

贡嘎山大气气溶胶中水溶性无机离子的观测与分析研究

赵亚南¹, 王跃思^{1*}, 温天雪¹, 杨勇杰¹, 李伟²

(1. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029; 2. 中国科学院成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041)

摘要: 2005年12月~2006年11月在贡嘎山东坡海拔1640 m处, 利用大流量滤膜采样器对大气中的气溶胶粒子进行了分级采样, 并用离子色谱(IC)分析了气溶胶中水溶性无机成分的含量. 结果表明, PM_{2.5}和PM₁₀中总水溶性无机离子年平均浓度分别为6.46和8.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 其中主要的3种离子SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺, 占PM_{2.5}和PM₁₀中总水溶性无机离子浓度的82%和85%. Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Cl⁻和SO₄²⁻主要分布在细粒子中, NO₃⁻、Mg²⁺和Ca²⁺在粗细粒子中各占一半. 雨季Na⁺与Cl⁻相关性明显增强, PM_{2.5}和PM₁₀中Na⁺与Cl⁻的相关系数R²分别为0.87和0.84. PM₁₀中SO₄²⁻与NH₄⁺的量浓度比值接近1:2, 表明SO₄²⁻与NH₄⁺主要以(NH₄)₂SO₄形式存在.

关键词: 气溶胶; 水溶性; 离子; PM_{2.5}; PM₁₀

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0009-05

Observation and Analysis on Water-soluble Inorganic Chemical Compositions of Atmospheric Aerosol in Gongga Mountain

ZHAO Ya-nan¹, WANG Yue-si¹, WEN Tian-xue¹, YANG Yong-jie¹, LI Wei²

(1. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Samples of aerosol are sampled by high volume sampler from Dec. 2005 to Nov. 2006 at high altitude of 1640 m of Gongga Mountain. Water-soluble ions in PM_{2.5} and PM₁₀ are analyzed by ion chromatogram(IC). The results shows that the annual concentrations of total water-soluble inorganic ions are respectively 6.46 and 8.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in PM_{2.5} and PM₁₀, three major ions of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺, account for respectively 82% and 85% in PM_{2.5} and PM₁₀. Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻ were mostly distributed in fine particles, NO₃⁻, Mg²⁺ and Ca²⁺ occupied each one half in coast of crude and fine particles. The correlation of Na⁺ and Cl⁻ is significantly enhanced in wet season in Gongga Mountain, the correlation coefficient R² are respectively 0.87 and 0.84 in PM_{2.5} and PM₁₀. The concentration ratio of SO₄²⁻ and NH₄⁺ is approximate to 1:2 in PM₁₀, main existence form of SO₄²⁻ and NH₄⁺ is (NH₄)₂SO₄ at Gongga Mountain.

Key words: aerosol; water-soluble; ion; PM_{2.5}; PM₁₀

大气中空气动力学直径 $<10\text{ }\mu\text{m}$ 的气溶胶粒子(PM₁₀)为可吸入颗粒物, 而 $<2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子(PM_{2.5})可被人体肺泡吸收被称为细粒子^[1]. 细粒子往往是气态污染物在大气中通过光化学反应转化而来, 在大气中停留时间长, 能通过远距离输送影响区域尺度大气本底区域气溶胶理化性质. 水溶性无机离子是大气气溶胶中的重要组成部分^[2~5], 由于其强烈的吸湿性, 直接影响云、雾形成和降水酸度^[6,7]进而导致地-气系统能量平衡的变化^[8].

近年来, 国内外学者对城市^[9~15]和不同区域尺度的背景地区气溶胶中水溶性无机离子进行了广泛而深入的研究. 杨东贞等^[16]分析研究了WMO区域大气本底站大气气溶胶的化学组成特征; 徐晓斌等^[17]对我国东北区域大气中的酸性气体进行了分析; 徐宏辉等^[18]分析了夏季泰山顶大气气溶胶的质量浓度水平、粒径分布及化学组成. 但到目前为止, 对我国西南背景地区大气气溶胶化学成分的研究较

少. 本研究以中国科学院贡嘎山区域大气本底站的观测资料为例, 探讨我国西南背景地区大气气溶胶中水溶性无机离子组成及变化特征, 并对其来源进行初步分析.

