

北京大气 PM_{10} 中水溶性金属盐的在线观测与浓度特征研究

张凯, 王跃思*, 温天雪, 刘广仁, 胡波, 赵亚南

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘要: 研究了北京大气可吸入气溶胶(PM_{10})中水溶性金属盐的变化特征, 并对其来源进行了分析. 钠盐、钾盐、镁盐和钙盐浓度的变化范围分别为: $0.5 \sim 1.4$ 、 $0.5 \sim 2.5$ 、 $0.1 \sim 0.5$ 和 $0.6 \sim 5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 不同水溶性金属盐最高值和最低值出现季节不同. 水溶性金属盐没有明显的采暖期和非采暖期的差异, 说明冬季采暖不是它们的主要来源. 海盐和土壤源是北京大气 PM_{10} 中 Na^+ 的主要来源, K^+ 的主要来源包括秸秆燃烧和生物质排放, 土壤源是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的重要来源. 水溶性金属盐的日变化规律不同. 降水对 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的清除分别为 10% ~ 70%、20% ~ 80%、10% ~ 77%、5% ~ 80%.

关键词: 北京; PM_{10} ; 水溶性金属盐; 变化特征

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)01-0246-07

On-line Analysis and Mass Concentration Characters of the Alkali Metal Ions of PM_{10} in Beijing

ZHANG Kai, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, LIU Guang-ren, HU Bo, ZHAO Ya-nan

(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: The mass concentration characters and the sources of water-soluble alkali metal ions in PM_{10} in 2004 and 2005 in Beijing were analyzed by using the system of rapid collection of particles. The result showed that the average concentration of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} was $0.5 \sim 1.4$, $0.5 \sim 2.5$, $0.1 \sim 0.5$ and $0.6 \sim 5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The highest and lowest concentration appeared in different seasons for the alkali metal ions, which was related to the quality and source. The concentration of alkali metal ions was no difference between the heating period and no heating period, which meant the heating was not the main source. Sea salt and soil were the important sources of Na^+ . The source of K^+ came from biomass burning and vegetation. Soil was the large source of Mg^{2+} and Ca^{2+} . The alkali metal ions appeared different daily variation in different seasons. Precipitation could decrease the concentration of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} , which was 10% ~ 70%, 20% ~ 80%, 10% ~ 77%, 5% ~ 80% respectively.

Key words: Beijing; PM_{10} ; alkali metal ions; concentration characters

可吸入气溶胶中水溶性无机盐成分很多, 除了人们较为关心的, 与光化学反应有密切关系的硫酸盐、硝酸盐、铵盐外^[1~5], 还有很多水溶性金属盐, 它们由于浓度较低, 变化缓慢而未引起人们的关注. 但随着科学的发展, 这些物质的特征也逐渐被人们认识^[6~10].

对北京气溶胶中水溶性无机成分的研究始于上世纪 80 年代^[1], 包括对北京大气颗粒物的成分谱分布特征的研究^[2, 11, 12], 沙尘期间和春秋季节北京气溶胶单颗粒上硫酸盐、硝酸盐等化学组分研究^[5, 6], 重污染期间气溶胶中二次粒子(硫酸盐、硝酸盐、铵盐)的浓度变化特征的探讨^[13], 以及降水对北京气溶胶的去除作用等^[14]. 但以往研究多侧重于北京气溶胶中含量比较高的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的分析, 对于水溶性金属盐的研究较少.

陈立奇等^[10]对大洋和近海岸的多个气溶胶样

品分析发现, 大洋气溶胶中的 Na、Mg、K 主要来自海洋, Ca 在大洋上空主要来自海水, 在近海岸受陆源影响. Chan 等^[7]对香港地区海盐气溶胶的研究表明, 钠盐和镁盐是海盐气溶胶的重要组成部分. Parmar 等^[15]对 Agra 城市的气溶胶研究发现 K^+ 主要存在与细粒子中, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 在粗粒子中, Na^+ 细粒子和粗粒子中都有. Osada 等^[16]对日本中部地区的 Norikura 山研究发现当地的非海盐镁和钙的比值非常接近于中国沙漠地区. Wang 等^[17]对新西兰三城市的研究发现 Na^+ 、 Mg^{2+} 最高值出现在夏季, 非海盐 Ca^{2+} 最高值出现在冬季.

虽然很多文章都对大气中水溶性金属盐研究有

收稿日期: 2007-02-06; 修订日期: 2007-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(40525016); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407303)

作者简介: 张凯(1977~), 女, 博士, 主要研究方向为大气物理与大气环境, E-mail: zhangk96@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wys@mail.iap.ac.cn

所涉及,但目前没有系统完整的研究结果,对于水溶性金属盐的浓度特征和变化形式鲜见报道.本研究利用大气细颗粒物快速捕集及化学成分自动在线分析系统,考察了 2004-01 ~ 2005-12 北京大气可吸入气溶胶中水溶性金属盐的浓度变化范围,分析了这些物质的季节变化特征和日变化形势,并对它们的源汇作了初步探讨.

