

青岛采暖期不同天气状况下大气颗粒态无机氮分布研究

乔佳佳^{1,2}, 祁建华^{1,2*}, 刘苗苗¹, 范得国^{1,2}, 石金辉^{1,2}, 高会旺^{1,2}

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 于 2007-10~2008-04 采集了青岛近海采暖前及采暖期内大气气溶胶样品, 并运用离子色谱法(IC)分析了颗粒物中的无机氮组分。结果表明, 采暖期内青岛颗粒物和无机氮的浓度都有明显增加, 采暖期颗粒物质量浓度为 $137.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 比采暖前增加了 82.2%; NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 浓度分别由采暖前的 $2.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $6.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 增加到采暖期的 $4.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $10.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。天气过程对于青岛颗粒物浓度和无机氮离子浓度均有较大影响。采暖期晴天颗粒物浓度均值为 $181.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 较采暖前增加 32.0%, 主要源于二次气溶胶的 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 浓度分别为 $5.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $1.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 低于采暖前。雾天因为低温高湿和污染物的循环积累, 样品中颗粒物、 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 平均浓度比采暖前浓度增加了 1~2 倍。大风降温天气下颗粒物浓度及无机氮组分浓度均有所降低。采暖期烟尘和飞灰的排放明显影响青岛大气颗粒物和无机氮的粒径分布, 特别是细粒子部分。青岛近海颗粒物及 NO_3^- -N 质量浓度呈现双峰分布, 采暖前峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 与 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 的范围内, 采暖期积聚模态峰值移至 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 范围内。 NH_4^+ -N 粒径分布均呈现明显的单峰分布, 峰值出现在积聚模态。

关键词: 气溶胶; 无机氮; 采暖期; 青岛

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)01-0029-07

Distribution of Atmospheric Particulate Inorganic Nitrogen in Different Weather Conditions in the Heating Period in Qingdao

QIAO Jia-jia^{1,2}, QI Jian-hua^{1,2}, LIU Miao-miao¹, FAN De-guo^{1,2}, SHI Jin-hui^{1,2}, GAO Hui-wang^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory on Marine Environment and Ecology of Education Ministry, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The atmospheric aerosol samples were collected before and in the heating period during October 2007-April 2008 in Qingdao coastal region, and inorganic nitrogen components were analyzed using IC (Ion Chromatography). The results showed that the concentration of aerosol particles and particulate inorganic nitrogen components (NH_4^+ , NO_3^-) were increased from $137.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $6.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ before to $250.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $4.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $10.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in the heating period respectively. The concentrations of TSP (total suspended particles) and inorganic nitrogen in Qingdao were influenced by different weather conditions. The average concentration of TSP was $181.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in sunny days during heating period, increased by 32.0% than before. But the nitrate and ammonium showed a value of 5.56 and $1.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in sunny days, lower than that before heating, which mainly came from secondary aerosols. The average concentrations of TSP, nitrate and ammonium increased were 1-2 times higher in foggy days in heating period due to lower temperature, high humidity and accumulation of pollutants. The concentrations of TSP, nitrate and ammonium decreased in strong winds and temperature drop weather. The size distribution of aerosol particles and inorganic nitrogen, were influenced clearly by heating soot and ash. The size distribution of nitrate showed double peaks with a higher peak in accumulation mode ($0.43\text{-}0.65 \mu\text{m}$) and a lower one in coarse mode ($3.3\text{-}4.7 \mu\text{m}$) before heating, and the peak in the 'accumulation mode' shifted to $0.65\text{-}1.1 \mu\text{m}$ during heating period. NH_4^+ -N, a major inorganic nitrogen component in the particulate matter, showed single peak in the "accumulation mode".

Key words: aerosol; inorganic nitrogen; heating period; Qingdao

大气气溶胶是当今国际环境科学研究的前沿领域^[1], 气溶胶对环境质量、大气过程和全球气候的影响与相互作用都与其化学组成和粒径分布密切相关^[2]。大气氮沉降可为陆地、河口、海湾生态系统输入过量的营养元素氮, 从而引发土壤酸化、水体富营养化、生物群落结构改变等一系列生态环境问题^[3]。大气沉降也是海水中氮元素的主要来源, 研究气溶胶中无机氮的组成和分布特征有助于了解氮化物在

环境中的形成、转化和输运机制, 以及大气氮对海洋生态系统的影响。大气氮沉降及其生态环境效应引起了广泛关注^[4]。张金良等^[5]指出: 在西北太平洋海岸带(黄海), 大气沉降可能成为营养元素的主要来

收稿日期: 2008-12-02 修订日期: 2009-02-23

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(40490262); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403703)

作者简介: 乔佳佳(1983~), 女, 硕士, 主要研究方向为环境科学, E-mail: achileus@ouc.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: qjianhua@ouc.edu.cn

源,尤其在向上的输入(如上升流)很小的真光带. Prospero 等^[6]估计北太平洋中部海洋上约 40%~70%的 NO_3^- 来自大气沉降. Zhang 等^[7]研究表明,大气沉降是大陆溶解无机氮输入到黄海西部地区的主要途径.如果只考虑大气湿沉降和河流输入,其中 58%的溶解无机氮通过大气湿沉降输入.目前对无机氮的季节和空间分布特征研究已经取得了相当大的进展^[8-12],但是对特殊天气过程下无机氮分布特征的了解却非常有限.