1 材料与方法

1.1 采样地点与时间

贡嘎山位于青藏高原东南缘, 大雪山脉的中南段, 地理位置介于101°30'~102°15'E和29°20'~30°20'N之间, 主峰7556 m, 是横断山系最高峰. 中国科学院贡嘎山区域大气背景观测站采样点设在贡嘎山东坡(102°07'E, 29°39'N)海拔1640 m. 该区域人

收稿日期: 2008-01-09; 修订日期: 2008-03-15

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403701); 国家高新技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A301); 国家杰出青年基金项目(40525016)

作者简介: 赵亚南(1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气化学.

* 通讯联系人, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

类活动强度低,生态原生性强,原始状态保持良好,是中国科学院研究青藏高原东缘山地生态系统和气候、环境变化的重要地点,也是开展区域大气本底观测研究的理想场所^[19].

2005 年 12 月~2006 年 11 月,采用大流量滤膜采样器(GUV-16HBL-1, Thermo Andersen)分别采集 PM_{2.5}和 PM₁₀气溶胶样品.采样流量为1 m³/min,将样品收集在聚碳酸酯膜(Whatman41)上用于水溶性无机离子分析.每周三采样 1 次,采样开始时间是 10:00,每次累积采样 24 h.

1.2 样品分析方法

采样后将采样膜放入密封袋中,及时寄到北京中心分析实验室,置于冰箱(-18℃)避光保存至分析.取 1/16 滤膜放入塑料瓶中,加入 50 mL 去离子水,恒温超声提取0.5h,静置,然后经0.45μm滤膜过滤

后用离子色谱(ICS-90,美国戴安)分析阴离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻)和阳离子(NH₄⁺、Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺、Na⁺),各离子的最低检测限均小于 0.3 μg/m³.

2 结果与讨论

2.1 水溶性无机离子浓度

表 1 给出了采样期间贡嘎山大气气溶胶中主要水溶性无机离子浓度.贡嘎山大气 PM₁₀中总水溶性无机离子平均浓度为 8.86 μg/m³.其中,SO₄²⁻、NH₄⁺和 NO₃⁻是最主要的水溶性无机离子,3 种离子的浓度变化范围分别在 1.02~15.51、0.34~4.87 和 0.19~3.55 μg/m³,平均浓度为 4.74、1.70 和 0.88 μg/m³.SO₄²⁻、NH₄⁺和 NO₃⁻ 占总离子质量分数依次是 53%、19%和 10%,共计 82%.其它离子浓度共计 1.55 μg/m³,占总离子质量分数的 18%.

表 1 贡嘎山 PM_{2.5}和 PM₁₀中水溶性无机离子浓度¹⁾/μg·m⁻³
Table 1 Concentrations of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} and PM₁₀ in Gongga Mountain/μg·m⁻³

项目	数值	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
PM _{2.5}	最小值	0.01	0.23	0.08	—	0.07	0.03	0.11	0.69
	最大值	0.17	3.20	0.55	0.15	1.68	0.52	1.81	9.56
	平均值	0.07	1.45	0.24	0.04	0.34	0.17	0.56	3.48
PM ₁₀	最小值	0.02	0.34	0.12	—	0.12	0.05	0.19	1.02
	最大值	0.38	4.87	0.62	0.22	2.74	1.13	3.55	15.51
	平均值	0.10	1.70	0.31	0.08	0.68	0.26	0.88	4.74
PM _{2.5} /PM ₁₀ ²⁾		0.70	0.85	0.77	0.50	0.50	0.66	0.64	0.74

1)“—”表示低于检测限; 2)平均值比

PM_{2.5}中总水溶性无机离子质量浓度为 6.46 μg/m³,占 PM₁₀中总离子质量浓度的 77%,表明贡嘎山水溶性无机离子主要集中在细粒子中.与 PM₁₀相同,SO₄²⁻、NH₄⁺和 NO₃⁻是 PM_{2.5}中最主要的水溶性无机离子,3 种离子的浓度变化范围在 0.69~9.56、0.23~3.20 和 0.11~1.81 μg/m³,平均浓度为 3.48、1.45 和 0.56 μg/m³.SO₄²⁻、NH₄⁺和 NO₃⁻ 占总离子质量分数依次是 54%、22%和 9%,共计 85%.其它离子质量浓度共计 0.97 μg/m³,占总离子质量浓度的 15%.

