

# 青岛沿海地区大气气溶胶浓度与主要无机化学组成

王珉, 胡敏(北京大学环境科学中心环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871)

**摘要:**从 1997-09 ~ 1998-11 期间, 5 次监测大气气溶胶, 获得了青岛沿海地区气溶胶(TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>)的质量浓度. 气溶胶中直径 < 2.5 μm 的细粒子质量浓度约占 TSP 总浓度的 50%; < 10 μm 的粒子的质量浓度则占 TSP 总浓度的 75%. 对气溶胶中主要可溶性离子组分的分析表明: TSP 中可溶性离子的质量浓度占总质量浓度的 40% 以上. 其中主要可溶性离子为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. 这 3 个离子的质量浓度约占可溶性离子总浓度的 70%, 而且主要存在于细粒子中, 表明其主要来自二次气溶胶. 冬季气溶胶浓度大大高于其它季节.

**关键词:**气溶胶; 组成; 沿海地区; 季节变化

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)01-04-0006

## Mass Concentration and Major Inorganic Compositions of Coastal Aerosol in Qingdao

Wang Min, Hu Min(State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Center for Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871)

**Abstract:** Five times measurements of atmosphere aerosol were conducted from September, 1997 to November, 1998 at a coastal site of Qingdao. The mass concentrations of aerosol and their main soluble compositions were measured. The mass concentration and seasonal variation of the aerosol and its composition were discussed by different size. The PM<sub>2.5</sub> ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ ) mass concentration accounts for half of the TSP, while the PM<sub>10</sub> ( $d < 10 \mu\text{m}$ ) mass concentration is about 75% of the TSP. More than 40% of the TSP mass concentration are from that of the soluble ions, among which SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> are the primary ones. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> are mainly in fine particles which suggest that they mainly existed in secondary aerosols. The mass concentrations of TSP in winter are much higher than those in other seasons.

**Key words:** aerosol composition; coastal area; seasonal variation

沿海地区人口稠密, 经济较为发达, 污染物的排放强度也相对较大. 同时沿海地区又是陆地边界层和海洋边界层的交界地带, 气溶胶的化学组成、来源、产生和转化过程与内陆地区和背景海区相比有其自身的特点. 笔者在青岛海岸地区对大气气溶胶进行了采集分析, 以期研究当地气溶胶的主要特征.

### 1 实验部分

于 1997-09、12, 1998-05、08 和 11 月分 5 次进行了大气气溶胶的采集工作. 采样点位于青岛市东部气象度假村内, 距西部的市区约 10 km, 向南 80 m 是黄海, 向东 5 km 为崂山, 向北 10 km 为高科技工业园的工业区. 采样装置搭在崂山区监测站二楼楼顶的平台上, 距地面

约 10 m. 共采集气溶胶样品 45 组 135 个. 气溶胶采用自制的三级 (< 2.5 μm, 2.5 ~ 10 μm, > 10 μm) 撞击式采样器. 每 24 h 获得 1 组 (3 个) 样品. 样品可溶性组分中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 采用离子色谱分析; Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 用原子吸收法测定.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 气溶胶质量浓度水平与季节变化

不同粒径范围气溶胶日均质量浓度水平和变化范围见图 1.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29877002, 29837190)  
作者简介: 王珉 (1963 ~), 男, 硕士, 现在青岛市环境科学研究所.

收稿日期: 2000-01-18

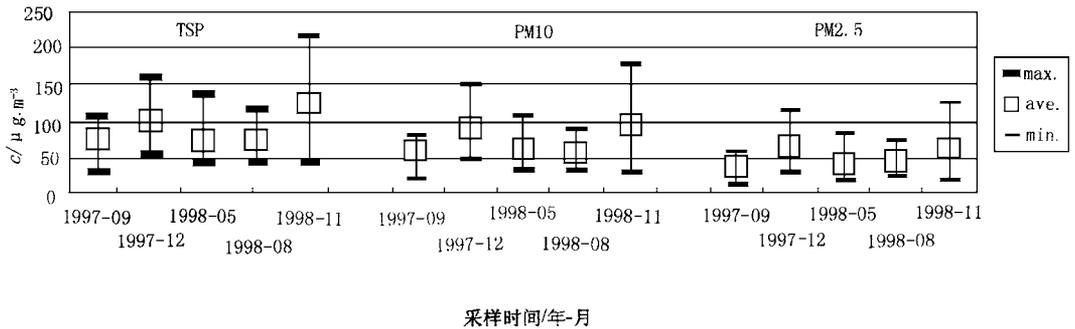


图 1 各采样时段 TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 的日均质量浓度平均值

Fig. 1 Average concentration of TSP, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> in the 5 sampling periods

