

# 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

赵鹏, 朱彤\*, 梁宝生, 胡敏, 康凌, 宫继成

(北京大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871)

**摘要:** 农业活动是大气颗粒物的重要来源之一. 为了研究北京郊区农田大气颗粒物质量和离子成分的分布, 探讨其来源, 本研究使用 8 级串联撞击式采样器 MOUDI 采集了 2004 年夏季北京远郊菜地的大气颗粒物样品, 测量了 0.18 ~ 18  $\mu\text{m}$  粒径段颗粒物质量和水溶性无机离子的粒径分布. 细粒子的主要离子成分是  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$ , 与温度、湿度和光照等条件相关, 推测主要来自农田释放的  $\text{NH}_3$  与光化学生成的酸性物种的反应. 细粒子中的  $\text{K}^+$  可能来自植物的排放和生物质的燃烧. 粗粒子中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  可能主要来自土壤颗粒物通过机械过程进入大气, 以及其后酸性物种和土壤颗粒物表面的化学反应. 研究表明, 施用的化肥和土壤可能是决定农田大气中颗粒物的重要因素, 北京远郊菜地对大气颗粒物可能有着重要的贡献.

**关键词:** 质量粒径分布; 粗粒子; 细粒子; 源

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0193-07

## Characteristics of Mass Distributions of Aerosol Particle and Its Inorganic Water-Soluble Ions in Summer over a Suburb Farmland in Beijing

ZHAO Peng, ZHU Tong, LIANG Bao-sheng, HU Min, KANG Ling, GONG Ji-cheng

(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** Agricultural activity is one of the important sources of aerosol particle. To understand the mass distribution and sources of aerosol particle and its inorganic water-soluble ions in the suburb farmland of Beijing, particle samples were collected with a MOUDI cascade impactor in the summer of 2004 in a suburb vegetable field. The mass distributions of the particle and its inorganic water-soluble ions in the diameter range of 0.18 ~ 18  $\mu\text{m}$  were measured. The dominant ions in the fine particle were  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$ . The association of day to day variation of the concentration of these ions with temperature, humidity and solar radiation suggests that they are formed by the reaction of  $\text{NH}_3$  released from the vegetable field with the acid species produced from photochemical reactions.  $\text{K}^+$  in the fine particle is likely from the vegetation emission and biomass burning.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the coarse particle are suggested to come from the mechanical process by which the soil particle entered the atmosphere, and from the reactions of the acid species at the surface of the soil particle. The results show that fertilizer and soil are possibly important factors determining the aerosol particle over the agricultural fields, and the vegetable fields in suburb Beijing could contribute significantly to the aerosol particle.

**Key words:** mass size distribution; coarse particle; fine particle; source

大气颗粒物影响着大气环境和气候变化过程, 是当今大气化学前沿研究领域的重要对象. 颗粒物的粒径和化学成分受其来源和大气物理化学过程控制, 并直接影响其在大气中发挥的作用. 由于来源的不同及大气中的物理化学及沉降过程的影响, 大气颗粒物的化学成分和粒径分布存在很大的空间变异性, 对不同环境条件下的颗粒物进行粒径及成分观测, 有助于揭示不同区域大气颗粒物的来源, 以便全面评价大气颗粒物的环境效应. 目前我国大气颗粒物的研究一般集中在人口众多的城区, 而对周边地区的报导很少, 一般将周边农村作为城区的对照点<sup>[1,2]</sup>. 然而 Park 等发现, 农业地区生物质的燃烧

会增加大气中  $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  浓度, 同时造成二次气溶胶如  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等浓度较低<sup>[3]</sup>. Xu 等通过研究长江三角洲农村的气溶胶, 发现有机碳和生物质的燃烧有关, 当地的人为源和附近城市的远距离输送对当地的气溶胶也有重要贡献<sup>[4]</sup>. 作为颗粒物的排放源, 农田中的机械过程可以产生粗颗粒, 大量使用的氮肥会导致氨的大量释放并促进大气细颗

收稿日期: 2005-03-19; 修订日期: 2005-05-01

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410802, 2002CB211605)

作者简介: 赵鹏(1979~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为气溶胶特性及通量观测.

\* 通讯联系人

粒物的生成,但目前我国这方面的观测非常有限.我国菜地存在过量使用化肥特别是氮肥的情况,很可能是大气细颗粒物的一个重要来源.测定菜地大气颗粒物的分布和组成,对鉴别大气颗粒物的来源和输送规律有重要的意义<sup>[2]</sup>.

为此,本研究对2004年夏季北京远郊菜地大气颗粒物及其水溶性无机离子的质量浓度谱分布进行了观测,探讨了当地大气颗粒物的来源和形成机制.

