

临安本底站大气气溶胶水溶性离子浓度变化特征^{*}

徐宏辉^{1, 2 **} 刘 洁³ 王跃思² 毛敏娟¹ 蒲静姣¹

(1. 浙江省气象科学研究所, 杭州, 310017;

2. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京, 100029;

3. 浙江省气象局, 杭州, 310002)

摘 要 为研究我国长江三角洲地区气溶胶污染的区域特征, 2008年4月、7月、10月和2009年1月, 在临安区域本底站利用安德森(Andersen)分级采样器进行了大气气溶胶采样, 样品用离子色谱(IC)进行了分析. 结果表明, 临安区域本底站 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 的浓度在粒径 0.43—1.1 μm 出现峰值; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度在粒径 3.3—5.8 μm 出现峰值; NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 的浓度在粒径 0.43—1.1 μm 和 3.3—5.8 μm 出现峰值. 气溶胶各个粒径段上的阳、阴离子电荷比均小于2. 在降水过程个例分析中, 降水之后临安区域本底站的总离子浓度增加了 $10.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 粒径分布除 SO_4^{2-} 和 K^+ 有明显变化以外, 其它离子没有明显变化. 通过霾日和非霾日的浓度变化分析发现, 细粒子中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的浓度的增加是造成霾天气的主要原因.

关键词 气溶胶, 水溶性离子, 粒径分布, 临安区域本底站.

随着长江三角洲地区经济的高速发展和城市化进程的逐步加快, 大气环境污染已成为突出的环境问题^[1-2]. 目前该地区城市大气污染已由原来的煤烟型向复合型污染转变, 这一转变最显著的特征就是霾天气逐年增多, 而且表现为已经形成连片的霾区, 超越了城乡界线, 成为我国霾严重区之一^[3]. 霾天气主要是由气溶胶浓度增加引起的. 水溶性离子是气溶胶的重要组成部分^[4-5]. 气溶胶中水溶性离子, 特别是硫酸盐、硝酸盐等, 是大气中主要的致酸离子, 在酸雨形成中具有重要作用^[6]. 此外, 因其吸湿性而影响云凝结核的浓度, 从而引起间接的辐射强迫作用^[7]. 代表长江三角洲区域大气成分特征的临安区域本底站的相关研究逐渐被关注. 杨东贞等^[8]研究了夏季临安大气气溶胶质量浓度、无机离子成分的粒径分布特点. 颜鹏等^[9]研究了一次北方沙尘暴影响前后的气溶胶质量、化学成分尺度分布的演变特点. 张养梅等^[10]研究了临安大气气溶胶理化特性季节变化. 这些研究对了解该地区气溶胶理化和辐射特性有很大的帮助.

本文通过分析不同季节、降水过程前后、霾日和非霾日等气象条件下, 临安区域本底地区的气溶胶中水溶性离子浓度及其粒径分布特征, 进一步探讨了长江三角洲本底大气气溶胶的来源、增长机制和输送规律.

1 实验部分

采样点设在临安区域大气本底站, 坐落在浙江省临安市横畈镇大罗村, 东经 $119^\circ 44'$, 北纬 $30^\circ 18'$, 海拔 138.6 m. 利用气溶胶撞击式分级采样器(Andersen, Series 20-800)采集大气气溶胶粒子, 采样流速为 $28.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 粒子的 50% 切割等效空气学粒径(EAD)为 9.0、5.8、4.7、3.3、2.1、1.1、0.65 和 0.43 μm . 采样使用混合纤维素酯膜, 采样时间为 2008年4月11日—26日、6月30日—7月14日、10月8日—26日和2009年1月7日—19日, 采样时段为 18:00—次日 17:30, 每次更换采样膜的时间约为 30 min. 共获得 63 组, 567 个样品. 采样后, 膜样品置于冰箱中避光保存至分析. 使用 ICS-90 离子色谱(美国戴安公司)分析样品中阳离子 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 的含量. 阴离

2011年08月24日收稿.

^{*} 国家自然科学基金项目(40805054); 浙江省自然科学基金(Y5100107); 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室共同资助.