由表 1 可见,Mg²⁺和 Ca²⁺在粗细粒子中浓度相等,PM_{2.5}和 PM₁₀中平均浓度比值均为 0.50,这与以往的研究结果 Mg²⁺和 Ca²⁺主要集中在粗粒子中不同^[20,21];SO₄²⁻和 NH₄⁺主要集中于细粒子中,PM_{2.5}和 PM₁₀中平均浓度比值分别为 0.74 和 0.85;NO₃⁻在 PM_{2.5}和 PM₁₀中平均浓度比值为 0.64,这与成都 NO₃⁻在粗细粒子中分布相似^[22].贡嘎山 Na⁺和 Cl⁻在 PM_{2.5}和 PM₁₀中平均浓度比值分别为 0.70 和

0.66.Kerminen 等^[23]研究表明,大多数的海盐粒子的粒径范围是 1~5 μm.但是,高海盐气溶胶样品,大部分粒子直径>5 μm,低海盐气溶胶样品 Na⁺和 Cl⁻主要集中在细粒子中.本研究 Na⁺和 Cl⁻处在 2 个极端之间,表明贡嘎山可能受到海洋源影响.

与其他城市采样点相比(表 2),贡嘎山大气 PM₁₀中主要水溶性无机离子,除 Ca²⁺浓度与台湾高雄接近外,SO₄²⁻、NH₄⁺和 NO₃⁻浓度均低于城市观测点.其中,NO₃⁻浓度降低的最多,仅是城市观测点浓度的 1/11~1/22;其次是 NH₄⁺,贡嘎山是城市观测点浓度的 1/5~1/7;SO₄²⁻浓度降低的最少,贡嘎山是城市观测点浓度的 1/4~1/6.NO₃⁻主要来自大气中 NO_x的氧化,而 NO_x主要来自机动车尾气^[8].贡嘎山位于青藏高原东南缘,人为源排放的 NO_x对贡嘎山的贡献较小,因而 NO₃⁻浓度较低.与 NO₃⁻相比,SO₄²⁻受到人为源影响较大,SO₄²⁻主要来自 SO₂在大气中的光化学反应,SO₂主要来自化石燃料的燃

烧^[8].我国西南地区主要能源来自煤炭,是酸雨的一个中心区域,降水类型属于硫酸型,区域 SO_4^{2-} 污染较为严重^[24],因此贡嘎山作为区域本底站 SO_4^{2-} 浓度较高. $\text{PM}_{2.5}$ 中主要水溶性无机离子与 PM_{10} 相同,除 Ca^{2+} 浓度与台湾高雄、上海接近外, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度均低于城市观测点.其中,贡嘎山 NO_3^- 浓度是城市观测点浓度的1/11~1/20, NH_4^+ 浓度是城市观测点浓度的1/3~1/6, SO_4^{2-} 浓度是城市观测点浓

度的1/4~1/6.

与全球内陆大气本底站瓦里关山相比,贡嘎山大气气溶胶中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度分别是瓦里关山相应离子浓度的23、14和7倍.贡嘎山大气气溶胶中水溶性无机离子浓度低于城市采样点,但高于全球内陆大气本底站.表明贡嘎山大气气溶胶中水溶性无机离子浓度虽然较低,但仍然受到人为活动的影响,体现了区域本底站大气气溶胶的特点.

