

于丽敏, 祁建华, 孙娜娜, 等. 2007. 南、黄海及青岛地区大气气溶胶中无机氮组分的研究 [J]. 环境科学学报, 27(2): 319 - 325

Yu L M, Qi J H, Sun N N, et al. 2007. Study on inorganic nitrogen of aerosol in the Qingdao area and over the Yellow Sea and the South China Sea [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27(2): 319 - 325

## 南、黄海及青岛地区大气气溶胶中无机氮组分的研究

于丽敏<sup>1,2</sup>, 祁建华<sup>1,2,\*</sup>, 孙娜娜<sup>1,2</sup>, 石金辉<sup>1,2</sup>, 高会旺<sup>1,2</sup>, 郭新宇<sup>3</sup>

1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266003

2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266003

3. 日本爱媛大学海洋环境研究中心 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, 790-8577, Japan

收稿日期: 2006-04-15 修回日期: 2006-11-22 录用日期: 2006-11-29

**摘要:**于 2004 年冬季在青岛地区采集了大气气溶胶 (TSP(总悬浮颗粒物)) 样品, 并于 2005 年 3 月和 5 月航次采集了黄、南海 TSP 和安德森分级样品, 分析了气溶胶中无机氮组分 ( $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ ) 的浓度, 探讨了相应区域大气颗粒物中各种无机氮离子的区域分布、粒径分布。青岛地区冬季 TSP 的月平均值为  $102.00 \sim 227.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 黄海 TSP 浓度为  $80.00 \sim 130.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 低于青岛地区; 南海 TSP 浓度最低, 在  $30.167 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  以下。  $\text{NH}_4^+$ -N 是南、黄海及青岛地区大气气溶胶中主要的无机氮组分, 占到总无机氮含量的  $53.14\% \sim 94.72\%$ ; 其次是  $\text{NO}_3^-$ -N, 占到总无机氮含量的  $4.75\% \sim 46.64\%$ ;  $\text{NO}_2^-$ -N 对无机氮的干沉降贡献很小, 仅占不到  $0.54\%$ 。  $\text{NO}_3^-$ -N 的粒径范围较宽, 多数呈现双峰分布, 峰值出现在  $4.7 \sim 7.0 \mu\text{m}$  和  $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$  范围内;  $\text{NH}_4^+$ -N 的粒径分布范围较窄, 主要集中于  $1.1 \mu\text{m}$  以下的细粒子范围内;  $\text{NO}_2^-$ -N 性质不稳定, 其分布比较复杂。近年来, 汽车尾气排放量的增大增加了青岛地区大气气溶胶中  $\text{NO}_3^-$ -N 的含量。

**关键词:**气溶胶; 无机氮; TSP; 青岛

文章编号: 0253-2468(2007)02-0319-07 中图分类号: X513 文献标识码: A

## Study on inorganic nitrogen of aerosol in the Qingdao area and over the Yellow Sea and the South China Sea

YU Lin<sup>1,2</sup>, QI Jianhua<sup>1,2,\*</sup>, SUN Nana<sup>1,2</sup>, SHI Jinhui<sup>1,2</sup>, GAO Huiwang<sup>1,2</sup>, GUO Xinyu<sup>3</sup>

1. Key Laboratory on Marine Environment and Ecology of Education Ministry, Ocean University of China, Qingdao 266003

2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003

3. Center for Marine Environment Studies (CMES), Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, 790-8577, Japan

Received 15 April 2006; received in revised form 22 November 2006; accepted 29 November 2006

**Abstract:** Total suspended particles (TSP) were collected in Qingdao in winter 2004. And TSP and size-segregated particles had been collected over the Yellow Sea in March 2005 and over the South China Sea in May 2005. Inorganic nitrogen of aerosol ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) were analyzed, and their spatial distribution and size distribution were also discussed. The monthly average concentration of TSP varied between  $102.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  and  $227.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in winter in Qingdao. The concentration of TSP over the Yellow Sea was lower than those in the Qingdao area with the value of  $80.00 \sim 130.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . And the concentration of TSP over the South China Sea was the lowest, less than  $30.167 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . The results showed that  $\text{NH}_4^+$ -N was the major inorganic nitrogen in aerosol over the Yellow Sea, the South China sea and in Qingdao, which accounted for  $53.14\% \sim 94.72\%$  of the total inorganic nitrogen (TN) in aerosol. The contribution of  $\text{NO}_3^-$ -N to TN was less than that of  $\text{NH}_4^+$ -N, accounting for  $4.75\% \sim 46.64\%$  of TN in aerosol. The contribution of  $\text{NO}_2^-$ -N to the inorganic nitrogen deposition was very low with the percent less than  $0.54\%$ . The size range of  $\text{NO}_3^-$ -N was wide, with the two peaks presenting in the range of  $4.7 \sim 7.0 \mu\text{m}$  and  $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ . Most  $\text{NH}_4^+$ -N existed in the fine particles less than  $1.1 \mu\text{m}$ . There is no obvious distribution for the  $\text{NO}_2^-$ -N. The concentration of  $\text{NO}_3^-$ -N in aerosol in Qingdao had been increasing for these years, which maybe due to the increasing discharge of the vehicle exhaust.

