DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2015.06.2014102703
刘俊卿,杨勇杰,周瑞, 等.西藏日喀则地区夏、冬季大气颗粒物水溶性离子粒径分布特征[J].环境化学,2015,34(6):1103-1108
LIU Junqing, YANG Yongjie, ZHOU Rui, et al. Size distributions of water-soluble inorganic ions in atmospheric particulate matter in Shigatse[J]. Environmental Chemistry,2015,34(6):1103-1108

西藏日喀则地区夏、冬季大气颗粒物水溶性离子粒径分布特征 *

刘俊卿[1,2] 杨勇杰[3**] 周 瑞[3] 于 跃[3] 狄一安[3] 伟色卓玛[4] 卜晓辉[5]

(1. 西藏日喀则市地区气象局, 日喀则, 857000; 2. 西藏自治区人工影响天气中心, 拉萨, 850000;
3. 国家环境分析测试中心, 北京, 100029; 4. 西藏日喀则地区定日县气象局, 日喀则, 857000;
5. 西藏日喀则地区拉孜县气象局, 日喀则, 857000)

摘 要 为研究日喀则不同粒径大气颗粒物中水溶性无机离子的组成特征,利用 Andersen 分级撞击式采样器在夏、冬季进行大气颗粒物分级采样,采用离子色谱测定 NH_4^+、Ca^{2+}、K^+、Mg^{2+}、Na^+、SO_4^{2-}、NO_3^- 和 Cl^-等 8 种离子浓度.结果表明,夏、冬季总离子浓度分别为 9648±3030、4925±1138 ng·m^{-3}.夏季离子浓度高低顺序为 $Cl^- > Ca^{2+} > NH_4^+ > Na^+ > SO_4^{2-} > NO_3^- > K^+ > Mg^{2+}$,$Cl^-$、$Ca^{2+}$、$NH_4^+$ 和 Na^+占总离子浓度的比重为 74.9%;冬季水溶性无机离子浓度高低顺序为 $Cl^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > Mg^{2+}$,$Cl^-$、$SO_4^{2-}$、$NH_4^+$ 和 NO_3^- 占总离子浓度的比重为 88.0%.夏、冬季大气颗粒物中所有水溶性无机离子的粒径分布均成双峰型.夏季,大气颗粒物中 SO_4^{2-} 与 Mg^{2+}(r=0.951)、Ca^{2+}(r=0.947),NO_3^- 与 Mg^{2+}(r=0.904)、Ca^{2+}(r=0.843),在 0.01 水平(双侧)上均显著相关;冬季,细粒子中 K^+与 Cl^-(r=0.740)、SO_4^{2-}(r=0.929)及 NO_3^-(r=0.920),在 0.01 水平(双侧)上显著相关.

关键词 水溶性无机离子, 日喀则, 粒径分布.

Size distributions of water-soluble inorganic ions in atmospheric particulate matter in Shigatse

LIU Junqing[1,2] *YANG Yongjie*[3**] *ZHOU Rui*[3] *YU Yue*[3] *DI Yi'an*[3]
Weisezhuoma[4] *BU Xiaohui*[5]

(1. Shigatse Meteorological Bureau, Shigatse, 857000, China; 2. Whether Modification Center of Trbet, Lhasa, 850000, China
3. National Research Center for Environmental Analysis and Measurement, Beijing, 100029, China;
4. DingriMeteorological Bureau, Shigatse, 857000, China; 5. LaziMeteorological Bureau, Shigatse, 857000, China)

Abstract: To investigate the size distributions of water-soluble inorganic ions in PM in Shigatse, samples were collected by Thermo Scientific Andersen impactor in summer and winter. Eight water-soluble inorganic ions, including NH_4^+, Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}, Na^+, SO_4^{2-}, NO_3^- and Cl^-were analyzed by IC. The results showed that concentrations of all ions were 9648±3030 ng·m^{-3}in winter and 4925±1138 ng·m^{-3} in summer. Variations of ion concentrations were observed in the following order: $Cl^- > Ca^{2+} > NH_4^+ > Na^+ > SO_4^{2-} > NO_3^- > K^+ > Mg^{2+}$ in summer, and $Cl^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > Mg^{2+}$ in winter. Concentrations of Cl^-, Ca^{2+}, NH_4^+ and Na^+ accounted for 74.9% of all the ions in PM in summer, and those of Cl^-, SO_4^{2-}, NH_4^+ and NO_3^- accounted for 88.0% of all the ions in PM in winter. Correlations of SO_4^{2-} and Mg^{2+}(r=0.951), Ca^{2+}(r=0.947) were significant

