

刘立, 胡辉, 李娴, 等. 2014. 东莞市大气亚微米粒子 PM_1 及其中水溶性无机离子的污染特征[J]. 环境科学学报, 34(1): 27-35
Liu L, Hu H, Li X, et al. 2014. Pollution characteristics of submicron particle PM_1 and its water soluble inorganic ions in Dongguan[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(1): 27-35

东莞市大气亚微米粒子 PM_1 及其中水溶性无机离子的污染特征

刘立¹, 胡辉^{1,*}, 李娴², 黄奂彦³, 蔡勋江⁴, 张国斐⁴

1. 华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074
2. 东莞市环境保护局, 东莞 523000
3. 东莞市环境科学研究所, 东莞 523000
4. 东莞市环境监测中心站, 东莞 523000

收稿日期: 2013-04-11 修回日期: 2013-05-16 录用日期: 2013-05-16

摘要: 2011年8月—2012年7月期间, 利用中流量($100\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$)大气采样器对东莞市A和B两点(A:生活区, B:工业区)进行 PM_1 、 $PM_{1-2.5}$ 、 $PM_{2.5-10}$ 采样, 并定量分析颗粒物上 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等9种水溶性无机离子. 分析结果显示, 工业区B点的细粒子污染较生活区A点严重, B点 PM_1 质量浓度年均值为 $48\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其浓度是A点的1.2倍. A、B两点 PM_1 对 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的质量贡献率无明显差异, 平均贡献率分别高达69%和45%. 二次离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 及与燃烧行为有关的 K^+ 、 Cl^- 等5种离子在细粒子 PM_1 上富集, 这5种离子对 PM_1 质量的贡献率分别为18.82%~19.76%、4.98%~5.47%、3.98%~4.12%、2.03%~2.27%和3.39%~3.78%. 而其他4种离子, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 和 Na^+ 积聚在粗粒子 $PM_{2.5-10}$ 上. $PM_{10}/PM_{2.5}/PM_1$ 三种粒子中, PM_1 粒子酸性值 AE/CE(阴离子当量浓度/阳离子当量浓度)比值和硫酸转化率 SOR、氮转化率 NOR 值均是最高.

关键词: PM_1 ; 水溶性无机离子; 粒子酸性; 粒径分布特征

文章编号: 0253-2468(2014)01-27-09 中图分类号: X513 文献标识码: A

Pollution characteristics of submicron particle PM_1 and its water soluble inorganic ions in Dongguan

LIU Li¹, HU Hui^{1,*}, LI Xian², HUANG Huanyan³, CAI Xunjiang⁴, ZHANG Guofei⁴

1. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074
2. Dongguan Environmental Protection Agency, Dongguan 523000
3. Dongguan Environmental Science Research Department, Dongguan 523000
4. Dongguan Environmental Monitoring Station, Dongguan 523000

Received 11 April 2013; received in revised form 16 May 2013; accepted 16 May 2013

Abstract: PM_1 、 $PM_{1-2.5}$ 、 $PM_{2.5-10}$ samples were collected simultaneously using medium-volume samplers at commercial / residential area (A site) and industrial area (B site) in Dongguan city from August 2011 to July 2012. With respect to the analysis of nine kinds of water-soluble inorganic ions (i. e. F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}), it was concluded that the pollution of fine particle at B site was more serious than that at A site. An annual average mass concentration of PM_1 at B site was $48\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which was 1.2 times the value of A. The difference in mass contributions of PM_1 to $PM_{2.5}$ and PM_{10} at A and B site was not obvious, with values of 69% and 45%, respectively. Secondary ions of NO_3^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ , and K^+ and Cl^- , indicators of combustion, were all concentrated in submicron particle PM_1 , with contribution ratios to PM_1 mass of 18.82%~19.76%, 4.98%~5.47%, 3.98%~4.12%, 2.03%~2.27% and 3.39%~3.78%, respectively. Moreover, the other four ions, i. e. Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- and Na^+ , were concentrated in coarse particle $PM_{2.5-10}$. With respect to the three particles PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1 , the values of AE/CE ratios, SOR and NOR of PM_1 were the highest.

基金项目: 东莞市环境保护局一般专项(No. B11A07006201017); 东莞市高等院校科研机构科技计划项目(No. 2011108102040)

Supported by the General Special Project of Dongguan Environmental Protection Bureau (No. B11A07006201017) and the Technology Plan Project of Dongguan Scientific Research Institute of Higher Learning (No. 2011108102040)

作者简介: 刘立(1987—),男,博士研究生,E-mail:ouis_liuli@163.com; *通讯作者(责任作者),E-mail:atmosphericre@163.com

Biography: LIU Li(1987—), male, Ph. D. candidate, E-mail: ouis_liuli@163.com; *Corresponding author, E-mail:atmosphericre@163.com

Keywords: PM₁; water-soluble inorganic ions; particulate acidity; size distribution

1 引言 (Introduction)

近年来,随着环境监测技术的进步,对大气气溶胶颗粒物的研究重点已从可吸入性颗粒物 PM₁₀, 逐步转移到细粒子 PM_{2.5} 和 PM₁ 上. 研究发现,细粒子(尤其是粒径 < 1 μm)的散射及其中的水溶性物质和含碳物质是引起大气能见度降低的主要因素,黑烟粒子对大气消光系数的贡献率高达约 53%,而硫酸盐的贡献率也达到约 21% (Chan *et al.*, 1999; Sloane, 1986). 同时, Burnett 等(2002)在对空气质量和不同病种人群相关资料的分析中发现,空气中 PM_{2.5} 浓度每提高 10 μg·m⁻³, 长期暴露在其中的心肺疾病、肺癌病人的发病率分别会增加 6% 和 8%. Kok 等(2006) 还发现气溶胶粒径越小,对人体健康危害越大,并预测未来的研究必然会倾向于更小粒径的粒子.

