

南京信息工程大学

硕士学位论文

南京市大气气溶胶质量浓度和水溶性成分分析

姓名：孔春霞

申请学位级别：硕士

专业：环境科学

指导教师：郭胜利

20100501

中文摘要

本研究以 2008 年 7 月、10 月, 2009 年 1 月、4 月分别代表夏、秋、冬、春四个季度, 对南京市河西生活区距地面 1.5 m、54 m 和 80 m 三个高度同步进行了大气颗粒物采样, 并用离子色谱对样品进行了分析, 每个季节连续采样五天。分析结果如下:

全年采样日 1.5 m 高度处 PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 质量浓度全部超标, 其中细粒子 $PM_{2.1}$ 对 PM_{10} 贡献率将近一半。 PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 中年均总离子浓度分别为 $55.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $25.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 是颗粒物中最主要的三种水溶性离子, PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 中水溶性离子浓度大小顺序基本一致, $PM_{2.1}$ 中 SO_4^{2-} 和 K^+ 所占的百分比与 PM_{10} 中相比有显著的增大, 说明这两种离子主要富集在细颗粒物中, Ca^{2+} 的百分比显著降低, 说明该离子在粗颗粒物中的富集程度更高。

在不同的高度, PM_{10} 的质量浓度季节变化情况相同, 为秋季>春季>冬季>夏季。 $PM_{2.1}$ 质量浓度秋季最大, 其他季节之间的差距不大。 PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 中的水溶性离子浓度均是夏季最低, PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 中的离子浓度最大值除了 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 出现在秋季, 其余都出现在春季, 说明虽然大多数时候春季的气象因素使得大多时候空气质量较好, 但北方沙尘暴的影响增加了颗粒物中离子的浓度。

总的来说, PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 的质量浓度随高度的增加基本上都是逐渐减少; 而其中所含各离子浓度却随高度增加而增大。在同一高度, 细粒径的颗粒物受二次粒子排放源的影响加大; 不同高度, 随着高度增大, 受二次粒子排放源的影响也是越来越大。除了 NO_3^- 其余离子在 54 m 以下的空气中分布基本均匀。3 个高度处各离子粒径分布规律相似, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 K^+ 在 $0.43 \mu\text{m}$ ~ $1.1 \mu\text{m}$ 出现峰值; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_2^- 在 $4.7 \mu\text{m}$ ~ $5.8 \mu\text{m}$ 出现峰值; Na^+ 、 Cl^- 、 F^- 在 $0.43 \mu\text{m}$ ~ $1.1 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \mu\text{m}$ ~ $5.8 \mu\text{m}$ 出现双峰值。

关键词: 气溶胶; 质量浓度; 水溶性离子; 粒径分布

Abstract

This study used July and October in 2008, January and April in 2009 to represent the seasons of summer、autumn、winter and spring respectively. Atmospheric particles were simultaneously collected at the height of 1.5 m、54 m and 80 m in Hexi downtown of Nanjing for the continuous five days of each season. The experimental samples were then analyzed by Ion Chromatograph and the results were as follows:

The mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.1}$ were both higher than the standard concentrations in the year, and the fine particles of $PM_{2.1}$ contributed nearly half to PM_{10} . The annual average total ion concentration of PM_{10} and $PM_{2.1}$ were $55.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $25.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In both cases, the water soluble inorganic ions of SO_4^{2-} 、 NO_3^- and Ca^{2+} were the three most prominent ions and moreover with basically the same sequence of ion concentration in PM_{10} and $PM_{2.1}$. The percentages of SO_4^{2-} and K^+ in $PM_{2.1}$ were much higher than those in PM_{10} , and it indicated that these two ions were mainly enriched in fine particles. However, the ion of Ca^{2+} has a much lower percentage, which explained that this ion was more inclined to accumulate in the coarse particles.

The season variations of the mass concentration of PM_{10} were same at different heights, as gives the following sequence: autumn, spring, winter and summer. The highest mass concentration of $PM_{2.1}$ occurred in autumn, while which was approximately identical to the other three seasons. The lowest concentration of water soluble ions in PM_{10} and $PM_{2.1}$ both appeared in summer, and nearly all the maximum concentrations of ions were observed in spring except Ca^{2+} and Mg^{2+} which amounts to the highest values in autumn. The above results showed that the atmospheric quality was good in most of the time in spring due to the meteorology factors , whereas the ion concentrations in particles should be increased under the

influence of sandstorms from northern China.

On the whole, the mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ both gradually decreased with the heights added, while at the same time the concentrations of ions increased. At the same height, fine particle infected more by the emission sources of secondary particles, while at the different height, with the height increased, the influence of secondary particles was also growing. The distributions of all the ions were basically mixed uniformly in the air below 54 m, except NO_3^- . The size distributions of ions at the three heights were similar, SO_4^{2-} 、 NO_3^- and K^+ were peaked at $0.43\ \mu m \sim 1.1\ \mu m$; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} and NO_2^- were peaked at $4.7\ \mu m \sim 5.8\ \mu m$; Na^+ 、 Cl^- 、 F^- 、 K^+ were peaked at $0.43\ \mu m \sim 1.1\ \mu m$ and $4.7\ \mu m \sim 5.8\ \mu m$.

Keywords: aerosol; mass concentration; soluble ions; size distribution

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。本论文除了文中特别加以标注和致谢的内容外，不包含其他人或其他机构已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得南京信息工程大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。其他同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了声明并表示谢意。

学位论文作者签名： 孔春雷

签字日期： 2010.6.9

关于论文使用授权的说明

南京信息工程大学、国家图书馆、中国学术期刊（光盘版）杂志社、中国科学技术信息研究所的《中国学位论文全文数据库》有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，并通过网络向社会提供信息服务。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权南京信息工程大学研究生部办理。

☒ 公开 ☐ 保密（____年____月）（保密的学位论文为在解密后应遵守此协议）

学位论文作者签名： 孔春雷

签字日期： 2010.6.9

指导教师签名： 孙永

签字日期： 2010.6.10

第一章 绪 论

1.1 气溶胶概况

1.1.1 大气气溶胶的组成和分类

大气气溶胶是指空气动力学当量直径为 $0.001\sim 100\mu\text{m}$ 的固体或液体微粒均匀分散在空气中形成的分散体系。大气气溶胶粒子又分为一次粒子和二次粒子两类。一次气溶胶粒子即直接以粒子状态排出的粒子，有自然源和人为源两种来源，自然源如土壤风蚀、海水飞沫蒸发、火山喷发、自然燃烧、和植物的花粉等；人为源则主要是工业排放、交通运输、建筑粉尘、和生活用燃烧等。二次气溶胶粒子是指由微量气体 SO_2 、 NO_x 、 NH_3 等通过成核与凝结反应生成的粒子（硫酸盐、硝酸盐、铵盐等），其粒子具有尺度小、平均寿命长、迁移距离远的特点。

大气气溶胶的来源和形成过程、在大气中的迁移转化、输送和清除过程及其物理化学性质均与粒径有着直接的关系。按照气溶胶粒子的粒径大小，最常研究的气溶胶粒径范围有：（1） $100\mu\text{m}$ 以下的颗粒，即大气中悬浮颗粒物(TSP)；（2）空气动力学直径小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物，即可吸入颗粒物 (PM_{10})；（3）空气动力学直径小于或等于 $2.5\mu\text{m}$ 的颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$)。目前世界上大多数国家都规定了环境空气中 PM_{10} 的质量浓度标准,美国执行的最新 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 标准是 1997 年制定的^[1]，规定 PM_{10} 的日均浓度和年均浓度限值分别为 $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ ； $\text{PM}_{2.5}$ 的日均浓度和年均浓度限值分别为 $65\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。而我国 1996 年也颁布了 PM_{10} 的标准^[2]， PM_{10} 一级质量标准日均值为 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年均值为 $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，二级质量标准日均值为 $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年均值为 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。不同文献对细粒子和粗粒子的粒径分界的各种规定稍有差别，一般认为分界线在 $2.0\sim 3.5\mu\text{m}$ 之间^[3]。US EPA^[4]提出的 $\text{PM}_{2.5}$ 主要是基于粗细粒子的界限，而不是进入呼吸系统某些部位的能力。但是，ISO 提出的易引起儿童和成人发生肺部疾病的“高危险性”颗粒物为小于 $2.4\mu\text{m}$ 的颗粒物，与 $\text{PM}_{2.5}$ 接近。

1978 年 Whitby^[5]提出了气溶胶粒子的三模态模型。按照这种模型，大气颗

颗粒物通常呈三模态分布，粒径小于 $0.08\mu\text{m}$ 的称为爱根（Aitken）核模态，粒径 $0.08\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 的称为积聚（Accumulation mode）模态，粒径大于 $2\mu\text{m}$ 的为粗粒子模态。具体情况如图 1.1 所示。粗粒子模态的颗粒物主要是一次气溶胶粒子，是构成大气气溶胶的体积浓度和质量浓度的主体。由于重力沉降作用，粗粒子模态的颗粒物在大气中存在时间较短，一般不能够远距离输送。积聚模态颗粒物主要是由爱根核模态颗粒物碰并、凝聚、吸附等物理效应长大形成，也可由挥发性组分凝结或通过气粒转化而成，这部分颗粒物在大气中最稳定，因而存在时间最长，输送距离最远，污染范围最广。爱根核模态粒子也称为超细颗粒物，主要是由污染气体通过复杂的大气化学反应转化而成，或是高温下排放的过饱和和气态物质冷凝而成，也有少量来自于自然界和人为源的直接排放。超细颗粒物是大气中最不稳定的颗粒物，在产生后很快与较大的颗粒物凝并或是被云或雾粒子捕获，其寿命较短，一般不超过 1 小时。

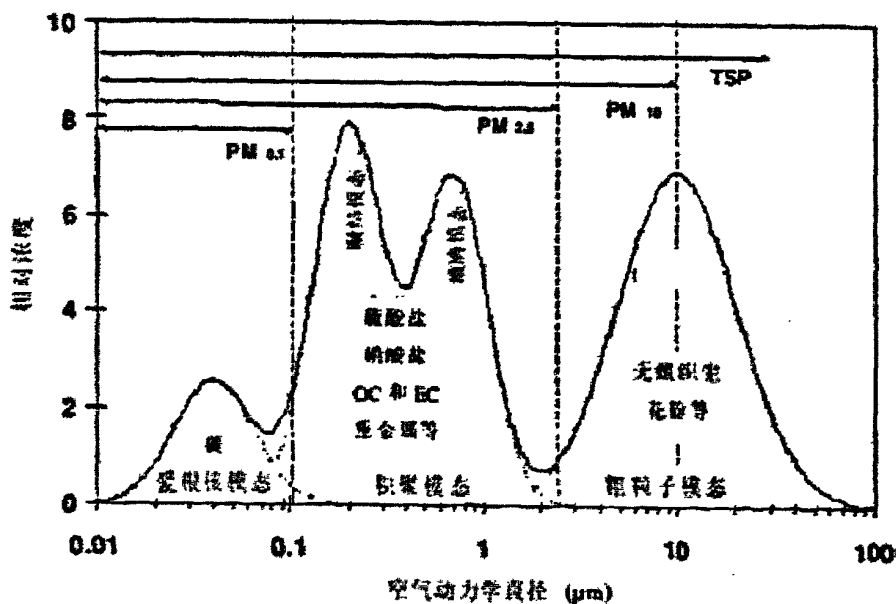


图 1.1 大气颗粒物的三模态分布

图 1.2 是不同粒径的大气颗粒物与气态污染物在大气中的传输距离与滞留时间示意图^[6]，小于 $2\mu\text{m}$ 的细颗粒物与其前体物 SO_2 、 NO_x 以及 O_3 在大气中具

有相似的历程，比粗颗粒物在大气中的滞留时间更长、传输距离更远，因而其影响范围与持续时间更长。一般来说，颗粒物的粒径越小，在环境中滞留的时间越长，越易吸附工业排放的各种有毒重金属、酸性氧化物、有毒有害的有机物等，并作为细菌、真菌和病毒等微生物的载体；而且颗粒物的粒径越小其比表面积越大，越容易进入呼吸系统的深部，且与人体组织接触面积也较大，因而对人群健康的影响也就越大。

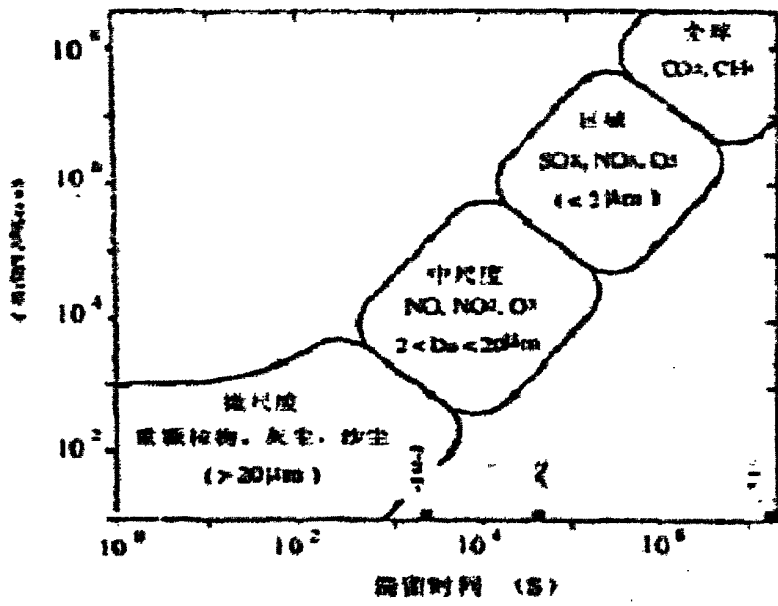


图 1.2 不同粒径的大气颗粒物与气态污染物在大气中的滞留时间与传输距离

1.1.2 气溶胶的污染现状水平

自上世纪 70 年代以来，发达国家对工业排放污染物和燃煤都有比较严格的限制，SO₂ 和颗粒物浓度都显著下降到比较低的水平。如欧洲大部分城市 PM₁₀ 年平均浓度在 28~42μg/m³ 范围内^[7]。然而在快速工业化的发展中国家如中国，颗粒物的排放总量比较大。虽然过去十多年来我国也加强了对 SO₂ 和颗粒物的排放限制，但是总体浓度水平依然较高。

根据 2008 年全国环境状况公报显示^[8]，2008 年度全国报告了空气质量数据的 519 个城市中，达到一级标准的城市 21 个（占 4.0%），二级标准的城市 378

个（占 72.8%），三级标准的城市 113 个（占 21.8%），劣于三级标准的城市 7 个（占 1.4%）。地级及以上城市（含地、州、盟首府所在地）空气质量达到国家一级标准的城市占 2.2%，二级标准的占 69.4%，三级标准的占 26.9%，劣于三级标准的占 1.5%。113 个环境保护重点城市空气质量有所提高，空气质量达到二级标准的城市占 57.5%，三级的占 41.6%，劣于三级的占 0.9%。与上年相比，达标城市比例上升了 13.3 个百分点；劣三级城市比例无变化，如图 1.3 所示。

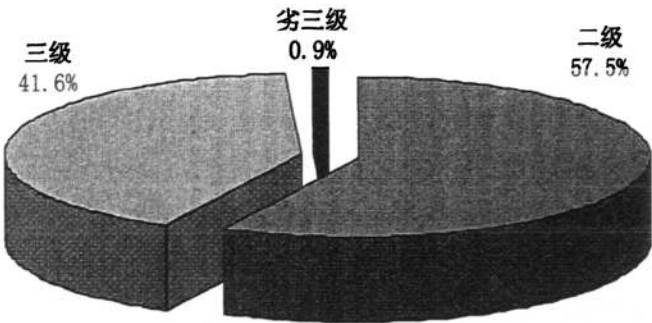


图 1.3 2008 年环境保护重点城市空气质量级别比例

与 2007 年相比，2008 年环境保护重点城市二氧化氮、二氧化硫和可吸入颗粒物浓度虽然均略有降低，但是由图 1.4 可见，可吸入颗粒物仍然是城市首要污染物。

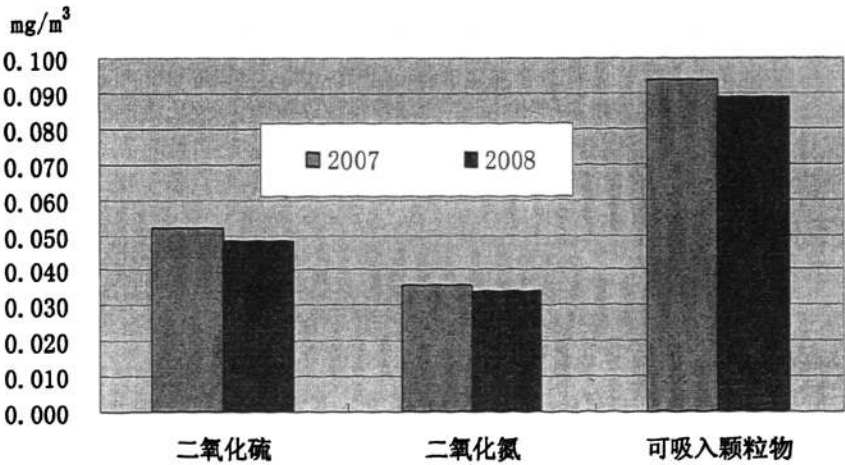


图 1.4 2008 年重点城市污染物浓度年际比较

2008 年江苏省环境状况公报^[9]表明, 我省二氧化硫、二氧化氮、可吸入颗粒物浓度年均值分别为 0.041mg/m^3 、 0.029mg/m^3 、 0.096mg/m^3 , 均达到国家环境空气质量二级标准。南京、无锡、常州、苏州、南通、连云港、淮安、镇江及宿迁等 9 市达到环境空气质量二级标准。与 2007 年相比, 全省可吸入颗粒物浓度虽然下降了 2.0%, 但仍是影响城市环境空气质量的首要污染物。按空气污染指数统计, 省辖城市空气质量级别属于优秀或良好的天数占全年总天数比例均在 80% 以上, 大部分时间处于良好以上状态。

1.1.3 气溶胶对气候环境的影响

大气气溶胶能够直接参与大气中云的形成及湿沉降(雨、云、冰和雾等)过程和光化学过程。当太阳光通过大气时, 经过气溶胶粒子的散射和吸收而减弱, 改变地—气系统辐射收支平衡而直接影响气候变化^[10]。除了直接气候效应, 气溶胶还通过多种间接效应方式改变云的辐射特性, 并影响水循环过程^[11,12,13]。气溶胶通过充当云凝结核, 改变云滴数浓度和粒径, 从而改变云的反照率, 被称为第一间接效应^[14], 气溶胶在云中的微物理过程, 改变云的降水效率和生命期, 被称为第二类间接效应; 此外, 由于吸收性气溶胶对大气的加热导致云的蒸发和云覆盖的减少^[15, 16], 被认为是气溶胶的半直接效应。由于气溶胶在大气中时空分布呈现显著的非均匀性, 高浓度值集中在排放源附近, 因而在区域尺度上会产生更大的影响。

大气气溶胶研究是气候与环境研究中的重要内容之一。气溶胶含量增加的直接效应是影响大气水循环和辐射平衡, 这两种过程都会引起气候变化, 使到达地面的太阳辐射减少, 导致农作物减产^[17]。气溶胶对光的散射和吸收使得能见度降低, 甚至形成雾霾天气, 同时直接改变全球辐射平衡和分布, 也可以作为云凝结核通过改变云的宏、微观特性, 特别是改变云的生命期和光学特性来间接影响气候^[18,19,20,21]。硫酸盐粒子是云凝结核的重要成分, 其粒径分布主要位于对太阳短波辐射有强烈散射作用的次微米范围内, 它可以增加局地的行星反照率, 相应也改变了局地的辐射强迫作用。大气颗粒物能吸收、散射太阳辐射

和地-气长波辐射，但对太阳辐射的影响较大，因而大气颗粒物增加对气候的影响主要表现为使地表降温。大气颗粒物是大气中最重要的云凝结核，大气颗粒物增加对水循环的影响，一般也表现为使云滴数量增加，其气候效应也是使地表降温^[22]。

大气颗粒物对环境 and 气候的影响主要取决于其物理性质(粒子的大小、形状、数浓度)、化学性质(化学成分)和光学特性(折射指数)。尽管在大气中只占很少的一部分，但颗粒物对城市大气光学性质的影响可达 99%^[23]。

大量的研究也表明，PM_{2.5} 与能见度密切相关。大气能见度主要是由大气颗粒物对光的散射和吸收决定的。在大气气溶胶中，主要是粒径为 0.1μm-1μm 的颗粒物通过对光的散射而降低物体与背景之间的对比度，从而降低能见度。在这一粒径范围的颗粒物中，含有 SO₄²⁻的粒子和含有 NO₃⁻的粒子最易散射可见光^[24]。表 1.1 列出了美国加州地区一些颗粒物化学成分的消光系数，可见颗粒物中的硫酸盐、有机物与碳黑的消光效率较高，而粗、细土壤尘颗粒物的消光效率比其低一个数量级。PM_{2.5} 对光的吸收效应几乎全部是由碳黑(也称元素碳)和含有碳黑的颗粒物造成的。根据气象局的资料，北京市市区的能见度在十多年前为十几公里，而现在通常仅为 2-3 公里。在北京进行的研究(1999)表明，PM_{2.5} 与大气能见度的线性相关性高达 0.96^[25]。

表 1.1 美国加州地区某些颗粒物组分的消光效率*

成分	平均质量消光效率(m ² /g)	每增加 2μg/m ³ 可视距离下降
土壤尘（粗、细颗粒物）	0.29	1.4
硫酸盐	3.2	13
有机物	2.5	11
炭黑(EC)	1	33

*假定当时的可视距离为 95km

1.1.4 气溶胶对人体健康的影响

大量研究证实，大气污染对人群健康会产生不良效应，虽然目前尚未把不良效应归因于某一种大气污染物，但许多研究表明大气颗粒物对人体健康有明

显的毒害作用，可引起机体呼吸系统、循环系统、免疫系统和内分泌系统等广泛的损伤。大气污染物中的颗粒物、SO₂、CO、NO₂、O₃等与健康效应之间存在着流行病学关联，如死亡率上升、医院门急诊入院率的增加、疾病症状出现或加重等。20世纪90年代以来，国内外学者关于大气污染对呼吸系统疾病、心脑血管疾病和死亡率的影响展开了广泛的研究，结果认为颗粒物污染与人群健康明显有关，大气污染已成为影响人类健康的主要危害因素之一。

Katsouyanni 等^[26] 2001 以 PM₁₀ 为污染因子进行了一系列研究，对欧洲 29 个城市的死亡研究表明，PM₁₀ 浓度每增加 10μg/m³，全国死亡率增加 0.6%，NO₂ 与死亡率也存在显著性相关。Samet 等^[27]研究了 1987~1994 年美国 20 个最大的城市的 5000 万居民，结果表明 PM₁₀ 浓度每增加 10μg/m³，全国死亡率和心肺疾病死亡率分别增加 0.5%。Dockery 等^[28]人对美国六个城市 8000 多名 25-74 岁的成年人进行了为期 14-16 年的流行病研究，发现 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 的浓度每增加 10μg/m³，相对危险分别为 1.1 和 1.14，即死亡率分别增加 10%和 14%。Pope 等^[29]基于美国癌症协会（ACS）对美国 151 个城市 50 多万年龄超过 30 岁的成年人所进行的为期 8 年研究，发现 PM_{2.5} 的浓度每增加 10μg/m³，死亡率增加 6.8%。美国健康影响研究所（HEI）在 2000 年对上述两项研究进行了重新分析，确认了原始数据的质量并证实了其研究成果^[30]。常桂秋等^[31]分析了 1998~2000 年北京市大气污染与居民相关疾病死亡率的关系，研究表明大气中 CO、SO₂、NO_x、TSP 浓度与呼吸系统、心脑血管疾病、慢性阻塞性肺病和冠心病死亡率之间的正相关关系均有显著意义，SO₂ 浓度每提高 10μg/m³，呼吸系统、循环系统、冠心病和慢性阻塞性肺病疾病死亡率分别增加 4.21%、3.97%、10.68%和 19.22%；TSP 每增加 100μg/m³，呼吸系统疾病和循环系统死亡率分别增加 3.19%和 0.62%，提示大气污染物浓度的升高会引起相应疾病死亡率的增加。戴海夏等^[32]在上海市 A 城区大气 PM₁₀、PM_{2.5} 污染与居民日死亡数的时间序列分析中发现，大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 日平均污染浓度与居民日死亡数之间存在显著关联，PM₁₀ 和 PM_{2.5} 浓度上升 10μg/m³ 时，总死亡数分别上升 0.53%和 0.85%，表明大

