

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.

南京市大气细颗粒物化学成分分析

银燕¹,童尧青^{1,2},魏玉香³,王体健⁴,李嘉鹏¹,杨卫芬¹,樊曙先¹

(1.南京信息工程大学 中国气象局大气物理与大气环境重点开放实验室,江苏 南京 210044;

2.湖北民航安全监督管理局,湖北 武汉 430023;3.南京市环境监测中心,江苏 南京 210013;

4.南京大学 大气科学学院,江苏 南京 210093)

摘要:为了解南京大气细粒子的污染水平和污染特征,在南京市中心鼓楼和北郊南京信息工程大学校内进行了连续1 a、每季度5 d的大气气溶胶同步采样。用称重法、离子色谱法和电感耦合等离子质谱法分别测得细颗粒物的质量浓度、水溶性离子和元素组成。结果表明,南京地区PM_{2.1}污染比较严重,水溶性离子是细粒子的重要组分,所测6种离子质量浓度总和分别占市区和北郊PM_{2.1}的46.99%、42.32%。PM_{2.1}中的各离子最高浓度都出现在冬季。NH₄⁺与SO₄²⁻的相关性好,可能主要以(NH₄)₂SO₄形式存在。温度对SOR和NOR的影响显著,温度升高时SOR值增大而NOR显著减小。通过计算NO₃⁻与SO₄²⁻的质量比发现,南京市SO₂和NO_x主要来自于固定源(如煤的燃烧)。分析细颗粒物中元素含量和富集因子结果表明,Pb、As、Zn、Hg、Cu、Cr、Ni元素的人为污染较明显,且北郊的污染重于市区。比较PM_{2.1}和PM_{3.3}中的离子成分发现,SO₄²⁻、NH₄⁺在PM_{2.1}中占据绝对优势,F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻等不在细粒子中占明显优势。从元素组成来看,Pb、Zn在PM_{2.1}细粒子中含量显著,而Ca、Mg、Na等在粗粒子中富集。

关键词:南京;大气细粒子;水溶性离子;元素组成

中图分类号:P402 文献标识码:A 文章编号:1674-7097(2009)06-0723-11

The Analysis of Chemistry Composition of Fine-Mode Particles in Nanjing

YIN Yan¹, TONG Yao-qing^{1,2}, WEI Yu-xiang³, WANG Ti-jian⁴,
LI Jia-peng¹, YANG Wei-fen¹, FAN Shu-xian¹

(1. Key Laboratory for Atmospheric Physics and Environment of China Meteorological Administration, NUIST, Nanjing 210044, China;

2. Hubei Safety Administration of CAAC, Wuhan 430023, China;

3. Nanjing Environmental Monitoring Central Station, Nanjing 210013, China;)

4. School of Atmospheric Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Two sampling positions were set up to investigate the characteristics of fine particles in the atmosphere in Nanjing; one was in Nanjing University (representing the urban area), and the other in the campus of Nanjing University of Information Science and Technology (representing the suburb region). The aerosol sampling at the two sites was operated for 5 days in each season in 2007. The mass concentration, water-soluble ions and elemental composition of fine particles were detected by the weighing method, ion chromatography, inductively coupled plasma chromatography separately. The results show that water soluble ions were important components of PM_{2.1} whose weight percents were 46.99% (urban) and 42.32% (suburb), respectively. The concentration of all the anions in PM_{2.1} was the maximum in winter. A high correlation lay between NH₄⁺ and SO₄²⁻, which meant that they might exist in the form of

收稿日期:2009-06-08;改回日期:2009-10-08

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK2006226);南京市环境保护局环保科技项目(200609);江苏省高校优秀创新团队项目;江苏省“六大人才高峰”项目

作者简介:银燕(1962—),男,内蒙古丰镇人,博士,教授,博士生导师,研究方向为云微物理学及大气气溶胶,yinyan@nuist.edu.cn.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. The SOR (conversion ratio of SO_2) and NOR (conversion ratio of NO_2) were determined largely by temperature; SOR increased and NOR decreased markedly when the temperature was high. Due to the $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ mass ratio < 1 , stationary sources such as coal burning were the major sources of SO_2 and NO_x . The mass concentration and enrichment factor of elements suggest that Pb, As, Zn, Hg, Cu, Cr and Ni were anthropogenic pollutants. Their pollution was much heavier in the urban than that in the sub-urban area. The water soluble ions SO_4^{2-} , NH_4^+ and the elements Pb, Zn had superiority in $\text{PM}_{2.1}$, while F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- and Ca, Mg, Na were enriched in coarse mode particles.

Key words: Nanjing; $\text{PM}_{2.1}$; soluble ions; elemental composition

0 引言

大气颗粒物对全球气候变化有重要意义,对人体健康的危害也被国内外大量的流行病学和毒理学研究所证实,部分离子和元素对人体健康有很大的危害,如 NO_2^- 有致癌的作用^[1],过重的 F^- 会引起氟牙症和氟骨症^[2],Hg 引起中枢和植物神经系统功能紊乱和肾、消化道等器官损害^[3]。不同城市和地区因地理环境、气象条件、工业构成、城市格局等方面的差异,大气颗粒物所含离子和元素的种类、数量、存在状态、构成比例亦有所不同。大气颗粒物组分的鉴定和来源解析一直是大气化学研究的热点问题^[4-13]。对水溶性离子进行分析有助于研究其对降水和地表水的影响,对各元素进行分析可帮助了解大气的污染程度。因而准确分析环境空气受体中上述化学成分,了解其季节、区域变化特征,将有助于科学解析大气颗粒物来源,提出合理控制对策。我国在许多大城市开展过大气气溶胶物理化学性质的观测和分析,但目前大气颗粒物的研究一般集中在人口众多的城区,而对周边(特别是郊外)的报道较少。由于大部分企业都分布于城市郊区,企业的排放对城区有着显著的影响,因此,监测并分析对比城郊区的大气颗粒物组成,对鉴别大气颗粒物特征、考察城市污染物来源有重要的意义。有研究表明,粒径小于 $3 \mu\text{m}$ 的粒子沉积于细支气管和肺泡,进而进入血液循环中^[14]。因此,本文选取了空气动力学等效直径 $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 以及 $\text{PM}_{2.1}$ 这两级研究测定,于 2007 年对南京市中心南京大学和北郊靠近大厂工业区的南京信息工程大学校内这 2 个采样点进行了连续 1 a、每季度 5 d 的采样分析,得到了一些有意义的结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

大气颗粒物采样采用 FA-3 型 Anderson 气溶胶

粒度分布采样器。该采样器粒径分为 9 级,采集粒子范围分别为:0 级 $9.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$,1 级 $5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$,2 级 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$,3 级 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$,4 级 $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$,5 级 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$,6 级 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$,7 级 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$,8 级亚微米。由于 Andersen 采样器没有 $2.5 \mu\text{m}$ 的切割粒径,本研究把空气动力学直径 $2.1 \mu\text{m}$ 作为粗、细粒子的分界。 $\text{PM}_{2.1}$ 为 Andersen 采样器 5、6、7、8 级之和, $\text{PM}_{3.3}$ 为 4、5、6、7、8 级之和;样品的采集使用聚四氟乙烯有机滤膜(Teflon 滤膜)。

