

北京大气气溶胶部分无机组分及相关气体的浓度变化

周福民,邵可声,胡敏,唐孝炎(北京大学环境中心环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100871)

摘要:利用 SJAC-MOBIC 在 2000-05 ~ 2000-09 的 3 个采样时段测量了北京大气中的气溶胶 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 及相关气体组分,得出了这些污染组分的逐时变化.结果表明气溶胶 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 及气体 HCl 、 HNO_2 和 HNO_3 有明显的变化规律, SO_2 和气溶胶 SO_4^{2-} 的变化取决于 SO_2 的排放, SO_4^{2-} 的峰值一般比 SO_2 的峰值晚 2h 左右.

关键词:蒸汽喷射;移动离子色谱;气溶胶;大气环境

中图分类号:X131 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)01-05-0011

Concentrations of Aerosol and Related Gases in Beijing

Zhou Fumin, Shao Kesheng, Hu Min, Tang Xiaoyan (State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Center for Environmental Science, Peking University, 100871, China)

Abstract: The measurement was made in 3 periods from May to September of 2000 in Beijing. The measurement species included SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- of aerosol and related gases. The hourly variation of the concentration was presented. It showed that NO_3^- , NO_2^- , Cl^- of aerosol and HCl , HNO_2 , HNO_3 of gas varied with regularity. The variation of gas SO_2 and aerosol SO_4^{2-} depended on the emission of SO_2 . The peak time of SO_4^{2-} was about 2 hours later than SO_2 .

Keywords: SJAC; MOBIC; aerosol; atmospheric environment

环境大气中气溶胶 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及相关气体等污染组分一直是大气污染化学的研究重点之一,对 SO_2 、 HNO_3 、 HCl 等气体组分,目前已经有不少比较成熟的连续测量方法^[1-3],但对气溶胶中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 等组分,目前基本上都是使用膜法采样,之后提取、分析,受其限制,一方面一些不稳定组分如 SO_3^{2-} 、 NO_2^- 等难以测定,另一方面象 NH_4NO_3 这类不稳定化合物可能挥发而影响结果^[4].同时,测得的气溶胶组分一般传统上都是 12h 或 24h 平均值,部分采用 2~3h 或 6h 平均值^[5-7],很难得到进一步的颗粒物组分的逐时变化.虽然热扩散管(thermodenuder)可以自动测量颗粒物硝酸铵、硫酸铵,但这些系统相当昂贵^[8,9].

本实验用 SJAC-MOBIC 这一采样分析仪器,可以同时连续、自动测量颗粒物中 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 及相关气体 SO_2 、

HNO_3 、 HNO_2 、 HCl .本文给出了北京 2000-05 ~ 2000-09 的 3 次测量结果,并首次给出了颗粒物中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 的逐时变化图.

1 实验方法

本实验使用了蒸汽喷射-移动离子色谱仪(Steam Jet Aerosol Collector Combined with Mobile Ion Chromatograph System, SJAC-MOBIC),它首先使用湿式环状扩散管吸收相关气体组分,然后使用蒸汽喷射俘获气溶胶并溶解其中的水溶组分,气体和气溶胶样品交替进离子色谱检测分析,一个气体和气溶胶分析的全过程仅需要 30 min,该系统克服了膜法采样的诸多缺点,能连续自动采样并分析.

系统内标: Br^- , 1000 $\mu\text{g/L}$; 扩散管吸收液:

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(29837190)
作者简介:周福民(1968~),男,博士生,工程师,主要研究方向为大气污染化学.
收稿日期:2000-12-07;修订日期:2001-03-05

Na_2CO_3 , $2650\mu\text{g/L}$; 离子色谱柱: Dionex AS12 阴离子柱; 采样时段: 2000-05-15 ~ 2000-05-26, 基本为晴天, 气温在大约 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$, 北京大学老地学楼二楼西侧, 离地面 5m 左右; 2000-06-23 ~ 2000-07-02, 高温季节, 晴天, $30^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$, 北京大学理科楼群 1 号楼顶, 离地面 20m 左右; 2000-09-06 ~ 2000-09-12, 晴天, $22^\circ\text{C} \sim 32^\circ\text{C}$, 北京大学理科楼群 1 号楼顶.

