

# 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\*

高晓梅<sup>1,2</sup> 王 韬<sup>1,2,3\*\*</sup> 周 杨<sup>1</sup> 薛丽坤<sup>1,2</sup>  
张庆竹<sup>1</sup> 王新锋<sup>1,2</sup> 聂 玮<sup>1,2</sup> 王文兴<sup>1,3</sup> 王德众<sup>4</sup>

(1 山东大学环境研究院, 济南, 250100; 2 香港理工大学土木与结构工程系, 香港;  
3 中国环境科学研究院, 北京, 100012; 4 山东省泰安气象局, 泰安, 271000)

**摘 要** 为研究华北地区大气颗粒物的粒径分布特征以及二次气溶胶的形成, 2007 年春夏两季在泰山山顶 (1534 m a s l, 华北平原最高峰) 利用多级撞击式颗粒物采样器 (MOUDI) 进行了为期各 1 个月的大气颗粒物的采集, 并对颗粒物中的无机水溶性离子进行分析. 结果显示春夏两季粗粒子 ( $PM_{1.8-10}$ ) 分别占  $PM_{10}$  的 60% 和 25%, 表明粗、细粒子 ( $PM_{1.8}$ ) 分别是春季和夏季  $PM_{10}$  的主要组成部分.  $SO_4^{2-}$  和  $NH_4^+$  的粒径分布相似, 春季呈双模态分布, 峰值分别出现在 0.32—0.56  $\mu\text{m}$  和 3.2—5.6  $\mu\text{m}$  的粒径段; 夏季呈单模态分布, 峰值出现在 0.56—1  $\mu\text{m}$  的粒径段.  $NO_3^-$  春夏两季均呈双模态分布, 在细、粗粒子中的质量浓度之比在春季受温度和相对湿度的共同影响, 而在夏季主要受相对湿度的影响. 夏季液相反应是液滴模态硫酸盐形成的主要途径, 夏季非常快的  $SO_2$  液相转化速率使得细粒子中  $SO_4^{2-}$  的浓度高于春季. 春季较强的沙尘土壤源有利于  $SO_4^{2-}$  和  $NH_4^+$  在粗粒子中形成; 夏季高温、高湿、高  $O_3$  浓度有利于促进二次气溶胶的形成.

**关键词** 粒径分布, 粗粒子, 细粒子, 水溶性离子, 泰山.

大气颗粒物的粒径范围从 3 nm 到 100  $\mu\text{m}$ , 颗粒物在大气中的生成、传输、转化和去除, 与它们的粒径分布和化学组分密切相关. 水溶性无机离子是大气颗粒物的重要组成部分, 可以直接影响大气降水的酸度<sup>[1,2]</sup>, 并因其具有吸湿性影响云凝结核 (CCN), 通过对光的散射和吸收影响大气能见度和地球-大气系统的能量平衡<sup>[3]</sup>.

泰山 (36°16'N, 117°6'E, 1534 m. a s l) 地处山东地区中南部, 作为华北平原的最高峰, 是研究整个华北地区气溶胶和降水污染、污染物的长距离输送, 以及污染物在大气边界层和自由对流层间交换等过程的理想站点. 已有大量研究表明泰山光化学污染<sup>[4-6]</sup>, 气溶胶<sup>[7-8]</sup>与酸雨污染<sup>[3,9]</sup>十分严重. 但目前对其大气颗粒物的粒径分布特征及二次离子的形成机理仍缺乏深入研究. 作者于 2007 年 3—4 月和 6—7 月在泰山顶进行了大气颗粒物的样品采集, 对大气颗粒物及其水溶性离子的质量浓度和粒径分布特征进行了分析, 并探讨了二次离子形成的主要影响因素, 以期进一步了解华北地区二次污染成因.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的采集与处理

采样点设在泰山气象站, 位于泰山日观峰, 采样仪器入口处离地面 1.5 m, 周围 100 m 内无其它建筑物和障碍物. 大气颗粒物采样期间的温度、相对湿度、风速和风向等气象参数均由泰山气象站提供.

在此次观测中, 使用 Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI-100 MSP Corp.) 采集大气颗粒物样品, 流量为 30  $L \cdot m^{-1}$ . MOUDI 分为 8 级, 粒径切割范围分别为: > 18  $\mu\text{m}$  (入口), 10—18  $\mu\text{m}$ , 5.6—10  $\mu\text{m}$ , 3.2—5.6  $\mu\text{m}$ , 1.8—3.2  $\mu\text{m}$ , 1—1.8  $\mu\text{m}$ , 0.56—1  $\mu\text{m}$ , 0.32—0.56  $\mu\text{m}$ , 0.18—0.32  $\mu\text{m}$ . 春夏两季分别于 2007.03.27—2007.04.22 和 2007.06.15—2007.07.20 进行样品采集, 分别采集了 13 套

2010 年 4 月 14 日收稿.