**Keywords:** aerosol; inorganic nitrogen; TSP; Qingdao

**基金项目:** 国家自然科学基金重大项目 (No. 40490262; 40552001); 教育部科学技术研究重点项目 (No. 106104)

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (No. 40490262; 40552001) and the Key Project of Chinese Ministry of Education (No. 106104)

**作者简介:** 于丽敏 (1980—), 女, 硕士, E-mail: limin1013@ouc.edu.cn; \*通讯作者 (责任作者), E-mail: qjianhua@ouc.edu.cn

**Biography:** YU Lin (1980—), female, E-mail: limin1013@ouc.edu.cn; \* Corresponding author, E-mail: qjianhua@ouc.edu.cn

## 1 引言 (Introduction)

氮是控制海洋生态系统结构、功能和生物多样性的关键元素. 由于人类活动的影响, 近几十年来大气氮化合物的沉降量急剧增加. 如美国马萨诸塞州科德角半岛的总氮沉降量以大约每 10 年  $0.26 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  的速度增长, 1910 ~ 1997 年总氮沉降量增加了 23% (Jennifer *et al*, 2001). 大气沉降也是海水中氮元素的主要来源之一. Duce 等 (1991) 总结前人的观测资料, 给出了氮在全球范围的大气输入量的估算值. 从全球尺度看, 大气 N 输入通常等于或大于河流向海洋的 N 输入; 尤其在近岸海域大气沉降是陆源物质的重要来源. 对美国东海岸 10 个河口的研究显示, 大气沉降占总氮输入量的 15% ~ 42% (Castro *et al*, 2002). Zhang 等 (1999) 研究认为, 大气沉降是大陆溶解无机氮输入到黄海西部地区的主要途径.

青岛地区是亚洲沙尘向中北太平洋输送的一个重要通道 (陈兴茂等, 2003), 研究青岛近海大气气溶胶中无机氮的分布对于了解大气氮对黄海海域的输入及其对海洋初级生产的影响具有重要意义. 徐新华等 (1996) 研究了 1994 年青岛市区大气气溶胶无机离子成分与气溶胶酸碱性的关系. 王珉等 (2000a, 2001) 研究 1997 ~ 1998 年青岛沿海地区大气气溶胶中主要无机化学组成的年变化规律及其在粗细粒子上的分布规律. 李连科等 (1997) 研究了大连海域大气气溶胶中  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  的浓度分布; 吴兑 (1995) 对南海北部海岛和海岸的气溶胶粒子进行了对比分析, 分析了几种可溶性粒子在粗细粒

态上的分布. 目前, 国内对气溶胶中无机氮组分的分布特征已经开展了一定的研究, 但对海洋上空气溶胶中无机氮的分布研究相对缺乏.

本文于 2004 年 12 月至 2005 年 2 月, 在青岛地区连续收集大气气溶胶 TSP 样品. 于 2005 年 3 月黄海航次和 5 月南、黄海航次采集 TSP 和安德森分级样品, 分析样品中无机氮 ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) 的浓度, 考察青岛地区和南、黄海大气颗粒物中各种无机氮离子的浓度分布和粒级分布特征, 为探讨无机氮组分通过大气向中国近海的输送奠定基础.

## 2 样品采集与分析 (Sampling and analysis)

### 2.1 样品采集

2004 年 12 月至 2005 年 2 月, 每月分别于上、中、下旬在青岛八关山气象站 (36°8'N, 120°19'E, 海拔约 65 m) 运用 TH-1000C 型大流量采样器 (武汉天虹) 连续采集了 TSP (总悬浮颗粒物) 样品. 采样流量  $1 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 每个样品累计采样时间约 15 ~ 20h. 2005 年 3 月和 5 月利用“东方红二号”科学调查船对黄海和南海气溶胶进行了观测, 采集了黄海 TSP 样品和安德森气溶胶分级样品. 气溶胶分级样品采用 AN-200 型安德森采样器 (日本柴田科学株式会社) 采集, 采样流量  $28.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 每套样品累计采样时间为 72 ~ 90h. 安德森样品分为八级, 相应粒径为:  $>11 \mu\text{m}$ 、 $7.0 \sim 11 \mu\text{m}$ 、 $4.7 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 、 $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 、 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 、 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 、 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ . 采样器安装于船头驾驶室甲板前沿, 船行时采集, 船停时停止采样, 以避免船体自身的污染, 采样信息详见表 1.