1.2 采样

采样地点选择地处南京市中心的南京大学为市区采样点,仪器设置在知行楼三楼平台,距地面约 12 m ;选择南京市北郊南京信息工程大学为郊区采样点,仪器设置在气象楼二楼平台,离地约 5 m 。2 个采样点附近主要是办公楼,周围除白天有少量机动车经过外,无其他污染源。其中市区采样点代表城市中心的大气气溶胶状况,北郊采样点代表城市紧邻工业区的郊区污染状况。采样时间选择 2007 年 1 月、4 月、7 月和 10 月,分别代表冬、春、夏、秋 4 季。各季节每个采样点采样 5 d(避开雨雪天气),采样时间 08:00—20:00,2 个采样点同步进行采样。2007 年 4 季中冬春两季仅采集 $\text{PM}_{2.1}$,分析了其大气颗粒物质量浓度和 5 种阴离子成分(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-});在夏秋两季除 $\text{PM}_{2.1}$ 外,还采集了 $\text{PM}_{3.3}$,分析的项目包括质量浓度、6 种离子成分(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+)以及元素组分。

采样前后,采样滤膜均在干燥器中平衡 24 h 至恒重后用电子天平快速称量。采样后经准确称量的滤膜放入密封袋中,置于阴凉处保存,48 h 内分析其化学成分。

1.3 水溶性离子成分的提取和分析

1.3.1 样品前处理

水溶性离子成分分析由南京市环境监测中心完成,具体方法如下:

(1)取滤膜 1/2 折叠后放入 100 mL 比色管浓度为 1.8 mol/L 碳酸钠和碳酸氢钠混合液中浸泡约 30 min。

(2)将浸泡后的比色管放置于 KH520CB 型超声波发生器中,设置 35 °C 温度下处理 30 min。

(3)使用 1.00 mL 标准注射器荡洗 2~3 次后,经 0.22 μm 滤膜过滤。

1.3.2 样品的离子分析

分析仪器:美国戴安公司 DX-100T 离子色谱仪。

定量标准:国家环保总局标准样品研究所。

以上经前处理后的溶液再取样分析 NH_4^+ ,方法同 GB/T 7479—87(水质 铵的测定 钠氏试剂比色法),采用分析仪器为上海天美公司 7200 型分光光度计。

为了保证样品分析的准确性,采用相同的前处理方法处理空白滤膜,并测定了其中各水溶性离子浓度。

1.4 元素的测定

1.4.1 样品前处理

元素分析由中科院上海应用物理研究所完成。将 1/2 张膜放入高压消解罐作微波消解处理。向每个消解罐中各加入 7 mL 的 HNO_3 、1 mL 的 H_2O_2 和 5 滴 HF。用 Ethos 微波消解仪器(Milesone, Italy)消解。微波消解程序如下:700 W 加热 3 min 到 180 °C;1 000 W 加热 3 min 到 190 °C;1 000 W 加热 5 min 到 195 °C;继续使用 1 000 W 功率,使温度保持在 195 °C 共 25 min;充分冷却后,卸压,用 A-10 Milli Q 纯水装置(Millipore Corp.)制备的大于 18.2 MΩ 去离子水稀释到 15 mL。对于部分高含量元素在分

析前稀释二倍后再作分析。

1.4.2 样品分析

采用 X-7 电感耦合等离子质谱仪(Thermo Elemental Corp.)进行分析。

定量标准:Spex 多元素混合标准和单元素标准(Spex Corp., USA)。

质控标样:NIST1648 大气颗粒物(NIST, USA)。

分析模式:标准和 CCT 碰撞池二种模式。

2 南京市 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度水平分析

观测期间 $\text{PM}_{2.1}$ 的质量浓度值参照美国大气质量 $\text{PM}_{2.5}$ 标准(24 h 平均浓度不超过 $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$),如图 1 所示。表 1 为按季节平均的 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度。采样期间,南京市区和北郊采样点 $\text{PM}_{2.1}$ 的质量浓度分别在 $35 \sim 190 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $79 \sim 250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间变化。由图 1 可见,2007 年的 19 个观测日中,除 7 月 28 日的市区值外,市区和郊区的 $\text{PM}_{2.1}$ 日均质量浓度已经超过或者接近 $\text{PM}_{2.5}$ 的日标准,反映出南京地区 $\text{PM}_{2.1}$ 的污染是比较严重的。由表 1 的季节变化来看, $\text{PM}_{2.1}$ 以夏季最低,冬季最高。这是由于夏季太阳辐射强,地面增温快,大气对流发展强烈,易于污染物的扩散;而冬季由于大气层结较稳定,扩散条件较差。

对比城郊浓度,大多数观测日北郊观测点的细颗粒物质量浓度较市区观测点高,北郊 $\text{PM}_{2.1}$ 各个季节的平均质量浓度均明显高于市区。说明紧邻南京江北大厂工业区的郊区采样点,受附近大型化工、钢铁企业排放的污染物影响,细颗粒物污染比市区严重。

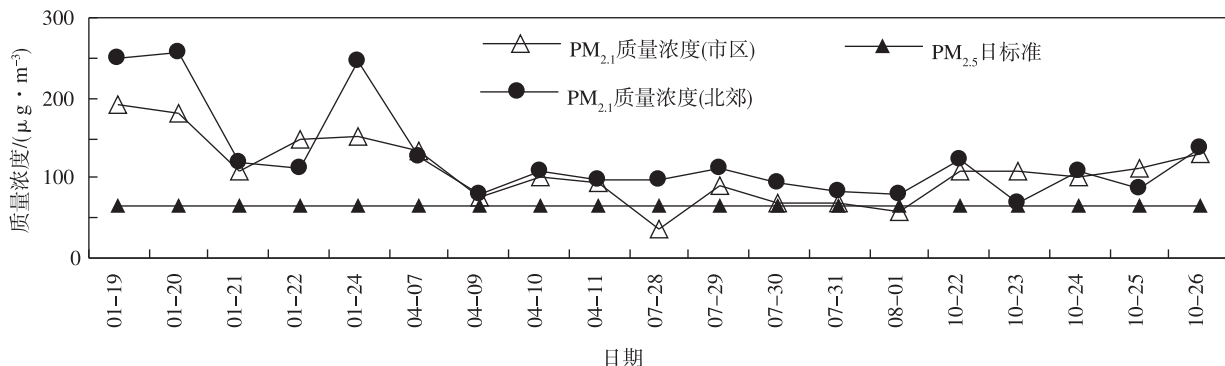


图1 南京市区和北郊大气 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度的逐日变化

Fig. 1 Daily mass concentration of $\text{PM}_{2.1}$ in Nanjing urban and suburb area

