

孟昭阳, 贾小芳, 张仁健, 等. 2010 年长江三角洲临安本底站 PM_{2.5}理化特征. 应用气象学报, 2012, 23(4): 424-432.

2010 年长江三角洲临安本底站 PM_{2.5}理化特征

孟昭阳¹⁾* 贾小芳¹⁾ 张仁健²⁾ 俞向明³⁾ 马千里³⁾

¹⁾(中国气象科学研究院 中国气象局大气化学重点开放实验室, 北京 100081)

²⁾(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029) ³⁾(临安区域大气本底站, 临安 311307)

摘 要

2010 年在代表长三角区域背景地区的浙江省临安区域大气本底站开展了对大气细粒子 PM_{2.5} 为期 1 年的地面观测, 并对细粒子中水溶性离子和碳组分的季节变化特征进行了分析。临安 2010 年大气中 PM_{2.5} 质量浓度平均为 $(58.2 \pm 50.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, PM_{2.5} 质量浓度季节变化明显。利用 HYSPLIT4 模式计算了 2010 年临安 72 h 后向轨迹, 根据轨迹计算与聚类结果, 结合地面观测的 PM_{2.5} 数据进行了分析。研究表明: 临安地区因受到长江三角洲区域及偏北气流引起的污染传输影响, 呈现出高细粒子水平特征。PM_{2.5} 中总水溶性离子年平均质量浓度为 $(28.5 \pm 17.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占 PM_{2.5} 质量浓度的 47%。其中, 气溶胶组分 SO₄²⁻, NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 所占比例最大, 共占总水溶性离子的 69%。PM_{2.5} 中有机碳和元素碳的年平均质量浓度分别为 $(10.1 \pm 6.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(2.4 \pm 1.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。有机碳和元素碳质量浓度显著相关, 表明有机碳和元素碳主要来自相同的排放源。

关键词: 区域本底站; PM_{2.5}; 水溶性离子; 有机碳; 元素碳

引 言

气溶胶粒子对全球气候、大气环境和人体健康带来不利影响, 同时具有很大的不确定性和复杂性, 是当今大气化学研究中最前沿的领域^[1-3]。其中, 粒径小于 2.5 μm 的气溶胶 (PM_{2.5}) 易于富集空气中的有毒物质, 不但通过呼吸系统在人的肺部沉积, 还会改变地球的辐射平衡等, 对人体健康、气候变化以及生态环境均有很大影响。

PM_{2.5} 的化学组分主要包括硫酸盐、硝酸盐、铵盐、碳质气溶胶和矿物元素等^[4]。硫酸盐、硝酸盐和铵盐等水溶性离子与大气降水的酸度密切相关^[5]。大气中一些有害物质还能与水溶性离子发生协同作用, 增加对人体的危害^[6]。碳质气溶胶主要由有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 以及少量的碳酸碳 (CC) 构成。OC 中富含致癌物质和基因毒性诱变物, EC 具有较强的吸附能力, 容易成为富集中心和化学反应床, 会对人类的健康产生很大的威胁^[7]。另外, EC 具有强吸光能力, 会对气溶胶的辐射强迫产生重要影响, 甚至引起地气系统增温^[8]。

长江三角洲是我国最大的河口三角洲, 随着该区域城市化进程的加快, 大量的工业排放和人为活动对环境和区域气候产生了重要影响^[9], 一些学者已对长江三角洲本底地区气溶胶污染进行了研究, 如杨东贞等^[10]得出了 2002—2003 年临安区域大气本底站夏季气溶胶 PM₁₁ 和 PM_{2.1} 主要成分的特征; 张养梅等^[11]对 2002—2005 年不同粒径范围内的气溶胶浓度季节特征进行了研究。然而对该地区大气细粒子 PM_{2.5} 较长时间的观测以及水溶性离子和碳质气溶胶季节变化的研究鲜见报道。本研究对 2010 年临安区域大气本底站大气中 PM_{2.5} 质量浓度水平、水溶性离子成分和碳组分进行了观测研究, 并对其不同季节的特征和影响因素进行了分析。

1 采样与分析

1.1 采样地点

临安区域大气本底站 (30°18'N, 119°44'E, 海拔高度为 138.6 m) 地处浙江省临安市横畈镇, 代表了长江三角洲的本底状况, 是世界气象组织全球大气观测网 (WMO/GAW) 的成员站, 2005 年被遴选为