表 1 南、黄海气溶胶样品的采样信息

Table 1 Sampling information of the aerosol over the South China Sea and Yellow Sea

项目	样品编号	采样时间	采样区域	
			纬度 (N)	经度 (E)
TSP	HHT050319-1	2005-03-19 12:45 ~ 2005-03-20 14:21	36°01' ~ 38°29' 00"	120°48' ~ 122°59' 00"
	HHT050321-2	2005-03-21 16:23 ~ 2005-03-22 06:37	38°32' ~ 38°59' 00"	122°59' 00" ~ 123°45' 00"
	HHT050322-3	2005-03-22 08:10 ~ 2005-03-23 06:58	35°03' ~ 38°32' 00"	122°59' 00" ~ 123°59' 00"
	HHT050323-4	2005-03-23 08:04 ~ 2005-03-25 15:56	32°59' 00" ~ 35°59' 00"	122°30' 00" ~ 123°02' 00"
	HHT050325-5	2005-03-25 16:52 ~ 2005-03-26 13:54	33°59' 00" ~ 35°54' 00"	121°15' 00" ~ 122°30' 00"
	NHT050428-1	2005-04-28 16:30 ~ 2005-04-30 04:44	24°24' 00" ~ 20°51' 00"	118°49' 00" ~ 115°48' 00"
	NHT050430-2	2005-04-30 07:53 ~ 2005-05-01 04:18	20°52' ~ 19°02' 00"	115°51' 00" ~ 117°59' 00"
	安德森分级样品	NHA050428	2005-04-28 ~ 2005-05-12	15°59' 00" ~ 20°44' 00"
DHA050512		2005-05-12 ~ 2005-05-15	24°16' 00" ~ 32°28' 00"	118°13' 00" ~ 123°01' 00"
HHA050515		2005-05-15 ~ 2005-05-20	35°58' 00" ~ 36°00' 00"	120°48' 00" ~ 122°31' 00"

TSP样品所用滤膜为经过预处理的石英纤维滤膜(450 灼烧 5h),分级样品被分离于聚四氟乙烯滤膜上.采样结束后取下滤膜,铝箔包好后冷冻保存.整个操作过程中应使用洁净的不锈钢镊子和一次性塑料手套以防玷污样品.

## 2.2 样品预处理及分析

样品经恒温恒湿条件下称重,计算颗粒物浓度后,任意截取一定面积的样品滤膜置于 25mL 比色管中,加入 10mL Mill-Q 水,冰水浴超声震荡萃取 30min 用 0.45 $\mu$ m 微孔滤膜过滤,用 Mill-Q 水淋洗定容.采用离子色谱分析  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  含量.同时取空白滤膜,采用上述方法同时测定滤膜空白值.离子色谱方法的线性范围、检出限、精密度如表 2 所示.

表 2 离子色谱方法的线性范围、检出限、精密度

离子	精密度	线性范围 / (mg·L <sup>-1</sup> )	相关系数	检出限 / (mg·L <sup>-1</sup> )
$\text{NO}_2^-$	2.58%	0.03 ~ 200	0.9997	0.03
$\text{NO}_3^-$	0.19%	0.01 ~ 200	0.9999	0.01
$\text{NH}_4^+$	2.61%	0.01 ~ 100	0.9969	0.02

2.2.1 萃取时间的确定及萃取率 超声萃取是目前应用较多的一种提取方法,最佳萃取时间确定如下:随机选取一张 TSP 采样膜,从中裁下面积相同的 7 小份,萃取时间分别为 5、10、15、20、25、30、35min 过滤、定容后测定  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  含量,结果表明,离子在 30min 已基本萃取完全,无机氮组分的萃取率均在 98% 以上.

2.2.2 样品滤膜的负载均匀性 对样品负载均匀性进行了测试,以便截取一定面积的滤膜进行不同成分的测定.测定方法如下:随机挑选 3 张样品滤膜,每张分别截取 6 块相同面积的滤膜,经萃取定容后进行测定.测定结果的标准偏差低于 10%,说明样品负载均匀性良好,可以分割样品滤膜.

## 3 结果 (Results)

研究区域内 TSP 浓度值见图 1, 3 个区域 TSP 浓度总的趋势是青岛地区最高,其次是黄海,南海最低;气溶胶中无机氮组分含量见图 2,  $\text{NH}_4^+$ -N 是主要的无机氮组分,其次是  $\text{NO}_3^-$ -N,  $\text{NO}_2^-$ -N 最低.图 3 给出了各种中国近海大气气溶胶中无机氮组分的粒级分布,  $\text{NO}_3^-$ -N 的粒径范围较宽,多数呈现双峰分布,峰值出现在 4.7 ~ 7.0 $\mu$ m 和 2.1 ~ 3.3 $\mu$ m 范围内;  $\text{NH}_4^+$ -N 的粒径分布范围较窄,主要集中于 1.1 $\mu$ m 以下的细粒子范围内;  $\text{NO}_2^-$ -N 分布比较复杂.