从图 1 可以看出,春、夏、秋 3 季 TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 质量浓度季节差异不明显,而冬季气溶胶浓度则明显高于其它 3 季.冬季 TSP 质量浓度比春夏秋 3 季平均浓度约高 42%,PM<sub>10</sub> 约高 54%,PM<sub>2.5</sub> 约高 43%.青岛地区冬季以西北偏北风为主导风向,夏季以南风为主导风向,春、秋季则不明显.由此看来,冬季气溶胶浓度高于其它季节一方面是由于当地冬季大量采用燃煤采暖,增加了大气污染物的排放;另一方面来自陆地方向的风频大大增加,带来了较多的陆源污染物.

各次采集的样品中 PM<sub>10</sub> 质量浓度占 TSP 的 73% 以上,PM<sub>2.5</sub> 质量浓度则占到 TSP 的 48% 以上.

## 2.2 部分可溶性离子在样品中所占的比例

TSP 中所分析的 10 种可溶性组分离子质量浓度约占 TSP 总质量浓度的 40.1% ~ 74.0%.刘咸德等<sup>[1]</sup>曾采用扫描电镜研究青岛大气颗粒物,发现粗颗粒的主要成分为 Si,常量成分为 Al 和 S;细颗粒的主要成分是 S,常量元素是 Si、Al、K.由此推测样品中未检测的其他化学组成,可能主要是硅酸盐、硅铝酸盐、碳黑、有机物等.1997-12 样品中的可溶性离子,尤其是  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  等离子,占总 TSP 的质量百分比比较其它月份有很大提高.同期的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  浓度也较其它月份为高.这表明 12 月样品中,由  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和  $\text{NH}_3$  转化而来的二次气

溶胶有很大增加.1998-05 样品中,可溶性组分在 TSP 中的质量百分比也很高.与 1997-12 样品不同的是,1998-05 样品中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的比例大致为其它样品的 3 倍,这说明在该样品中来自海盐的气溶胶有很大增加.

不同粒径气溶胶粒子中主要可溶性组分所占的比例随着粒径的减少而增加,即从 TSP 中的 40% ~ 74% 增加到 PM<sub>2.5</sub> 中的 71.5% ~ 99.1%,表明可溶性组分中有相当多的部分来自二次气溶胶.不论是在 TSP、PM<sub>10</sub> 还是 PM<sub>2.5</sub> 中, $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  在 5 次采样中都是最主要的可溶性离子,3 种离子质量浓度之和占 10 种离子之和的 70% 以上.

## 2.3 主要可溶性离子的浓度水平和季节变化

气溶胶组成及其浓度的季节变化是理解气溶胶大气化学行为的重要因素.从图 2 可以看出:在 PM<sub>2.5</sub> 中, $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  在 12 月份浓度最大,其次为 11 月份,9 月份最低,冬季与其它季节差异明显,至少在冬季其浓度水平主要受人为源排放影响.Sopauskiene 和 Budvytyte<sup>[2]</sup>在讨论立陶宛沿海乡村地区的大气气溶胶化学特征时,也发现主要气溶胶组分比如  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  存在冬季最高的季节变化特点.

$\text{NO}_3^-$  的季节变化符合典型的  $\text{NO}_3^-$  气溶胶细粒子变化特征<sup>[3,4]</sup>,冬季最高,夏季最低,Shinji 等<sup>[5]</sup>在研究韩国汉城、日本 Tsushima 和 Ogori 的气溶胶季节变化时,发现硝酸盐浓度夏