气颗粒物污染具有潜在的人群健康危害。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 气溶胶中水溶性离子研究现状

我国气溶胶化学特征的研究始于上世纪 80 年代, 90 年代以后, 用 OC/EC 的检测和用离子色谱法分析水溶性离子被广泛采用。在过去的十年里, 有关我国城市颗粒物化学特性的研究报道大量涌现。水溶性离子是气溶胶化学成分的重要组成部分, 主要包括阳离子 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 NH_4^{+} 和阴离子 F^{-} 、 Cl^{-} 、 NO_2^{-} 、 NO_3^{-} 、 SO_4^{2-} 。因为其易溶于水的特性, 会随着降水进入土壤和水体, 再经由食物链进入生物体中, 对环境和人体健康产生影响, 因此对气溶胶中水溶性离子的研究非常重要, 目前主要的分析方法就是离子色谱法, 该法能够同时测定多种离子。

不同地区大气颗粒物中的主要水溶性离子不同, 不同粒径的颗粒物中主要水溶性离子也不同。Miguel 等^[33]对加利福尼亚州 Claremont 的研究表明, SO_4^{2-} 的粒径分布全年相似, 在细颗粒物 ($0.18\sim 2.5\mu\text{m}$)、粗颗粒物 ($2.5\sim 10\mu\text{m}$) 和极细颗粒物 ($0\sim 0.18\mu\text{m}$) 所占百分比分别为 77%、19% 和 4%, 说明 SO_4^{2-} 主要分布在细颗粒物中; NO_3^{-} 的粒径分布变化较大, 10~2 月细颗粒物和粗颗粒物所占百分比分别为 78% 和 22%, 3~7 月则为 45% 和 55%; 极细颗粒物中 SO_4^{2-} 与温度呈非常显著相关 ($r=0.92$), 与粗颗粒物中 NO_3^{-} 相关 ($r=0.54$)。Qin 等^[34]对纽约四年 (2000~2003) 的研究表明, SO_4^{2-} 、 NO_3^{-} 和 NH_4^{+} 为主要水溶性离子, 浓度分别为 $5.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.3\mu\text{g}/\text{m}^3$, 三者占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 54%~67%。Maenhaut 等^[35]对德国城市 Meptitz 大气颗粒物的研究分析, 硝酸盐在粗细颗粒物中均有分布, 而硫酸盐主要存在于细颗粒物中。Jim 等^[36]发现硫酸盐和铵盐主要在细模态分布, 硝酸盐在粗细模态的分布较为均匀, SO_4^{2-} 、 NO_3^{-} 和 NH_4^{+} 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占有较大比例。

Han 等^[37]对韩国三个城市进行研究表明, 不同地区离子占 $\text{PM}_{2.5}$ 的百分比有所不同, Ulsan 最高为 60%, Seoul 次之为 39%, Chuncheon 最低 35%, 且在 Ulsan

和 chuncheon SO_4^{2-} 的贡献最大, 而在 seoul 则以 NO_3^- 为主, 说明不同地区污染源有所不同。Karthikeyan 等^[38]对新加坡研究表明, 各种离子浓度由大到小依次为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} 占水溶性离子总量的 50%, NH_4^+ 为 16.5%, NO_3^- 为 9.0%, Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 共占 24%, 可见二次气溶胶占主导地位。Tsai 等^[39]对台湾南部大气气溶胶组成研究表明, 气溶胶基本为酸性, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 是主要水溶性离子, 三者占 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性离子总量的 86.0%~87.9%, 在 $\text{PM}_{2.5-10}$ 中则占 68.9~78.3%, 说明二次气溶胶对细颗粒物的贡献大于粗颗粒, 而且在海岸点, 海盐离子白天高于夜间, 而地壳离子则正好相反。Lin^[40] (Lin, 2002) 对台湾高雄的研究表明, 水溶性离子总量占 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的 42.2% 和 35.7%, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 为主要离子, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 离子总量的 90.0% 和 80.6%, SO_2 和 NO_x 的氧化速率在 $\text{PM}_{2.5}$ 中分别为 0.25 和 0.07, 在 PM_{10} 中分别为 0.29 和 0.12, NO_x 的二次转化率小于 SO_2 , 说明大气中已经发生光化学反应, 更多的二次气溶胶存在于大气中。

Yao 等^[41]在对上海和北京地区大气颗粒物的研究中发现, 两个地区大气颗粒物中的 SO_4^{2-} 浓度与当地 SO_2 的排放量均有很好的相关性, 证明 SO_4^{2-} 可能由 SO_2 转化而来。Street 等^[42]的研究表明, 北京颗粒物浓度在很大程度上受到周边地区, 如河北、山东、天津等地区的影响, 对北京 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均贡献共约 34%, 在夏天持续的南风气流控制下, 河北对北京 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献可达 50~70%。与该结果相似, Chen^[43]等用同一模式估计的外来源对 PM_{10} 的平均贡献率为 34.7%。He 等^[44]在 1999~2000 年首次开展了北京 $\text{PM}_{2.5}$ 的长期采样观测, 并综合分析了水溶性离子、OC/EC 和微量元素等成分, 报道的 $\text{PM}_{2.5}$ 年平均值为 $115\sim 127\mu\text{g}/\text{m}^3$, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 二次气溶胶共占总质量的 25~30%, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的季节变化特征为冬>夏>秋>春, 而 NO_3^- 的季节特征是冬>秋>春>夏, 冬季出现的最大值被认为是生活采暖燃煤和不利于扩散的天气形势共同影响的结果。Hu 等^[45]1997~2000 年在青岛对 $\text{PM}_{2.5}$ 阶段性的观测所得到的颗粒物平均浓度为 $49.9\mu\text{g}/\text{m}^3$, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等二次气溶胶是 $\text{PM}_{2.5}$ 中的主要组分。Wang G

等^[46]在南京的 5 个采样点采集了少量的 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 样品, 报道了南京不同功能区 PM_{10} 平均浓度在 $194\sim 632\mu g/m^3$ 范围内, 可溶性有机碳在水溶性成分中占很大的比重, 无机离子中 SO_4^{2-} 含量最大($16.7\sim 23.5\mu g/m^3$), 其次是 NO_3^- 和 NH_4^+ , 以及 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ , pH 值显示颗粒物呈酸性。

吴兑等^[47]对黄埔工业区收集的气溶胶样品的质量谱与水溶性离子成分谱的分析表明: 该区总气溶胶质量在 $188.8\sim 270.2\mu g/m^3$ 间变动, 平均为 $229.2\mu g/m^3$; 均明显高于华南大陆的值。气溶胶中均以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 为主要的阴离子成分, Ca^{2+} 、 NH_4^+ 为主要阳离子成分, 分别占阴离子总量的 90.6% 与阳离子总量的 70.1%, NO_3^- 、 NH_4^+ 的含量比重显著增加, 以及 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 较多地存在于细粒态粒子中是其主要特点。钱凌等^[48]根据 2006 年 7~12 月南京北郊大气细颗粒物的观测资料, 研究了粒径 $0.01\sim 2.5\mu m$ 颗粒物的浓度变化和粒径分布特征, 结果表明, 该地区大气细颗粒物浓度比较高, 达 10^4 个/ cm^3 , 其中超细离子(粒径 $0.01\sim 0.1\mu m$) 对总离子数浓度贡献较大, 约占 87%。春夏秋冬的数浓度谱分布呈单峰型结构, 峰值集中在 $0.02\sim 0.05\mu m$, 大气细颗粒物数浓度在正午太阳辐射最强时达到峰值; 降雨对细颗粒物的去除作用明显, 夏季的超细离子浓度最高, 可能与高温、高湿的气象条件有关, 同时, 较强的太阳辐射也使得该季节大气细颗粒物的生产率较高。张凯等^[49]利用膜采样、颗粒在线称重方法和维萨拉气象仪对 2004 和 2006 年秋季嘉兴大气中 $PM_{2.5}$ 浓度及气象因子进行了分析。结果表明: 2004 年和 2006 年秋季 $PM_{2.5}$ 分别为 (84.7 ± 62.4) 和 $(89.0\pm 61.5)\mu g/m^3$; $PM_{2.5}$ 占 PM_{10} 比例为 42%~69%; $PM_{2.5}$ 日均值变化大, 晴天 $PM_{2.5}$ 浓度约为阴雨天的 2 倍。 $PM_{2.5}$ 日变化分析表明, 晴天呈双峰双谷现象, 晚高峰 $PM_{2.5}$ 大于早高峰 $PM_{2.5}$ 浓度。阴雨天日变化不明显。 $PM_{2.5}$ 与相对湿度无显著相关性, 但在不同相对湿度下 $PM_{2.5}$ 与能见度呈显著的负指数关系。于建华等^[50]对北京市区 2003 年 1.16~4.30 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的监测结果表明, 虽然 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 浓度变化幅度较大, 但是其变化趋势非常相似。 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 质量浓度的日变化呈双峰特征分布。 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的平均值为 56.6%, 说明可吸入颗粒物 PM_{10} 中的细粒

子 $\text{PM}_{2.5}$ 的含量大于粗粒子 ($\text{PM}_{2.5-10}$)。

王京丽等^[51]从 2001 年对北京气溶胶离子 4 个季节的采样监测结果分析(有效采样天数为 50 天)得出,北京细离子质量浓度年平均值已超过美国国家标准的 7 倍以上。研究发现细离子的质量浓度不仅与环境条件有关,而且与气象条件也有密切的关系。陈慧娟等^[52]报道了 2005 年干季和 2006 年湿季广州市大气细粒子 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度的实时监测情况。监测结果表明:干季监测点 $\text{PM}_{2.5}$ 日均质量浓度在 $11.8\sim 164.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间,总平均值为 $81.7\mu\text{g}/\text{m}^3$;湿季日均质量浓度在 $19.9\sim 121.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间,总平均值为 $57.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。干季 PM_{10} 日均质量浓度变化范围为 $14.9\sim 129.1\mu\text{g}/\text{m}^3$,总平均值为 $59.4\mu\text{g}/\text{m}^3$;湿季日均质量浓度在 $11.9\sim 86.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间,总平均值为 $52.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。对比发现, PM_{10} 总平均质量浓度在干、湿季相差很小,且与湿季 $\text{PM}_{2.5}$ 总平均质量浓度也相差不大,显示 PM_{10} 具有相对固定成因且基本不受季节变化影响,而且湿季 $\text{PM}_{2.5}$ 的组成主要由 PM_{10} 大气细粒子构成。干季 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度日变化特征呈明显夜间高,白天低的特点,质量浓度的最大值都出现在晚上 21:00 左右;湿季由于雨水频繁,没有明显的日变化特征。气象分析表明,干季大气细粒子质量浓度主要受冷空气影响,而湿季主要受降雨影响。史莉等^[53]分析了贵阳市城区冬夏两季颗粒物的质量浓度分布特征、粒径分布特征和化学组成特征。由于冬季燃煤排放烟尘量多,近地面大气稳定度高,细微颗粒不易向高空扩散,因此贵阳冬季各监测点的 PM_{10} 浓度都较夏季高;夏季较冬季空气扩散能力强,颗粒物易向高空扩散,地面颗粒物浓度较低,尤其是细颗粒物的浓度,因此冬季细颗粒物的比例明显增加;监测期间颗粒物的主要化学组分是 TC、 SO_4^{2-} 、Si、 NO_3^- 、Al 和 Ca,除太慈桥点外,其它 4 个点的多环芳烃质量含量均是冬季大于夏季;环科院冬夏季和监测站夏季都是细颗粒中的多环芳烃质量含量要高于粗颗粒物的,监测站冬季是粗颗粒物中的多环芳烃质量含量要高于细颗粒物的。

赵鹏等^[54]测量了 $0.18\sim 18\mu\text{m}$ 粒径段颗粒物中水溶性离子的粒径分布, NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 呈单模态分布, Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 呈双模态分布;

NH_4^+ 和 NO_3^- 集中在细粒子, Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 集中在粗粒子中, K^+ 和 SO_4^{2-} 降雨前集中在细粒子, 降雨后细粒子中的浓度明显降低。Wang^[55]等对上海城区和工业区的 $\text{PM}_{2.5}$ 进行了研究, 研究表明上海地区 TSP 和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度范围分别为 $66.1\text{--}666.8\mu\text{m}$, 和 $17.8\text{--}217.9\mu\text{g}/\text{m}^3$, , 年平均浓度分别为 $230.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $94.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在 TSP 中, 离子含量的顺序为 $\text{SO}_4^{2-}>\text{NO}_3^->\text{Cl}^->\text{Ca}^{2+}>\text{NH}_4^+>\text{Na}^+$, 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中则为 $\text{SO}_4^{2-}>\text{NO}_3^->\text{NH}_4^+>\text{Cl}^->\text{Ca}^{2+}>\text{K}^+$, 可见离子的粒径分布并不相同, 主要离子是以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 和 CaSO_4 的形式存在。庄马展^[56]对厦门大气细颗粒 $\text{PM}_{2.5}$ 的研究表明, 其化学成分呈现冬季高、夏季低的特征, 二次离子在冬夏两季含量均为最主要成分, 分别为 42.20%和 53.19%, 夏季 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 为 3.1 低于冬季的 11.3, 说明工业燃煤尤其火力发电厂排放源对厦门环境空气质量的影响相当严重。陈昌国等^[57]对重庆颗粒物研究表明, 主要存在 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 无机离子, 且浓度随季节的变化, 冬季浓度最高, 春季次之, 夏秋两季相对浓度差异不明显, 其原因主要是重庆夏秋两季降雨较多, 受雨水淋洗的作用, 使颗粒物所吸附的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度减小。李彩霞等^[58]对长沙夏季颗粒物研究表明, 颗粒物中主要离子是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} , 在 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中分别占离子总浓度的 91.36%和 94.57%;其中 NH_4^+ 和 K^+ 浓度夜间高于白天, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 则正好相反; Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 集中在粗粒子中, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 和 K^+ 大部分分布在细颗粒物中, NH_4^+ 和 Cl^- 在粗细颗粒段则各占一半;由于 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 在 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中为 0.37 和 0.31, 说明长沙市的大气污染物来源以固定源为主。王荟等^[59]2002 年对南京市城区 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 进行了研究测定, 结果表明南京市大气颗粒物春季污染严重, PM_{10} 超标率达 83%。 $\text{PM}_{2.5}$ 全部超标, 超标倍数为 1.8~4.9。 $\text{PM}_{2.5}$ 的酸性明显强于 PM_{10} 。 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性组分占总量的 24.4%, 其中, 阴离子约为 8.0%, 水溶性金属元素和 NH_4^+ 约为 8.9%, TOC 约为 7.5%。这些水溶性组分对干、湿沉降的酸度影响较大, 且主要以细颗粒的形态存在。张宁等^[60]对兰州市城区冬季 TSP、 PM_{10} 中水溶性离子研究表明, 浓度较高的分别是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Cl^- 和 Ca^{2+} , PM_{10} 所富集的无机离子浓度要比 TSP

高出 7.59%~15.3%，说明水溶性离子更易在 PM_{10} 中富集。

综上所述，国内外关于气溶胶的研究主要集中在研究大气颗粒物质量浓度，金属元素，离子组分等，而对于在生活区中气溶胶分粒径、分高度和分季节研究气溶胶质量浓度与颗粒物中可溶性离子组分等的对比分析并不多见。

1.2.2 气溶胶随高度变化情况研究现状

随着城市化的进一步发展，城市面积迅速扩大，高层建筑、超高层建筑不断涌现，人们活动的空间已从地面发展到近地层空间 40~100m 高处^[61]。大气污染物对生活在不同高度人群的影响日趋凸现。而目前气溶胶污染数据主要依赖于城市地面监测，不能完全反映出大气环境中的可吸入颗粒物垂直分布规律及其对人们生活的影响程度^[62]。因此研究大气污染物在近地层不同高度的垂直分布状况日趋重要，同时，超高层建筑影响局地风场，地表粗糙度增加，局部湍流可将较高层大气快速引导至地面，可能导致地面污染物浓度突然升高而造成局部大气污染事件^[63]。

目前国内关于大气污染物垂直分布的观测主要集中在三个高度：一是借助城市建筑物对污染物进行梯度观测，观测高度一般在 40m 以下；二是借助城市高塔进行梯度观测，观测高度一般在 300m 左右；第三种就是借助激光雷达等设备进行观测，但这种观测高度一般在 500m 以上，不能用于近地层污染物梯度变化特征研究。王庚辰等^[64] 2000 年 6~7 月在北京利用气象观测塔对近地层大气中的气溶胶及其化学组分进行了观测，得出在近地层中，气溶胶质量浓度随高度增加而减小，冬季尤为明显，大气中的元素总质量浓度随高度增加而降低，在冬季降低尤为明显，对绝大多数元素而言，它们在 TSP 和 PM_{10} 中的富集因子夏季随高度变化不大，但冬季在细粒子尤其是 $PM_{2.5}$ 中的富集因子随高度升高明显减小，而且地壳元素的减小幅度明显大于污染元素的减小幅度。

Z.Y.Meng 等^[65] 2001 年 1 月~3 月和 2003 年 8 月在北京 325m 高的气象塔上监测了 SO_2 和 NO_2 的浓度。在 10 个高度观测到的 SO_2 和 NO_2 浓度表明它们冬季和夏季的垂直分布是很复杂的。污染物的垂直分布受到扩散源，气象条件

等各种条件的影响。冬季和夏季污染物浓度的比较说明了,在夏季 SO_2 的浓度是逐渐降低的,而 NO_2 的递减情况并不明显。北京的 SO_2 的主要来源是取暖和工业来源,和 SO_2 不同, NO_2 主要由交通排放产生。大气污染的垂直分布受大气动力学特征控制和影响。马志强等^[66]在 2004 年 9 月 22 日~10 月 30 日在北京中国科学院大气物理研究所 325m 高的气象塔上,分四层(距地面高度分别为 280, 120, 47, 和 8m)安放了 49C 紫外光度法 O_3 分析仪, 42CTL 高精度化学发光 NO — NO_2 — NO_x 分析仪, 43CTL 脉冲荧光 SO_2 分析仪和 48C 相关红外 CO 分析仪(120m 处无 CO 分析仪),对该地区 O_3 , CO , NO , SO_2 和 NO_x 5 种污染物以及温度、湿度、风向和风速 4 项气象要素进行分层观测,结果表明在近地层垂直方向上存在分层现象, O_3 和 NO 尤其明显,随着高度增加,气团逐渐由 NO_x 饱和状态变为 NO_x 敏感状态,大气氧化能力逐渐加强。主成分分析表明,280m 处的污染物分布与低层存在明显差异,气象要素对污染物的影响在该处更为明显,280m 处的污染物不仅受到局地源湍流输送的影响,区域水平输送对高层的作用也比较显著。但在特殊污染条件下,280m 处与低层的污染物变化又具有一致性。徐宏辉等^[67]于 2004 年 9 月分布在北京 325m 气象塔的 8m, 80m, 240m 处利用 andersen 分级采样器同步进行了大气气溶胶采样。用电感耦合等离子体/质谱仪(ICP/MS)进行了分析。发现 Ca, Fe, Al, Mg, Ba, Sr 和 Zr 在 $3.3\sim 5.8\mu\text{m}$ 的粒径范围出现峰值, K, Pb, As、Cd 在 $0.65\sim 1.1\mu\text{m}$ 的粒径出现峰值, Zn, Sn, Cu 和 Ni 在 $0.65\sim 1.1\mu\text{m}$ 和 $3.3\sim 5.8\mu\text{m}$ 得粒径范围出现双峰; Na, Mn, V 在各粒径分布比较均匀。Al, Ca, Fe 和 Mg 等地壳元素的浓度在 80m 处达到最大值, K, Pb 和 As 等污染源排放的元素的浓度垂直分布比较均匀。Mao Ting 等^[68]2005 年秋季在北京 325m 高气象塔上分别在高度 8, 32, 140, 280m 四个高度监测了 VOCs 的浓度。研究利用了 GC/MS 分析低温浓缩的样品,分析了以 1-丁烯, 异戊烷, 二氯甲烷, 甲苯为不同种类化合物代表的 VOCs 的垂直分布情况。结果表明,在天气洁净的时候, VOCs 的总浓度为 $51.2\pm 39.7\text{ppb}\sim 83.6\pm 44.4\text{ppb}$,而雾霾天气则为 $62.9\pm 19.0\text{ppb}\sim 105.0\pm 59.2\text{ppb}$ 。烯烃在四个不同高度

占 VOCs 总浓度的 46%~63%，而芳香化合物则为 15%~27%。VOCs 的垂直分布很复杂，在天气洁净的时候，大部分是随高度增加呈递减趋势；而在雾霾天气时，则是 8m~140m 处随高度增加而递减，而到 280m 处，又随高度增加而增加。而且通过主要成分分析表明不同高度的 VOCs 来源是不同的。杨龙等^[69]选取秋冬两季各 14d 对北京地区近地层 PM_{2.5} 垂直分布进行监测，获得 (PM_{2.5}) 垂直廓线；结合同步测得的气象数据，就气象因素对垂直分布的影响进行了分析，最终拟合了 (PM_{2.5}) 垂直廓线方程。研究得出秋冬两季 (PM_{2.5}) 的垂直分布随高度增加而呈对数递减的规律。Shu Tao 等^[70]在 2006 年冬季在北京 320m 高的气象塔上分层（距地面分别为 8, 15, 32, 47, 65, 80, 102, 120, 140, 160, 180, 200, 240, 280, 320m）采样，研究了北京冬季大气边界层多环芳烃的垂直分布情况。采样期间的气象条件通过四种气象参数和轨道计算在线监测。1 月除了萘以外的 15 种多环芳烃的气态总平均浓度为 $667 \pm 450 \text{ ng/m}^3$ ，固相浓度为 $331 \pm 144 \text{ ng/m}^3$ ；3 月份分别为 61 ± 19 和 $29 \pm 6 \text{ ng/m}^3$ 。冬季 PAH 的主要来源是煤的燃烧扩散。尽管两种样品的主要成分类似，但是不同粒径粒子的浓度是不同的。

韩素芹等^[71]利用天津 225m 气象塔为观测平台，分别对 40m、120m、220m 3 个高度进行 PM_{2.5} 质量浓度和气象要素同步观测。结果表明：PM_{2.5} 质量浓度季节变化规律明显，冬季最高，春季最低。PM_{2.5} 日变化特征非常明显，呈明显的双峰变化规律：冬季峰值最大，春季最小。边界层内 PM_{2.5} 质量浓度在各个高度存在明显差异，受逆温影响，四个季节的早晨第一峰值出现时间随高度增加均存在滞后现象，PM_{2.5} 从地面扩散到 220m 大约需要 2h。各个观测高度 PM_{2.5} 质量浓度随风向变化不大，说明天津市细粒子主要是由本地源生成。Chan 等^[72]在香港不同的城市环境中测量了不同高度处的 TSP、PM₁₀ 和 PM_{2.5}，发现街道峡谷（3、21 和 26m）颗粒物随高度呈指数递减规律，而在开阔街道处（7、10 和 18m）为线性递减规律，但在香港科技大学（3、8 和 25m）的测量结果为 TSP 开始随高度增加，而后逐渐降低。韩道文等^[73]从理论上分析了温度和相对湿度