2012-02-27 收到, 2012-05-31 收到再改稿。

资助项目: 国家自然科学基金项目 (40975081), 国家重点基础研究发展规划项目 (2010CB428503)

* E-mail: mengzy@cams.cma.gov.cn

大气成分本底国家野外站。该站东部约50 km处是杭州市,北部约100 km处是苏州、无锡和常州等地,西部是人口相对较少和较不发达的山区,上海市位于其东北方向约210 km处。临安区域大气本底站周围2~3 km内多为丘陵地区,森林覆盖良好。

1.2 样品采集

采用Mini-Vol便携式气溶胶采样仪(Airmetrics, USA)采集PM_{2.5}样品,使用石英滤膜(Whatman, England, 直径为47 mm)采样,流量为5 L/min,每个样品采集时间为连续24 h。滤膜使用前均在850℃的马弗炉中灼烧3 h,以消除可能的有机物。采样前后将滤膜在恒温恒湿箱中稳定48 h(约26℃,相对湿度为30%~35%),然后用电子微量天平(Sartorius 1/10⁵)进行首次称量,之后平衡4 h,进行二次称重,连续2次称量之差小于0.005 mg,则认为已达到恒重,否则重复上述步骤,直至恒重为止。采样前后将滤膜用铝箔密封,放入采样盒于4℃冰箱中保存,以防滤膜污染并减少采样后样品挥发组分的散失。2010年共采集223个有效样本。

1.3 样品分析

PM_{2.5}中水溶性离子的定量分析选用Dionex-600离子色谱系统(ED50 检出器,GP50 梯度泵,ASRS-ULTRA 抑制器)对PM_{2.5}样品中9种水溶性无机离子Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻和SO₄²⁻进行检测。每批样品使用同一标准溶液复检。

OC和EC分析采用美国沙漠研究所研制的DRI Model 2001 A热光碳分析仪(Thermal/Optical Carbon Analyzer)进行定量测量。分析仪主要测试原理如下:首先在纯He环境中分别于120℃(OC1), 250℃(OC2), 450℃(OC3)和550℃(OC4)条件下,对0.495 cm²的滤膜进行加热。然后在He/O₂的环境下,分别于550℃(EC1), 700℃(EC2)和800℃(EC3)逐步加热。每个加热阶段滤膜上的碳可转化为CO₂,最后再经MnO₂催化转化为CH₄,通过火焰离子化检测器(FID)检测。对于每个有效样品,其测量前后的FID之差要小于3。每天样品分析前后均采用标准气体对仪器进行校正。每周做1次系统空白和实验室空白。

2 结果与讨论

2.1 2010年观测期间采样点气象特征

临安区域大气本底站的常规气象观测表明,观

测期间临安地区日平均气温为18.1℃,日最高气温为33.6℃,出现在2010年8月13日,日最低气温为-0.8℃,出现在2月12日。2010年1月月平均气温最低,为7.8℃;8月月平均气温最高,为29.1℃。相对湿度的季节变化不大,春、夏、秋季和冬季相对湿度分别为73%, 77%, 74%和72%。该本底站四季盛行东北和偏南风。春、冬季平均风速较大,分别为1.9 m·s⁻¹和1.8 m·s⁻¹,而夏、秋季风速分别为1.6 m·s⁻¹和1.5 m·s⁻¹。全年降水量为1413.8 mm,降水主要集中在春季和夏季,降水量分别为419 mm和230 mm。

2.2 PM_{2.5}质量浓度变化

2010年临安地区PM_{2.5}质量浓度变化范围为1.4~442 μg·m⁻³,年平均值为(58.2±50.8) μg·m⁻³,明显小于长江三角洲区域的城市地区,如上海的94.6 μg·m⁻³(2003年9月—2005年1月)^[12]和南京的98.8 μg·m⁻³(2007年6月—2008年5月)^[13]。2010年PM_{2.5}最高值出现在2010年3月20日,其质量浓度为442 μg·m⁻³,次高值为319 μg·m⁻³,出现在3月21日。这两天有沙尘暴事件,大气能见度只有3.4 km和4.7 km,平均气温分别为17.0℃和11.5℃,相对湿度分别为35%和53%。PM_{2.5}最低值出现在2010年7月9日,为1.4 μg·m⁻³。从7月8日下午至9日一直有阵雨,大气颗粒物被冲刷清除,大气得到净化。7月9日平均气温为25.2℃,大气能见度为27.2 km。