^{**} 通讯联系人, Tel: 0571-86041951-3204; E-mail: forsnow@126.com

子检测用 Dionex AS14A 分离柱,AMMSⅢ抑制器,淋洗液为 $3.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{CO}_3, 1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaHCO}_3$, 流速 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 阳离子检测用 CS12A 色谱柱,CSRSⅡ抑制器,淋洗液为 $22\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MSA,流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 自动气象站距采样点约 20 m ,相对湿度、风速等气象数据由自动气象站获得. 能见度数据由 FD-12 能见度仪(Vaisala)获得.

2 结果与讨论

2.1 水溶性离子浓度的季节变化

如图 1 所示,临安区域大气本底站的观测结果按照各种离子粒径分布的相似性可以分为 3 类:①在 $0.43\text{--}1.1\text{ }\mu\text{m}$ 出现峰值的细模态离子(SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+),②在 $3.3\text{--}5.8\text{ }\mu\text{m}$ 出现峰值的粗模态离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+}),③在 $0.43\text{--}1.1\text{ }\mu\text{m}$ 和 $3.3\text{--}5.8\text{ }\mu\text{m}$ 均出现峰值的双模态离子(Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^-).

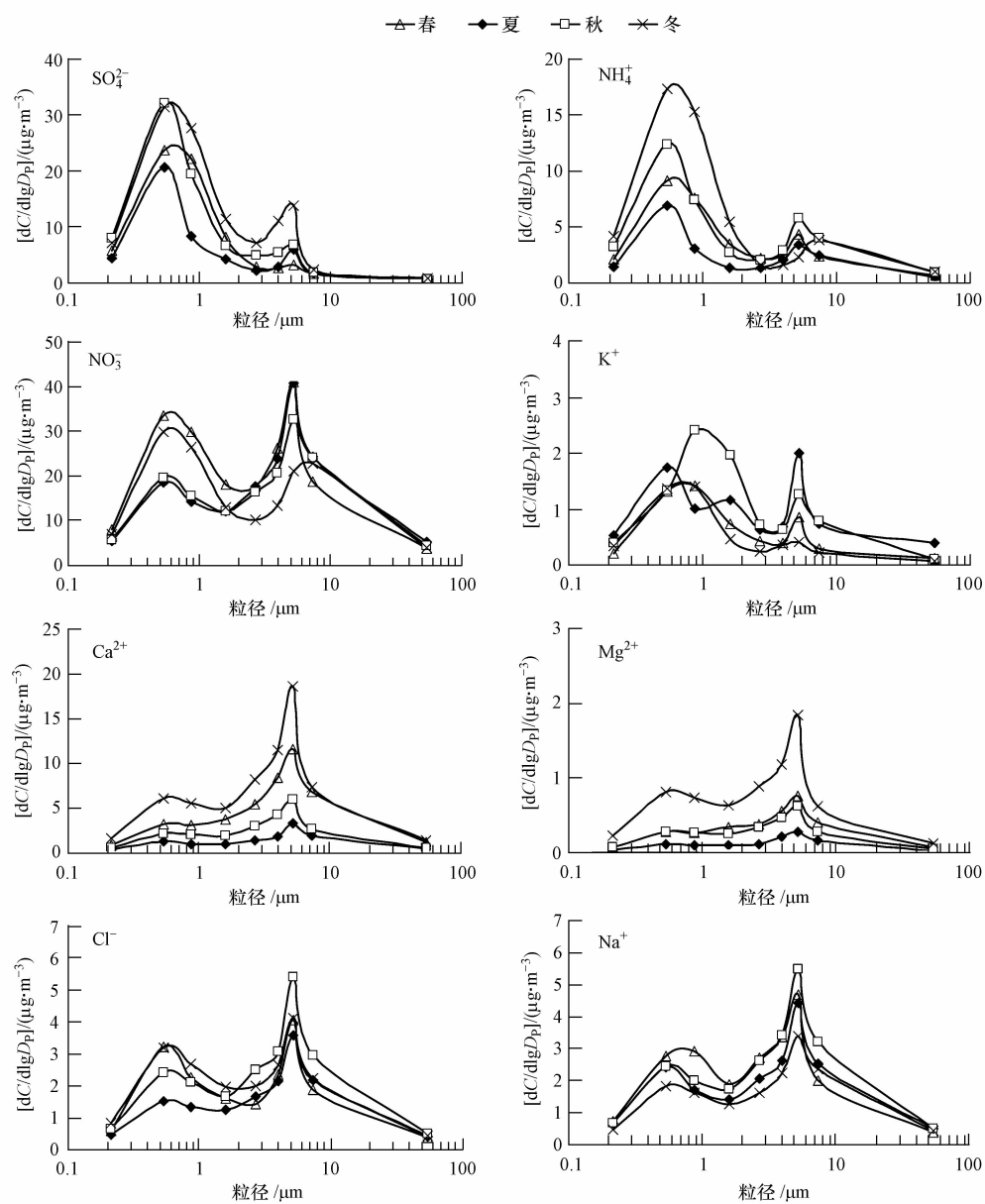


图 1 不同季节临安区域本底站大气气溶胶中水溶性离子粒径分布
Fig.1 Particle distributions of water-soluble ions in atmospheric aerosol in different seasons at Lin'an regional background station

