DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.09.002

北京春季城区与远郊区不同大气粒径颗粒物中 水溶性离子的分布特征*

狄一安¹ 杨勇杰^{1**} 周 瑞¹ 于 氏¹ 郭 婧¹ 王婧瑞¹ 马志强² 张乐坚³

(1. 国家环境分析测试中心,北京,100029; 2. 北京城市气象工程技术研究中心,北京,100089;3. 中国气象局气象探测中心,北京,100081)

摘 要 为比较北京城区与远郊区大气颗粒物中水溶性无机离子的组成特征,2012 年 4 月,利用 Andersen 分 级撞击式采样器同时在 2 个采样点进行大气颗粒物分级采样,样品采用离子色谱分析.结果表明,城区和上甸子大气颗粒物中水溶性无机离子总浓度分别为(83.7±48.9) μ g·m⁻³和(75.5±52.9) μ g·m⁻³,NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 是最主要的水溶性无机离子,分别占总离子浓度的 81.2% 和 84.2%.粒径分布显示,Mg²⁺和 Ca²⁺在 5.8—9.0 μ m 的粒径范围出现峰值,Na⁺、NH₄⁺、Cl⁻在 0.43—1.1 μ m 和 4.7—9.0 μ m 的粒径范围出现双峰,K⁺、NO₃⁻和 SO₄²⁻在 0.65—2.1 μ m 的粒径范围出现峰值.后向轨迹簇分析表明,气团来自南方时,城区和上 甸子二次离子浓度分别为(92.4±40.0) μ g·m⁻³和(95.0±35.4) μ g·m⁻³,来自其他方向时,分别为(24.0± 10.8) μ g·m⁻³和(13.3±10.6) μ g·m⁻³.

关键词 大气颗粒物,水溶性无机离子,粒径分布.

大气颗粒物可以通过散射和吸收太阳光直接改变全球辐射平衡和分布,也可以作为云的凝结核影响云、雾的形成间接影响全球气候^[14].大气颗粒物通过呼吸道进入人体时,部分粒子可以附在呼吸道上,甚至进入肺部沉积下来,直接影响人类健康^[5-7].大气颗粒物对太阳辐射、能见度、云雾形成、粒子增长和气粒转化过程等的影响,在很大程度上是由其中的大气颗粒物粒径及其化学成分决定的.水溶性无机离子及其中的硝酸盐、硫酸盐、铵盐二次粒子是大气颗粒物尤其是细粒子的主要组成成分^[8-10].因此,研究水溶性无机离子组成与粒径分布对于了解大气颗粒物的物理化学性质、来源及形成机理具有重要的意义^[11].

北京作为中国的首都,位于华北平原的西北,属于北温带季风气候,其自身独特的地理环境和气候 环境原因不利于大气环境质量的改善^[12].近年来,随着经济和城市化进程的发展,大气颗粒物已成为北 京首要的污染物,越来越引起人们的关注.针对北京地区大气颗粒物中水溶性无机盐离子的研究主要集 中在组成变化特征、来源解析、粒径分布以及污染过程的机理研究^[9,13-15].这些研究多是针对单一采样 点开展,对于多个观测站点同时研究较少,而结合区域背景点的研究可以提供整个城市区域大气颗粒物 的污染特征.

本研究的目的是比较北京城区与区域背景点大气颗粒物水溶性无机离子的组成、粒径分布和来源, 获得区域大气颗粒物的污染特征,为区域大气颗粒物的防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样方法

(1)采样地点:上甸子(SDZ)区域本底站(117°07′E,40°39′N,海拨293.3 m),国家环境分析测试

²⁰¹³年3月27日收稿.

^{*}国家自然科学基金项目(41105089);北京市自然科学基金项目(8121002)资助.

^{**}通讯联系人, E-mail:yyj800308@163.com

中心(NERC)办公楼顶(116°25′E, 39°59′N).

(2) 仪器:使用 Andersen 分级采样器(流量:28.3 L·min⁻¹),粒子的 50% 切割等效空气动力学粒径(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).气象因子观测采用华创 CAWS600B 型自动气象站^[16],采样期间气象资料见图 1.

(3)采样时间: 2012 年 4 月 9 日 9:00 到 2012 年 4 月 23 日 9:00,每次采样持续 24 h,共计得到 28 组252 张膜样品.



图1 采样期间气象资料

Fig. 1 Meteorological information at SDZ and NERC during the sampling period

1.2 分析方法

(1)采样后放入密封袋中,置于冰箱中冷冻保存.取1/2 滤膜放入塑料瓶中,加入25 mL去离子水(电导率:18.2 MΩ·cm),超声提取0.5 h,静置,经过0.45 μm 过滤膜后进入离子色谱进行分析.