图1显示了PM_{2.5}月平均质量浓度和气象参数变化情况,可以看出,2010年1月临安地区细粒子PM_{2.5}污染最严重,质量浓度达到125 μg·m⁻³,7月PM_{2.5}质量浓度最低为19.2 μg·m⁻³。2010年1月平均气温为7.8℃,大气能见度月平均值最小,为2.8 km;而7月平均气温为27.5℃,大气能见度最好,月平均值为10.3 km。虽然2010年3月临安地区的降水量较大(283 mm),但3月沙尘暴造成了PM_{2.5}月平均质量浓度达到87.5 μg·m⁻³。2010年11月临安地区降水量最小(10 mm),大气能见度月平均值只有5.1 km,11月PM_{2.5}月平均浓度是全年的次高值为91.4 μg·m⁻³。

PM_{2.5}质量浓度的季节变化明显。春季变化范围为9.8~442 μg·m⁻³,夏季为1.4~109 μg·m⁻³,秋季为7.2~149 μg·m⁻³,冬季为10.2~208 μg·m⁻³。春、夏、秋和冬季平均质量浓度分别为70.3, 28.9, 66.2 μg·m⁻³和77.4 μg·m⁻³,夏季明显小于其他3个季节。PM_{2.5}冬季质量浓度最高,是夏季

的 2.7 倍左右,原因在于冬季气温和相对湿度最低,空气干燥,而且逆温层较强较厚,不利于污染物的扩散。夏季大气垂直扩散强,温度高,降水充沛,对大气颗粒物有清除作用,故而 PM_{2.5} 质量浓度最低。

基于 NOAA 的 HYSPLIT4 模式^[14] 计算了 2010 年临安 72 h 后向轨迹(距地 100 m),见图 2。

根据轨迹计算与聚类结果,结合地面观测的 PM_{2.5} 数据,统计出每一簇轨迹对应的 PM_{2.5} 平均质量浓度。表 1 给出的是临安站 2010 年的统计结果。由图 2 和表 1 可见,主要来自临安附近的轨迹 2 占所有轨迹的比例为 34%,各季节均出现,这簇轨迹受临安附近局地环流的影响,气流移动速度缓慢,平均

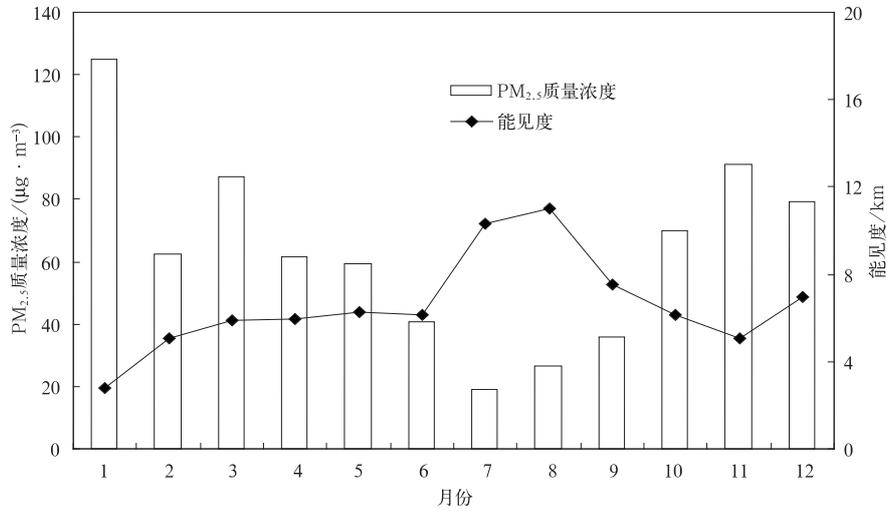


图 1 2010 年 PM_{2.5} 月平均质量浓度和气象参数月变化
Fig. 1 The monthly mean concentration of PM_{2.5} and meteorological parameter in 2010

