

北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布

徐宏辉^{1,2}, 王跃思^{1*}, 温天雪¹, 何新星^{1,2}

(1. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:2004-09 在北京 325 m 气象塔的 8、80、240 m 3 个不同高度, 利用 Andersen 分级采样器同步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, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 K^+ 的浓度在 $0.43 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 出现峰值; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 出现峰值; Na^+ 、 Cl^- 的浓度在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 出现峰值. 观测期间, 二次离子(SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^-)的峰值从“凝结模态”向“液滴模态”移动, 高湿度可能是形成液滴模态的重要原因. 二次离子(SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^-)随着高度升高, 浓度有增加的趋势; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在 80 m 出现高值; K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 的垂直分布比较均匀.

关键词:气溶胶; 水溶性离子; 粒径分布; 垂直分布

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0014-06

Size Distributions and Vertical Distributions of Water Soluble Ions of Atmospheric Aerosol in Beijing

XU Hong-hui^{1,2}, WANG Yue-si¹, WEN Tian-xue¹, HE Xin-xing^{1,2}

(1. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In order to research on the vertical distribution of atmospheric aerosol, aerosol samples were simultaneously collected with cascade sampler at 8, 80, 240m of 325m meteorological tower during September 2004, in Beijing. The water soluble ionic concentrations were analyzed by IC. It shows that there are three types size distribution: ① ions whose mass resided mainly within the accumulation mode with the peak at $0.43 \sim 1.1 \mu\text{m}$ (SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , K^+), ② ions whose mass resided mainly within coarse particles with the peak at $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ (Ca^{2+} , Mg^{2+}), ③ ions which were two modes with the peak at $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ and $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ (NO_3^- , Cl^-). The concentration of ions such as SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ increase with the height rising. The concentration of ions such as Ca^{2+} , Mg^{2+} have the peak at 80 m. The concentration of ions such as K^+ , Na^+ , Cl^- have uniform distributions at different height.

Key words: aerosol; water soluble ions; size distribution; vertical distribution

气溶胶对太阳辐射、能见度、云雾形成、粒子增长和气粒转化过程等的影响, 在很大程度上是由气溶胶粒径及其化学成分决定的^[1]. 水溶性无机离子是气溶胶的重要组成部分^[2~6]. 水溶性离子直接影响大气降水的酸化^[7~9], 此外, 因其吸湿性而影响云凝结核(CCN)的浓度, 从而引起间接的辐射强迫作用.

近年来, 气溶胶化学成分的垂直分布的研究开始被关注^[10~12]. 王明星等^[13]分析了逆温等气象条件和化学转化对北京夏季粗细粒子及其元素的垂直分布的影响. 张仁健等^[14]在北京 1999-02 ~ 1999-03 的采样分析表明, 气溶胶中大部分元素的浓度在 47m 高度大于 6m 高度的浓度. 杨东贞等^[15]发现, 北京 2001-01 ~ 2001-03 在离地面 320m 的高度内, 元素和离子浓度随高度增加而减少的分布特征.

2004-09 上旬, 北京上空冷空气活动频繁、降水较多, 有利于空气中污染物的扩散, 空气质量持续良好. 而到了 2004-09-22 后, 市区基本受弱低气压场控

制, 大气层结稳定, 空气湿度大, 气象条件不利于污染物扩散. 由北京市环保局发布的空气质量公报所知, 空气质量连续 7 d 超标. 为了研究北京秋季的污染特征, 于 2004-09 在北京北三环外的 325 m 气象塔的不同高度同步进行了大气气溶胶采样. 本研究分析了气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布特征, 从而探讨水溶性离子来源、形成以及输送等的规律.