(2)样品中阳离子 NH₄⁺、Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺、Na⁺的含量使用 ICS 90 离子色谱(美国戴安公司)分析, 采用 CS12A 分离柱,CSRS II 抑制器,淋洗液为 22 mmol·L⁻¹的 MSA,流速为 1.0 mL·min⁻¹,检出限分别 为 0.004、0.008、0.002、0.002 和 0.002 mg·L⁻¹;样品中阴离子 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻的含量使用 ICS 2000(美 国戴安公司)分析,采用 AS11-HC 分离柱,ASRS 300 抑制器,淋洗液为 30 mmol·L⁻¹ KOH,流速 1.0 mL·min⁻¹,检出限分别为 0.02、0.02 和 0.01 mg·L⁻¹.

(3)全过程空白膜样品的处理方式与样品相同,每9个膜样品增加一个空白膜样品.

2 结果与讨论

2.1 水溶性无机离子的浓度特征

本研究把空气动力学直径 2.1 µm 作为粗、细粒子的分界^[12,15].表1为采样期间大气颗粒物中水溶 性无机离子的平均浓度.由表1可以看出,城区与上甸子总离子浓度的变化趋势基本一致.城区和上甸 子大气颗粒物中水溶性无机离子总浓度分别为(83.7±48.9)µg·m⁻³和(75.5±52.9)µg·m⁻³,城区细 粒子离子浓度为(55.8±41.8)µg·m⁻³占总颗粒物的 66.6%,上甸子细粒子离子浓度为(49.9± 41.0)µg·m⁻³占总颗粒物的 66.1%.NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺ 是最主要的水溶性无机离子,城区这 3 种离子 的离子浓度在细粒子中的比重为 90.6%,在粗粒子占 62.4%,在总颗粒物中占 81.2%;上甸子这 3 种离 子占细粒子中离子浓度的比重为 91.5%,在粗粒子占 70.2%,在总颗粒物占 84.2%.二次离子是北京地 区水溶性无机离子的主要组成成分.比较北京城区和上甸子可以看出,城区总离子浓度略高于上甸子, 是其 1.1 倍.城区 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NH₄⁺、Cl⁻、NO₃⁻和 SO₄²⁻浓度分别是上甸子的 0.8、1.8、2.2、 2.6、1.4、0.9、1.0和 1.0倍.Mg²⁺和 Ca²⁺浓度在 2个采样点差异较大,可能由于 Mg²⁺和 Ca²⁺主要来源 于地面扬尘和建筑施工扬尘^[12,15].城区建筑施工强度明显高于上甸子,而绿化率低于上甸子.另外,城 区机动车引起道路扬尘也要强于上甸子.

SDZ during the sampling period ($\mu g \cdot m^{-3}$)								
离子	城区			上甸子				
	细粒子	粗粒子	总颗粒物	细粒子	粗粒子	总颗粒物		
Na ⁺	0.78 ± 0.21	1.39 ± 0.24	2.17 ± 0.40	0.95 ± 0.50	1.68 ±1.12	2.63 ± 1.41		
K ⁺	1.12 ± 0.79	0.34 ± 0.09	1.46 ± 0.87	0.66 ± 0.55	0.16 ± 0.11	0.82 ± 0.65		
Mg^{2} +	0.09 ± 0.04	0.91 ± 0.36	1.00 ± 0.38	0.07 ± 0.03	0.39 ± 0.23	0.46 ± 0.24		
Ca ^{2 +}	0.45 ± 0.17	5.70 ± 2.84	6.15 ± 2.90	0.28 ± 0.13	2.09 ± 1.53	2.36 ± 1.57		
$\mathrm{NH_4^+}$	9.94 ± 4.89	5.78 ± 1.98	15.7 ± 6.47	7.03 ± 5.07	4.01 ± 2.24	11.0 ± 7.17		
Cl -	2.79 ± 2.07	2.18 ± 0.54	4.97 ± 2.45	2.30 ± 1.48	3.32 ± 2.19	5.62 ± 3.04		
NO_3^-	20.6 ± 17.9	5.95 ± 3.16	26.5 ± 20.4	18.9 ± 17.5	7.74 ± 5.28	26.6 ± 21.7		
SO_4^2 -	20.0 ± 17.7	5.70 ± 4.09	25.7 ± 21.6	19.7 ±17.1	6.21 ± 5.07	25.9 ± 21.3		
Σ	55.8 ± 41.8	28.0 ± 8.32	83.7 ± 48.9	49.9 ± 41.0	25.6 ± 14.3	75.5 ± 52.9		