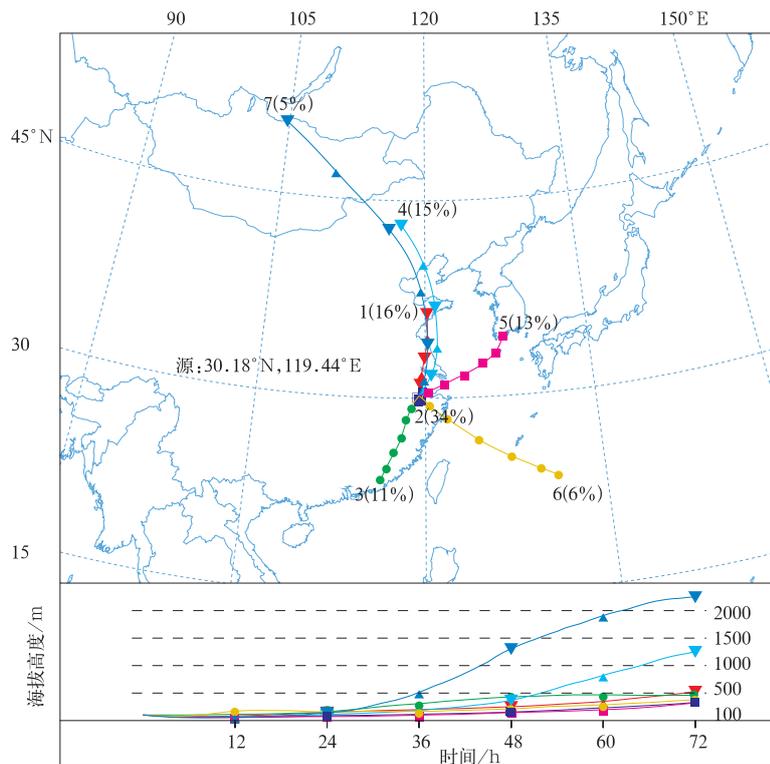


图 2 2010 年临安 72 h 后向轨迹图
Fig. 2 72-hour backward trajectories at Lin'an during 2010

表1 2010年临安站各簇轨迹对应 PM_{2.5}平均质量浓度(单位:μg·m⁻³)

分析物种	轨迹1	轨迹2	轨迹3	轨迹4	轨迹5	轨迹6	轨迹7
PM _{2.5}	78.7	81.1	40.6	58.8	50.8	20.7	103
SO ₄ ²⁻	11.9	12.6	5.5	8.6	10.0	2.5	7.9
NO ₃ ⁻	9.9	10.0	4.9	7.0	5.6	2.0	6.6
NH ₄ ⁺	5.5	5.9	2.8	4.1	3.1	0.9	3.0
OC	13.2	13.0	6.7	8.0	7.0	4.4	13.3
EC	2.9	3.3	1.7	1.8	1.9	1.1	2.9

移动高度只有 141 m,临安城镇小工业及居民生活对观测站污染有较大的贡献,轨迹 2 所对应的 PM_{2.5}质量浓度为次高值为 81.1 μg·m⁻³。轨迹 1 所占轨迹比例为 16%,其途经长江三角洲污染严重的区域,因此人为污染的影响不可忽视,PM_{2.5}质量浓度较高,为 78.7 μg·m⁻³。由于受到上海和杭州两大城市影响,轨迹 5 移动缓慢,人为污染贡献也较大。来自临安地区西南和东南的轨迹 3 和 6 源头在海洋上空,比较清洁,这些轨迹主要出现在温暖的月份,受其影响 PM_{2.5}质量浓度降低。轨迹 6 所对应的 PM_{2.5}质量浓度最小为 20.7 μg·m⁻³。来自西北风向的轨迹 4 和 7 主要出现于寒冷季节。这些轨迹多伴随着北方冷空气南下引起的输送,可将北方地区的污染物很快输送到临安,导致 PM_{2.5}质量浓度增高。对 PM_{2.5}而言,轨迹 7 对应的质量浓度最高,为 103 μg·m⁻³。因为轨迹 7 主要在冬季出现,而且移动速度快,很可能高质量浓度的 PM_{2.5}主要是从北方,尤其是华北地区快速输送到临安。

2.3 PM_{2.5}中水溶性离子特征

对 2010 年 4 个季度选取的 133 个样品进行了 PM_{2.5}中水溶性离子分析。结果表明:2010 年临安地区 PM_{2.5}中总水溶性无机离子是 PM_{2.5}的重要组成部分,占 PM_{2.5}质量浓度的 47%。2010 年 PM_{2.5}中总水溶性离子平均质量浓度为(28.5±17.7) μg·m⁻³,