表 1 部分可溶性离子在 TSP 中所占的质量百分比/ %

Table 1 Mass proportion of some soluble ions in TSP / %

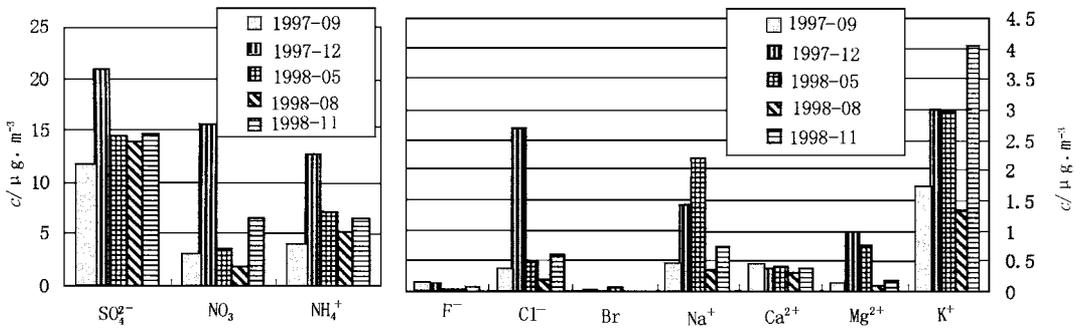
采样日期/ 年-月	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	其他
1997-09	16.0	7.5	5.2	1.7	2.8	2.5	3.4	0.6	0.3	0.0	59.9
1997-12	25.7	20.4	13.3	4.0	3.5	3.2	1.6	2.2	0.2	0.0	26.0
1998-05	22.2	9.1	12.5	6.5	8.9	4.2	1.9	2.3	0.1	0.1	32.1
1998-08	22.0	4.5	7.1	1.5	1.6	2.1	1.6	0.4	0.2	0.0	59.0
1998-11	15.2	8.5	5.9	2.2	2.8	3.8	2.2	1.0	0.2	0.0	58.2

表 2 部分可溶性离子在 PM<sub>10</sub> 中所占的质量百分比/ %Table 2 Mass proportion of some soluble ions in PM<sub>10</sub> / %

采样日期/ 年-月	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	其他
1997-09	20.3	8.9	6.7	1.5	2.3	3.1	0.5	2.7	0.4	0.1	53.4
1997-12	27.5	22.4	14.8	3.9	2.5	1.7	1.2	0.3	0.0	0.0	22.3
1998-05	28.2	8.0	15.6	2.7	6.2	5.6	2.0	1.5	0.1	0.1	30.0
1998-08	27.6	4.9	9.4	1.0	1.3	2.7	0.3	1.3	0.2	0.0	51.4
1998-11	18.8	10.5	7.7	1.8	2.5	4.9	0.9	1.5	0.2	0.0	51.0

表 3 部分可溶性离子在 PM<sub>2.5</sub> 中所占的质量百分比/ %Table 3 Mass proportion of some soluble ions in PM<sub>2.5</sub> / %

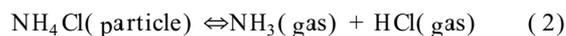
采样日期/ 年-月	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	其他
1997-09	32.8	15.4	10.7	3.5	5.7	5.1	1.2	7.0	0.7	0.1	17.9
1997-12	35.1	28.5	18.2	5.4	4.3	3.8	2.8	1.5	0.3	0.0	0.1
1998-05	36.2	12.4	18.7	9.3	14.0	4.7	2.3	1.9	0.0	0.0	0.3
1998-08	38.6	7.9	12.4	2.6	2.6	3.7	0.7	2.9	0.3	0.1	28.4
1998-11	29.7	16.6	11.5	4.4	5.5	7.4	1.9	4.2	0.4	0.0	18.3

图 2 PM<sub>2.5</sub> 中各组分的浓度水平Fig. 2 Concentration of the components in PM<sub>2.5</sub>

季低于冬季. 这被解释为气体-颗粒相之间的转换随大气温度变化的结果<sup>[6,7]</sup>:



与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 相似, 细粒子中 Cl<sup>-</sup> 也是 12 月份浓度最大, 11 月份次之, 8 月最低. 本研究估计存在与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 相似的反应:



该反应同样受大气温度控制, 除此之外, 12 月

份来自燃烧的 Cl<sup>-</sup> 排放增加也是一个因素. Willison 等<sup>[4]</sup> 比较英格兰北部地区大气气溶胶浓度季节变化, 也发现细粒子硝酸盐和氯离子浓度冬季最高, 夏季最低.

TSP 中 Cl<sup>-</sup> 的季节变化与细粒子不同, 与 Na<sup>+</sup> 相近, 5 月最高, 其次为 12 月份和 11 月, 8 月最低, 明显受到来自海盐的 NaCl 的影响, 而海盐气溶胶的多少则主要取决于风向和风速.