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品采集

采样地点:北京市顺义区杨镇沙岭村香港向阳菜场的菜地(40°9'N, 116°52'E),距离市中心约50 km.

采样时间:2004-08-07~2004-08-15(表1).08-10因仪器故障,08-12因降雨而暂停观测.期间主导风向为西南风.

采样仪器:8级串联撞击式采样器MOUDI(Model 110, MSP公司,美国),在恒定流速30 L·min<sup>-1</sup>下粒径切割为(进口>18 μm)10~18 μm,

5.6~10 μm,3.2~5.6 μm,1.8~3.2 μm,1.0~1.8 μm,0.56~1.0 μm,0.32~0.56 μm,0.18~0.32 μm<sup>[5]</sup>.采样前流速经过了煤气表的校正,采样期间每2 h检查流速.由于采样点的菜地中施用了氮肥,释放的气态NH<sub>3</sub>会与收集在滤膜上的酸性颗粒物发生反应,影响颗粒物的准确测量,故在MOUDI采样入口处安置了自制的环形扩散管以吸收气流中的NH<sub>3</sub>.环形扩散管内管外径30 mm,外管内径32 mm,总长度为300 mm,内外管之间的吸收表面呈毛玻璃状,以使较多的吸收剂均匀地涂在壁上.涂有H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>[3%(质量分数)甲醇-水(比例为90:10)溶液]吸收剂的有效长度为220 mm,在入口处留有未磨毛和未涂层的玻璃管长80 mm,以保证空气以层流状态通过吸收表面.并避免较大的颗粒物由于惯性撞在入口处而造成损失<sup>[6]</sup>.实验表明,扩散管对于NH<sub>3</sub>的吸收效率可达96%.安置扩散管后,采样入口距离地面的高度约1 m.

采样膜:PTFE膜(孔径2 μm,47 mm,Whatman公司,美国).

### 1.2 样品分析

表1 观测时段和气象条件

Table 1 Observation and weather conditions

日期/年-月-日	开始时刻/o'clock	结束时刻/o'clock	平均气温/	平均水平风速/m·s <sup>-1</sup>	天气
2004-08-07	09:36	17:51	28.70	0.992	多云
2004-08-08	07:16	19:24	30.62	0.736	多云
2004-08-09	07:14	19:25	29.87	1.36	多云
2004-08-10	暂停观测				多云
2004-08-11	07:02	19:30	26.98	1.6	阴
2004-08-12	暂停观测				雨
2004-08-13	07:12	19:31	23.29	0.849	阴转晴
2004-08-14	06:50	18:41	24.32	0.602	阴转晴
2004-08-15	06:57	17:34	22.42	0.926	阴有短时零星小雨

采样膜在超净实验室恒温[(20±1)]恒湿(RH 45%±5%)条件下放置24 h以上平衡,十万分之一天平(AX105DR, Mettler-Toledo公司,瑞士)称重,3张空白膜进行实验室空白的校准.根据采样前后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.采样和称重后采样膜用10 mL超纯水(Milli-Q Gradient, Millipore公司,美国)超声提取30 min,超声清洗仪中加冰块以免水温过高.由于PTFE膜是憎水性材料,故提取前超纯水中加入100 μL乙醇.提取得到的溶液用水系滤膜过滤器(孔径0.45 μm, φ13 mm,天津腾达公司)过滤到塑料瓶中.扩散管采集的样品当日用超纯水洗脱,定容于250

mL.以上样品均-18℃冷冻存放至分析.

离子色谱仪(DX-2500 IC/ECD, Dionex公司,美国)进行水溶性无机离子的分析.阴离子检测使用Dionex AS14分离柱,ASRS-4mm抑制器,淋洗液为3.5 mmol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1.0 mmol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>,流速1.2 mL·min<sup>-1</sup>.阳离子检测使用CS-12A分离柱,CAES抑制器,淋洗液为20 mmol L<sup>-1</sup>的MSA,流速为1.0 mL·min<sup>-1</sup>.进样量均为25 μL.在上述采样和分析条件下,大气颗粒物中Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的定量检测限(信噪比为10)分别为6, 14, 12, 10, 19, 53, 169, 154 ng·m<sup>-3</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 颗粒物质量浓度的粒径分布

在粗、细粒子的分界线问题上,文献报道略有差异<sup>[7]</sup>.考虑到 MOUDI 各级粒径切割,本文将空气动力学直径小于  $1.8 \mu\text{m}$  的粒子 ( $\text{PM}_{1.8}$ ) 称为细粒子,大于  $1.8 \mu\text{m}$  而小于  $10 \mu\text{m}$  的粒子 ( $\text{PM}_{10-1.8}$ ) 称为粗粒子.