## 4 讨论 (Discussion)

### 4.1 总悬浮颗粒物

从图 1 中可以看出,青岛地区冬季 TSP 的月平均值处于 102.00 ~ 226.50  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  之间. 9 个 TSP 样品,虽然采样时间同属采暖期,但颗粒物浓度月平均是 2004 年 12 月最高,为 226.500  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,最高时高达 396.245  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 随后颗粒物浓度逐渐降低,2005 年 2 月降为 102.422  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 该采样点位于青岛市市南区,该区的工业污染排放源不多,居民燃煤取暖和自然天气条件、交通运输引起的浮尘

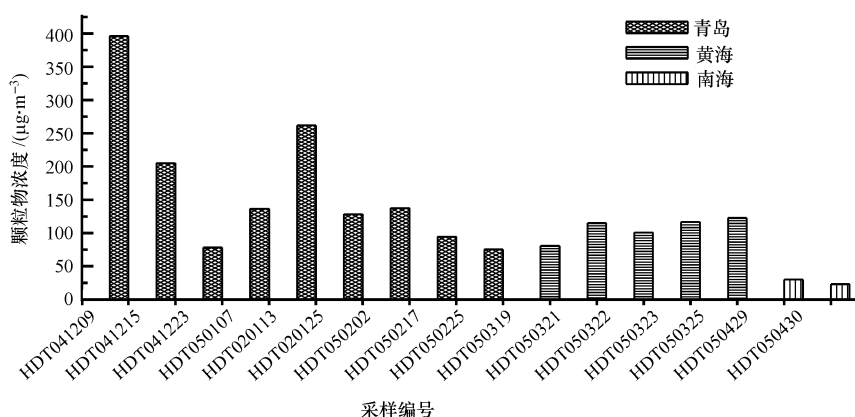


图 1 总悬浮颗粒物浓度值

Fig 1 Concentrations of the total suspended particles

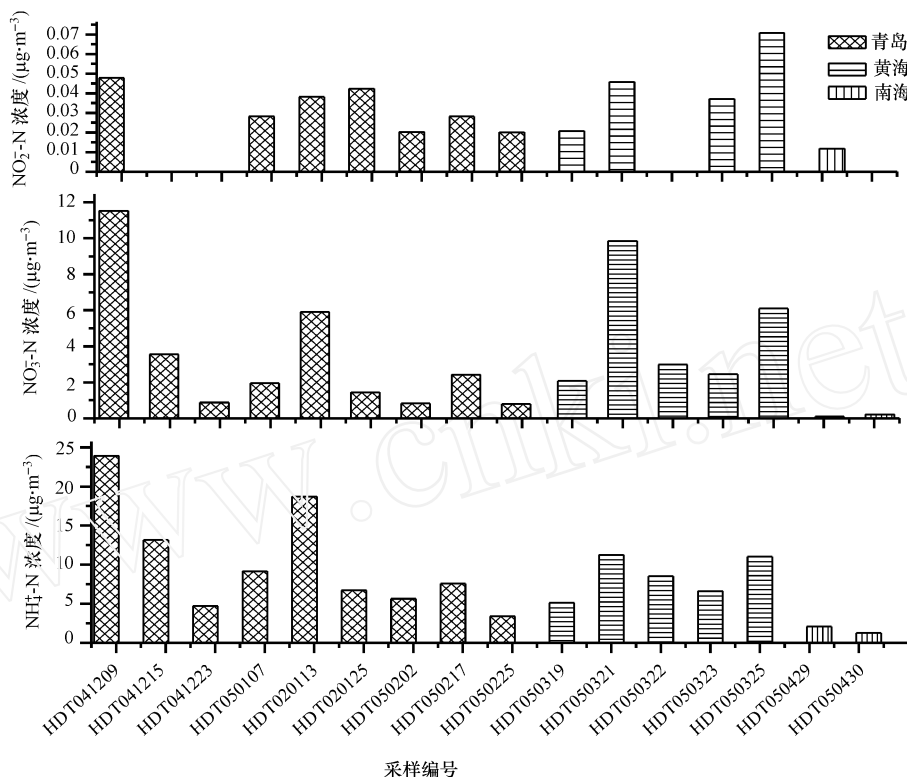


图 2 TSP中无机氮组分含量

Fig 2 Concentration of the inorganic nitrogen in TSP

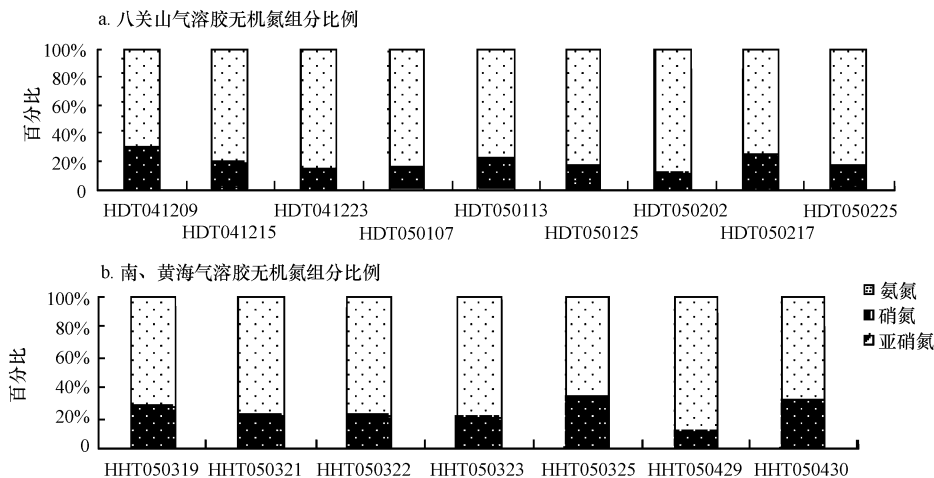


图 3 无机氮各组分比例

Fig 3 The proportion of inorganic nitrogen components

及从其它地方传输到此的颗粒物是该采样点大气中 TSP 的主要来源 (陈兴茂等, 2004). 张仁健等 (2004) 同样发现在 2001 年 12 月到 2002 年 2 月青岛地区冬季大气中 TSP 也是 12 月份最高. 可见, 冬季青岛地区的燃煤污染是造成青岛地区冬季大气污染的主要因素之一. 另外, 2 月下旬颗粒物浓度出

现了一个极小值, 这是因为采样之前有一次较大的降雪过程, 对颗粒物有较大的清除作用. 黄海采集的气溶胶中颗粒物的浓度在  $80.00 \sim 130.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  之间, 除了 HHT050319 样品的颗粒物浓度较低之外, 其余几个样品的颗粒物浓度相差不大. 南海采集的气溶胶颗粒物浓度在  $30.167 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  以

下.总体来讲,陆地总悬浮颗粒物浓度高于海上样品,黄海颗粒物浓度又明显高于南海,这说明青岛地区的大气污染陆地特征比黄海的大气明显,黄海大气污染状况兼有陆地和海洋双重特征,距离大陆较远的南海,空气基本不受人为影响,则表现出明显的海洋背景特征.

#### 4.2 无机氮组分含量与颗粒物的关系

在青岛地区采集的气溶胶中(图1~图2), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的浓度月变化与颗粒物浓度表现出很好的一致性.由于 $\text{NO}_2^-$ 性质不稳定,容易转化,与颗粒物的浓度变化并不完全一致. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $3.40 \sim 23.90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度为 $0.80 \sim 11.53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度为 $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在总无机氮中所占比例最高为 $67.37\% \sim 86.92\%$ (图3),其次是 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 占总无机氮的 $12.76\% \sim 32.50\%$ , $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 最低,占总无机氮的比例不到 $0.52\%$ .在2005年3月黄海气溶胶样品中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $5.11 \sim 11.23 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度为 $2.08 \sim 9.86 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度为 $0.07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下,与陆地样品一致. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在总无机氮中所占比例最高为 $53.14\% \sim 74.00\%$ ,其次是 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,占总无机氮的 $26.00\% \sim 46.64\%$ , $\text{NO}_2^-\text{-N}$

占总无机氮的比例不到 $0.42\%$ .与陆地样品不同的是,三者的变化比较复杂,与颗粒物没有很好的相关性,这可能是海洋飞沫和二次形成的气溶胶在海洋气溶胶所占比例较陆上样品要高所致.2005年4月南海采集的气溶胶样品中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $1.26 \sim 2.08 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度为 $0.10 \sim 0.22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度低于 $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,各种无机氮的含量均为3区域中最低.各种无机氮组分所占比例情况为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 占总无机氮的 $85.32\% \sim 94.72\%$ , $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 占总无机氮的 $4.75\% \sim 14.68\%$ , $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 不到 $0.54\%$ .动物氮源对氨氮的贡献最大(孙庆瑞等,1997),约占 $52\%$ ,氨的存在可以促进 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 氧化生成的酸性产物转化为硫酸铵、硝酸铵气溶胶.因此,人为或生物扰动越多的地区,气溶胶中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度越高,并因此导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 成为大气气溶胶中主要的无机氮组分,所以在青岛地区 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较高,而海洋 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较低.