2014 年 10 月 27 日收稿.
* 国家自然科学基金项目(41105089)资助.
* * 通讯联系人,E-mail:yyj800308@163.com

at the 0.01 level, and those of NO_3^- and Mg^{2+} ($r=0.904$), Ca^{2+} ($r=0.843$) were also significant at the 0.01 level in summe. Correlations of K^+ and Cl^- ($r=0.740$), SO_4^{2-} ($r=0.929$), NO_3^- ($r=0.920$) were significant at the 0.01 level.

Keywords: water-soluble inorganic ions, Shigatse, size distribution.

水溶性无机离子是大气细颗粒物的主要组成成分,可通过影响气溶胶的吸湿性和酸度来改变气溶胶的物化及光学特性,对人体健康、生态环境、全球辐射平衡等产生直接或间接的影响,因此近年来备受关注[1-4].

由于青藏高原特殊的自然地理环境,有关该地区大气颗粒物中无机离子方面的研究较少.Wake等[5]最早在青藏高原的冰川区开展了大气气溶胶水溶性离子研究,结果表明夏季喜马拉雅山中、东段和高原中部的各拉丹东峰地区主要离子以 NH_4^+、SO_4^{2-}、NO_3^- 和 Ca^{2+} 占主导地位,它们的浓度值与其它处在对流层的偏远地区在同一水平;夏季高原东北部气溶胶中 Ca^{2+}、SO_4^{2-}、Mg^{2+} 和 Cl^- 浓度较高,可能反映周围干旱区(如柴达木盆地)陆源物质的输入.杨东贞等[6]1994 年秋冬季对瓦里关基准站进行了气溶胶样品的质量浓度、可溶性离子浓度的时空特征研究,得出水溶性离子大小顺序为 $NH_4^+ \approx Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$,与临安、龙凤山区域本底站相比较,瓦里关山站代表了全球大陆尺度的环境,水溶性离子浓度最低.姚檀栋等[7]对青藏高原雪冰化学的地域分布研究表明,Na^+ 浓度有从青藏高原中部向南缘增加的趋势,而 K^+,Mg^{2+} 和 Cl^- 浓度有从高原中心向北部和南部增加的趋势;Ca^{2+} 浓度的空间分布明显地表现出从北部和中心的大陆性冰川向南缘的海洋性冰川减少的趋势,说明它们在青藏高原的分布主要受到不同来源的影响.

日喀则地区地处喜玛拉雅山北麓、雅鲁藏布江南岸,面积 18.2 万平方公里,平均海拔 4000 m 以上.日喀则是西藏第二大城市,人口 72 万,历来被誉为西藏的粮仓,主要产业是农业,其农业产量约占全区总产量的 1/2[8].

本研究于夏、冬季在青藏日喀则地区进行大气颗粒物的分级采样,利用离子色谱仪测定其中主要水溶性离子的浓度,获得水溶性离子的组成、粒径分布、季节变化及来源特征.

1 材料与方法

1.1 采样方法

采样地点: 青藏日喀则地区气象局观测场内(88°53 ′E, 29°15 ′N, 海拔 3836 m), 采样点进气口据地面高度约 10 m,周围无障碍物影响.

仪器: 使用 Andersen8 级采样器(流量: 28.3 $L \cdot min^{-1}$), 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、0.43 μm, 采样使用聚酯纤维膜(Whatman).

采样时间: 夏季为 2012 年 6 月至 8 月,冬季为 2012 年 12 月至 2013 年 2 月,每周采样 1 次,周一 10:00到周五 10:00,每次采样持续 96 h.夏季获得 13 组 117 张膜样品,冬季获得 12 组 108 张膜样品.采样期间气象资料见表 1.