1 采样与分析

在北京北三环外中国科学院大气物理研究所铁塔分部的 325 m 气象塔的 8、80、240 m 3 个不同高度安装了气溶胶撞击式分级采样器 (Andersen, Series 20-800), 同步采集大气气溶胶粒子, 流速为 28.3

收稿日期: 2006-02-21; 修订日期: 2006-04-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40222202)

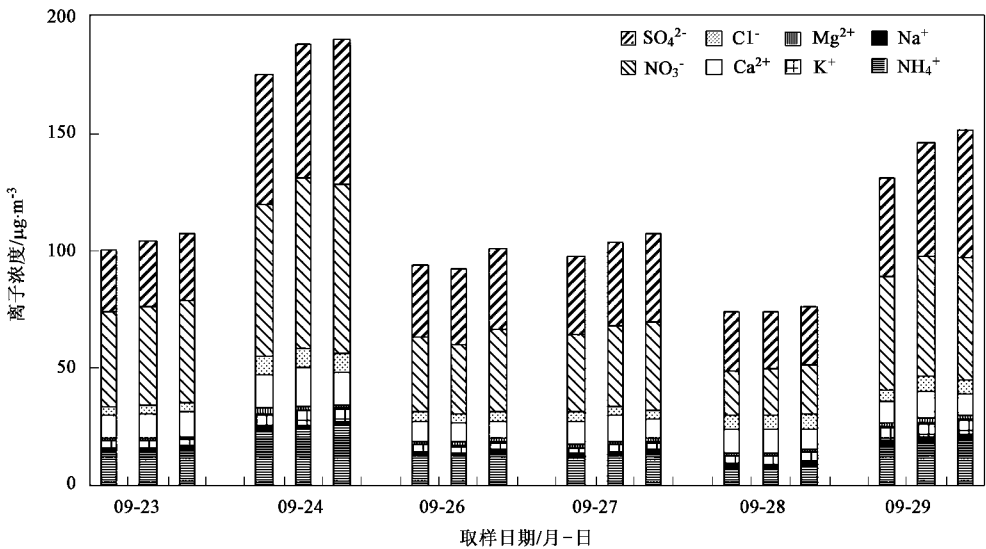
作者简介: 徐宏辉 (1978 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气化学, 气溶胶化学.

* 通讯联系人

L/min,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 . 采样使用纤维素聚酯膜(美国热电公司),从 2004-09-23 ~ 2004-09-29,共采样 6 次(2004-09-25 由于仪器故障没有采样),采样时段从当日 08:00 到次日 07:30,每次更换采样膜的时间约为 30 min,获得 162 个样品. 采样的气象条件见表 1. 采样后,膜样品置于冰箱中(-18°C)避光保存至分析. 使用 ICS-90 离子色谱(美国戴安公司)分析了样品中阳离子 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 的含量. 采样期间同时使用大气气溶胶监测仪(RP1400a)连续监测了 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度(表 1).

表 1 采样的时间和平均气象数据

Table 1 Sampling schedule, average meteorologic data					
日期	平均风速 / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	相对湿度 /%	平均温度 / $^{\circ}\text{C}$	降雨/%	$\text{PM}_{2.5}$ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
09-23	1.1	52	20.8	0	115.5
09-24	0.8	68	21.0	0	224.9
09-25	1.0	59	21.9	0	180.5
09-26	1.0	55	21.8	0	87.5
09-27	1.1	54	22.1	0	91.4
09-28	1.1	56	20.6	0	65.0
09-29	1.1	71	21.4	0	130.3



柱状图中每个采样日左边、中间、右边的柱状图采样高度分别为 8、80、240 m

图 1 3 个高度总离子浓度的比较

Fig. 1 Comparison of total ionic concentration in three heights

通常把空气动力学直径 $2.5\ \mu\text{m}$ 作为粗、细粒子的分界. 由于 Andersen 采样器没有 $2.5\ \mu\text{m}$ 的切割粒径, 本文把空气动力学直径 $2.1\ \mu\text{m}$ 作为粗、细粒子的分界.