观测期间,大气颗粒物的质量谱呈双模态分布(图 1),质量集中在  $0.56 \sim 1.0 \mu\text{m}$  和  $3.2 \sim 10 \mu\text{m}$  粒径段.细粒子、粗粒子和  $\text{PM}_{1.8}$  的质量浓度平均值分别为  $70$ 、 $43$ 、 $120 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ .细粒子在  $\text{PM}_{10}$  中的比例为  $59\%$ ,  $\text{PM}_{1.8}$  在细粒子的比例为  $75\%$ .细粒子、粗粒子与  $\text{PM}_{10}$  的相关系数  $R^2$  分别为  $0.974$  和  $0.868$ ,而  $\text{PM}_{1.8}$ 、 $\text{PM}_{1.8-1}$  与细粒子的相关系数  $R^2$  为  $0.970$  和  $0.884$ ,均具有很强的相关性.

一般将郊区作为城区污染的对照点进行研究,如汪新福<sup>[1]</sup>、董金泉等<sup>[2]</sup>的研究显示郊区大气颗粒物浓度较低,但是本研究中细粒子和粗粒子质量浓度均较高,同胡敏等<sup>[8]</sup>对北京城区夏季的报道比较接近,并且细粒子浓度高于粗粒子(表 2).这说明颗粒物的源和汇及其强弱与文献报道相比有所不同. Keywood 等的研究发现,城市中  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  的相

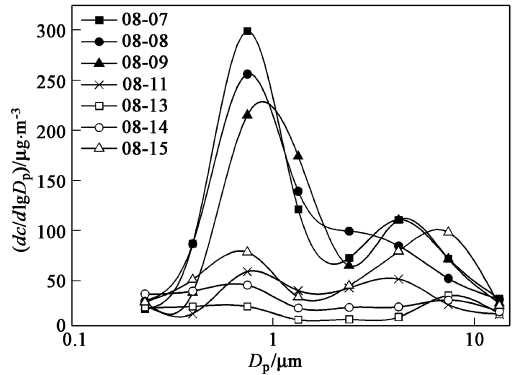


图 1 观测期间大气颗粒物的质量浓度谱分布  
Fig. 1 Mass size distributions of particulate matters during the sampling period

关性很强,而粗粒子和  $\text{PM}_{10}$  的相关性很差,表明城市中  $\text{PM}_{10}$  是由细粒子控制的<sup>[9]</sup>.董金泉等发现北京远郊细粒子浓度比粗粒子高,与城区有所不同,推测郊区的大气污染物主要是由大气输送的,而且郊区中粗细颗粒物变化是同步的<sup>[2]</sup>.但本研究显示,粗细粒子的浓度变化并不同步.尽管粗细粒子与  $\text{PM}_{10}$  的质量浓度的相关性很高,但如果仔细分析观测期间颗粒物质量浓度的粒径分布,可以发现粗细粒子浓度有着不同的变化规律.

表 2 北京细粒子和  $\text{PM}_{10}$  浓度的比较/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

Table 2 Comparison of mass concentrations of fine particles and  $\text{PM}_{10}$  in Beijing/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

颗粒物	郊区	城区	郊区	城区	北京大学				本研究
	1991 春	1991 春	1995 ~ 1996 全年	2001 夏	2001 夏	2002 冬	2002 夏	2003 冬	2004 夏
细粒子	~ 10 ( $\text{PM}_2$ )	~ 15 ( $\text{PM}_2$ )	31.2 ( $\text{PM}_2$ )	46 ( $\text{PM}_{2.5}$ )	52 ( $\text{PM}_{1.8}$ )	64.6 ( $\text{PM}_{1.8}$ )	70.4 ( $\text{PM}_{1.8}$ )	41.8 ( $\text{PM}_{1.8}$ )	70 ( $\text{PM}_{1.8}$ )
$\text{PM}_{10}$	~ 30	~ 48	58.0	68	113	159.1	130.9	71.6	113
细粒子/ $\text{PM}_{10}$	0.314	0.294		0.68	0.44	0.41	0.51	0.58	0.59
文献	[1]	[1]	[2]	[10]	[8]	[8]	[8]	[8]	

图 1 显示观测期间颗粒物的质量浓度及其粒径分布均出现了明显的逐日变化.在 08-07 ~ 08-09,细粒子占主要地位,而在 08-11、08-13 ~ 08-15,细粒子浓度大幅降低,粗细粒子占  $\text{PM}_{10}$  的比例大致相当.结合表 1 数据可以看到,颗粒物质量浓度的逐日变化与天气状况的变化有一定的关系.08-07 ~ 08-09 为多云天气,平均气温偏高,为  $29 \sim 31$ ,这段时间  $\text{PM}_{1.8}$ 、细粒子和粗粒子浓度最大,细粒子占  $\text{PM}_{10}$  的比例为  $67\%$ .此后 08-11 天气转阴,气温下降了近  $3$ , $\text{PM}_{1.8}$  和细粒子浓度减小到前 3 d 均值的  $30\%$ ,粗粒子浓度减小到  $50\%$ ,细粒子所占比例降低到  $53\%$ .在 08-12 降雨后,08-13 的气温再次下

