董雪玲,2004),颗粒物粒径越小(如 PM<sub>10</sub>、 PM<sub>2.5</sub>)其影响越大。研究表明,PM<sub>10</sub>可直接进入人

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(41173022)资助。

<sup>\*\*</sup>通讯作者 E-mail: lixiaodong@ mail.gyig.ac.cn

收稿日期: 2012-07-25 接受日期: 2012-11-09

体 影响人的呼吸系统、导致心血管和呼吸道疾病的 增加(Chan et al.,1997; Houthuijs et al. 2001; 时宗 波等 2002); PM<sub>2.5</sub>粒径微小,可在肺泡中沉积,并可 进入血液循环,对人体危害更大,但目前对大气颗粒 物对人体健康影响的生物学因素并不清楚(Ho et al. 2003); 不同粒径大气颗粒物所含的可溶性无机 组分不同,其对区域能见度的影响不同,如主要光吸 收物质炭黑和光散射物质硫酸盐等多在细颗粒物 中。因此,研究不同粒径大气颗粒物的可溶性组分 的物化性质有助于阐明大气颗粒物的毒性以及对大 气能见度的影响等。

目前,对大气颗粒物污染状况的研究集中在研究大城市TSP、PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>上(He *et al.* 2001; 李东 升等 2005; 张裕芬等 2009),也有很多学者针对大 气颗粒物可溶组分的特征展开了研究(Ye *et al.*, 2003; Xiao & Liu 2004),但仅集中在 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>和 TSP 几个层面上,而对不同粒径大气颗粒物的水溶 性无机组分的化学特征及其来源和形成机制的研究 较少(Guo *et al.* 2010; Zhao *et al.* 2011)。因此,研 究成都市不同天气条件下不同粒径大气颗粒物的可 溶性无机组分的变化特征,有助于研究不同粒径大 气颗粒物的来源及其形成机制。成都市是中国西南 特大的中心城市,大气环境质量的中度及重度污染 均为可吸入颗粒物,因此本研究对评价成都市大气 颗粒物的环境效应具有重要意义。

1 研究地区与研究方法

## 1.1 研究区概况

成都市位于四川盆地西部,成都平原腹地。成都市境内的地形特殊,东部有龙泉山脉和盆中丘陵,中部为成都平原,西部为邛崃山脉。2010年成都市城区环境空气质量优良率为86.6%。空气质量未达到国家二级标准,二氧化硫、氮氧化物、可吸入颗粒物均超标。城区可吸入颗粒物年均浓度值为104  $\mu$ g·m<sup>-3</sup>,年均浓度范围为99~107  $\mu$ g·m<sup>-3</sup>;日均浓度值均有不同程度的超标,城区日均浓度值超标率为14.2%,最大日均浓度值超标1.98 倍(成都市环保局 2011)。可吸入颗粒物已成为成都市大气污染物中的主要污染物。

最近几年,随着成都市工业结构的调整和汽车 保有量的大幅增加,成都市空气污染特征正由煤烟 型污染向汽车尾气-煤烟混合型污染转变(成都市环 保局 2011)。本研究采样点位于成都市城东区域, 成都的老工业区,这里曾集中了一大批火电、电子、 纺织、印染、交通运输等企业,目前正向教育、商业、 住宅等多功能区域发展转型,区域大气颗粒物污染 严重,对市区大气环境质量影响较大,是成都市大气 环境重点监控区之一。

1.2 样品采集与实验分析

1.2.1 样品采集 采样点位于成都市城东成都理 工大学一教学楼楼顶 距地面高度为 15 m。采用日 本 SIBATA 公司生产的 AN-200 型 Anderson 冲击式 采样器采集样品 流量为 28.3 L • min<sup>-1</sup> ,大气颗粒 物粒径分段(空气动力学直径)范围分别为 > 11、 11 ~7.0、7.0~4.7、4.7~3.3、3.3~2.1、2.1~1.1、 1.1~0.65、0.65~0.43、<0.43 μm。滤膜采用石英 纤维滤膜 ,直径 80 mm 滤膜在采样前需在马弗炉中 (450 ℃) 煅烧 6 h ,煅烧后置于干燥器中 ,冷却后称 其初始重量;采完样后称重 ,前后重量相减即为采样 重量 称重后滤膜用锡箔纸包好放在干燥器中保存。 本次研究采样日期从 2010 年 9 月 15 日—2011 年 1 月 14 日 ,共采样 8 次 ,采样时间、温度、天气描述、空 气污染指数(API) 以及首要污染物见表 1。