对气溶胶质量浓度分布的影响。温度影响空气对流和气溶胶离子的布朗运动，进而影响气溶胶的垂直分布。使其质量浓度的改变满足负指数规律变化；相对湿度与气溶胶质量浓度是正相关关系。杨军等^[74]分析了 1996, 1997 年春末夏初在辽宁省进行的大气气溶胶飞机观测的 0~5Km 气溶胶粒子数浓度和尺度谱分布的垂直、水平变化，讨论了它们与温度和相对湿度的关系。结果表明，混合层顶上下粒子数浓度具有不同的垂直分布特征；粒子谱受不同形成机制影响，表现为多峰分布；水平方向上气溶胶粒子数浓度存在显著变化；温度层结和相对湿度对气溶胶粒子的浓度和谱分布均有明显影响。杨东贞等^[75]发现在所测范围内，气溶胶 TSP 的浓度随高度的增高而下降，70%以上浓度分布在细粒组，挥发性元素主要分布在细粒组，元素浓度随高度增加而减少。气溶胶的离子浓度也有相同的分布特征。风速变小、层结呈现稳定，尤其逆温以及大气湿度升高均为气溶胶浓度升高的因素。郭斌等^[76]研究了石家庄秋季可吸入颗粒物质量浓度垂直分布和粒度分布特征，表明，环境空气中可吸入颗粒物的众径为 0.2~1.0 μm ，比表面积为 3536.2~4396.06 m^2/kg 。PM_{2.5}/PM₁₀ 高达 71.28%~81.14%。细小颗粒物累积百分含量随高度增加而增加。PM_{2.5}/PM₁₀ 累积分布随高度增加呈现出对数增加的规律。李良玉等^[77]研究发现在 70m 以下主城区小区域垂直空间内，PM₁₀ 日均浓度在垂直空间上均出现随高度增加略有下降的趋势，在近地面出现高浓度区，而 PM_{2.5} 在 24m 高处出现高浓度区。对 PM₁₀ 粒度分布研究结果表明：不同高度均呈现粒径小的颗粒物对总体积的贡献更大的规律，不同高度可吸入颗粒物累积百分含量得出随高度增加细粒子的含量随之增加。

1.3 研究的目的、意义和研究内容

1.3.1 研究的目的和意义

本文研究的目的是通过对南京市生活区大气颗粒物的采样分析，提供 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 不同高度的质量浓度，了解不同粒径和不同高度的颗粒物中的无机水溶性离子的组成、浓度水平、时空变化、富集特征、污染特性及其来源，对进一步开展其对人体健康、气候及能见度影响，揭示区域大气二次粒子的形成机制

及传输过程，为控制区域大气污染的政策制定提供一定的科学基础。

随着城市规模的扩大，人口剧增、交通飞速发展和工业化程度加剧等因素导致了严重的大气污染。我国是颗粒物污染较严重的国家之一，硫酸盐、硝酸盐等人为源气溶胶含量的增多可能对区域气候变化产生重要影响。由于可吸入颗粒物 PM_{10} 能被人直接吸入呼吸道造成危害，并且在大气中停留时间长能输送到很远的地方，对人体健康和气候变化都有很大的影响，因此 PM_{10} 是受人们关注的研究对象，根据南京市每天的空气质量报告可知，南京市空气污染的首要污染物质是可吸入颗粒物。从南京市大气气溶胶的研究现状看，气溶胶中水溶性离子的浓度水平的研究有一些报道，但是分粒径气溶胶的化学组分研究相对欠缺，对气溶胶的污染状况和特征的认识有待进一步提高，所以对分粒径大气气溶胶进行大量的观测和分析显得非常必要。大气气溶胶由多种源及复杂的大气物理、化学过程产生的不同尺度的离子组成，研究大气颗粒物在不同粒径下的化学组成和元素分布特征，对于直接判断气溶胶对人体健康的危害，评价城市大气环境质量，制定防治对策都具有重要的现实意义。

由于近年来城市建筑物不断增高，普通市民住房高度已从地面增至距离地面 50~100m 高处，而目前气溶胶污染数据主要依赖于城市地面监测，不能完全反映大气环境中的可吸入颗粒物随高度变化规律及其对人们的生活健康影响程度，因此需要更加关心大气污染物在近地层不同高度的变化情况、污染特性等，这对于了解城市污染和人为排放对居民生活的影响具有重要的意义。近年对近地层气溶胶的垂直剖面上的研究已经被广泛关注，这方面的研究成果以北京最多，在北京利用气象高塔对北京近地面的气溶胶的理化性质进行了较为详尽的报道。石家庄、天津也有类似报道。而南京在这方面的研究还稍有欠缺，这可能与在南京高空采样有一定难度有关。

对大气气溶胶的研究是当今国际上大气化学研究的前沿领域，气溶胶的物理化学特性的研究一直是大气环境的重要且普遍的问题，由于气溶胶的颗粒大小可相差几个数量级，一些致癌物质及有害元素在不同粒径上的分布情况也是

不同的，只研究气溶胶浓度是不能完全反映它的特性，因此粒径分布的研究很有意义，不同高度的气溶胶浓度和粒径分布更加复杂，它取决于污染源的情况，气象背景条件和湍流垂直交换等因素。因而研究低层大气气溶胶随高度变化的特征是也很有必要的。

1.3.2 研究内容

本论文研究的主要内容如下：

- (1) 结合国内外颗粒物污染现状以及社会、经济方面的有关状况，对颗粒物的危害及来源进行阐述。
- (2) 在南京市设置采样点，采集四个季节不同垂直高度不同粒径的颗粒物样品，分析各种污染物的组成，富集特征，测定其水溶液的 pH 值、电导率、无机离子，并分析其浓度水平、季节变化、污染特征及随高度的变化。
- (3) 结合气象因子，分析颗粒物浓度与各气象要素的相关性，对颗粒物中各离子浓度进行回归分析，找出其相关性。

第二章 样品的采集与分析

2.1 采样点的布设

2.1.1 南京市概况

南京地处长江下游的宁镇丘陵山区，北纬 31 度 14 分-32 度 36 分,东经 118 度 22 分-119 度 14 分,东望大海，西达荆楚，南壤皖浙，北接江淮，是国家生产力布局中最大的经济核心区——长江三角洲。全市总面积 6598 平方公里，其中市区 976 平方公里。辖区跨长江南北两岸，包括玄武、白下、秦淮、建邺、鼓楼、下关六个城区，雨花台、栖霞、浦口、六合、江宁五个郊区，以及溧水和高淳两个县。境内山地、河流、平原交错，城东有钟山屏障，城南有十里秦淮。流经南京段的长江约 95 公里，江宽水深，万吨海轮可终年通航，秦淮河和滁河的河谷平原是全市的重要农业区。

南京属北亚热带湿润气候，四季分明、雨水充沛、光能资源充足，年平均温度为 15.6 度，最高气温 43 度(1934 年 7 月 13 日)，最低气温零下 16.9 度(1955 年 1 月 6 日)。年平均降雨 117 天，降雨量 1106.5 毫米，无霜期 237 天。每天 6 月下旬到 7 月中旬为梅雨季节。南京市人口总规模已达 623.8 万人，全市人口居住在城镇的为 443.5 万人，占总人口的 71.09%。

南京市环境空气质量 2008 年达到二级标准，影响城市环境空气质量的首要污染物是可吸入颗粒物，其次是二氧化硫、氮氧化物等。2008 年首要污染物为可吸入颗粒物的天数达 291 天，占全年总天数的 79.5%。

2.1.2 布点位置

由于近年来的住宅小区的高层建筑越来越多，人类的活动空间从地面的单一空间逐渐发展到高空距地面 50-100m 处，所以本研究的采样点布置在南京市河西地区某成熟生活小区内一幢 27 层的高层建筑上，采样点位置见图 2.1。共布设 3 个采样监测点，分别距地面高度为：1.5m、54m 和 80m。采样点附近 100m 范围内无明显的污染点源，整个采样点能够较好地代表南京市生活区大气状况。

采样期间避开雨雪天气。



图 2.1 采样地点地图

2.2 样品采集与保存

2.2.1 采样仪器和滤膜

本研究以 2008 年的 7 月、10 月和 2009 年的 1 月与 4 月分别代表夏季、秋季、冬季和春季，在这四个月里分别采样 5 天。实验所采用的采样仪器为辽阳应用技术研究所生产的中流量(28.3L/min)FA-3 型气溶胶粒度分布采样器(多孔联级式采样器)，采样周期为 12 小时。FA-3 型气溶胶粒度分布采样器是一种 9 级多孔联级式撞击器，是依据美国 Andersen 采样器而设计制造的，它模拟人呼吸道的解剖结构和空气动力学特征，采用惯性撞击原理，将悬浮于空气中的粒子，按其空气动力学等效直径的大小，分别收集在各级采集板上。仪器是由多级撞击器、前分离器、抽气泵、流量计及采集板等附件组成。多级撞击器是由八级铝合金圆盘及一级过滤器构成，圆盘间有密封胶圈，用三个弹簧卡子固定在一起，每个圆盘上有 400 个成环形排列，逐级减小，尺寸精确的孔眼，当空气抽入时，由于孔径逐级减小，气流速度逐级增高，不同大小的粒子按空气动力特征分别撞击在相应的采集板上，每级收集到的粒子大小范围取决于该级的喷孔速度和上级的截阻状况。第八级是备用过滤器，可装 $\phi 81\text{mm}$ 滤膜，没有收

集到的亚微米粒子被滤膜捕获。采样原理简述如下：多级冲击器由多个单级冲击器串连而成，这些冲击器按照切割尺寸的大小顺序布置，切割尺寸大的在最前面。在同一流量情况下，逐级减小喷嘴尺寸或者增多喷嘴数量可以使切割尺寸逐级下降。我们假设每一级能捕集到进入该级的大于该级切割尺寸的全部颗粒。由于气溶胶顺序流过连续的各级，所以在某一级上捕集到的颗粒就是小于前一级切割尺寸又大于本级切割尺寸的全部颗粒。各级板所采集的颗粒物的50%切割直径分别为第一级 9 μm ，第二级 5.8 μm ，第三级 4.7 μm ，第四级 3.3 μm ，第五级 2.1 μm ，第六级 1.1 μm ，第七级 0.65 μm ，第八级 0.43 μm ，其中，第八级收集所有粒径小于 0.43 μm 的颗粒物。本研究各级采样所使用滤膜为直径 80mm 的聚四氟乙烯滤膜（上海兴亚净化材料厂）。

化学物种采样中最常用的滤膜为玻璃纤维滤膜、聚四氟乙烯滤膜、过氯乙烯滤膜、尼龙薄膜滤膜、石英纤维滤膜等。为寻找本实验中合适的滤膜，把本实验室中最常用的，价格较便宜的玻璃纤维滤膜与聚四氟乙烯滤膜的空白值做了实验比较，使用同样的方法超声提取 30min，然后用离子色谱测定其中的无机离子浓度，结果如表 2.1。可见，玻璃纤维滤膜的空白水溶性离子含量太高，其中 SO_4^{2-} 的浓度高达 86.05mg/L， Ca^{2+} 浓度高达 34.90mg/L，而后面实验中测得的样品中的离子浓度比玻璃纤维滤膜的空白值要小得多，如果使用玻璃纤维滤膜将会对结果造成很大的误差，很显然玻璃纤维滤膜不适合用来分析气溶胶中的水溶性离子，而相比较而言，聚四氟乙烯滤膜空白值则低的多，比较适合于分析颗粒物中的水溶性离子。

表 2.1 玻璃纤维滤膜和聚四氟乙烯滤膜空白值比较（mg/L）

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NO ₂ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
玻璃纤维滤膜	7.46	n.a.	0.79	6.97	34.90	0.62	1.59	6.20	n.a.	86.05
聚四氟乙烯滤膜	0.63	0.04	0.37	0.27	2.55	0.66	3.18	1.72	0.18	1.40

注：表中 n.a.表示未检出

2.2.2 气溶胶采样步骤

首先将聚四氟乙烯滤膜置于恒温恒湿的干燥器中平衡 48h, 后用万分之一电子天平 (FA2004, 上海上天精密仪器有限公司) 称量, 记录质量后分别放于信封中。用镊子夹取滤膜边缘放于天平的称量盘中, 秒表计时 30s 后读数, 一组称量完毕后, 再重复称量 2 次, 三次读数偏差若小于 $5\mu\text{g}$, 则最终称量质量取三者平均, 否则再重复称量, 直到偏差小于 $5\mu\text{g}$, 再求平均。

采样所用采样器的内部和采集板都仔细用无水乙醇擦洗, 将滤膜带至采样点, 把恒重后的滤膜用镊子从信封中取出, 小心装入采样器的各层, 设置采样流量为 $28.3\text{L}/\text{min}$, 开始采样。为保证采集的样品量, 每日连续采样时间为 12h, 采样结束后, 将滤膜取出对折后用铝箔包裹好再装入原信封中, 在操作中注意使用干净镊子和一次性塑料手套, 以防玷污样品。

2.2.3 样品保存

将装有样品的信封放入干燥器中再平衡 48h, 再用万分之一的电子天平称量采样后的滤膜质量并记录, 然后将样品存放于 4°C 的冰箱中, 直至分析。

2.3 样品前处理与仪器分析

2.3.1 样品前处理方法

每个季度采样期间共有 5 组样品, 有 135 张样品膜, 将样品膜剪成条状碎片, 先用无水乙醇润湿, 再加入 20ml 高纯水使之完全淹没滤膜, 超声提取 30min, 提取液用 $0.22\mu\text{m}$ 的一次性微孔滤膜过滤后于 4°C 保存至分析。对空白滤膜采用相同的方法进行处理, 测定其离子的本底含量, 并从实际样品分析结果中扣除。

实验中所用的玻璃及聚乙烯容器均用洗液洗涤, 自来水冲洗后用去离子水再次冲洗干净后, 晾干备用。

2.3.2 pH 值与电导率的测定方法

本论文实验中采用 pHS-25B 型酸度计 (上海大普仪器有限公司) 测定水溶液的 pH 值, 用 DDS-II A 型电导率仪 (上海大普仪器有限公司) 测定其电导率,

为确保测量结果的准确性，在测定过程中应对其进行质量控制，主要措施有：

- (1) 在测量 pH 值和电导率时，提取打开仪器进行预热 30min 以上，使仪器在测量时达到稳定的状态。待测样品在前处理结束后 24 小时内必须完成测量。
- (2) 使用 pH 计时先用 pH=4.00 和 6.86 的标准缓冲液对 pH 计进行校准，测量样品前后均需用水对测量电极反复清洗并用吸水纸擦干。
- (3) 使用电导率仪时，先要对仪器进行校准，将温度补偿钮置室温刻度线，测量开关置于“校正”档，调节常数校正钮，使仪器显示 1.00。

2.3.3 无机离子的测定方法

用离子色谱法分析样品中阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和阳离子 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 共 10 种水溶性无机离子的含量。由于 NH_4^+ 在大部分样品中未检测出，所以离子分析时未讨论 NH_4^+ ，而 NH_4^+ 是颗粒物中一种非常重要的离子，在本实验中很多样品中未检出，原因可能是由于 NH_4^+ 易挥发，在聚四氟乙烯滤膜上难收集，另外在处理样品时也损失了大部分 NH_4^+ ，在以后的实验过程中需要改进处理方法，防止类似情况出现。离子色谱 (IC) 是液相色谱的一种，是各种离子化合物最有效的分析方法之一。最常用的 IC 是离子交换色谱，其分离机理是离子交换，即基于离子交换树脂上可离解的离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子之间进行的可逆交换，依据这些离子对交换剂有不同的亲和力而被交换。离子色谱的特点是：选择性强、测定范围广、灵敏度高。

离子色谱法自诞生以来，经过数十年的发展，已经成为检测水溶性样品中阴离子的首选方法。美国戴安 (Dionex) 公司首创的化学抑制型离子色谱，同时也是美国环境保护局 (EPA) 指定的监测湿沉降物中 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 的检测，同时也用于 F^- 、 NO_2^- 、 Br^- 检测，和部分阳离子 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 NH_4^+ 。离子色谱是一种快速、可靠的分析方法应用于环境监测、工业过程控制等领域中各种阴、阳离子以及某些极性有机化合物的测定。

本研究使用的离子色谱是美国戴安 (Dionex) 公司生产的 ICS-2000 离子色

谱仪。仪器条件为：

色谱柱	阴离子：IonpacAS II -HC 分离柱，阳离子：IonpacCS16 分离柱；
检测器	电导检测器
抑制器	阴离子：ASRS-4mm，阳离子：CSRS-4mm；
流动相	阴离子：30mmol · L ⁻¹ KOH，阳离子：32mmol · L ⁻¹ 甲磺酸；
流 速	1 ml/min
进样量	25μl。

所用试剂：

甲磺酸（戴安公司） 标准物质：NaCl、NH₄Cl、KCl、Mg 粉，盐酸，CaCO₃。
配置试剂所用水为超纯水。

ICS-2000 是美国戴安公司推出的新一代离子色谱系统，将离子色谱技术带入了全新水平。ICS-2000 是世界上第一个装配有全自动淋洗液发生器无需化学试剂的离子色谱（RFIC），包括了高精度双柱塞泵、淋洗液自动发生器、电导检测器、温控电导池和可以放置色谱柱和抑制器的加热柱箱，其优点是高精度、超稳定、低噪音、全 PEEK 材料的双柱塞泵系统可以保证获得非常低的检出限；先进的电导池设计和温度控制，有利于消除基线漂移，使积分和定量都十分精确。

（1）标准溶液的配制

阳离子：Na⁺：称取 105℃干燥 1h 的氯化钠（NaCl）2.5420g，溶解，移入 1L 容量瓶中，稀释至刻度。K⁺：称取 105℃干燥 1h 的氯化钾（KCl）1.9067g，溶解，移入 1L 容量瓶中，稀释至刻度。NH₄⁺：称取已在 105℃干燥 1h 的氯化铵（NH₄Cl）2.9654g，溶解，移入 1L 容量瓶中，稀释至刻度。Mg²⁺：称取 1.0000g 金属镁粉（Mg），缓慢加入 50ml 1mol · L⁻¹ 的盐酸，溶解并冷却后，移入 1L 容量瓶中，稀释至刻度。Ca²⁺：称取 180℃干燥 1h 的碳酸钙（CaCO₃）2.4970g，缓慢加入 50ml 1mol · L⁻¹ 的盐酸溶解并冷却后，移入 1L 容量瓶中，稀释至刻度。

将配置的标准储备液转移至聚乙烯塑料瓶中，分别取上述一定量的标准储备

液放入容量瓶中用超纯水稀释定容，配置 5 个浓度的混合标准溶液作标准曲线。 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的浓度依次为 0.5、0.25、0.5、0.25、 $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；1.0、0.5、1.0、0.5、 $1.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；2.5、1.0、2.5、1.0、 $2.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；5.0、2.5、5.0、2.5、 $5.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；10.0、5.0、10.0、5.0、 $10.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

阴离子： F^- ：称取 2.2100g 氟化钠 (NaF)，溶解，移入 1L 容量瓶中，稀释至刻度； Cl^- ：称取已在 105°C 干燥 1h 的氯化钠 (NaCl) 1.6480g，溶解，移入 1L 容量瓶中，稀释至刻度； NO_2^- ：称取已在硫酸干燥器中干燥 24h 的亚硝酸钠 (NaNO_2) 1.5000g，溶解，移入 1L 容量瓶中，稀释至刻度； NO_3^- ：称取已在 105°C 干燥 48h 的硝酸钠 (NaNO_3) 1.3710g，溶解，移入 1L 容量瓶中，稀释至刻度； SO_4^{2-} ：称取已在 105°C 干燥 1h 的无水硫酸钠 (Na_2SO_4) 1.4890g，溶解，移入 1L 容量瓶中，稀释至刻度。

将配置的标准储备液转移至聚乙烯塑料瓶中，分别取上述一定量的标准储备液放入容量瓶中用超纯水稀释定容，配置 5 个浓度的混合标准溶液作标准曲线。 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的浓度依次为：0.1、0.1、0.1、0.1、 $0.1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；0.5、0.5、0.5、0.5、 $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；1.0、1.0、1.0、1.0、 $1.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；5.0、5.0、5.0、5.0、 $5.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；10.0、10.0、10.0、10.0、 $10.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 质量控制

标准曲线

取 5 组不同浓度的阳（阴）离子混合标准溶液，进行色谱分析，以浓度 (y) 对峰面积 (x) 作图，绘制出各阳（阴）离子的标准曲线，结果见表 2.2，表 2.3。

表 2.2 五种阳离子的标准曲线方程

阳离子	标准曲线	相对标准方差 (RSD) %	相关系数
Na ⁺	$y=0.2649x+0.0998$	3.48	0.9991
NH ₄ ⁺	$y=0.1267x+0.016$	1.43	0.9991
K ⁺	$y=0.1616x+0.0107$	1.79	0.9998
Mg ²⁺	$y=0.449x+0.0111$	1.23	0.9999
Ca ²⁺	$y=0.2511x+0.0778$	1.50	0.9998

表 2.3 五种阴离子的标准曲线方程

阴离子	标准曲线	相对标准方差 (RSD) %	相关系数
F ⁻	$y=0.3597x+0.2672$	5.70	0.9991
Cl ⁻	$y=0.3096x-0.1186$	1.36	0.9998
NO ₂ ⁻	$y=0.1923x+0.0311$	1.29	0.9998
SO ₄ ²⁻	$y=0.2284x-0.1119$	1.20	0.9991
NO ₃ ⁻	$y=0.1715x-0.111$	1.74	0.9992

可以看出,标准曲线的线性回归方程相关系数 $r>0.999$,离子浓度和峰面积之间有良好的线性关系。相对标准偏差为 1.2%~5.7%,均小于 10%,符合“环境监测实验室质量控制指标”要求^[78]。

阳离子、阴离子的混标色谱图见图 2.2,图 2.3。

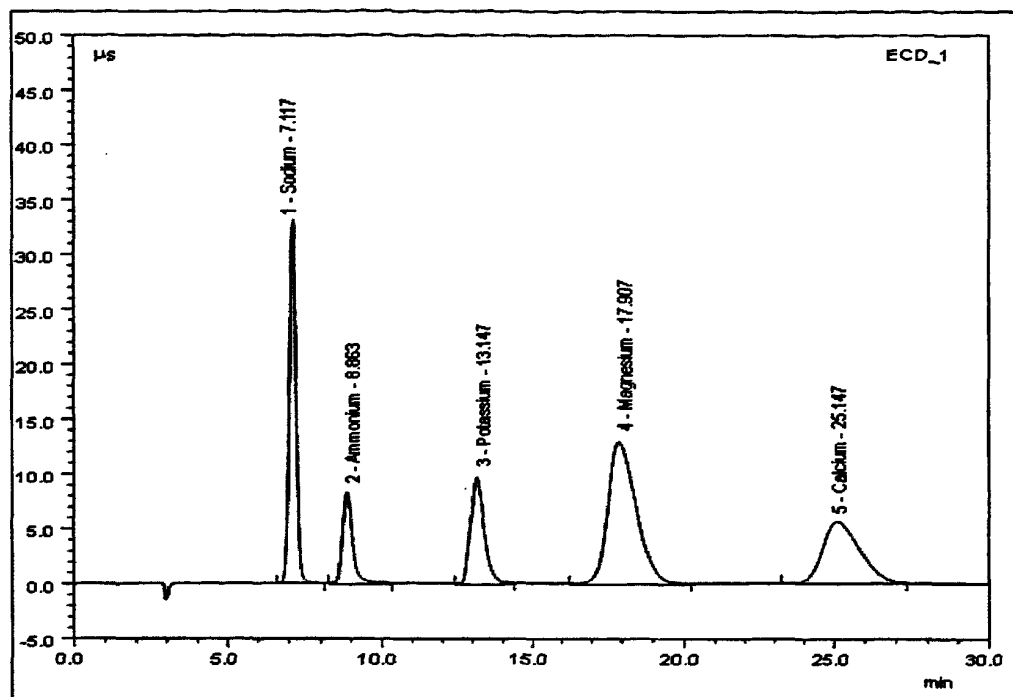


图 2.2 5 种阳离子混标色谱图 (1. Na^+ ; 2. NH_4^+ ; 3. K^+ ; 4. Mg^{2+} ; 5. Ca^{2+})