珠江三角洲地区作为中国经济发展最快的地区之一,其颗粒物污染问题引起许多学者的关注,并已开展了许多有关 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 理化特性方面的研究. Hu 等(2008) 在广州新垦地区的研究发现, PM_{2.5}、NH₄⁺ 与 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 离子的形成机理存在差异. Wang 等(2008) 在珠三角地区利用飞机高空采样,研究了 PM_{2.5}、PM₁₀、SO₂、O₃ 和 NO₂ 等污染物的垂直和水平空间分布特征,并测试分析了颗粒物上的 8 种水溶性离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 K⁺). Tao 等(2009) 研究了广州春季 PM_{2.5} 中硫酸盐、硝酸盐、有机碳和元素碳等 4 种组分对气溶胶消光系数的影响. Tan 等(2009) 在正常天气和灰霾天气下对广州气溶胶粒子 PM_{2.5} 中水溶性组分的对比研究中发现,灰霾天气下的 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 浓度分别为正常天气下的 6.5、3.9 和 5.3 倍. 这些研究对揭示珠三角地区 PM_{2.5} 中水溶性离子的来源和污染特性具有重要意义. 然而相较于 PM_{2.5}, PM₁ 粒径更小,比表面积更大,在环境空气中停留时间更长,其相关研究却极其有限. 此外,PM₁ 中富集的亲水性无机离子 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 吸收水分后增大了颗粒物对大气能见度的影响,故开展对 PM₁ 及其水溶性无机离子的特征研究对认清城市灰霾的污染特征具有重要意义.

被称为“世界工厂”的东莞市,是珠三角地区灰霾最严重的地区之一. 在 1957—1989 年的 33 年里,东莞共出现了 12 d 的灰霾天气;进入 2000 年后,东

莞市灰霾天数急剧增加,2003 年的灰霾天数为 121 d,2006 年达到 192 d,2007 年最高为 213 d;此后,有一个下降趋势,2008 年为 146 d,2009 年为 85 d,2010 年为 71 d,2011 年为 55 d,其中,全年最严重灰霾天气分别出现在 2 月和 10 月. 为了解释东莞市频繁出现的灰霾天气现象,本文于 2011 年 8 月—2012 年 7 月期间,对东莞市 A 和 B 两点(A:生活区,B:工业区)进行 PM₁₀、PM_{2.5} 和 PM₁ 样品的采集,并重点研究气溶胶细粒子 PM₁ 中水溶性离子的污染特征.

2 采样和分析 (Sample and analysis)

2.1 样品采集

2.1.1 采样点介绍 生活区采样点 A(23°01'N、113°44'E,海拔 15 m)位于广东省东莞市南城区体育馆楼顶,距地面约 18 m,周围为居民区和商业区;工业区 B 点(23°05'N、113°40'E,海拔 2 m)位于广东省东莞市中堂镇中堂大桥 150 m 处的一办公楼楼顶,距地面约 18 m,中堂大桥桥上白天车流量为 2448 ~ 3528 辆·h⁻¹,办公楼周边为工业区.

2.1.2 采样方法 采样仪器为 TH-150C 型中流量 PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁ 三级大气采样器,流速为 100 L·min⁻¹.

采样滤膜包括两种形状的玻璃纤维滤膜,分别为直径 90 mm 的圆形滤膜和外径 60 mm、内径 15 mm 的环形波膜. 采样前,滤膜先经马弗炉 450 °C 焙烧 4 h,并在恒温((20 ± 5) °C)恒湿(50% ± 5%)箱中平衡 24 h 以上,经十万分之一电子天平(精确度 0.00001g)称重. 采样后在同样条件下平衡 24 h 以上,称重,用差值法确定颗粒物质量. 最后计算出颗粒物质量浓度.

2.1.3 采样时间 采样时间为 2011 年 8 月—2012 年 7 月,每月至少有分布均匀的 5 d 采样(按 GB3095—1996 环境空气质量标准中要求),每次采样 A、B 两点同时进行,从第一天上午 9:00 到次日上午 9:00,共 24 h 连续采样,总计 60 组样品,每组样品涉及 2 个点位、3 种粒径的颗粒物,共 6 张膜.

2.2 水溶性无机离子的提取与测定

每次采集的样品及时进行预处理. 具体方法是用去离子水(电阻系数 > 18 MΩ·cm⁻¹)浸提 1/2 滤膜,经 3 次超声振荡合并,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤定容,室温避光保存至分析.

待测定的水溶性离子包括 4 种阴离子(SO₄²⁻、

NO₃⁻、Cl⁻、F⁻)和 5 种阳离子(K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺和 NH₄⁺).用 ICS-90 型离子色谱(分离柱:AS14)测定 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻ 这 4 种阴离子的浓度,用 AA240FS 型原子吸收分光光谱仪(火焰法)测定 K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺ 等 4 种阳离子的浓度,用 CARY 型紫外分光光度计测定 NH₄⁺ 浓度.

数据质量控制采用美国沙漠所(DRI)的质量控制标准,每测定 10 个样品复检 1 个,样品质量浓度在 0.030~0.100 g·L⁻¹ 范围时,允许的标准偏差为 ±30%;质量浓度在 0.100~0.150 g·L⁻¹ 之间时,允许的标准偏差为 <20%;样品质量浓度 >0.150

g·L⁻¹时,允许的标准偏差为 10%.

在回收率检测和空白试验中,每种离子回收率在 91.2%~110.3% 之间,空白试验中只检测出低浓度的 Cl⁻ 和 Na⁺ (均小于对应离子浓度最低值的 5%),满足要求.

2.3 气体污染物及气象数据

两点气体污染物 SO₂、NO₂ 和气象数据,如温度、相对湿度和风速等均来自东莞市环境监测中心站的环境空气质量自动监测系统,其中,A、B 两点的污染气体及气象数据如表 1 和表 2 所示.