\* 国家重点基础研究计划 (973) 项目 (2005CB422203); 香港理工大学 Niche Area Development (1-BB94) 资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: ctwang@polyu.edu.hk

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

和 11 套样品. 采样时间从当日 8:00 到次日 8:00 持续采样 24 h 降雨以及雾天不进行采样, 每季分别采集一套野外空白样品.

采样前将铝膜置于马弗炉中, 于 500 °C 烘烤 4 h 以除去膜上的有机物. 采样前后, 采样膜在恒温恒湿条件下 ( $T = (20 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH} = (50 \pm 2)\%$ ) 平衡 24 h 用 Sartorius ME5-F (0.001 mg) 微量天平称重, 根据采样前后铝膜的质量差和实际采样体积计算大气中颗粒物的质量浓度. 称重后将铝膜放入膜盒中,  $-5 ^\circ\text{C}$  保存.

## 1.2 样品分析

将采集了大气颗粒物样品的铝膜放入装有 10 mL 超纯水 (电阻率为  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ , 经 Millipore 纯水机过滤) 的聚四氟乙烯试管中. 经过 60 min 超声后, 样品溶液经孔径为  $0.2 \mu\text{m}$  的 PTFE 针式过滤器 (13JP020AN, ADVANTEC) 过滤到聚四氟乙烯小瓶中, 分析前  $4^\circ\text{C}$  保存. 实验中使用 Dionex ICS 90 分析检测样品中的无机水溶性离子组分, 包括  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ . 其中阴离子使用 Ionpac@ AS14A  $4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$  分离柱、AMMS 300  $4 \text{ mm}$  抑制器, 淋洗液为  $3.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 / 1.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ , 流速  $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 阳离子使用 Ionpac@ CS12A  $4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$  分离柱、CSRS Ultra II  $4 \text{ mm}$  抑制器, 淋洗液为  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  甲烷磺酸 (MSA), 流速  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

# 2 结果与讨论

## 2.1 气象因素

表 1 统计了春夏两季观测期间泰山站点主要气象参数和气体浓度的特征. 春季泰山站点主要受西北方向干冷空气气团和西南方向相对潮湿气团的交替影响, 平均风速较大 ( $7.58 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 平均温度为  $5.36^\circ\text{C}$ , 相对湿度为 62%, 且容易受到沙尘暴的影响. 夏季多雨雾天气, 主要受南方或海洋暖气团的影响<sup>[10]</sup>, 相对湿度较高 (80%); 夏季潮湿高温的天气, 有利于二次气溶胶的形成, 同时暖气团带来的降水对颗粒物污染起到一定的清除作用 (包括云中和云下清除过程).

表 1 泰山站点观测期间主要气象参数以及气体浓度的统计

Table 1 Meteorological parameters and concentrations of gases in spring and summer at Taishan observation station

	温度 / °C	相对湿度 / %	云量	风速 / ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\text{O}_3$ / ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$\text{SO}_2$ / ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )
春季	5.36	62	4.49	7.58	217.20	55.70
夏季	17.17	80	7.03	5.22	277.61	21.90

## 2.2 颗粒物 (PM) 及其水溶性离子的浓度水平

通常把空气动力学直径  $2.5 \mu\text{m}$  作为粗、细粒子的分界, 但由于 MOUDI 采样器没有  $2.5 \mu\text{m}$  的切割粒径, 本文把  $1.8 \mu\text{m}$  作为粗、细粒子的分界, 空气动力学直径小于  $1.8 \mu\text{m}$  的大气颗粒物视为细粒子 ( $\text{PM}_{1.8}$ ), 大于  $1.8 \mu\text{m}$  小于  $10 \mu\text{m}$  的大气颗粒物视为粗粒子 ( $\text{PM}_{1.8-10}$ ).