2 结果与讨论

2.1 水溶性离子的浓度水平和分布特征

图 1 为 3 个高度水溶性无机离子浓度的分布图. 从图 1 可以看出, 总离子浓度随着高度的升高有增加的趋势, 其平均浓度在 240m 比在 80m 和 8m 分别高出 3% 和 9%, 其值分别为 122.6 、 118.6 、 $112.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$. 同时还发现, 3 个高度总离子浓度的变化趋势基本一致. NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 是最主要的水溶性无机离子, 这 4 种离子占总离子浓度的比重依次为 $32.3\% \sim 33.5\%$, $31.3\% \sim 31.5\%$, $10.8\% \sim 11.9\%$, $9.4\% \sim 10.8\%$, 共计 $86.4\% \sim 86.7\%$. 从图 1 还可以看出, 09-24 和 09-29 总离子浓度较高, 特别是 09-24, 8 m、80 m 和 240 m 处的总水溶性离子浓度分别为 176 、 189 、 $191\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 是平均浓度的 $1.5 \sim 1.6$ 倍. 宋宇等^[16]指出在湿度大、风速小、逆温现象严重的天气, 二次来源生成的大量硫酸盐可以富集起来. 采样期间, 风速较小(见表 1), 09-24, 09-29 相对湿度很大, 分别为 68% 、 71% . 可见大气气溶胶中水溶性离子浓度与相对湿度密切相关.

2.2 水溶性离子的粒径分布

如图 2, 8 m 处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 $0.43 \sim 1.1\ \mu\text{m}$ 出现峰值的细模态离子(SO_4^{2-} , NH_4^+ 、 NO_3^- 、 K^+); ②在 $4.7 \sim 5.8\ \mu\text{m}$ 出现峰值的粗模态离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+});