表 1 采样期间研究区四季气象参数

Table 1 Meteorological parameters in the four seasons during the sampling period

季节	温度 T/℃	风速 WS/(m·s ⁻¹)	相对湿度 RH	能见度 Vis/km	灰霾天数/d
春季(3—5 月)	22.2±4.5	1.4±0.3	68.6%±15.2%	25.9±14.1	9
夏季(6—8 月)	30.2±1.1	1.7±0.7	62.6%±5.8%	39.2±11.2	1
秋季(9—11 月)	25.2±3.2	1.6±0.3	60.3%±9.6%	19.9±8.8	13
冬季(12—2 月)	15.2±4.1	1.6±0.6	60.2%±13.9%	13.4±7.2	32
年均值	22.9±6.5	1.6±0.5	62.4%±11.7%	24.6±14.1	55

表 2 采样期间气体污染物 SO₂ 和 NO₂ 浓度

Table 2 Concentrations of SO₂ and NO₂ during the sampling period

季节	SO ₂ /(μg·m ⁻³)		NO ₂ /(μg·m ⁻³)	
	A 点	B 点	A 点	B 点
春季	22.1±8.5	19.1±9.5	44.7±1.4	43.9±13.9
夏季	22.4±10.7	34.0±21.7	34.2±16.6	43.7±18.2
秋季	25.3±7.6	41.1±15.0	43.1±24.5	48.8±15.7
冬季	31.9±13.4	55.7±25.6	62.6±28.5	61.6±26.0
年均值	25.2±10.8	37.5±22.8	45.3±24.6	49.6±19.9

东莞市属于亚热带气候,位于我国南方.从表 1 可看出,采样期间全年平均气温为 22.9℃,夏季气温(30.2℃)最高,冬季气温最低(15.2℃),相差了 15℃.东莞市全年空气湿度较大,平均相对湿度为 62.4%,其中,春季相对湿度(68.6%)明显高于其他三季.从表 2 可看到,工业区 B 点 SO₂ 和 NO₂ 污染较生活区 A 点严重,尤其是 SO₂.结合表 1 和表 2 还可看到,冬季污染最为严重,不仅 A、B 两点气体污染物 SO₂ 和 NO₂ 污染明显高于其他三季,而且冬季的灰霾天数也明显高于其他三季.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 PM₁ 质量浓度水平

图 1 所示为 2011 年 8 月到 2012 年 7 月采样期间 A 和 B 两点 PM₁ 日均浓度和逐月的月均浓度变

化图.从图 1 可知,工业区 B 点细颗粒物(PM₁)污染较生活区 A 点严重. A 点 PM₁ 质量浓度年均值为 (40±21) μg·m⁻³,波动范围为 10~105 μg·m⁻³,而 B 点均值((48±24) μg·m⁻³)为 A 点的 1.2 倍,波动范围为 12~113 μg·m⁻³. A、B 两点 PM₁ 的质量浓度季节分布特征相同,均为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季.

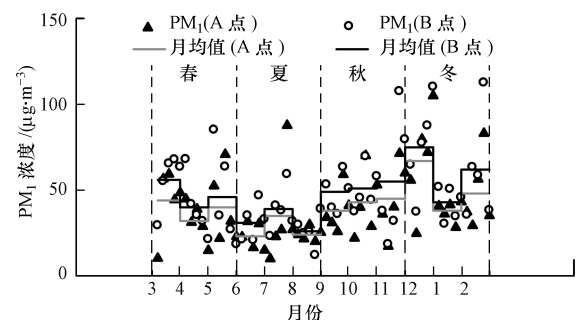


图 1 PM₁ 质量浓度全年分布

Fig. 1 Annual mass concentrations of PM₁ in Dongguan City

其他国家地区的 PM₁ 污染水平如表 3 所示.由表可知,东莞地区 A、B 两点、香港、台湾地区的 PM₁ 浓度整体较德国 Melpitz、英国伯明翰、希腊 Lykovrissi 4 个地区都要高,同时生活区 A 点的 PM₁ 浓度(40 μg·m⁻³)稍高于香港(35 μg·m⁻³),而工业

区 B 点 PM_1 浓度 ($48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 稍低于台湾重工业发达的高雄地区 ($52 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。

表 3 同时给出了两采样点 PM_1/PM_{10} 和 $PM_1/PM_{2.5}$ 比值的四季均值分布情况。由表可知, A、B 两

点两组比值无明显差异, 其中, A 点 PM_1/PM_{10} 和 $PM_1/PM_{2.5}$ 比值的年均值分别为 0.446、0.688, 而 B 点的分别为 0.442、0.682。可见, 细粒子 PM_1 在颗粒物中占较大比例。

表 3 世界各地 PM_1 浓度、 PM_1/PM_{10} 和 $PM_1/PM_{2.5}$ 比值

Table 3 Concentrations of PM_1 , ratios of PM_1 to PM_{10} and PM_1 to $PM_{2.5}$ in other cities around the world

地区	时间	PM_1	PM_1/PM_{10}	$PM_1/PM_{2.5}$	参考文献
德国 Melpitz	2004	13	0.65	0.87	Spindler <i>et al.</i> , 2010
	2005	13	0.59	0.72	
	2006	12	0.50	0.63	
	2007	12	0.55	0.71	
	1999—2002, 夏季	10	0.42	0.76	Spindler <i>et al.</i> , 2004
	1999—2002, 冬季	14	0.61	0.75	
英国 Birmingham	2004—2005	12	0.75	0.45	Yin <i>et al.</i> , 2008
希腊 Lykovrissi	2004—2005	19	0.36	0.78	Koulouri <i>et al.</i> , 2008
台湾高雄	2000—2001	52	0.52	—	Lin <i>et al.</i> , 2004
中国香港	2005.5—2005.9	35	0.69	0.92	Cheng <i>et al.</i> , 2006
	2004.8—2005.11	44	—	—	Cheng <i>et al.</i> , 2011
东莞 A	2011—2012	40	0.446	0.688	本文
东莞 B		48	0.442	0.682	