实际上,不同天气状况和气象条件对气溶胶的组成与分布特征有着很大影响.游荣高等^[13]的研究表明,能见度差的阴天或多云天气条件下,采暖期间由燃煤引起的烟尘气溶胶粒子浓度明显增加,大约是采暖期前晴空天气条件下浓度值的 10~20 倍左右. O'Dowd 等^[14]的研究表明积聚模态颗粒物的总量在多云天气下要高于晴朗天气下.一些研究表明,雾霾天气下不但颗粒物浓度较晴朗天气下成倍增加^[15,16],气溶胶中水溶性离子的浓度亦有增长^[17,18].此外,研究显示气象要素对于气溶胶分布有着较大影响^[19],如风速^[20,21]、湿度^[22,23]、温度^[24]等.由此可见,研究不同天气条件下气溶胶的组成和粒径分布特征对于了解大气物理、化学过程和大气污染控制有着重要意义,但是相应的天气过程研究非常缺乏,特别是对气溶胶中氮的组成和粒径分布特征的研究.

青岛受到陆源和海源的双重影响,冬春季采暖期内,燃煤取暖成为青岛大气气溶胶的主要来源之一,同时冬季多发的大风降温、雾天等天气过程对于气溶胶的浓度有较大影响.因此研究青岛采暖期及雾天等天气状况下气溶胶中无机氮的分布特征,对于了解采暖及不同天气过程对大气环境、人体健康以及氮沉降环境效应的影响具有重要意义.本研究主要通过对 2007-10~2008-04 连续采集的大气气溶胶样品的分析,获得了采暖前及采暖期颗粒物及其中无机氮的组成和质量浓度谱分布,分析了燃煤供暖和不同天气状况对于大气颗粒物及其中无机氮组成与粒径分布特征的影响.

1 材料与方法

1.1 气溶胶样品采集

于 2007-01-15~2008-03-19 在中国海洋大学八关山顶气象观测台(120°20'E, 36°04'N, 海拔约 77 m)采集了气溶胶 TSP(总悬浮颗粒物)和安德森分级样品.采样点如图 1 所示. TSP 样品采用 KC-1000TSP

大流量采样器(青岛崂山电子仪器总厂有限公司)采集在经过预处理的石英纤维滤膜(450°C 灼烧 5 h)上,流量为 1.05 m³/min. 分级样品用 AN-200 型安德森采样器(日本柴田科学株式会社)采集,按粒径分为 9 级(>11, 7.0~11, 4.7~7.0, 3.3~4.7, 2.1~3.3, 1.1~2.1, 0.65~1.1, 0.43~0.65, 0~0.43 μm),采样流量为 28.3 L/min,所用滤膜为聚四氟乙烯滤膜.采样结束后样品膜置于 -85°C 深冷冰箱中保存.

2007-01-15~2008-03-19,于每月 5、15、25 日同步采集 TSP 和 Anderson 常规样品,采样时间分别为 4 h 和 48 h.供暖开始后 TSP 样品开始加密采样,2007-11-13~2007-11-31 每 3 d 采集一次样品,2007-12 每 5 d 采集一次样品,1 月份加采 3 个晴天和 3 个阴天的 TSP 样品.

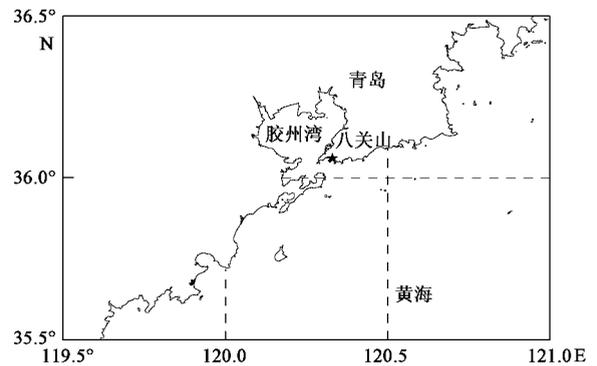


图 1 采样点示意

Fig. 1 Location of the sampling station

1.2 样品处理与分析

样品称量后,截取一定面积的样品滤膜置于 10 mL 比色管中,加入 8 mL Milli-Q 水,冰水浴超声振荡萃取 40 min,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,Milli-Q 水淋洗定容.采用 ICS-3000 型离子色谱仪(美国戴安)分析阴阳离子含量,该方法相关参数参见表 1.同时取空白滤膜,同步测定滤膜空白值.