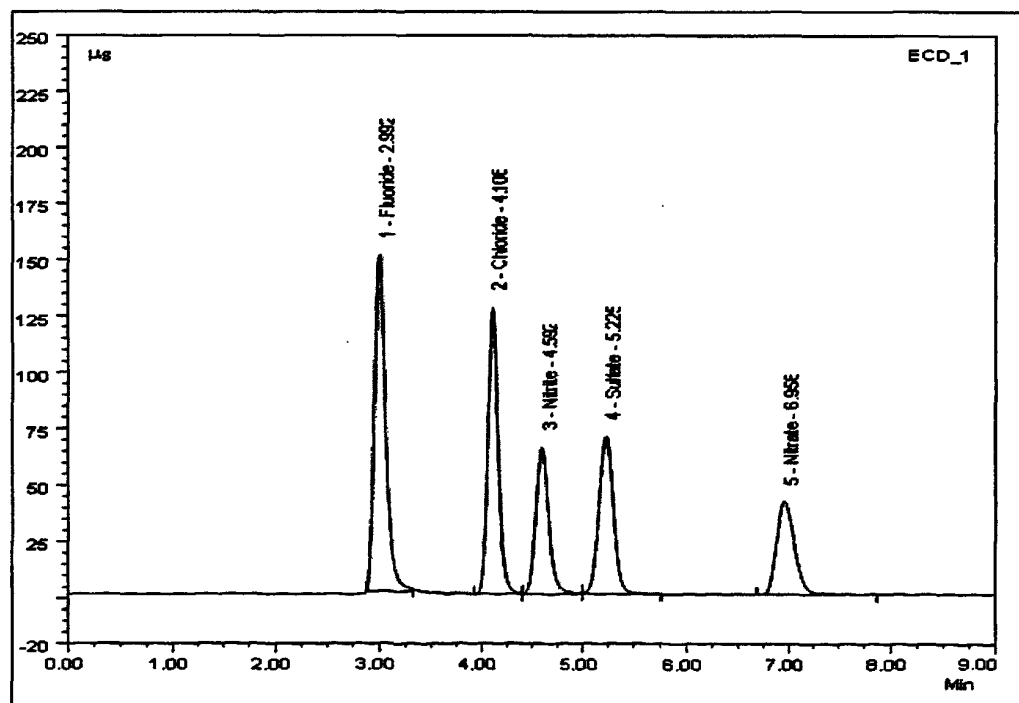


图 2.3 5 种阴离子混标色谱图 (1. F^- ; 2. Cl^- ; 3. NO_2^- ; 4. SO_4^{2-} ; 5. NO_3^-)

最低检测限

本研究所用的离子色谱详情见参考文献^[79]，本实验中离子检出限如表 2.4 所示。

表 2.4 各离子的最低检出限 (mg/L)

离子	最低检出限	离子	最低检出限	离子	最低检出限
Na ⁺	0.049	Ca ²⁺	0.056	SO ₄ ²⁻	0.150
NH ₄ ⁺	0.043	F ⁻	0.059	NO ₃ ⁻	0.140
K ⁺	0.011	Cl ⁻	0.044		
Mg ²⁺	0.004	NO ₂ ⁻	0.029		

加标回收率

回收率 $p = (\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}) / \text{加标量} \times 100\%$;

取一样品 A，在上述条件下经测定得到以下浓度：Na⁺：0.4309mg/L；NH₄⁺：0.0648mg/L；K⁺：0.4936mg/L；Mg²⁺：0.1029mg/L；Ca²⁺：1.4984mg/L。分别取适量的 Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺标准储备液放入 10ml 的容量瓶中用样品 A 稀释定容至刻度(即加标浓度为：Na⁺：0.5mg/L；NH₄⁺：0.1mg/L；K⁺：0.5mg/L；Mg²⁺：0.1mg/L；Ca²⁺：1mg/L)，重复测定 7 次计算回收率在 98~105%，表明该方法的可靠性^[78]。

取一样品 B，在相同条件下经测定得到以下浓度：F⁻：0.2256mg/L；Cl⁻：1.7675mg/L；NO₂⁻：0.1264mg/L；SO₄²⁻：14.1038mg/L；NO₃⁻：6.3279 mg/L。分别取适量的 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻标准储备液放入 10ml 的容量瓶中用样品 B 稀释定容至刻度(即加标浓度为：F⁻：0.3mg/L；Cl⁻：2mg/L；NO₂⁻：0.1mg/L；SO₄²⁻：14mg/L；NO₃⁻：6 mg/L，重复测定 7 次计算回收率在 96~103%，表明该方法的可靠性。

第三章 气溶胶质量浓度分析

3.1 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 污染总体概况

通常把 2.5 μm 作为粗细粒子的分界, 由于 FA-3 型采样器没有 2.5 μm 的切割粒径, 因此本文把空气动力学当量等效直径 2.1 μm 作为粗细粒子的分界。表 3.1 是采样点 1.5m 高度处 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 浓度和超标情况统计表, 南京市 2008 年 7 月、10 月, 2009 年 1 月、4 月采样的结果表明: PM₁₀ 质量浓度范围为 184.47~394.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 年平均质量浓度为 284.77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 均高于国家二级标准 (日平均质量浓度 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 超标倍数为 1.23~2.63 倍。PM_{2.1} 质量浓度范围为 80.96~186.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 年平均质量浓度为 122.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由于我国目前还没有 PM_{2.5} 大气质量标准, 美国是国际上唯一制定了 PM_{2.5} 质量标准的国家, 所以如果以美国大气质量 PM_{2.5} 日平均浓度不超过 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的标准来衡量南京市的 PM_{2.1} 水平, 则各个季度的每个采样日都超标, 超标倍数为 1.25~2.87 倍, 说明南京市生活区的污染比较严重, 应该引起高度的重视。

表 3.1 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 浓度和超标情况统计表

	PM ₁₀	PM _{2.1}
浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	184.47~394.74	80.96~186.46
年平均浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	284.77	122.34
超标倍数	1.23~2.63	1.25~2.87
平均超标倍数	1.90	1.88

3.2 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 质量浓度季节变化

南京市四季分明, 一般分别以 1、4、7、10 四个月代表冬、春、夏、秋四个季节, 为了解南京市 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 的季节变化特征, 对每个季节采样 5 天, 计算其浓度的平均值。1.5m 高度处各季度 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 质量浓度如表 3.2 所示, 夏季、秋季、冬季和春季 PM₁₀ 质量浓度范围分别为 184.47~241.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、

348.38~394.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、200.55~311.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 232.99~357.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，平均浓度分别为 211.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、370.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、252.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 304.67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。夏季、秋季、冬季和春季 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度范围分别为 83.76~122.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、170.57~186.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、87.06~136.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 80.96~114.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，平均浓度分别为 99.98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、178.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、110.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 100.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。如果大气中颗粒物按照粒径均匀分布在大气中，那么 $\text{PM}_{2.1}/\text{PM}_{10}$ 比值应该为 21%，若 $\text{PM}_{2.1}/\text{PM}_{10}$ 比值大于 21%，说明颗粒物重量较多的集中在细颗粒物上，而采样期间， $\text{PM}_{2.1}$ 对 PM_{10} 的年平均贡献率为 42.96%，说明南京市颗粒物污染主要为细颗粒物。各季度细粒子 $\text{PM}_{2.1}$ 在 PM_{10} 中的比例分别为：夏季 47.41%，秋季 48.11%，冬季 44.19%，春季 32.86%。春季 $\text{PM}_{2.1}/\text{PM}_{10}$ 的值最低，可能是由于春季沙尘暴导致地面扬尘较多，使粗颗粒物的相对含量增多，近地面细颗粒物的相对含量就降低了。

表 3.2 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度季节平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	夏季	秋季	冬季	春季
PM_{10} 浓度范围	184.47~241.94	348.38~394.74	200.55~311.94	232.99~357.16
平均浓度	211.20	370.80	252.42	304.67
$\text{PM}_{2.1}$ 浓度范围	83.76~122.89	170.57~186.46	87.06~136.47	80.96~114.47
平均浓度	99.98	178.38	110.89	100.12
$\text{PM}_{2.1}/\text{PM}_{10}$ (%)	47.41%	48.11%	44.19%	32.86%

图 3.1 是 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度的逐日变化图， PM_{10} 在秋季时最高，夏季最低，春季高于冬季； $\text{PM}_{2.1}$ 平均质量浓度秋季>冬季>春季>夏季。 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.1}$ 的质量浓度均是夏季最低，因为夏季雨水充沛，扩散规模大，使得颗粒物得到很好的冲刷和扩散。秋季由于南京市的建筑活动较多，人们的生产活动比较旺盛，特别是郊区的秸秆焚烧等对大气颗粒物做了很大的贡献，又由于秋季大气较为稳定，所以 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.1}$ 的浓度都较高。到了冬季，降水减少，气候干燥，光照又弱，日照时间短，逆温情况经常发生以及大气对流不活跃等不利于污染

物扩散的因素较多，但由于外来寒冷空气的侵袭，容易将逆温层破坏，增强空气流动，反而有利于污染物扩散，而且南京市居民冬季很少使用燃煤供暖，污染源也无明显增加，因此 PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 维持在较低水平上。春季温暖，雨量充沛，雨水的冲刷及其他气象因素使得大多时候空气质量较好，但北方沙尘暴的影响大大增加了颗粒物的浓度。

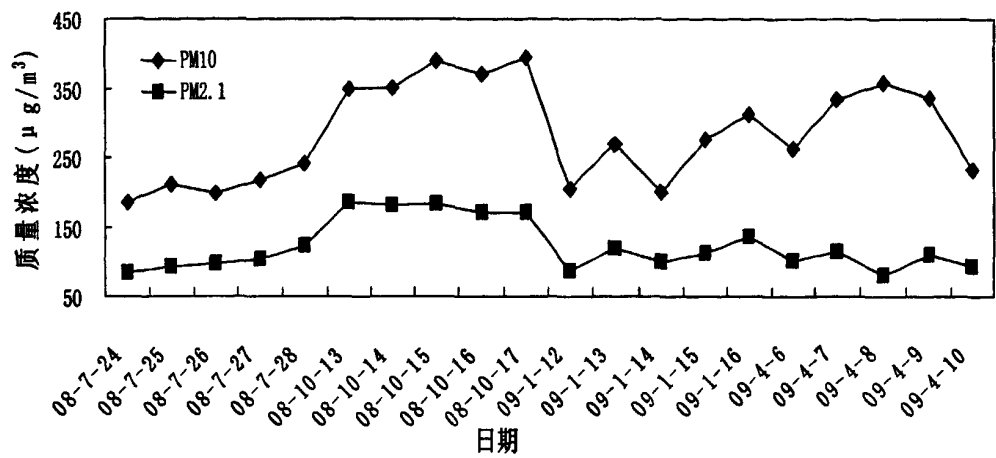


图 3.1 PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 质量浓度的逐日变化图

3.3 PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 质量浓度随高度变化

为了解南京市生活区不同高度 PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 的变化情况，在同一建筑物 1.5m，54m，80m 3 个不同高度同时采样，每日采样所得结果见图 3.2 和图 3.3。从图 3.2 可以看出，在不同季节随高度增加， PM_{10} 的质量浓度基本都是逐渐减少；而在不同的高度， PM_{10} 的质量浓度与 1.5m 处的季节变化情况相同，为秋季>春季>冬季>夏季。从图 3.3 可以看出， $PM_{2.1}$ 随高度的增加，质量浓度逐渐降低。在不同高度， $PM_{2.1}$ 质量浓度都是秋季最大，其他季节之间的差距不大。

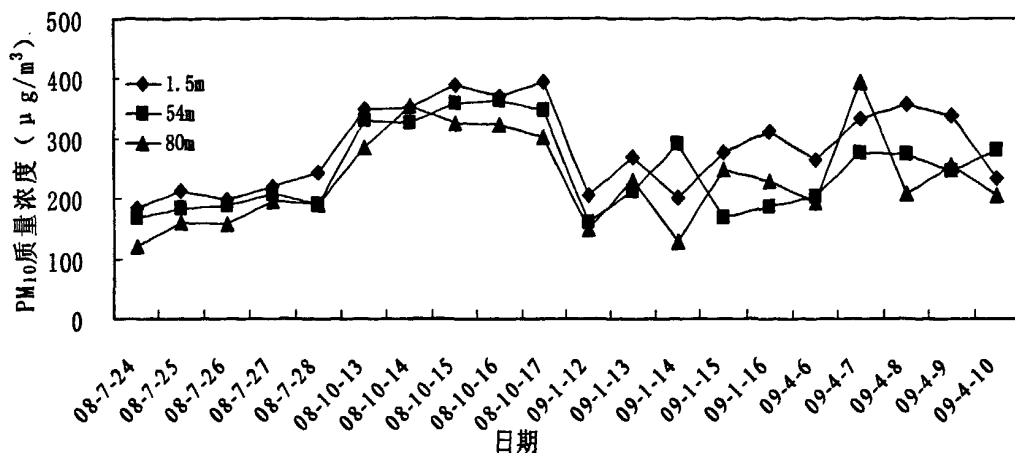


图 3.2 PM_{10} 质量浓度随高度的变化图

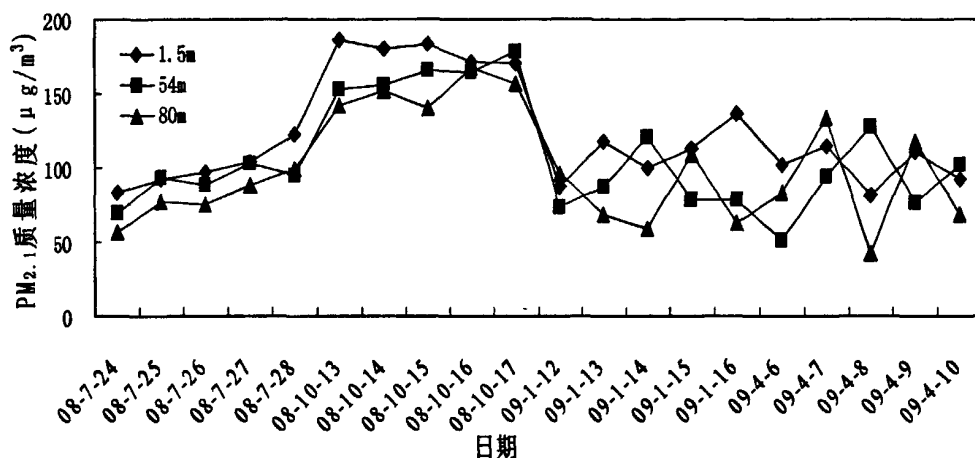


图 3.3 $PM_{2.1}$ 质量浓度随高度的变化图

3.4 气溶胶质量浓度与气象要素相关性分析

3.4.1 气溶胶质量浓度与气温的相关性分析

气温与 1.5m 处 PM_{10} 、 $PM_{2.1}$ 质量浓度的相关曲线见图 3.4。从图上可以了解到，气温与 PM_{10} 质量浓度的相关关系并不明显，总体上来说成负相关性，相关系数为-0.0096。这是由于气温升高时空气扰动速度加快，对颗粒物的热力抬升作用相应增强，由地面向高空上升，从而降低了地面 PM_{10} 的浓度。气温与 $PM_{2.1}$ 质量浓度的相关关系也不明显，相关系数为 0.0651，说明气温并不是影响颗粒

物浓度的主要因素。

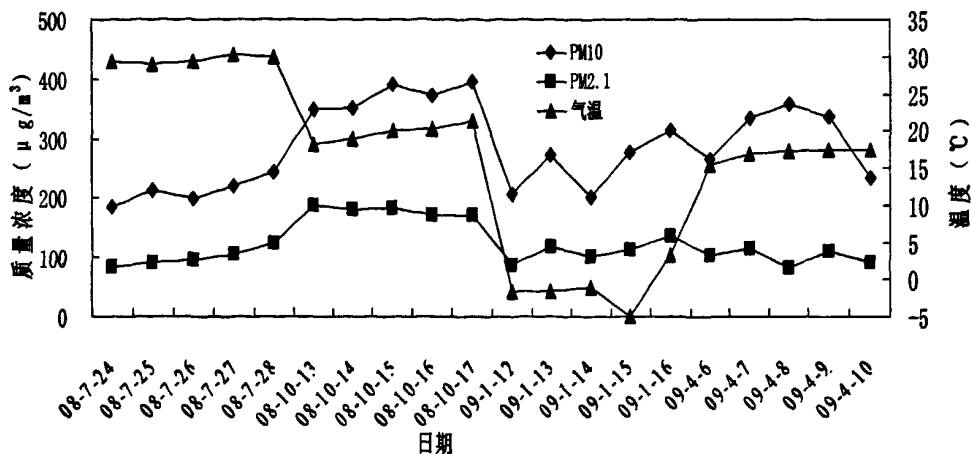


图 3.4 1.5m 处 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 质量浓度与气温的相关性

3.4.2 气溶胶质量浓度与风速的相关性分析

风速对颗粒物质量浓度的影响是一个比较复杂的过程，风速和风向都影响着污染物的传输和扩散过程，风的作用通常是对污染物的平流输送，通常认为风速越大越有利于大气中污染物的扩散稀释，静风或微风则抑制污染物的扩散，使得地面污染物浓度增加。但是，风速并不是越大越好，风速过大不仅可以增加颗粒物的扩散速度，同时也可以引起地面扬尘。因此风速对颗粒物浓度的贡献可以分为两个方面：在一定范围内，风速增大，有利于污染物扩散，减小颗粒物浓度，当风速足够大时，大风可以将地面的尘土吹到空中，造成近地面颗粒物增多，这时，气流扰动引起地面尘土被扬起的作用超过了颗粒物的扩散稀释作用，使得近地面 PM₁₀ 浓度迅速增加。因此，风速对颗粒物浓度的影响应该存在一个中间临界值。

图 3.5 是风速对 PM₁₀ 质量浓度的影响图，由图中趋势线可以看出，两端 PM₁₀ 浓度较大，中间较小，最低值出现在风速为 3.53m/s 处。当风速低于 3.53m/s 时，PM₁₀ 浓度随风速增大而减小，风速增大有利于 PM₁₀ 的扩散；当风速大于 3.53m/s 时，PM₁₀ 浓度随风速增大而增大。

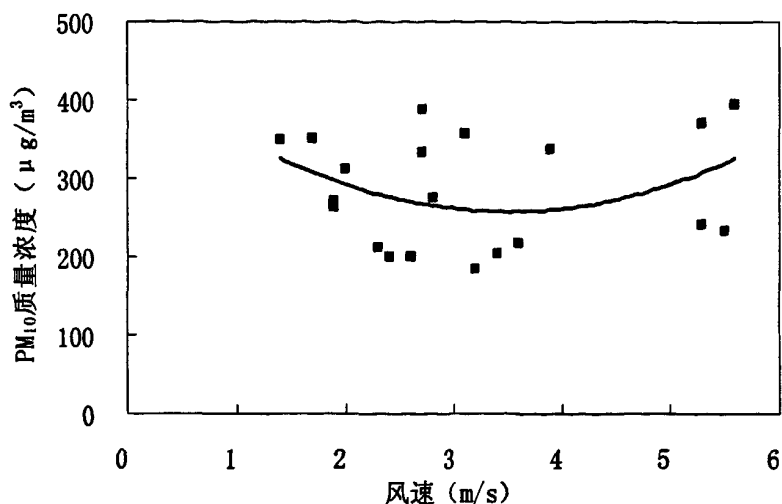


图 3.5 风速大小对 PM₁₀ 质量浓度的影响

图 3.6 是风速对 PM_{2.1} 质量浓度的影响图，由图中趋势线可以看出，两端 PM_{2.1} 浓度较大，中间较小，最低值出现在风速为 3.69m/s 处。当风速低于 3.69m/s 时，PM_{2.1} 浓度随风速增大而减小，风速增大有利于 PM_{2.1} 的扩散；当风速大于 3.69m/s 时，PM_{2.1} 浓度随风速增大而增大。

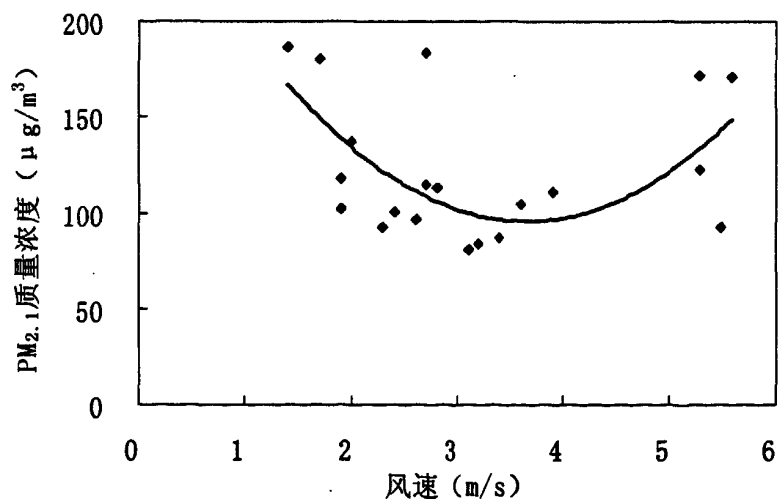


图 3.6 风速大小对 PM_{2.1} 质量浓度的影响

3.4.3 气溶胶质量浓度与大气压强的相关性分析

一般认为大气压强对颗粒物质量浓度的影响如下：低压中心使得地面空气

向上运动形成上升气流，使地面污染物向上扩散；高压中心时，上面空气下沉，阻碍污染物扩散^[80,81]。图 3.7 是 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 与气压的相关关系图，由图可见气压对 PM₁₀ 与 PM_{2.1} 质量浓度的相关关系不是很明显，PM₁₀ 与气压的相关系数为 0.1831，PM_{2.1} 与气压的相关系数为 0.0977。PM₁₀ 和 PM_{2.1} 的质量浓度随气压的增高而增加。

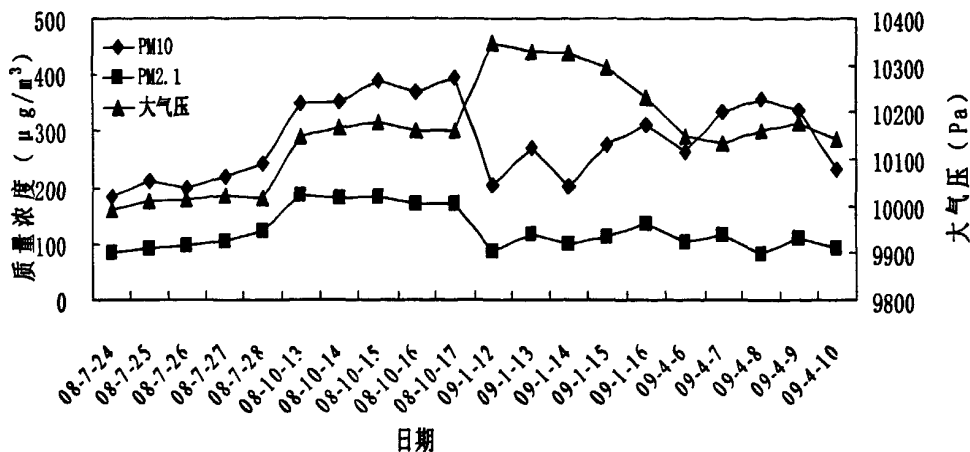


图 3.7 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 质量浓度与大气压强的相关性

3.4.4 气溶胶质量浓度与相对湿度的相关性分析

相对湿度对颗粒物浓度影响比较明显，图 3.8 是 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 质量浓度与湿度的相关曲线。PM₁₀ 与湿度的相关系数为-0.0401，PM_{2.1} 与湿度的相关系数为 0.3959，说明相对湿度对 PM_{2.1} 的影响比对 PM₁₀ 的影响明显，相对湿度较大时，大气中细颗粒物数量增多，使得 PM_{2.1} 质量浓度增大。