3.2 PM_1 中水溶性离子

3.2.1 水溶性离子的浓度水平 研究期间, 东莞市全年四季 A 和 B 两点采集的 PM_1 样品中 9 种水溶性离子的浓度水平如图 2 所示, 各季节离子浓度均值汇总如表 5。从图中可知, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 Cl^- 为主要的 4 种离子, 其中, SO_4^{2-} 浓度最高, A、B 两点 SO_4^{2-} 浓度年均值分别为 $7.53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $9.49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; NH_4^+ 次之, A、B 两点年均值分别 $1.99 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $2.58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 然后是 NO_3^- , A、B 两点年均值分别为 $1.59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.98 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 最后是 Cl^- , A、B 两点年均值分别为 $1.36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.81 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。同时, A、B 两点 PM_1 中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和

Cl^- 这 4 种离子占 9 种离子质量总和的百分比分别高达 85.8% 和 85.0%, A、B 两点无明显差异。A、B 两点 NO_3^- 浓度相差小, 而 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度差值相对较大, 这与 B 点较 A 点周边工厂多、农田多的实际情况相符。大部分离子浓度均表现出冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季的季节分布特征, 而 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 却是春季浓度最高, 而秋冬季次之。表 4 为一年四季中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 与温度、相对湿度的相关性分析结果。由表可知, 春季高浓度的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 与春季较高的相对湿度有关, 而秋冬季高浓度的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 更受秋冬季温度变化影响, 故推断东莞市春季和秋冬季 PM_1 中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的形成机制不同。

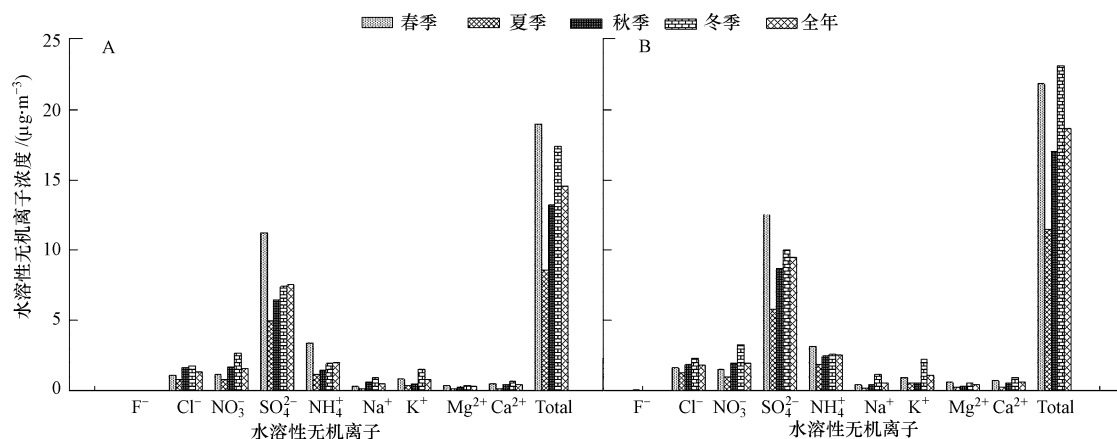


图 2 水溶性无机离子浓度的四季分布

Fig. 2 Seasonal concentration distribution of water-soluble inorganic ions

表 4 四季中 SO₄²⁻、NH₄⁺ 浓度与温度、相对湿度的相关系数Table 4 Seasonal correlation coefficients (*r*) between SO₄²⁻, *T* and RH, and NH₄⁺, *T* and RH, respectively

	<i>T</i> _春	RH _春	<i>T</i> _夏	RH _夏	<i>T</i> _秋	RH _秋	<i>T</i> _冬	RH _冬
SO ₄ ²⁻	0.45	0.82	0.48	-0.21	0.61	0.52	0.76	0.24
NH ₄ ⁺	0.51	0.81	0.33	-0.11	0.59	0.44	0.73	0.13

注:所有数据均在 0.05 水平下(双侧)显著相关。

表 5 为国内其他地区气溶胶细粒子 PM₁ 中水溶性无机离子的浓度水平,表中地区主要分为北方地区(西安和北京)和珠三角地区(广州、香港、东莞)两块。由表 5 可知,北京、广州等大城市的 SO₄²⁻ 污染明显较东莞严重。同时,北方城市冬季寒冷,低温有利于 PM₁ 中 NH₄NO₃ 的稳定,故珠三角地区 NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 浓度水平明显低于西安和北京。此外,北方城市冬季还有集中采暖行为,与寒冷季节燃烧行为有关的 Cl⁻ (Shen *et al.*, 2009; Yamasoe *et al.*, 2000) 和指示燃烧行为的 K⁺ (Guazzotti *et al.*,

2001; Lelieveld *et al.*, 2001) 浓度明显高于珠三角地区,其中,东莞市 A、B 两点的 PM₁ 中 Cl⁻ 和 K⁺ 浓度水平相对较广州、香港地区要高。此外,相对南方的珠三角地区,北方城市空气十分干燥,路面尘、建筑尘等容易扬起进入空气中,故地壳元素 Na⁺、指示建筑尘的 Ca²⁺ 等浓度都明显高于香港、广州、东莞等珠三角地区,其中,广州的 Ca²⁺ 浓度又明显高于东莞地区,说明广州市建筑扬尘更为严重。总体来讲,东莞市 PM₁ 中水溶性无机离子浓度水平相对较低。

表 5 国内各地区细颗粒物 PM₁ 中水溶性无机离子的浓度水平Table 5 Concentration levels of water-soluble inorganic ions in PM₁ at Dongguan City and other cities in Chinaμg·m⁻³