78%—88% 的硫酸盐分布在细粒子 ($< 2.1 \mu\text{m}$) 中. 硫酸盐、铵盐的峰值, 夏、秋季出现在 $0.43\text{—}0.65 \mu\text{m}$ 粒径段, 春、冬季出现在 $0.43\text{—}1.1 \mu\text{m}$ 粒径段. 用 $0.43\text{—}1.1 \mu\text{m}$ 粒径段和 $< 0.43 \mu\text{m}$ 的硫酸盐分别代表液滴模态硫酸盐和凝结模态硫酸盐, 春、夏、秋、冬季的比值依次为 2.6、2.1、2.0、2.7. 春、冬季液滴模态的比重较高, 这可能是春、冬季硫酸盐主要是北方输送过来的, 远距离输送过程中硫酸盐吸湿增长, 而夏、秋季局地生成的硫酸盐更多. 64%—82% 的铵盐分布在细粒子中. 不同季节细粒子中铵盐和硝酸盐的峰值变化和硫酸盐相一致. 说明这 2 种离子在细粒子的累积过程中起相同的作用.

相关研究表明, 钾元素的浓度在秋季普遍较高, 主要来自于生物质(麦秸、树叶等)的燃烧^[11-12]. 燃烧产生的钾元素主要分布在 $1 \mu\text{m}$ 以下的细粒子中. 本研究中, 55%—78% 的钾离子分布在细粒子中, 钾离子在秋季浓度最高, 在细粒子中的浓度为 $1.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 是年平均的 1.4 倍, 峰值出现在 $0.65\text{—}1.1 \mu\text{m}$ 的粒径段, 可以看出秋季生物质燃烧对临安站钾离子的分布的影响比较大.

春、冬季硝酸盐在细粒子的比值相对较高, 分别为 55%、57%, 细粒子容易远距离输送, 可能是从北方输送过来的硝酸盐造成的. 夏、秋季硝酸盐在粗粒子的比值相对较高, 分别为 61%、57%; 粗粒子中, 硝酸盐的峰值出现在 $3.3\text{—}5.8 \mu\text{m}$ 的粒径段, 而钙离子、镁离子的峰值也是出现在 $3.3\text{—}5.8 \mu\text{m}$ 的粒径范围. 夏、秋季温度较高, 硝酸铵容易分解, 而且氮氧化物和气态的硝酸与粗粒子的表面容易发生反应, 形成硝酸钙、硝酸镁.

40%—49% 的钠离子和 40%—52% 的氯离子分布在细粒子中. 细粒子中的氯离子和钠离子主要来自燃煤源^[13], 粗粒子中的钠离子主要来自土壤风沙尘^[10]. 氯离子和钠离子有很相似的粒径分布, 可以看出钠离子和氯离子有相同的来源.