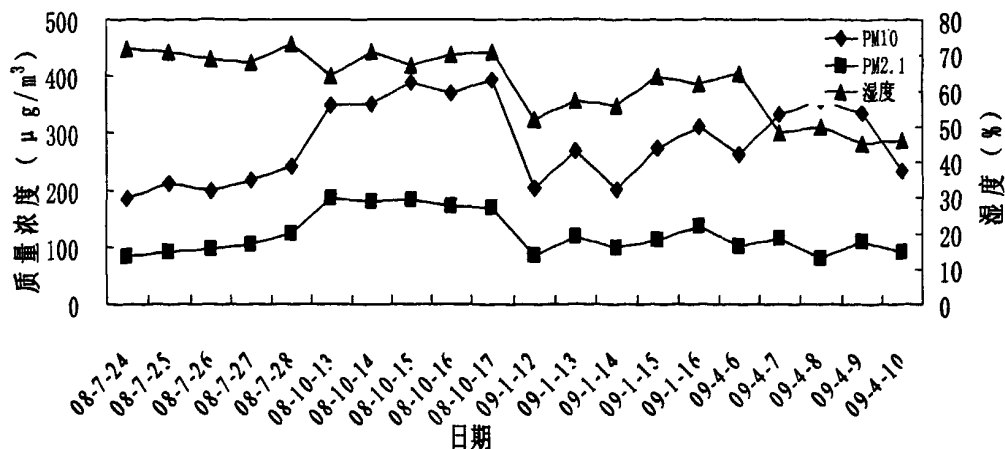


图 3.8 PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 质量浓度与湿度的相关性

结合上述各项气象条件对颗粒物质量浓度的影响的分析可知，单一的气象条件对颗粒物质量浓度的影响并不是特别明显，但是气象条件对颗粒物质量浓度的影响却又有着非常重要的意义，大气环境是一个统一的有机的整体，并不能分割出某一种决定颗粒物浓度的主要因素。因此，在污染源一定的条件下，气温、风速风向，大气压强、相对湿度、降水等气象条件共同作用于颗粒物的扩散，影响空气质量的好坏。

3.5 气溶胶来源分析

为了解南京市大气中颗粒物的气团来源，采用了美国国家海洋大气局（NOAA）的在线模式 HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory, <http://www.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) 进行后向轨迹研究。使用美国国家环境预测中心（NCEP）全球资料同化系统（GDAS）数据，每隔 6h 计算一次轨迹，每次的后向延伸时间是 72h，起始高度分别为 20m, 100m 和 500m。本文分别对每个季节 PM_{10} 最高浓度日和最低浓度日进行后向轨迹分析，主要弄清高浓度颗粒物主要来自于本地源还是异地源。

图 3.9 是 2008 年 7 月 24 日 (PM_{10} 质量浓度最低) 和 7 月 28 日 (质量浓度最高) 的后向轨迹图，由图可知，7 月 24 日 500m 气团来自东部海洋，100m 气

团从山东经由安徽境内抵达南京，移动速度较快，20m 处气团移动较慢，也经过安徽境内，说明该日污染物主要来自内陆地区，以本地源为主。7 月 26 日颗粒物浓度最高时 3 个高度的气团均来自于东部偏南方向东海海域，该日的污染物主要来自于海洋上空，以远距离输送为主，这与夏季主要风向为东南风相符合。

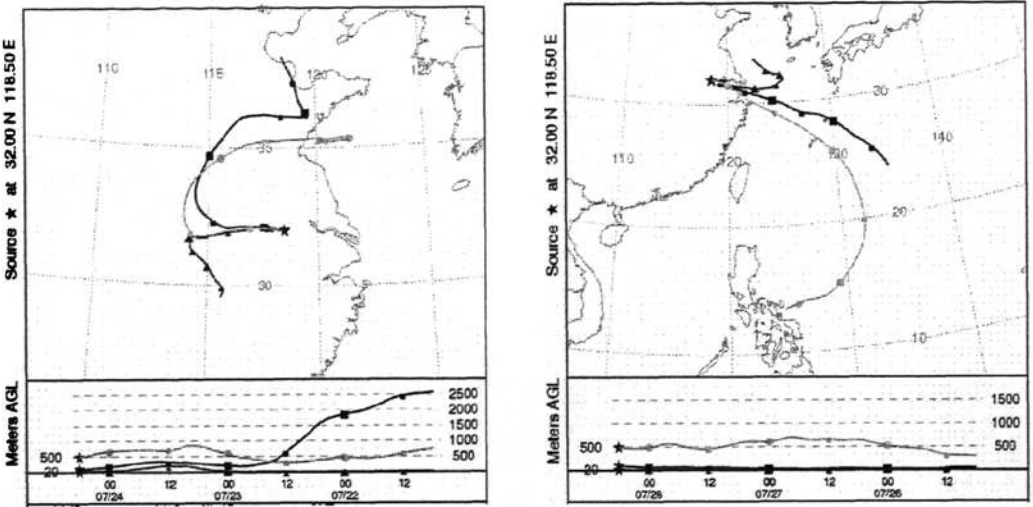


图 3.9 2008 年 7 月 24 日（左）和 7 月 28 日（右）后向轨迹图

图 3.10 是秋季质量浓度最低日（08 年 10 月 13 日）和最高日（08 年 10 月 17 日）的后向轨迹图。从图中可以看出，10 月 13 日 3 个高度的气团均来自于东北方向的黄海海域，但移动速度都比较缓慢，说明该日的污染物主要来自于本地源。10 月 17 日 20m 和 100m 高度处气团由韩国南部起源经由东海抵达南京，移动速度很快；500m 高度处气团则来自更远处的日本海，说明高浓度日的污染物主要来自于远距离输送。

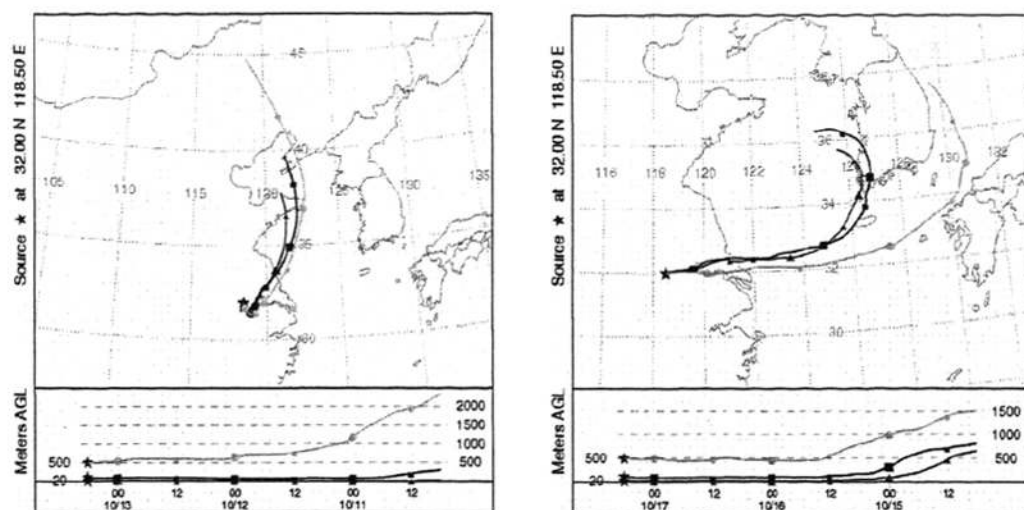


图 3.10 2008 年 10 月 13 日（左）和 10 月 17 日（右）的后向轨迹图

图 3.11 是冬季质量浓度最低日（09 年 1 月 14 日）和最高日（09 年 1 月 16 日）的后向轨迹图。由图可见，1 月 14 日气团主要来源于北方，500m 高度上气团移动速度较快，污染物以远距离输送为主。1 月 16 日气团成螺旋状，污染物扩散能力很差，颗粒物质量浓度高且以本地源为主。

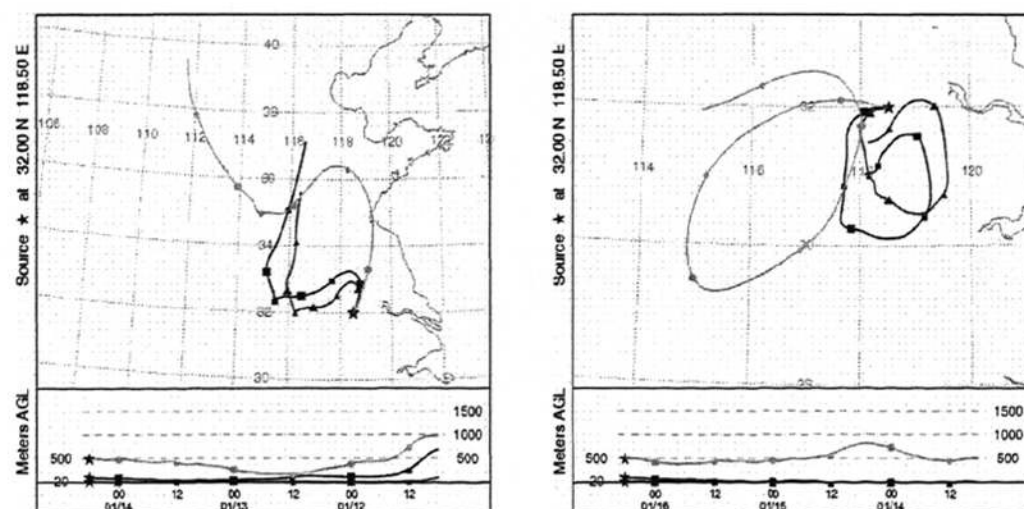


图 3.11 2009 年 1 月 14 日（左）和 1 月 16 日（右）的后向轨迹图

图 3.12 是春季质量浓度最低日（09 年 4 月 10 日）和最高日（09 年 4 月 8 日）的后向轨迹图。4 月 8 日气团输送距离较远，速度较大，全部来自于北方，

该日颗粒物浓度最大，与北方的沙尘暴的远距离输送是分不开的。4月10日气团都来自于东部海域，春季的东部的气团比北部的要干净的多，所以该日的颗粒物浓度最低，污染物主要以本地源为主。

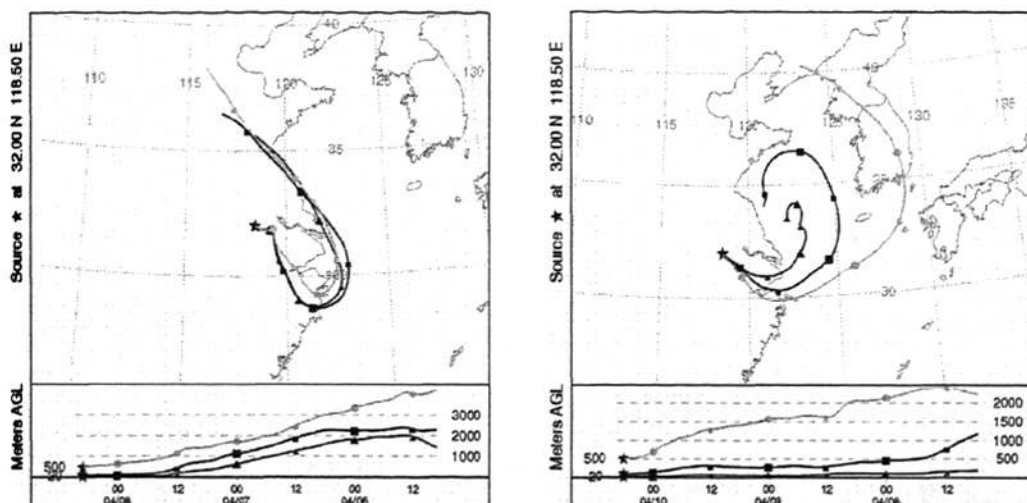


图 3.12 2009 年 4 月 8 日（左）和 4 月 10 日（右）的后向轨迹图

3.6 小结

- (1) PM_{10} 年平均质量浓度为 $284.77\mu g/m^3$ ，超标 1.23~2.63 倍。 $PM_{2.1}$ 年平均质量浓度为 $122.34\mu g/m^3$ ，超标 1.25~2.87 倍，说明南京市生活区的污染比较严重。 PM_{10} 是南京市首要污染物，细粒子 $PM_{2.1}$ 对 PM_{10} 贡献率将近一半。夏季雨水的冲刷和好的气象条件使得 PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 的质量浓度均是夏季最低。秋季由于大气较为稳定，人们的生产和活动比较旺盛，所以 PM_{10} 和 $PM_{2.1}$ 的浓度秋季最高。
- (2) 在不同的季节随高度的增加， PM_{10} 的质量浓度基本都是逐渐减少；而在不同的高度， PM_{10} 的质量浓度与 1.5m 处的季节变化情况相同，为秋季>春季>冬季>夏季。 $PM_{2.1}$ 随高度的增加，质量浓度逐渐降低。在不同高度， $PM_{2.1}$ 质量浓度都是秋季最大，其他季节之间的差距不大。
- (3) 除 80m 处 PM_{10} ，均以冬季的衰减幅度最大，这是因为冬季近地面大气稳定性高，加上逆温，静风等不利气象条件，颗粒物不易向高处扩散，所

以冬季的衰减幅度最大。

- (4) 颗粒物质量浓度与气温、风速、大气压强、相对湿度的相关性都比较低，而气象条件是影响气溶胶质量浓度的重要因素，说明大气环境是一个统一的有机的整体，不能分割出某一种决定颗粒物浓度的主要因素。在污染源一定的条件下，气温、风速风向，大气压强、相对湿度、降水等气象条件共同作用于颗粒物的扩散，影响空气质量的好坏。
- (5) 四个季节颗粒物浓度最高日的气团除了冬季的螺旋状气团是本地源，其余都是移动速度较快，输送距离较远的异地源；而颗粒物浓度最低日的气团都是移动速度慢，输送距离近的本地源，可见南京市颗粒物浓度受异地污染源的影响较大。

第四章 气溶胶水溶性离子分析

4.1 气溶胶中水溶性离子浓度的年变化特征

1.5m 高度处 PM_{10} 中年均总离子浓度为 $55.40\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，对 PM_{10} 质量浓度的贡献率为 19.45%； $\text{PM}_{2.1}$ 中年均总离子浓度为 $25.97\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，对 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度的贡献率为 21.23%，总离子浓度在 $\text{PM}_{2.1}$ 中的比例要在 PM_{10} 中稍高一些，说明了离子在细颗粒物中的富集程度更高。图 4.1 是 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.1}$ 中各水溶性离子的年平均值。

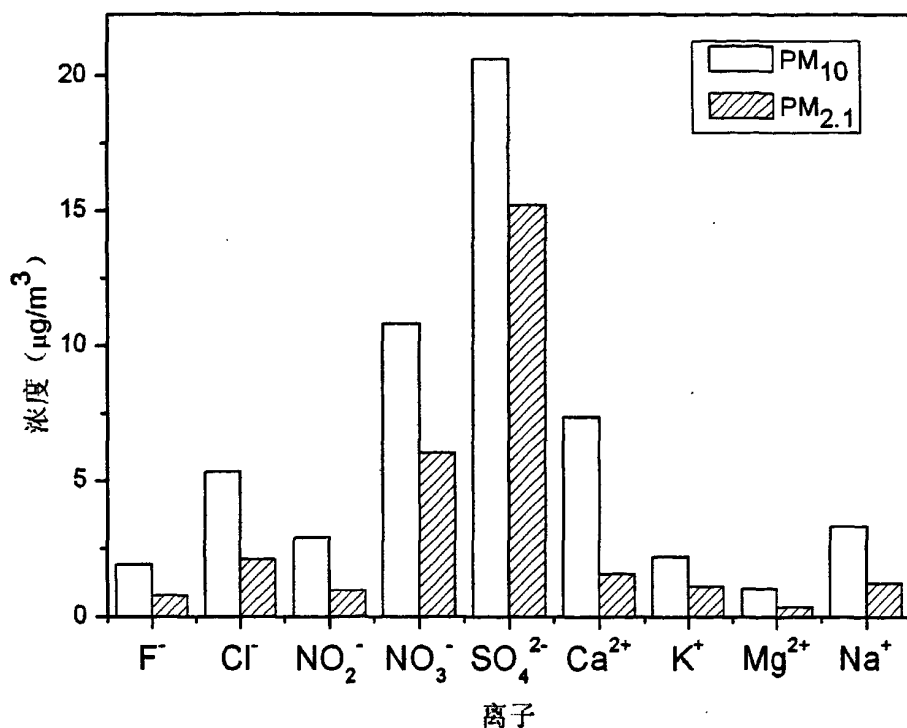


图 4.1 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.1}$ 中各离子年平均浓度

从图 4.1 中可以看出， PM_{10} 中各离子浓度大小顺序为： $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NO}_2^- > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{Mg}^{2+}$ ， SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 是其中最主要的三种离子。 SO_4^{2-} 在 PM_{10} 中的浓度远高于其他几种离子，全年浓度范围为 $3.56\sim 44.35\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均浓度为 $20.61\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；占总离子浓度的 37.21%；其次是 NO_3^- ，全年浓度范围为 $0.66\sim 22.34\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均浓度为 $10.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；占总离子浓

度的 19.50%， Ca^{2+} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 NO_2^- 、 K^+ 、 F^- 、 Mg^{2+} 年均浓度分别为 7.36、5.32、3.31、2.89、2.19、1.89 和 1.02 和 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，分别占总离子浓度的 13.29%、9.60%、5.98%、5.22%、3.95%、3.41%和 1.84%。 $\text{PM}_{2.1}$ 中各离子浓度大小顺序为： $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{Mg}^{2+}$ ， SO_4^{2-} 在 $\text{PM}_{2.1}$ 中的浓度也是最大，全年浓度范围为 0.92~26.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均浓度为 11.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；占总离子浓度的 45.80%；其次是 NO_3^- ，全年浓度范围为 0.31~13.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均浓度为 6.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；占总离子浓度的 23.23%， Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NO_2^- 、 F^- 、 Mg^{2+} 年均浓度分别为 2.10、1.56、1.23、1.10、0.94、0.77 和 0.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，分别占总离子浓度的 8.07%、6.01%、4.73%、4.24%、3.63%、2.97%和 1.33%。 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.1}$ 中无机离子浓度大小顺序基本一致，除了 Ca^{2+} 和 Cl^- ， NO_2^- 和 K^+ ，说明了 Cl^- 和 K^+ 更多的富集在细粒子中，而 Ca^{2+} 和 NO_2^- 则较多地富集在粗颗粒物中。

图 4.2，4.3 是 PM_{10} 中各离子的年均值百分比组成，从图中可以看出，阴离子中 SO_4^{2-} 所占比重最大，占主要阴离子的 49%，其次是 NO_3^- ，占 26%， Cl^- 占 13%， NO_2^- 占 7%， F^- 占 5%。阳离子中 Ca^{2+} 所占比重最大为 53%，其次是 Na^+ 为 24%， K^+ 占 16%， Mg^{2+} 占 7%。

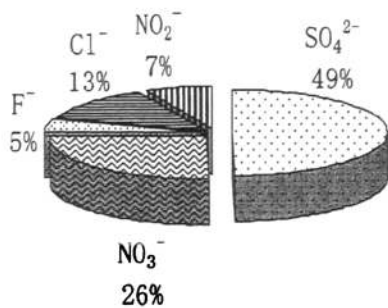


图 4.2 PM_{10} 阴离子百分比组成

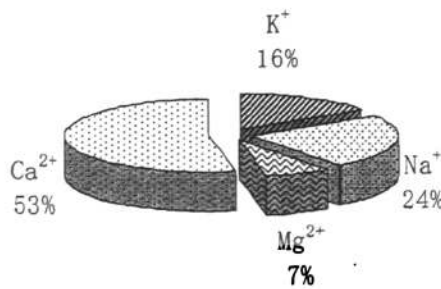


图 4.3 PM_{10} 阳离子百分比组成

图 4.4，4.5 是 $\text{PM}_{2.1}$ 中各离子的年均值百分比组成，从图中可以看出，阴离子中 SO_4^{2-} 所占比重最大，占主要阴离子的 54%，其次是 NO_3^- ，占 28%， Cl^- 占 10%， NO_2^- 占 4%， F^- 占 4 %。阳离子中 Ca^{2+} 所占比重最大为 37%，其次是 Na^+

为 29%， K^+ 占 26%， Mg^{2+} 占 8%。与 PM_{10} 中离子的百分比对比显示， $PM_{2.1}$ 中， SO_4^{2-} 和 K^+ 的百分比有显著的增大，说明这两种离子主要富集在细颗粒物中， Ca^{2+} 的百分比显著降低，说明该离子在粗颗粒物中的富集程度更高，这与前面的分析也相符合。

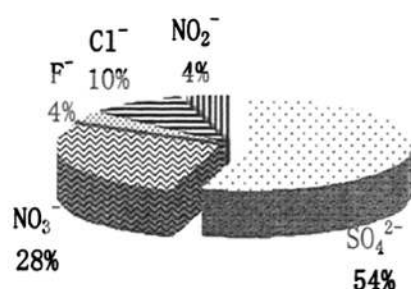


图 4.4 $PM_{2.1}$ 阴离子百分组成

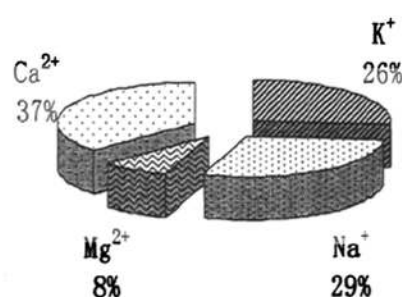


图 4.5 $PM_{2.1}$ 阳离子百分组成

图 4.6 是各离子在 $PM_{2.1}$ 与 PM_{10} 中浓度之比。假定各离子组分在各粒径颗粒物中含量比例均等，那么任一离子浓度在 $PM_{2.1}$ 与 PM_{10} 中浓度之比应该与 $PM_{2.1}$ 与 PM_{10} 的质量浓度之比相等。前面分析的 $PM_{2.1}$ 与 PM_{10} 年平均质量浓度表明， $PM_{2.1}$ 质量浓度在 PM_{10} 中所占比例为 42.96%。若某离子在 $PM_{2.1}$ 中含量与 PM_{10} 中含量之比远大于 42.96%，则说明该离子在细颗粒物中富集，反之，在 $PM_{2.1}$ 中含量与 PM_{10} 中含量之比远小于 42.96%，则说明该离子在粗颗粒物中富集。银燕^[82]等人的研究表明，在 $PM_{3.3}$ 中，有 83.15% 的 SO_4^{2-} 集中在 $PM_{2.1}$ 上，本文结论与此类似，但是由于本文是以 PM_{10} 作为基准，所以比例有所下降是合理的。从图 4.6 中可以看出， SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 K^+ 在 $PM_{2.1}$ 与 PM_{10} 中含量之比远大于 42.96%，分别为 57.7%、55.9% 和 50.3%，说明这些离子主要集中在粒径较小的颗粒物中。 NO_2^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 在 $PM_{2.1}$ 与 PM_{10} 中含量之比远小于 42.96%，分别为 32.6%、33.8% 和 21.2%，表明这些离子主要集中在粒径 $2.1\mu m$ 以上的颗粒物中。而 F^- 、 Cl^- 、 Na^+ 则与 42.96% 相差不远，并不能单一判断这些离子是更易富集于粗颗粒物中还是细颗粒物中，有可能这三种离子在粗、细颗粒中富集程

度都比较高。

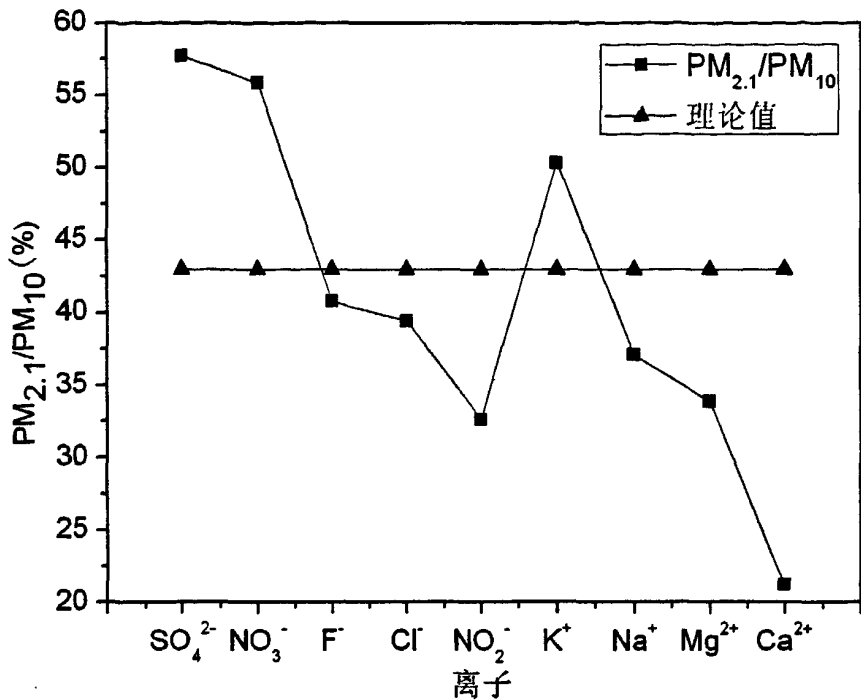


图 4.6 各离子在 PM_{2.1} 与 PM₁₀ 中浓度之比

4.2 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 中离子的季节变化

采样期间，南京地区夏、秋、冬、春各季 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 中离子成分检测结果见表 4.1 和表 4.2。图 4.7 是 PM₁₀ 中各个季度离子组成图，图 4.8 是 PM_{2.1} 中各个季度离子组成图。从表 4.1、4.2，图 4.7、4.8；中可以看出，各离子浓度的季节变化有一定的相似性。各离子浓度季节变化特征分析如下：