1.2.2 实验分析 样品前处理过程:首先取 1/2 石 英滤膜 將其剪碎置于 50 mL 的烧杯中,加入 15 mL 的 Milli-Q 超纯水,然后利用必能信超声波(美国, Branson 2510 型)清洗机清洗 3 次,每次 10 min,清 洗完后将清洗液倒入 50 mL 的离心管中。再将离心 管用 H-1650 台式高速离心机离心(转速: 7000 r・ min<sup>-1</sup>) 10 min,提取上清液,并保存在冰箱(4 ℃) 中。

前处理结束后 采用电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-OES 美国 Varian 公司, Vista MPX 型)测试上清 液中的 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 4 种阳离子的含量; 采用荷兰SKALAR San<sup>++</sup>连续流动营养盐分析仪测

表1 样品采集信息 Table 1 Information of sampling

		1 0		
采样时间	温度(℃)	天气描述	API	首要污染物
2010-09-15-09-18	32 ~16	阴天 静风	86	可吸入颗粒物
2010-10-04-10-06	23 ~16	阵雨 静风	75	可吸入颗粒物
2010-10-20	$24 \sim 16$	轻雾 静风	110	可吸入颗粒物
2010-11-0611-08	$20 \sim 9$	阴天 静风	96	可吸入颗粒物
2010-11-28-11-30	18~6	阵雨 静风	77	可吸入颗粒物
2010-12-21-12-23	$14 \sim 2$	轻雾 静风	107	可吸入颗粒物
2010-12-28-12-31	$10 \sim 1$	轻雾 静风	140	可吸入颗粒物
2011-01-1201-14	8 ~ -1	阴天 静风	93	可吸入颗粒物

定  $NH_4^+$ ; 采用(美国 Dionex 公司 ICS-90 型) 离子色 谱仪测试上清液中的  $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $F^-4$  种阴 离子的含量。所有测试均在中国科学院地球化学研 究所环境地球化学国家重点实验室完成。

2 结果与分析

### 2.1 水溶性离子的基本特征

2.1.1 水溶性离子浓度 在不同粒径分级中,成都市大气颗粒物中主要水溶性无机离子的质量浓度按 $SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Cl^- > Ca^{2+} > K^+ > Na^+ > F^- > Mg^{2+}$ 递减  $SO_4^{2-}$ 的质量浓度最高,质量浓度变化范围0.05~3.38  $\mu$ g·m<sup>-3</sup>,而 Mg^{2+}的质量浓度最低,其质量浓度变化范围0~0.52  $\mu$ g·m<sup>-3</sup>。实验数据显示,在成都市大气颗粒物中, $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-} 2$ 种离子的质量浓度分别占总离子质量浓度的20.4%和42.4%,说明成都市大气颗粒物中主要的可溶性组分为硫酸盐和硝酸盐。

从表 2 可知 9 种离子从 2010 年 9 月—2011 年 1 月的 8 次采样的质量变化,其中  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^{-}$ 、  $Cl^-$ 、 $F^-4$  种阴离子的变化趋势基本相似,最大值均 出现在样品 2010 – 12 – 21(雾天),说明冬季燃煤等 因素对大气颗粒物中的  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^{-}$ 等离子贡献 大,而  $NH_4^+$ 的变化趋势和  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 的变化趋势 相似。 $Ca^{2+}$ 和  $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 和  $K^+$ 的变化趋势基本— 致,最大值也同样出现在样品 2010 – 12 – 21,说明 在雾天天气条件下,大气颗粒物中阴阳离子均有一 定程度的增加,其中  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 变化最大。