不论是 TSP、PM<sub>10</sub> 还是 PM<sub>2.5</sub>, Mg<sup>2+</sup> 都是

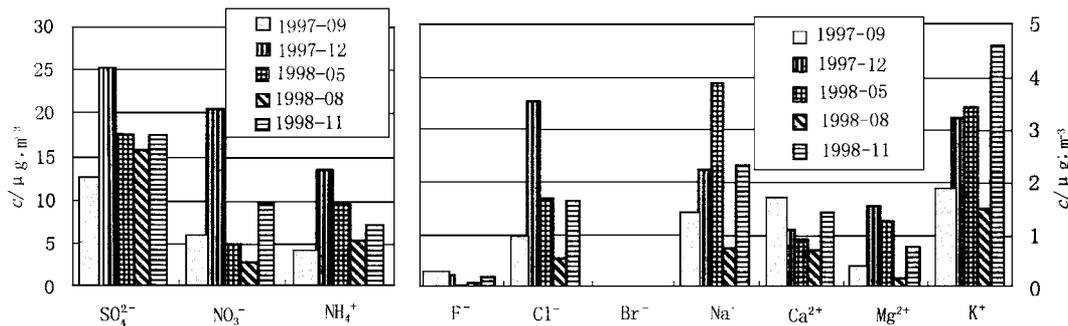
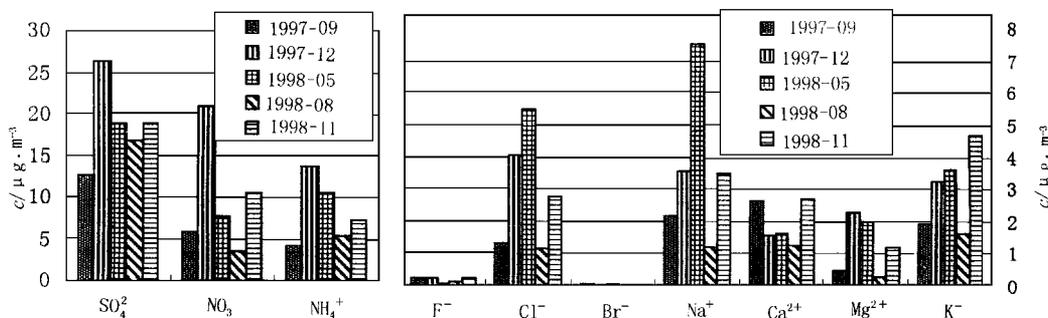
图 3  $PM_{10}$  中各组分的浓度水平Fig. 3 Concentration of the components in  $PM_{10}$ 

图 4 TSP 中各组分的浓度水平

Fig. 4 Concentration of the components in TSP

12 月最高,5 月其次,8 月最低。 $K^+$  则是 11 月最高,8 月最低。 $Ca^{2+}$  9、11 月份最高,其它 3 次差不多。 $F^-$  5 月最低,8 月其次,其它 3 次相差不多。 $Br^-$  与  $F^-$  正好相反,5 月最高,11、12 月最低。

### 3 结论

青岛沿海地区的气溶胶冬季浓度大大高于其它季节。 $PM_{10}$  质量浓度约占 TSP 的 75%, $PM_{2.5}$  质量浓度则占到 TSP 的 50% 左右。气溶胶中可溶性组分质量浓度占总质量浓度的 40% 以上,这一比例随气溶胶粒径降低而增大。 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$  是气溶胶中主要的可溶性离子,3 种离子质量浓度之和所占分析的 10 种离子之和的 70% 以上。而且这 3 种离子主要集中在  $PM_{2.5}$  中,显示出当地燃煤、燃油等人为源大气污染物排放所形成的主要污染特征。气溶胶还含有少部分  $Cl^-$  和  $Na^+$ , 显示出当地气溶胶

中由海盐源贡献的次要特征。

致谢 感谢青岛市环境科学研究所、崂山区环境监测站为本工作提供的便利条件。

### 参考文献:

- 1 刘咸德等. 青岛大气颗粒物的扫描电镜研究和污染源识别. 环境科学研究, 1994, 7(3): 10~18.
- 2 Sopauskiene D et al. Chemical characteristics of atmospheric aerosol in rural site of Lithuania. Atmospheric Environment, 1994, 28(7): 1291~1296.
- 3 Meszaros E et al. Concentration and dry deposition of atmospheric sulfur and nitrogen compounds in Hungary. Atmospheric Environment, 1984, 18: 1725~1730.
- 4 Willison M J et al. Seasonal variation in atmospheric aerosol concentration at urban and rural sites in Northern England. Atmospheric Environment, 1985, 19: 1081~1089.
- 5 Shinji W et al. Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering Northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea. Atmospheric Environment, 1996, 13: 2343~2354.
- 6 Stelson A W et al. A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. Atmospheric Environment 1979, 13: 359~371.
- 7 Stelson A W et al. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. Atmospheric Environment, 1982, 16: 983~992.