2 结果与讨论

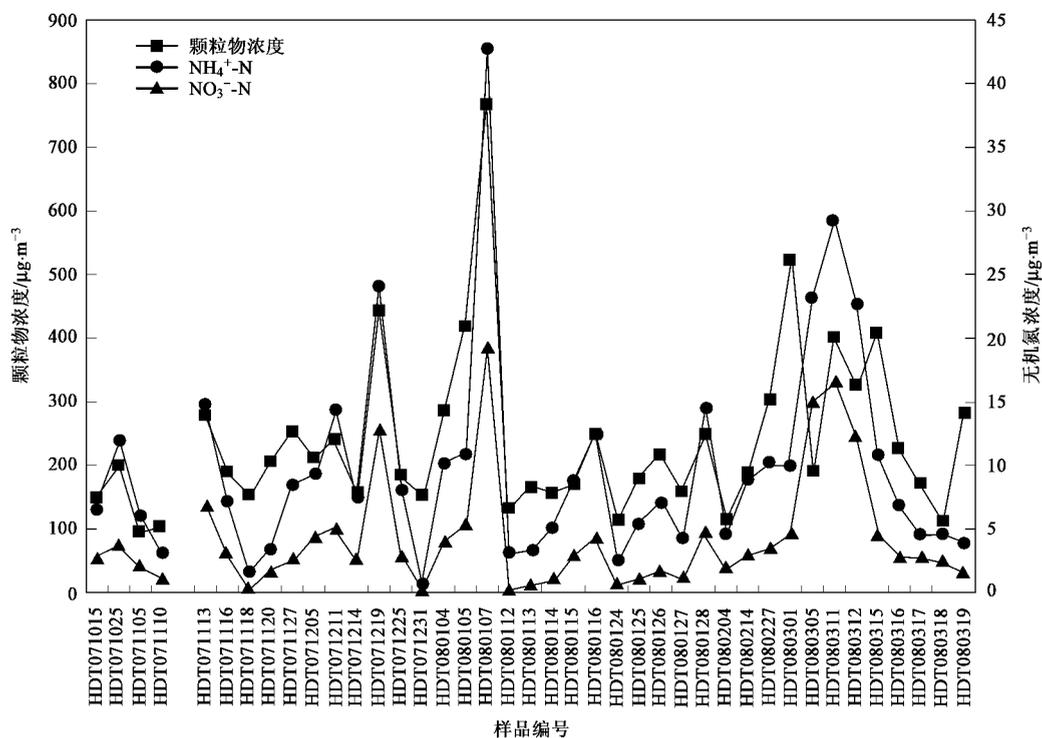
2.1 TSP 颗粒物及其中无机氮组分分布特征

青岛采暖期从 2007-11-15~2008-04-05,2007-11-12 起低温试供暖.从图 2 可以看出,采暖期内颗粒物质量浓度有较大的起伏变化,但总体来说高于采暖前.采暖前月平均浓度为 137.41 μg/m³,采暖期内由于受到燃煤供暖影响,平均浓度增加到 250.34 μg/m³,比采暖前增加了 82.2%.采暖期采集的 36 个

表 1 离子色谱方法的线性范围、检出限、精密度

Table 1 Detection limits, precision and linear ranges of the IC

离子	精密度/%	线性范围/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	相关系数	检出限/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
NO_2^-	0.973	0.03 ~ 200	0.999 7	0.002 2
NO_3^-	1.54	0.01 ~ 500	1.000 0	0.002 7
NH_4^+	0.56	0.05 ~ 100	0.997 4	0.000 24



图中编号 HDT071015 表示海大采集 TSP 样品, 采样时间为 2007-10-15 余同

图 2 采暖前及采暖期大气颗粒物及无机氮组分浓度分布

Fig. 2 Concentrations of the TSP and inorganic nitrogen component before and in the heating period

样品中, 超过国家环境空气质量标准二级标准 ($300 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的样品数为 8 个, 占总样品数的 22.2%。采暖期气溶胶最低浓度为 $111.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 出现在 2008-01-24 采集样品, 最高浓度出现在 2008-01-07 采集样品, 为 $768.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。除此之外, 颗粒物浓度分布出现了几次明显峰值, 如 2007-12-19、2008-03-01、2008-03-11 和 2008-03-15 采集的样品。

从采样天气状况来看, 样品颗粒物质量浓度的峰值都是出现在雾天或是沙尘天气, 而浓度低值一般出现在晴好天气或降水后。采用美国国家海洋和大气局 (NOAA) 的后向轨迹模式 (HYSPLIT) (<http://www.arl.noaa.gov/>) 分析采样期间气团移动路径, 以采样点为参考点, 选取 1 000 m 高度层, 计算采样当日 13 00 (北京时间) 的后向轨迹, 以追踪抵达青岛的气团过去 72h 所经过的地方。颗粒物浓度出现低