表 2 概括了春夏两季泰山站点 PM 及其水溶性离子的质量浓度, 春夏两季  $\text{PM}_{1.8}$ 、 $\text{PM}_{10}$  质量浓度的平均值分别是  $47.64$ 、 $118.45$  和  $38.63$ 、 $51.54 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{PM}_{1.8-10}$  在  $\text{PM}_{10}$  中所占比例分别为 60% 和 25%. 从图 1 的相关性可以看出, 春季  $\text{PM}_{1.8}$  和  $\text{PM}_{1.8-10}$  与  $\text{PM}_{10}$  均有较强的相关性 ( $r = 0.92$  和  $0.95$ ), 并且  $\text{PM}_{1.8}$  和  $\text{PM}_{1.8-10}$  的质量浓度相当; 而夏季  $\text{PM}_{1.8}$  与  $\text{PM}_{10}$  相关性 ( $r = 0.97$ ) 强于  $\text{PM}_{1.8-10}$  与  $\text{PM}_{10}$  相关性 ( $r = 0.72$ ),  $\text{PM}_{1.8}$  的质量浓度明显高于  $\text{PM}_{1.8-10}$ . 这些结果表明春季粗粒子是  $\text{PM}_{10}$  的主要组成部分,  $\text{PM}_{10}$  的变化是由粗粒子和细粒子共同决定的; 而夏季细粒子是  $\text{PM}_{10}$  的主要组成部分, 对  $\text{PM}_{10}$  的变化起主导作用.

春夏两季水溶性离子浓度总和分别占  $\text{PM}_{1.8}$ 、 $\text{PM}_{1.8-10}$  的 44%、17% 和 56%、39%, 水溶性离子浓度总和在细粒子中的含量远高于在粗粒子中的含量, 说明不溶于水的矿物质更多地存在于粗粒子中<sup>[11]</sup>. 从季节变化上看, 春季水溶性离子的含量远低于夏季, 主要由于春季沙尘土壤尘较多, 不溶于水的矿物质含量相对较高, 土壤源的代表性离子  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  ( $3.48$ 、 $0.37 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 的质量浓度春季明显高于夏季 ( $1.01$ 、 $0.19 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ). 在细粒子中,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  三种离子浓度总和在春夏两季分别占水溶性

离子浓度总和的 89% 和 96%, 占  $PM_{1.8}$  的 39% 和 54%, 是细粒子中主要的水溶性离子; 粗粒子中主要的水溶性离子是  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  和  $Ca^{2+}$ , 其它离子浓度总和春夏两季约占水溶性离子浓度总和的 20%.  $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$  和  $NO_3^-$  三种离子浓度总和在  $PM_{1.8}$  中的含量夏季高于春季, 说明夏季高温、高湿、高  $O_3$  浓度 (表 1) 有利于二次气溶胶的生成. 由表 2 中各水溶性离子在粗、细粒子上的分布可看出,  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$  主要分布在细粒子中,  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  主要分布在粗粒子中.

表 2 泰山站点观测期间 PM 及其水溶性离子组分的质量浓度测定结果 ( $\mu g m^{-3}$ )

Table 2 Concentrations of PM and water soluble ions in spring and summer ( $\mu g m^{-3}$ ) at Taishan observation station

	春季				夏季			
	$PM_{10}$	$PM_{1.8}$	$PM_{1.8-10}$	$PM_{1.8}/PM_{1.8-10}$	$PM_{10}$	$PM_{1.8}$	$PM_{1.8-10}$	$PM_{1.8}/PM_{1.8-10}$
Total mass	118.45	47.64	70.81	0.67	51.54	38.63	12.99	2.97
$F^-$	0.13	0.03	0.10	0.25	0.06	0.01	0.04	0.30
$Cl^-$	0.95	0.55	0.39	1.41	0.23	0.14	0.10	1.36
$NO_3^-$	8.40	4.73	3.67	1.29	2.97	1.85	1.13	1.64
$SO_4^{2-}$	13.08	9.43	3.65	2.59	15.33	13.12	2.22	5.92
$Na^+$	0.69	0.24	0.44	0.54	0.24	0.13	0.11	1.17
$NH_4^+$	5.22	4.53	0.69	6.60	6.31	5.79	0.52	11.13
$K^+$	1.05	0.83	0.22	3.70	0.40	0.32	0.08	4.17
$Mg^{2+}$	0.37	0.12	0.25	0.49	0.19	0.08	0.10	0.80
$Ca^{2+}$	3.48	0.55	2.93	0.19	1.01	0.22	0.79	0.28