表2 不同采样点主要离子平均浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Average concentrations of ions at different sites/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$			Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$\text{PM}_{2.5}$	南京 ^[5]	2001-02~2001-12	1.1	7.5	16.3	9.5	2.4	3.3	0.1	1.7
	高雄 ^[20]	1998-11~1999-04	2.1	11.3	14.3	7.9	1.8		0.09	0.2
	上海 ^[21]	2003-09~2005-01	3.0	6.2	10.4	3.8	0.6	0.6	0.3	1.25
	成都 ^[22]	2001-06-15~2001-07-04、2002-01-08~22	1.9	8.3	22.2	7.3				
	北京 ^[25]	2001~2003	3.1	11.5	17.1	8.7	0.6	1.6	0.2	1.6
	贡嘎山(本次研究)	2005-12~2006-11	0.17	0.56	3.48	1.45	0.07	0.24	0.04	0.34
PM_{10}	南京 ^[5]	2001-02~2001-12	1.5	9.2	18.1	10.8	3.8	3.4	0.4	4.6
	高雄 ^[20]	1998-11~1999-04	3.7	15.3	18.7	11.8	3.5		0.2	0.6
	成都 ^[22]	2001-06-15~2001-07-04、2002-01-08~22	1.9	14.5	24.1	8.1				
	北京 ^[26]	2002-06~2002-07	2.6	19.3	25.0	11.6		1.7		
	贡嘎山(本次研究)	2005-12~2006-11	0.26	0.88	4.74	1.70	0.10	0.31	0.08	0.68
TSP	瓦里关山 ^[27]	1994-10、1995-01	0.28	0.12	0.2	0.29				

2.2 水溶性无机离子浓度季节变化

表3给出了贡嘎山大气气溶胶中主要水溶性无机离子和总离子浓度的季节变化.从中可以看出,贡嘎山大气颗粒物 PM_{10} 中水溶性无机离子总浓度冬季最高,为 $10.81\ \mu\text{g}/\text{m}^3$;其次是春季,为 $10.54\ \mu\text{g}/\text{m}^3$;夏、秋季较低,总浓度分别为 8.73 和 $5.38\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}$ 中总水溶性无机离子浓度与 PM_{10} 具有相同的变化趋势,冬、春、夏、秋,各季节浓度依次为 8.26 、 7.04 、 6.75 和 $3.80\ \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 作为土壤、沙尘颗粒物中的典型离子^[2]具有相同的季节变化趋势.冬、春季浓度高于夏、秋季,与贡嘎山地区非雨季(11月~次年4月)、雨季(5~10月)交替变化相关.夏季较多的降水有利于气溶胶的湿清除;冬季降雨较少,空气干燥,有利于颗粒物的再悬浮使得大气气溶胶中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度增加.

SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 没有相同的季节变化趋势,表明它们具有不同的来源. $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 浓度在冬、春、夏和秋季浓度分别为 4.23 、 3.63 、 4.12 和 $2.15\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, NH_4^+ 浓度分别为 1.98 、 1.49 、 1.53 和 $0.89\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,结果显示 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度冬、夏季高于春、秋季.冬季高浓度的 SO_4^{2-} 是由于气态

前体物 SO_2 浓度增加,边界层稳定不利于污染物的扩散及较低的湿清除效率;夏季较高的温度和湿度有利于 SO_2 向 SO_4^{2-} 转化.冬季高浓度的 NH_4^+ 是由于较低的温度有利于气态 NH_3 向颗粒态 NH_4^+ 转化;夏季较高的酸性气体浓度有利于大气中的 NH_3 发生中和反应生成 NH_4^+ ^[27]. PM_{10} 中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 冬、春季浓度高于夏、秋季,这主要是由于 $\text{PM}_{2.5\sim10}$ 中 SO_4^{2-} 浓度升高, $\text{PM}_{2.5\sim10}$ 中的 SO_4^{2-} 可能来源于土壤粒子^[28].

Na^+ 在 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中年平均浓度为 0.11 和 $0.7\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,夏季浓度最高分别为 0.15 和 $0.10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,冬季浓度最低分别为 0.06 和 $0.04\ \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cl^- 与 Na^+ 季节变化趋势不同,春季浓度最高,秋季浓度最低.但是在贡嘎山的雨季 Na^+ 与 Cl^- 有很好的相关性, $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 Na^+ 与 Cl^- 的相关系数 R^2 分别为 0.87 和 0.84 ,表明在贡嘎山的雨季 Cl^- 与 Na^+ 具有相同的来源.这与 Wang 等^[21]研究的上海大气气溶胶中 Na^+ 与 Cl^- 的相关性关系相同,雨季 Na^+ 与 Cl^- 相关性明显增强,非雨季没有明显的相关性.贡嘎山雨季 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 Cl^-/Na^+ 比值分别为 1.51 和 1.53 ,小于海水中 Cl^-/Na^+ 比值为 1.81 ,这是由于大气气溶胶在输送过程中存在 Cl^- 亏损.表明在雨季