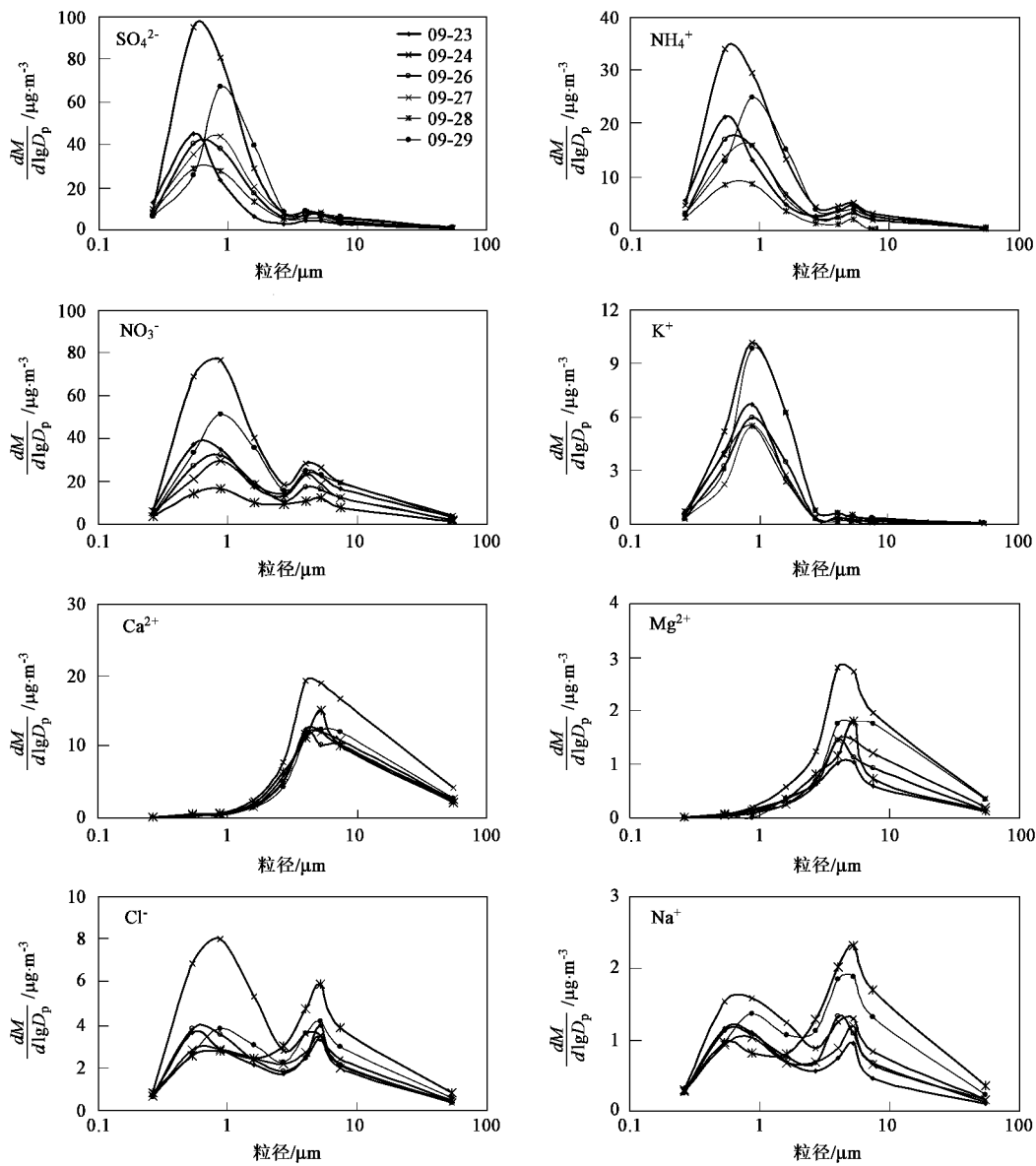


图 2 水溶性离子的粒径分布曲线
Fig.2 Size distribution of water soluble ions

③在 0.65 ~ 1.1 μm 和 4.7 ~ 5.8 μm 出现峰值的双模态离子(Na⁺, Cl⁻)。

83% ~ 90%的硫酸盐分布在细粒子中.从 09-23 ~ 09-29,硫酸盐的峰值从“凝结模态”向“液滴模态”移动,09-23 的峰值出现在 0.43 ~ 0.65 μm 粒径段,09-24 ~ 09-28 的峰值出现在 0.43 ~ 1.1 μm 粒径段,09-29 峰值出现在 0.65 ~ 1.1 μm 粒径段.说明在持续污染天气,气粒转化产生的硫酸盐与非降水的云滴或者雾滴反应,在大气中累积,造成高浓度.用 0.45 ~ 1.1 μm 粒径段和 <0.43 μm 的硫酸盐分别代表液滴模态硫酸盐和凝结模态硫酸盐,6 次采样的

比值依次为 1.6、5.6、3.2、2.7、2.4、4.8. 09-24 和 09-29 液滴模态的比重很高,这 2d 相对湿度较高(见表 1),高湿度可能是形成液滴模态的重要原因.84% ~ 87%的铵盐、60% ~ 71%的硝酸盐分布在细粒子中.细粒子中铵盐和硝酸盐的峰值变化和硫酸盐相一致.说明这几种离子在细粒子的累积过程中起相同的作用.

钾离子的浓度在秋季普遍较高,主要来自于北京市附近的生物质(麦秸、树叶等)的燃烧^[16,17].燃烧产生的钾离子主要分布在 1 μm 以下的细粒子中.本研究中,92% ~ 93%的钾离子分布在细粒子中,峰值