**2.1.2** 离子粒径分布 各离子的粒径分布如图 1 (主要列举了  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^{-}$ 、 $NH_4^{+}$ 、 $Ca^{2+}$ )。不同粒 径的大气颗粒物所含的各种离子含量不同,如  $SO_4^{2-}$ 是细颗粒物(<3.3  $\mu$ m)的主要成分,在粗颗 粒物(>3.3  $\mu$ m)中含量较低,仅为 10% 左右。而  $Ca^{2+}$ 在细颗粒物中含量较少,主要集中在>11  $\mu$ m 及 11~4.7 µm 的粒径范围内,占总钙量的 76.4%。 成都市大气中的  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 在不同粒径颗粒物呈 单峰分布,即主要集中在 0.65~3.3 µm 粒径范围 内,峰值出现在 1.1~2.1 µm,与前期研究结果一致 (石琼林等,2008), $NH_4^+$ 的分布特征与  $SO_4^{2-}$ 、  $NO_3^-$ 的分布特征基本一致;颗粒物中的碱性离子  $Ca^{2+}(Mg^{2+})$ 呈双峰分布特征,峰值分别出现在 >11 µm、7.0~4.7 µm 粒径范围内,且二者的分布特征 基本一致。而 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>呈单峰出现,峰值出现在 3.3 ~2.1 µm,二者的分布特征与  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 的分布 特征一致,这说明 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>可能与  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 等离 子的来源类似。

## 2.2 不同天气条件下的变化特征

研究采样期间有雾天、阴天及雨天3 类天气现 象(表1)。结合图1可知 雾天比非雾天污染严重, 在采样期间凡有雾天出现的情况下空气质量均为轻 微污染状态(101 < API < 150),而其他天气状况下 均为良(50 < API < 100),其中雨天的 API 指数最 低。在3类天气现象中,不同粒径大气颗粒物中水 溶性无机离子  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 的质量浓度按雾天 > 阴 天>雨天递减,且雾天较非雾天气增加了2~5倍, 尤其在粒径为 3.3~2.1、2.1~1.1、1.1~0.65 µm 的颗粒物中变化最明显 这可能与雾天雾滴对大气 颗粒物的吸收机制及 SO42-、NO3-主要集中在细颗 粒物有关。而其他离子(除  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 外) 均增加 了2倍左右,其中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的质量浓度逐渐降低, Mg<sup>2+</sup>在后3次样品中均未能检测出,这可能是因为 冬季土壤扬尘减少及雨水的冲刷效应,使 Ca<sup>2+</sup>、 Mg<sup>2+</sup>减少 因此在雾天相对阴天差别较小,而相对 雨天差别较大。

在雨天气条件下,雨水的冲刷作用能够减少大气 中颗粒物的含量,其中对 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ 的冲刷 效率较高,而对 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 等离子的冲刷效率较低,

表2 水	、溶性尢机离子的总质量浓度(μg・	m <sup>-3</sup> )
------	-------------------	-------------------

Table 2	Total	mass	concent	ration	of	wat	ter-so	lub	le	inorgani	c i	ons

样品编号	$SO_4^{2}$	NO <sub>3</sub> -	Cl -	F -	$\mathrm{NH_4}$ +	Ca <sup>2 +</sup>	Mg <sup>2 +</sup>	K *	Na <sup>+</sup>
2010-09-15	28.83	3.76	11.81	0.39	8.21	4.79	0.34	3.61	2.99
2010-10-04	17.27	7.46	4.51	0.24	6.89	3.69	0.06	5.12	2.16
2010-10-20	41.58	13.02	5.29	0.45	17.47	8.05	0.37	5.19	1.90
2010-11-06	44. 17	26.55	6.00	0.72	12.82	8.54	0.41	4.31	2.12
2010-11-28	30. 54	17.34	8.39	0.90	10.97	8.87	0.48	3.64	2.26
2010-12-21	80. 81	47.06	12.56	1.16	27.33	10. 27	0.81	6.99	3.34
2010-12-28	53. 59	28.15	9.65	0.66	16.57	8.44	0.43	4.89	2.42
2011-01-12	41.29	19.33	4.17	0.51	13.05	4.82	0.10	3.01	1.34