降了近  $4$ , $\text{PM}_{1.8}$ 、细粒子和粗粒子浓度再次减小了  $50\%$ ,达到观测期间的最小值.此后气温变化不大, $\text{PM}_{1.8}$ 、细粒子和粗粒子的浓度均逐渐提高,细粒子所占比例也有所回升,但在 08-15 出现最小值  $45\%$ .由此可以看出,细粒子浓度与气温变化有一定的联系.气温在一定程度受光照影响,由此推测光化学反应可能是决定细粒子浓度的主要因素.一般认为粗粒子来自机械过程,农田产生的粗颗粒物和风速有一定的关系,这与观测期间平均风速和粗粒子浓度变化均不大的结果相符.然而 08-11 的水平风速最大,而粗粒子浓度却很低,这可能与当日菜地灌溉导致土壤湿度增加有关.

## 2.2 水溶性离子成分及其粒径分布

08-14 的  $0.18 \sim 0.32 \mu\text{m}$  粒径段的离子浓度异常并和质量浓度矛盾,估计该样品在提取和色谱分析过程中被污染,故离子成分不予讨论.观测期间,大气颗粒物细粒子中水溶性  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的平均浓度分别为  $1.21$ 、 $13.0$ 、 $2.86$ 、 $0.65$ 、 $1.83$ 、 $1.03$ 、 $5.91$ 、 $25.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,粗粒子中它们的平均浓度分别为  $0.97$ 、 $0.51$ 、 $0.33$ 、 $0.92$ 、 $3.58$ 、 $0.97$ 、 $2.92$ 、 $3.36 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ .根据颗粒物的质量和离子浓度数据,得到粗细粒子中水溶性离子的浓度百分比(表 3).细粒子离子组分中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量最高,其次是  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  占  $\text{PM}_{1.8}$  质量的  $52.7\%$ ,是细粒子的主要成分.

表 3 颗粒物中水溶性无机离子在粗细粒子中所占的质量分数/%

Table 3 Percentages of inorganic water-soluble ions in coarse and fine particles (mass)/%

离子	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
细粒子	1.85	15.4	3.39	1.09	3.04	1.64	7.84	29.5
粗粒子	2.28	1.22	0.76	1.91	7.88	2.40	6.64	6.76

图 2 显示,观测期内  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的粒径分布呈单模态, $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  呈双模态; $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  集中在细粒子的  $0.56 \sim 1.0 \mu\text{m}$  粒径段, $\text{NO}_3^-$  在粗粒子的  $3.2 \sim 5.6 \mu\text{m}$  粒径段有一

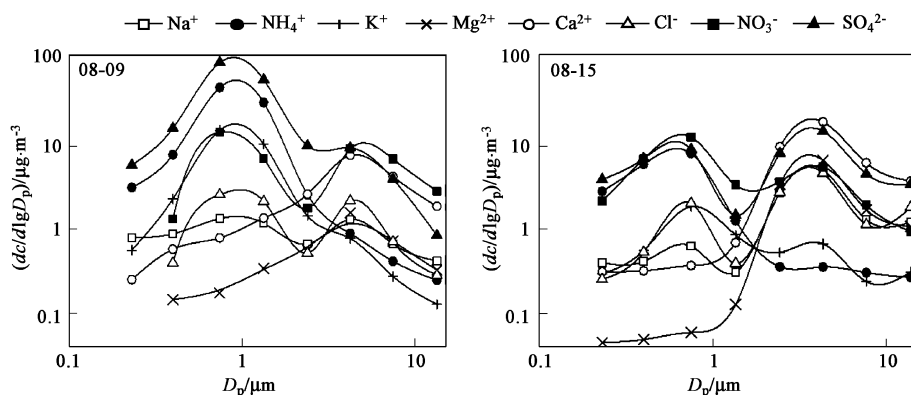


图 2 大气颗粒物中水溶性无机离子的质量谱分布

Fig. 2 Mass size distribution of inorganic water-soluble ions in particulate matter

## 2.3 颗粒物的来源分析

### 2.3.1 土壤与海洋来源

颗粒物中的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  可能来自海盐气溶胶的远距离输送.以  $\text{Na}^+$  为参比离子计算离子与  $\text{Na}^+$  的物质的量浓度之比(表 4),结果显示粗、细粒子中  $\text{Cl}^- /$

个相对低的峰; $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  集中在粗粒子的  $3.2 \sim 5.6 \mu\text{m}$  粒径段, $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  在  $0.56 \sim 1.0 \mu\text{m}$  粒径段有一个相对低的峰.08-09 和 08-15 各离子的粒径分布均有较大的差异,08-09 的  $\text{K}^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  集中在细粒子,08-15 细粒子中  $\text{K}^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度明显降低.这个差异可能和 2 个因素有关:08-12 降雨导致大气中颗粒物的去除;08-15 阴天光化学反应不活跃导致细粒子生成量低.