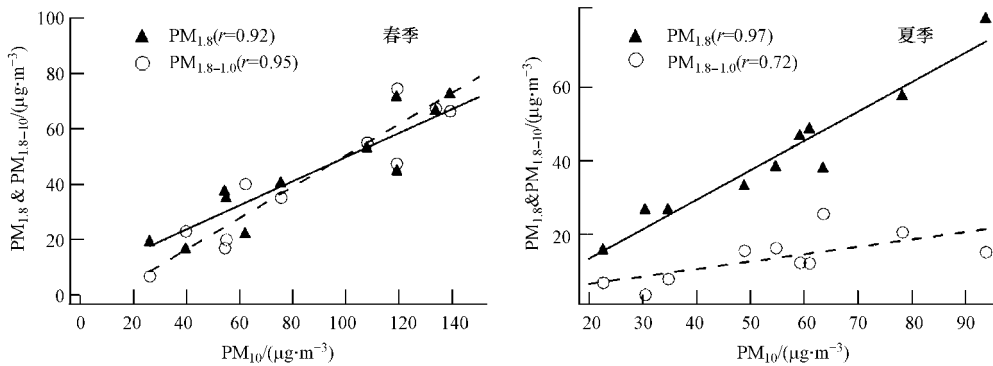


图 1  $PM_{1.8}$ 、 $PM_{1.8-10}$  与  $PM_{10}$  的关系

Fig 1 Correlation between  $PM_{1.8}$  and  $PM_{1.8-10}$  with  $PM_{10}$

## 2.3 水溶性离子的粒径分布特征

### 2.3.1 $SO_4^{2-}$ 的粒径分布

与北京大气颗粒物中  $SO_4^{2-}$  的粒径分布特征类似<sup>[12]</sup>, 泰山  $SO_4^{2-}$  春季呈明显的双模态分布, 细粒子对应的峰值出现在 0.32—0.56  $\mu m$  的粒径段 (凝结模态), 粗粒子对应的峰值出现在 3.2—5.6  $\mu m$  的粒径段 (粗粒子模态); 夏季则主要呈单模态分布, 峰值出现在 0.56—1  $\mu m$  的粒径段 (液滴模态) (图 2). 春夏两季细粒子对应的模态不一样, 意味着不同的形成过程. 春季  $SO_4^{2-}$  主要分布在凝结模态,  $SO_2$  的非均相气粒转化可能是主要的转化机制<sup>[13]</sup>; 而液滴模态的形成比较复杂, 最可能的形成机制是  $SO_2$  在云滴和雾滴中的反应<sup>[14-15]</sup>. 在夏季观测期间, 降水和云雾天气出现的频率比较高, 采样期间的相对湿度较高, 并且在 0.56—1  $\mu m$  的粒径段内有较高的  $SO_4^{2-}/SO_2$  的摩尔浓度比 (0.07—0.95),  $SO_2$  在云滴和雾滴中的液相反应是液滴模态形成的最主要途径, 并且高浓度的液滴模态出现在高湿多云的天气条件下. 从浓度上看, 细粒子中  $SO_4^{2-}$  的浓度夏季明显高于春季, 虽然其前体物  $SO_2$  的浓度春季是夏季的 2 倍多, 但由于夏季  $SO_2$  的液相反应速率非常快 ( $100\% \cdot h^{-1}$ )<sup>[15]</sup>, 导致夏季  $SO_4^{2-}$  浓度高于春季.

粗粒子中的  $SO_4^{2-}$  主要是由  $SO_2$  和  $H_2SO_4$  气体在土壤和海盐颗粒物表面反应生成. 春季膜采样期间

主要受到西北干冷气团的影响, 并且粗粒子中  $\text{Na}^+$  的浓度 ( $0.44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 很低, 因此  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体在海盐颗粒物表面的反应不可能是  $\text{SO}_4^{2-}$  的形成途径. 粗粒子中  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  具有较好的相关性 ( $r=0.86$ ), 并且峰值同时出现在  $3.2\text{--}5.6 \mu\text{m}$  的粒径段内, 表明泰山春季土壤源对  $\text{SO}_4^{2-}$  在粗粒子中的形成起着重要的作用.

