

青岛沿海大气气溶胶中无机组分在粗 细粒子上的分布

王珉, 胡敏(北京大学环境科学中心环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871)

摘要:在 1997-09 ~ 1998-08 分 4 次对大气气溶胶进行了监测. 结果表明: 青岛沿海地区的气溶胶质量浓度多集中于 $< 2.5 \mu\text{m}$ 的细粒子中, 同时采暖季节细粒子比例浓度大大高于非采暖季节. SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 K^+ 主要存在于粒径小于 $2.5 \mu\text{m}$ 的细粒子中, Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 则主要存在于大于 $2.5 \mu\text{m}$ 的粗粒子中, 冬季 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 均主要存在于细粒子中, 而夏季则主要存在于粗粒子中, 表明这 3 种离子在气溶胶粒径分布中可能受人为燃烧源和温度影响.

关键词:粗粒子; 细粒子; 青岛沿海地区; 季节变化; 大气气溶胶

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)05-03-0035

Major Inorganic Compositions in Fine and Coarse Particles of Ambient Aerosol at Qingdao

Wang Min, Hu Min(State Key Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Center for Environmental Science, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: Four times measurements of ambient aerosol were conducted from September, 1997 to August, 1998 at a coastal site of Qingdao. The results indicated that mass concentrations of aerosol mainly exist in fine particles (PM_{2.5}, diameter less than $2.5 \mu\text{m}$). the proportion of the fine particles in the heating period is much higher than that in the non-heating period. SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 K^+ mainly exist in the fine particles while Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} mainly exist in the coarse particle, F^- 、 Cl^- 、 Br^- mainly exist in the fine particles in the winter, but in the coarse particles in the summer, which reflects the influence of anthropogenic burning source and atmosphere temperature.

Key words: fine particle; coarse particle; coastal area; seasonal variation; Qingdao; ambient aerosol

不同来源和转化过程所产生的气溶胶的粒径可能不同, 不同粒径大气气溶胶的化学组成是有差异的, 而不同粒径的气溶胶对人类健康的影响、生成云凝结核的能力以及对辐射的吸收和反射能力也不相同. 因此, 对气溶胶尺度谱分布的研究已经成为大气气溶胶研究的主要内容之一.

Bouchertall^[1]在波罗的海海滨, Chow 等^[2]在南加州, Wang 等^[3]在北京, 高金和等^[4]、姚小红等^[5]在厦门分别开展了不同粒径大气气溶胶的谱分布、浓度、无机组成、时间和空间变化、氯亏损等内容的研究, 揭示了当地大气气溶胶的部分特征. 作者在青岛海岸地区对大气气溶胶进行了采集分析, 以期弄清当地气溶胶的粒径分布特点.

1 实验部分

于 1997-09 ~ 10、12、1998-05、08 分 4 次进行了大气气溶胶的采集工作. 采样点位于青岛市东部气象度

假村内, 距西部的市区约 10 km, 向南 80 m 是黄海, 向东 5 km 为崂山, 向北 10 km 为高科技工业园的工业区. 采样装置搭在崂山区监测站二楼楼顶的平台上, 距地面约 10 m. 共采集气溶胶样品 35 组 105 个. 气溶胶采用自制的三级 ($< 2.5 \mu\text{m}$, $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$, $> 10 \mu\text{m}$) 撞击式采样器, 每 24 h 获得 1 组 (3 个) 样品. 样品可溶性组分中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 和 NH_4^+ 采用离子色谱分析; Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 用原子吸收法测定.

2 结果与讨论

在粗、细粒子的分界线问题上, 不同的文献略有差异, 本文中 (除特别注明处) 将空气动力学直径 $< 2.5 \mu\text{m}$

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29877002, 29837190), 同时得到韩国科学技术研究院的支持
作者简介: 王珉 (1972 ~), 男, 硕士, 现在青岛市环境科学研究所工作, 主要从事海陆边界层气溶胶研究.
收稿日期: 2000-07-23

的粒子称为细粒子,将直径 $> 2.5\mu\text{m}$ 的粒子称为粗粒子.

各次采样期间气溶胶 TSP 及各组分平均质量浓度的粒径分布见图 1 ~ 图 4.

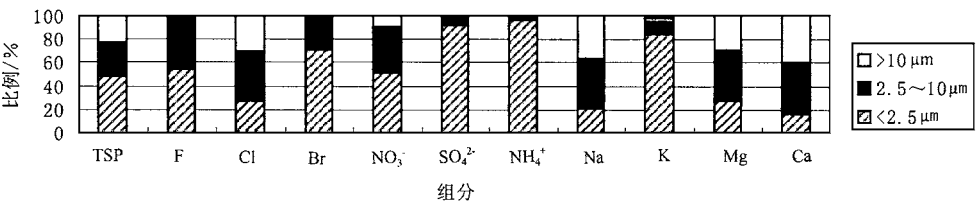


图 1 秋季(1997-09,10)样品的粒径分布

Fig.1 Size distribution of aerosol in the fall(1997-09,10)