城市	时间	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	参考文献
香港	2004—2005 年	10.70	1.90	0.30	1.30	2.50	0.47	—	—	Cheng <i>et al.</i> , 2006
西安	2006 年,冬	9.00	12.70	7.00	6.00	6.80	1.80	5.20	—	沈振兴等, 2008
北京	2006 年 7 月	20.30	17.30	1.10	—	13.10	—	—	—	Sun <i>et al.</i> , 2010
	2008 年 7—9 月	16.80	10.0	0.55	—	10.00	—	—	—	Huang <i>et al.</i> , 2010
	2011 年 6—8 月	9.00	12.40	0.50	—	8.00	—	—	—	Sun <i>et al.</i> , 2012
广州	2008 年,夏	13.10	1.80	0.70	2.40	2.90	0.60	1.30	—	陶俊等, 2010
东莞 A	春	11.24	1.14	1.13	0.31	3.41	0.84	0.51	0.38	
	夏	4.96	0.79	0.83	0.16	1.17	0.36	0.14	0.17	
	秋	6.49	1.73	1.67	0.61	1.47	0.51	0.42	0.27	
	冬	7.43	2.70	1.79	0.94	1.92	1.54	0.67	0.40	
	全年	7.53	1.59	1.36	0.51	1.99	0.81	0.43	0.31	
东莞 B	春	12.71	1.55	1.65	0.43	3.17	0.93	0.74	0.61	本文
	夏	5.83	1.00	1.28	0.22	1.90	0.57	0.28	0.26	
	秋	8.71	1.96	1.89	0.46	2.48	0.59	0.54	0.32	
	冬	10.01	3.30	2.33	1.19	2.59	2.23	0.93	0.54	
	全年	9.49	1.98	1.81	0.58	2.58	1.09	0.64	0.45	

3.2.2 水溶性离子在 PM₁、PM_{1~2.5} 和 PM_{2.5~10} 中的分布特征 图 3 为 9 种水溶性离子分别在 PM₁、PM_{1~2.5} 和 PM_{2.5~10} 3 种粒径颗粒上的分布特征,其中,各离子在主要粒子上的浓度占该离子总浓度的百分比汇总如表 6 所示。由图 3 可知,NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、K⁺ 和 Cl⁻ 主要富集在细粒子 PM₁ 上,而 Na⁺、Ca²⁺、F⁻ 和 Mg²⁺ 主要富集在粗粒子 PM_{2.5~10} 上。除 Cl⁻ 粒径分布特征,其他 8 种水溶性无机离子的粒

径分布特征与 Spindler 等(2010; 2004) 报道的结果相同。可见主要由气-粒转化、光化学反应等生成的二次无机离子 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 和主要来自生物质燃烧的 K⁺ 富集在细粒子部分。主要来自建筑尘的 Ca²⁺ 和主要来自海洋源的 Na⁺、Mg²⁺ 富集在粗粒子部分,而 Cl⁻ 不仅可以受海洋源影响,富集在粗粒子部分,如 Wang 等(2006) 和 Spindler 等(2010; 2004) 均有报道过类似结论。同时还可能受煤、生物质等的燃烧行为影响而富集在细粒子部分,类似结

果也曾被报道(Shen *et al.*, 2009). 故尽管东莞作为一个沿海城市, 但受煤、生物质等燃烧的影响, Cl^- 主要富集在细粒子 PM_1 中, 粗粒子中的 Cl^- 可能受氯损耗机制的影响而部分丢失(Wu *et al.*, 2006).

图3结合表6可知, A、B两点的离子分布特性总体趋势上相近, 9种离子中 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等6种离子的粒径分配特征呈

“V”型, 即在 $\text{PM}_{1-2.5}$ 上分布最少, 而且另外3种离子(Na^+ 、 F^- 、 K^+)也主要集中分布在 PM_1 或者 $\text{PM}_{2.5-10}$ 上. 同时, 各离子分布较为集中, 在其主要粒子上的浓度占各自总浓度的百分比最小为42.5%, 最高可达73.1%.

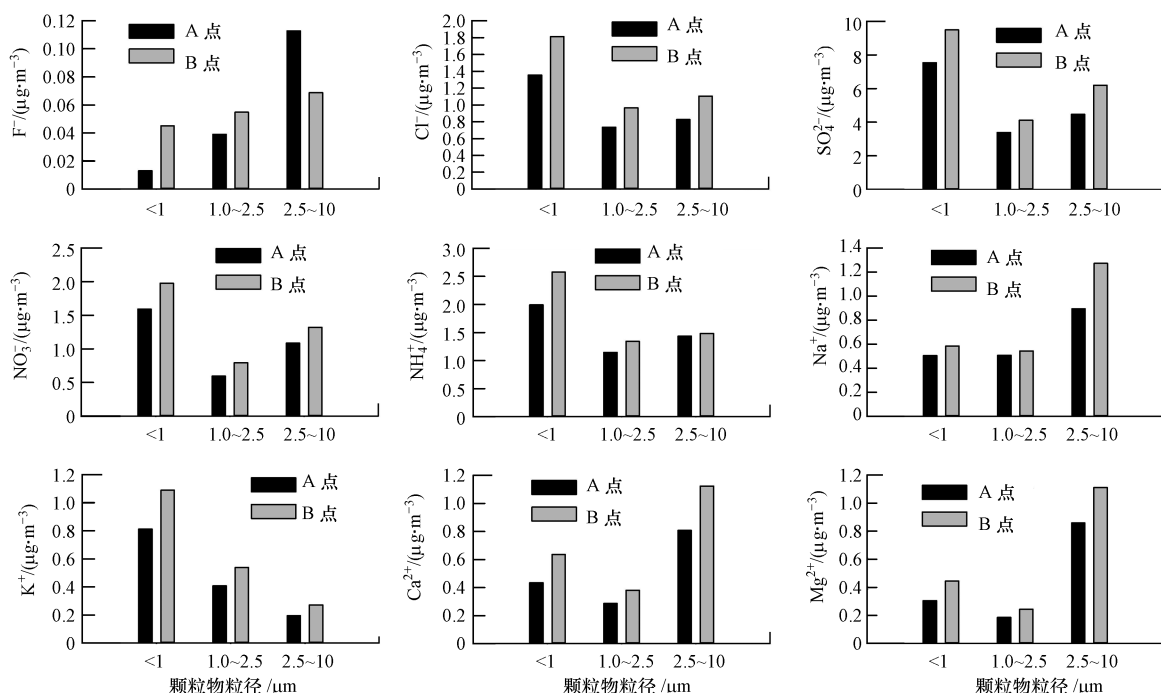


图3 水溶性无机离子在 PM_1 、 $\text{PM}_{1-2.5}$ 和 $\text{PM}_{2.5-10}$ 上的粒径分布

Fig. 3 Size distribution of water-soluble inorganic ions in PM_1 , $\text{PM}_{1-2.5}$, $\text{PM}_{2.5-10}$