采样流量: 20L/min

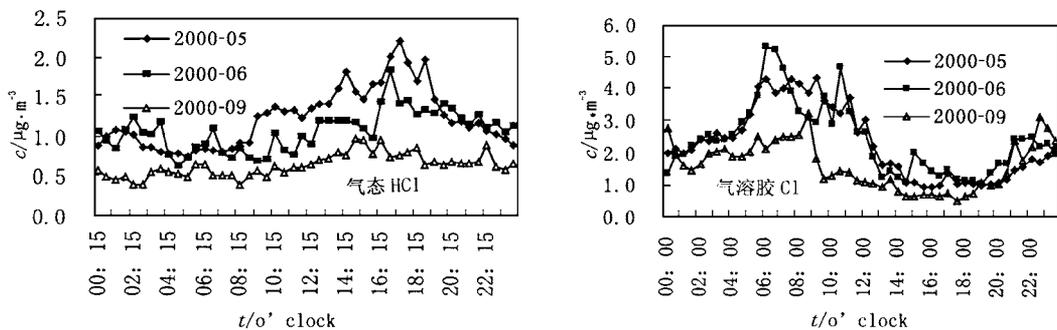


图 1 气态 HCl 和气溶胶 Cl 的逐时变化

Fig.1 Hourly variation of gaseous HCl and Cl^- in aerosol

3 个采样时段颗粒物中 Cl 的变化也非常一致, 浓度大致在 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 4.5\mu\text{g}/\text{m}^3$, 但规律和气体 HCl 相反, 高峰在 $6:00 \sim 10:00$ 左右, 之后迅速降低, 在 $14:00 \sim 20:00$ 之间为最低. 如果以摩尔比 $\text{Cl}_a/\text{Cl}(\text{Cl}_t)$ 来分析 Cl 在气-固两相中的分配, 发现其逐时变化呈现更明显的规律性, 其峰值一般出现在 $6:00 \sim 10:00$, 最大值一般在 80% 左右, 低谷则一般出现在 $15:00 \sim 17:00$, 最小值在 $30\% \sim 40\%$ 左右.

颗粒物的 Cl 可能来自于土壤尘、海盐和化石燃料的燃烧(如燃煤产生的 HCl, 它是含 Cl 有机物的最后氧化产物)等人为源的影响, 测量结果反应的可能是北京市区的排放影响, 或者是气象条件的影响(如某种风向有利于将高污染大气传送到采样地点).

气体中的 Cl 主要来自于光化学反应, 一方面可能来自于颗粒物中含 Cl 化合物的分解, 如 NH_4Cl 的分解或国外文献报道的 H_2SO_4 可能使亚微米粒子释放气态 HCl^[10], 另一方面可能

2 结果与讨论

2.1 气态 HCl 和气溶胶 Cl 的逐时变化

各个采样期间气态 HCl (Cl_g) 和气溶胶 Cl (Cl_a) 的平均浓度见图 1 (图 1 中每个点的浓度为整个时段同时间浓度的平均值, 下同). 气态 HCl 浓度大都在 $0.5 \sim 2\mu\text{g}/\text{m}^3$, 3 次采样期间晴天时变化规律基本一致, 晚上较低且变化不大, $8:00$ 以后, 随光照加强而升高, 高峰出现在下午, 之后逐步降低.

来自于含 Cl 有机物(如 CH_3Cl 等)的光化学氧化形成 HCl, 这些过程都导致在白天光照开始后, 气体 HCl 开始升高, 在下午至傍晚到达最大值, 各采样阶段均如此, 只不过由于时段不同, 其峰值出现时间略有偏移而已.

2.2 气态 HNO_2 和气溶胶 NO_2^- 的逐时变化

气体 HNO_2 的 3 个采样期间的平均结果非常一致, 晚上浓度远高于白天, $0:00 \sim 7:00$ 较高, 6 月和 9 月平均都在约 $4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右, 5 月略高, 达 $5\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 6\mu\text{g}/\text{m}^3$. HNO_2 白天迅速下降, 以 $13:00 \sim 17:00$ 为最低, 平均值都在 $1\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间.

颗粒物中 NO_2^- 在 5 月和 6 月大多数样品中检出不明显, 故图 2 中只给出了 9 月份的结果, 其变化趋势和气态 HNO_2 基本一致, 晚上高而白天低, 其中下午最低.

变化的原因可能是 HNO_2 和 HNO_3 都是二次污染物, 但 NO_2^- 和 HNO_2 都不够稳定, 因此在光化学反应较强的白天, 由于光化学反应的

消耗而使浓度降低,在温度较低且没有光照的凌晨时刻浓度较高.