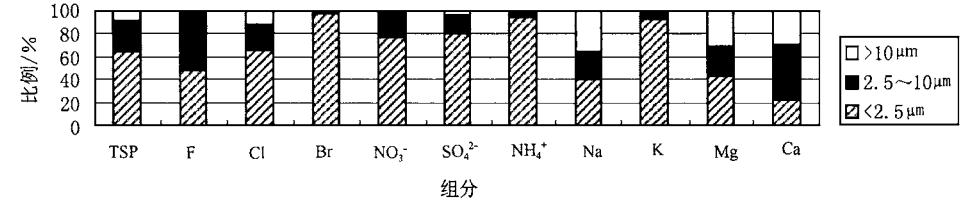


图 2 冬季(1997-12)样品的粒径分布

Fig.2 Size distribution of aerosol in the winter(1997-12)

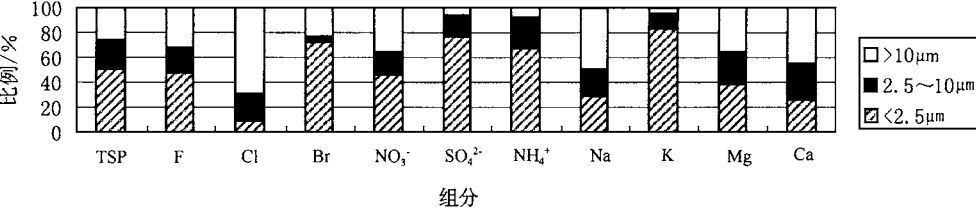


图 3 春季(1998-05)样品的粒径分布

Fig.3 Size distribution of aerosol in the spring (1998-05)

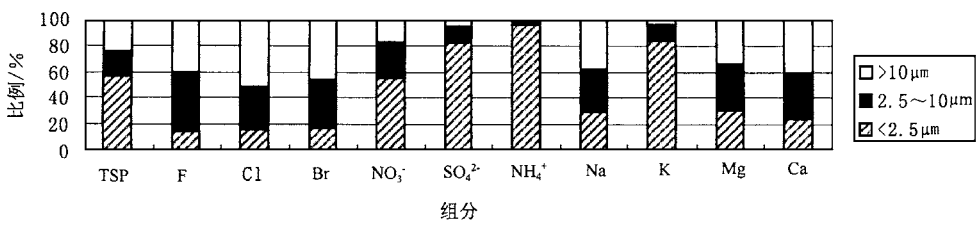


图 4 夏季(1998-08)样品的粒径分布

Fig.4 Size distribution of aerosol in the summer(1998-08)

TSP 在 4 个季节的样品中都是直径 $< 2.5\mu\text{m}$ 的细粒子占多数,为 48.8 % ~ 64.4 %, PM_{10} 占 TSP 的比例为 73.6 % ~ 90.6 %,说明 TSP 受二次气溶胶的影响较大.冬季样品细粒子比例明显高于其它季节,显示源于燃料燃烧的细粒子大大增加.2.5 ~ $10\mu\text{m}$ 与 $> 10\mu\text{m}$ 粒子质量所占 TSP 的比例春秋季节相近.

Cl^- 和 Na^+ 在秋季样品中,2.5 ~ $10\mu\text{m}$ 的粒子占多数,分别为 43 % 和 43.2 %;而冬季样品中则是 $< 2.5\mu\text{m}$

的粒子居多,分别为 66.1 % 和 40.9 %;春、夏样品中则是大于 $10\mu\text{m}$ 的粒子最多,分别为 51.7 % ~ 68.9 % 和 37.5 % ~ 48.7 %.这是因为对于 Na^+ 和 Cl^- 元素来说,来自海洋飞沫的 NaCl 占了相当大比例,其粒径多大于 $2.5\mu\text{m}$.春、夏南风频率最高,气溶胶中的海盐 NaCl 最多;秋季南风频率较高,气溶胶中的海盐 NaCl 也较多;冬季南风频率很低,相应的粗粒子中 Cl^- 和 Na^+ 的比例下降.同时,冬季 Cl^- 在细粒子中的比例大在高于

Na^+ 也说明 Cl^- 和 Na^+ 此时的来源有很大不同,相当多的 Cl^- 来自燃料燃烧.

SO_4^{2-} 在 4 个季节样品中都是 $< 2.5 \mu\text{m}$ 的细粒子占绝大多数,为 76.9%~92.8%,表明其主要来源于气态硫化物的均相氧化.粗粒子中的 SO_4^{2-} 约占总量的 20%,可能来自土壤扬尘、海盐、燃烧产生的烟尘中含有的 SO_4^{2-} 以及 SO_4^{2-} 细粒子与粗粒子的碰并,另外粗粒子表面也会吸附和水层溶解 SO_2 ,使其发生异相氧化或者 H_2SO_4 在粗粒子上凝结. Nishikawa 等^[6]提出中国干旱地区的土壤中含硫酸盐的比例约为 0.01%~0.46%,作者所采集的样品中来自海盐的硫酸盐(假定 TSP 中 Na 全部来自海盐气溶胶,根据海盐中硫酸盐与 Na 的比例推算得到)占 TSP 的比例约为 0.7%,实际上粗粒子($d > 2.5 \mu\text{m}$)中硫酸盐占 TSP 的比例约为 4%.显然土壤和海盐来源并不足以解释粗粒子中的硫酸盐浓度. Parungo 等^[7]采用单粒子分析发现青岛气溶胶中有 50%~80%粗粒子($d > 2 \mu\text{m}$)表面覆盖着硫酸盐,刘咸德等^[8]也发现青岛颗粒物中硫的成分有表面聚集的特点.虽然难以定量确定粗粒子中的硫酸盐各反应途径的来源比重,但上述结果暗示 SO_2 在粗粒子表面的非均相氧化和 H_2SO_4 在粗粒子上的凝结可能是粗粒子硫酸盐的主要来源.