表6 各离子在主要粒子上的浓度占各自总浓度的百分比

Table 6 Percentage distributions of ions in its dominating particle

粒子	离子	各样点百分比	
		A点	B点
$\text{PM}_{2.5-10}$	F^-	67.3%	42.5%
	Na^+	45.5%	55.0%
	Ca^{2+}	59.6%	56.9%
	Mg^{2+}	73.1%	67.9%
PM_1	SO_4^{2-}	49.9%	46.5%
	NH_4^+	42.5%	52.1%
	NO_3^-	54.2%	49.3%
	Cl^-	49.8%	50.3%
	K^+	60.9%	62.8%

3.2.3 PM_1 的酸性 研究表明, F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子可增加颗粒物的酸性, 相反, NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子可增加颗粒物的碱性(Xu *et al.*, 2012), 故可通过研究颗粒物上阴、阳离

子的平衡来定性定量探究颗粒物的酸性特征. 平衡公式如下:

$$\text{AE} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{48} + \frac{[\text{NO}_3^-]}{62} + \frac{[\text{Cl}^-]}{35.5} + \frac{[\text{F}^-]}{19} \quad (1)$$

$$\text{CE} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{18} + \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{[\text{Na}^+]}{23} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12} \quad (2)$$

式中, AE、CE 分别表示阴、阳离子当量浓度; $[\text{X}]$ 表示元素的质量浓度($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

用 AE/CE 的比值表示颗粒物的酸碱性, 其值大于 1, 表示偏酸性; 若小于 1, 表示偏碱性(Xu *et al.*, 2012). 由表7可知, 颗粒物粒径越小, 其酸性越强, 这一结果与文献中报道的结果相似(Wang, *et al.*, 2006). A、B 两点 PM_1 的 AE/CE 比值年均值分别为 1.193 和 1.196.

由表7还可知, 不同样点、不同粒径颗粒物的

AE/CE 比值的季节分布特征略有不同. 其中, A 点 PM₁ 的 AE/CE 比值的季节分布特征为: 夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季, 而 B 点为: 秋季 > 夏季 > 春季 > 冬季, 但两点春冬季 AE/CE 比值均相对较低. 其中, 春

季受高浓度的 NH₄⁺ 中和影响, 而冬季可能受相对干燥天气引起的路面扬尘、建筑扬尘或外地输送的碱性矿物尘等的中和影响.

表 7 不同粒子的 AE/CE 比值

Table 7 Ratios of AE to CE in particles of different sizes

季节	AE/CE(PM _{2.5-10})		AE/CE(PM _{1-2.5})		AE/CE(PM ₁)	
	A 点	B 点	A 点	B 点	A 点	B 点
春	0.697	0.704	0.730	0.918	1.036	1.155
夏	0.717	0.659	0.733	0.820	1.413	1.210
秋	0.528	0.489	1.207	0.997	1.334	1.291
冬	0.549	0.609	0.935	0.880	0.986	0.991
全年	0.623	0.604	0.901	0.913	1.193	1.196

3.2.4 SOR 和 NOR 研究表明 (Jeong *et al.*, 2008; Seinfeld *et al.*, 2012), 颗粒上的碱性物质有利于 SO₂ 和气态 HNO₃ 在颗粒表面吸附、转化形成颗粒物中的 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻. 故可通过研究硫转化率 SOR 和氮转化率 NOR 来定性定量研究不同粒径颗粒物中的氧化率 (Ohta *et al.*, 1990).

表 8 为 A、B 两点 SO₂ 和 NO₂ 在 PM₁、PM_{1-2.5}、PM_{2.5-10} 3 种颗粒上的 NOR 和 SOR. Ohta 和 Okita

(1990) 研究指出, SOR > 0.1 时表明有光化学过程将 SO₂ 氧化成颗粒物中 SO₄²⁻. 由表 8 可知, 研究时段内, 东莞地区全年的 SOR 均大于 0.1, 表明该地区一年四季均有光化学氧化反应发生. PM₁ 的 SOR 和 NOR 值最大, A、B 两点 SOR 的年均值分别为 0.172 和 0.202, NOR 年均值分别为 0.023 和 0.030; 其次是粗粒子 PM_{2.5-10}, 最后才是 PM_{1-2.5}.