图 3 进一步显示天气状况和粗细粒子中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  以及气态  $\text{NH}_3$  浓度的逐日变化有一定的相关性.08-07 ~ 08-09,日照较强,气温较高,粗细粒子中的几种离子和气态  $\text{NH}_3$  的浓度均较高.菜地灌溉后的 08-11 天气转阴,日照减弱,气温降低, $\text{NH}_3$  浓度变化不大,但粗细粒子中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  浓度均明显降低.降雨后的 08-13,土壤和空气湿度增大,气温继续降低, $\text{NH}_3$  浓度有所降低,粗细粒子中的离子浓度也降低到观测期间最小值.此后到 08-15,气温变化不大, $\text{NH}_3$  浓度逐渐回升,粗细粒子中的离子浓度也逐渐增加.08-11 后阴天温度较低,颗粒物中  $\text{NH}_4^+$  比此前多云高温天气降低数倍,但  $\text{NH}_3$  却变化不大,似乎同气态  $\text{NH}_3$  与颗粒物中  $\text{NH}_4^+$  的热平衡和温度的关系不符.但阴天的低温可以导致光化学生成的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  浓度降低,从而使得与之发生中和反应生成的  $\text{NH}_4^+$  的量降低.

$\text{Na}^+$  均小于海水中的比例,可能是输送过程中  $\text{NaCl}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  反应,一方面产生了气态  $\text{HCl}$  而造成  $\text{Cl}^-$  的损失<sup>[11]</sup>,另一方面使  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  经多相成核作用附着在细粒子上<sup>[12]</sup>.  $\text{K}^+ / \text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+} / \text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+$  较高,而  $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$  较低,说明采

样地点的颗粒物中海盐贡献比例很小.

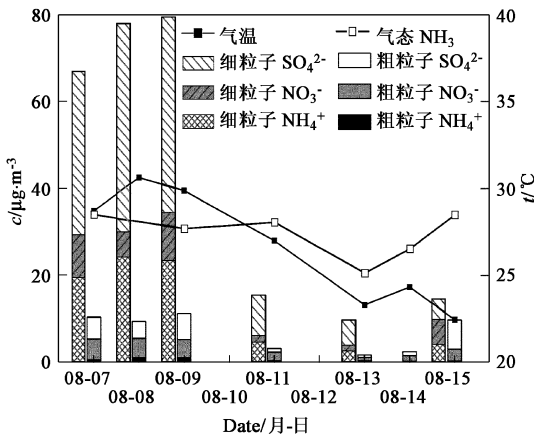


图 3 观测期间大气颗粒物主要可溶性无机离子质量浓度的逐日变化

Fig. 3 Time course of the mass concentrations of the dominant inorganic water-soluble ions during the sampling period

表 4 水溶性无机离子和  $\text{Na}^+$  的比例

Table 4 Ratios of inorganic water-soluble ions to  $\text{Na}^+$

粒子	$\text{Cl}^-/\text{Na}^+$	$\text{K}^+/\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$
粗粒子	1.07	0.40	3.55	0.80	3.60
细粒子	1.02	2.50	1.36	0.45	20.8
$\text{PM}_{10}$	0.97	1.51	2.44	0.67	13.2
海水 <sup>[11]</sup>	1.8	0.037	0.038	0.12	0.25

观测期间各粒径颗粒物中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  具有很强的相关性(相关系数  $R^2 = 0.9364$ , 图 4), 这说明  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的来源一致, 并且可能和土壤湿度有关. 08-07 ~ 08-09, 二者在粗粒子中的浓度平均值分别为  $4.27$  和  $0.95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 08-11 灌溉后, 二者在粗粒子中的浓度降低到  $1.52$  和  $0.22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 08-12 降雨后, 08-13 二者在粗粒子中的浓度降至最低值  $1.01$  和  $0.19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 此后逐渐升高. 菜地灌溉和降雨对粗粒子中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  浓度的明显影响表明颗粒物中这 2 种元素很可能主要来自当地土壤释放.