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来自于土壤风沙尘^[9], Ca^{2+} 的另一个重要来源是建筑尘^[14]. 土壤风沙尘和建筑扬尘主要是粗粒子. 本研究中, 62%—68% 钙离子、55%—61% 镁离子分布在粗粒子中. 可以看出钙离子、镁离子主要来自土壤风沙尘和建筑尘. 冬春季这 2 种离子浓度高于夏秋季, 反映了北方沙尘天气对临安站 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的分布有一定的影响.

气溶胶中阳、阴离子电荷比能够反映气溶胶的酸碱度, 电荷比的计算公式如下:

$$[n(\text{NH}_4^+) + 2n(\text{Ca}^{2+}) + n(\text{Na}^+) + 2n(\text{Mg}^{2+}) + n(\text{K}^+)] / [2n(\text{SO}_4^{2-}) + n(\text{NO}_3^-) + n(\text{Cl}^-)]$$

本文计算了不同季节气溶胶不同粒径中阳、阴离子电荷比, 如图 2. 本研究中碳酸和有机酸没有测量, 是酸碱不平衡的原因之一, 但阳、阴离子的电荷比在一定程度上也反映了气溶胶粒子的酸碱性. 与北京 2001 年春、夏观测的^[15] 比较, 北京粗粒子电荷比在 3—6, 而临安站在 2 以下, 可见临安站的粗粒子碱性远没有北京的强. 从图 2 可以看出, 夏季各个粒径段的电荷比均 < 1 , 均为酸性气溶胶. 临安站夏季雨水多, 而且都是酸雨^[16], 可以推断出气溶胶对降水酸性有一定的促进作用. 春季粗粒子为碱性, 细粒子为酸性, 与北方的观测结果相似, 可见春季临安站受北方气团的影响比较大.

2.2 降水前后水溶性离子的浓度变化

为了研究气溶胶中水溶性离子与降水的关系, 选取 7 月 1—4 日降水前后的样品做了分析. 降雨主要在 7 月 2 日 16:00—18:00, 降雨量为 7.9 mm. 17:30—18:00 为换膜时间, 07-02 和 07-03 分别代表了降水过程前后的样品.

图 3 为临安观测点水溶性离子浓度的分布图. 可以看出, 临安 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 是最主要的水溶性离子, 这 4 种离子占总离子浓度的比重依次为: 48.7%、26.6%、7.9%、5.3%, 共计 88.5%. 临安在降水之后, 总离子浓度反而增加了. 07-03 与 07-02 相比, 总离子浓度增加了 $10.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 主要是由于 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 K^+ 浓度增加引起的. 临安区域本底站附近这 3 类离子的排放源类很少, 主要是远距离输送过来的. 使用 HYSPLIT 模型得到 7 月 1 日—4 日的 24 h 后向轨迹^[17], 气象数据选用 NCEP 再分析资料, 降水过程前后, 采样点均是受来自西南气团的影响. 杭州地区夏季盛行西南风, 市区处于背风坡, 类似盆地, 不利于大气污染物向外扩散^[1]. 降水之后平均湿度从 66.2% 增加到 74.7%, 平均风速从 $4.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 减少到 $4.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 细粒子中的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 K^+ 浓度容易累积, 这可能是这 3 种离子浓度增加的原因. 此外, 07-02 采样过程中, 部分时段的气溶胶受到降水的冲刷作用, 这是 07-02 离子浓度较低的原因之一.

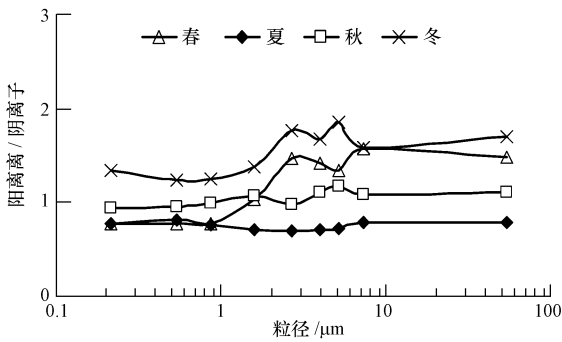


图2 气溶胶中阳离子与阴离子的比值随粒径的变化
Fig.2 Variation of cation to anion ratio with aerosol size