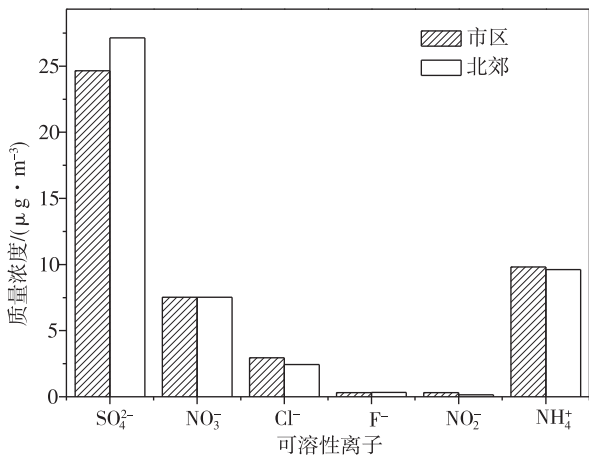
表 1 南京市区和北郊大气 $PM_{2.1}$ 质量浓度的季节平均值Table 1 Seasonal average $PM_{2.1}$ mass concentration in Nanjing urban and suburb area $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	2007-01		2007-04		2007-07		2007-10	
	市区	北郊	市区	北郊	市区	北郊	市区	北郊
平均	155	196	101	110	64	93	113	106
范围	110 ~ 190	112 ~ 250	75 ~ 133	79 ~ 129	35 ~ 90	79 ~ 112	102 ~ 132	88 ~ 139

3 $PM_{2.1}$ 中的离子分析

3.1 $PM_{2.1}$ 中离子浓度的空间变化特征

2007 年南京地区 $PM_{2.1}$ 中 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的冬春夏秋 4 季节平均浓度如图 2 所示,图中的 NH_4^+ 仅为夏秋 2 季平均。

图 2 $PM_{2.1}$ 中各离子的平均质量浓度Fig. 2 Average mass concentrations of ions in $PM_{2.1}$

大气气溶胶的水溶性成分主要是硫酸盐、硝酸盐和氯化物以及少量的有机酸^[15]。由图 2 中 6 种离子平均质量浓度可知,观测期间,南京市市区观测点与北郊观测点 $PM_{2.1}$ 中的离子日平均浓度依次均为: $SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Cl^- > F^- \geq NO_2^-$ 。该 6 种可溶性离子对 $PM_{2.1}$ 质量的贡献率分别为 23.76%、11.08%、8.00%、3.56%、0.29%、0.26% (市区) 以及 22.56%、9.45%、7.37%、2.55%、0.27%、0.13% (北郊); 6 种离子的质量浓度总和和分别占市区和北郊 $PM_{2.1}$ 质量的 46.99%、42.32%。可见,南京地区水溶性离子所占比重较大,是 $PM_{2.1}$ 的重要组分。其中 SO_4^{2-} 远远高于其他几种离子,这是因为 SO_2 在大气中容易被氧化成 SO_3 , SO_3 迅速与水反应则生成硫酸 (H_2SO_4), 进而形成硫酸气溶胶,所以在环境空气颗粒物中的水溶性成分中硫

酸盐含量较高^[16]。通常,大陆气溶胶中含 SO_4^{2-} 的量平均在 15% ~ 25%^[17], 如前所述, 2 个观测点 SO_4^{2-} 占 $PM_{2.1}$ 质量比重高达 23.76% 和 22.56%。采样期间 SO_4^{2-} 在 $PM_{2.1}$ 中的平均质量浓度为 $25.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 甚至远超过了美国环保局 1997 年颁布的 $PM_{2.5}$ 标准的年平均限值 ($15 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 这反映出南京大气污染煤烟型硫氧化物的特点, 说明南京地区燃煤污染仍占很大比重。

从离子浓度的空间分布看, 2 个采样点的离子成分相似但略有区别。 SO_4^{2-} 浓度北郊高于市区, NO_3^- 浓度市区和北郊相当。 SO_4^{2-} 一般被认为主要来源于化石燃料高温燃烧过程产生的烟气中的二次转化过程以及 SO_2 在大气中的氧化。北郊观测点浓度高可能是由于地处大厂区的化工、钢铁企业大量使用化石燃料造成。 NO_3^- 离子可被认为机动车尾气排放的二次转化产物, 可能因为北郊观测点靠近宁六公路, 车尾气排放量大, 从而 NO_3^- 与市区比较接近。而 NO_2^- 、 Cl^- 离子浓度为市区高于北郊, 这可能跟市区更多的人类活动有关。

3.2 $PM_{2.1}$ 中的离子的季节变化

采样期间, 南京地区冬、春、夏、秋各季 $PM_{2.1}$ 离子成分检测结果如表 2 所示。可见, 这些离子随季节变化和天气条件的不同而有很大的差别。 $PM_{2.1}$ 中的阴离子浓度的季节变化有相似点, 其最高浓度都出现在冬季, 以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 离子浓度最为明显。其一, 冬季的气象条件不利于污染物扩散。其次, 与污染物的排放源有关。冬季煤和石油产品的用量增大, 会造成大气中 SO_2 和 NO_x 含量的增加, 从而导致颗粒物中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度的升高。有研究表明, 非海盐气溶胶中 Cl^- 有部分来自燃烧过程和工业排放, Cl^- 浓度在冬季也有很明显的增长^[18]。 F^- 浓度冬 > 春 > 夏 > 秋, NH_4^+ 夏季略高于秋季, NO_2^- 的一次源较少, 主要来自 NO_x 和 HONO 气体的化学转化, 因此其季节变化不明显。

表2 各季PM_{2.1}离子平均浓度及最大、最小浓度Table 2 Average, maximal and minimal mass concentrations of ions in PM_{2.1} in four seasonsμg/m³

采样点	离子	冬(样品数:5)			春(样品数:4)			夏(样品数:5)			秋(样品数:5)		
		均值	最小	最大	均值	最小	最大	均值	最小	最大	均值	最小	最大
市区	F ⁻	0.45	0.29	0.67	0.39	0.26	0.49	0.29	n. d.	0.82	0.15	n. d.	0.30
	Cl ⁻	12.19	4.45	35.97	0.88	0.62	1.11	1.17	0.13	3.21	0.79	0.38	1.29
	NO ₂ ⁻	0.41	0.11	0.80	0.56	0.44	0.64	0.23	0.10	0.39	n. d.	n. d.	n. d.
	NO ₃ ⁻	23.95	18.06	30.04	7.51	4.83	9.51	1.19	0.44	2.36	1.91	1.43	2.57
	SO ₄ ²⁻	30.50	18.74	39.57	20.36	13.04	23.05	24.59	8.64	39.34	26.83	14.66	43.83
	NH ₄ ⁺	—	—	—	—	—	—	10.82	4.57	19.42	8.823	4.19	15.75
北郊	F ⁻	0.52	0.22	1.23	0.36	0.32	0.46	0.24	n. d.	0.66	0.24	n. d.	0.65
	Cl ⁻	10.14	6.29	14.93	1.04	0.84	1.27	0.40	n. d.	1.86	0.81	0.32	1.32
	NO ₂ ⁻	0.27	0.09	0.40	0.21	n. d.	0.46	0.17	n. d.	0.28	n. d.	n. d.	n. d.
	NO ₃ ⁻	27.63	19.26	41.70	6.34	4.23	7.79	0.53	n. d.	0.81	1.93	1.44	2.98
	SO ₄ ²⁻	41.69	20.35	79.33	20.59	13.65	24.21	25.52	20.50	29.98	23.99	11.89	47.63
	NH ₄ ⁺	—	—	—	—	—	—	10.24	8.00	15.17	8.99	4.59	16.99

注:表中—为未检测,n. d.为未检出.