1 材料与方法

利用中国科学院大气物理研究所自建的大气细颗粒物快速捕集系统(RCFP)与离子色谱(IC, Dionex)相连构成的 RCFP-IC^[18,19]系统,可实时、在线、连续观测大气 PM₁₀ 中水溶性无机盐浓度的变化.其基本原理为:热的过饱和水蒸气与冷的气溶胶流正交混合,绝热膨胀,使细粒子长大成为能被惯性撞击器捕集的大粒子,长大的粒子在增长器末端与气体垂直分离,在惯性力的作用下沿轴线方向撞入带有内标的收集液,在蠕动泵推动下收集液被送入离子色谱进行在线的分离检测.样品在线分析的时间分辨率为 20min.观测 PM₁₀ 水溶性化学成分的同时,利用芬兰 Vaisala 公司生产的 Milos520 自动气象站观测,对研究时段的气象因子进行了同步连续观测.观测仪器在实验期间严格按照仪器说明进行操作和维护,保证了实验数据的准确性和可靠性.

观测地点位于北京中国科学院大气物理研究所铁塔分部院内(39°58'N, 116°22'E),常年大气物理、化学及气象因子的观测研究表明,该观测点对于北京市区的平均环境状况具有代表性^[20].观测时间从 2004-01 ~ 2005-12,其中 2005-10 因为仪器原因,缺失.

2 结果与分析

2.1 浓度变化范围

北京大气 PM₁₀ 中水溶性钠盐(Na⁺)2004 和 2005 年的年均值分别为 0.7 μg/m³和 0.8 μg/m³(表 1),月均浓度变化范围为 0.5 ~ 1.4 μg/m³;水溶性钾盐(K⁺)2004 和 2005 年的年均值分别为 1.4 μg/m³和 1.3 μg/m³,月均浓度变化范围为 0.5 ~ 2.5 μg/m³;与 Zheng 等^[21]观测的天坛站 K⁺ 浓度近似[年平均浓度:(1.94 ± 1.39) μg/m³,变化范围:0.13 ~ 6.0 μg/m³].镁盐(Mg²⁺)的浓度是所有水溶性无机盐中浓度最低的,2004 和 2005 年的年均值为 0.3 μg/m³,月均浓度变化范围为 0.1 ~ 0.5 μg/m³;水溶性钙盐(Ca²⁺)2004 和 2005 年的年均值差异非常大,分别为 1.9 μg/m³和 2.9 μg/m³,月均浓度变化范围为 0.6 ~ 5.8 μg/m³.2004 和 2005 年北京大气 PM₁₀ 中水溶性 Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 的年均浓度变化不大,但是 Ca²⁺ 浓度有了明显升高,这与北京奥运建设和地铁施工有明显关系.随着 2008 年北京奥运的临近,奥运场馆、奥运村、奥运办公设施以及地铁等相关配套设施的建设,施工面积不断扩大,施工扬尘不断增多,使得大气中水溶性 Ca²⁺ 浓度有所升高.

本实验的观测结果低于赵鹏等^[12]2004-08 在北京近郊农田的观测结果(表 1),说明北京城市和郊区颗粒物中水溶性金属盐浓度存在较大的差异.除了 Hamilton 城市外,本实验观测的 Na⁺ 浓度低于其他几个地区,这是因为其他几个地区都是沿海城市或大洋,海盐气溶胶中含有丰富的 Na⁺^[2],而 Hamilton 是新西兰北部的一个内陆城市,距离西海岸 50 km.

表 1 不同地区大气 PM₁₀ 中水溶性金属盐浓度¹⁾
Table 1 Concentration of metal ions of PM₁₀ in different area

时间	地点	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	数据来源
2004	北京	0.7	1.4	0.3	1.9	本研究
2005	北京	0.8	1.3	0.3	2.9	本研究
2004-08	北京	2.18	3.19	1.57	5.41	赵鹏等 ^[12]
2000-04 ~ 2004-05	Auckland	2.266	0.112	0.245	0.167	Wang 等 ^[17]
2000-04 ~ 2004-05	Christchurch	1.681	0.254	0.179	0.171	Wang 等 ^[17]
2000-06 ~ 2000-08	Hamilton	0.4	0.089	0.054	0.228	Wang 等 ^[17]
1993-08	Brisbane	1.224	0.186	0.431	1.474	Chan 等 ^[22]
1998-11 ~ 1999-04	中国台湾	3.51 ± 1.71	—	0.22 ± 0.13	0.58 ± 0.92	Lin ^[4]
1986 ~ 1987	大洋	3.8 ~ 5.9	0.14 ~ 0.25	0.35 ~ 0.54	0.14 ~ 0.28	陈立奇 ^[10]

1)陈立奇的观测结果为 TSP 中元素含量,由于海盐中的 Na、K、Mg、Ca 几乎都为水溶性无机盐,因此视同离子成分; Auckland、Christchurch、Hamilton 为新西兰的 3 个城市,前 2 个为沿海城市,第 3 个为内陆城市; Brisbane 为澳大利亚的沿海城市