值时, 青岛地区主要受到来自 $\text{N}50^\circ$ 以北较高纬度地区气流控制 [图 3(a)], 而浓度出现高值时, 控制青岛地区的气流路径主要有 2 种, 一种是来自西部或西南的暖湿气流 [图 3(b)], 另一种是出现沙尘天气时来自北部沙尘暴发源地的内蒙古等地 [图 3(c)]。马锋敏等²⁵ 在对北京秋季的后向轨迹分析结果亦得到相似结果, 即非沙尘天气下大气污染较严重时受偏南气流控制, 清洁期则受偏北气流控制。由此可见, 青岛采暖期的颗粒物质量浓度不仅与采暖等人为因素有关, 天气过程也在很大程度上影响了颗粒物浓度分布。

在气溶胶样品中, NH_4^+-N 在总无机氮中所占比例最高, 为 60.7% ~ 90.2%。 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 稳定性较差, 在环境中易被氧化为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 在所采集样品中均未检出。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的浓度范围在 0.23 ~ 19.42

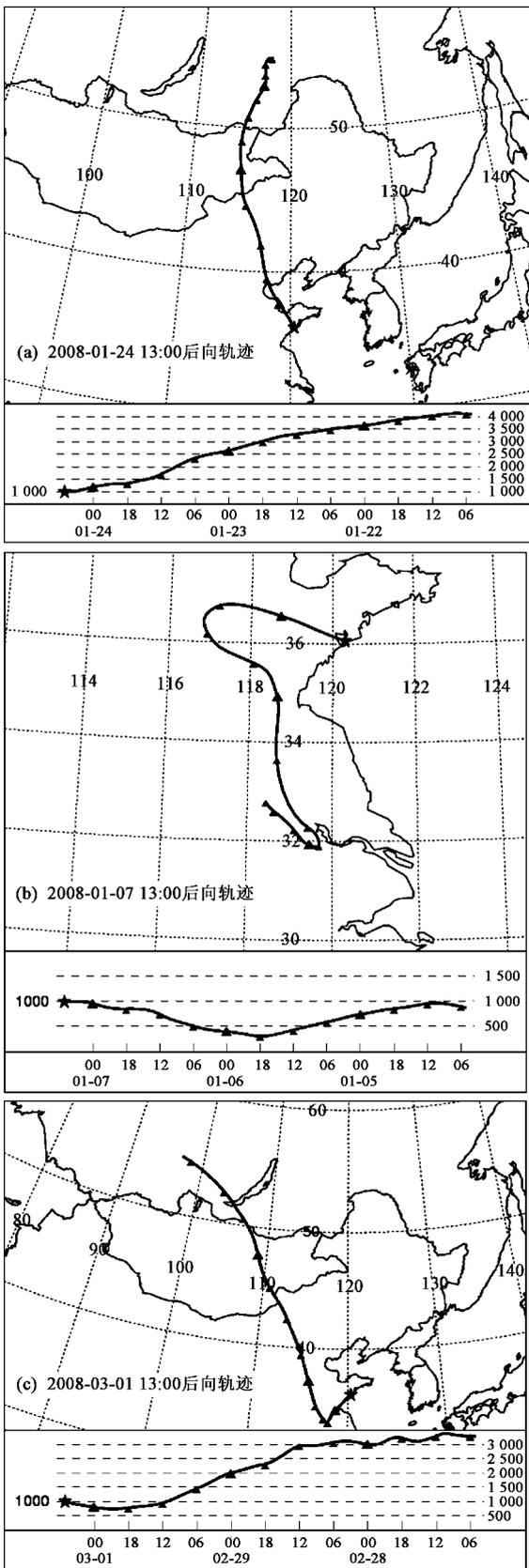


图3 采暖期不同天气下1000 m高空
到达青岛的气团72 h后向轨迹分析

Fig.3 72 h backward trajectories to Qingdao at 1000 m height
in different weather of heating period