3.3 PM_{2.1}中离子的相关性

表3给出了PM_{2.1}水溶性离子之间的相关系数。从表3可见,NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻等3种离子与PM_{2.1}质量浓度的相关系数分别为0.820、0.709、0.608,表明PM_{2.1}质量浓度的变化与这3种离子尤其是NO₃⁻和SO₄²⁻密切相关。与Lee等^[19]在韩国全州市的研究结果——NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺与PM_{2.5}的相关性较好的结论略有差别,南京地区NH₄⁺与细颗粒物的相关性不明显。

从表3还可看出,NH₄⁺与SO₄²⁻的相关性

(0.866)远远优于NH₄⁺与NO₃⁻的相关性(0.004),表明PM_{2.1}中NH₄⁺与SO₄²⁻具有更强的同源性,倾向于同一来源。从表2可估算NH₄⁺与SO₄²⁻的物的质量之比([NH₄⁺]/[SO₄²⁻])约为2,即NH₄⁺与SO₄²⁻可能以(NH₄)₂SO₄形式存在。

NO₃⁻和Cl⁻的相关系数(0.657)也比较大,说明这两种离子的浓度变化具有同步性,这表明颗粒物中NO₃⁻和Cl⁻可能具有某种共同的来源,可能因非海盐气溶胶中的Cl⁻也部分来自于机动车尾气排放造成。

表3 PM_{2.1}水溶性离子的相关矩阵(NH₄⁺行N=20,其他N=38)Table 3 Correlation matrix of ions in PM_{2.1}

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	PM _{2.1}
F ⁻	1						
Cl ⁻	0.478	1					
NO ₂ ⁻	0.035	0.035	1				
NO ₃ ⁻	0.495	0.657 ¹⁾	0.342	1			
SO ₄ ²⁻	0.468	0.439	-0.130	0.481	1		
NH ₄ ⁺	0.359	0.259	0.409	0.004	0.866 ¹⁾	1	
PM _{2.1}	0.422	0.608 ¹⁾	-0.010	0.820 ¹⁾	0.709 ¹⁾	0.342	1

注:1)相关系数通过α=0.001的显著性水平检验.

3.4 PM_{2.1}中二次气溶胶离子 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻

3.4.1 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 与其前体物的转化

SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 是大气颗粒物中两种非常重要的二次水溶性离子,其质量浓度取决于大气中 SO₂ 和 NO_x 的含量及其在大气中的气-粒转化速率。很多学者用 SOR 和 NOR 来表示 SO₂ 转化率和 NO_x 的转化率^[20]。SOR 通常用 SO₄²⁻ 的摩尔值与 SO₄²⁻ 和 SO₂ 的摩尔值之和相比,NOR 同理。公式如下:

$$\text{SOR} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_2]}, \quad (1)$$

$$\text{NOR} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2]}. \quad (2)$$

利用采样期间南京市环境监测中心站草场门国控点(地理位置在市区,靠近南京大学采样点)的 SO₂、NO₂ 气体资料,计算其当日 08:00—20:00 的浓度平均值,对照南京大学采样点的 SO₄²⁻、NO₃⁻ 的浓度,计算了各个季节 SOR 和 NOR 值。从图 3a 可见,SO₄²⁻ 质量浓度的季节变化与 SO₂ 的并不完全一致。冬、春、夏、秋 SOR 值分别为 14.8%、14.5%、25.8%、27.1%,4 季中 SOR 值均大于 10%,说明有光化学反应发生^[20],即 SO₄²⁻ 有部分来源于 SO₂ 的二次转化,而不是单一地来源于一次污染物。这一 SOR 值的变化表明由 SO₂ 生成 SO₄²⁻ 的转化率的季节差异为:夏秋季较高,冬春季较低。这个结论与 Wang 等^[20] 和杨复沫等^[21] 在北京的研究结果类似。冬季的转化率虽低,但如前所述,由于该季节的源排放大量增加,加之冬季不利于污染物扩散的气候条件,使得冬季 SO₄²⁻ 的质量浓度仍然最高。由图 3b 可见,NO₃⁻ 质量浓度的季节变化与 NO₂ 的浓度关系不大,更多地决定于 NOR。NOR 值的季节分布为:冬 > 春 > 夏 > 秋。春夏秋 3 季 NOR 数值远远低于 SOR 的值,说明 NO₃⁻ 更倾向于来源于一次污染物,受光化学反应的影响较小,但冬季 NO₃⁻ 有部分来源于光化学反应中 NO_x 的二次转化。

为进一步分析影响 SO₄²⁻、NO₃⁻ 生成率的因子,统计了 SOR、NOR 与气象因子之间的相关系数(表 4)。可见,市区采样点 SOR 与气温度和相对湿度均呈正相关。这是因为温度越高,大气的光化学氧化性越强,并且随着相对湿度升高,SO₂ 的氧化性也得到增强。夏季日照时间长、太阳辐射强度大、相对湿度较大,这样的气象条件有利于 SO₂ 的光化学反应及其气-粒转化过程,SOR 值较大,因而 SO₄²⁻ 夏季的浓度高于春季。

温度和湿度等也对大气中 NO₃⁻ 的热力学平衡有影响。NOR 与温度显著负相关,与湿度的相关性较小,即温度才是 NOR 最主要的影响因素。冬季低温条件有利于 NO₃⁻ 以颗粒物状态存在,夏季则相反。统计结果也显示 NO₃⁻ 浓度是按冬、春、夏的顺序急剧降低。这种与温度的负相关是由于大气中存在一个关于 NH₄NO₃ 的气-固两相平衡反应: NH₄NO₃(固) ↔ NH₃(气) + HNO₃(气)。该反应为吸热反应,低温有利于生成 NH₄NO₃ 粒子。当气温低于 15 °C 时,NO₃⁻ 主要以粒子形态存在;当气温高于 30 °C 时,NO₃⁻ 主要以气态 HNO₃ 的形式存在^[22]。虽然夏季较强的光化学反应有利于 NO₂ 转化为 NO₃⁻,但气温对生成率的影响更大,较高的气温不利于 NO₃⁻ 以颗粒物的形式存在。从而夏季 NO₃⁻ 浓度低。NOR 与气压也存在显著的正相关,这可能是因为 NH₄NO₃ 为气-固两相反应,当环境压力增大时,有利于反应朝着生成固体的方向发生,使得 NO₃⁻ 更多地以颗粒物的形式存在。