表 1 采样期间北京城区与上甸子大气颗粒物中水溶性无机离子的平均浓度(μg·m⁻³) **Table 1** Average mass concentration of water soluble inorganic ions in PM at NERC and SDZ during the sampling period(μg·m⁻³)

水溶性无机离子的电荷平衡常常用来评估大气颗粒物的酸碱平衡^[13],采样期间大气颗粒物不同粒 径中阳、阴离子电荷比,见图 2. 城区粗粒子电荷比平均值为 2.8,细粒子电荷比平均值为 0.9;上甸子粗 粒子电荷比平均值为 1.2,细粒子电荷比平均值为 0.7. 城区粗粒子碱性比上甸子强,城区与上甸子细粒 子中电荷比均小于 1,均为酸性气溶胶,且上甸子酸性强于城区.这可能由于北京城区人类活动强度远 大于上甸子,引起大气颗粒物中高浓度的 Ca²⁺的中和作用所致.



图 2 大气颗粒物中阳离子与阴离子的比值随粒径的变化 Fig. 2 Variation of cation to anion ratio with aerosol size

2.2 水溶性离子的粒径分布

如图 3 所示,北京城区和上甸子水溶性离子的粒径分布相似,将水溶性离子的粒径分布按照其相似 性分为 3 类:(1) Mg²⁺和 Ca²⁺的粒径分布呈单峰型,主要分布在粗粒子中,在 5.8—9.0 µm 的粒径范围 出现峰值,城区 Mg²⁺和 Ca²⁺在粗粒径段的峰值明显高于上甸子.这是由于 Mg²⁺和 Ca²⁺主要来源于道 路扬尘、城市建筑扬尘,城区人类活动的强度远大于上甸子,而且郊区的绿化率高于城区.(2) Na⁺、 NH₄⁺、Cl⁻的粒径分布在 0.43—1.1 µm 和4.7—9.0 µm 的粒径范围出现双峰;上甸子 Na⁺和 Cl⁻在粗粒 径段峰值高于城区,上甸子和城区粗粒子 Cl⁻/Na⁺分别为 2.0 和 1.6,与海水中比值 1.8^[17]接近,说明 Na⁺和 Cl⁻在粗粒子中主要来源于海盐.上甸子和城区细粒子 Cl⁻/Na⁺分别为 2.4 和 3.5,高于海水中 的比值,主要来源于燃煤源^[13],城区燃煤源的影响高于上甸子.城区 NH₄⁺粗、细粒径段的峰值均略高于 上甸子.NH₄⁺ 主要源于牲畜喂养、农业灌溉和有机质的降解等产生的 NH₃在大气中的转化^[18-19].相对于 上甸子而言,城市的边界层气象条件更不利于污染物的稀释扩散所致.城区和上甸子 NH₄⁺与 SO₄²⁻的物 质的量之比均大于 2,表明 NH₄⁺ 未被 SO₄²⁻ 完全中和,可能以(NH₄)₂SO₄和 NH₄NO₃的形式存在.(3) K⁺、NO₃⁻和 SO₄²⁻的粒径分布呈单峰型,主要分布在细粒子中,在 0.65—2.1 µm的粒径范围出现峰值, 城区高于上甸子.K⁺常被用作生物质燃烧的示踪物,而燃烧产生的 K⁺主要分布在 1 µm 以下的细粒子 中^[15],与本研究结果一致. 城区和上甸子 NO₃⁻和 SO₄²⁻均呈液滴模态,说明非降水的云滴或者雾滴反应 是它们的重要形成途径. 值得关注的是,在城区细粒子中 NO₃⁻和 SO₄²⁻主要集中在 0.65—1.1 μ m 和 1.1—2.1 μ m 粒径段,而在上甸子细粒子中 NO₃⁻和 SO₄²⁻主要集中在 0.43—0.65 μ m 和 0.65—1.1 μ m 粒径段,说明城区中高相对湿度和高污染源排放强度更利于这两种离子的生成和增长.



图 3 采样期间北京城区与上甸子水溶性离子的粒径分布 Fig. 3 Size distribution of water soluble ions at NERC and SDZ during the sampling period

2.3 二次离子特征分析

大气颗粒物中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的质量比可以用来比较固定源(如燃煤)和移动源(如机动车)对大气 中硫和氮的贡献量^[20]. 若 NO_3^-/SO_4^{2-} 的比值较高,说明机动车排放对 SO_2 和 NO_3 的贡献大于燃煤;反之,

32 卷

则说明 SO_2 和 NO_x 主要来自于煤的燃烧^[21].发达国家大气污染物主要来自汽车尾气, NO_3^-/SO_4^{2-} 一般大于1, 而我国大部分地区一般为 0.3—0.5^[22].本研究中城区和上甸子大气颗粒物中 NO_3^-/SO_4^{2-} 均为 1.03, 说明该地区机动车尾气是 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的主要来源.