2.2 季节变化特征

Mg^{2+} 是水溶性无机盐中浓度最低的一种物质(图 1), 其次为 Na^+ 、 K^+ , Ca^{2+} 的浓度最高, 2004 和 2005 年浓度最低值都出现在冬季, 说明冬季燃煤排放的污染物不是水溶性金属盐的主要来源. Na^+ 和 Mg^{2+} 的季节变化比较小. K^+ 和 Ca^{2+} 的季节变化比较明显, 其中 K^+ 浓度高值多出现在 3~4、6 和 10 月, Ca^{2+} 在 2004 和 2005 年季节变化并不完全一致, 2004 年秋季浓度最高, 冬季最低, 2005 年夏季最高, 冬季的浓度最低. 2005 年春夏秋三季 Ca^{2+} 的浓度都明显高于 2004 年, 这与奥运场馆建设、地铁道路施工, 以及新增住宅楼等的建筑扬尘有密切关系. 2004 和 2005 年冬季的浓度非常接近, 而且浓度远低于其它 3 个季节, 这与冬季大部分工地减少或停止施工有关. 由此可知, 由于北京整个城市市政建设, 北京大气中 Ca^{2+} 的主要来源于本地的施工扬尘. 来源于土壤和交通扬尘的 Ca^{2+} 主要以 CaCO_3 的形式存在^[9], CaCO_3 与大气中的 SO_2 、硫酸盐或酸式硫酸盐反应生成 CaSO_4 . Liu 等^[6]详细研究了春季和夏季北京大气气溶胶中的硫酸钙和硫酸钾.

2004-12 和 2005-12 是各种水溶性金属盐浓度差异较大的 1 个月(图 1), 根据北京市空气质量分析可知, 2004-12 北京市出现轻微(轻度)污染、中度污

染、严重污染的天数分别为 6、3、2 d(其它为 2 级以上良好天气, 下同), 2005-12 北京只出现了 8 d 的轻微(轻度)污染. 另外, 2004-12 北京市的平均风速($\bar{v}$)为 1.75 m/s, 而 2005-12 北京市的 $\bar{v}$ 为 2.3 m/s. 由此可知, 2005-12 人为污染较轻, 且有大风稀释, 因此水溶性金属盐的浓度较低.

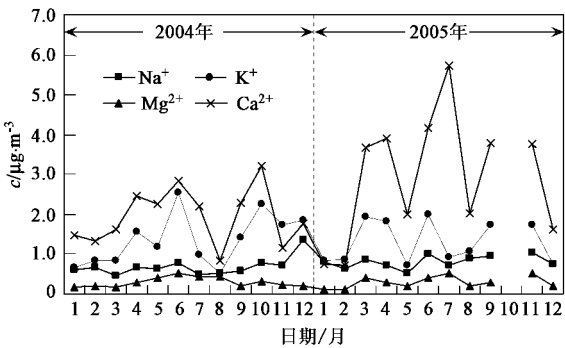


图 1 2004 和 2005 年 PM_{10} 中水溶性金属盐、风速和相对湿度

Fig. 1 Seasonal variation of alkali metal ion, wind speed and relative humidity in PM_{10} in 2004 and 2005, in Beijing

2.3 日变化特征

由图 2 可以看出, Na^+ 一年四季的日变化完全不同, 这时因为 Na^+ 每个月的日变化均不一样, 因此, 平均之后的每个季节 Na^+ 日变化非常不明显.

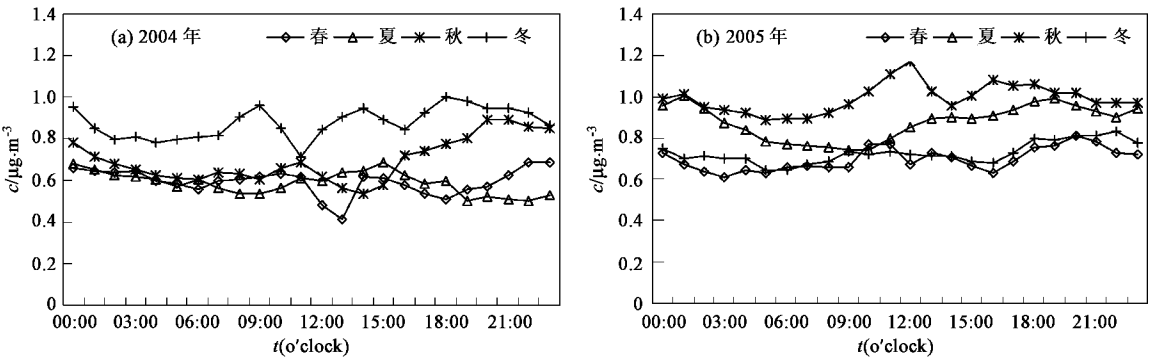


图 2 北京大气 PM_{10} 中 Na^+ 平均日变化

Fig. 2 Diurnal variation of sodium in PM_{10} in Beijing

K^+ 四季日变化 2004 和 2005 年有所差异(图 3), 以 2005 年的日变化为例, 从图 3 中可以看出春季的日变化呈现明显的上午浓度高, 下午浓度低的变化形式, 而且, 3~5 月份的日变化都有这种趋势, 3、4 月份较为明显, 5 月份变化幅度略小. 夏季 6 月份的日均浓度值明显高于 7、8 月份, 而且高值出现在 09:00 以后到 18:00 之前, 这与农业劳作有关, 7、