表 1 日喀则地区采样期间气象资料

Table 1 Meteorological information during the sampling period in Shigatse

时间	风速/($m \cdot s^{-1}$)	温度/℃	相对湿度/%	大气压/hPa
2012 年 6 月	1.69	17.4	37.2	635
2012 年 7 月	1.28	15.4	61.7	638
2012 年 8 月	0.96	14.5	61.5	642
2012 年 12 月	1.11	−1.30	21.0	637
2013 年 1 月	1.20	−2.71	18.6	635
2013 年 2 月	1.45	0.08	24.2	638

1.2 分析方法

样品采集后放入密封袋中,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 滤膜后进入离子色谱进行分析.

样品中阳离子 NH_4^+、Ca^{2+}、K^+、Mg^{2+}、Na^+ 的含量使用 ICS90 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、0.002 mg·L^{-1};样品中阴离子 SO_4^{2-}、NO_3^-、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、0.01 mg·L^{-1}.

整个实验过程进行严格的质量控制,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.

1.3　后向轨迹分析

利用 NOAA 的 HYSPLIT 轨迹模型进行后向气团轨迹分析,见图 1,采样点后向轨迹线起始高度为当地地面高度以上 500 m,每条后向轨迹时间间隔为 6 h,后向轨迹时间设定为 48 h.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[9].

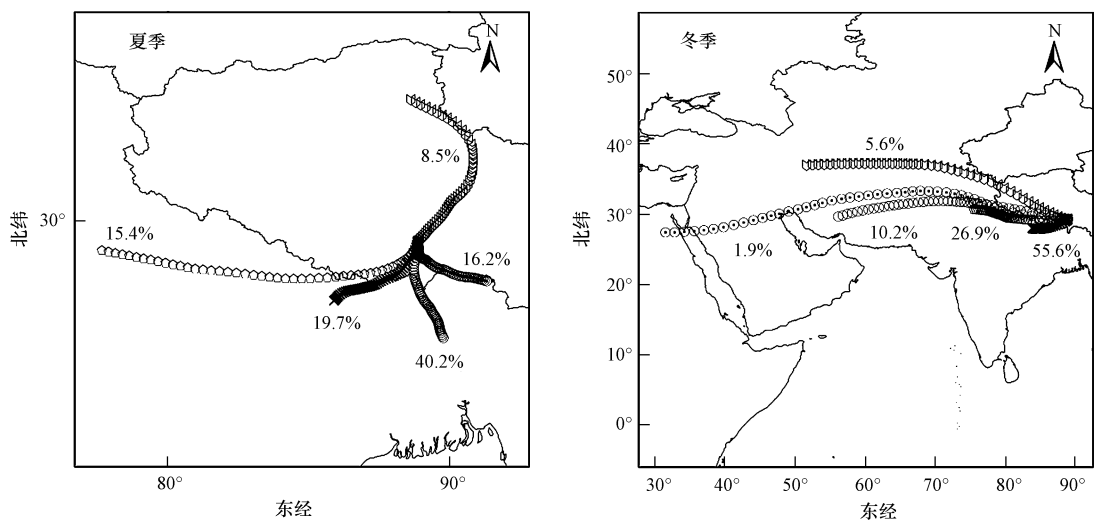

图 1　采样期间采样点气团的后向轨迹

Fig.1　Air mass backward trajectories for sampling site during the sampling period

2　结果与讨论

2.1　日喀则地区夏、冬季无机水溶性离子浓度特征

图 1 为日喀则夏、冬季采样期间大气颗粒物中水溶性无机离子浓度变化,冬季总离子浓度为 9648±3030 ng·m^{-3},夏季为 4925±1138 ng·m^{-3},冬季是夏季离子总浓度的 1.96 倍.冬季到达日喀则的气团主要来自其偏西方向(图 1);夏季受到印度洋季风的影响,气团主要来自偏南方向.冬季气团主要途径日喀则西部的戈壁和荒漠,说明局地源是大气颗粒物的主要来源;夏季气团主要途径日喀则南部的重污染区域[10-11],区域传输是其主要来源.