利用 NOAA 的 HYSPLIT 轨迹模型进行后向气团轨迹分析,推测 2 个采样点大气颗粒物的可能来 源,采样点后向轨迹线起始高度为当地地面高度以上 500m,每条后向轨迹时间间隔为 6 h,后向轨迹时 间设定为 48 h^[23-24].轨迹簇的统计分析先采用层次分析法得出主要的轨迹类别,然后用 K 均值法得到 各类中心的经纬度^[25].由图 4 可以看出,城区和上甸子在采样期间气团的后向轨迹较相似,均分为5 类, 主要来自 2 个方向,其中以来自偏南方的气团为主,分别为 61.1% 和 59.6%,其余来自偏西北方向.结 合二次离子逐日变化图 5,可以发现,来自偏西北方向的气团时,二次离子平均浓度在城区和上甸子分 别为(24.0±10.8) μg·m⁻³和(13.3±10.6) μg·m⁻³;来自偏南方向的气团时,二次离子平均浓度分别 为(92.4±40.0) μg·m⁻³和(95.0±35.4) μg·m⁻³.从上甸子本底站所处的具体位置来看,偏西北方向 为较清洁的山区,偏南方向为污染排放较重的城市地区,因此,不同气团来向下二次离子平均浓度代表 了来自山区的清洁气团和来自城区的污染气团控制下采样点的浓度状况.值得关注的是,在来自偏南方 向的气团时,上甸子二次离子平均浓度高于城区,说明污染气团在传输过程中又有新的二次离子生成, 导致污染源下游地区出现累积的污染特点.



图4 采样期间城区和上甸子气团的后向轨迹

Fig. 4 Air mass backward trajectories for NERC and SDZ during the sampling period





Fig. 5 Daily variation of secondary inorganic ions at NERC and SDZ during the sampling period

9期

3 结论

 (1)北京城区和上甸子大气颗粒物中水溶性离子(NH₄⁺、Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺、Na⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻)总 浓度分别为(83.7±48.9)μg·m⁻³和(75.5±52.9)μg·m⁻³,细粒子分别占 66.6%和 66.1%,二次离子 NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺ 是最主要的水溶性无机离子.

(2) 水溶性离子的粒径分布显示,城区和上甸子 NO₃⁻和 SO₄²⁻均呈液滴模态,说明非降水的云滴或 者雾滴反应是它们的重要形成途径.

(3)与我国其他地区不同,城区和上甸子大气颗粒物中 NO₃⁻/SO₄²⁻ 均大于 1,表明机动车尾气是 NO₅⁻和 SO₅²⁻ 的主要来源.

(4) 在来自偏南方向的气团时,区域背景站上甸子二次离子平均浓度高于城区,说明污染气团在传输过程中又有新的二次离子生成,导致污染源下游地区出现累积的污染特点.