8 月份的日变化不明显, 因此整个夏季的日变化不是很明显. 秋季 9 和 11 月的日变化有非常明显的差异, 9 月呈现非常明显的上午浓度高, 下午浓度低的变化现象, 从 08:00 以后, K^+ 的浓度突然升高, 直到 13:00, 然后持续降低, 到 17:00~22:00 浓度都维持在一个低水平范围内. 11 月的日变化与冬季较为相似, 白天浓度低, 夜间浓度高, 但日平均浓度要高于

冬季, 冬季 3 个月的日变化较为一致, 都是白天浓度低, 夜间浓度略高。

Mg^{2+} 的日变化四季各有特点(图 4), 2004 和 2005 年春季和秋季相似, 夏季和冬季不同。春季和

秋季都表现为上午浓度高, 下午浓度低, 这应该与边界层的扩散有关, 下午湍流强烈, 对 Mg^{2+} 的扩散有明显影响, 夏季和冬季的日变化不明显。

Ca^{2+} 的日变化秋季最为明显(图 5), 呈现上午

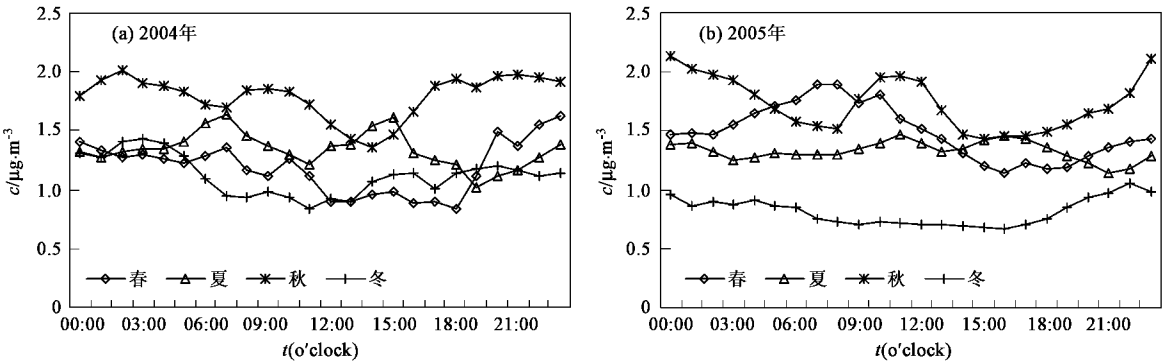


图 3 北京大气 PM_{10} 中 K^{+} 平均日变化
Fig.3 Diurnal variation of potassium in PM_{10} in Beijing

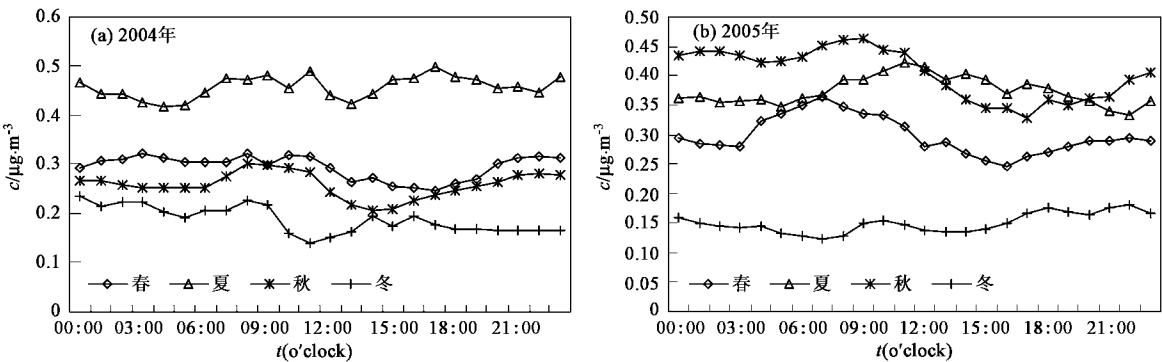


图 4 北京大气 PM_{10} 中 Mg^{2+} 平均日变化
Fig.4 Diurnal variation of magnesium in PM_{10} in Beijing