#### 4.3 气溶胶中无机氮离子的粒径分布

从图4可以看出, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的粒径分布范围较窄,主要集中于空气动力学直径 $1.1 \mu\text{m}$ 以下的细粒子范围内.细粒子中氨氮所占总无机氮的比例很

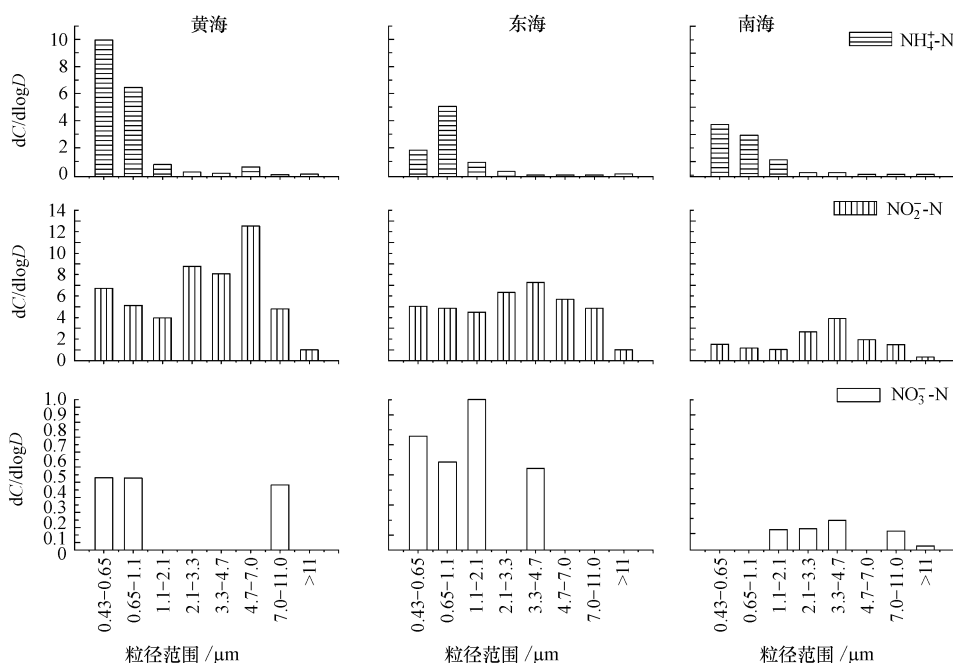
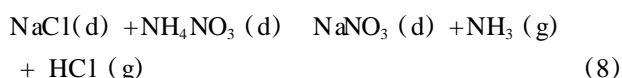
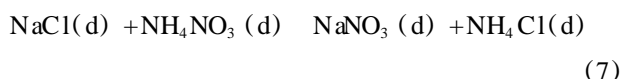
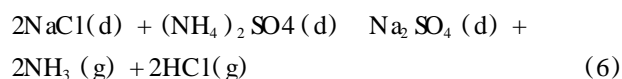
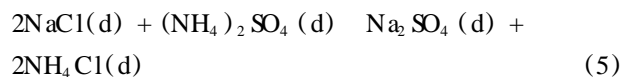


图4 海洋气溶胶无机氮浓度的粒径分布

Fig 4 Inorganic nitrogen concentration along with grain-size distribution characteristic

高,黄海、东海和南海样品的相应比例分别为 74.2%、59.2%和 73.9%。这种粒径分布特征是由于  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  主要来源于二次气溶胶。其中,东海  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  在细粒径段的分布比例低于其它 2 个海区,这主要是由于船体经过台湾海峡时,样品采集受到陆地和台湾岛的双重影响,颗粒物来源更为复杂。 $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的粒径分布范围较宽,从第 3 级到第 7 级不等,多数呈现双峰分布。在相对湿度大于 50% 时,青岛气溶胶中 50% 以上的大粒子覆盖着硝酸盐,只有不到 20% 的小粒子含有硝酸盐 (Parungo *et al.*, 1995)。王珉等 (2001) 也发现在大粒子上分布着大量的硝酸盐,估计产生这种情况的原因除了  $\text{NO}_x$  或  $\text{HNO}_3$  直接在粗粒子上发生反应之外,主要是细粒子中的硝酸铵易于分解,在粗粒子上被碱性物质中和或与  $\text{NaCl}$  发生替除动物氮源影响外,可能会有沿岸工业来源代反应,形成非挥发性硝酸盐。由气溶胶氯亏损现象引发的气粒转化关系如下 (王珉等, 2000a):



式中, d 表示液滴; g 表示气体; p 表示颗粒物。

生成产物中,  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  大部分以非挥发性硝酸盐的形式存在,在适宜的温度湿度条件下,可以与其它离子碰撞结合,形成粒径稍大的硝酸盐颗粒物;而  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  大部分为挥发性氨盐,极易挥发成气态,所以更多以细粒子存在。

$\text{NO}_2^- \text{-N}$  性质不稳定,其分布比较复杂。这主要是由于亚硝酸盐是氮循环的中间产物,在氧和微生物作用下,会氧化成硝酸盐;在缺氧条件下也可被还原为氨。其化学性质不稳定,受到温度、采样环境、 $\text{NO}_3^-$  浓度、有机质和  $\text{NH}_4^+$  的浓度等多种因素影响,所以变化较复杂。