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和0.78~42.72之间,其月际分布与颗粒物分布具有良好的相关性($p=0.0001$, r 分别为0.78和0.71)。采暖期 NO_3^- -N和 NH_4^+ -N浓度较采暖期前均有明显的增加。 NO_3^- -N平均浓度由采暖前的 $2.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 增加到采暖期的 $4.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$,增加了79%; NH_4^+ -N由采暖前的 $6.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 增加到 $10.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$,增加了47.9%。 NO_3^- -N增加量与颗粒物浓度相近,这是由于 NO_3^- -N主要来源于汽车尾气以及燃料的燃烧,采暖期燃煤影响增加了 NO_3^- -N的来源,而 NH_4^+ -N主要来源于动物排放和化肥的使用,燃煤过程只有少量氨排放,所以采暖期 NH_4^+ -N的增加量相对较小。同时,采暖期的平均气温比采暖前一个月低,研究表明,低温更有利于大气中的 HNO_3 气体转化为 NO_3^- -N,而不利于含氮化合物的分解^[20-24],因此,采暖期的温度条件更有利于含氮化合物的形成。与颗粒物分布相同,采样期间硝酸盐和铵盐浓度最大值出现在2008-01-07采集样品中,但是最小值出现在2007-12-31采集样品中,与颗粒物分布不同。采样当天青岛受强冷空气影响出现大风降温天气, NH_4^+ -N和 NO_3^- -N较之前分别降低了9倍及11倍,而颗粒物浓度仅略有降低。另外,在颗粒物浓度出现峰值的2008-03-01和2008-03-15采集样品,无机氮离子浓度虽然比同期晴好天气下的浓度有所上升,但并未出现明显浓度峰值。由此可见天气过程对于颗粒物和无机氮离子浓度均有影响,但影响程度不尽相同。下面就不同天气过程中气溶胶浓度的分布特征进行讨论。

2.2 不同天气过程对于气溶胶分布影响

2.2.1 采暖期晴天

青岛冬春季采暖期晴天一般风向为北风或西北风,平均风速 3.57 m/s ,与采暖前相比,风速略有增加。采暖期晴天颗粒物浓度均值为 $181.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$,高于采暖前,但 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N浓度分别为 5.56 和 $1.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$,低于采暖前。采暖期燃料的燃烧是冬季大气颗粒物的一个主要来源,通过72h后向轨迹分析发现,青岛冬春季采暖期内晴朗天气一般受来自中高纬西北气流控制,途径蒙古、北京等燃煤采暖区域,气团沿途携带的当地颗粒污染物是颗粒物浓度上升的原因之一。但由于冬季受北部、西北部冷空气影响,出现晴朗天气几率较高,大气稳定度较低,空气垂直向对流运动利于颗粒物的扩散,颗粒物浓度的增加并不非常显著。对于无机氮而言,冬季主要来源于当地排放的 NH_3 、 NO_x 、 HNO_3 气体等前体物质

转化形成的二次气溶胶,长距离传输主要增加的是较大的矿物盐颗粒,外源引入对其浓度的影响不明显.冬季晴朗天气时较大风速的北风利于二次气溶胶的扩散和稀释,同时较低的湿度不利于硝酸盐、铵盐的形成,这也是无机氮离子浓度较低的原因之一.颗粒物中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 主要通过 NH_3 与 SO_2 、 NO_x 、 HNO_3 等气体的反应生成,这些反应在很大程度上受到环境温度和湿度的影响,低温高湿条件有利于反应进行.研究表明^[26,27], NH_4NO_3 粒子在相对湿度 $< 60\%$ 时分解最多,而在相对湿度为 100% 时完全没有分解.采暖期晴朗天气下空气相对湿度较小,因此,采暖期晴朗天气下颗粒物中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度反而要比采暖前低.

2.2.2 采暖期雾天

青岛地处沿海,在静风天气下易形成湿度较大的雾天.在采暖期采集样品中,雾天样品占到了总样品数的 $1/3$ 以上.采暖期雾天的样品中颗粒物平均浓度为 $332.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度分别为 16.95 和 $8.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$,比采暖前浓度增加了 $1 \sim 2$ 倍.分析采样期间气象要素发现,采样期间雾天大多是由海陆风局部气流循环造成的,白天,地表受太阳辐射而增温,升温比海洋快,在低层形成海风和铅直剖

面上的海风环流.日落后,陆地降温比海洋快,出现与白天相反的热力环流而形成低层陆风和铅直剖面上的陆风环流.在海陆风气流循环影响下,海面高湿气团被带到陆地,形成雾,高湿度增加了颗粒物在空气中的停留时间,同时促进了 NH_3 、 NO_x 、 HNO_3 等气体生成二次气溶胶的反应,故此大气颗粒物的浓度以及无机氮组分浓度均有所增加.同时,夜间随陆风吹到海上的污染物在白天又被海风带回陆地,如此循环下,造成颗粒物积累,这也是雾天颗粒物浓度较高的原因之一.图 2 中可以看出,从 2008-01-04 起,青岛持续出现雾天,污染物不断积累而无法扩散,样品颗粒物浓度及无机氮组分浓度不断增高,从而 2008-01-07 采集样品达到采样期间的最大值.