参考文献

- [1] IPCC. limate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[R]. Geneva, Switzerland: IPCC, 2007
- [2] Gilli G, Traversi D, Rovere R, et al. Airborne particulate matter: Ionic species role in different Italian sites [J]. Environ Res, 2007, 103: 1-8
- [3] Myhre G, Myhre A, Stordal F. Historical evolution of radiative forcing of climate [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (13): 2361-2373
- [4] Verma S, Boucher O, Upadhyaya H C, et al. Sulfate aerosols forcing: An estimate using a three-dimensional interactive chemistry scheme
 [J]. Atmospheric Environment. 2006, 40(40): 7953-7962
- [5] Sheffield, P, Roy, A, Wong, K, et al. Fine particulate matter pollution linked to respiratory illness in infants and increased hospital costs
 [J]. Health Aff (Millwood), 2011, 30 (5): 871-878
- [6] Neuberger M, Schimek M G, Horak Jr F, et al, Acute effects of particulate matter on respiratory diseases, symptoms and functions: epidemiological results of the Austrian Project on Health Effects of Particulate Matter (AUPHEP) [J]. Atmos Environ, 2004, 38: 3971-3981
- [7] Tie X X, Wu D, Brasseur G. Lung cancer mortality and exposure to atmospheric aerosol particles in Guangzhou, China [J]. Atmos Environ, 2009, 43: 2375-2377
- [8] Ali-Mohamed A Y. Estimation of inorganic particulate matter in the atmosphere of Isa Town, Bahrain, by dry deposition. Atmos Environ, 1991, Part B 25: 397-405
- [9] Sun Y, Zhuang G, Tang A A, et al. Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 3148-3155
- [10] Hueglin C, Gehrig R, Urs Baltensperger U, et al. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland[J]. Atmos Environ, 2005, 39: 637-651
- [11] Zhang T, Cao J J, Tie X X, et al. Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources
 [J]. Atmospheric Research, 2011, 102: 110-119
- [12] Yang Yongjie, Wang Yuesi, Huang Weiwei, et al. Size distributions and elemental compositions of PM on typical clear, haze and fog days in Beijing, China[J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2010, 27(3): 663-675
- [13] Wang Y, Zhuang G, Tang A, et al. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 3771-3784
- [14] Wang Y, Zhuang G, Sun Y, et al. Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 7020-7029
- [15] 徐宏辉,王跃思,温天雪,等.北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布[J].环境科学,2007,28(1):14-19
- [16] 狄一安,杨勇杰,马志强,等. 北京市城区北部大气气态汞的特征分析[J]. 环境化学, 2012, 31(10): 1656-1657
- [17] 陈永桥,张逸,张晓山.北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化[J]. 生态学报, 2005, 25(12): 3231-3236
- [18] 韩月梅, 沈振兴, 曹军骥, 等. 西安市大气颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征[J]. 环境化学, 2009, 28(2): 261-266
- [19] 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
- [20] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, et al. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM2.5 and TSP aerosol in Shanghai [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(16): 2935-2952
- [21] 银燕, 童尧青, 魏玉香, 等. 南京市大气细颗粒物化学成分分析[J]. 大气科学学报, 2009, 32(6): 723-733

- [22] 郭照冰,包春晓,陈天蕾,等.北京奥运期间气溶胶中水溶性无机离子浓度特征及来源解析[J].大气科学学报,2011,34(6): 683-687
- [23] Draxler R R, Rolph G D. 2013. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model[EB/OL] [2013-02-20]. http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD
- [24] Rolph G D. Real-time Environmental Applications and Display sYstem[EB/OL]. [2013-02-20]. http://ready. arl. noaa. gov. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD
- [25] Tang G, Li X, Wang Y, et al. Surface ozone trend details and interpretations in Beijing, 2001—2006[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9: 8813-8823

Size distributions of water-soluble inorganic ions at urban and rural sites in Beijing during spring

DI Yi'an ¹	YANG Yongjie ¹ *	$ZHOU Rui^1$	$YU Yue^1$	$GUO \ Jing^1$
	WANG Jingrui ¹	$MA \ Zhiqiang^2$	ZHANG Le	jian ³

(1. National Research Center for Environmental Analysis and Measurement, Beijing, 100029, China;

2. Beijing Urban Meteorological Engineering Technology Research Center, Beijing, 100089, China;

3. Meteorological Observation Center, China Meteorological Administration, Beijing, 100081, China)

ABSTRACT

In order to investigate the characteristics of water-soluble inorganic ions in particulate matter (PM) at urban and rural sites in Beijing, PM samples were collected with Thermo Scientific Andersen impactors at both sites. The water-soluble inorganic ions were analyzed by IC. The results showed that the concentrations of the total water-soluble inorganic ions at urban and rural sites were $(83.7 \pm 48.9) \ \mu g \cdot m^{-3}$ and $(75.5 \pm 52.9) \ \mu g \cdot m^{-3}$. NO₃⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺ were the major ions in particulate matter at both sites, which accounted 81.2% and 84.2% of all the ions. Furthermore, Mg²⁺ and Ca²⁺ were mainly associated with coarse particles with a peak at 5.8—9.0 μ m, Na⁺, NH₄⁺ and Cl⁻ had a multi-mode distribution, with peaks at 0.43—1.1 μ m and 4.7— 9.0 μ m. K⁺, NO₃⁻ and SO₄²⁻ were mainly associated with fine particles with a peak at 0.65—2.1 μ m. The backward air mass trajectory analysis suggested that the concentrations of secondary ion were (92.4 ± 40.0) μ g·m⁻³ and (95.0 ± 35.4) μ g·m⁻³ when the air mass came from the south, and (24.0 ± 10.8) μ g·m⁻³ and (13.3 ± 10.6) μ g·m⁻³ when the air mass came from the other directions at urban and rural sites.

Keywords: particulate matter, water-soluble inorganic ions, size distribution.