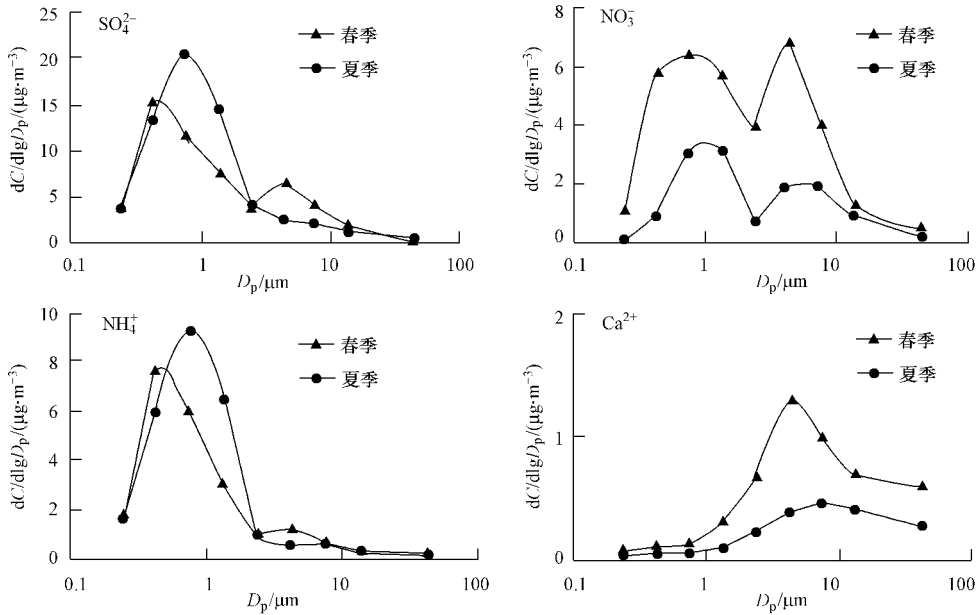


图 2 春夏两季水溶性离子的粒径分布

Fig 2 Mass size distributions of water soluble ions in spring and summer

### 2.3.2 $\text{NO}_3^-$ 的粒径分布

$\text{NO}_3^-$  春夏两季均呈双模态分布, 它不仅在细粒子中占有较大比例, 而且在粗粒子中也有相对较高的含量. 细粒子中  $\text{NO}_3^-$  的主要来源是  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{HNO}_3(\text{g})$  发生气相反应生成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  不稳定易挥发, 在高温低湿的条件下易分解以硝酸气的形式存在. Russell 等估计温度高于  $30^\circ\text{C}$  时硝酸盐将以气态形式存在, 低于  $15^\circ\text{C}$  时将以颗粒物形式存在, 在  $15^\circ\text{C}\text{--}30^\circ\text{C}$  时, 相对湿度会影响这个平衡, 但是温度的影响更重要<sup>[16]</sup>. 夏季较高的温度不利于硝酸铵以颗粒物的形式存在, 造成夏季  $\text{NO}_3^-$  的质量浓度低于春季, 这种季节变化是由春夏两季的温度 (表 1) 差别造成的.  $\text{NH}_3(\text{g})$  更倾向于和  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$  反应,  $\text{SO}_4^{2-}$  被完全中和后, 过量的  $\text{NH}_3(\text{g})$  才会与  $\text{HNO}_3(\text{g})$  反应生成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . 图 3 可以看出,  $\text{NH}_4^+$  完全中和  $\text{SO}_4^{2-}$  后, 仍有剩余. 并且通过相关性分析 (表 3), 春夏两季细粒子中  $\text{NO}_3^-$  的浓度与过量的  $\text{NH}_4^+$ <sup>[17]</sup> 具有较强的相关性, 说明  $\text{NH}_3(\text{g})$  的排放对细粒子中  $\text{NO}_3^-$  的形成起着至关重要的作用. 春季  $\text{NO}_3^-$  在细、粗粒子中的质量浓度之比与温度呈较好的负相关, 与相对湿度呈较好的正相关; 而夏季该比值与相对湿度呈较强的正相关. 观测期间, 春季  $\text{NO}_3^-$  在细、粗粒子中的质量浓度的高比值出现在 4 月 16 日 ( $T=2^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH}=65\%$ ) 和 4 月 17 日 ( $T=3^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH}=86\%$ ), 比值分别为 5.36 和 6.79, 低比值出现在 3 月 31 日 ( $T=8^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH}=24\%$ ) 和 4 月 20 日 ( $T=12^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH}=48\%$ ), 比值分别为 0.29 和 0.59. 夏季温度变化幅度较小, 观测期间日均值  $17^\circ\text{C}\text{--}20^\circ\text{C}$ , 细粒子与粗粒子高比值出现在 7 月 9 日 ( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH}=77\%$ ) 和 7 月 10 日 ( $T=19^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH}=69\%$ ), 比值分别为 2.68 和 2.78, 低比值出现在 7 月 7 日 ( $T=21^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH}=35\%$ ) 和 7 月 8 日 ( $T=21^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH}=31\%$ ), 比值分别为 0.30 和 0.31. 说明  $\text{NO}_3^-$  在细、粗粒子中的质量浓度之比在春夏两季受到不同因素的影响, 春季受温度和相对湿度共同作用, 而夏季主要受相对湿度的影响.

粗粒子中的  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的形成过程相似, 在土壤颗粒物表面反应生成相应的硝酸盐.

### 2.3.3 $\text{NH}_4^+$ 的粒径分布

$\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的粒径分布一致, 春季呈双模态分布, 细粒子峰值出现在  $0.32\text{--}0.56 \mu\text{m}$  的粒径段, 在  $3.2\text{--}5.6 \mu\text{m}$  的粒径段有一个较小的峰值; 夏季呈单模态分布, 峰值出现在  $0.56\text{--}1 \mu\text{m}$  的粒径段.