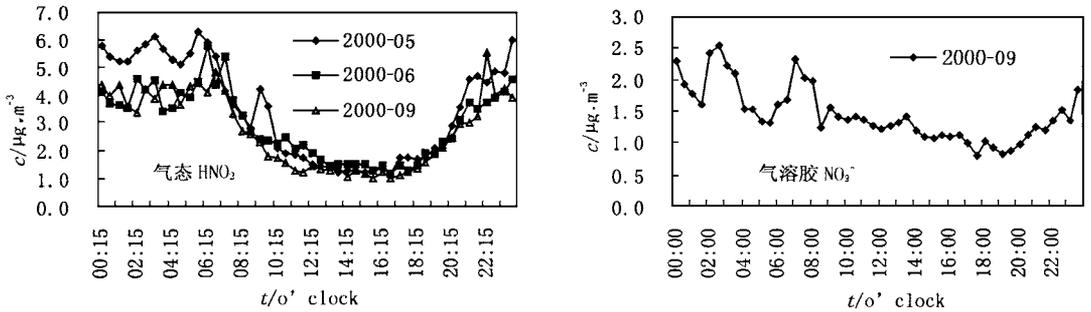


图 2 气态 HNO₂ 和气溶胶 NO₂⁻ 的逐时变化

Fig.2 Hourly variation of gaseous HNO₂ and NO₂⁻ in aerosol

2.3 气态 HNO₃ 和气溶胶 NO₃⁻ 的逐时变化

气态 HNO₃ 和颗粒物 NO₃⁻ 在 3 个采样时段中,无论平均浓度还是逐时变化规律都非常一致(见图 3).气体中 HNO₃ 性质比 HNO₂ 稳定,其变化和 HNO₂ 相反,白天浓度高于晚上,曲线都呈单峰,这和国外报道的结果基本一致^[10].一般 12:00~14:00 之间最高,平均值最高值一般在 3~4μg/m³ 左右,晚上和凌晨较低,一般在 4:00~6:00 左右,各采样时段平均值都在 1μg/m³ 左右.颗粒物 NO₃⁻ 峰约出现在

10:00~12:00,约 20~30μg/m³,之后迅速下降,19:00 前后到达最低值,一般在 10μg/m³ 以下.

HNO₃ 白天主要来自于 NO₂ 和 OH 自由基的反应,晚上则主要来自于 N₂O₅ 的液相反应.白天浓度高于晚上主要原因之一是白天的光化学反应较晚上有效,另一个原因是晚上尤其凌晨相对湿度大,颗粒物含水高,导致其对 HNO₃ 俘获能力强,因此这一时段 HNO₃ 相对白天低,此外 HNO₂ 和 HNO₃ 之间可能存在转化,白天有利于 HNO₂ 向 HNO₃ 的转化.

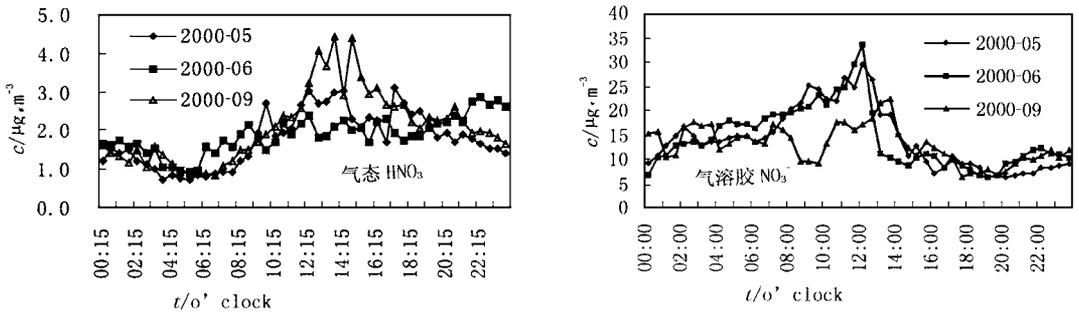


图 3 气态 HNO₃ 和气溶胶 NO₃⁻ 的逐时变化

Fig.3 Hourly variation of gaseous HNO₃ and NO₃⁻ in aerosol

如果比较 HNO₃/(HNO₃+NO₃⁻),除个别日外(如 07-01,05-26 晚上),大都在 0.2 以下,而且部分样品中气态 HNO₃ 未检出,表明硝酸(盐)主要存在于颗粒物中,HNO₃/(HNO₃+