冬季日喀则大气颗粒物中水溶性无机离子浓度高低顺序为 Cl^-(4001±1089 ng·m^{-3}) > SO_4^{2-}(1940±844 ng·m^{-3}) > NH_4^+(1357±375 ng·m^{-3}) > NO_3^-(1189±478 ng·m^{-3}) > Ca^{2+}(499±278 ng·m^{-3}) > Na^+(326±68 ng·m^{-3}) > K^+(286±183 ng·m^{-3}) > Mg^{2+}(48±24 ng·m^{-3});夏季离子浓度高低顺序为 Cl^-(1119±180 ng·m^{-3}) > Ca^{2+}(1065±656 ng·m^{-3}) > NH_4^+(784±84 ng·m^{-3}) > Na^+(719±206 ng·m^{-3}) > SO_4^{2-}(570 ± 325 ng·m^{-3}) > NO_3^-(546±249 ng·m^{-3}) > K^+(74±43 ng·m^{-3}) > Mg^{2+}(49±19 ng·m^{-3}).冬季,Cl^-、SO_4^{2-}、NH_4^+ 和 NO_3^- 是主要的水溶性无机离子,占总离子浓度的比重为 88.0%;夏季,Cl^-、Ca^{2+}、NH_4^+ 和 Na^+ 是主要的水溶性无机离子,占总离子浓度的比重为 74.9%.日喀则大气颗粒物水溶性离子浓度水平远低于我国泰山[12]、临安[13]、兴隆[14]等城市背景点,也低于西北偏远站点阜康[15],但是高于瓦里关大

气本底站[6],表明日喀则大气颗粒物受到低强度人类活动的影响,可能与农业活动和冬季采暖有关.

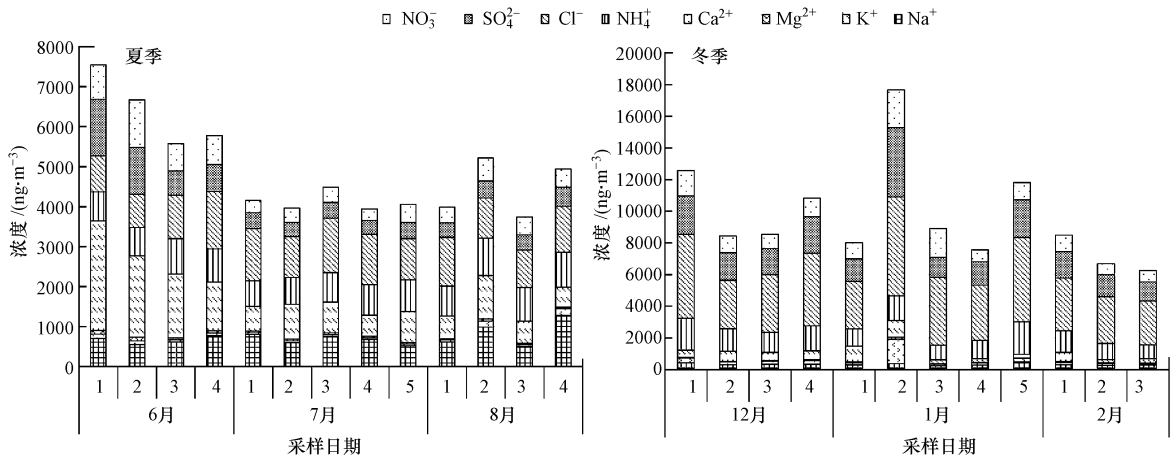

图 2 日喀则夏、冬季大气颗粒物水溶性无机离子浓度变化

Fig.2 Concentrations of water-soluble ions at Shigatse in summer and winter

2.2 不同粒径阴阳离子平衡

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、阴离子电荷比如图 3 所示.本研究中碳酸和有机酸没有测量,是酸碱不平衡的原因之一,但阳、阴离子的电荷比在一定程度上也反映了气溶胶粒子的酸碱性.日喀则夏季各个粒径段电荷比为 1.3—4.5,随粒径增大而增高;冬季各个粒径段电荷比为 0.4—1.5,随粒径增大而增高.夏季各个粒径段电荷比均高于冬季,季节变化明显.城市大气颗粒物通常存在明显的阳离子亏损[16-17],酸性较强,日喀则大气颗粒物夏季各个粒径段均存在明显的阴离子亏损,呈碱性,说明夏季日喀则大气颗粒物受到人为活动影响小,自然源和区域传输是其大气颗粒物的主要来源.冬季细粒径段电荷比均<1,为酸性气溶胶,粗粒子为碱性,表明细颗粒物受到了局地人为活动的影响.