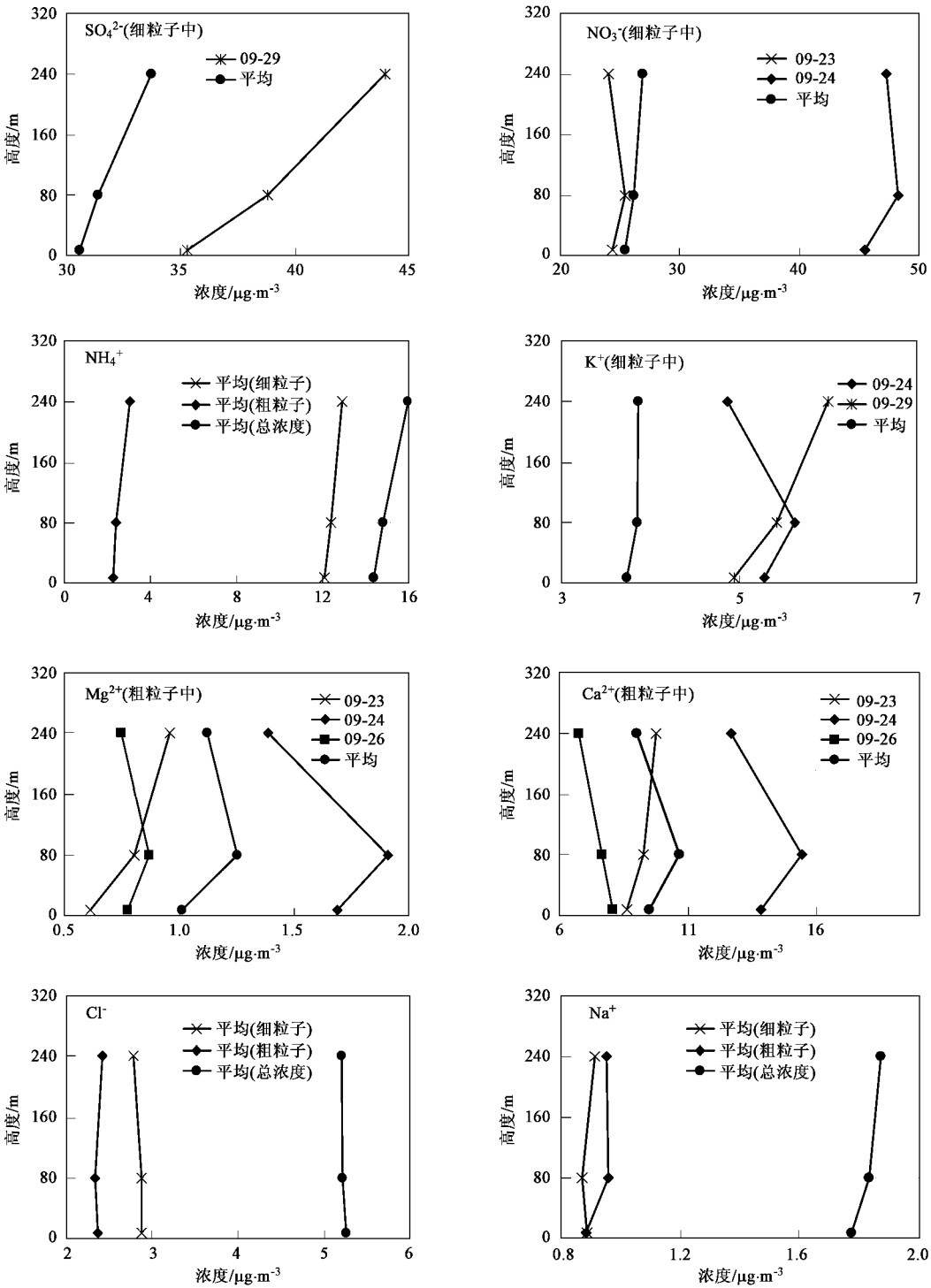


图3 水溶性离子的垂直分布
Fig.3 Vertical distributions of water soluble ions

出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 的粒径段.6 次采样,钾离子的粒径分布特征很一致,只是在浓度上有差别.可以看出北京秋季,钾离子主要来自生物质燃烧.