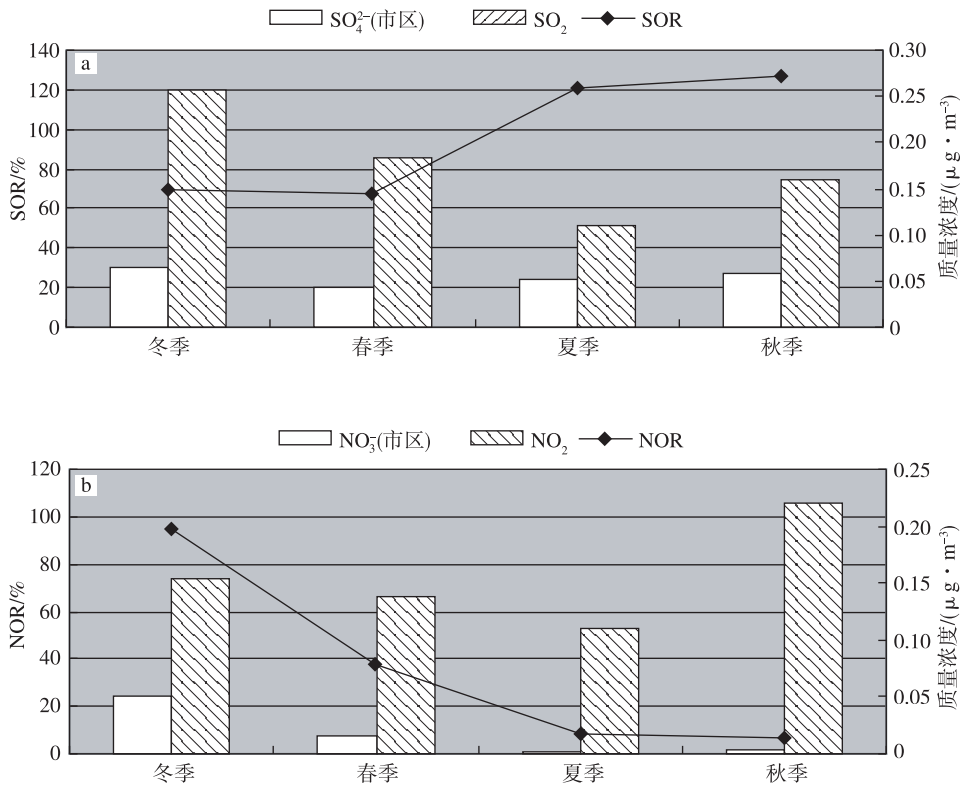
表 4 SOR、NOR 与气象因子的相关性

Table 4 Correlation coefficients of SOR and NOR with meteorological elements in Nanjing urban area

	温度	气压	相对湿度
SOR	0.337	-0.309	0.302
NOR	-0.830	0.7737	0.171

3.4.2 NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 的质量比

大气颗粒物中 NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 的质量比 (NO₃⁻/SO₄²⁻) 可以用来比较固定源(如燃煤)和移动源(如汽车尾气)对大气中硫和氮的贡献量大小。如果大气颗粒物中 NO₃⁻/SO₄²⁻ 的值比较高,说明机动车对大气中 SO₂ 和 NO_x 的贡献要大于固定源的贡献;反之,若 NO₃⁻/SO₄²⁻ 的值较低,则说明 SO₂ 和 NO_x 主要来自于煤的燃烧^[23]。具体而言,我国大部分地区燃煤排放的 NO_x 是大气中 NO_x 的主要来源,NO₃⁻/SO₄²⁻ 的值一般为 0.3~0.5^[24]。计算观测期间南京 PM_{2.1} 中 NO₃⁻/SO₄²⁻ 在市区和北郊的平均值分别为 0.331、0.302,南京地区 NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 的质量之比较低,说明南京 SO₂ 和 NO_x 也主要来自于煤的燃烧,也证实了南京大气污染煤烟型硫氧化物的特点。另外该比值为市区大于北郊,这是由于市区机动车流量要大于北郊,移动源对大气中 SO₂ 和 NO_x 的贡献就要略高于北郊。

图3 市区采样点 PM_{2.1} 中 SOR(a) 和 NOR(b) 的季节变化Fig. 3 Seasonal variations of (a) SOR and (b) NOR of PM_{2.1} in Nanjing urban area

3.5 PM_{2.1}/PM_{3.3} 中离子分布

利用 2007 年夏秋 2 季 PM_{3.3} 的离子浓度, 比较了市区和北郊采样点 6 种离子在 PM_{2.1} 和 PM_{3.3} 的分布情况, 如表 5 所示。

市区和北郊 2 个采样点 PM_{3.3} 中离子质量浓度平均水平依次为: SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Cl⁻ > F⁻

表 5 6 种离子在 PM_{2.1} 和 PM_{3.3} 中的平均质量浓度Table 5 Average mass concentrations of six ions in PM_{2.1} and PM_{3.3} μg/m³

	市区			北郊		
	PM _{2.1}	PM _{3.3}	PM _{2.1} /PM _{3.3} /%	PM _{2.1}	PM _{3.3}	PM _{2.1} /PM _{3.3} /%
F ⁻	0.22	0.50	44.05	0.24	0.45	53.28
Cl ⁻	0.98	1.62	60.44	0.61	1.13	54.00
NO ₂ ⁻	0.12	0.24	47.43	0.08	0.20	42.03
NO ₃ ⁻	1.55	3.17	48.91	1.23	2.44	50.45
SO ₄ ²⁻	25.71	27.16	94.68	24.75	28.14	87.96
NH ₄ ⁺	9.82	9.97	98.51	9.62	10.01	96.11
质量浓度	85.78	112.86	76.00	99.40	119.55	83.15

≥NO₂⁻, 与 PM_{2.1} 中的排序是相同的。离子浓度的粒径分布可以反映其在细颗粒物或粗颗粒物中的分布状况。为方便讨论, 此处把 PM_{2.1} 定为细颗粒物。假设各组分按粒径均匀分布在颗粒物之中, 则任一成分在 PM_{2.1} 中含量与 PM_{3.3} 中含量之比值应为 63.64%。若某离子在 PM_{2.1} 中含量与 PM_{3.3} 中含量之比值相当大(接近 1), 则说明该离子有可能在细