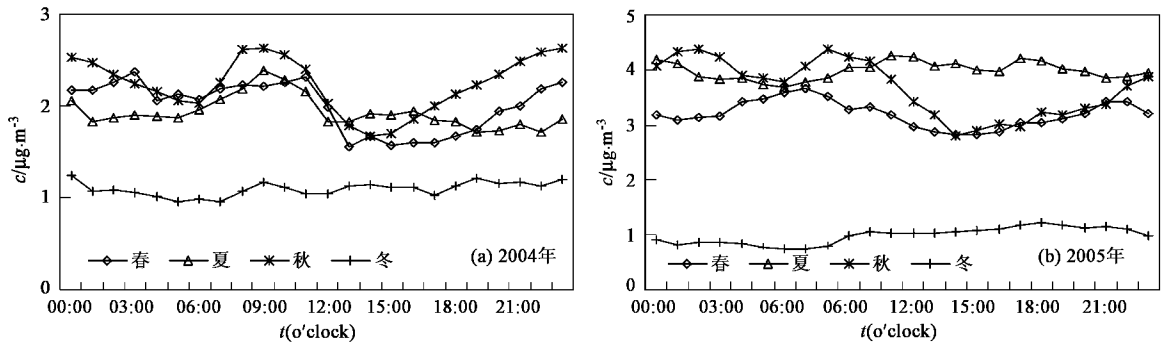


图 5 北京大气 PM_{10} 中 Ca^{2+} 平均日变化
Fig.5 Diurnal variation of calcium in PM_{10} in Beijing

浓度高, 下午浓度低的变化趋势, 说明下午边界层升高, 湍流增强对 Ca^{2+} 的影响较为强烈。其中 2004-09、

2004-10, 2005-09 的日变化非常明显, 而 11 月的日变化比较平缓。这 2 a 春季也呈现出与秋季相类似的

日变化趋势,但变化幅度远小于秋季.2005 年春季 3 月的日变化最为明显,4 月次之,5 月变幅最小.夏季和冬季的日变化不明显.

2.4 不同空气质量和重污染条件下水溶性金属盐浓度

2.4.1 不同空气质量水溶性金属盐浓度

根据 2004 和 2005 年国家环保总局发布的中国重点城市空气质量日报,将北京市的空气质量分为 7 类:优、良、轻度污染、轻微污染、中度污染、中度重污染、严重污染,根据不同空气质量得到水溶性金属盐的浓度(图 6).空气质量为优、良时,水溶性金属盐的浓度较低,从轻度污染开始,水溶性金属盐的浓度逐渐升高.北京市的首要污染物为 PM_{10} ,当空气质量下降时,大气中的 PM_{10} 浓度不断升高,附着在颗粒物上的各种污染物质浓度也不断升高,因此各种水溶性金属盐浓度随着空气质量的下降而升高.Yuan 等^[23]也发现部分 Na^+ 、 K^+ 来自污染.

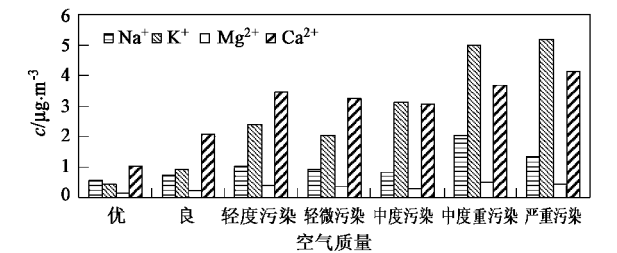


图 6 不同空气质量下各金属盐浓度

Fig.6 Concentration of alkali metal ions in different air quality

空气质量为优~轻度污染时,水溶性钙盐的浓度最高,中度污染条件下钾盐和钙盐浓度相近,中度重污染和严重污染时钾盐浓度高于钙盐.这 2 种空气质量多出现在 3、4、10 和 12 月,应该与秸秆燃烧和山火有关.Zheng 等^[21]研究也证实清明、秋收以及秋季落叶都是钾盐的重要来源.

2.4.2 重污染状况下水溶性金属盐浓度

2004-10-04~2004-10-10 北京出现严重大气污染过程, PM_{10} 及其中水溶性离子的浓度急剧升高,二次粒子不仅浓度升高,而且在总水溶性离子中的百分含量也升高^[13].水溶性金属盐的浓度在污染过程中有明显升高,但是它们在总水溶性无机盐中的质量分数却有所降低(表 2).由此说明,在空气污染期,虽然水溶性金属盐的浓度也随大气污染的加重而升高,但它们升高幅度远小于大气中的二次粒子.

2005-06-19~2005-06-25 北京出现轻微污染的天气里, K^+ 和 Ca^{2+} 日平均浓度有明显升高.2004 年冬

季与 2005 年春季 K^+ 和 Ca^{2+} 日平均浓度出现高值的日子也同时是北京污染较为严重的日子,说明 K^+ 和 Ca^{2+} 与大气污染有一定的相关性.