大气颗粒物中的  $\text{NH}_4^+$  主要是由氨气在酸性颗粒物表面反应或凝结形成的, 通常以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的形式存在. 这些铵盐在大气中的稳定性不同,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  最稳定,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  最易挥发和分解, 因此  $\text{NH}_3(\text{g})$  最倾向于和  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$  结合<sup>[18]</sup>. 由图 3 的相关性可以看出, 细粒子中的  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  具有较强的相关性,  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的相关性直线斜率均大于 2. Seinfeld 认为, 如果总氨与总硫的物质的量之比大于 2, 那么这一区域为富氨区, 硫酸完全被氨中和, 主要以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  形式存在. 春夏两季  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  摩尔浓度之比分别是 2.43 和 2.29, 泰山处于富氨区,  $\text{NH}_4^+$  与  $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$  当量浓度之比分别是 1.03 和 1.14.  $\text{NH}_4^+$  在细粒子中可以完全中和  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ , 对大气二次无机颗粒物的形成起着重要的作用<sup>[19]</sup>. 因此, 在严格控制  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  排放的同时, 也需要减少  $\text{NH}_3(\text{g})$  排放, 才能有效控制二次气溶胶污染.

表 3  $\text{NO}_3^-$  浓度及细、粗比值与气象参数和细粒子中过量  $\text{NH}_4^+$  浓度的相关性

Table 3 Correlation coefficient between nitrate and fine/coarse nitrate ratios with meteorological parameters and excess fine ammonium

春季					夏季						
	$[\text{NO}_3^-]^{(1)}$	F/C <sup>2</sup>	T	RH	$[\text{NH}_4^+]^{ex(3)}$		$[\text{NO}_3^-]^{(1)}$	F/C <sup>2</sup>	T	RH	$[\text{NH}_4^+]^{ex(3)}$
$[\text{NO}_3^-]^{(1)}$	1					$[\text{NO}_3^-]^{(1)}$	1				
F/C <sup>2</sup>	0.17	1				F/C <sup>2</sup>	0.5	1			
T	0.09	-0.63	1			T	-0.19	0.32	1		
RH	0.58	0.4	0.11	1		RH	0.79	0.64	-0.42	1	
$[\text{NH}_4^+]^{ex(3)}$	0.92	0.22	0.13	0.75	1	$[\text{NH}_4^+]^{ex(3)}$	0.75	0.18	-0.45	0.67	1

注: 1. 细粒子中  $\text{NO}_3^-$  的浓度; 2.  $\text{NO}_3^-$  在细、粗粒子中的质量浓度比; 3. 细粒子中过量的  $\text{NH}_4^+$  的浓度 (过量的  $[\text{NH}_4^+] = ([\text{NH}_4^+] / [\text{SO}_4^{2-}] - 1.5) \times [\text{SO}_4^{2-}]$ , 均为摩尔浓度).

$\text{NH}_4^+$  春季在 3.2—5.6  $\mu\text{m}$  的粒径段出现一个较小峰值. 粗粒子中的  $\text{NH}_4^+$  可能来源于过量的  $\text{NH}_3(\text{g})$  存在时,  $\text{NH}_3(\text{g})$  与土壤或海盐颗粒物中的酸性物质的反应<sup>[18, 20]</sup>; 另一个可能的来源是  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  气溶胶通过物理过程转移到粗粒子中<sup>[21]</sup>. 泰山春季受海盐影响较小,  $\text{NH}_4^+$  在粗粒子中出现峰值时  $\text{Ca}^{2+}$  在相应的粒径段也出现峰值且质量浓度达到较高值, 泰山处于富氨区, 表明粗粒子中的  $\text{NH}_4^+$  是由  $\text{NH}_3(\text{g})$  与土壤颗粒物中的酸性物质反应形成的.

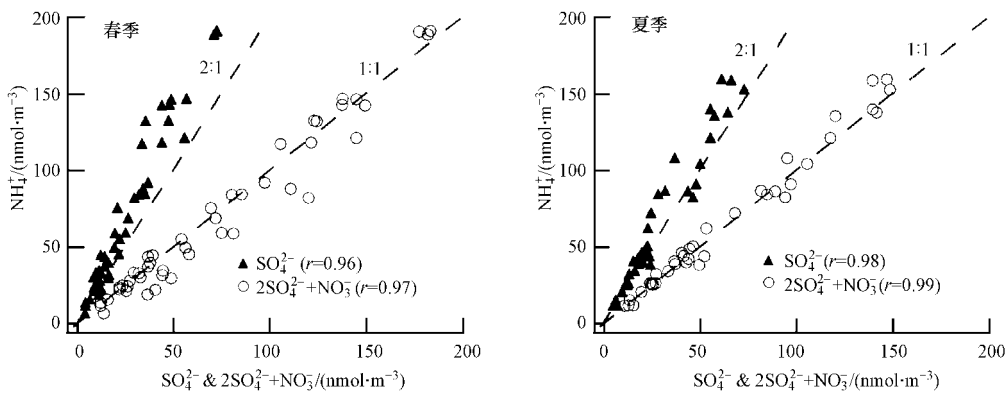


图 3  $\text{PM}_{1.8}$  中  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  的关系