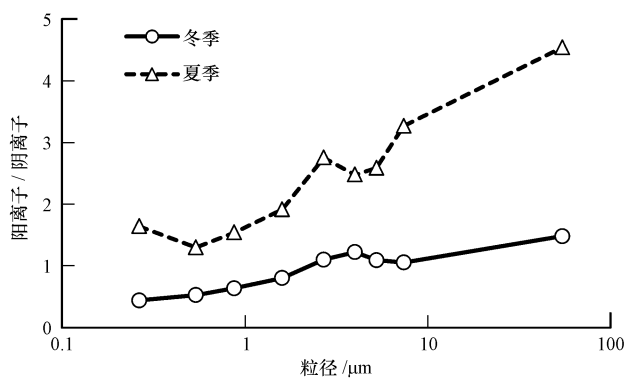

图 3 大气颗粒物中阳离子与阴离子的比值随粒径的变化

Fig.3 Variation of cation to anion ratio with aerosol size

2.3 水溶性离子的粒径分布及来源

本研究把空气动力学直径 2.1 μm 作为粗、细粒子的分界.日喀则夏、冬季采样期间大气颗粒物中水溶性无机离子的粒径分布如图 4 所示,水溶性离子的粒径分布均成双峰型.Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 主要分布在粗粒子中,在 5.8—9.0 μm 的粒径范围出现峰值,土壤尘是其主要来源.夏季粗粒子中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 占总颗粒物的 90.3% 和 97.3%,冬季分别为 77.2% 和 86.8%.夏季粗粒子中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 是冬季的 1.2 倍和 2.4 倍,冬季的低气温(表 1)导致地表土壤的冻结,降低了土壤扬尘对两种离子的贡献[18].