1. SO₄²⁻ 季节变化特征

PM₁₀ 中 SO₄²⁻ 的浓度最低值在夏季为 8.36μg/m³，春季浓度最高为 40.19μg/m³，秋季大于冬季；PM_{2.1} 中 SO₄²⁻ 浓度的最低值也在夏季为 2.96μg/m³，最高值在春季为 25.04μg/m³，秋季大于冬季。二者浓度最高值都不是出现在冬季，这跟陈永桥^[83]在北京测得的结果不一样，这可能是由于冬季光照强度弱，天气干燥，使得 SO₂ 的转化率大大降低，而冬季南京市民没有燃煤取暖的习惯，因此

SO₂ 的排放量季节变化不明显，所以导致 SO₄²⁻浓度值大大降低，而夏季虽然光强强度大，SO₂ 转化率高，但由于夏季扩散规模大，且经常有雨水的冲刷，所以 SO₄²⁻浓度反而最低，反而是春季时，光照强度比冬季强，空气湿润，使得 SO₂ 转化率提高，同时由于北方沙尘暴的影响，使得北方污染物被大量吹入南京，所以 SO₄²⁻浓度在春季最大。

表 4.1 各季度 PM₁₀ 中离子平均浓度 (μg/m³)

离子	夏	秋	冬	春	年均
SO ₄ ²⁻	8.36	23.97	9.93	40.19	20.61
NO ₃ ⁻	2.76	11.09	10.56	18.79	10.80
F ⁻	2.24	0.88	1.4	3.04	1.89
Cl ⁻	3.58	5.83	3.91	7.95	5.32
NO ₂ ⁻	n.a.	1.29	3.22	7.06	2.89
K ⁺	1.53	2.35	2.65	2.22	2.19
Na ⁺	2.03	3.86	3.34	4.02	3.31
Mg ²⁺	0.64	1.38	1.03	1.03	1.02
Ca ²⁺	4.89	9.25	8.65	6.66	7.36

注：表中 n.a.为未检出

表 4.2 各季度 PM_{2.1} 中离子平均浓度 (μg/m³)

离子	夏	秋	冬	春	年均
SO ₄ ²⁻	2.96	13.33	6.24	25.04	11.89
NO ₃ ⁻	1.25	4.86	6.74	11.28	6.03
F ⁻	0.74	0.29	0.56	1.49	0.77
Cl ⁻	1.36	1.95	1.88	3.19	2.10
NO ₂ ⁻	n.a.	0.35	1.04	2.38	0.94
K ⁺	0.48	1.1	1.41	1.41	1.10
Na ⁺	0.69	1.28	1.34	1.6	1.23
Mg ²⁺	0.23	0.45	0.36	0.34	0.35
Ca ²⁺	1.10	2.26	1.37	1.51	1.56

注：表中 n.a. 为未检出

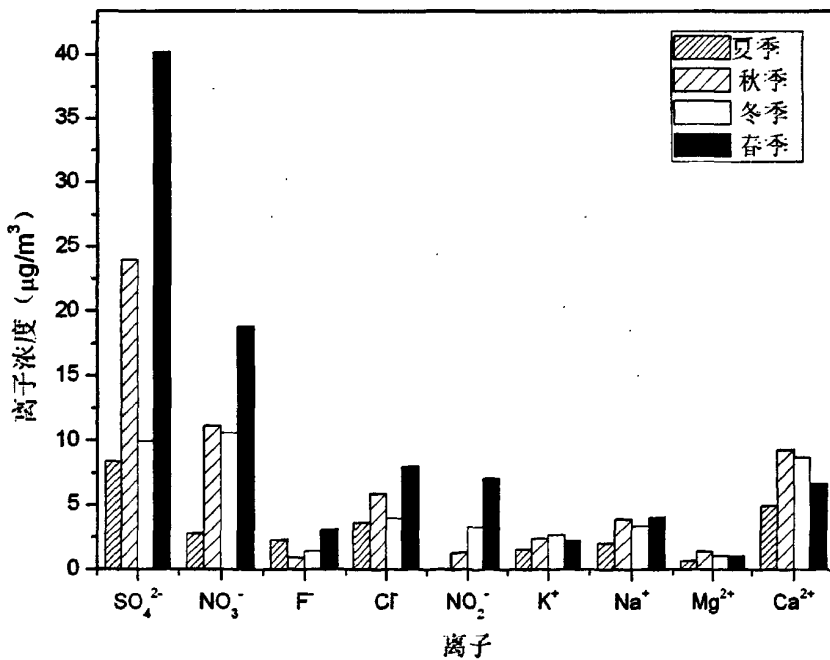


图 4.7 PM₁₀ 中四个季节离子组成

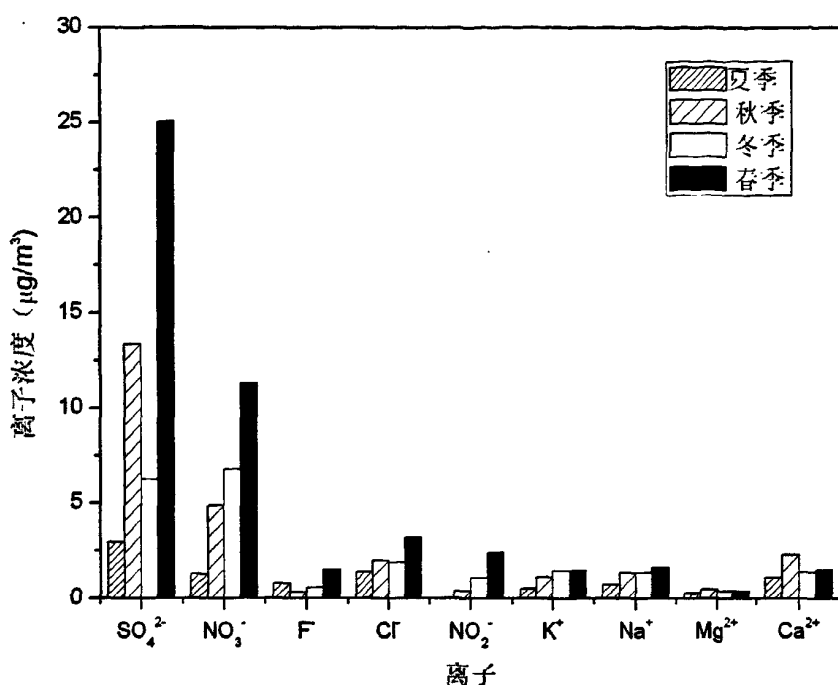


图 4.8 PM_{2.1} 中四个季节离子组成

2. NO₃⁻季节变化特征

PM₁₀ 中 NO₃⁻ 的浓度大小顺序为春季>秋季>冬季>夏季，质量浓度分别为 18.79、11.09、10.56、2.76μg/m³；PM_{2.1} 中 NO₃⁻ 的浓度大小顺序为春季>冬季>秋季>夏季，质量浓度分别为 11.28、6.74、4.86、1.25μg/m³。NO₃⁻ 主要来自于汽车尾气、燃煤等排放出的 NO_x 的二次转化过程，在有 NH₃ 存在的条件下产生 NH₄NO₃，但是在高温状态下 NH₄NO₃ 很容易分解，更多以气体形态存在，因此夏季的高温条件下不利于大气中硝酸铵的转化，而且在滤膜采样过程中会挥发损失，所以 NO₃⁻ 浓度的最低值都出现在夏季。

大气气溶胶中的硫酸盐和硝酸盐是典型的二次气溶胶，其主要来源于化石燃料的燃烧，可以利用 NO₃⁻/SO₄²⁻（质量比）的相对大小来反映机动车和燃煤对大气气溶胶中水溶性组分的相对贡献，即作为移动排放源（机动车）和固定排放源（燃煤）排放强度的指示因子^[84,85]。对不同季节 PM₁₀ 中的 NO₃⁻/SO₄²⁻ 进行计算，夏季、秋季、冬季和春季比值依次为 0.33、0.46、1.06、0.47，年均值

为 0.58, 低于北京 (0.88)^[86]、厦门 (0.59)^[87], 高于上海 (0.43)^[88]、西安 (0.38)^[89], 表明随着近年来机动车保有量的持续增长, 南京市移动排放源 (机动车) 对大气中 SO_2 和 NO_x 的贡献率越来越大, 但是整体而言固定源仍是该生活区大气气溶胶离子的主要来源。

3. Cl^- 和 Na^+ 季节变化特征

PM_{10} 中 Cl^- 、 Na^+ 的浓度大小顺序为春季>秋季>冬季>夏季, 质量浓度分别为 7.95、5.83、3.91、 $3.58\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 4.02、3.86、3.34、 $2.03\mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{PM}_{2.1}$ 中 Cl^- 的浓度大小顺序为春季>秋季>冬季>夏季, 质量浓度分别为 3.19、1.95、1.88、 $1.36\mu\text{g}/\text{m}^3$, Na^+ 浓度大小顺序为春季>冬季>秋季>夏季, 质量浓度分别为 1.6、1.34、1.28、 $0.69\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。 Na^+ 和 Cl^- 的除了来源于海盐, 还受到人为污染的影响, 如燃煤, 垃圾焚烧等。通过后面的相关性分析表明 Na^+ 和 Cl^- 有很显著的相关性, 说明了二者具有很高的同源性。

4. Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 季节变化特征

PM_{10} 中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的浓度大小顺序为秋季>冬季 $\geq$ 春季>夏季, 质量浓度分别为 1.38、1.03、1.03、 $0.64\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 9.25、8.65、6.66、 $4.89\mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{PM}_{2.1}$ 中 Mg^{2+} 浓度大小顺序为秋季>冬季>春季>夏季, 质量浓度分别为 0.45、0.36、0.34、 $0.23\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ca^{2+} 浓度大小顺序为秋季>春季>冬季>夏季, 质量浓度分别为 2.26、1.51、1.37、 $1.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓度大小顺序基本一致, 说明二者有很好的同源性, 主要来自于本地源, 如土壤沙尘和建筑源。

5. 其它离子

PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.1}$ 中 F^- 浓度大小顺序都为春季>夏季>冬季>秋季; NO_2^- 浓度大小顺序都为春季>冬季>秋季>夏季; 说明 F^- 主要来源于燃料的燃烧等, 而 NO_2^- 主要来自于汽车尾气, 都具有稳定的来源。 PM_{10} 中 K^+ 浓度大小顺序为冬季>秋季>春季>夏季; $\text{PM}_{2.1}$ 中大小顺序为冬季=春季>秋季>夏季。由于 K 一般作为生物质燃烧的标志, 且以细粒子为主, 而由于采样点设置在居民楼上, 居民炊事对

K^+ 也有一定的贡献。

综上所述,各离子浓度的季节变化具有相似性, PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中各离子浓度的最小值除 F^- 外都出现在夏季,最大值除了 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 出现在秋季,其余都出现在春季。这是因为夏季扩散规模大,其气象条件非常有利于污染物的扩散,且由于夏季经常降水,对空气中的颗粒物也起着非常好的清除作用,所以离子浓度最低;而最大值出现在春季,说明了虽然大多数时候春季的气象因素使得大多时候空气质量较好,但北方沙尘暴的影响大大增加了颗粒物的浓度,其对空气质量的影响不容小觑。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 最大值出现在秋季,是因为南京市秋季建筑活动增多,施工工地的增加使得扬尘增加,从而使得 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度的增大,同时也更好的说明了二者的同源性。

4.3 相关性分析

4.3.1 各离子浓度间的相关性分析

PM_{10} 中水溶性离子之间的相关系数的统计结果如表 4.3 所示,从表中可以看出,不少离子之间的相关系数较高,如相关性最高的 Na^+ 和 Cl^- ,其相关系数高达 0.817,较好的说明了这两种离子的浓度变化具有同步性,表明了二者之间具有共同的来源,可能来自于海盐飞沫,因为南京临近海域,污染物可以通过远距离输送到达本地域。其次是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关系数最高,为 0.692,二者均来自燃煤、机动车等排放的 SO_2 和 NO_x 的二次转化。 K^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关系数分别为 0.651 和 0.633,二者可能在颗粒物中以 K_2SO_4 和 KNO_3 的形式存在。 K^+ 与 Cl^- ,和 Ca^{2+} 与 Na^+ 也有不错的相关性,说明这两组离子可能具有某种共同的来源。

表 4.3 PM₁₀ 中各离子间相关系数

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
SO ₄ ²⁻	1								
NO ₃ ⁻	0.692	1							
F ⁻	0.161	0.133	1						
Cl ⁻	0.509	0.432	0.143	1					
NO ₂ ⁻	-0.302	-0.124	-0.031	-0.323	1				
K ⁺	0.651	0.633	0.154	0.604	-0.253	1			
Na ⁺	0.357	0.339	0.195	0.817	-0.138	0.598	1		
Mg ²⁺	0.046	0.039	0.137	0.203	0.555	-0.103	0.334	1	
Ca ²⁺	-0.225	0.024	0.023	0.555	-0.015	0.067	0.599	0.523	1

4.3.2 pH 值与电导率相关性分析

以各个季度数据为样本，分析 pH 值与电导率的相关性分析结果见图 4.9。由图可见，夏季、秋季、冬季和春季的相关系数分别为 0.4329、0.4066、0.1586 和 0.4622，电导率值随着 pH 值的增大而减小，全部为负相关。电导率由水溶液中所含离子总量决定，而 pH 值与离子总量无关，主要取决于水溶液中酸碱离子的相对比例决定。在下图中也可以看出，同一电导率值对应的 pH 值有大有小。但是此处四个季节除冬季外相关性都较大，这可能是由于颗粒物水溶性样品中酸性阴离子在总离子中所含比例较大，这些离子浓度越大，pH 值越小，所以表现为总离子浓度越大，即电导率越大，pH 值越小。

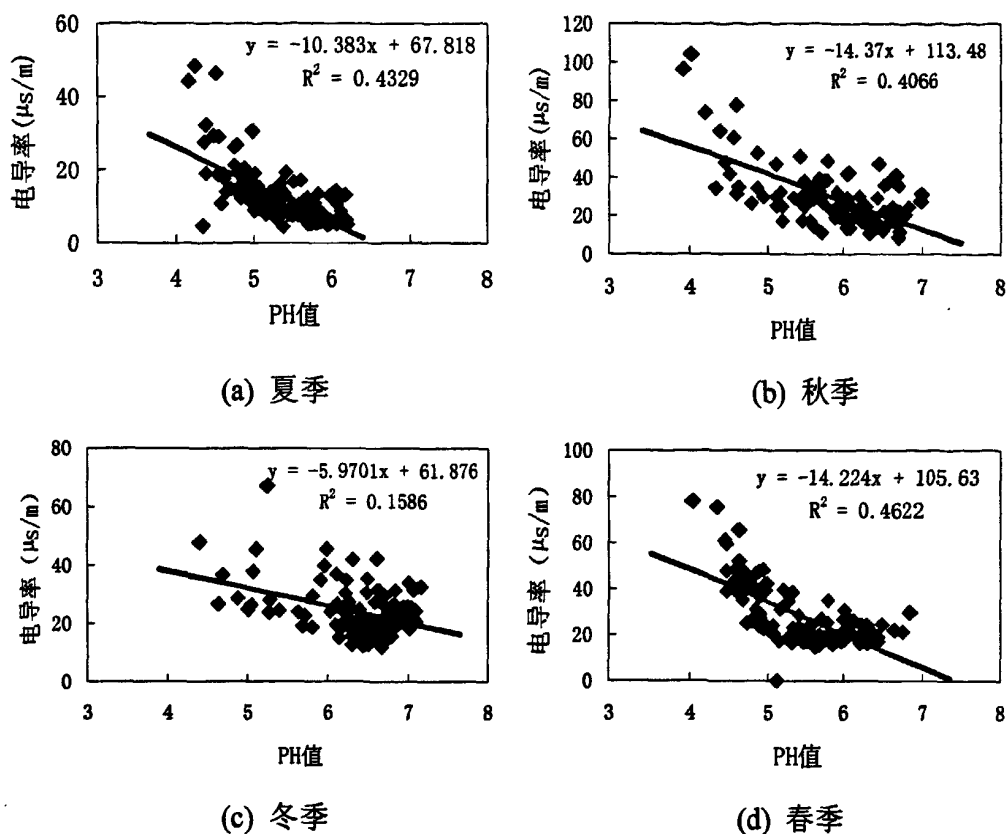


图 4.9 四个季节 pH 值与电导率值相关性

4.3.3 pH 值和电导率与各个离子浓度相关性分析

pH 值和电导率与各个离子浓度的相关性分析结果见表 4.4。由表可见，大部分离子与 pH 值成负相关，即离子浓度越大，pH 值越小，即酸性越强。 NO_2^- 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 与 pH 值成正相关，但是相关系数都不大。说明 pH 值由酸碱离子的相对比例决定，而不是由一种离子浓度决定。各离子浓度都与电导率成正相关，且大部分相关系数都较大。

表 4.4 pH 值和电导率与各个离子浓度相关系数

	SO_4^{2-}	NO_3^-	F^-	Cl^-	NO_2^-	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
pH 值	-0.546	-0.468	-0.129	-0.228	0.389	-0.427	-0.086	0.138	0.389
电导率	0.689	0.749	0.191	0.51	0.063	0.666	0.449	0.187	0.142

4.3.4 总离子浓度与电导率相关性分析

图 4.10 是电导率与总离子质量浓度的相关性分布图。由图可见，电导率与总离子浓度显著正相关，相关系数为 0.8513，说明电导率大小可以很好的反映总离子浓度大小，测定电导率就可以粗略估算出水溶液中的总离子浓度。

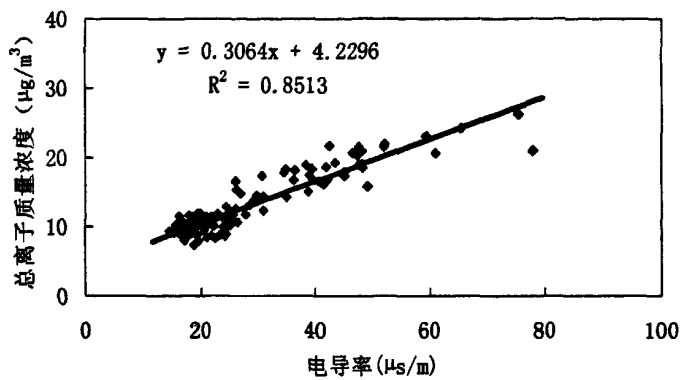
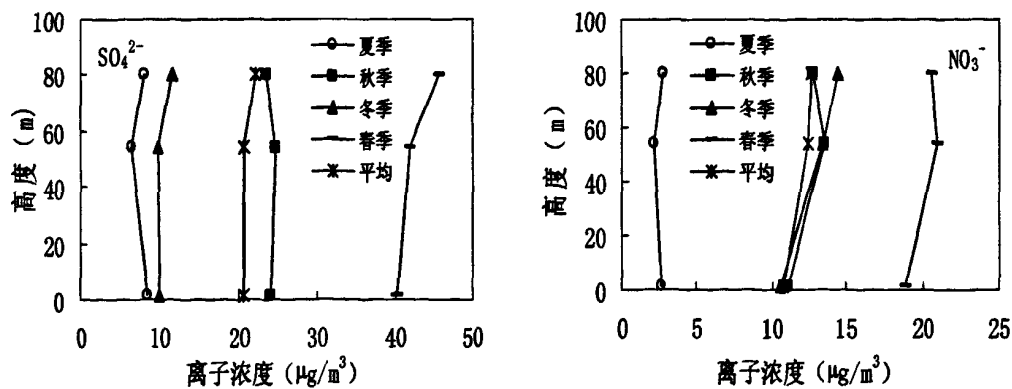
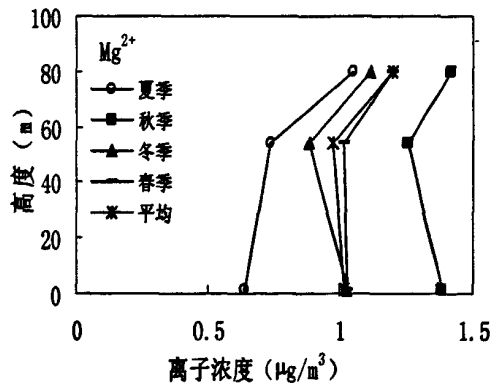
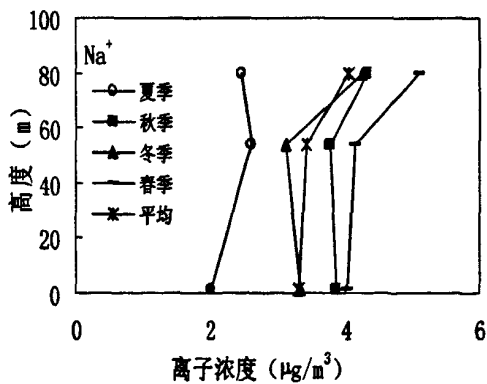
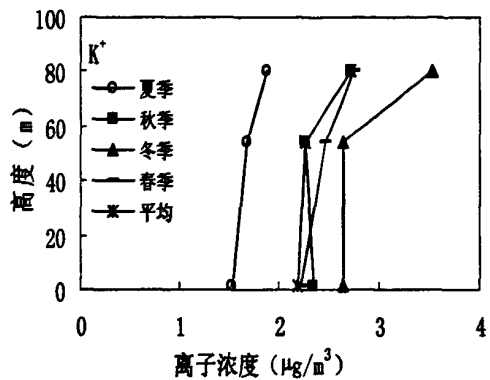
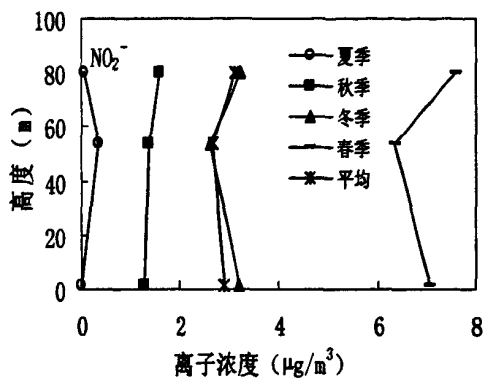
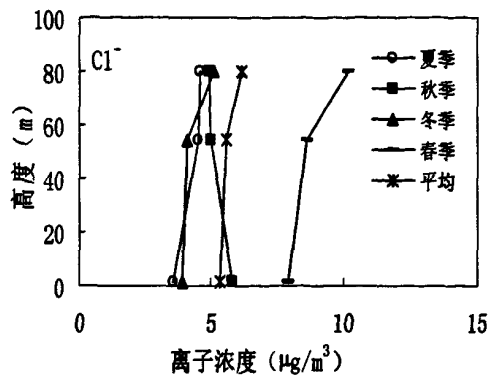
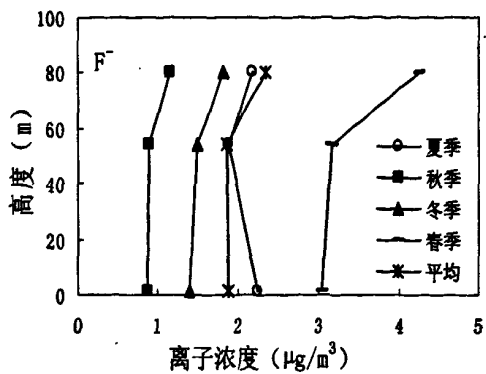