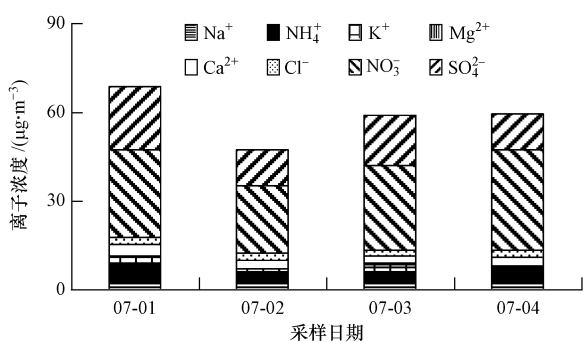


图3 降水前后大气气溶胶中水溶性离子浓度
Fig.3 Concentrations of water-soluble ions in atmospheric aerosol before and after precipitation

由于本研究的样品为持续 23.5 h 采样,时间分辨率较低,但还是可以发现,降水前后,临安区域本底站的粒径分布特征变化较少,只有 SO_4^{2-} 和 K^+ 有明显的变化,如图 4 所示。

降水前后 SO_4^{2-} 粒径分布有明显的变化.07-02 观测的峰值出现在 $0.43\text{--}0.65\text{ }\mu\text{m}$ 粒径段,07-03 的峰值向 $0.65\text{--}1.1\text{ }\mu\text{m}$ 粒径段靠近,可见降水过后,湿度增大,硫酸盐的峰值从“凝结模态”向“液滴模态”移动,是硫酸盐气溶胶粒径增长的过程.临安 K^+ 降水前后粒径分布差异很大,降水之后在 $>1\text{ }\mu\text{m}$ 的粒径段上出现 2 个峰值,这可能是降水中的凝结核携带的 K^+ ,降水之后含有 K^+ 的粒子再悬浮引起的. NO_3^- 和 Ca^{2+} 在降水前后粒径分布变化不大,降水之后 NO_3^- 在粗、细粒子中的浓度均有增加, Ca^{2+} 的浓度出现下降。