图1 离子含量随粒径分布的变化

Fig. 1 Ions concentration as a function of particle size distribution change

总体来说,降雨对大气颗粒物冲刷效应为碱性离子 大于酸性离子(汪安璞和杨淑兰,1991),而在2010-11-28(雨天)Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的浓度依然偏高,这可能与 采样前的天气状况及污染程度有关,而表现比较明 显的是SO4<sup>2-</sup>,都较雾天及阴天有所降低。

2.3 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]比值

 $NO_3^{-}$ 、 $SO_4^{2^-}$ 主要是由其气态前体物( $NO_x$ 、 $SO_2$ ) 经 大气化学反应而形成的二次离子,属于二次污染物。 常用[ $NO_3^{-}$ ]/[ $SO_4^{2^-}$ ]的质量比值来指示大气中硫和 氮主要来自于固定污染源或移动污染源,若[ $NO_3^{-}$ ]/ [ $SO_4^{2^-}$ ]比值较低(<1),说明固定污染源(含硫煤燃 烧)占主要贡献;若[ $NO_3^{-}$ ]/[ $SO_4^{2^-}$ ]比值较高(>1), 说明移动污染源(如机动车尾气)占主要贡献(Arimoto et al. 1996; Yao et al. 2002)。

因 Anderson 冲击式采样器规格限制 故以粒径 为 3.3、11 μm 为界点 将大气颗粒物分为粗颗粒物 (11~3.3 μm)和细颗粒物(<3.3 μm),而将所有 粒径的大气颗粒物质量相加作为 TSP。在粗、细颗 粒物中, $[NO_3^{-}]/[SO_4^{2-}]$ 的质量比值范围分别为 0.26~0.94(平均为0.61)和0.05~0.66(平均为 0.38); 而在 TSP 中, [NO3<sup>-</sup>]/[SO4<sup>2-</sup>]的质量比值 范围分别为 0.11~0.60(平均为 0.45);比贵阳 (0.13)、青岛(0.35)和台湾(0.20)等城市高,比北 京(0.58) 低(Fang et al., 2002; Hu et al., 2002; Wang et al. 2005)。由上述 [NO3<sup>-</sup>]/[SO4<sup>2-</sup>]的质 量比值可知,成都市大气颗粒物中 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 的 来源主要以固定污染源(燃煤)为主,以移动污染源 为辅。我国汽油和柴油的含硫率分别为 0.12% 和 0.20% (Kato ,1996) ,二者燃烧排放出 SO2和 NOx的 比率分别为 12: 1 和 8: 1(Wang et al. 2006)。另 外 在雾天天气状况下, [NO3<sup>-</sup>]/[SO4<sup>2-</sup>]的质量比 值都较其他天气高,这可能是因为在雾天大气颗粒 物的浓度比较高,且汽车尾气排放的 NO、NO,在湿 度和稳定度较大的情况下,NOx更加容易转化为  $NO_3^-$  使得大气中  $NO_3^-$ 的浓度增大。而雨天、阴天 天气条件下, $[NO_3^{-}]/[SO_4^{2-}]$ 的质量比值在雨天 大干阴天 这可能是降雨过程对大气颗粒物的冲刷 作用导致的,因降雨对 SO42-的冲刷作用较强而对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的冲刷较弱(汪安璞和杨淑兰,1991)。