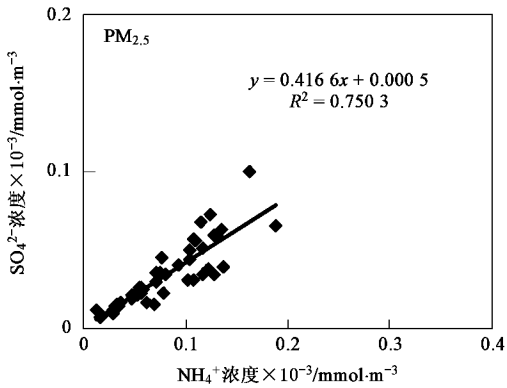
表 3 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子季节平均浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 3 Season average concentrations of water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

离子	冬季		春季		夏季		秋季	
	PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$
Na^+	0.06	0.04	0.15	0.09	0.15	0.10	0.09	0.07
NH_4^+	2.20	1.98	1.87	1.49	1.59	1.53	1.03	0.89
K^+	0.47	0.40	0.32	0.26	0.21	0.13	0.23	0.17
Mg^{2+}	0.11	0.07	0.12	0.06	0.06	0.02	0.05	0.03
Ca^{2+}	1.00	0.60	0.90	0.37	0.35	0.13	0.48	0.25
Cl^-	0.29	0.23	0.41	0.22	0.23	0.17	0.12	0.08
NO_3^-	1.06	0.83	1.32	0.79	0.67	0.36	0.43	0.31
SO_4^{2-}	5.50	4.23	5.28	3.63	5.27	4.12	2.90	2.15
总和	10.81	8.26	10.54	7.04	8.73	6.75	5.38	3.80

贡嘎山大气气溶胶中 Na^+ 与 Cl^- 来自海洋源.

2.3 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$



贡嘎山大气气溶胶中浓度最高的阴、阳离子为 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ , 其质量浓度之和分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中总离子浓度的 76% 和 72%. 图 1 给出了 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 相关性分析. 可以看出 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 有很强的相关性, R^2 分别为 0.75 和 0.84. $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的线性回归方程为: $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.4166[\text{NH}_4^+] + 0.0005$, 表明细粒子中 NH_4^+ 没有完全被 SO_4^{2-} 中和, 可能主要以 $(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 形式存在. PM_{10} 中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的线性回归方程为: $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.5144[\text{NH}_4^+] - 0.0039$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{NH}_4^+]$ 量浓度比值接近 1:2, 表明贡嘎山 PM_{10} 中 SO_4^{2-} 几乎完全被 NH_4^+ 中和, 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在于大气气溶胶粒子中.

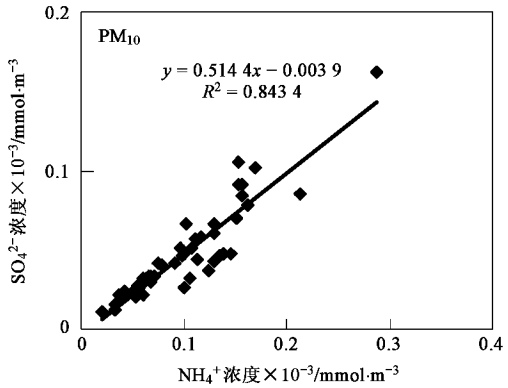


图 1 气溶胶中 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 相关性

Fig.1 Correlation between NH_4^+ and SO_4^{2-} in aerosol

3 结论

(1)贡嘎山 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中最主要的水溶性无机离子是 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- , 3 种离子浓度之和占总离子浓度的 85% 和 82%. Na^+ 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 主要集中在细粒子中; NO_3^- 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 在粗细粒子中各占一半.

(2)贡嘎山 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子总浓度季节变化趋势一致, 浓度由高到低依次是, 冬、春、夏、秋. SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中冬夏季浓度高于春秋, 而 PM_{10} 中冬春季高于夏秋季. 雨季气溶胶中的 Na^+ 、 Cl^- 主要来自海洋源; 雨季与非雨季的交替变化影响 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 季节变化趋势.

