

京津冀区域气溶胶中无机水溶性离子污染特征分析

赵普生¹, 张小玲¹, 孟伟¹, 杨斌云², 樊文雁³, 刘怀玉⁴

(1. 中国气象局北京城市气象研究所, 北京 100089; 2. 河北气象科学研究所, 石家庄 050021; 3. 天津气象科学研究所, 天津 300074; 4. 承德市气象局, 承德 067000)

摘要:在北京、天津、石家庄、承德城区和北京上甸子区域本底站共设置 5 个采样点, 2009 ~ 2010 年分季节采集环境 PM_{2.5}, 并分析其中的无机水溶性离子, 进而研究京津冀区域气溶胶中离子组分的污染特征. 研究表明, 京津冀 PM_{2.5} 污染较重, 北京、天津和石家庄年均浓度均超过了 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 5 个站点二次离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+) 总年均浓度为 22 ~ 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 二次离子春夏两季浓度较高, 且夏季 SO_4^{2-} 浓度水平远远高于 NO_3^- . 反映地壳组分的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 春季浓度较高, 其中天津和石家庄 2 个城市地壳组分的污染相对较重; 北京市区 PM_{2.5} 和二次离子污染特征与 2004 前相比有较大变化, PM_{2.5} 浓度四季较稳定, 二次离子夏季明显高于其它季节, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值较以往明显升高; 上甸子 PM_{2.5} 和二次离子污染受到北京城区的影响较大.

关键词: 京津冀; 水溶性; 二次离子; 气溶胶; 特征

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)06-1546-04

Characteristics of Inorganic Water-soluble Ions from Aerosols in Beijing-Tianjin-Hebei Area

ZHAO Pu-sheng¹, ZHANG Xiao-ling¹, MENG Wei¹, YANG Bin-yun², FAN Wen-yan³, LIU Huai-yu⁴

(1. Institute of Urban Meteorology, China Meteorological Administration, Beijing 100089, China; 2. Meteorological Science Institute of Hebei Province, Shijiazhuang 050021, China; 3. Meteorological Science Institute of Tianjin, Tianjin 300074, China; 4. Chengde Meteorological Bureau, Chengde 067000, China)

Abstract: PM_{2.5} samples were collected at five sites in BTH (Beijing Tianjin and Hebei) area (four urban sites of Beijing, Tianjin, Shijiazhuang, Chengde, and one site of Shangdianzi background station) from 2009 to 2010. The inorganic water-soluble ions were analyzed and spatio-temporal characteristics of ions were concluded. The concentrations of PM_{2.5} were quite high, with annual average more than 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Beijing, Tianjin and Shijiazhuang. The annual average concentrations of secondary ions (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+) were 22-75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at five sites, and higher in the spring and summer. In BTH, SO_4^{2-} concentrations were much higher than NO_3^- in the summer, and Mg^{2+} and Ca^{2+} were higher in the spring. Mg^{2+} and Ca^{2+} were much higher in Tianjin and Shijiazhuang, reflecting more crust materials pollution. The characteristics of PM_{2.5} and water-soluble ions for Beijing in this paper were very different from the similar studies before 2004, showing more stable PM_{2.5} concentrations in four seasons, higher secondary ions in summer, and higher $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ than before. The results of Shangdianzi background station (SDZ) also showed that the aerosol pollution of SDZ was largely influenced by Beijing urban area.

Key words: Beijing, Tianjin and Hebei (BTH); water-soluble; secondary ion; aerosol; characteristic

随着经济快速发展, 京津冀地区在 SO_2 、PM₁₀ 等污染仍然较重的情况下, 其他大气污染物尤其是汽车尾气以及 VOCs 的排放迅速增加, 产生的臭氧, 可以进一步将 NO_x 、 SO_2 和 VOCs 氧化成二次气溶胶, 主要表现为细颗粒物污染加重, 其中二次离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+) 可以严重影响大气能见度和人体健康^[1,2].

近几年在北京城区针对 PM_{2.5} 浓度和化学组分的研究较多, 其中对气溶胶中无机水溶性离子的相关理化特征也进行了讨论^[3~6]. 但北京市自 1998 年以来, 在市区大量取缔燃煤锅炉, 到 2004 年锅炉基本改燃天然气, 且北京市目前机动车数量大幅增加, 大气污染特征有较大变化. 目前, 针对北京地区的气

溶胶相关研究较多, 在天津和上甸子本底站针对 PM_{2.5} 污染也开展了一定的研究^[7~9], 但对京津冀区域整体开展的细颗粒物相关研究仍较少.