2.2.3 大风降温天气

采样期间,由于强冷空气的作用,分别于 2007-12-31 以及 2008-01-12 出现大风降温天气,2008-01-12 还出现较强降水.如图 4 所示,来自北极圈内的强冷空气产生的大风,使大气层结处于不稳定状态下,加剧了大气湍流扩散,从而使气溶胶颗粒的沉降速率增大,易于从空气中沉降清除,使颗粒物以及无机氮组分浓度值与之前所采集样品相比有明显降低.

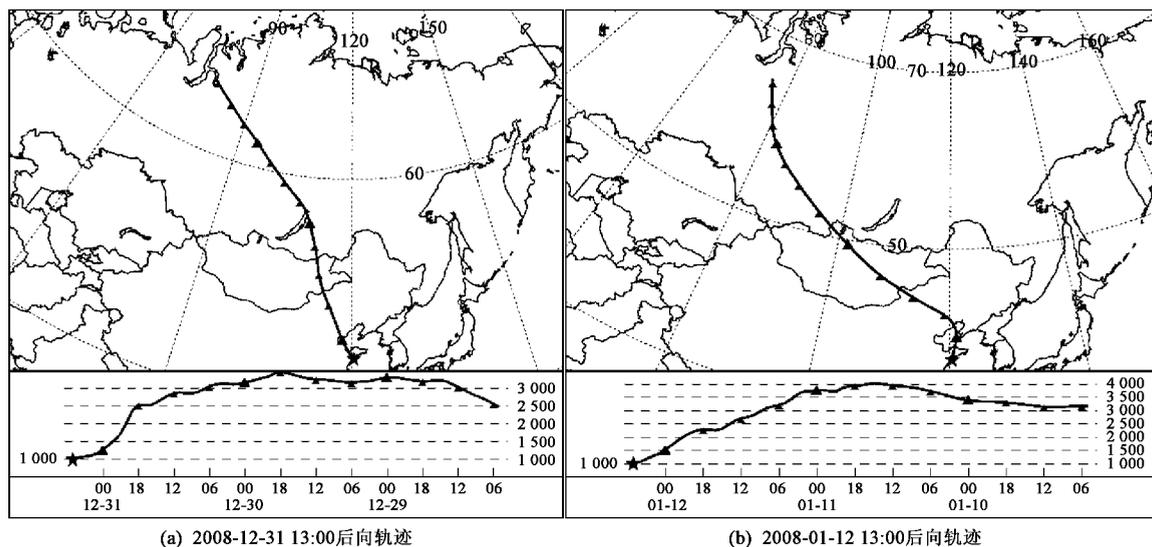


图 4 采暖期 2 次大风降温天气 72h 后向轨迹分析结果

Fig. 4 72 h backward trajectories in two events on strong temperature drop

2.3 采暖期气溶胶粒径分布特征

各级的粒径区间划分明显不均等,因此,各粒径范围离子的质量浓度不能直接反映离子的粒径分布规律.为客观地分析其分布规律,采用质量浓度分布函数 q 来加以描述. $q = dM/d \lg D_p$,用 $\Delta M/\Delta \lg D_p$

近似表示,其中 ΔM 为某一粒径区间粒子中离子的质量浓度; $\Delta \lg D_p$ 为对应粒径区间上限与下限粒径对数值的差值^[28].

如图 5 所示,青岛近海的颗粒物质量浓度在采暖前和采暖期内均呈双峰分布,采暖前积聚模态对

应的峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 的范围内,粗模态峰值出现在 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 的范围内,而采暖期内积聚模态的峰值移到 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 范围内,除此之外 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 和 $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 处的颗粒物有所增加.这是因为采暖期燃料燃烧增加了烟尘集合体和燃煤飞灰的排放量.李卫军等^[29]在研究北京市区的颗粒物数量-粒度分布时发现,烟尘集合体数量-粒度分布呈现出双峰特征,主峰为 $1.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$,次峰为 $0.6 \sim 0.7 \mu\text{m}$,燃煤飞灰粒度峰值在 $1.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$,因而采暖燃煤对于颗粒物的增加主要是体现在 $0.65 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 这三级上,从而造成峰形的变化.可见,采暖期烟尘和飞灰的排放同样影响青岛大气颗粒物和无机氮的粒径分布,特别是细粒子部分.