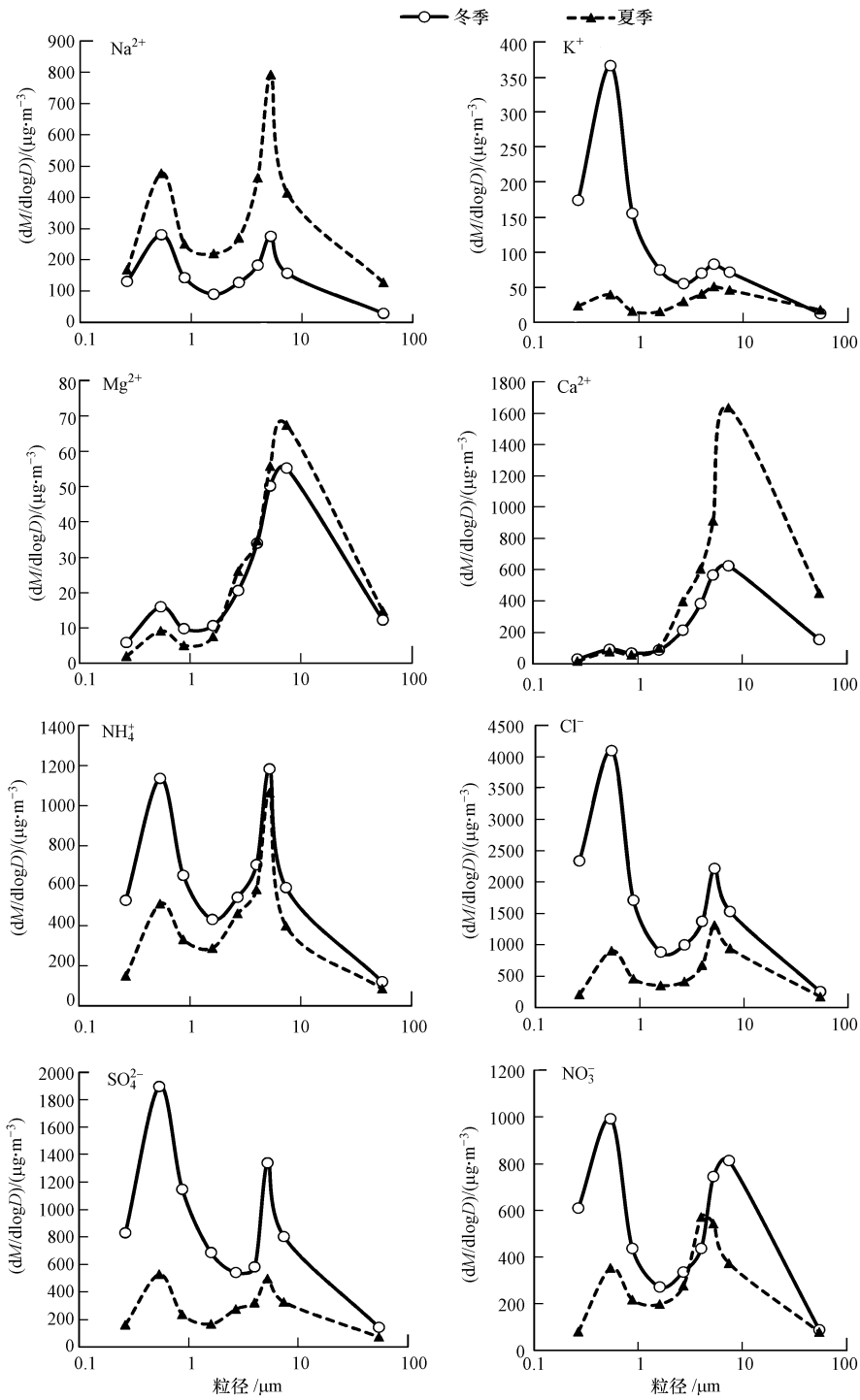

图 4　采样期间日喀则水溶性离子的粒径分布

Fig.4　Size distribution of water soluble ions at Shigatse during the sampling period

夏季 Cl^- 和 Na^+ 有很相似的粒径分布,粒径分布在 0.43—0.65 μm 和 4.7—5.8 μm 的粒径范围出现双峰,粗粒子高于细粒子,可以看出 Na^+ 和 Cl^- 有相同的来源.夏季日喀则主要受到印度洋季风的影响(图 1),表明大气颗粒物中 Na^+ 和 Cl^- 主要来源于海盐.冬季 Na^+ 在粗、细粒径段的峰值相当且比夏季均有所下降.冬季日喀则主要受西风影响(图 1),印度洋的海盐无法到达该地,导致 Na^+ 浓度水平的降低.夏季 K^+ 与 Na^+ 粒径分布相似,且($r=0.656$)在 0.01 水平(双侧)上显著相关,表明 K^+ 主要来源于海盐.SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在粗粒径段的分布比例高于我国中东部地区[9,13,19],说明夏季局地人为源强度有所下降.夏季大气颗粒物中 SO_4^{2-} 与 Mg^{2+}($r=0.951$)、Ca^{2+}($r=0.947$),NO_3^- 与 Mg^{2+}($r=0.904$)、Ca^{2+}($r=0.843$)在

0.01 水平(双侧)上均显著相关,表明夏季 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来源于土壤扬尘.NH_4^+ 在夏季的粒径分布以粗粒子为主,除耕地土壤尘[15]外,牲畜喂养、农业灌溉和有机质的降解等产生的 NH_3 在大气中的转化也是其可能来源[19-20].

冬季 K^+、Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^- 和 NH_4^+ 在 0.43—0.65 μm 粒径段峰值分别是夏季的 9.3、4.5、3.6、2.8 和 2.2 倍.冬季当地居民采用牛羊粪为主的牲畜粪便、树枝等生物质作为取暖燃料,研究表明其燃烧产生的烟尘颗粒物粒径小于 1 μm,主要构成元素为钾、硫、氯、氧[21].细粒子中的 K^+ 是生物质燃烧的示踪物,统计分析表明,细粒子中 K^+ 与 Cl^-($r=0.740$)、SO_4^{2-}($r=0.929$)及 NO_3^-($r=0.920$)在 0.01 水平(双侧)上显著相关,这说明 K^+、Cl^-、SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在冬季的主要来源为牲畜粪便的燃烧.细粒子中的 NH_4^+ 与 K^+ 的相关性较差,但 NH_4^+ 与 Cl^-($r=0.868$)在 0.01 水平(双侧)上显著相关,与 SO_4^{2-}($r=0.663$)及 NO_3^-($r=0.656$)在 0.05水平(双侧)上显著相关.