土壤颗粒物可随起风等过程直接进入近地面大气<sup>[13]</sup>, 成为大气颗粒物粗粒子中  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的主要来源. Parmar 等发现雨季颗粒物和离子浓度较低, 认为是由于降雨在清除大气颗粒物的同时也减少了土壤源排放的缘故<sup>[11]</sup>. 本研究观测到水平风速除了 08-11 较大外, 降雨前后差别不大, 而 08-11 ~ 08-14 粗粒子质量浓度和粗粒子中几种主要离子浓度均大幅度下降, 可能是由

于 08-09 灌溉和降雨增加了土壤湿度, 使土壤颗粒物不易被风吹起. 08-15 土壤湿度逐渐降低, 因而粗粒子质量浓度和粗粒子中的几种主要离子浓度均增大.

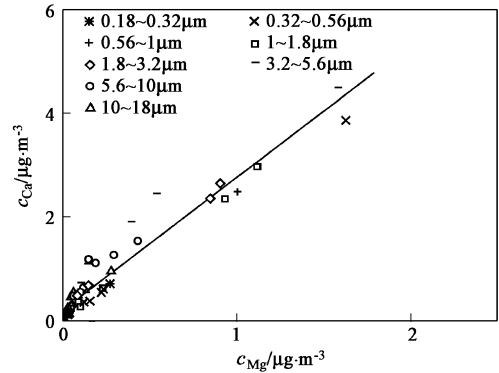


图 4 观测期间各粒径段颗粒物中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  浓度的相关性

Fig. 4 Correlation of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  concentrations in the particles of each diameter range during sampling period

粗粒子中的  $\text{SO}_4^{2-}$  来源还可能包括气态  $\text{SO}_2$  在湿润的碱性土壤颗粒物表面的反应. 此外,  $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  气体可以通过多相成核作用由气体转化成  $\text{SO}_4^{2-}$  并附着在大粒子上<sup>[12]</sup>. 除了土壤颗粒物直接进入大气的贡献外, 土壤颗粒物表面可以吸收水分而形成液滴, 将  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NO}_2$  捕获, 继而反应形成颗粒物  $\text{NO}_3^-$ , 这可能是粗粒子  $\text{NO}_3^-$  的来源之一<sup>[14]</sup>. 此外, Ali-Mohamed 等<sup>[15]</sup>认为采样点附近飞机在着陆和起飞时排气也可产生粗粒子的  $\text{NO}_3^-$ , 本研究采样点附近的首都机场有可能对采样点带来一定影响.

粗粒子中的  $\text{NH}_4^+$  可能部分来源于过量  $\text{NH}_3$  存在时,  $\text{NH}_3$  与海盐和土壤颗粒物中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  发生的反应<sup>[16]</sup>. 本研究发现  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$  在细粒子中较高, 在粗粒子中较低, 推测是由于过量的  $\text{NH}_3$  和潮湿的土壤气溶胶反应而进入粗粒子.

细粒子中的  $\text{K}^+$  可能来自植物的排放和生物质的燃烧. 在炎热和潮湿的条件下, 土壤溶液中的  $\text{K}^+$  会通过植物的根传输到叶, 然后通过呼吸作用经气孔排放, 粒径在亚微米级<sup>[11]</sup>. 化肥颗粒物中含有大量的  $\text{K}^+$ , 可能是粗粒子中  $\text{K}^+$  的重要来源.

### 2.3.2 $\text{NH}_3$ 的释放与光化学反应

与文献值相比, 本研究得到的细粒子和粗粒子中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度均较高(表 5), 说明附近有比较强的源. 离子浓度的逐日变化显示, 主要

源的排放与大气中  $\text{NH}_3$  的浓度和天气状况存在某种程度的相关关系.

表 5  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  在粗细粒子中浓度的比较/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 5 Comparison of the concentrations of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in coarse and fine particle/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

地区和季节	粗粒子			细粒子			细粒子所占比例/ %			文献
	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	
内陆城市夏季	0.61	0.04	0.18	0.4	1.07	2.98	40	97	94	[17]
内陆城市冬季	0.38	0.02	0.2	0.94	0.95	2.32	71	98	92	[17]
城市夏季				1.11	3.13	9.87				[18]
城市全年				3.63	2.84	8.22				[18]
内陆农业地区雨季							49.6	63.7	51.8	[8]
北京城区 2001 夏							60	97	80	[8]
北京城区 2002 冬							83	91	72	[8]
北京城区 2002 夏							70	83	80	[11]
北京城区 2003 冬							82	91	84	[8]
内陆城市郊区夏季	2.92	0.51	3.36	5.91	13.0	25.0	62	95	82	本研究

对农田中  $\text{NH}_3$  通量的观测证明,化肥的施用会造成  $\text{NH}_3$  向大气中的排放<sup>[19]</sup>. 研究表明细粒子的排放与  $\text{NH}_3$  的排放有关<sup>[20]</sup>. McCulloch 等对养猪场附近的大气研究后认为,细粒子中比例很大的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  源于当地很强的  $\text{NH}_3$  源<sup>[21]</sup>. 由于液相中  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$  的分配以及  $\text{NH}_3$  的气液平衡取决于温度,气温较高时气态  $\text{NH}_3$  浓度也较高,温度增高导致粪肥、土壤和植物对  $\text{NH}_3$  的排放增加,进而促进细粒子中  $\text{NH}_4^+$  的形成,使得农业排放的  $\text{NH}_3$  影响着当地大气气溶胶  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度<sup>[22]</sup>.