(虚线上比值为  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  的两个比例, 用来说明  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  结合的情况)

Fig 3 Correlation between  $\text{NH}_4^+$  with  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  in  $\text{PM}_{1.8}$

### 3 结论

春季粗粒子占  $\text{PM}_{10}$  的 60%, 是  $\text{PM}_{10}$  的主要组成部分; 而夏季粗粒子仅占  $\text{PM}_{10}$  的 25%, 细粒子成为  $\text{PM}_{10}$  的主要组成部分.  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  作为主要的二次水溶性离子, 春夏两季分别占  $\text{PM}_{1.8}$  质量浓度

的 39% 和 54%, 夏季高温、高湿、高  $O_3$  浓度有利于促进二次气溶胶的生成。

$SO_4^{2-}$  和  $NH_4^+$  的粒径分布一致, 春季呈双模态分布, 峰值分别出现在粒径 0.32—0.56  $\mu m$  和 3.2—5.6  $\mu m$ ; 夏季呈单模态分布, 峰值出现在粒径 0.56—1  $\mu m$ 。液相转化是夏季液滴模态硫酸盐形成的主要途径。虽然春季  $SO_2$  的排放高于夏季, 但夏季较快的液相转化导致细粒子中  $SO_4^{2-}$  的浓度明显高于春季。

$NO_3^-$  春夏两季均呈双模态分布, 夏季较高温度造成夏季  $NO_3^-$  浓度低于春季。  $NO_3^-$  在细、粗粒子的质量浓度之比春季受温度和相对湿度的共同影响, 夏季受相对湿度的影响。

粗粒子中的  $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  主要是由气态前体物 ( $SO_2$ ,  $H_2SO_4(g)$ ,  $HNO_3(g)$ ) 与土壤颗粒物中的  $CaCO_3$  /  $MgCO_3$  反应形成相应的盐, 存在于相应的粗粒子中。春季粗粒子中的  $NH_4^+$  来源于过量的  $NH_3(g)$  存在时,  $NH_3(g)$  与土壤颗粒物中的酸性物质反应进入粗粒子中。春夏两季  $NH_3(g)$  对大气二次无机颗粒物的形成起着重要的作用, 因此为了更加有效地降低颗粒物污染, 在削减  $SO_2$  和  $NO_x$  的同时, 也需要对  $NH_3(g)$  的排放加以控制。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] AckerK, Mertes S, MüllerD, et al. Case study of cloud physical and chemical processes in low clouds at Mt Brocken [ J ]. Atmos Res 2002, 64 ( 1/4 ): 41-51
- [ 2 ] 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
- [ 3 ] Verma S, Boucher O, Upadhyaya H C, et al. Sulfate aerosols forcing: An estimate using a three dimensional interactive chemistry scheme [ J ]. Atmos Environ 2006, 40 ( 40 ): 7953-7962
- [ 4 ] Gao J, Wang T, Ding A J, et al. Observational study of ozone and carbon monoxide at the summit of Mount Tai ( 1534m a.s.l ) in central-eastern China [ J ]. Atmos Environ 2005, 39 ( 26 ): 4779-4791
- [ 5 ] Li J, Wang Z F, Akinoto H, et al. Modeling study of ozone seasonal cycle in lower troposphere over east Asia [ J ]. J Geophys Res 2007, 112, doi: 10.1029/2006JD008209
- [ 6 ] Suthawaree J, Kabo S, Okuzawa K, et al. Measurements of volatile organic compounds in the middle of Central East China during Mount Tai experiment 2006 ( MTX2006 ): Observation of regional background and impact of biomass burning [ J ]. Atmos Chem Phys 2010, 10, 1269-1285
- [ 7 ] 徐宏辉, 王跃杰, 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
- [ 8 ] 杨勇杰, 王跃杰, 徐宏辉, 等. 泰山顶大气气溶胶中金属元素的特征分析 [ J ]. 分析测试学报, 2008, 27 ( 4 ): 390-395
- [ 9 ] Wang Y, Wang K M, Gao J, et al. The impacts of anthropogenic emissions on the precipitation chemistry at an elevated site in north-eastern China [ J ]. Atmos Environ 2008, 42 ( 13 ): 2959-2970
- [ 10 ] Ren Y, Ding A J, Wang T, et al. Measurement of gas-phase total peroxides at the summit of Mount Tai in China [ J ]. Atmos Environ 2009, 43 ( 9 ): 1702-1711
- [ 11 ] Kumar A, Sarin M M. Mineral aerosols from western India: Temporal variability of coarse and fine atmospheric dust and elemental characteristics [ J ]. Atmos Environ 2009, 43 ( 26 ): 4005-4013
- [ 12 ] Yao X H, Lau A P S, Fang M, et al. Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: Inorganic ions [ J ]. Atmos Environ 2003, 37 ( 21 ): 2991-3000
- [ 13 ] Liu S, Hu M, Sknina S, et al. Size distribution and source analysis of ionic compositions of aerosols in polluted periods at Xinken in Pearl River Delta ( PRD ) of China [ J ]. Atmos Environ 2008, 42 ( 25 ): 6284-6295
- [ 14 ] Hering S V, Friedlander S K. Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angeles Basin [ J ]. Atmos Environ 1982, 16: 2647-2656
- [ 15 ] Meng Z, Seinfeld J H. On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols [ J ]. Aerosol Sci Technol 1994, 20 ( 3 ): 253-265
- [ 16 ] Russell A G, McRae G J, Cass G R. Mathematical modeling of the formation and transport of ammonium nitrate aerosol [ J ]. Atmos Environ 1983, 17 ( 5 ): 949-964
- [ 17 ] Pathak R K, Wu W S, Wang T. Summit in  $PM_{2.5}$  ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonium-deficient atmosphere [ J ]. Atmos Chem Phys 2009, 9: 1711-1722
- [ 18 ] 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 ]. Atmos Environ 1999, 33 ( 6 ): 843-853
- [ 19 ] Erisman J W, Schaap M. The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reductions in Europe [ J ]. Environ Pollut 2004, 129 ( 1 ): 159-163
- [ 20 ] 赵鹏, 朱彤, 梁宝生, 等. 北京郊区农田夏季大气颗粒物质量和离子成分谱分布特征 [ J ]. 环境科学, 2006, 27 ( 2 ): 193-199
- [ 21 ] Yeatman S G, Spokes L J, Jickells T D. Comparisons of coarse mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites [ J ]. Atmos Environ 2001, 35 ( 6 ): 1321-1335