3 结论

(1)日喀则大气颗粒物中水溶性离子(NH_4^+、Ca^{2+}、K^+、Mg^{2+}、Na^+、SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-)整体浓度水平远低于城市背景站和其它偏远背景点,冬季与夏季浓度水平差异大.

(2)大气颗粒物中水溶性无机离子的粒径分布均成双峰型.夏季大气颗粒物呈碱性,冬季呈酸性,冬季主要受到局地采暖影响,夏季受到区域传输影响.

(3) 冬季细粒子中 K^+、Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^- 和 NH_4^+ 明显升高,主要来源于采暖的生物质燃烧.夏季 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在粗粒径段的分布比例高于我国其它地区,土壤扬尘是其主要来源.

(4) Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 主要分布在粗粒子中,土壤尘是其主要来源.

参 考 文 献

[1] Sun Y, Zhuang G, Tang A A, et al. Chemical characteristicsof $PM_{2.5}$ and PM_{10} in haze-fog episodes in Beijing[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 3148-3155

[2] Hueglin C, Gehrig R, Urs B U, et al. Chemical characterisation of $PM_{2.5}$, PM_{10} and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 637-651

[3] Pathak R K, Yao X, Lau A K, et al. Acidity and concentrations of ionic species of PM2.5 in Hong Kong[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(8): 1113-1124

[4] Abbstt J, Broekhuizen K, Kumar P. Cloud condensation nucleus activity of internally mixed ammonium sulfate/organic acid aerosol particles[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(26): 4767-4778

[5] Wake C P, Dibb J, Mayswski P A, et al. The chemical composition of aerosols over eastern Himalaya and Tibetan Plateau during low dust periods[J]. Atmospheric Environment, 1994, 28: 695-704

[6] 杨东贞, 于晓岚, 房秀梅, 等.区域站和基准站气溶胶的分析[J]. 应用气象学报, 1996,7(4): 396-405

[7] 姚檀栋, 盛文坤, 蒲健辰. 青藏高原雪冰化学特征//青藏高原冰川气候与环境—1989 年中日青藏高原冰川考察研究[C]. 北京: 科学出版社,1993: 8-15

[8] 周海, 尚可政, 王式功, 等. 日喀则近 53 年气候变化特征分析[J]. 气象科技, 2011, 39(2): 165-171

[9] 狄一安, 杨勇杰, 周瑞, 等. 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[J]. 环境化学, 2013, 32(9): 1604-1610

[10] Garg A, Shuklaa P R, Bhattacharya S, Dadhwalc V K. Sub-region (district) and sector level SO_2 and NO_x emissions for India: Assessment of inventories and mitigation flexibility[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (4): 703-713

[11] Beguma B A, Kimb E, Biswasa S K, et al. Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bangladesh[J]. Atmospheric Environment, 2004,38 (19): 3025-3038

[12] 徐宏辉, 王跃思, 杨勇杰, 等. 泰山顶夏季大气气溶胶中水溶性离子的浓度及其粒径分布研究[J]. 环境科学, 2008, 29(2): 305-309

[13] 徐宏辉, 刘洁, 王跃思, 等. 临安本底站大气气溶胶水溶性离子浓度变化特征[J]. 环境化学, 2012, 31(6): 696-802

[14] 李杏茹, 宋爱利, 王英锋, 等. 兴隆大气气溶胶中水溶性无机离子分析[J]. 环境科学, 2013, 34(1): 16-21

[15] 苗红妍, 温天雪, 王跃思, 等. 阜康大气气溶胶中水溶性无机离子粒径分布特征研究[J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2045-2051

[16] Yang Y J, Wang Y S, Huang W W, et al. Size distributions and elemental compositions of Particulate matter on typical clear, haze and fog days in Beijing, China[J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2010, 27(3): 663-675

[17] 刘臻,祁建华,王琳, 等. 青岛大气气溶胶水溶性无机离子的粒径分布特征[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8): 1422-1432

[18] 杨勇杰, 王跃思, 温天雪, 等. 采暖期开始前后北京大气颗粒物中化学元素特征及来源[J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3275-3279

[19] 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

[20] 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

[21] Johansson L S, Tullin C, Leener B, et al. Particle emissions from biomass combustion in small combustors[J]. Biomass and Bioenergy, 2003,25:435-446