粗粒子中,硝酸盐的峰值出现在 $3.3 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 的粒径段.而钙离子、镁离子的峰值也是出现在 3.3

~ 5.8 的粒径范围.这可能是氮氧化物和气态的硝酸与粗粒子的表面发生反应,形成硝酸钙、硝酸镁. Ca 、 Mg 主要来自于土壤风沙尘^[18], Ca 的另一个重要来源是建筑源^[16,19].土壤风沙尘和建筑扬尘主要是粗粒子.本研究中,91% ~ 93% 钙离子、79% ~ 91%

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。

35%~61%的钠离子和40%~68%的氯离子分布在细粒子。从图3可以看出,6次采样钠离子和氯离子的粒径分布变化很大,特别是09-24和09-28。09-24钠离子和氯离子主要分布在细粒子中,分别占了总浓度的59%和68%。09-28钠离子和氯离子主要分布在粗粒子中,分别占了总浓度的65%和60%。细粒子中的氯离子和钠离子主要来自燃煤源^[17],粗粒子中的钠离子主要来自土壤风沙尘^[20]。氯离子和钠离子有很相似的粒径分布(如图2),可以看出钠离子和氯离子有相同的来源。

80 m, 240 m和8 m的各种水溶性离子有一致的粒径分布特征,只是在浓度上有差别。

2.3 水溶性离子的垂直分布

根据水溶性离子的粒径分布,分别分析了粗、细粒子中各种水溶性离子的垂直分布。按照各种离子垂直分布的相似性可以分为3类:二次离子(SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^-)随着高度升高,浓度有增加的趋势;在80 m出现高值的钙、镁离子;垂直分布比较均匀的钾、钠、氯离子。

细粒子中硫酸盐浓度的垂直分布为:240 m处的平均浓度(6次采样)比80 m和8 m处的浓度分别高了7%,10%。特别是09-29,240 m处的浓度比80 m和8 m处的浓度分别高了13%,24%。09-29硫酸盐为 $42 \mu\text{g}/\text{m}^3$,是平均值的1.2倍,可以看出高浓度时,城市高空有明显的硫酸盐的累积。硫酸盐主要来自二氧化硫的气粒转化,采样点附近没有二氧化硫的排放源,可以推测硫酸盐是远距离输送过来,由城市高空往地面输送。此外可能与北京火电厂的高架源排放有关。

细粒子中硝酸盐浓度垂直分布为:240 m处的平均浓度比80 m和8 m处的浓度分别高了3%,6%。但是09-23、09-24在80 m处出现高值,09-23硝酸盐80 m处的浓度比240 m和8 m处的浓度分别高了6%和4%。细粒子中硝酸盐的垂直分布比硫酸盐均匀,甚至在80 m处出现较明显的高值。在城区,硝酸盐的浓度受流动源的影响较大。远距离输送过来的硝酸盐和地面排放的氮氧化物形成的硝酸盐在空中累积,可能是80 m处出现高值的原因。

细粒子中铵盐浓度的垂直分布为:240 m处的平均浓度比80 m和8 m处的浓度分别高了4%,7%。细粒子中铵盐的垂直分布与硫酸盐的一样,6次采样都是随着高度升高,浓度增加。可以看出,硫

酸盐和铵盐不受局地源的影响,都是从城郊或者更远的地方高空输送过来的。

粗粒子中的硫酸盐、硝酸盐和铵盐的浓度随着高度升高有增加的趋势,8 m处浓度最低,80 m和240 m处浓度较为接近。

粗粒子中钙离子浓度的垂直分布为:平均值为80 m处的浓度最高,特别是09-24,80 m处的浓度比240 m和8 m处的浓度分别高了28%和26%;09-23随着高度升高,浓度有升高的趋势;09-26随着高度升高,浓度有下降的趋势。在北京,Ca除了来自土壤风沙尘,建筑施工的尘排放也是一个重要来源^[16,19]。钙离子垂直分布比较复杂可能是建筑施工的尘排放引起的。6次采样,镁离子浓度的垂直分布和钙离子都很相似。