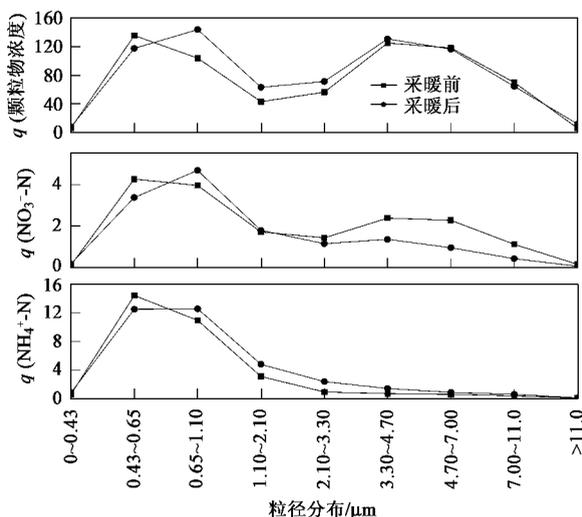


图5 青岛大气颗粒物及无机氮组分粒径分布

Fig.5 Size distribution of the particle and inorganic nitrogen component in the heating period

与颗粒物浓度分布规律相似, NO_3^- -N也呈现双峰分布,采暖前峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 与 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 的范围内,采暖期积聚模态峰值出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 范围内.细粒子中的 NO_3^- 主要来源于人为活动、燃料燃烧、发电厂以及工业生产释放的氮氧化物转化而成的硝酸,通过与空气中的 NH_3 等碱性物质反应而形成 NH_4NO_3 等二次气溶胶.而粗粒子中的 NO_3^- 主要来自于 NO_x 或 HNO_3 直接在粗粒子上发生反应,以及细粒子中的硝酸铵分解后,在粗粒子上被碱性物质中和或与 NaCl 发生替代反应,形成非挥发性硝酸盐^[30~33].采暖期气温比较低,细粒子中所含硝酸盐不易挥发,因而造成了粗粒子中的硝酸盐浓度比采暖前反而降低.采暖前和采暖期的

NH_4^+ -N均呈现明显的单峰分布,峰值出现在积聚模态.除采暖期 2008-01-05 采集样品由于浓度较高而导致颗粒碰并导致峰值移动到 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 处,其它样品峰值均出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 处.这是由于气溶胶颗粒中的 NH_4^+ 主要是畜牧业和农业、化肥的使用及工业生产过程中排放的 NH_3 ,与空气中的酸性气体经由气粒转化过程产生的二次气溶胶粒子,大部分分布于细粒子上.而 2008-01-05 采集样品, NH_4^+ 浓度非常高,加大了粒子之间碰并、凝结成更大粒径颗粒的机会,因此而发生了粒径峰值的向大颗粒移动.

3 结论

(1) 由于受到燃煤供暖影响,采暖期内青岛颗粒物和无机氮的浓度都有明显增加,其中颗粒物浓度增加了 82.2%; NO_3^- -N 与 NH_4^+ -N 浓度分别增加 79% 和 47.9%.

(2) 天气过程对于青岛颗粒物浓度和无机氮离子浓度均有较大影响.采暖期晴天颗粒物浓度较采暖前增加 32.0%,而 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 浓度低于采暖前.雾天因为低温高湿和污染物的循环积累,样品中颗粒物和 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 浓度比采暖前浓度增加了 1~2 倍.此外,采暖期时大风降温天气下颗粒物浓度及无机氮组分浓度均有所降低.

(3) 采暖期烟尘和飞灰的排放影响青岛大气颗粒物和无机氮的粒径分布,特别是细粒子部分.青岛近海颗粒物质量浓度及 NO_3^- -N 呈现双峰分布,采暖前峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 与 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 的范围内,采暖期积聚模态峰值移至 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 范围内. NH_4^+ -N 粒径分布均呈现明显的单峰分布,峰值出现在积聚模态.

参考文献:

- [1] 吴兑,邓雪娇,叶燕翔,等.岭南山地气溶胶物理化学特征研究[J].高原气象,2006,10(25):877-895.
- [2] Meszaros E, Barcza T, Gelencser A, et al. Size distributions of inorganic and organic species in the atmospheric aerosol in Hungary [J]. J Aerosol Sci, 1997, 28(7):1163-1175.
- [3] 陈能汪,洪华生,张珞平.九龙江流域大气氮湿沉降研究[J].环境科学,2008,29(1):38-46.
- [4] Vitousek P M, Aber J D, Howarth R W, et al. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences [J]. Ecological Applications, 1997, 7(3):737-750.
- [5] 张金良,于志刚,张经.大气的干湿沉降及其对海洋生态系统的影响[J].海洋环境科学,1999,18(1):70-75.
- [6] Prospero J M, Savoie D L. Effect of continental sources on nitrate