NO₃⁻)比值低于文献报道的德国 Julich, Germany 1982~1983 年 5~9 月平均 0.4 左右的水平,更大大低于在 Caremont, California 1983 年的测量结果中该值在中午可高达 0.8~0.9 的

水平(Warneck P. et al, 1999).笔者认为其分配和北京颗粒物浓度高,对 HNO_3 俘获能力强有关系,另一个可能的原因是北京 NH_3 的浓度高于一些西方国家的 NH_3 ,由于 NH_3 的中和能力大而使更多的硝酸以硝酸盐的形式存在于颗

粒物中.

2.4 气态 SO_2 和气溶胶 SO_4^{2-} 的逐时变化

SO_2 和 SO_4^{2-} 的逐时变化情况在各个采样时段有明显不同(见图 4).

05-16 ~ 05-26 : SO_2 成双峰型,10:00 前后

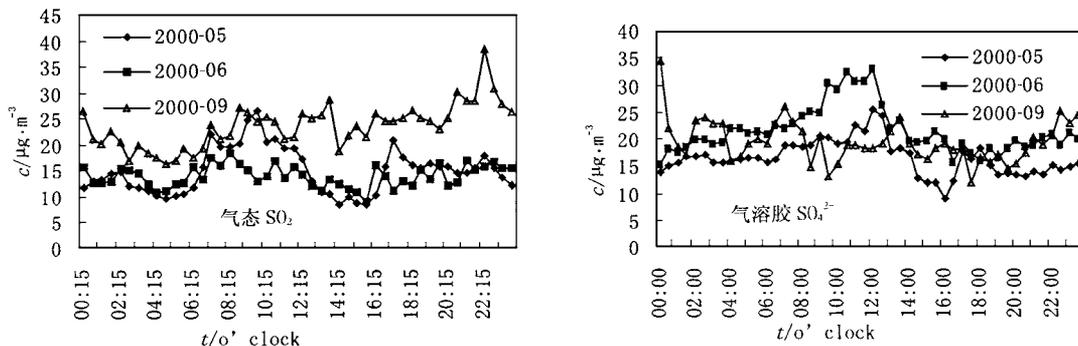


图 4 气态 SO_2 和气溶胶 SO_4^{2-} 的逐时变化

Fig. 4 Hourly variation of gaseous SO_2 and SO_4^{2-} in aerosol

有一高峰,在 $26\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右,17:00 前后有一 $21\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右的峰,相应地颗粒物 SO_4^{2-} 也呈双峰型,12:00 和 18:00 前后各有一峰,其值分别在 $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $18\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右.摩尔比 S_a/S_t [$(\text{SO}_4^{2-}/(\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2))$] 约在 30% ~ 50%.

06-23 ~ 07-05 : SO_2 在 7:00 ~ 12:00 略高于其它时间,但变化不大,颗粒物 SO_4^{2-} 在 8:00 ~ 12:00 较高,10:30 前后到达高峰,在 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右,13:00 ~ 17:00 较低且变化不大, S_a/S_t 最大在 10:00 ~ 11:00,在 70% 左右,其中最高的 07-27 达 90%.

09-06 ~ 09-12 : SO_2 最大峰出现在晚上 22:15 前后,相应地 SO_4^{2-} 最大峰值出现在 0:00 前后,晚上的 S_a/S_t 较白天高,白天 30% 左右,晚上在 40% 左右.

SO_2 的峰谷情况基本反映了 SO_2 的排放情况,即主要是人为源的影响.5 月的结果为双峰型,但主要的排放高峰在 8:00 ~ 10:00 左右,之后随着光化学反应的增强, SO_2 减少,而颗粒物 SO_4^{2-} 增加,在 12:00 左右 SO_4^{2-} 到达最大值,此时 SO_2 也已经下降到了较低值, SO_4^{2-} 峰值

较 SO_2 峰值出现晚 2h 左右.

9 月的结果中 SO_2 最大值出现在晚上 22:00 前后,相应的 SO_4^{2-} 峰出现在 0:00 前后,表明在晚上 SO_2 也同样存在明显的转化,而且转化速率可能和白天在同样的量级,晚上的转化应该主要来自于液相转化,因为晚上相对湿度大,颗粒物含水高,因此液相转化比白天有效.