颗粒中富集。反之,若 $PM_{2.1}$ 中含量与 $PM_{3.3}$ 中含量之比很小(明显 $< 63.64\%$),则该离子一定是富集于较粗粒子的。关于离子浓度的粒径分布已有一些研究成果。唐孝炎等^[17]的研究表明,在各个地区大陆性气溶胶离子大多数具有的共同特点是,总悬浮颗粒物(TSP)中 95% 的 SO_4^{2-} 和 96.5% 的 NH_4^+ 都集中在积聚模态(即空气动力学直径介于 0.1 和 2.0 μm 之间的颗粒物)^[3]。观测结果与这个结论相类似,即 91.11% 以上的 NH_4^+ 和 83.15% 以上的 SO_4^{2-} 集中在 $PM_{2.1}$ 上,亦即 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ (特别是 NH_4^+) 在 $PM_{2.1}$ 中占据绝对优势。与 SO_4^{2-} 不同,已有研究表明 NO_3^- 在粗细粒子中的分布规律因地区而异,具体取决于 NO_3^-/HNO_3 的平衡和 NH_3 、 NO_x 及 SO_2 排放的源强,在南达科他和北美等地均在粗粒子中占明显优势^[17]。就南京地区而言, $PM_{2.1}$ 中 NO_3^- 的质量仅占 $PM_{3.3}$ 的 50% 左右,即其在细粒子中也不占据优势。 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 等离子的粒径分割特征与 NO_3^- 类似。但是由于占 $PM_{2.1}$ 质量比重最大的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 都是富集于细粒子 $PM_{2.1}$ 中,因而颗粒物的质量浓度仍然集中在粒径较小的粒子中, $PM_{2.1}$ 的质量浓度占 $PM_{3.3}$ 的 76% 以上。

4 大气细颗粒物中元素含量分析

4.1 颗粒物元素质量浓度与元素富集因子

本文分析了南京市区和北郊 2 个采样点夏秋季大气 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{3.3}$ 中 18 种元素的质量浓度。由表 6 中 $PM_{2.1}$ 各元素的绝对浓度可见,不同元素质量浓度差别很大, K、Ca、Na、Al 很大(无论何季节、何采样点,平均质量浓度均大于 1 000 ng/m^3), Fe、Mg、Zn 等元素的质量浓度也较大(平均质量浓度均在 300 ng/m^3 以上),而 V、Co、Hg 的质量浓度很小(平均质量浓度小于 10 ng/m^3)。

从城郊差异看,北郊 $PM_{2.1}$ 中大部分的元素质量浓度都大于市区,反映靠近南京江北大厂工业区北郊观测点受工厂污染的影响。就季节变化而言,因为夏季污染物扩散条件好,北郊和市区的元素质量浓度基本上都是夏小于秋。

为进一步讨论南京地区气溶胶元素浓度的变化特征,本文应用富集因子法研究大气气溶胶粒子中元素,从而定性地判断自然与人为污染来源对大气污染的贡献。富集因子(EF)用下式计算

$$EF = \frac{(C_i/C_n)_{\text{气溶胶}}}{(C_i/C_n)_{\text{地壳}}} \quad (3)$$

表 6 $PM_{2.1}$ 中各元素的质量浓度

Table 6 The mass concentrations of elements in $PM_{2.1}$ ng/m^3

	夏季		秋季	
	市区	北郊	市区	北郊
K	1 374.00	1 894.80	3 093.50	2 795.00
Ca	1 230.60	1 028.20	1 685.25	1 064.20
Na	1 457.00	1 224.40	2 952.25	1 221.60
Al	1 089.00	1 017.40	1 483.50	1 508.60
Fe	561.00	1 235.60	971.25	1 655.20
Mg	950.80	837.20	1 233.75	1 394.40
Zn	309.10	1 164.98	471.85	523.66
Ti	197.60	229.20	209.75	157.40
Pb	183.42	221.22	187.88	219.79
Mn	46.00	94.00	85.25	92.40
As	68.24	54.90	46.15	45.12
Cr	14.08	44.94	26.95	21.06
Cu	33.14	49.38	40.18	59.38
Ba	13.44	11.11	16.82	20.83
Ni	8.24	9.46	10.59	16.90
V	4.12	4.20	6.73	6.69
Co	0.80	1.22	1.36	1.53
Hg	0.15	0.16	0.22	0.31

式中: C_i 为研究元素 i 的质量浓度; C_n 为所选参比元素的质量浓度; $(C_i/C_n)_{\text{气溶胶}}$ 为当前气溶胶中元素与参比元素的比值; $(C_i/C_n)_{\text{地壳}}$ 为地壳中相对应元素的平均含量与参比元素的平均含量比值。参比元素一般是选择地壳中大量存在的、人为污染很小、化学稳定性好且挥发性较差的元素。国际上多选用 Fe、Al 或者 Si 作为参比元素^[17]。本文研究中选择 Al 作为参比元素,“地壳”中其他元素均取中国土壤背景值^[24], Pb、As、K、Na、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Hg、Ba 分别为 26、11.2、18 600、10 200、7 800、66 200、15 400、3 800、82.4、61、583、29 400、12.7、26.9、22.6、74.2、0.065、469 $\mu g/g$ 。表 7 给出了以 Al 为参考元素、地壳平均物质为参考物质所计算的南京地区 $PM_{2.1}$ 中各元素的富集因子。

表 7 南京城郊 $PM_{2.1}$ 元素的富集因子Table 7 The enrichment factor of elements of $PM_{2.1}$ in Nanjing urban and suburb area

	夏季		秋季	
	市区	北郊	市区	北郊
Pb	428.84	553.62	322.47	370.96
As	370.38	318.95	183.88	176.78
Zn	253.24	1 021.60	283.77	309.69
Hg	144.21	160.97	152.41	210.77
Cu	89.14	142.17	79.33	115.30
Ni	18.62	22.89	17.57	27.57
Cr	14.03	47.94	19.72	15.15
Na	8.68	7.81	12.92	5.26
Mg	7.41	6.98	7.06	7.84
Mn	4.80	10.49	6.53	6.95
Ca	4.86	4.34	4.88	3.03
K	4.49	6.63	7.42	6.59
Co	3.85	6.23	4.78	5.28
Ti	3.16	3.92	2.46	1.82
V	3.04	3.32	3.64	3.56
Fe	1.16	2.73	1.47	2.47
Ba	1.74	1.54	1.59	1.95

若大气中元素的富集因子值 $EF > 10$, 即认定该元素由于污染而明显富集于气溶胶粒子中^[17], 也就是说该元素相对于地壳元素有了富集。由表 7 可见, 南京地区 $PM_{2.1}$ 中的 Pb、As、Zn、Hg、Cu、Cr、Ni 等的富集因子均大于 10, 说明这些元素除了地壳物质的贡献外, 还与人类活动有关。尤其应该引起注意的是其中 Pb、As、Hg 等 3 种富集程度相当高的有毒元素, 它们对环境 and 人体的危害很大。而 Na、Mg、Mn 元素有部分值大于 10, 说明它们除了来自地壳外, 也有部分来源于人为污染。Ca、K、Co、Ti、V、Fe、Ba 等元素富集因子值在 1 ~ 10 之间, 相对于地壳来源没有富集, 说明它们主要是由土壤或岩石风化的尘埃刮入大气造成。