图 4.10 总离子质量浓度与电导率的相关性

4.4 水溶性离子随高度变化

图 4.11 是 PM_{10} 中各个水溶性离子四个季节和平均的质量浓度随高度的变化。根据离子的平均浓度分析，各离子浓度都是在 80m 处浓度最大，除了 NO_3^- 以外其他离子 54m 和 1.5m 处浓度变化幅度不大。





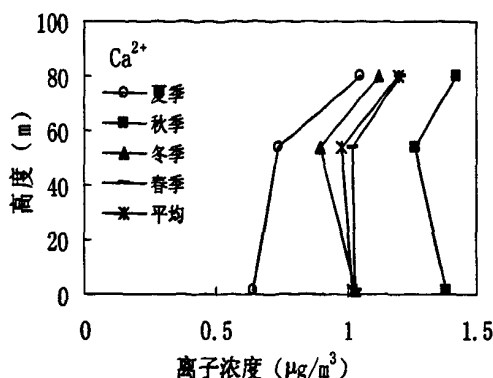


图 4.11 水溶性离子随高度的变化

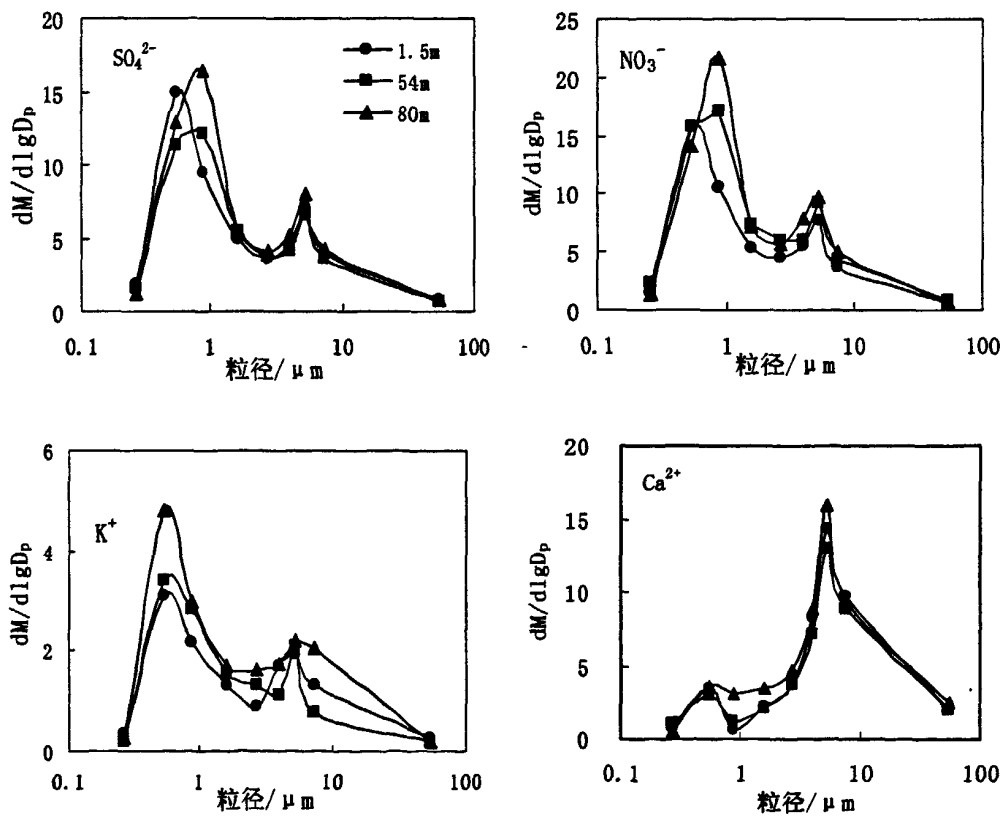
SO_4^{2-} 浓度在 54m 处平均浓度与 1.5m 处几乎相等，说明 SO_4^{2-} 在 54m 以下的空气中分布均匀。80m 处比 54m 处提高 7.12%，可见在高空有明显的硫酸盐累积，但是采样点附近并没有 SO_2 的排放源，应该是远距离输送所产生的影响。

NO_3^- 浓度在 54m 处平均浓度比 1.5m 处高出 15.6%，80m 处比 1.5m 处浓度高出 17.2%，54m 与 80m 处浓度值很接近，说明了 NO_3^- 在 54m 以上的高处分布比较均匀，主要由地面机动车流动源产生的 NO_x 扩散至高空发生二次反应所致，所以导致高处要比地面的浓度大且分布均匀。

F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度在 54m 处平均浓度与 1.5m 处几乎相等，说明这些在 54m 以下的空气中分布基本均匀。F 在 80m 处平均浓度比 1.5m 和 54m 处浓度分别提高 24.5% 和 26.3%。 Cl^- 在 80m 处平均浓度比 1.5m 和 54m 处浓度分别提高 16.4% 和 11.1%。 NO_2^- 在 80m 处平均浓度比 1.5m 和 54m 处浓度分别提高 7.9% 和 16.6%。 K^+ 在 80m 处平均浓度比 1.5m 和 54m 处浓度分别提高 24.3% 和 19.9%。 Na^+ 在 80m 处平均浓度比 1.5m 和 54m 处浓度分别提高 21.9% 和 18.3%。 Mg^{2+} 在 80m 处平均浓度比 1.5m 和 54m 处浓度分别提高 17.4% 和 22.5%。 Ca^{2+} 在 80m 处平均浓度比 1.5m 和 54m 处浓度分别提高 17.2% 和 15.4%。这些离子浓度基本都是随高度增加而增大，而颗粒物质量浓度却随高度增大而减小且细颗粒物的比例增加，这更好的说明了各种离子在细颗粒物中更容易富集。

4.5 粒径分布特征

各个季节的离子粒径分布很相似，所以仅以冬季各离子的粒径分布情况为例，图 4.12 是冬季 9 种水溶性离子粒径分布情况。3 个高度处各离子粒径分布规律大致可以分为 3 类，①在 $0.43\mu\text{m}\sim1.1\mu\text{m}$ 出现峰值的细粒子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 K^+)；②在 $4.7\mu\text{m}\sim5.8\mu\text{m}$ 出现峰值的粗粒子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_2^-)；③在 $0.43\mu\text{m}\sim1.1\mu\text{m}$ 和 $4.7\mu\text{m}\sim5.8\mu\text{m}$ 出现双峰的粒子 (Na^+ 、 Cl^- 、 F^-)。但是在不同高度各离子分布具体情况略有不同，这与徐宏辉^[90]的结论在垂直高度上各水溶性离子有一致的粒径分布的情况不一样。



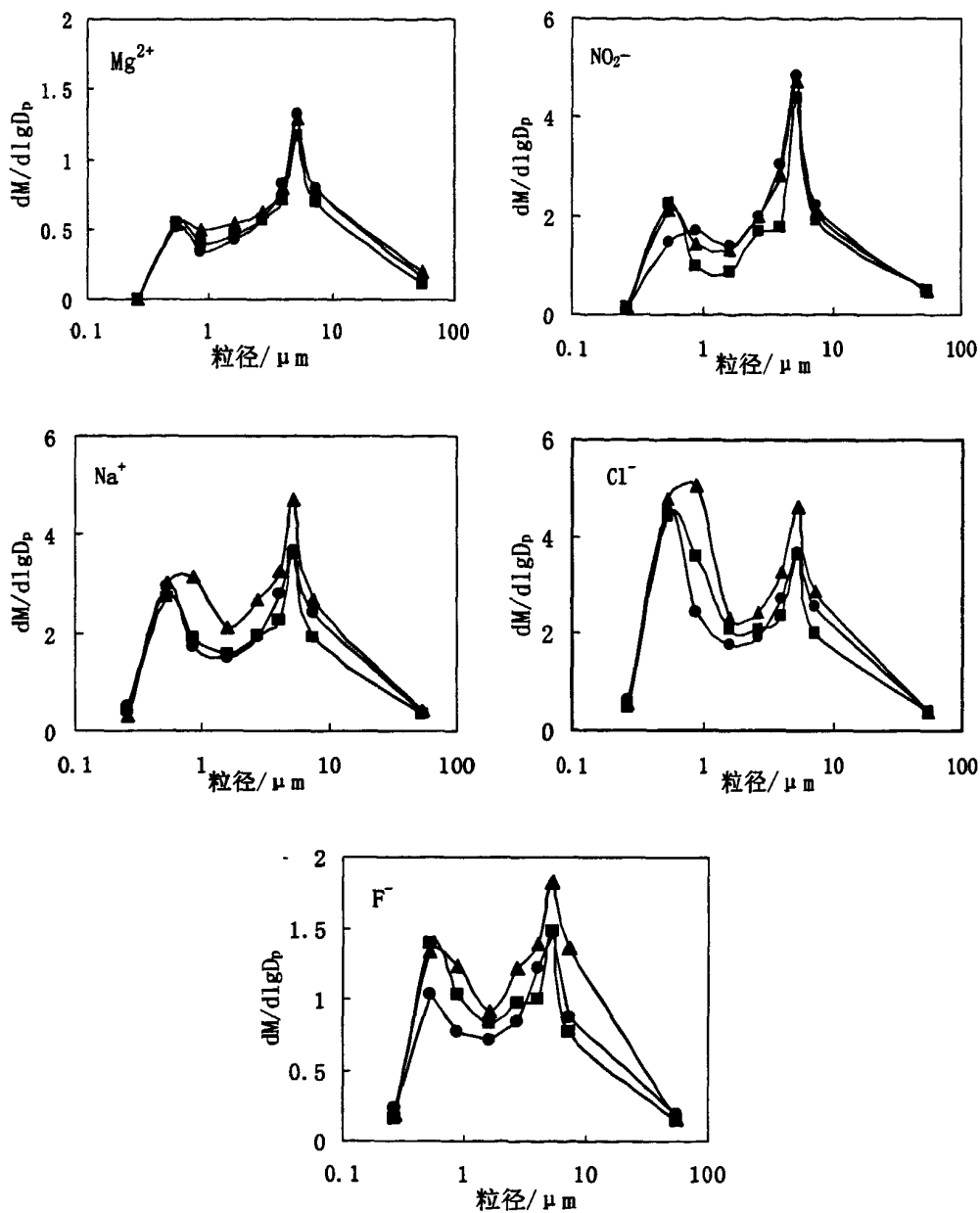


图 4.12 水溶性离子的粒径分布

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的峰值在 1.5m 处出现在 $0.43\mu\text{m}\sim 0.65\mu\text{m}$ 粒径段, 而 54m 和 80m 处峰值转移至 $0.65\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$, 且浓度也相应的增大, 说明随高度增加, SO_4^{2-} 浓度峰值向小粒径区域聚集的趋势更加明显, 表明在较高处 SO_4^{2-} 气溶胶的水平输送对其浓度的贡献增大, 主要来自于高空 SO_2 的气粒反应所形成的二次气溶

胶, NO_3^- 具有类似的特征, 主要由人为活动引起并产生的二次气溶胶。由于 K 一般作为生物质燃烧的标志^[91, 92], 且以细粒子为主, 而本实验中 K^+ 在 3 个高度处的峰值均出现在 $0.43\mu\text{m}\sim 0.65\mu\text{m}$ 处这与 K 来自于生物质燃烧的结论相符。

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_2^- 在 3 个高度的峰值都出现在 $4.7\mu\text{m}\sim 5.8\mu\text{m}$, 说明 Ca, Mg 具有相同的来源, 主要是本地源, 如土壤沙尘和建筑源, 而 NO_2^- 主要来自于本地的汽车尾气, 具有稳定的流动源。 Na^+ 和 Cl^- 在 1.5m 和 54m 处的双峰值都出现在 $0.43\mu\text{m}\sim 0.65\mu\text{m}$ 和 $4.7\mu\text{m}\sim 5.8\mu\text{m}$, 而到 80m 处的双峰却都出现在 $0.65\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$ 和 $4.7\mu\text{m}\sim 5.8\mu\text{m}$, 几乎有一致的粒径分布, 说明了 Na^+ 与 Cl^- 有较好的同源性, 可能都来自于海盐, 粗粒子中 Cl^- 与 Na^+ 比值为 1.02, 细粒子中 Cl^- 与 Na^+ 比值为 1.47, 说明细粒子中还有部分 Cl^- 可能来自于燃煤排放等来源。F 在 3 个高度的峰值都具有双峰结构, 且峰值均出现在 $0.43\mu\text{m}\sim 0.65\mu\text{m}$ 和 $4.7\mu\text{m}\sim 5.8\mu\text{m}$, 说明 F 主要也是本地源, 如燃料的燃烧等。

4.6 因子分析

使用因子分析法(软件 SPSS 17.0)分析了 3 个不同高度 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 来源的主要因子。选取特征值大于 1 的因子作为分析中需要考虑的有效主因子。根据大量文献资料, 一般认为 NO_x 和 SO_2 在空气可以被氧化成硝酸、硝酸盐或硫酸盐, 即部分以二次粒子的形式出现; Ca 被认为是建筑尘的标识元素; Cl、Na、Mg 是海盐粒子的主要标识元素; K 是生物燃烧的标识元素, 同时也是地壳元素的指示因子; F 一般也被认为是燃料燃烧的标识元素。

1.5m 高度处 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 均识别出 3 个主要因子, 见表 4.5。 PM_{10} 中第一个因子包含的离子有 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} , 代表了海盐粒子和生物质燃烧的排放, 这类排放源对气溶胶的贡献率为 53.978%。第二个因子包含的离子有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Ca^{2+} , 代表了二次粒子和建筑源的排放, 这类排放源对气溶胶的贡献率为 20.281%。第三个因子包含的离子有 F, 代表了燃煤的排放, 这类排放源对气溶胶的贡献率仅为 13.023%。这三个因子一共可以解释所有数据集 87.282%的贡献率。 $\text{PM}_{2.5}$ 中第一个因子包含的离子有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 K^+ 、

Na⁺、Ca²⁺，代表了二次粒子、建筑源和生物质燃烧的排放，这类排放源对气溶胶的贡献率为 48.633%。第二个因子包含的离子有 Cl⁻、Na⁺、Mg²⁺，代表了海盐粒子的排放，这类排放源对气溶胶贡献率为 23.300%。第三个因子包含的离子有 F⁻，代表了燃煤的排放，这类排放源对气溶胶的贡献率仅为 12.319%。这三个因子一共可以解释所有数据集 84.252%的贡献率。PM₁₀ 和 PM_{2.1} 主要因子区别在于第一影响因子由海盐变为二次粒子，这与二次粒子的细粒径相符合。

表 4.5 1.5m 高度处 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 不同组分主要因子分析

离子	PM ₁₀ 主要因子			PM _{2.1} 主要因子		
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2	因子 3
SO ₄ ²⁻	0.555	0.686	0.328	0.808	0.198	0.295
NO ₃ ⁻	0.343	0.902	-0.038	0.938	0.177	-0.010
F ⁻	-0.089	0.191	0.879	0.207	0.121	0.800
Cl ⁻	0.803	0.370	0.370	0.441	0.722	0.375
NO ₂ ⁻	0.001	0.923	0.187	0.918	-0.051	-0.160
K ⁺	0.811	0.065	-0.209	0.680	0.388	-0.417
Na ⁺	0.880	0.402	-0.063	0.626	0.711	-0.071
Ca ²⁺	0.337	0.644	-0.608	0.960	0.492	-0.760
Mg ²⁺	0.902	0.081	-0.225	-0.052	0.950	-0.213
特征值	4.858	1.825	1.172	4.377	2.097	1.109
方差贡献 (%)	53.978	20.281	13.023	48.633	23.300	12.319
累积方差贡献率 (%)	53.978	74.259	87.282	48.633	71.934	84.252
污染源	海盐/生物质 燃烧	二次粒子 /建筑源	燃煤	二次粒子/ 建筑源/ 生物质燃烧	海盐	燃煤

54m 高度处 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 均识别出 2 个主要因子，见表 4.6。PM₁₀ 中第一个因子包含的离子有 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Na⁺，代表了二次粒子和海盐粒子的排放，这类排放源对气溶胶的贡献率为 47.845%。第二个因子包含的离子有 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺，代表了土壤扬尘和建筑源的排放，这类排放源对气溶胶的贡献率为 21.956%。这二个因子一共可以解释所有数据集 69.802%的贡献率。

PM_{2.1} 中第一个因子包含的离子有 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NO₂⁻、K⁺、Na⁺，代表了二次粒子、海盐粒子和生物质燃烧的排放，这类排放源对气溶胶的贡献率为 53.661%。第二个因子包含的离子有 F⁻和 Mg²⁺，代表了燃煤和土壤建筑源的排放，这类排放源对气溶胶贡献率为 17.151%。这二个因子一共可以解释所有数据集 70.813%的贡献率。PM₁₀ 和 PM_{2.1} 的第一因子和第二因子代表的排放源相差不大，说明 54m 处的气溶胶主要都是受二次粒子和海盐粒子排放源的影响。

表 4.6 54m 高度处 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 不同组分主要因子分析

离子	PM ₁₀ 主要因子		PM _{2.1} 主要因子	
	因子 1	因子 2	因子 1	因子 2
SO ₄ ²⁻	0.91	0.106	0.833	0.145
NO ₃ ⁻	0.825	0.156	0.907	-0.029
F ⁻	0.581	-0.162	-0.001	0.725
Cl ⁻	0.816	0.299	0.856	0.157
NO ₂ ⁻	0.905	-0.09	0.91	0.029
K ⁺	0.414	0.422	0.713	-0.062
Na ⁺	0.672	0.626	0.823	0.383
Ca ²⁺	-0.166	0.877	-0.724	0.321
Mg ²⁺	0.064	0.893	0.068	0.869
特征值	4.306	1.976	4.83	1.544
方差贡献 (%)	47.845	21.956	53.661	17.151
累积方差贡献率 (%)	47.845	69.802	53.661	70.813
污染源	二次粒子/海盐	土壤/建筑	二次粒子/海盐/生物 质燃烧	土壤/建筑/燃 煤

80m 高度处 PM₁₀ 识别出 2 个主要因子，见表 4.7。PM₁₀ 中第一个因子包含的离子有 SO₄²⁻、NO₃⁻、F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Na⁺，代表了二次粒子、海盐粒子和燃煤的排放，这类排放源对气溶胶的贡献率为 48.645%。第二个因子包含的离子有 K⁺、Ca⁺、Mg²⁺，代表了土壤建筑源和生物质燃烧的排放，这类排放源对气溶胶的贡献率为 20.371%。这二个因子一共可以解释所有数据集 69.016%的贡献

率。PM_{2.1} 中识别出 3 个主要因子，第一个因子包含的离子有 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NO₂⁻，代表了二次粒子和海盐的排放，这类排放源对气溶胶的贡献率为 49.025%。第二个因子包含的离子有 NO₃⁻和 K⁺，代表了二次粒子和生物质燃烧的排放，这类排放源对气溶胶贡献率为 18.402%。第三个因子包含的离子有 Mg²⁺，代表了土壤建筑源的排放，这类排放源对气溶胶的贡献率仅为 12.085%。这三个因子一共可以解释所有数据集 79.511%的贡献率。在此高度处 PM_{2.1} 的因子 1 和因子 2 均受到二次粒子的影响。对比不同高度污染源来源发现，随着高度的增加，无论是粗粒径还是细粒径的污染源受到二次粒子和海盐的影响越来越大。

表 4.7 80m 高度处 PM₁₀ 和 PM_{2.1} 不同组分因子分析

离子	PM ₁₀ 主要因子		PM _{2.1} 主要因子		
	因子 1	因子 2	因子 1	因子 2	因子 3
SO ₄ ²⁻	0.910	0.187	0.875	0.088	0.171
NO ₃ ⁻	0.648	0.474	0.633	0.624	-0.065
F ⁻	0.699	-0.037	0.518	-0.102	0.528
Cl ⁻	0.922	0.035	0.827	0.259	0.098
NO ₂ ⁻	0.849	-0.045	0.920	0.215	-0.052
K ⁺	0.027	0.660	0.080	0.943	-0.047
Na ⁺	0.716	0.576	0.500	0.579	0.481
Ca ²⁺	-0.203	0.862	-0.665	-0.251	0.550
Mg ²⁺	0.337	0.679	-0.023	0.064	0.905
特征值	4.378	1.833	4.412	1.656	1.088
方差贡献 (%)	48.645	20.371	49.025	18.402	12.085
累积方差贡献率 (%)	48.645	69.016	49.025	67.427	79.511
污染源	二次粒子/ 海盐/燃煤	土壤建筑源/生物 质燃烧	二次粒子/ 海盐	二次粒子/ 生物质燃烧	土壤建筑源

选取 54m PM_{2.1} 数据为代表，把第一因子和第二因子作得分散点图，如图 4.13。由图中可以清楚看出，9 种离子对气溶胶的影响明显分为 2 大类，第一类为 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NO₂⁻、K⁺、Na⁺，代表了二次粒子、海盐粒子和生物质燃烧的排放，第二类为 F 和 Mg²⁺，代表了燃煤和土壤建筑源的排放。

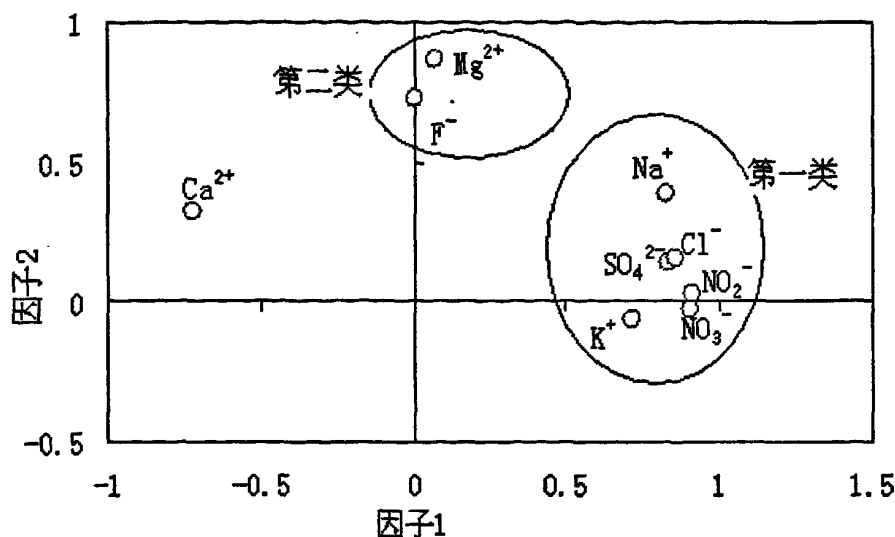


图 4.13 54mPM_{2.1} 因子 1 和因子 2 载荷图

4.7 小结

- (1) 1.5m 高度处 PM₁₀ 中年均总离子浓度为 55.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.1} 中年均总离子浓度为 25.97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, SO₄²⁻、NO₃⁻和 Ca²⁺是颗粒物中最主要的三种离子, SO₄²⁻在 PM₁₀ 中年均浓度为 20.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 占总离子浓度的 37.21%; SO₄²⁻在 PM_{2.1} 中年均浓度为 11.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 占总离子浓度的 45.80%; PM₁₀ 和 PM_{2.1} 中无机离子浓度大小顺序基本一致, PM_{2.1} 中 SO₄²⁻和 K⁺所占百分比与 PM₁₀ 中相比有显著的增大, 说明这两种离子主要富集在细颗粒物中, Ca²⁺ 的百分比显著降低, 说明该离子在粗颗粒物中的富集程度更高。
- (2) PM₁₀ 和 PM_{2.1} 中各离子浓度的最小值除 F⁻外都出现在夏季, 最大值除了 Ca²⁺和 Mg²⁺出现在秋季, 其余都出现在春季。说明虽然大多数时候春季的气象因素使得大多时候空气质量较好, 但北方沙尘暴的影响增加了颗粒物中离子的浓度。
- (3) Na⁺与 Cl⁻、SO₄²⁻与 NO₃⁻相关系数最高, 说明了二组离子之间具有共同的来源。K⁺与 SO₄²⁻、NO₃⁻的相关系数较高, 二者可能以 K₂SO₄ 和 KNO₃ 的形式存在。电导率值与 pH 值全部为负相关, 大部分离子与 pH 值也成