表 8 不同粒子的 SOR 和 NOR

Table 8 The values of NOR and SOR in particles of different sizes

季节	SOR(PM _{2.5-10})		SOR(PM _{1-2.5})		SOR(PM ₁)		NOR(PM _{2.5-10})		NOR(PM _{1-2.5})		NOR(PM ₁)	
	A 点	B 点	A 点	B 点	A 点	B 点	A 点	B 点	A 点	B 点	A 点	B 点
春	0.166	0.228	0.073	0.098	0.251	0.313	0.017	0.023	0.010	0.013	0.019	0.020
夏	0.090	0.105	0.047	0.063	0.132	0.139	0.017	0.014	0.007	0.009	0.018	0.019
秋	0.082	0.076	0.084	0.079	0.164	0.186	0.014	0.017	0.008	0.014	0.032	0.032
冬	0.097	0.096	0.118	0.097	0.141	0.137	0.017	0.022	0.012	0.012	0.025	0.032
全年	0.109	0.125	0.081	0.086	0.172	0.202	0.016	0.019	0.009	0.013	0.023	0.030

注: SOR = [nss-SO₄²⁻] / ([SO₂] + [nss-SO₄²⁻]) (Kaneyasu *et al.*, 1995), 其中, [nss-SO₄²⁻] 为颗粒物中非海盐 SO₄²⁻ 质量浓度, [n-SO₄²⁻] 为颗粒物中总 SO₄²⁻ 质量浓度, [nss-SO₄²⁻] = [n-SO₄²⁻] - 0.2517[Na⁺]; NOR = [n-NO₃⁻] / ([NO₂] + [n-NO₃⁻]), 其中, [n-NO₃⁻] 为颗粒物中总 NO₃⁻ 质量浓度.

此外, 春季 PM₁ 的 SOR 值明显高于其他三季, 同时与相对湿度有显著相关性 ($r = 0.68 \sim 0.71, p < 0.01$, 表 9). 这在一定程度上表明春季 PM₁ 中 SO₄²⁻

的高浓度与高湿度引起的复杂反应过程有很大关系, McMurry 和 Wilson (1983) 曾报道过类似结果. 另外三季 SOR 值无太大差异, 其中, 夏季高温有利

表 9 SOR 与各气象因子、污染物因子间的相关系数

Table 9 Correlation coefficients among SOR, meteorological factors and pollution factors

因子	SOR(春)		SOR(夏)		SOR(秋)		SOR(冬)	
	A 点	B 点	A 点	B 点	A 点	B 点	A 点	B 点
T	0.21	0.25	0.66	0.72	0.33	0.34	0.44	0.34
RH	0.68	0.71	0.22	0.13	0.21	0.22	0.29	0.30
WS	-0.23	-0.29	-0.32	-0.22	-0.41	-0.39	-0.43	-0.42
SO ₂	-0.44	-0.42	-0.43	-0.47	-0.79	-0.80	-0.66	-0.69
PM ₁	0.21	0.33	0.31	0.33	0.55	0.66	0.71	0.76

注: 所有数据均在 0.05 水平下 (双侧) 显著相关.

于 SO_2 向 SO_4^{2-} 转化 (Quan *et al.*, 2008), 秋冬季 SOR 与 SO_2 和 PM_{10} 均有显著相关性 (表 9), 说明一次排放和二次反应均为颗粒物中 SO_4^{2-} 的来源, 一定程度上佐证了 3.2.1 节中的推断: PM_{10} 中 SO_4^{2-} 春季的形成机制和秋冬季不同. NOR 值整体明显较 SOR 低, 夏季高温、冬季低温造成了 NOR 的季节特征为夏季最低, 冬季最高.

4 结论 (Conclusions)

1) 于 2011 年 8 月—2012 年 7 月间在东莞市南城区 A 点 (生活区) 和中堂镇 B 点 (工业区) 进行了 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 的采样, 并重点分析了 PM_{10} 及其中水溶性无机离子的污染特征. 结果发现, 工业区 B 点亚微米粒子 PM_{10} 污染整体较 A 点严重, 其中, A 点 PM_{10} 年平均质量浓度为 $(40 \pm 21) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, B 点是 A 点的 1.2 倍. A 点 PM_{10} 质量浓度的季节分布特征为冬季 $(51 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) >$ 秋季 $(42 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) >$ 春季 $(39 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) >$ 夏季 $(27 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$. PM_{10} 对 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的质量有很高的贡献, 平均贡献率分别高达 69% 和 47%, A、B 两点细粒子对粗粒子质量的贡献率无明显差异.

2) 水溶性离子粒径分布特征显示, 东莞地区 A、B 两点大气气溶胶中二次离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 及与燃烧行为有关的 K^+ 、 Cl^- 在细粒子 PM_{10} 上富集, 而其他 4 种离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 和 Na^+ 积聚在粗粒子 $\text{PM}_{2.5 \sim 10}$ 上. 其中, Cl^- 主要富集在细粒子中是受煤、生物质等的燃烧排放影响.

3) 粒子酸性分析结果显示, $\text{PM}_{2.5 \sim 10}$ 、 $\text{PM}_{1 \sim 2.5}$ 、 PM_{10} 3 种颗粒中, AE/CE 比值随粒径减小而增大, PM_{10} 中 AC/CE 比值最大, A、B 两点 PM_{10} 的 AE/CE 比值分别为 1.193 和 1.196.

4) 3 种颗粒中, PM_{10} 的 SOR 和 NOR 值最大, 但粗粒子 $\text{PM}_{2.5 \sim 10}$ 的 SOR 和 NOR 值次之. SOR 与各气象因子、污染物因子的相关性分析表明, 东莞地区春季 PM_{10} 中高浓度的 SO_4^{2-} 与高湿度引起的复杂反应过程有很大关系, 而秋冬季 PM_{10} 中 SO_4^{2-} 来源主要为一次排放和二次反应.

致谢 (Acknowledge): 胡辉教授对论文的撰写给予指导, 李娟、黄奕彦和蔡勋江等同志帮忙对前期实验进行安排, 张国斐帮助提供了大型检测仪器, 在此一并表示感谢.

责任作者简介: 胡辉 (1963—), 男, 华中科技大学环境科学与工程学院教授, 博士生导师. 研究方向: 大气污染治理、环

境评价、等离子体技术在环境保护中的应用等.