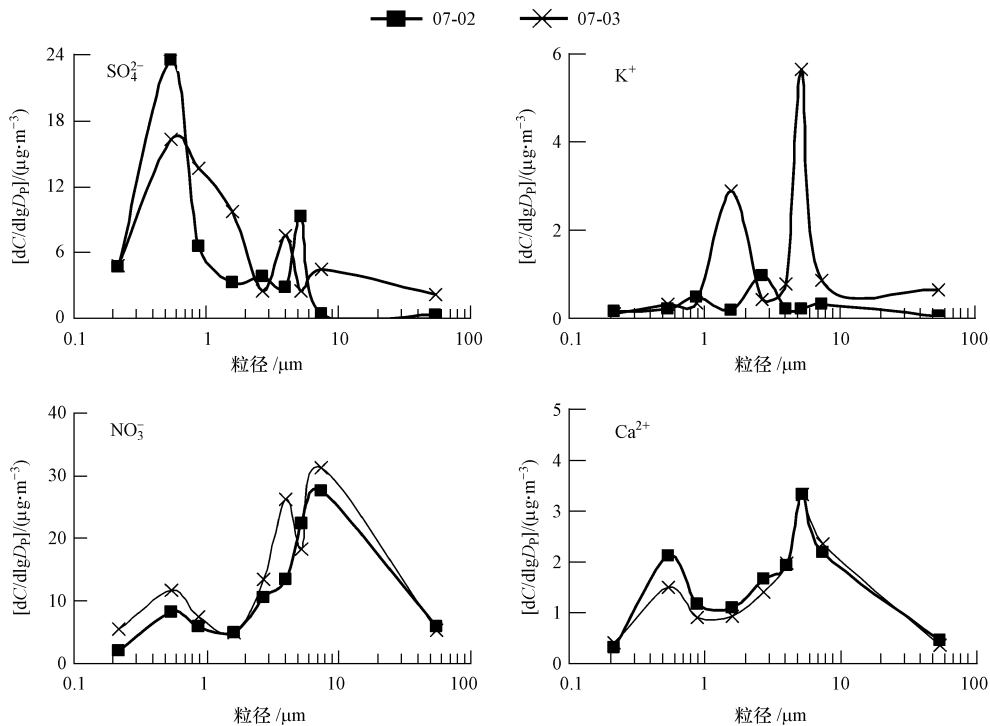


图4 降水前后临安站水溶性离子浓度的粒径分布
Fig.4 Particle distributions of water-soluble ions at Lin'an regional background station before and after precipitation

2.3 霾日和非霾日水溶性离子的浓度变化

为了研究不同天气条件下水溶性离子浓度特征,参考气象行业标准《霾的观测和预报等级》,在排除降水、沙尘暴、扬沙、浮尘、烟幕、吹雪、雪暴等视程障碍后,把采样时段平均能见度 $<10\text{ km}$,平均相对

湿度 <80% ,记为 1 个霾日. 4 个季节中,冬季的观测,霾日占的比例最高,为 62%. 本文选取了 1 月份 1 个非霾日,2 个霾日进行分析,如表 1. 其中 1 月 9 日能见度 <5 km,为轻度霾,1 月 12 日为轻微霾.

表 1 霾日和非霾日气象条件和 TSP 中水溶性离子浓度(μg·m⁻³)

Table 1 Meteorological information and concentrations of water-soluble ions of TSP on hazy and clear days							
	01-09	01-12	01-13		01-09	01-12	01-13
天气条件	轻度霾	轻微霾	晴	Mg ²⁺	1.6	1.2	1.3
能见度/km	3.7	6.7	11.2	Ca ²⁺	12.6	10.8	11.2
相对湿度/%	70	67	62	Cl ⁻	2.7	3.6	3.7
Na ⁺	3.3	3.0	2.8	NO ₃ ⁻	25.3	31.4	32.8
NH ₄ ⁺	15.0	9.5	8.1	SO ₄ ²⁻	21.6	20.7	16.6
K ⁺	1.0	0.8	1.0				

由表 1 可以看出,SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 的浓度非霾日比霾日有明显的下降. 其中 SO₄²⁻ 在轻度霾和轻微霾天气下,浓度变化不大,非霾日浓度下降了约 23%;NH₄⁺ 在轻微霾和非霾日的浓度比轻度霾天气下,下降了约 40%. 而 NO₃⁻ 的浓度在非霾日最高,轻度霾天气下最低. Ca²⁺ 的浓度变化不大.

由图 5 可以看出,非霾日 SO₄²⁻、NH₄⁺ 的浓度的降低主要是由于细粒子中的浓度降低造成的. 分析细粒子中 SO₄²⁻、NH₄⁺ 的浓度和能见度的关系,如图 6 所示,两者有明显的相关性(R² 分别为 0.33 和 0.27). 可见细粒子中 SO₄²⁻、NH₄⁺ 浓度的增加可能是造成霾天气的原因之一.

非霾日 NO₃⁻ 在粗、细粒子中浓度均有增加,特别是粗粒子中,非霾日比轻度霾日增加了 67%. Ca²⁺ 的粒径分布在霾日和非霾日变化不大. 可见 NO₃⁻、Ca²⁺ 的浓度变化可能不是造成霾天气的主要因素.