北京上甸子大气本底站是世界气象组织区域大气本底观测站之一, 对于研究区域大气污染物背景浓度和污染状况非常重要. 本研究于 2009 ~ 2010 年在京津冀区域内, 围绕上甸子本底站在上甸子和 4

收稿日期: 2010-06-08; 修订日期: 2010-09-17

基金项目: 公益性行业 (气象) 科研专项经费项目 (GYHY200806027); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金项目 (IUMKY200907); 北京市自然科学基金项目 (8102016, 8092010); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2006CB403703)

作者简介: 赵普生 (1982 ~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为大气污染成因分析及防治, E-mail: pszhao@ium.cn

个主要城区点开展气溶胶同步采样工作,分析现阶段区域内无机水溶性离子尤其是二次离子的污染变化特征,系统了解区域内气溶胶污染状况,以期为进一步评估周边城市对上甸子本地站的影响,和开展区域气溶胶污染防治和能见度相关研究工作提供支持.

1 采样及分析

在北京城区宝联成分站 (BL)、上甸子本底站 (SDZ)、天津气象研究所 (TJ)、石家庄气象局 (SJZ) 和承德气象局 (CD) 设置 5 个采样点,利用中流量采样器 (TH-150A) 和石英滤膜,在四季选择特征月份 (2009 年 4 月、7 月、10 月和 2010 年 1 月) 同步采集环境空气 PM_{2.5},每日采样时间为 09:00 ~ 次日 08:00,每月至少保证 20 个有效样品.

利用 ISC-1000 离子色谱仪分析气溶胶中的无机水溶性离子组分 (Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻). 分析中的具体前处理和质控过程参照文献[10].

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 浓度

图 1 为 5 个采样点四季及全年的 PM_{2.5} 平均浓度,可知京津冀区域 PM_{2.5} 污染整体较重,北京、天津和石家庄城区站点的年均浓度均超过了 100 μg/m³,石家庄污染最重. 上甸子本底站春季 PM_{2.5} 浓度最高,可能和春季多风,周围山区裸地局地扬尘有关;北京城区浓度水平四季较为稳定;石家庄和承德由于燃煤采暖,冬季 PM_{2.5} 浓度最高;天津市由于夏秋两季静稳和低能见度天气较多,浓度较高.

此外,5 个站点 PM_{2.5} 浓度变化整体趋势较为一致,京津冀 PM_{2.5} 污染具有明显的区域性特征,除承

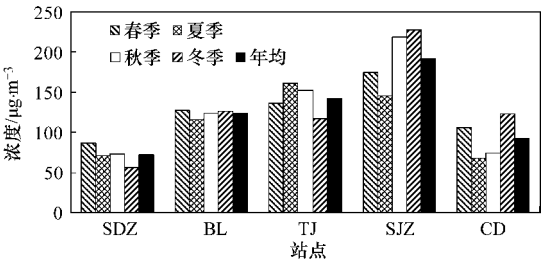


图 1 PM_{2.5} 季节及全年平均浓度

Fig. 1 Seasonal and annual average concentrations of PM_{2.5}

德与其他站点的相关性稍低,其余站点相互之间逐日浓度的相关系数都在 0.5 以上.

2.2 二次离子浓度

表 1 为 5 个采样点二次离子 (SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺) 的年均浓度,石家庄污染最重,天津和北京次之,承德市二次离子浓度整体低于上甸子本底站,由于上甸子本身没有人为污染源排放,表明上甸子很大程度受到南部城区影响. 5 个站点 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 年均浓度和占有检出无机水溶性离子的比重均超过 80%,占 PM_{2.5} 浓度比重在 24% ~ 43%,承德最低.

表 1 5 站点二次离子年均浓度

Table 1 Annual average concentrations of secondary ions at five sites

采样点	离子浓度/μg·m ⁻³			二次离子占 PM _{2.5} 比重/%
	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
SDZ	4.5	12.1	13.7	42.2
BL	6.4	20.5	19.1	37.2
TJ	7.6	18.6	24.7	36.0
SJZ	9.2	29.8	35.1	38.7
CD	4.0	5.8	12.9	24.5