在光化学反应下,大气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  可以通过均相反应生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$ ,进而同  $\text{NH}_3$  反应均相成核生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,而使这 3 种离子主要存在于细粒子中<sup>[14,17]</sup>.  $\text{NH}_3$  也可以在酸性气溶胶表面发生反应而产生  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 这几种产物在大气中的稳定性不同,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  最为稳定,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  最易挥发和分解,因此  $\text{NH}_3$  倾向于和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  结合<sup>[11]</sup>. 夏季降雨前后大气湿度较大,有利于  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  生成<sup>[23]</sup>. 由于  $\text{NO}_x$ 、 $\text{NO}_3^-$  与  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  之间的平衡在高温条件下不利于向  $\text{NO}_3^-$  转化,一般在温度较高的夏季  $\text{NO}_3^-$  浓度最低,冬季最高. Lee 等发现  $[\text{SO}_4^{2-}]/([\text{SO}_2] + [\text{SO}_4^{2-}])$  在夏季最高,冬季最低,说明光化学作用的加强是  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度较高的主要原因<sup>[18]</sup>.

本研究观测点菜地施用的狮马牌高氮型 21-8-11s 复合肥,含氮量 21%,其中 65% 为铵态氮,在夏季炎热的条件下会挥发以气态  $\text{NH}_3$  进入大气. 降雨前后,土壤湿度和温度有所不同,08-07 ~ 08-09 气温较高,有利于化肥对  $\text{NH}_3$  的排放,因而大气中  $\text{NH}_3$  浓度较高;08-13 气温较低,并且土壤湿度较

大,不利于  $\text{NH}_3$  的排放,大气中  $\text{NH}_3$  相对较低.  $\text{NH}_3$  浓度的变化影响到  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  的反应,造成细粒子中  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度随之变化(图 3). 若考察  $\text{NH}_3$  的中和因子,即样品中  $\text{NH}_4^+$  浓度与假定完全转化成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  形式的  $\text{NH}_4^+$  之比,一般大于 0.8 被认为完全中和<sup>[24]</sup>,则发现  $\text{PM}_{1.0}$  的中和因子为 1.08,因此  $\text{NH}_3$  在细粒子中起到了完全中和的作用.

气温从一定程度上反应了日照的强弱,本研究中细粒子  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度和气温的变化趋势大体相似,因而推测  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  主要来自光化学氧化反应. 08-11 ~ 08-15 由于阴天日照较弱,抑制了  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  通过光化学反应生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ ,不足以将  $\text{NH}_3$  全部转化为  $\text{NH}_4^+$ ,因而细粒子中的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度都较低.

胡敏等的研究表明,北京城区在夏季硫酸盐、硝酸盐和铵盐的浓度对细粒子浓度的升高有直接作用,通过对二次离子前体物的控制 ( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{NH}_3$ ),可以有效地降低细粒子浓度<sup>[8]</sup>. 研究表明,北京远郊菜地大气中细粒子主要成分为  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ,土壤释放的  $\text{NH}_3$  和光化学反应产物  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  的中和反应是这类地区大气细粒子的主要来源.

### 3 结论

(1) 观测期间,大气颗粒物的质量谱呈双模态分布,细粒子浓度高于粗粒子.

(2) 水溶性离子  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  呈单模态分布,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  呈双模态分布.

$\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  集中在细粒子,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  集中在粗粒子。  $\text{K}^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  降雨前集中在细粒子, 降雨后细粒子部分的浓度明显降低。 天气状况和粗细粒子中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  以及气态  $\text{NH}_3$  浓度的逐日变化有一定的相关性。

(3) 粗粒子中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  可能主要来自土壤颗粒物通过机械过程进入大气, 以及其后酸性物种和土壤颗粒物表面的化学反应。 粗粒子中的  $\text{NH}_4^+$  可能部分来源于过量的  $\text{NH}_3$  存在时,  $\text{NH}_3$  与海盐和土壤颗粒物中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  发生的反应。

(4) 细粒子主要成分为  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ , 土壤释放的  $\text{NH}_3$  和光化学反应产物  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  的中和反应是当地大气细粒子的主要来源。 细粒子中的  $\text{K}^+$  可能来自植物的排放和生物质的燃烧。