参考文献 (References):

- Chan Y, Simpson R, Mcainsh G H, *et al.* 1999. Source apportionment of visibility degradation problems in Brisbane (Australia) using the multiple linear regression techniques [J]. *Atmospheric Environment*, 33(19):3237-3250
- Cheng Y, Ho K, Lee S, *et al.* 2006. Seasonal and diurnal variations of $\text{PM}_{1.0}$, $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} in the roadside environment of Hong Kong [J]. *China Particuology*, 4(6):312-315
- Cheng Y, Zou S, Lee S, *et al.* 2011. Characteristics and source apportionment of PM_{10} emissions at a roadside station [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 195: 82-91
- de Kok T M, Driessche H A, Hogervorst J G, *et al.* 2006. Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: a review of recent studies. *Mutation research* [J]. *Reviews in Mutation Research*, 613(2/3):103-122
- Guazzotti S A, Whiteaker J R, Suess D, *et al.* 2001. Real-time measurements of the chemical composition of size-resolved particles during a Santa Ana wind episode, California USA [J]. *Atmospheric Environment*, 35(19):3229-3240
- Hu M, Wu Z, Slanina J, *et al.* 2008. Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ at a coastal site in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 42(25): 6310-6320
- Huang X, He L, Hu M, *et al.* 2010. Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 8933-8945
- Jeong J I, Park S U. 2008. Interaction of gaseous pollutants with aerosols in Asia during March 2002 [J]. *Science of the Total Environment*, 392(2/3): 262-276
- Kaneyasu N, Ohta S, Murao N. 1995. Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 29(13):1559-1568
- Koulouri G, Grivas E, Gerasopoulos A, *et al.* 2008. Study of segregated particle (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, $\text{PM}_{1.0}$) over Greece [J]. *Global NEST Journal*, 10:132-139
- Lelieveld J O, Crutzen P, Ramanathan V, *et al.* 2001. The Indian Ocean Experiment: Widespread air pollution from south and southeast Asia [J]. *Science*, 291:1031-1036
- Lin J J, Lee L C. 2004. Characterization of the concentration and distribution of urban submicron (PM_{10}) aerosol particles [J]. *Atmospheric Environment*, 38: 469-475
- McMurry P, Wilson J. 1983. Droplet phase (heterogeneous) and gas phase (homogeneous) contributions to secondary ambient aerosol formation as functions of relative humidity [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978—2012), 88 (C9): 5101-5108
- Ohta S, Okita T. 1990. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. *Atmospheric Environment (Part A. General*

- Topics), 24(4):815-822
- Pope III C A, Burnett R T, Thun M J, *et al.* 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution [J]. *JAMA; the Journal of the American Medical Association*, 287(9):1132-1141
- Quan J, Zhang X, Zhang Q, *et al.* 2008. Importance of sulfate emission to sulfur deposition at urban and rural sites in China [J]. *Atmospheric Research*, 89(3):283-288
- Seinfeld J H, Pandis S N. 2012. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*[M]. Michigan: University of Michigan; Wiley-Interscience
- Shen Z, Cao J, Arimoto R, *et al.* 2009. Ionic composition of TSP and $PM_{2.5}$ during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China [J]. *Atmospheric Environment*, 43(18):2911-2918
- 沈振兴, 韩月梅, 周娟, 等. 2008. 西安冬季大气亚微米颗粒物的化学特征及来源解析[J]. *西安交通大学学报*, 42(11):1418
- Sloane C S. 1986. Effect of composition on aerosol light scattering efficiencies[J]. *Atmospheric Environment*, 20(5):1025-1037
- Spindler G, Brüggemann E, Gnauk T, *et al.* 2010. A four-year size-segregated characterization study of particles PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_1 depending on air mass origin at Melpitz [J]. *Atmospheric Environment*, 44(2):164-173
- Spindler G, Müller K, Brüggemann E, *et al.* 2004. Long-term size-segregated characterization of PM_{10} , $PM_{2.5}$, and PM_1 at the IFT research station Melpitz downwind of Leipzig (Germany) using high and low-volume filter samplers [J]. *Atmospheric Environment*, 38(31):5333-5347
- Sun J, Zhang Q, Canagaratna M R, *et al.* 2010. Highly time- and size-resolved characterization of submicron aerosol particles in Beijing using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer [J]. *Atmospheric Environment*, 44(1):131-140
- Sun Y, Wang Z, Dong H, *et al.* 2012. Characterization of summer organic and inorganic aerosols in Beijing, China with an Aerosol Chemical Speciation Monitor [J]. *Atmos Environ*, 51:250-259
- Tan J, Duan J, He K, *et al.* 2009. Chemical characteristics of $PM_{2.5}$ during a typical haze episode in Guangzhou [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 21:774-781
- 陶俊, 张仁健, 董林, 等. 2010. 夏季广州城区细颗粒物 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 中水溶性无机离子特征 [J]. *环境科学*, 31(7):1417-1424
- Tao J, Ho K F, Chen L, *et al.* 2009. Effect of chemical composition of $PM_{2.5}$ on visibility in Guangzhou, China, 2007 spring [J]. *Particology*, 7(6):68-75
- Wang W, Ren L, Zhang Y, *et al.* 2008. Aircraft measurements of gaseous pollutants and particulate matter over Pearl River Delta in China [J]. *Atmospheric Environment*, 42(25):6187-6202
- Wang Y, Zhuang G, Zhang X, *et al.* 2006. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $PM_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 40(16):2935-2952
- Wu D, Tie X, Deng X. 2006. Chemical characterizations of soluble aerosols in southern China [J]. *Chemosphere*, 64(5):749-757
- Xu L, Chen X, Chen J, *et al.* 2012. Seasonal variations and chemical compositions of $PM_{2.5}$ aerosol in the urban area of Fuzhou, China [J]. *Atmospheric Research*, 104-105:264-272
- Yamasoe M A, Artaxo P, Miguel A H, *et al.* 2000. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements [J]. *Atmospheric Environment*, 34(10):1641-1653
- Yin J, Harrison R M. 2008. Pragmatic mass closure study for $PM_{1.0}$, $PM_{2.5}$ and PM_{10} at roadside, urban background and rural sites [J]. *Atmospheric Environment*, 42(5):980-988