主要讨论富集因子 $EF > 10$ 即有人为污染的情况。从空间变化来看, 人为污染元素中的 Pb、Zn、Hg、Cu、Ni、Cr、Na、Mn 等元素的质量浓度是北郊大于市区(除了 10 月的 Cr 市郊浓度较接近外), 说明这些元素在北郊的污染要强于市区; 而它们的富集因子也是北郊的值大于市区, 说明北郊的人为污染要强于市区。其中 Zn、Cu、Ni、Mn、Cr 这 5 种元素是冶金化工尘的特征元素, Pb 是冶金化工尘和机动车排放的特征

元素^[25], 这几种污染元素可能与南京江北大厂工业区有关, 污染强于市区。而人为污染元素中的 As、Na 的质量浓度和富集因子是市区大于北郊。As 是燃煤尘的特征元素, Na 是地面扬尘的特征元素, 这 2 种元素可能与市区人类活动频繁有关。

4.2 $PM_{2.1}/PM_{3.3}$ 中元素分布

表 8 给出了南京市郊元素在 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{3.3}$ 中的质量和富集因子比值分布。从该表可以看出, 各元素按浓度大小在 $PM_{2.1}$ 的排序与 $PM_{3.3}$ 很不相同, 即各元素在 0 ~ 2.1 μm 和 2.1 ~ 3.3 μm 这 2 个粒径档中分布的规律很不统一。类似对离子的分析, 若某元素在 $PM_{2.1}$ 中含量与 $PM_{3.3}$ 中含量之比值相当大, 则说明该离子有可能在细颗粒中富集。反之, $PM_{2.1}$ 中含量与 $PM_{3.3}$ 中含量之比值很小, 则该元素一定是富集于较粗粒子的。可按各元素的分布规律粗略划分这 18 种元素: Pb、Zn 在 $PM_{2.1}$ 的细粒子显著占优, Hg、Mn、K、Cu、V 也有可能在细粒子中富集。As、Al、Ti、Co、Ba、Cr、Fe、Ni 等则不在细粒子中占据优势。而 Ca、Mg、Na 等则是在粗粒子富集的元素。

表 8 各元素在 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{3.3}$ 中的分布Table 8 The comparison of various elements of $PM_{2.1}$ and $PM_{3.3}$

	市区		北郊	
	质量比值	富集因子比值	质量比值	富集因子比值
Pb	0.94	1.88	0.91	2.03
Zn	0.88	1.74	0.83	1.86
Hg	0.73	1.45	0.86	1.87
Mn	0.83	1.63	0.69	1.57
K	0.67	1.32	0.84	1.88
Cu	0.74	1.47	0.75	1.69
V	0.74	1.46	0.66	1.48
Ni	0.65	1.31	0.69	1.52
As	0.62	1.22	0.58	1.33
Cr	0.69	1.37	0.49	1.22
Fe	0.61	1.20	0.54	1.19
Ti	0.55	1.10	0.54	1.21
Co	0.55	1.11	0.52	1.17
Na	0.39	0.86	0.56	1.25
Al	0.50	—	0.45	—
Mg	0.35	0.73	0.49	1.07
Ca	0.39	0.78	0.37	0.83
Ba	0.48	0.95	0.49	1.09

注: 质量比值为某元素在 $PM_{2.1}$ 中的质量浓度与 $PM_{3.3}$ 中浓度之比, 富集因子比值为 $PM_{2.1}$ 中某元素的富集因子与 $PM_{3.3}$ 的富集因子之比。

元素在 $PM_{2.1}$ 与 $PM_{3.3}$ 的富集因子之比介于 0.73 ~ 2.03 间,可见, $PM_{2.1}$ 和 $PM_{3.3}$ 的富集因子的数值大小是较接近的,也就是说,通常在 $PM_{2.1}$ 中富集因子高的元素,在 $PM_{3.3}$ 中也有较高的富集因子。进一步来看,绝大多数元素的 $PM_{2.1}$ 与 $PM_{3.3}$ 的富集因子之比大于 1,说明 $PM_{2.1}$ 中的富集因子比 $PM_{3.3}$ 要高,反映这些污染元素更易在较细颗粒物中聚集。这是由于细颗粒物主要来自人为源高温燃烧凝结过程和气粒转化过程,因此细颗粒物中人为污染元素得到更高的富集,这与朱彬等^[26]的研究结果一致。

4.3 与 2003 年元素浓度比较

2003 年在相同的市区和北郊采样点,樊曙光^[27]使用相同的采样设备采集了相同天数(每个季节 5 d) $PM_{2.1}$ 和 $PM_{3.3}$ 。该研究采纳 X-射线荧光分析技术定量测量了元素浓度,并假定 2.1 ~ 3.3 μm 粒径范围内所有元素的浓度是均匀分布的,采用均匀分割的方法求得 $PM_{2.5}$,公式如下:

$$PM_{2.5} = PM_{2.1} + \left(\frac{2.5 - 2.1}{3.3 - 2.1} \right) \times (PM_{3.3} - PM_{2.1}) \quad (4)$$

由公式(4)近似求得 $PM_{2.5}$ 中元素浓度。这种假定对于部分非显著富集于 $PM_{2.1}$ 的元素(详见 3.5 中分析)误差较大。但对于不同年份同种元素在同一假定下的计算结果仍具备一定的可比性,据此可了解 $PM_{2.5}$ 质量浓度 2003 年和 2007 年的变化。基于此,借用 2003 年观测结果中 7 月份和 10 月份的数据,与 2007 年的结果进行了比较。挑选 2007 年和 2003 年共同测量的元素共有 14 种,如表 9 所示。2007 年与 2003 年相比较,Mg、Na、Mn、Ti、Ni、V、Cr 浓度值增加了;除郊区 10 月份的浓度值外,AS、Zn 的浓度也是增加的;Fe、Al、Ca、K 等元素 2007 年浓

表 9 2007 年和 2003 年 $PM_{2.5}$ 中元素质量浓度的比较

Table 9 The comparison of elements concentrations of $PM_{2.5}$ between 2003 and 2007

	采样时间	As	Fe	Pb	Zn	Al	Ca	K	Mg	Na	Mn	Ti	质量和
市区	2007—07	0.07	1.33	0.19	0.37	1.61	1.81	1.55	1.39	1.89	0.09	0.23	10.61
	2003—07	n. d.	2.30	0.17	0.20	2.20	3.90	4.10	0.36	1.00	n. d.	0.01	14.24
	2007—10	0.06	1.11	0.23	1.02	1.57	1.80	2.67	1.35	2.51	0.07	0.23	12.67
	2003—10	0.03	2.80	0.49	0.83	3.30	4.30	3.70	0.68	0.98	0.05	0.14	17.30
北郊	2007—07	0.07	1.64	0.24	1.01	1.58	1.82	2.29	1.28	1.55	0.11	0.26	11.91
	2003—07	n. d.	2.40	0.53	0.97	2.90	3.60	7.30	0.40	1.40	0.09	0.11	19.70
	2007—10	0.03	1.10	0.15	0.35	1.01	0.71	1.86	0.93	0.81	0.06	0.10	7.26
	2003—10	0.72	2.3	0.12	0.98	2.4	2.8	4.1	0.51	0.84	0.05	0.14	14.96