图 2 为 5 个采样点二次离子的分季节浓度比较. 由图 2 可知,SDZ、BL、TJ 和 CD 四站点二次离子的

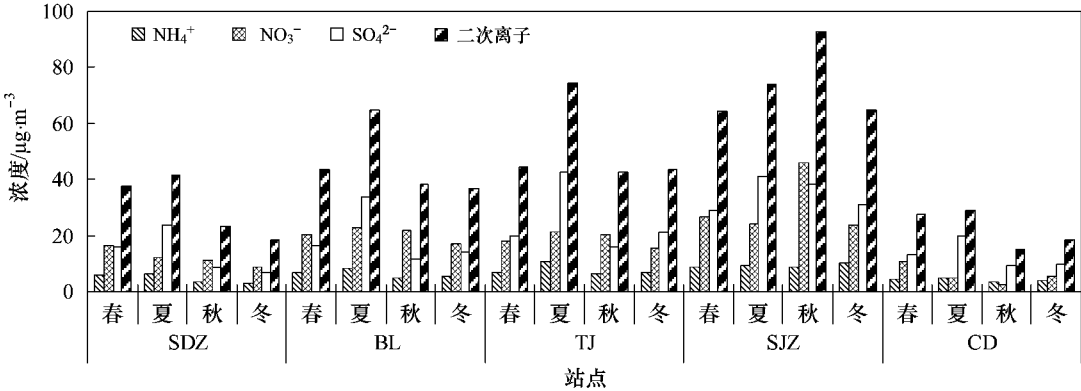


图 2 5 站点二次离子分季节浓度

Fig. 2 Seasonal concentrations of secondary ions at five sites

浓度都是春、夏两季高于秋、冬季,夏季二次离子的总浓度最高. SJZ 二次离子污染明显高于其它站点,尤以秋、冬两季最为明显.

表2 为各站点 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值的四季及全年均值. SDZ、BL、TJ、SJZ 和 CD 5 个站点 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的年均值分别为 0.95、1.13、0.86、0.80 和 0.41,说明北京市区机动车相对污染状况明显高于其它站点,上甸子本底站 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 高于 TJ、SJZ 和 CD 城区站,表明其受市区影响较大,承德市区固定源污染仍占主导地位. 从图 1 可知,各站点夏季较其它季节 SO_4^{2-} 浓度水平远远高于 NO_3^- , $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值夏季最低,表明夏季较强的光氧化能力对 SO_4^{2-} 形成的促进作用最为明显.

He^[3] 和 Sun^[5] 等分别在 1999 ~ 2000 和 2002 ~ 2003 在北京城区采集了 $\text{PM}_{2.5}$, 并分析了离子浓度特征. 表 3 中 TH 和 CGZ 分别为 He 研究中的车公庄站和清华站, BNU 为 Sun 等^[5] 研究中的北京师范

大学站. 通过对比发现,北京城区 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特点有较大变化,前面研究中无论二次离子还是 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度都是冬季明显高于其它季节,而本研究中北京城区 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平四季较为稳定,二次离子夏季浓度最高,冬季反而处于较低水平, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值较前面研究也明显升高. 这说明北京已经完全由煤烟型污染转化为机动车尾气为主导的反应性气体和细粒子的混合型污染.

表 2 各站点 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 四季及全年均值
Table 2 Seasonal and annual average values of $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ at five sites

采样点	春	夏	秋	冬	全年
SDZ	0.98	0.52	1.19	1.13	0.95
BL	1.15	0.72	1.60	1.08	1.13
TJ	0.90	0.52	1.20	0.82	0.86
SJZ	0.87	0.58	0.97	0.79	0.80
CD	0.72	0.24	0.25	0.42	0.41

表 3 北京城区二次离子浓度比较

Table 3 Comparisons of Secondary ion concentrations in Beijing urban area

站点	项目	离子浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$			$\text{PM}_{2.5}$ 浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$
		NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}		
BL(本研究)	年均	6.4	20.5	19.1	123.4	1.13
TH	年均	6.5	9.9	14.1	127	
	春	4.3	7.3	10.2	88.6	
	夏	5.7	4.6	17.1	—	
CGZ	秋	4.9	11.2	12.6	111.6	0.58
	冬	7.8	15.4	24.9	175.9	
	年均	6.2	10.3	14.5	115	
BNU	夏	10.4	12.2	16.0	77.3	0.76
	冬	12.9	17.0	30.4	135.7	0.56

2.3 其它无机水溶性离子

表 4 中为二次离子外的其它水溶性离子的年均浓度,其中 Mg 和 Ca 是重要的地壳元素. 天津和石家庄此 2 种离子污染程度明显较高,表明这 2 个城市地壳组分的污染相对较重; Cl^- 主要来源是海盐粒子和人为活动, TJ 和 SJZ 两站浓度最高, SDZ 浓

度最低. 分析季节均值发现, 5 个站点 Cl^- 浓度冬季相对较高, K^+ 浓度春季偏高, Na^+ 浓度季节性特征不明显. 受春季多风影响, Ca^{2+} 春季浓度相对较高, Mg^{2+} 在春、秋两季浓度偏高.

2.4 持续重污染条件下的离子浓度特征

2010 年 1 月 16 ~ 19 日,京津冀区域内出现了持续性的静稳天气过程,主要表现为能见度降低和大气污染加重,其中 BL、TJ 和 SJZ 这 4 d 平均能见度均 $< 10\text{km}$. 表 5 中为 5 个站点 16 ~ 19 日 $\text{PM}_{2.5}$ 和各无机水溶性离子的平均浓度. 由表 5 中可知,在持续重污染条件下,各站点气溶胶总浓度和各种无机水溶性离子浓度都有所增加,其中二次离子、 Cl^- 、 K^+ 浓度与年均值比较增加明显, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 这 2 种离子浓度变化较小,表明此污染过程主要是细粒子的持续累积过程,地壳尘对此过程影响较小.