NO_3^- 在 4 个季节的样品中都是直径 $< 2.5 \mu\text{m}$ 的细粒子占多数,为 46.5%~76%,说明其主要来源于燃料燃烧产生的 NO_x 的氧化;冬季,源于海洋飞沫的硝酸盐的减少以及取暖燃煤、燃油排放的增加和主导风向的变化使其细粒子比例高于其它季节.夏季是旅游季节,监测点又处于旅游线上,机动车的排放相对于其它季节要高,所以夏季样品中 NO_3^- 细粒子($d < 2.5 \mu\text{m}$)比例高于春、秋季.尽管 NO_3^- 主要来自 NO_x 的氧化,但其在细粒子中的比例比 SO_4^{2-} 低得多. Parungo 等^[7]也发现在相对湿度(RH) $> 50\%$ 时,青岛气溶胶中 50%以上的大粒子覆盖着硝酸盐,而同时只有不到 20%的小粒子含有硝酸盐,估计产生这种情况的原因除了 NO_x 或 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 NaCl 发生替代反应,形成非挥发性硝酸盐.

NH_4^+ 在所有的样品中都是直径 $< 2.5 \mu\text{m}$ 的细粒子占多数,为 67.8%~96.3%,说明其主要来源于当地 NH_3 的排放.

K^+ 在所有样品中都是直径 $< 2.5 \mu\text{m}$ 的细粒子占多数,为 82.7%~92%,显示其多来源于燃料燃烧.

Mg^{2+} 的情况与 Na^+ 相似,说明可能有相当数量的

Mg^{2+} 来自海盐.

Ca^{2+} 始终是粗粒子占多数,为 74%~86.3%,表明其来源主要是土壤扬尘或建筑尘.

F^- 在前 3 次样品中基本上是粗细粒子各半,后 2 次则是粗粒子占多数.

Br^- 在 12 月份样品中细粒子占大多数,为 97.5%;在 8 月份样品中则完全相反,为 18.2%.原因可能是由于 12 月份南风频率大大减少,来自海盐(粗粒子)的 Br^- 的量也大大减少,另外,冬季也可能有人为源的排放,另一方面原因可能是 Br^- 转化为气态形式的过程易受温度和光照的影响.

3 结论

青岛沿海地区的气溶胶质量浓度多集中于细粒子, $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度约占 TSP 的 50%, PM_{10} 质量浓度约占 TSP 的 75%,同时采暖季节细粒子比例浓度大大高于非采暖季节. SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 K^+ 主要存在于粒径小于 $2.5 \mu\text{m}$ 的细粒子中, Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 则主要存在于大于 $2.5 \mu\text{m}$ 的粗粒子中,唯一的例外是在冬季样品中 Cl^- 大部分(66%)存在于细粒子中.冬季 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 均主要存在于细粒子中,而夏季则主要存在于粗粒子中,表明这 3 种离子一方面可能部分来自采暖季节人为燃烧源排放,另一方面其在气溶胶中的化学形式可能受温度的显著影响.

致谢 感谢青岛市环境科学研究所、崂山区环境监测站为本工作提供的便利条件.

参考文献:

- 1 Bouchertall F. Concentration and size distribution of atmospheric particulate matter at a coastal site on the Baltic Sea. *Atmospheric Environment*, 1989, **23**(10): 2241~2248.
- 2 Chow J C et al. Temporal and spatial variations of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosol in the Southern California Air Quality. *Study Atmos. Environ.*, 1994, **28**(12): 2061~2080.
- 3 Wang A P et al. Size distribution of airborne particles in Beijing. *J. Envir. Sci.*, 1986, **7**(2): 5~11.
- 4 高金和等. 厦门春季气溶胶特征初探. *环境科学研究*, 1996, **9**(5): 33~37.
- 5 姚小红等. 厦门海岸气溶胶中氯亏损研究. *中国环境科学*, 1998, **18**(1): 34~38.
- 6 Nishikawa M et al. Kosa aerosol as eolian of anthropogenic material. *Sci. Total. Environ.*, 1991, **10**(7): 13~27.
- 7 Parungo F et al. Asian dust storms and their effects on radiation and climate, STC Rep 2906, Silver Spring, Md: Natl. Oceanic and Atmos. Admin. Air Resour. Lab., 1995.
- 8 刘咸德等. 青岛大气颗粒物的扫描电镜研究和污染源识别. *环境科学研究*, 1994, **7**(3): 10~18.