注:n. d. 为未检出。

度小于 2003 年。Pb 无明显变化规律。浓度增加的元素种类多于浓度减少的元素。但是由于浓度减少的元素(Fe、Al、Ca、K 等)的质量浓度绝对值较大,无论市区还是郊区,2007 年夏秋 2 季这 14 种元素的质量总和反而比 2003 年减少。

5 结论

(1) 南京地区 $PM_{2.1}$ 污染比较严重,尤其是北郊。水溶性离子是 $PM_{2.1}$ 的重要组分,所测 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 等 6 种离子的质量浓度总和分别占市区和北郊 $PM_{2.1}$ 质量的 46.99%、42.32%。

(2) $PM_{2.1}$ 中的阴离子的最高浓度都出现在冬季。 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的相关性好, $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ 约为 2。

(3) 与相对湿度比较,温度对 SOR 与 NOR 的影响更大。SOR 与温度正相关,NOR 与温度负相关。

(4) 由 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的质量比可知,南京市 SO_2 和 NO_x 主要来自于固定源(如煤的燃烧)。市区机动车排放对大气中 SO_2 和 NO_x 的贡献要高于北郊。

(5) 南京地区 $PM_{2.1}$ 中的 Pb、As、Zn、Hg、Cu、Cr、Ni 等元素人为污染较明显;而 Ca、K、Co、Ti、V、Fe、Ba 等相对于地壳来源没有富集。从城郊变化来看,Pb、Zn、Hg、Cu、Ni、Cr、Mn 元素的质量浓度和富集因子在北郊的值大于市区,而 As、Na 的质量浓度和富集因子是市区大于北郊。

(6) 比较 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{3.3}$,从离子成分来看, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 在 $PM_{2.1}$ 中占据绝对优势。 F^- 、 Cl^- 、

NO_2^- 、 NO_3^- 在细粒子中也不占据明显优势。从元素组成来看,Pb、Zn 在 $\text{PM}_{2.5}$ 的细粒子显著占优,Hg、Mn、K、Cu、V 也有可能在此类细粒子中富集。As、Al、Ti、Co、Ba、Cr、Fe、Ni 等则不在细粒子中占据优势。而 Ca、Mg、Na 等则是在粗粒子富集的元素。

致谢:感谢南京信息工程大学环境科学与工程学院郑有飞教授、汤莉莉副教授慷慨提供部分实验仪器。

参考文献:

[1] 邱福坤. 氮的污染是致癌因子之一[J]. 福建环境, 1990, 5: 25-26.

[2] 李爱琴, 李海涛. 氟(F)的研究现状综述[J]. 贵州环保科技, 1996, 2(1): 27-33.

[3] 黎海妮, 黄锁义. 汞的污染及其对动植物和人的危害[J]. 世界元素医学, 2007, 14(3): 19-22.

[4] 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.

[5] 宋燕, 徐殿斗, 柴之芳. 北京大气颗粒物 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性阴离子的组成及特征[J]. 分析试验室, 2006, 25(2): 80-84.

[6] 陈灿云, 梁高亮, 王歆华. 广州市大气细粒子的化学组成与来源[J]. 中国环境监测, 2006, 22(5): 61-64.

[7] 万显烈. 大连市大气气溶胶的无机化学特征分析[J]. 中国环境监测, 2005, 21(1): 21-23.

[8] 刘刚, 滕卫林, 刘卫艳, 等. 杭州市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 污染水平及水溶性离子组成[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(3): 407-410.

[9] 黄辉军, 刘红年, 蒋维楣, 等. 南京市主城区大气颗粒物来源探讨[J]. 气象科学, 2007, 27(2): 162-168.

[10] 樊曙先, 徐建强, 郑有飞, 等. 南京市气溶胶 $\text{PM}_{2.5}$ 一次来源解析[J]. 气象科学, 2005, 25(6): 587-593.

[11] 刘文菁, 黄世鸿, 刘小红, 等. 南京市总悬浮颗粒物(TSP)及地面积尘来源解析[J]. 气象科学, 2001, 21(1): 87-94.

[12] 郑美琴, 卢振礼. 日照市区 PM_{10} 污染物特征及其与气象要素的关系[J]. 南京气象学院学报, 2006, 29(3): 413-417.

[13] 樊曙先, 郑有飞, 金国兴, 等. 银川市大气可吸入颗粒物质量浓度特征研究[J]. 南京气象学院学报, 2006, 2005, 28(4): 492-498.

[14] 唐翠, 印春华. 肺部给药系统的研究进展[J]. 中国医药工业杂志, 2001, 32(12): 560-564.

[15] 王明星. 大气化学[M]. 北京: 气象出版社, 1999: 156-177.

[16] 王海英, 郭琳. 离子色谱法测定石家庄环境空气中可吸入颗粒物水溶性组分[C]//第十一届全国离子色谱学术报告会论文集. 102-103.

[17] 唐孝炎, 李金龙, 栗欣, 等. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 32-98.

[18] 庄马展, 杨红斌, 王坚, 等. 厦门大气可吸入颗粒物离子成分特征研究[J]. 现代科学仪器, 2006(6): 92-95.

[19] Lee H S, Kang B W. Chemical characteristics of principal $\text{PM}_{2.5}$ species in Chongju, South Korea[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(4): 739-746.

[20] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, et al. The ion chemistry and the source of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 3771-3784.

[21] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京大气细粒子 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组成[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2002, 42(12): 1605-1608.

[22] Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, et al. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A [J]. J Geophys Res, 1996, 101: 2011-2023.

[23] Huebert B J, Wang M X, Lu W X. Atmospheric nitrate, sulfate, ammonium and calcium concentrations in China[J]. Tellus Series B: Chemical and Physical Meteorology, 1988, 40B: 260-269.

[24] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 28-31.

[25] 刘菁, 张建强, 吴香尧, 等. 成都市十里店地区大气气溶胶元素组成及来源解析[J]. 成都理工大学学报, 2006, 33(1): 99-102.

[26] 朱彬, 马力, 杨军, 等. 重庆冬季大气气溶胶的物理、化学特性[J]. 南京气象学院学报, 2006, 29(5): 663-668.

[27] 樊曙先. 南京市市区与郊区气溶胶 $\text{PM}_{2.5}$ 元素及多环芳烃污染特征的对比研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2006: 48-50.

(责任编辑: 倪东鸿)