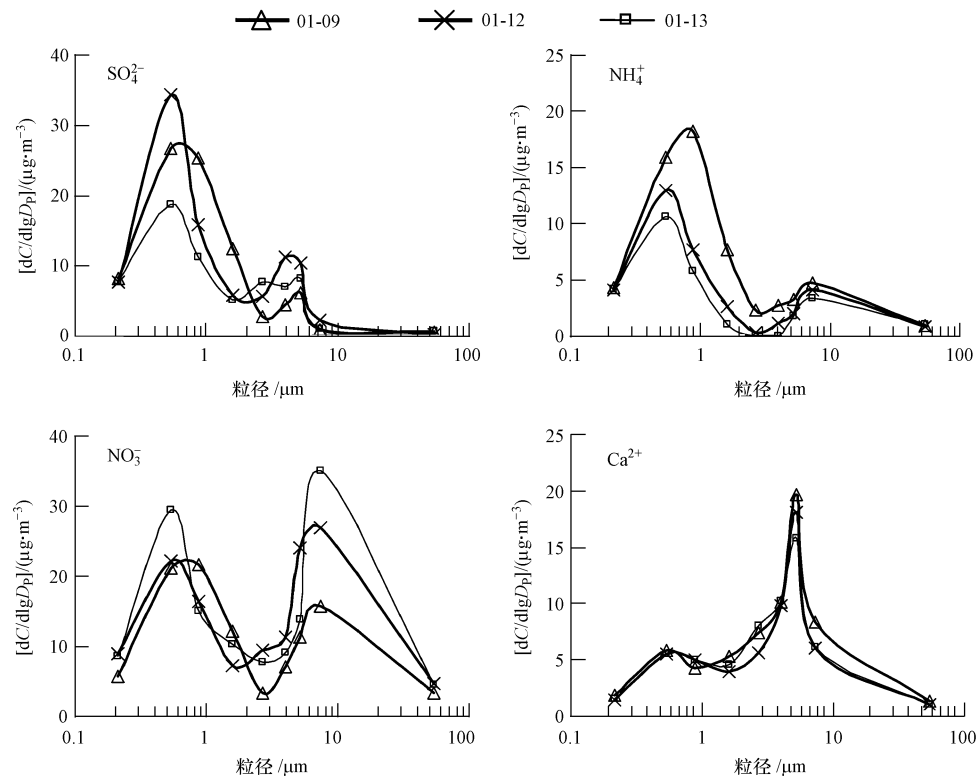


图 5 霾日和非霾日水溶性离子的粒径分布
Fig.5 Particle distributions of water-soluble ions on clear and hazy days

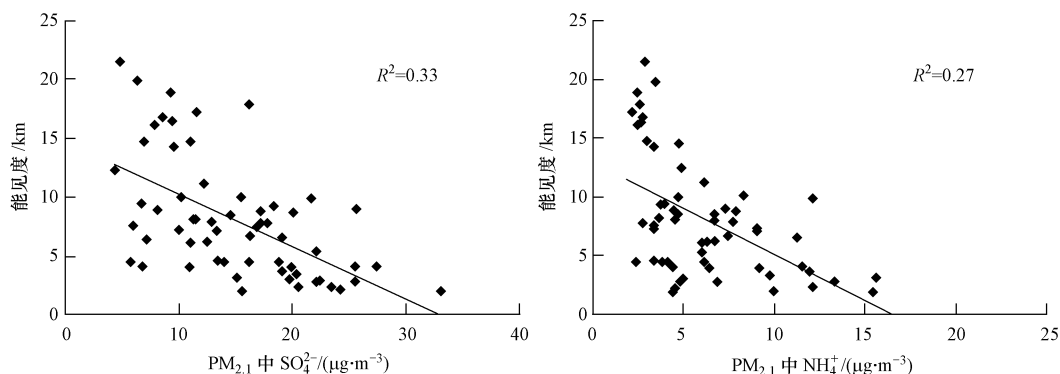


图6 细粒子中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的浓度和能见度的相关性

Fig. 6 Correlation of SO_4^{2-} , NH_4^+ in $\text{PM}_{2.5}$ to visibility

3 结论

(1) 长江三角洲区域本底地区的气溶胶浓度,春、冬季受北方来的气团影响比较大,夏、秋季受局地的污染源和化学生成的影响比较大.此外,秋季生物质燃烧对临安本底站的影响比较大.

(2) 长江三角洲区域本底地区酸雨与气溶胶有明显的相互影响.降水之后,通过远距离输送、粒子再悬浮等过程, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 K^+ 等水溶性离子会迅速累积.