表 2 污染期和非污染期水溶性金属盐质量浓度和质量分数
Table 2 Concentration of alkali metal ions and percentage in all water-soluble ions in pollution and non-pollution period

指标	非污染期				污染期			
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
质量浓度/ $\mu g \cdot m^{-3}$	0.56	0.74	0.21	2.51	0.97	3.98	0.44	3.77
质量分数/%	1.8	2.4	0.7	8.1	0.7	2.8	0.3	2.6

2.5 水溶性金属盐来源分析

Duce 等^[24]研究海洋气溶胶的粒径分布,发现 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 分布在 $3 \mu m$ 的粒径以上,Gao 等^[2]也发现海盐中含有丰富的 Na^+ ,并主要分布于 $3.6 \sim 9.3 \mu m$.对青岛气溶胶研究结果表明^[25], Na^+ 主要在 $2.0 \mu m$ 以上的粗颗粒物中.陈永桥等^[26]发现北京气溶胶中 Na^+ 主要分布在粒径 $> 2.0 \mu m$ 的粗颗粒物中,由此可推测北京大气气溶胶中的 Na^+ 部分来自海洋.而对北京郊区夏季农田的颗粒物研究发现^[12], Na^+ 集中在粗粒子的 $3.2 \sim 5.6 \mu m$ 粒径段,另外在 $0.56 \sim 1.0 \mu m$ 粒径段有 1 个相对低的峰,Yao 等^[3]也发现 Na^+ 在粗细颗粒上有双峰现象,Osada 等^[16]证实土壤源是钠盐来源之一,陈永桥等^[26]研究也认为北京 Na^+ 浓度受地表植被影响较大,由此说明北京周边的颗粒物中 Na^+ 有海盐和土壤源 2 个来源.许多研究者用 Na^+ 、 Cl^- 的比值来反映海盐的贡献^[16],但由于北京气溶胶中的 Cl^- 除了海盐外,煤燃烧也是其重要来源之一^[27],因此对于海盐的贡献大小较难判断.

钾盐主要来源于土壤、生物质燃烧^[21]和植物释放^[8,15],因此通常被认为是生物质燃烧的标识性元素.对于 K^+ 的研究发现海盐中 K^+ 多分布于粗粒子中^[24,25],其它研究也发现 K^+ 在 $0.7 \sim 1.6 \mu m$ 和 $1.6 \sim 5.4 \mu m$ 存在 2 个峰,其中细粒子中的 K^+ 来自燃烧和生物质的呼吸过程并且占主要地位^[15].对北京春季和夏季的研究发现, K^+ 的峰值在细颗粒上^[3].如果认为北京大气中 Na^+ 都来源于海洋,根据大洋海水中 K/Na 的值 $0.037^{[24]}$ (表 3),可以粗略估计 PM_{10} 中来源于海洋的 K^+ 为 $0.026 \mu g/m^3$,占 1.9%,其余的来源于生物质燃烧等其他源,占 98.1%.也就是说北京大气 PM_{10} 中绝大部分水溶性钾盐来自生物质的排放、燃烧,海洋的贡献非常小.

粒径分析表明 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 主要在粗粒子中^[15],对北京的研究发现郊区夏季农田的颗粒物中

表 3 水溶性金属盐和 Na⁺/K⁺ 的比例
Table 3 Ratios of alkali metal ion to Na⁺ and K⁺

颗粒物	地点	K ⁺ /Na ⁺	Ca ²⁺ /Na ⁺	Mg ²⁺ /Na ⁺	Na ⁺ /Mg ²⁺	K ⁺ /Mg ²⁺	Ca ²⁺ /Mg ²⁺	数据来源
PM ₁₀	Agra(1998 年)	0.7	1.02	0.35	2.8	2	2.9	文献[15]
PM ₁₀	北京(2004 年夏)	1.51	2.44	0.67	—	—	—	文献[12]
PM ₁₀	北京(2004 年)	2	0.428 57	2.714 29	2.333	4.666 7	6.333 3	本研究
PM ₁₀	北京(2005 年)	1.625	0.375	3.625	2.667	4.333 3	9.666 7	本研究
海盐/土壤		0.037	0.038	0.12	2.1	1.7	3.7	Duce/Parnar ¹⁾

1)前 3 个比值来自于 Duce 等^[24]的海盐浓度比值,后 3 个比值来自 Parnar 等^[15]土壤浓度比值

Mg²⁺、Ca²⁺集中在粗粒子的 3.2~5.6 μm 粒径段^[12],城区 Ca²⁺在粗颗粒上,Mg²⁺夏季呈双峰,粗颗粒峰值高于细颗粒,春季只在粗颗粒上出现单峰^[3]. Zhang 等^[5,26]认为粗粒子中钙离子的主要来源是建筑尘,胡敏等^[11]发现城区粗粒子中的 Ca²⁺占 PM₁₀中钙离子的百分比 69%~88%,来源于土壤的 Ca²⁺由风扬尘进入大气.