#### 2.4 不同粒径颗粒物中阴阳离子的相关分析

阴阳离子在不同粒径颗粒物中的相关性差别较 大,通过研究阴阳离子的相关性,可以初步推断不同 粒径大气颗粒物中阴阳离子的存在形式及其来源。

由图 2 可知  $NO_3^{-}$ 与  $SO_4^{2-}$ 在几乎所有粒径分级 都具有良好的相关性 结合二者的离子含量随粒径分 布的变化趋势 可以推测  $NO_3^{-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 有相似的形成过 程( Guo et al. 2010) 。因在大气颗粒物中 空气动力学 直径  $\leq 2.5 \ \mu\text{m}$  的细微颗粒物(  $PM_{2.5}$ ) 占可吸入颗粒物 的比重约为 70%  $PM_{2.5}$ 也是目前大众关注的热点。因 此 根据本研究分级采样器的实际情况,选择与 2.5  $\mu\text{m}$  相近的 3.3  $\mu\text{m}$  粒径作为划分粗颗粒和细颗粒 的依据,分析颗粒物中阴阳离子的相关性。在细颗 粒 物 中,  $NH_4^{+}$ 与  $NO_3^{-}$ 、  $SO_4^{2-}$ 的 相 关 性很好,而在粗颗粒物中相关性较差,  $LINH_4^{+}$ 的浓



图 2 主要水溶性无机离子的相关性 Fig. 2 Correlation of major water-soluble inorganic ions

度变化趋势与  $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  相似,都主要集中在细 颗粒物中,因此可以推测  $NH_4^+$ 在 < 3.3  $\mu$ m 颗粒物 中主要以  $NH_4 NO_3$ 、(  $NH_4$ )  $_2SO_4$ 或  $NH_4 HSO_4$ 的形式 存在。

亲石元素 Ca(Mg) 主要在大粒径段分布,其主 要来自风砂和土壤等自然来源(谢华林等,2002)。 结合 Ca<sup>2+</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的相关性和浓度分布趋 势,可以推测 Ca<sup>2+</sup>主要以 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub> 的形式 存在于粗颗粒物中,Mg<sup>2+</sup>与 Ca<sup>2+</sup>相似。F<sup>-</sup>也主要 在大粒径段分布(与 Ca<sup>2+</sup>分布趋势相似),且 Ca<sup>2+</sup> 与 F<sup>-</sup>在11~7.0 μm 粒径段的相关系数为0.82,这 说明由煤炭燃烧释放的 F<sup>-</sup>可能被大气粉尘中的 Ca<sup>2+</sup>吸附形成了 CaF<sub>2</sub>。

分析研究大气颗粒物样品发现 ,Na<sup>+</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 的 相关性非常好;在所有粒径范围内 ,二者的相关系数 最低为 0. 64 ,最高为 0. 93 ,多超过 0. 75 ,由此可以推 断 ,Na<sup>+</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 可能来源于盐类起源的 NaCl。K<sup>+</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 在 11 ~ 4. 7 μm 及 3. 3 ~ 1. 1 μm 粒径段的相关 系数均超过 0. 70 ,而在 11 ~ 7. 0 μm 高达 0. 98 ,可以 推断在这 2 个粒径范围内 K<sup>+</sup> 可能主要以 KCl 的形 式存在; 而 K<sup>+</sup> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在 2. 1 ~ 0. 65 μm 的 相关系数均 > 0. 81 ,可以推断这个粒径范围内 K<sup>+</sup> 可能以 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>的形式存在。

3 结 论

成都市大气颗粒物中硫酸盐、硝酸盐是主要的 水溶性无机组分。在不同粒径颗粒物中,碱性离子  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 呈双峰分布特征,而  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^{-}$ 、 $Cl^-$ 、  $F^-$ 、 $NH_4^+$ 等离子呈单峰分布。

在不同天气条件下  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 的质量浓度按雾 天 > 阴天 > 雨天递减 ,且二者雾天较阴天高 2.5 倍左 右 较雨天高 5 倍左右 而其他离子也高出 2 倍左右。

成都市大气颗粒物中的 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]的质 量比值均较小,说明成都市仍然以固定污染源(燃 煤)为主 机动车尾气等移动污染源为辅,且成都市 的二次污染较为严重。

在不同粒径颗粒物中所含的物质组成不同。根 据阴阳离子的相关关系及在各粒径段浓度变化趋势 可知,在粗颗粒物(>3.3  $\mu$ m)中,主要的物质组分 可能为 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>及 CaF<sub>2</sub>等,而在细颗粒物 (<3.3  $\mu$ m)中,主要的物质组分可能为 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、  $(NH_4)_2SO_4$  或  $NH_4HSO_4$  等。