(3) 长江三角洲区域本底地区细粒子中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的浓度的增加可能是造成霾天气的原因之一.

参 考 文 献

- [1] 金均,吴建,蔡菊珍,等.杭州市灰霾天气基本特征及成因分析[J]. 环境污染与防治,2010,32(5):61-67
- [2] 杨卫芬,银燕,魏玉香,等.霾天气下南京 $\text{PM}_{2.5}$ 中金属元素污染特征及来源分析[J]. 中国环境科学,2010,30(1):12-17
- [3] 牛彧文,顾骏强,浦静姣,等.浙江城市区域灰霾天气的长期变化[J]. 热带气象学报,2010,26(6):807-812
- [4] Yao X H, Chan C K, Fang M, et al. The water-soluble ionic composition of $\text{PM}_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(26): 4223-4234
- [5] 赵亚南,王跃思,温天雪,等.长白山 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子观测研究[J]. 环境化学,2011,30(4):812-815
- [6] 谢鹏,霍铭群,孙倩,等.大气颗粒物酸性研究[J]. 环境化学,2009,28(5):626-629
- [7] Acker K, Mertes S, Möller D, et al. Case study of cloud physical and chemical processes in low clouds at Mt. Brocken [J]. Atmospheric Research, 2002, 64: 41-51
- [8] 杨东贞,颜鹏,张养梅,等.WMO 区域本底站气溶胶特征分析[J]. 第四纪研究,2006,26(5):733-741
- [9] 颜鹏,毛节泰,杨东贞,等.临安一次沙尘暴过程影响气溶胶物理化学特性演变的初步分析[J]. 第四纪研究,2004,24(7):437-446
- [10] 张养梅,颜鹏,杨东贞,等.临安大气气溶胶理化特性季节变化[J]. 应用气象学报,2007,18(5):635-644
- [11] 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
- [12] 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
- [13] Wang Ying, Zhuang Guoshun, Tang Aohan, et al. The ion chemistry and the source of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 3771-3784
- [14] Zhang D, Iwasaka Y. Nitrate and sulphate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996 [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 3213-3223
- [15] Yao X H, Lau A P S, Fang M, et al. Size distribution and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: I-inorganic ions [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 2991-3000
- [16] 2008 年浙江省酸雨监测公报[R]. 杭州:浙江省气象局,2009: 1-8
- [17] ARL/NOAA. HYSPLIT model results[EB/OL]. [2011-2-21]. <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>

Variation pattern of water-soluble ions in atmospheric aerosol at Lin'an regional background station

XU Honghui^{1,2*} *LIU Jie*³ *WANG Yuesi*² *MAO Minjuan*¹ *PU Jingjiao*¹

(1. Zhejiang Institute of Meteorological Sciences, Hangzhou, 310017, China;

2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, China; 3. Zhejiang Meteorology Bureau, Hangzhou, 310002, China)

ABSTRACT

To investigate the regional characteristics of aerosol pollution in the Changjiang River Delta area in China, atmospheric aerosol samples were collected with Andersen cascade sampler at Lin'an regional background station during April, July, October in 2008 and January in 2009. The water-soluble ion concentrations were analyzed by IC. The results showed three different size distributions for the ions characterized, including masses in: (i) the accumulation mode, with a peak at 0.43 to 1.1 μm (SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+); (ii) the coarse particle mode, with a peak at 3.3 to 5.8 μm (Ca^{2+} , Mg^{2+}); and (iii) a bimodal distribution, with peaks at 0.43 to 1.1 μm and 3.3 to 5.8 μm (NO_3^- , Na^+ , Cl^-). The ratios of cations to anions in each size of aerosol were less than 2. The mass concentration of total water soluble ions increased by $10.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ after precipitation. And the size distributions of the water soluble ions except SO_4^{2-} and K^+ had little difference before and after precipitation. By comparison of the characteristics of water-soluble ions on typical clear and hazy days, the increase of SO_4^{2-} and NH_4^+ concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ could be one of the causes for the formation of haze.

Keywords: aerosol, water-soluble ions, size distribution, Lin'an regional background station.