(3)贡嘎山气溶胶中 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 主要以 $(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4$ 的形式存在.

致谢: 感谢中国科学院 CERN 贡嘎山站和大气

分中心工作人员对本研究给予的帮助.

参考文献:

[1] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric Chemistry and Physics from air pollution to climate change[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

[2] 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.

[3] He K B, Yang F M, Ma Y L, *et al.* The characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**: 4959-4970.

[4] Sun Y L, Zhuang G S, Wang Y, *et al.* The air-borne particulate pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and sources [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**: 5991-6004.

[5] Wang G H, Wang H, Yu Y J, *et al.* Chemical characterization of water-soluble components of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 2893-2902.

- [6] Acker K, Mertes S, Muller D, *et al.* Case study of cloud physical and chemical processes in low clouds at Mt. Brocken [J]. *Atmospheric Research*, 2002, **64**: 41-51.
- [7] Kerminen V M, Hillamo R, Teinila K, *et al.* Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 5255-5265.
- [8] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [9] 徐宏辉, 王跃思, 温天雪, 等. 北京大气气溶胶中水溶性无机离子的粒径分布和垂直分布 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(1): 14-19.
- [10] 祈国伟, 曹军骥, 卓里欣, 等. 杭州市空气中 PM_{10} 的化学组成特征 [J]. *环境化学*, 2005, **24**(5): 603-608.
- [11] 翁燕波, 李应群, 钱飞中, 等. 宁波市 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机阴离子浓度水平及分布特征 [J]. *中国环境监测*, 2007, **23**(2): 32-34.
- [12] Duan F K, He K B, Ma Y L, *et al.* Concentration and chemical characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, China: 2001-2002 [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **355**: 264-275.
- [13] Louiea K K, Chowb C, Chen L W, *et al.* $PM_{2.5}$ chemical composition in Hong Kong: urban and regional variations [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **338**: 267-281.
- [14] Naoki K, Hiroshi Y, Tateki M, *et al.* Chemical forms and sources of extremely high nitrate and chloride in winter aerosol pollution in the Kanto Plain of Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 1745-1756.
- [15] 牛戣文, 何凌燕, 胡敏, 等. 深圳冬、夏季大气细粒子及其二次组分的污染特征 [J]. *中国科学 B 辑 化学*, 2006, **36**(2): 713-180.
- [16] 杨东贞, 颜鹏, 张养梅, 等. WMO 区域本底站气溶胶特征分析 [J]. *第四纪研究*, 2006, **26**(5): 733-741.
- [17] 徐晓斌, 丁国安, 李兴生, 等. 中国东北区域本底大气中酸性气体的研究 [J]. *中国环境科学*, 1997, **17**(4): 345-348.
- [18] 徐宏辉, 王跃思, 杨勇杰, 等. 泰山顶夏季大气气溶胶中水溶性无机离子的浓度及其粒径分布研究 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 305-309.
- [19] 李伟, 程根伟, 王可琴, 等. 贡嘎山大气本底观测进展 [J]. *山地学报*, 2005, **23**(6): 756-758.
- [20] Jim J L. Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles [J]. *Environment International*, 2002, **28**: 55-61.
- [21] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle and sources of $PM_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**: 2935-2952.
- [22] 王淑兰, 柴发合, 张远航, 等. 成都市大气颗粒物污染特征及其来源分析 [J]. *地球科学*, 2004, **24**(4): 487-492.
- [23] Kerminen V M, Teinita K, Hillamo R. Chemistry of sea-salt particles in the summer Antarctic atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 2817-2825.
- [24] 周竹渝, 陈德容, 殷捷, 等. 重庆市降水化学特征分析 [J]. *重庆环境科学*, 2003, **25**(11): 112-114.
- [25] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* The ion chemistry and the source of $PM_{2.5}$ aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**: 3771-3784.
- [26] Sun Y L, Zhuang G S, Wang Y, *et al.* The air-borne particulate pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**: 5991-6004.
- [27] 杨东贞, 于晓岚, 房秀梅, 等. 区域站和基准站气溶胶的分析 [J]. *应用气象学报*, 1996, **7**(4): 396-405.
- [28] Wang Y, Zhuang G S, Sun Y L, *et al.* The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**: 6579-6591.