# SIZE DISTRIBUTION OF ATMOSPHERIC PARTICLES AND WATER-SOLUBLE INORGANIC IONS IN SPRING AND SUMMER AT MOUNT TAI

GAO Xiaomei<sup>1,2</sup>    WANG Tao<sup>1,2,3</sup>    ZHOU Yang<sup>1</sup>    XUE Likun<sup>1,2</sup>    ZHANG Qingzhu<sup>1</sup>  
WANG Xinfeng<sup>1,2</sup>    NIE Wei<sup>1,2</sup>    WANG Wenxing<sup>1,3</sup>    WANG Dazhong<sup>4</sup>

(1. Environment Research Institute, Shandong University, Jinan 250100, China

2. Department of Civil and Structural Engineering, the Hong Kong Polytechnic University, HongKong, China

3. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China    4. Taian Bureau of Meteorology, Taian, 271000, China)

## ABSTRACT

To investigate the size distribution of atmospheric particles and the formation of secondary aerosols in North China, a two-month sampling campaign was performed in the spring and summer of 2007 at the summit of Mount Tai (1534 m a.s.l., the highest mountain in North China) using a Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI). The results showed 60% and 25% of PM<sub>10</sub> mass in the coarse particles (PM<sub>1.8-10</sub>) in the spring and summer respectively, indicating that coarse particles was major fraction of PM<sub>10</sub> in the spring while fine particles (PM<sub>1.8</sub>) dominated PM<sub>10</sub> mass concentration in the summer. Sulfate and ammonium size distribution in the spring was bimodal with peaks at 0.32–0.56 μm and 3.2–5.6 μm, while a single peak at 0.56–1 μm was observed in the summer. Nitrate showed bimodal in both seasons. The mass ratio of fine to coarse nitrate depended on both the temperature and relative humidity in the spring while it depended mainly on the relative humidity in the summer. Aqueous phase reactions dominated the droplet sulfate formation, leading to a higher sulfate concentration in the summer than in the spring whereas SO<sub>2</sub> concentration followed a reverse trend. Soil source and dust mineral in the spring provided interface for the formation of coarse sulfate and ammonium. Intense solar radiation, high RH and high O<sub>3</sub> concentration in the summer accelerated the conversion of secondary particles.

**Keywords** size distributions; coarse particles; fine particles; water-soluble ions; Mount Tai