负相关。各离子都与电导率成正相关，且大部分相关系数都较大。电导率与总离子浓度显著相关，说明了电导率的大小可以很好的反映总离子浓度大小。

- (4) 各离子浓度基本都是随高度增加而增大，除了 NO_3^- 以外其余离子在 54m 处平均浓度与 1.5m 处几乎相等，说明这些离子在 54m 以下的空气中分布均匀。3 个高度处各离子粒径分布规律相似， SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 K^+ 在 $0.43\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$ 出现峰值； Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_2^- 在 $4.7\mu\text{m}\sim 5.8\mu\text{m}$ 出现峰值； Na^+ 、 Cl^- 、 F^- 在 $0.43\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$ 和 $4.7\mu\text{m}\sim 5.8\mu\text{m}$ 出现双峰值。
- (5) 气溶胶污染物排放源主要来自二次粒子、海盐、生物质燃烧和建筑源的排放，在同一高度，细粒径的颗粒物受二次粒子排放源的影响加大；不同高度，随着高度增大，受二次粒子排放源的影响也是越来越大。

第五章 总结与展望

5.1 总结

- (1) 1.5m 高度处 PM_{10} 年平均质量浓度为 $284.77\mu\text{g}/\text{m}^3$, 超标 1.23~2.63 倍。
 $\text{PM}_{2.1}$ 年平均质量浓度为 $122.34\mu\text{g}/\text{m}^3$, 超标 1.25~2.87 倍, 说明南京市生活区的污染比较严重, 其中细粒子 $\text{PM}_{2.1}$ 对 PM_{10} 贡献率将近一半。 PM_{10} 中年均总离子浓度为 $55.40\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.1}$ 中年均总离子浓度为 $25.97\mu\text{g}/\text{m}^3$, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 是颗粒物中最主要的三种离子, SO_4^{2-} 在 PM_{10} 中年均浓度为 $20.61\mu\text{g}/\text{m}^3$; 占总离子浓度的 37.21%; SO_4^{2-} 在 $\text{PM}_{2.1}$ 中年均浓度为 $11.89\mu\text{g}/\text{m}^3$; 占总离子浓度的 45.80%; PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.1}$ 中水溶性离子浓度大小顺序基本一致, $\text{PM}_{2.1}$ 中 SO_4^{2-} 和 K^+ 的百分比与 PM_{10} 中相比有显著的增大, 说明这两种离子主要富集在细颗粒物中, Ca^{2+} 的百分比显著降低, 说明该离子在粗颗粒物中的富集程度更高。
- (2) 夏季雨水的冲刷和好的气象条件使得 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.1}$ 的质量浓度和其中的水溶性离子浓度均是夏季最低。秋季由于大气较为稳定, 人们的生产和活动比较旺盛, 所以 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.1}$ 的质量浓度都是秋季最高, 但是其中的离子浓度最大值除了 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 出现在秋季, 其余都出现在春季。说明虽然大多数时候春季的气象因素使得大多时候空气质量较好, 但北方沙尘暴的影响增加了颗粒物中离子的浓度。
- (3) PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.1}$ 的质量浓度随高度的增加基本都是逐渐减少; 而其中所含各离子浓度基本都是随高度增加而增大。除了 NO_3^- 其余离子在 54m 处平均浓度与 1.5m 处几乎相等, 说明这些离子在 54m 以下的空气中分布均匀。
- (4) 在不同的高度, PM_{10} 的质量浓度与 1.5m 处的季节变化情况相同, 为秋季>春季>冬季>夏季。 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度都是秋季最大, 其他季节之间的差距不大。除 80m 处 PM_{10} , 均以冬季的衰减幅度最大, 这是因为冬季近地面大气稳定性高, 加上逆温, 静风等不利气象条件, 颗粒物不易向高处

扩散，所以冬季的衰减幅度最大。

- (5) 气温、风速、大气压强、相对湿度各自与大气颗粒物质量浓度的相关性都比较低，而气象条件是影响气溶胶质量浓度的重要因素，在污染源一定的条件下，气温、风速风向，大气压强、相对湿度、降水等气象条件共同作用于颗粒物的扩散，影响空气质量的好坏。
- (6) 四个季节颗粒物浓度最高日的气团除了冬季的螺旋状气团是本地源，其它气团都是移动速度较快，输送距离较远的异地源；而颗粒物浓度最低日的气团都是移动速度慢，输送距离近的本地源，说明南京市颗粒物浓度受异地污染源的影响较大。
- (7) Na^+ 与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 相关系数最高，说明了二组离子之间具有共同的来源。 K^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关系数较高，二者可能以 K_2SO_4 和 KNO_3 的形式存在。电导率值与pH值全部为负相关，大部分离子与pH值成负相关。各离子都与电导率成正相关，且大部分相关系数都较大。电导率与总离子浓度显著相关，说明了电导率的大小可以很好的反映总离子浓度大小。
- (8) 3个高度处各离子粒径分布规律相似， SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 K^+ 在 $0.43\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$ 出现峰值； Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_2^- 在 $4.7\mu\text{m}\sim 5.8\mu\text{m}$ 出现峰值； Na^+ 、 Cl^- 、 F^- 在 $0.43\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$ 和 $4.7\mu\text{m}\sim 5.8\mu\text{m}$ 出现双峰值。在同一高度，细粒径的颗粒物受二次粒子排放源的影响加大；不同高度，随着高度增大，受二次粒子排放源的影响也是越来越大。

5.2 本文特色

- (1) 在南京地区利用高层建筑对生活区不同高度的大气颗粒物进行了同步采样，实验分析四个季度三个高度大气颗粒物的质量浓度、水溶性成分及其浓度。
- (2) 根据气象资料分析了颗粒物浓度与不同气象要素的相关性，并分析大气颗粒物中各离子组分在不同粒径中的分布情况和随高度变化的规律。

5.3 展望

- (1) 本文仅分析了颗粒物中水溶性离子组分, 为深入了解不同高度颗粒物组分的分布特征, 可以考虑进一步研究其中重金属元素和有机物。
- (2) 同步在线观测不同高度颗粒物质量浓度、 SO_2 、 NO_x 日变化情况, 弄清它们在每日不同时段不同高度的变化特征。
- (3) 本文只是对观测结果做了初步分析, 缺乏对机理的深入研究, 可以结合观测数据与相应机理模型大气气溶胶形成的过程机理, 研究相关控制措施。

参 考 文 献

- [1] US EPA Office of Air and Radiation, Office of Air Quality Planning and Standards, 1997.FactSheet-EPA's Recommended Final Ozone and Particulate Matters Standards.
- [2] 国家环境保护局, 国家技术监督局.中华人民共和国国家标准—环境空气质量标准(GB3095—1996).
- [3] 唐孝炎.大气化学.高等教育出版社, 1990.
- [4] US EPA, Sampling and analysis methods for particulate matter and acid deposition. www.epa.gov/ttnamtl/files/ambient/pm25/0671ch04.pdf,1999.
- [5] Whitby,K.T.The physical Characteristics of Sulfur Aerosols[J].Atmos.Environ., 1978,12: 135.
- [6] Van HoudtJ.J. Mutagenic activity of airborne particulate matter in indoor and outdoor environments[J].Atmospheric Environment, 1990, 24B: 207-220.
- [7] Querol,X.,Alastuey,A.,Ruiz,C.R.,etal.Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities[J].Atmospheric Environment,2004, 38: 6547-6555.
- [8] 中华人民共和国环境保护部.2008 年中国环境状况公报. <http://www.mep.gov.cn/gzfw/xzzx/wdxz/200906/P020090609397520028674.pdf>
- [9] 江苏省环保厅.2008 年江苏省环境状况公报(2008) .http://www.jshb.gov.cn/jshbw/hbz/ndhjzkgb/200909/t20090901_115742.html
- [10] Charlson,R.J.,Schwartz,S.E.,Hales,J.M.,etal.Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols[J]. Science, 1992, 255: 423-430.
- [11] Ramanathan,V.,Crutzen,P.J.Kiehl,J.T.,etal.Aerosols,climate,and the Hydrological -cycle[J]. Science, 2001, 294: 2119-2124.
- [12] Menon,S.,Hansen,J.,Nazarenko,L.,and Luo,Y.Climate Effects of Black Carbon Aerosols in China and India[J].Science, 2002, 297: 2250.
- [13] Lohmann,U.,and Feichter,j.Global indirect aerosol effects:a review[J].Chem.

- Phys.2005, 5: 715-737.
- [14]Ramaswamy,V.,et al.Radiative forcing of climate change:Climate Change 2001[J].The Scientific Basis.2001: 349-416.
- [15]Hansen,J.,Sato,M.,and Ruedy,R.,Radiative forcing and climate response[J]. J.Geophys. 1997, 102: 6831-6864.
- [16]Acherman,A.S.,Toon,O.B.,Stevens,D.E.,Heymsfiele,A.J.,Ramanathan,V.,and Welton,E.j. Reduction of Tropical Cloudiness by Soot[J].Science.2000, 288: 1042.
- [17]Chameides,W.L.,et al,Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture:An opportunity to enhance crop yields in China through emission controls Proc,Natl.Acad[J].Sci.U.S.A.1999, 96: 13626-13633.
- [18]Shine,K.P.,P.M.d.F.Forster.The effect of human activity on radiative forcing of climate change:a review of recent developments[J].Global and Planetary Change, 1999. 20(4): 205-225.
- [19]IPCC.Climate Change 2001:The Scientific Basis.2001,London:Cambridge University Press.
- [20]Myhre,G.,A.Myhre,F.Stordal.Historical evolution of radiative forcing of climate[J].Atmospheric Environment,2001, 35(13): 2361-2373.
- [21]Verma,S.,O.Boucher,H.C.Upadhyaya,et al.Sulfate aerosols forcing:An estimate using a three-dimensional interactive chemistry scheme[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(40): 7953- 7962.
- [22]刘毅, 王明星, 张仁健.中国气溶胶研究进展[J].气候与环境研究, 1999, 4 (4) :406-414.
- [23]Horvath H.Size segregated light absorption coefficient of the atmospheric aerosol[J].Atmospheric Environment,1993, 27A: 317-384.
- [24]Sloane C.S.,Watson J.G,etal.Size-segregated fine particle measurements by

- chemical species and their impact on visibility impairment in Denver[J]. Atmospheric Environment, 1991, 25A: 1013-1024.
- [25] 杨复沫, 马永亮, 贺克斌. 细微大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 及其研究概况[J]. 2000, 4: 32-34.
- [26] Katsouyanni K, Touloumi G, Samoli E, et al. Confounding and effect modification in the short-term effects of ambient particles on total mortality: results from 29 European cities within the APHEA2 project[J]. Epidemiology, 2001, 12: 521-531.
- [27] Samet J M, Dominici F, Currier FC, et al. Fine Particulate air Pollution and mortality in 20 US cities, 1987-1994[J]. The New England journal of Medicine, 2000, 343: 1742-1749.
- [28] Schlesinger R B. Factors affecting the response of lung clearance system to acid: aerosols role of exposure concentration, exposure time, and relative acidity[J]. Environmental Health Perspectives, 1989, 79: 121-126.
- [29] Dockery D W, Pope C A, Xu X. An association between air pollution and mortality in six US cities[J]. New England Journal of Medicine, 1993, 329: 1753-1759.
- [30] Pope C A, Thun M U, Nambodim M M. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults[J]. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 1995, 151: 669-674.
- [31] 常桂秋, 潘小川, 谢学琴等. 北京市大气污染与城区居民死亡率关系的时间序列分析[J]. 卫生研究, 2003a, 32(6): 565-567.
- [32] 戴海夏, 宋伟民, 高翔. 上海市 A 城区大气 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 污染与居民日死亡数的相关分析[J]. 卫生研究, 2004, 33(3): 293-297.
- [33] Antonio H. Miguel, Arantzazu Eiguren-Fernandez, Peter A. Jaques, et al. Seasonal variation of the particle size distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons

- and of major aerosol species in Claremont , California[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 3241-3251.
- [34] Youjun Qin, Eugene Kim, Philip K.Hopke.The concentrations and sources of $PM_{2.5}$ in metropolitan New York City[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40: 5312-5332.
- [35] W.Maenhaut,J.Schwarz,J.Cafmeyer,etal.Aerosol Chemical Closure during the eurotrac-2 aerosol Intercomparison 2000[J].Nuclear Instruments and Methods in Phusics Research B.2002, 189: 233-237.
- [36] Lin.Jim.Juimin.Characterization of Water-soluble Ion Species in urban Ambient Particles[J].Environment International.2002, 28: 55-61.
- [37] Young-Ji Han, Tae-Sik kim , Hekap kim.Ionic constituents and source analysis of $PM_{2.5}$ in three Korean cities[J].Atmospheric Environment, 2008, 42: 4735-746.
- [38] S.Karthikeyan, R.Balasubramanian. Determination of water-soluble inorganic and Organic species in atmospheric fine particulate matter[J]:Microchemical Journal, 2006, 82: 49-55.
- [39] Ying I.Tsai, Chien-Lung Chen.Atmospheric aerosol composition and source apportionments to aerosol in southern Taiwan[J].Atmospheric Environment, 2006, 40: 4751-4763.
- [40] Jim Juimin Lin.Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles[J]. Environment International, 2002, 28: 55-61.
- [41] X.Yao,C.K.Chan,M.C.S Fang,T.M.Chan.The Water-soluble Ionic Composition of $PM_{2.5}$ in Shanghai and Beijing,China[J].Atmospheric Environment, 2002, 36: 4223-4234.
- [42] Streets,D.G,Fu,J.S.,Jang,C.J.etal.Air quality during the 2008 Beijing Olympic Games[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41: 480-492.

- [43]Chen,D.S.,Cheng,S.Y.,Liu,L.,etal.An integrated MM5-CMAQ modeling approach for assessing trans-boundary PM₁₀ contribution to the host city of 2008 Olympic summer games—Beijing, China[J].Atmospheric Environment, 2007, 41: 1237-1250.
- [44]He,K.,Yang,F.,Ma,Y.,Zhang,etal,The characteristics of PM_{2.5} in Beijing,China[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 4959-4970.
- [45]Hu,M.,He,L.-Y.,Zhang,Y.-H.,Wang,M.,Pyo kim,Y.,and Moon,K.C.Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao,China[J].Atmospheric Environment, 2002, 36: 5853-5859.
- [46]Wang G.,Huang L.,Gao S.,and Wang L.Characterization of water-soluble species of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in urban area in Nanjing,China[J].Atmospheric Encironment,2002, 36: 1299-1307.
- [47]吴兑, 黄浩辉, 邓雪娇.广州黄埔工业区近低层气溶胶分级水溶性成分的物理化学特征[J].气象学报, 2001, 59 (2): 213-219.
- [48]钱凌, 银燕, 童尧青, 王巍巍, 魏玉香.南京北郊大气细颗粒物的粒径分布特征[J].中国环境科学, 2008, 28 (1): 18-22.
- [49]张凯, 柴发合, 张新民, 段宁, 马晓溪.秋季嘉兴 PM_{2.5} 质量浓度特征分析[J].环境科学研究, 2008, 21 (3): 1-6.
- [50]于建华, 虞统, 魏强, 王颀, 时建纲, 李海军.北京地区 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 质量浓度的变化特征[J].环境科学研究, 2004, 17 (1): 45-47.
- [51]王京丽, 谢庄, 张远航, 邵敏等.北京市大气细粒子的质量浓度特征研究[J].气象学报, 2004, 62 (1): 104-111.
- [52]陈慧娟, 刘君峰, 张静玉, 等.广州市 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 质量浓度变化特征[J].环境科学与技术, 2008, 31 (10) :87-91.
- [53]史莉, 尹璐, 郭苛, 等.贵阳市中心城区大气颗粒物特征分析[J].环境科学与管理, 2008, 33 (6): 122-126.

- [54]赵鹏, 朱彤, 梁宝生等.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[J].环境科学, 2006, 27(2): 193-199.
- [55]Ying Wang, Guoshun Zhuang, Xingying Zhang, 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.
- [56]庄马展.厦门大气细颗粒 PM_{2.5} 化学成分谱特征研究[J].现代科学仪器, 2007, 5:113-115.
- [57]陈昌国, 詹忻, 李纳等.重庆城区大气颗粒物的元素、离子及物相组成研究[J].重庆环境科学, 2002, 21(6):26-30.
- [58]李彩霞, 李彩亭, 曾光明等.长沙市夏季 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征[J].中国环境科学, 2007, 27(5): 599-603.
- [59]王荟, 王格慧, 高士祥等.南京市大气颗粒物春季污染的特征[J].中国环境科学, 2003, 23(1): 55-59.
- [60]张宁, 李利平, 王式功等.兰州市城区与背景点冬季大气气溶胶中主要无机离子的组成特征[J].环境化学, 2008, 27(4):494-498.
- [61]李良玉, 任爱玲, 梁银英.石家庄市颗粒物质量浓度及粒度随高度变化规律[J].环境科学与管理, 2007, 32 (1): 61-64.
- [62]郭斌, 任爱玲, 李良玉等.石家庄秋季可吸入颗粒物的垂直分布特征[J].中国科学院研究生院学报, 2007, 24 (5): 714-719.
- [63]徐宏辉.北京及周边地区大气气溶胶的质量浓度和无机组分的特征及其来源研究[D].北京: 中国科学院大气物理研究所, 2007.
- [64]王庚辰, 谢骅, 万小伟, 任丽新.北京地区气溶胶质量浓度及组分随高度的变化[J].环境科学研究, 2004, 17 (1): 37-40.
- [65]Z.Y.Meng,G.A.Ding,X.B.Xu,etal.Vertical distribution of SO₂ and NO₂ in the lower atmosphere in Beijing urban areas,China[J].Science of the total Environment, 2008, 390: 456-465.

- [66]马志强,王跃思,孙扬,等.北京大气中常规污染物的垂直分布特征[J].环境科学研究,2007,20(5):1-6.
- [67]徐宏辉,王跃思,温天雪,何新星.北京市大气气溶胶中金属元素的粒径分布和垂直分布[J].环境化学,2007,26(5):675-679.
- [68]Mao Ting,Wang Yue-si,Jiang jie,etal.The vertical distribution of VOCs in the atmosphere of Beijing in autumn[J].Science of the total Environment,2008,390:97-108.
- [69]杨龙,贺克斌,张强,王岐东.北京秋冬季近低层 PM_{2.5} 质量浓度垂直分布特征[J].环境科学研究,2005,18(2):24-29.
- [70]Shu Tao,Yi Wang,Shiming Wu,Shuzheng Liu,Han Dou,etc.Vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric boundary layer of Beijing in winter[J].Atmospheric Environment,2007,41:9594-9602.
- [71]韩素芹,李培彦,李向津,孙玫玲.天津市近地层 PM_{2.5} 的垂直分布特征[J].生态环境,2008,17(3):975-979.
- [72]L.Y.Chan,W.S.Kwok.Vertical dispersion of suspended particulates in urban area of Hong Kong[J].Atmospheric Environment,2000,34:4403-4412.
- [73]韩道文,刘文清,张玉钧等.温度和相对湿度对气溶胶质量浓度垂直分布的影响[J].中国科学院研究生院学报,2007,24(5):619-624.
- [74]杨军,周德平,宫福久.辽宁地区大气气溶胶粒子的垂直分布特征[J].南京气象学院学报,2000,23(2):196-203.
- [75]杨东贞、于海青,丁国安,等.北京北郊冬季低空大气气溶胶分析[J].应用气象学报,2002,13(1):113-126.
- [76]郭斌,任爱玲,李良玉,等.石家庄秋季可吸入颗粒物的垂直分布特征[J].中国科学院研究生院学报,2007,24(5):714-719.
- [77]李良玉,任爱玲,梁银英.石家庄颗粒物质量浓度及粒度随高度变化规律[J].环境科学与管理,2007,32(1):61-64.

- [78]中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组编. 环境水质监测质量保证手册[M].第二版, 北京, 化学工业出版社, 1999, 221-229.
- [79]唐信英.南京市江北工业区大气降水酸性及化学成分研究分析[D].南京: 南京信息工程大学, 2007.
- [80]席云.大气中 PM_{10} 浓度与气象要素的关系[J].保山师专学报,2004,, 23(5): 25-28.
- [81]王正萍, 周雯.环境有机污染物监测分析[M].北京: 化学工业出版社, 2002.
- [82]银燕, 童尧青, 魏玉香等.南京市大气细颗粒物化学成分分析[J].大气科学学报,2009, 32 (6) :723-733.
- [83]陈永桥, 张逸, 王章玮等.北京市不同区域大气气溶胶粒子中水溶性离子的特征[J].环境化学,2004, 23(6): 674-680.
- [84]Wang Y, Zhang 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 Encironment, 2006, 40(16): 2935-2952.
- [85]Xiao H Y, Liu C Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China,2003[J].Atmospheric Environment, 2004, 38(37): 6297-6306.
- [86]Wang Ying, Zhang Guosun, Tang Aoban, etal. The ion chemistry and the source of $PM_{2.5}$ aerosol in Beijing[J].Atmospheric Environment, 2005, 39: 3771-3784.
- [87]高金和, 王伟, 杜渐等.厦门春季气溶胶初探[J].环境科学研究, 1996, 99 (5): 33-37.
- [88]Ye Boming, Ji Xueli, Yang Haizhen, et al.Concentration and chemical composition of $PM_{2.5}$ in Shanghai for a 1-year period[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 499-510.
- [89]沈振兴, 李丽珍, 杜娜等.西安市春季大气细粒子的质量浓度及其水溶性组成的特征[J].生态环境, 2007, 16 (4): 1193-1198.

- [90]徐宏辉,王跃思,温天雪等.北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布[J].环境科学,2007,28(1):14-19.
- [91]Sun Y ,G Zhuang ,Y Wang et al.The air-borne particulate pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and source[J].Atmospheric Environment,2004,38(35):5991-6004.
- [92]宋宇,唐孝炎,方晨等.北京市大气细粒子的来源分析[J].环境科学,2002,23(6):11-16.

硕士在读期间发表论文

1. 孔春霞, 郭胜利, 汤莉莉.南京市生活区夏秋季节大气颗粒物垂直分布特征.环境科学与管理, 2009, 34 (11): 35-38.
2. Sheng-Li Guo, Chun-xia Kong, Li Tian.Electron Spin Resonance in a Single Crystal of $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$.The Proceedings of 2010 International Conference on Application of Mathematics and Physics,2010:331-338.
3. 孔春霞, 郭胜利, 汤莉莉. 南京气溶胶水溶性离子粒径分布及其随高度的变化.大气科学学报, 2010 (已录用).

致 谢

在论文完成之际，谨向我的导师郭胜利教授表示衷心的感谢和深深的敬意。本文从选题、方法、开展实验到分析研究、撰写以及小论文的发表都是在郭老师的悉心指导下完成的。郭老师严谨的治学态度，深厚的理论基础及敏锐的学术眼光给我留下了深刻的印象，同时郭老师乐观、热情、严于律己的生活态度也影响着我，使我懂得了积极地面对困难，乐观地面对生活，这些使我终身受益。此外，郭老师在生活上也给予了很大的支持和关心。临近毕业之际，谨向郭老师致以最诚挚的敬意和衷心的感谢！

感谢汤莉莉老师在课题实施和论文撰写过程中给予的无私帮助和指导，感谢环境科学与工程学院所有的领导和老师给予的热情帮助和支持，感谢好友朱燕、毕纪军在采样过程中给予的热情帮助，感谢 2007 级环境科学专业所有同学在共同学习活动中给予的支持。

感谢我的爱人常建华，感谢我的父母和亲友，他们对我的理解和支持是我前进的动力，他们对我无限的爱将激励我不断努力，不断提高。

感谢所有曾经帮助和支持过我的人们。

最后，向参加本文评阅、答辩的各位专家、教授、老师表示诚挚的谢意！

孔春霞

2010 年 4 月