细粒子中钾离子浓度的梯度分布为:平均值表现出垂直分布比较均匀;09-24和09-28浓度较高时,分别在80 m和240 m处出现高值。钠离子和氯离子的垂直分布十分均匀,不同高度浓度相差在分别在3%和1%以内。

3 结论

(1)观测期间,总离子浓度随着高度的升高有增加的趋势。 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 是最主要的水溶性无机离子,二次源是水溶性离子最重要的贡献源。

(2) SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 K^+ 的浓度在 $0.43 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 出现峰值; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 出现峰值; Na^+ 、 Cl^- 的浓度在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 出现峰值。

(3)本次污染天气中,湿度是“液滴模态”中硫酸根、硝酸根、氨根形成的主要影响因子。

(4)二次离子(SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^-)随着高度升高,浓度有增加的趋势;钙、镁离子在80 m出现高值;钾、钠、氯离子的垂直分布比较均匀。

致谢:李江参与了部分实验工作;孙扬、石立庆和铁塔工作人员在仪器的架设和维护中提供了大量的技术支持,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric Chemistry and Physics - from air pollution to climate change[M]. New York: John Wiley & Sons, inc., 1998.
- [2] 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.
- [3] He Kebin, Yang Fumo, Ma Yongliang, *et al.* The characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35

- (29): 4959 ~ 4970.
- [4] Masaki Takeuchi, Hiroshi Okochi, Manabu Igawa. Characteristics of water-soluble components of atmospheric aerosols in Yokohama and Mt. Oyama, Japan from 1990 to 2001 [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(28): 4701 ~ 4708.
- [5] Yin J, Allen A G, Harrison R M, *et al.* Major component composition of urban PM₁₀ and PM_{2.5} in Ireland[J]. Atmospheric Research, 2005, **78**: 149 ~ 165.
- [6] Wang Ying, Zhuang Guoshun, Sun Yele, *et al.* Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosol [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(37): 7020 ~ 7029.
- [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] Veli-Matti Kerminen, Risto Hillamo, Kimmo Teinilä, *et al.* Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(31): 5255 ~ 5265.
- [9] 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.
- [10] Chan L Y, Kwok W S. Vertical dispersion of suspended particulates in urban area of Hong Kong[J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**: 4403 ~ 4412.
- [11] Pakkanen T A, Kerminen V, Loukkola K, *et al.* Size distributions of mass and chemical components in street-level and rooftop PM₁ particles in Helsinki[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(12): 1673 ~ 1690.
- [12] Tripathi R M, Kumar A V, Manikandan S T, *et al.* Vertical distribution of atmospheric trace metals and their sources at Mumbai, India[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**: 135 ~ 146.
- [13] Wang Mingxing, Winchester J W, Lu Weixiu, *et al.* Meteorological and chemical controls on the vertical distribution of Beijing summer coarse and fine aerosols[J]. Advances in Atmospheric Sciences, 1986, **3** (4): 432 ~ 442.
- [14] 张仁健,王明星,张文,等. 北京冬春季气溶胶化学成分及其谱分布研究[J]. 气候与环境研究, 2000, **5**(1): 6 ~ 12.
- [15] 杨东贞,于海青,丁国安,等. 北京北郊冬季低空大气气溶胶分析[J]. 应用气象学报, 2002, **13**: 113 ~ 126.
- [16] 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.
- [17] Wang Ying, Zhuang Guoshun, Tang Aohan, *et al.* The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 3771 ~ 3784.
- [18] 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]. Journal of Geophysical Research, 1996, **101**: 2011 ~ 2023.
- [19] 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.
- [20] 陈宗良,葛苏,张晶. 北京大气气溶胶小颗粒的测量和解析[J]. 环境科学研究, 1994, **7**(3): 1 ~ 9.