#### 4.4 气溶胶中 $\text{NO}_3^-$ 的来源解析

气溶胶中  $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$  的比值常用于确定离子来源于固定污染源还是移动污染源。若比值较高,说明移动污染源 (如机动车尾气) 占主要贡献;若比值较低,说明固定污染源 (含硫煤燃烧) 占主要贡献。青岛地处沿海,气溶胶中有相当一部分来源于海洋气溶胶,为了讨论沿海地区气溶胶中人为污染源的贡献,我们在计算时扣除了海洋源的贡献。方法如下:

用 Na 作为海盐源的参考元素,则来自非海盐源 (non sea-salt source, nss) 的离子 E 的浓度  $C_{E, nss}$  为:

$$C_{E, nss} = C_{E, atm} - [C_{E, sea} / C_{Na, sea} \times C_{Na, atm}] \quad (a)$$

式中,  $C_{E, atm}$  和  $C_{Na, atm}$  表示该离子和  $\text{Na}^+$  在气溶胶中的浓度,  $C_{E, sea}$ 、 $C_{Na, sea}$  表示海水中该离子与  $\text{Na}^+$  的浓度。其中,天然海水中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  的浓度分别为  $467826 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $28229.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $4.47 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。按照上述关系计算  $C_{\text{SO}_4^{2-}, nss}$  和  $C_{\text{NO}_3^-, nss}$ , 进而计算出  $C_{\text{NO}_3^-, nss} / C_{\text{SO}_4^{2-}, nss}$  比值 (以下用  $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$  代替)。

图 5 给出了青岛地区、八关山及黄海海域 TSP 中的  $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$  值,青岛大气气溶胶中  $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$  值明显高于重庆地区,青岛地区为 0.73,黄海为 0.96,重庆为 0.28 (陶俊, 2003)。由此可以看出,青岛含硫燃料的使用要明显低于重庆,同时也说明青岛地区的移动污染源对大气颗粒物污染的贡献度要大于重庆。近年来,青岛市的汽车保有量在不断攀升,从 2000 年的  $14 \times 10^4$  辆上升至 2004 年底的  $30.8 \times 10^4$  辆,汽车尾气排放出大量的  $\text{NO}_x$  气体。在紫外线的照射下,  $\text{NO}_x$  直接在粗粒子上发生反应最终生成硝酸盐颗粒物。这也体现了沿海城市气溶胶的特点。通过对比还发现,黄海 TSP 中的  $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$  值高于青岛地区,可能是移动污染源产生的  $\text{NO}_x$  气体及其生成的颗粒态硝酸盐等产物在从陆地向海洋输送的过程中对海域污染的贡献度要大于固定污染源。

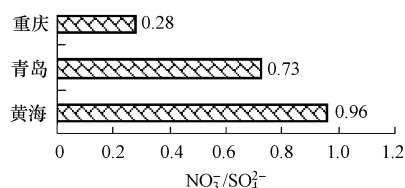


图 5 TSP 中  $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$  值

Fig 5 The value of  $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$  in TSP samples

## 5 结论 (Conclusions)

1) 由于冬季燃煤的影响, 青岛地区冬季的总悬浮颗粒物为 12 月份最高, 最高时高达  $396.245 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 黄海采集的气溶胶中颗粒物低于青岛地区, 浓度在  $80.00 \sim 130.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  之间, 南海采集的气溶胶颗粒物浓度为三者中最低, 在  $30.167 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  以下。

2) 研究区域  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  是气溶胶中最主要的无机氮组分, 其次是  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  占总无机氮比例最低。陆地样品 3 种无机氮浓度的月变化与颗粒物浓度变化一致, 海洋气溶胶中, 无机氮与颗粒物浓度没有明显的相关性, 这可能是海洋飞沫和二次形成的气溶胶在海洋气溶胶中所占比例较陆上样品要高所致。

3)  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  随粒径呈现双峰分布, 峰值出现在  $4.7 \sim 7.0 \mu\text{m}$  和  $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$  范围内;  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  随粒径呈现单峰分布, 主要集中于  $1.1 \mu\text{m}$  以下的细粒子范围内;  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  性质不稳定, 其分布比较复杂。