(5) 海盐气溶胶除了可能对北京远郊气溶胶中的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  有少量贡献外, 对其它成分影响不大。 研究表明北京远郊菜地对大气颗粒物可能有着重要的贡献。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 汪新福. 北京市中心和远郊农村冬天大气气溶胶的研究[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1998, **34**(3): 360 ~ 364.
- [ 2 ] 董金泉, 杨绍晋. 华北清洁地区气溶胶特征及其来源研究[J]. 环境化学, 1998, **17**(1): 38 ~ 44.
- [ 3 ] Park S S, Hong S B, Jung Y G, *et al.* Measurements of  $\text{PM}_{10}$  aerosol and gas-phase nitrous acid during fall season in a semi-urban atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(2): 293 ~ 304.
- [ 4 ] Xu J, Bergin M H, Yu X, *et al.* Measurement of aerosol chemical, physical and radiative properties in the Yangtze delta region of China[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(2): 161 ~ 173.
- [ 5 ] Marple V A, Rubow K L, Behm S M. A Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): Description, Calibration and Use [J]. Aerosol Science and Technology, 1991, **14**: 434 ~ 446.
- [ 6 ] 孙庆瑞, 王芙蓉, 田洪海, 等. 环状扩散管-分级采样器的建立和细粒子酸性的测定[J]. 环境科学学报, 1998, **18**(1): 56 ~ 61.
- [ 7 ] 王珉, 胡敏. 青岛沿海大气气溶胶中无机组分在粗、细粒子上的分布[J]. 环境科学, 2001, **22**(5): 35 ~ 37.
- [ 8 ] 胡敏, 赵云良, 何凌燕, 等. 北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布[J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 1 ~ 6.
- [ 9 ] Keywood M D, Ayers G P, Gras J L, *et al.* Relationships between size segregated mass concentration data and ultrafine particle number concentrations in urban areas[J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(18): 2907 ~ 2913.
- [ 10 ] Shi Z, Shao L, Jones T P, *et al.* Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air area in Beijing, 2001 [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(29): 4097 ~ 4108.
- [ 11 ] Parmar R S, Satsangi G S, Kumari M, *et al.* Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(4): 693 ~ 702.
- [ 12 ] 杨东贞, 于晓岚, 李兴生, 等. 临安大气污染本底站气溶胶特征分析[J]. 大气科学, 1995, **19**(2): 219 ~ 228.
- [ 13 ] 李宇峰, 曹守仁. 大气中主要无机阴离子在不同粒径颗粒物上分布规律的研究[J]. 大气环境, 1989, **4**(2): 19 ~ 23.
- [ 14 ] 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.
- [ 15 ] Ali-Mohamed A Y, Ali H A N. Estimation of atmospheric inorganic water-soluble particulate matter in Muharraq Island, Bahrain, (Arabian Gulf), by ion chromatography [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(4): 761 ~ 768.
- [ 16 ] Hong Z, Chak K C, Ming F, *et al.* Size distribution of particulate sulfate, nitrate and ammonium at a coastal site in Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**: 843 ~ 853.
- [ 17 ] Huang Z, Harrison R M, Allen A G, *et al.* Field intercomparison of filter pack and impactor sampling for aerosol nitrate, ammonium, and sulphate at coastal and inland sites [J]. Atmospheric Research, 2004, **71**(3): 215 ~ 232.
- [ 18 ] Lee H S, Kang B W. Chemical characteristics of principal  $\text{PM}_{2.5}$  species in Chongju, South Korea [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(4): 739 ~ 746.
- [ 19 ] Zhu T, Pattey E, Desjardins R L. Relaxed eddy-accumulation technique for measuring ammonia volatilization [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(1): 199 ~ 203.
- [ 20 ] Nemitz E, Sutton M A, Choulaton T W, *et al.* Modelling the concentration and flux profiles of size and composition distributed  $\text{NH}_4^+$  aerosol as modified by the  $\text{NH}_3$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$  equilibrium [J]. J Aerosol Sci., 1997, **28**: S387 ~ S388.
- [ 21 ] McCulloch R B, Few G S, Murray J G C, *et al.* Analysis of ammonia, ammonium aerosols and acid gases in the atmosphere at a commercial hog farm in eastern North Carolina, USA [J]. Environmental Pollution, 1998, **102**(1): 263 ~ 268.
- [ 22 ] Walker J T, Whitall D R, Robarge W, *et al.* Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(9): 1235 ~ 1246.
- [ 23 ] 于凤莲. 城市大气气溶胶细粒子的化学成分及其来源[J]. 气象, **28**(11): 3 ~ 6.
- [ 24 ] 王珉. 青岛沿海大气气溶胶的化学特征研究[D]. 北京: 北京大学, 1999.