表 4 其它无机水溶性离子年均浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 4 Annual average concentrations of other inorganic water-soluble ions/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

采样点	Cl^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
SDZ	0.8	0.3	1.2	0.1	0.7
BL	2.9	0.5	1.7	0.2	1.5
TJ	8.1	0.6	2.1	0.2	1.9
SJZ	8.6	0.7	3.4	0.3	2.7
CD	1.8	0.3	1.1	0.1	0.9

表 5 重污染过程 PM _{2.5} 和各无机水溶性离子平均浓度/μg·m ⁻³									
Table 5 Average concentrations of PM _{2.5} and water-soluble under heavy pollution condition /μg·m ⁻³									
采样点	PM _{2.5}	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
SDZ	131.0	6.8	29.8	19.5	1.4	0.4	2.2	0.1	0.5
BL	297.7	12.6	56.4	44.6	14.8	1.9	4.2	0.3	1.4
TJ	290.5	14.2	43.0	69.8	21.9	1.5	5.5	0.3	1.1
SJZ ¹⁾	759.6	25.2	94.2	99.4	40.6	1.8	8.9	0.5	5.7
CD	231.3	8.3	18.9	19.2	6.9	0.7	2.3	0.2	0.9

1) SJZ 站仅为 1 月 19 日的数据

3 结论

(1)京津冀区域 PM_{2.5}污染整体较重,其中石家庄污染最重,5 个站点 PM_{2.5} 浓度变化趋势较为一致,区域 PM_{2.5}污染具有明显的区域性特征.

(2)石家庄二次离子污染最重,夏、秋两季浓度最高,其余 4 个站点春夏两季浓度较高;通过各站点 NO₃⁻/SO₄²⁻ 比值发现北京市区机动车相对污染状况明显高于其它站点,承德市区固定源污染仍占主导地位;各站点夏季 SO₄²⁻ 浓度水平远远高于 NO₃⁻,表明夏季较强的光氧化能力对 SO₄²⁻ 形成的促进作用最为明显;上甸子 PM_{2.5}和二次离子浓度水平都表明其受到北京城区的影响很大.

(3)通过与北京数年前相关研究成果比较发现,目前北京城区 PM_{2.5} 浓度水平四季较为稳定,二次离子夏季浓度最高,冬季则处于较低水平,北京已经完全由煤烟型污染转化为机动车尾气为主导的反应性气体和细粒子的混合型污染.

(4)分析其它无机水溶性离子浓度发现,天津和石家庄 2 个城市地壳组分的污染相对较重, Mg²⁺和 Ca²⁺ 春季浓度偏高.

(5)在持续重污染条件下,各站点二次离子、Cl⁻、K⁺ 浓度明显增高,地壳尘对此过程影响较小,主要是细粒子的持续累积过程.

参考文献:

[1] Pope C A, Dockery D W. Critical review-health effects of fine

particulate; air pollution lines that connect [J]. Journal of Air & Waste Management Association, 2006, **56**: 709-742.

[2] Watson J G. Visibility Science and Regulation [J]. Journal of Air & Waste Management Association, 2002, **52**: 628-713.

[3] He K B, Yang F M, Ma Y L, *et al.* The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**: 4959-4970.

[4] Yao X H, Chan C K, Fang M, *et al.* The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**: 4223-4234.

[5] Sun Y L, Zhuang G S, Wang Y, *et al.* The air-borne particulate pollution in Beijing—concentration, composition, distribution and sources [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**: 5991-6004.

[6] 张凯,王跃思,温天雪,等. 北京夏末秋初大气细粒子中水溶性盐连续在线观测研究[J]. 环境科学学报, 2007, **27** (3): 459-465.

[7] Zhao X J, Zhang X L, Xu X F, *et al.* Seasonal and diurnal variations of ambient PM_{2.5} concentration in urban and rural environments in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**: 2893-2900.

[8] 苏晨,张小玲,刘强,等. 上甸子本底站气溶胶散射系数变化特征的初步分析[J]. 气候与环境研究, 2009, **14** (5): 537-545.

[9] 李伟芳,白志鹏,魏静东,等. 天津冬季大气中 PM_{2.5} 及其主要组分的污染特征[J]. 中国环境科学, 2008, **28** (6): 481-486.

[10] Landsberger S, Creatchman M. Elemental Analysis of Airborne Particles[M]. Newark: Gordon and Breach Publisher, 1999. 539-573.