- concentrations over the Pacific Ocean[J]. *Nature* , 1989 , **339**(29): 687-689.
- [7] Zhang J , Chen S Z , Yu Z G . Factors influencing changes in rain water composition from urban versus remote regions of the Yellow Sea [J]. *J Geophys Res* , 1999 , **104**(1): 1631-1644.
- [8] 于丽敏, 祁建华, 孙娜娜, 等. 南、黄海及青岛地区大气气溶胶中无机氮组分的研究[J]. *环境科学学报* , 2007 , **27**(2): 319-325.
- [9] 周福民, 邵可声, 胡敏, 等. 北京大气气溶胶部分无机组分及相关气体的浓度变化[J]. *环境科学* , 2002 , **23**(1): 11-15.
- [10] Zhang K , Wang Y , Wen T , *et al.* Properties of nitrate , sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosols(PM_{10}) in Beijing [J]. *Atmos Res* , 2007 , **84**(1): 67-77.
- [11] Cheng M T , Lin Y C , Chio C P , *et al.* Characteristics of aerosols collected in central Taiwan during an Asian dust event in spring 2000 [J]. *Chemosphere* , 2005 , **61**(10): 1439-1450.
- [12] Favez O , Cachier H , Sciare J , *et al.* Seasonality of major aerosol species and their transformations in Cairo megacity[J]. *Atmos Environ* , 2008 , **42**(7): 1503-1516.
- [13] 游荣高, 任丽新. 北京采暖期间和采暖期前大气气溶胶物理特性的对比研究[J]. *大气科学* , 1990 , **14**(3): 354-363.
- [14] O 'Dowd D C , Lowe J A , Smith H M . The effect of clouds on aerosol growth in the rural atmosphere[J]. *Atmos Res* , 2000 , **54**(4): 201-221.
- [15] 范焯, 郭学良, 付丹红, 等. 北京及周边地区 2004 年 8、9 月间大气气溶胶分布特征观测分析[J]. *气候与环境研究* , 2007 , **12**(1): 49-62.
- [16] 时宗波, 贺克斌, 陈雁菊, 等. 雾过程对北京市大气颗粒物理化特征的影响[J]. *环境科学* , 2008 , **29**(3): 551-556.
- [17] 李丽珍, 沈振兴, 杜娜, 等. 霾和正常天气下西安大气颗粒物中水溶性离子特征[J]. *中国科学院研究生院学报* , 2007 , **24**(5): 674-679.
- [18] Sun Y , Zhuang G , Tang A , *et al.* Chemical Characteristics of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Haze-Fog Episodes in Beijing[J]. *Environ Sci Technol* , 2006 , **40**(10): 3148-3155.
- [19] Schlunzen K H , Meyer M I E . Impacts of meteorological situations and chemical reactions on daily dry deposition of nitrogen into the southern North Sea[J]. *Atmos Environ* , 2007 , **41**(2): 289-302.
- [20] 周丽, 徐祥德, 丁国安, 等. 北京地区气溶胶 $PM_{2.5}$ 粒子浓度的相关因子及其估算模型[J]. *气象学报* , 2003 , **61**(6): 761-768.
- [21] 杨军, 朱彬, 李子华, 泽当, 景洪. 大气气溶胶粒子的物理、化学特性[J]. *气象学报* , 2001 , **59**(6): 795-802.
- [22] 鲁兴, 吴贤涛. 北京市采暖期大气中 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度变化分析[J]. *焦作工学院学报* , 2004 , **23**(6): 487-490.
- [23] Elminir K H . Dependence of urban air pollutants on meteorology[J]. *Sci Total Environ* , 2005 , **350**(1-3): 225-237.
- [24] Galindo N , Nicolás J F , Yubero E , *et al.* Factors affecting levels of aerosol sulfate and nitrate on the Western Mediterranean coast[J]. *Atmos Res* , 2008 , **88**(3-4): 305-313.
- [25] 马锋敏, 高庆先, 周锁铨, 等. 北京及周边地区一次典型大气污染过程的模拟分析[J]. *环境科学研究* , 2008 , **21**(1): 30-36.
- [26] Watson J G , Chow J C , Lurman F W . Ammonium nitrate , nitric acid and ammonia equilibrium in wintertime Phoenix , Arizona[J]. *J Air Waste Manage* , 1994 , **44**(4): 405-412.
- [27] Forrester J , Tanner R , Spandau D . Determination of total inorganic nitrate utilizing collection of nitric acid on NaCl-impregnated filters [J]. *Atmos Environ* , 1980 , **14**(1): 137-144.
- [28] 王荟, 常卫民, 杨丽波, 等. 南京市大气气溶胶中部分无机离子的粒径分布[J]. *环境科学研究* , 1997 , **11**(6): 12-14.
- [29] 李卫军, 邵龙义, 时宗波, 等. 城市雾天单个矿物颗粒物理和化学特征[J]. *环境科学* , 2001 , **22**(1): 253-258.
- [30] Stephen M W , Walter J , Joseph L O . Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species[J]. *Atmos Environ* , 1988 , **22**(8): 1649-1656.
- [31] 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.
- [32] Bardouki H , Liakakou H , Economou C , *et al.* Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter[J]. *Atmos Environ* , 2003 , **37**(2): 195-208.
- [33] Ocskay R , Salma I , Wang W , *et al.* Characterization and diurnal variation of size-resolved inorganic water-soluble ions at a rural background site[J]. *J Environ Monit* , 2006 , **8**(3): 300-306.