镁元素可作为示踪物质来区分矿物气溶胶的来源^[28].土壤源是 Mg²⁺和 Ca²⁺的共同来源^[15,23],赵鹏等^[12]也观测到 Mg²⁺和 Ca²⁺的相关性非常高($r=0.9364$).本实验也发现,在大多数月份,Mg²⁺和 Ca²⁺的相关性非常好,说明它们有同源性.本研究中 2004 和 2005 年的 Mg²⁺和 Ca²⁺比值分别为 0.158、0.103,与中国沙漠地区非海盐 Mg²⁺与非海盐 Ca²⁺的比值(0.172)有较大差异^[9,11].根据以上分析可知这 2 a 北京大气中 Mg²⁺和 Ca²⁺主要以当地建筑施工的扬尘为主,有可能是当地土壤中 Mg²⁺和 Ca²⁺的比值与西北沙漠地区的有差异.根据大洋海水中 Mg/Na 的值 0.12^[15,24],可以粗略估计 PM₁₀中来源于海洋的 Mg²⁺为 0.084 μg/m³,其余的来源于扬尘.即来源于海洋的 Mg²⁺占 28%,来自扬尘贡献的占 72%.

为了解海盐的贡献率,假设大气中的钠盐全部来自海洋,根据 K⁺/Na⁺、Ca²⁺/Na⁺、Mg²⁺/Na⁺ 的值可以看出,它们都是非海盐. Parnar 等^[11]根据对印度 Agra 城市的研究认为 Mg²⁺主要来自土壤,并给出了此城市土壤中各种物质与 Mg²⁺的比值.但根据本研究结果可知,北京与 Agra 的土壤中金属盐的比值有较大区别(表 3).

2.6 降雨对水溶性金属盐浓度影响

因为大气 PM₁₀中水溶性无机盐的观测只占全月的一部分,因此用全月平均值减去降雨日均值并除以月平均值所得结果并不能很好地说明降雨对污染物的清除过程.本研究所用的降雨对污染物的清除公式为:

$$R = (1 - \rho_{\text{rain}}/\rho) \times 100\%$$

式中,ρ_{rain}代表降雨天的日平均值,ρ代表降雨天前后的日平均值.

如果降雨时间为夜间到凌晨,那么物质低浓度值出现在第 2 d,则 ρ_{rain}应用实际降雨后一天的数值,如果连续几天都有降雨,那么 ρ_{rain}应用这几天的平均值,而 ρ 最好用降雨前的数值,因为长时间高强度的降雨会对大气中的粒子有一个彻底清除过程,等粒子浓度重新反弹到原来的浓度需要一定时间^[14].

降雨能够有效去除大气气溶胶,其中的水溶性金属盐也会随着湿沉降从大气中清除^[14], Parnar 等^[15]发现雨季颗粒物和离子浓度较低,认为是由于降雨在清除大气颗粒物的同时也减少了土壤源排放的缘故.北京的降雨主要集中于夏季,占年降水量的 74%.根据 2004 和 2005 年 7、8 月的降水资料分析可知,降水对 Na⁺的清除大约为 10%~70%,其中小雨(日降水量 0.1~9.9 mm)为 10%左右,中雨(日降水量 10~24.9 mm)为 30%~50%,大到暴雨(日降水量 25~99.9 mm)为 60%~70%左右.降水对 K⁺的清除大约为 20%~80%,其中小雨到中雨时清除率为 20%~40%,大雨到暴雨时清除率为 50%~80%.降水对 Mg²⁺的清除大约为 10%~77%,其中小雨的清除率为 10%~30%,中雨、大雨、暴雨清除率为 30%~77%.降水对 Ca²⁺的清除大约为 5%~80%,其中小雨的清除率为 5%~30%,中到大雨的清除率在 40%~60%、暴雨的清除率在 70%~80%.

3 结论

(1)北京大气 PM₁₀水溶性金属盐中 Ca²⁺的浓度最高,其次为 K⁺、Na⁺,Mg²⁺浓度最低.Na⁺的季节变化不是很明显,但夏季和冬季容易出现高值.K⁺浓度高值多出现在 3~4、6 和 10 月.Mg²⁺夏季浓度较高.Ca²⁺最高值出现在夏季(7 月)和秋季(10 月).

(2) Na^+ 没有明显的日变化规律; K^+ 春季呈现上午浓度高, 下午浓度低, 冬季呈现白天浓度低, 夜间浓度高的日变化形式; Mg^{2+} 春秋季节的日变化相似, 上午浓度高, 下午浓度低, 夏季和秋季的日变化不明显; Ca^{2+} 秋季日变化明显, 上午浓度高, 下午浓度低, 其它季节不明显。

(3) 冬季采暖燃煤不是 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的主要来源, Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 浓度随着空气质量的下降而升高, 在重污染过程中, 它们在总水溶性离子中的百分含量降低, 但浓度会聚集并升高。各种金属盐的来源不同, 北京 PM_{10} 中 Na^+ 的主要来源包括海盐和土壤; K^+ 主要来源为北京周围农田秸秆燃烧和生物质排放; 土壤源是 Mg^{2+} 的重要来源; 秋季污染, 春季沙尘以及北京的施工扬尘是 Ca^{2+} 的重要来源。

(4) 降水对水溶性金属盐有清除作用, 但对它们的影响程度不一样。

致谢: 感谢张文研究员、孙扬、胡波、马志强、李江在实验过程中给予的帮助。

参考文献:

- [1] Hueber B J, Wang M X, Lu W X. Atmospheric Nitrate, Sulfate, Ammonium and Calcium Concentrations in China [J]. *Tellus*, 1988, **40**(B): 260-269.
- [2] Gao Y, Arimoto R, Duce R A, *et al.* Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea [J]. *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]*, 1996, **101**(D7): 12601-12611.
- [3] Yao X H, Lau A P S, Fang M, *et al.* Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1-inorganic ions [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**: 2991-3000.
- [4] Lin J J. Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles [J]. *Environment International*, 2002, **28**: 55-61.
- [5] Zhang D Z, Iwasaka Y. Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996 [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 3213-3223.
- [6] Liu X D, Zhu J, Espen P Van, *et al.* Single particle characterization of spring and summer aerosols in Beijing: Formation of composite sulfate of calcium and potassium [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**: 6909-6918.
- [7] Chan C K, Ha Z Y, Choi M Y. Study of water activities of aerosols of mixtures of sodium and magnesium salts [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 4795-4803.
- [8] Kleinman M T, Tomezyk C, Leaderer B P, *et al.* Inorganic nitrogen compounds in New York City [J]. *Air Annals of the New York Academy of Sciences*, 1979, **322**: 115-123.
- [9] Hoornaert S, Van Malderen H, Van Grieken R. Gypsum and other calcium-rich aerosol particles above the North Sea [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(5): 1515-1520.
- [10] 陈立奇, 杨绪林, 汤荣坤, 等. 环球海洋大气气溶胶化学研究, I. Na 、 Mg 、 K 、 Cl 、 Ca 、 Br 、 F 的特征[J]. *海洋学报*, 1992, **14**(6): 47-55.
- [11] 胡敏, 赵元良, 何凌燕, 等. 北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布[J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 1-6.
- [12] 赵鹏, 朱彤, 梁宝生, 等. 北京郊区农田夏季大气颗粒物质量和离子成分谱分布特征[J]. *环境科学*, 2006, **27**(2): 193-199.
- [13] Zhang K, Wang Y S, Wen T X, *et al.* Properties of nitrate, sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosols (PM_{10}) in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2007, **84**: 67-77.
- [14] Hu M, Zhang J, Wu Z J. Chemical compositions of precipitation and scavenging of particles in Beijing [J]. *Science in China Ser B Chemistry*, 2005, **48**(3): 265-272.
- [15] Parmar R S, Satsangi G S, Kumari M, *et al.* Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(4): 693-702.
- [16] Osada K, Kido M, Nishita C, *et al.* Changes in Ionic Constituents of Free Tropospheric Aerosol Particles Obtained at Mt. Norikura (2770 m a.s.l.), Central Japan, during the Shurin Period in 2000 [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 5469-5477.
- [17] Wang H, Shooter D. Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 6031-6040.
- [18] Weber R J, Orsini D, Daun Y, *et al.* A Particle-into-Liquid Collector for Rapid Measurement of Aerosol Bulk Chemical Composition [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, **35**(3): 718-727.
- [19] Wen T X, Wang Y S, Chang S Y, *et al.* On-line Measurement of Water-Soluble Ions in Ambient Particles [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2006, **23**(4): 586-592.
- [20] Wang Y S, Zhou L, Wang M X, *et al.* Trend of Atmospheric Methane in Beijing [J]. *Chemosphere-Global Change Science*, 2001, **3**: 65-71.
- [21] Zheng X Y, Liu X D, Zhao F H, *et al.* Seasonal characteristics of biomass burning contribution to Beijing aerosol [J]. *Science in China Ser B: Chemistry*, 2005, **48**(5): 481-488.
- [22] Chan Y C, Simpson R W, McTainsh G H, *et al.* Bailey G. M. Characterisation of chemical species in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**: 3773-3785.
- [23] Yuan H, Wang Y, Zhuang G S. MSA in Beijing aerosol [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, **49**(10): 1020-1025.
- [24] Duce R A, Arimoto R, Ray B J, *et al.* Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 1. Concentrations, sources and temporal variability[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1983, **88**(C9): 5321-5342.
- [25] 王珉, 胡敏. 青岛沿海地区大气气溶胶浓度与主要无机化学组成[J]. *环境科学*, 2001, **22**(1): 6-9.
- [26] 陈永桥, 张逸, 王章玮, 等. 北京市不同区域大气气溶胶粒子中水溶性离子的特征[J]. *环境化学*, 2004, **23**(6): 674-680.
- [27] 张凯, 王跃思, 温天雪, 等. 北京大气 PM_{10} 中水溶性氯盐的观测研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(5): 825-830.
- [28] Han L, Zhuang G S, Sun Y L, *et al.* Local and non-local sources of airborne particulate pollution at Beijing—The ratio of Mg/Al as an element tracer for estimating the contributions of mineral aerosols from outside Beijing [J]. *Science in China Ser B: Chemistry*, 2005, **48**(3): 253-264.