4) 气溶胶中  $\text{NO}_3^-$  的来源解析表明, 由于青岛地区近年汽车尾气排放量的急剧增加, 造成了青岛地区大气硝酸盐含量增加。

责任作者简介: 祁建华, 女, 博士, 讲师, 主要从事环境化学和气溶胶科学方面的研究工作。

### References:

- Castro M S, Driscoll C T. 2002. Atmospheric nitrogen deposition to estuaries in the Mid - Atlantic and Northeastern United States [J]. *Environ Sci Technol*, 36: 3242—3249
- Chen X M, Feng L J, Zhang A H, *et al* 2003. Deposition fluxes of several metals in TSP in Qingdao region [J]. *Marine Environmental Science*, 22(4): 18—20 (in Chinese)
- Chen X M, Feng L J, Li X G, *et al* 2004. Spatiotemporal distributions of trace metals of atmospheric aerosols in Qingdao area, China [J]. *Environmental Chemistry*, 23(3): 334—330 (in Chinese)
- Duce R A, Liss P S, Merrill J T, *et al* 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean [J]. *Global Biogeochem Cycles*, 5: 193—259
- Jennifer L, Bowen, Ivan Valiela. 2001. Historical changes in atmospheric nitrogen deposition to Cape Cod, Massachusetts, USA [J]. *Atmospheric Environment* 35: 1039—1051
- Li L K, Li J, Fan G Q, *et al* 1997. Sources Analysis of Marine Aerosol in the Atmosphere at Dalian Sea Area [J]. *Chongqing Environmental Science*, 19(5): 18—23 (in Chinese)
- Parungo F, *et al* 1995. Asian dust storms and their effects on radiation and climate [J]. *STC Rep 2906*, Silver Spring, Md: Natl Oceanic and Atmos Adm in Air Resour Lab
- Prospero J M, Savoie D L. 1989. Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean [J]. *Nature*, 339(29): 687—689
- Sun Q R, Wang M R. 1997. Ammonia emission and concentration in the atmosphere over China [J]. *Scientia Atmospherica Sinica* 21(5): 590—598 (in Chinese)
- Tao J. 2003. Source Apportionment and pollution characteristics of total suspended particulate aerosols in chongqing [D]. Chongqing: Chongqing University, 1—102 (in Chinese)
- Wang M, Hu M. 2000a. Chloride depletion in Qingdao coastal aerosol [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 20(9): 40—43 (in Chinese)
- Wang M, Hu M. 2000b. Mutual transport between marine and continental aerosols and their impact on each other's environmental system [J]. *Marine Environmental Science*, 19(2): 69—73 (in Chinese)
- Wang M, Hu M. 2000c. Sea Salt Source Contribution to the Aerosol in Qingdao Sea shore Area [J]. *Environmental Science*, 21(9): 83—85 (in Chinese)
- Wang M, Hu M. 2001. Major Inorganic Compositions in Fine and Coarse Particles of Ambient Aerosol at Qingdao [J]. *Environmental Science*, 22(5): 35—37 (in Chinese)
- Wu D. 1995. The distribution characteristics of water - soluble composition of atmospheric aerosol over north of the South China sea [J]. *Atmospheric Science*, 19(5): 615—622
- Xu X H, Yao R K, Li J L. 1996. The Characteristics of Atmospheric Aerosol in Qingdao Area [J]. *Shanghai Environmental Science*, 15(7): 17—19 (in Chinese)
- Zhang J, Chen S Z, Yu Z G. 1999. Factors influencing changes in rain water composition from urban versus remote regions of the Yellow Sea [J]. *Geophys Res*, 104: 1631—1644
- Zhang R J, Pu Y F, Xu Y F, *et al* 2004. Observation on mass concentration and dry deposition of atmospheric aerosols in Qingdao [J]. *Climatic and Environmental Research*, 9(2): 391—395 (in Chinese)

### 中文参考文献:

- 陈兴茂, 冯丽娟, 张安惠, 等. 2003. 青岛地区总悬浮颗粒物中金属元素沉降通量 [J]. *海洋环境科学*, 22(4): 18—20
- 陈兴茂, 冯丽娟, 李先国, 等. 2004. 青岛地区大气气溶胶中微量金属的时空分布 [J]. *环境化学*, 23(3): 334—340
- 李连科, 栗俊, 范国全, 等. 1997. 大连海域大气气溶胶物质来源分析. [J]. *重庆环境科学* 19(5): 18—23
- 孙庆瑞, 王美蓉. 1997. 我国氨的排放量和时空分布 [J]. *大气科学*, 21(5): 590—598
- 陶俊. 2003. 重庆市大气总悬浮颗粒物污染特征及来源解析 [D]. 重庆: 重庆大学, 1—102
- 王琨, 胡敏. 2000a. 青岛沿海大气气溶胶中氯亏损的研究 [J]. *环境科学学报*, 20(9): 40—43
- 王琨, 胡敏. 2000b. 陆地与海洋气溶胶的相互输送及其对彼此环境的影响 [J]. *海洋环境科学*, 19(2): 69—73
- 王琨, 胡敏. 2000c. 青岛沿海地区大气气溶胶海盐源的贡献 [J]. *环境科学*, 21(9): 83—85
- 王琨, 胡敏. 2001. 青岛沿海地区大气气溶胶中无机组分在粗、细粒子上的分布 [J]. *环境科学*, 22(5): 35—37
- 吴兑. 1995. 南海北部大气气溶胶水溶性成分谱分布特征. [J]. *大气科学*, 19(5): 615—622
- 徐新华, 姚荣奎, 李金龙. 1996. 青岛市大气气溶胶的特征研究 [J]. *上海环境科学*, 15(7): 17—19
- 张仁健, 浦一芬, 徐永福, 等. 2004. 青岛大气气溶胶的浓度分布和干沉降的观测研究 [J]. *气候与环境研究*, 9(2): 391—395