需要注意的是 6 月份的结果,这一采样时段主要是在高温季节进行采样的,温度最高的一天最高温度达 40°C ,因此这段时间的光化学氧化应该比其他采样时段要强. SO_2 在上午基本上没有峰,在应该出现 SO_2 峰值的时间直接出现了颗粒物 SO_4^{2-} 峰,表明其转化速度比其他时段都要迅速得多,是所有采样时段里最快的.

另外,从摩尔比 S_a/S_t 来比较,5 月和 9 月平均值基本在 40% 左右,略高于 Ohio River Valley 的平均值(Warneck P. et al, 1999),6 月平均值达 60% 左右,上午接近 70%,在 06-27 的峰值接近 90%,表明 SO_2 的转化率很高,也就是说,从 SO_2 源排放后,扩散或传输到采样地点

时,已经基本转化完全了,同时整个早上和白天几乎 SO_2 都维持在较低的水平,不到 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$,因此可以认为该时段 SO_2 氧化速率主要受 SO_2 浓度的控制而不是氧化剂限制.

3 结论

(1) 北京夏秋季大气中 Cl 呈现了较明显的规律性,气态 Cl 下午高而早晨低,气溶胶 Cl 则相反,早晨高而下午低,从而使二者之比值也呈现较好的规律性,早晨高而下午低.

(2) 气态 HNO_2 也呈现了非常明显的规律性,晚上浓度大大高于白天.颗粒物 NO_2^- 含量很低,5月和6月的很多样品未检出,9月的测量结果表明其变化趋势和气态 HNO_2 基本一致,即晚上高于白天.

(3) 气态 HNO_3 和气溶胶 NO_3^- 高峰在中午前后,这可能和白天光化学反应强烈有关.同时,与国外报道的结果比较,北京大气中更多的 NO_3^- 分布在颗粒物中,这可能是由于北京颗粒物浓度高或气态 NH_3 含量高引起.

(4) 各个采样时段 SO_2 呈现不同的规律性,其峰值也出现在不同的时间,但一般颗粒物 SO_4^{2-} 的峰值一般较 SO_2 峰值晚 2h 左右;6月高温季节的 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化速率高于5月和9月.

参考文献:

- 1 Kelly T J, Tanner R L, Newman L, Galvin P J, Kadlecck J A. Trace gas and aerosol measurements at a remote site in the Northeast U.S.. *Atmospheric Environment*, 1984, **18**: 2565 ~ 2576.
- 2 Foltescu V L, Lindgren E S, Isakson J, Oblad M, Pacyna J M, Benson S. Gas-to-particle conversion of sulphur and nitrogen compounds as studied at marine stations in Northern Europe. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**: 3129 ~ 3140.
- 3 Slanina J, de Wild P J, Wyers G P. The application of denuder systems to the analysis of atmospheric components. In *Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling* (edited by Nriagu J.O.). New York: Wiley, 1992. 129 ~ 154.
- 4 Mikuska P, Even A, Khlystov A, ten Brink h M, Wyers G P, Slanina J. Artifact-free method for Size-resolved Chemical Analysis of Ambient Aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 1997, **28** (Suppl) :1, S443 ~ S444.
- 5 Kadowaki S. On the nature of atmospheric oxidation processes of SO_2 to sulfate and of NO_2 to nitrate on the basis of diurnal variations of sulfate, nitrate, and other pollutants in an urban area. *Environment Science & Technology*, 1986, **20**: 1249 ~ 1253.
- 6 Husain L, Dutkiewicz V A. Elemental tracers for the study of homogeneous gas phase oxidation of SO_2 in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 1992, **97D**: 14635 ~ 14643.
- 7 Sickles J E, Hodson L L, McClenny W A, Paur R J et al. Field comparison of methods for the measurement of gaseous and particulate contributors to acidic dry deposition, *Atmospheric Environment*. 1990, **24A**: 155 ~ 165.
- 8 Keuken M P, Schoonebeek C A M, van Wensveen-Louter, Slanina J. Simultaneous sampling of NH_3 , HNO_3 , HCl , SO_2 and H_2O_2 in ambient air by a wet annular denuder system. *Atmospheric Environment*, 1988, **22**: 2541 ~ 2548.
- 9 Khlystov A, Wyers G P, Slanina J. The steam-jet aerosol collector. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**: 2229 ~ 2234.
- 10 Warneck P. Chemistry of the natural atmosphere (second edition). London: Academic Press, 1999. 541 ~ 574.