#### 参考文献

- 成都市环保局. 2011. 2010 年成都市环境质量公报. 成都: 成都市环境保护局.
- 董雪玲. 2004. 大气可吸入颗粒物对环境和人体健康的危 害. 资源・产业,6(5): 50-53.
- 李东升,程温莹,汪模辉.2005.成都市大气细颗粒物的特 性研究.广东微量元素科学,(12):47-51.
- 石琼林,程温莹,罗 丽.2008. 成都市东郊(工业区)分级 颗粒物及酸雨中水溶性酸性离子分析.地质灾害与环 境保护,19(1):79-82.
- 时宗波,邵龙义,李 红,等.2002.北京市西北城区取暖 期环境大气中 PM<sub>10</sub>的物理化学特征.环境科学,23 (1):30-34.
- 汪安璞,杨淑兰.1991.西南地区降雨对大气中元素的清洗 作用.环境化学,10(6):52-55.
- 谢华林,张 萍,贺 惠,等.2002.大气颗粒物中重金属 元素在不同粒径上的形态分布.环境工程,**20**(6):55 -57.
- 张裕芬,朱 坦,冯银厂,等. 2009. 大气污染控制有效性 的评估模型及应用. 中国环境科学, 29(3): 225 – 230.
- Arimoto R , Duce RA , Savoie DL , et al. 1996. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM – West A. Journal of Geophysical Research , 101: 2011 – 2023.
- Chan YC , Simipson RW , McTainsh GH , et al. 1997. Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Brisbane , Australia. Atmospheric Environment ,**31**: 3373 – 3785.
- Fang G , Chang C , Wu Y , et al. 2002. Ambient suspended particulate matters and related chemical species study in central Taiwan , Taichung during 1998 – 2001. Atmospheric Environment , 36: 1921 – 1928.
- Guo S , Hu M , Wang ZB , et al. 2010. Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: Implication of regional secondary formation. Atmospheric Chemistry and Physics , 10: 947 – 959.
- He K , Yang F , Ma Y , et al. 2001. The characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Beijing , China. Atmospheric Environment , 35: 4959 – 4970.
- Ho KF , Lee SC , Chan CK , et al. 2003. Characterization of chemical species in  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  aerosols in Hong Kong. Atmospheric Environment , **31**: 31 33.
- Houthuijs D , Breugelmans O , Hoek G , et al. 2001. PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations in Central and Eastern Europe: Results from the CESAR study. Atmospheric Environment , 5: 2757 – 2771.
- Hu M , He L , Zhang YH , et al. 2002. Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao , China. Atmospheric Environment , 36: 5853 – 5859.

- Kato N. 1996. Analysis of structure of energy consumption and dynamics of emission of atmospheric species related to the global environmental change ( $SO_x$ ,  $NO_x$  and  $CO_2$ ) in Asia. *Atmospheric Environment*, **30**: 757 785.
- Wang Y , Zhuang G , Tang AH , et al. 2005. The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing. Atmospheric Environment , 39: 3771 – 3784.
- Wang Y , Zhuang G , Zhang XY , et al. 2006. The ion chemistry , seasonal cycle , and sources of  $PM_{2.5}$  and TSP aerosol in Shanghai. Atmospheric Environment , **40**: 2935 2952.
- Xiao HY , Liu CQ. 2004. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang , SW China. Atmospheric Environment , 38: 6297 – 6306.
- Yao X , Chan CK , Fang M , et al. 2002. The water-soluble ion-

ic composition of  $PM_{2.5}$  in Shanghai and Beijing , China. Atmospheric Environment , **36**: 4223 – 4234.

- Ye B , Ji X , Yang HZ , et al. 2003. Concentration and chemical composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai for a 1-yr period. Atmospheric Environment , 37: 499 – 510.
- Zhao JP , Zhang FW , Xu Y , et al. 2011. Characterization of water-soluble inorganic ions in size-segregated aerosols in coastal city , Xiamen. Atmospheric Research , 99: 546 – 562.

作者简介 杨 周,男,1987年生,硕士研究生,主要从事环 境地球化学研究。E-mail: yangzhanyuan1987@163.com 责任编辑 魏中青