春、夏、秋季和冬季水溶性离子质量浓度分别为 29.2, 11.7, 35.9 μg·m⁻³和 32.4 μg·m⁻³,分别占 PM_{2.5}质量浓度的 50%, 56%, 44%和 40%,其中,夏季水溶性离子约占细粒子 PM_{2.5}的浓度一半以上。

PM_{2.5}中水溶性离子按质量大小依次为 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, K⁺, F⁻和 Mg²⁺。其中,气溶胶组分 SO₄²⁻, NO₃⁻和 NH₄⁺所占比例最大,共占总水溶性离子的 69%。SO₄²⁻, NO₃⁻和 NH₄⁺质量浓度变化范围分别为 0.5~31.7, 0.3~50.1 μg·m⁻³和 0.02~19.2 μg·m⁻³,平均质量浓度分别为(9.6±6.1), (7.6±7.5) μg·m⁻³和(4.3±3.5) μg·m⁻³。

PM_{2.5}中水溶性离子组分的季节变化如表 2 所示,SO₄²⁻平均质量浓度在秋季最高,为 12.9 μg·m⁻³,冬季和春季平均质量浓度分别为 10.4 μg·m⁻³和 8.6 μg·m⁻³,夏季浓度最小(4.2 μg·m⁻³),秋季 SO₄²⁻质量浓度约是夏季的 3 倍。NO₃⁻质量浓度季节变化没有 SO₄²⁻明显,春、秋季和冬季分别为 9.4, 8.6 μg·m⁻³和 9.9 μg·m⁻³,夏季最低,为 1.5 μg·m⁻³。NH₄⁺平均质量浓度在秋季、冬季和春季较高,分别为 5.5, 5.0 μg·m⁻³和 4.4 μg·m⁻³,夏季为 1.2 μg·m⁻³,秋季 NH₄⁺质量浓度是夏季的 4.6 倍。SO₄²⁻, NO₃⁻和 NH₄⁺质量浓度夏季

表2 PM_{2.5}中水溶性离子组分的季节变化(单位:μg·m⁻³)

分析物种	春季	夏季	秋季	冬季	全年
PM _{2.5}	70.3±74.4	28.9±22.0	66.2±35.8	77.4±41.5	58.2±50.8
Na ⁺	1.8±0.7	1.8±0.6	1.8±0.7	1.6±0.7	1.8±0.7
NH ₄ ⁺	4.4±3.0	1.2±0.9	5.5±2.7	5.0±4.5	4.3±3.5
K ⁺	0.9±0.4	0.5±0.3	1.6±0.7	1.5±0.9	1.2±0.8
Mg ²⁺	0.2±0.1	0.3±0.2	0.3±0.9	0.2±0.1	0.2±0.5
Ca ²⁺	1.6±1.7	1.2±0.9	2.1±1.3	1.7±0.9	1.7±1.3
F ⁻	0.4±0.9	0.2±0.1	0.3±0.2	0.4±0.6	0.3±0.5
Cl ⁻	1.9±1.8	1.1±0.9	3.1±2.9	1.9±1.7	2.1±2.2
SO ₄ ²⁻	8.6±3.7	4.2±3.5	12.9±5.8	10.4±6.6	9.6±6.1
NO ₃ ⁻	9.4±7.1	1.5±1.1	8.6±4.7	9.9±10.9	7.6±7.5

最低的原因是受来自东南或西南比较清洁的海洋气团影响。 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+ 质量浓度夏季明显小于其他季节的特征与北京^[15-16]夏季二次离子浓度较高的情况不同,而与同样地处长三角上海的情况吻合^[12,17]。

由表 1 可见,无论是 $\text{PM}_{2.5}$, 还是 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , 轨迹 6 所对应的质量浓度都是最低的。这意味着临安站南部广大区域很清洁。对 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 而言,轨迹 2 对应的质量浓度是最高的(分别为 12.6 , $10.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $5.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)。考虑到轨迹 2 主要来自临安附近局地影响,高质量浓度的 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 主要是由临安周边地区排放造成的。而途经长江三角洲区域的轨迹 1 对临安输送的 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+ 质量浓度为次高值,分别为 11.9 , $9.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $5.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

SO_4^{2-} 质量浓度受来自煤炭等化石燃料燃烧以及工业排放产生的 SO_2 影响较大,除了临安周边地区和长三角高质量浓度的硫酸盐远距离输送导致临安地区 SO_4^{2-} 质量浓度增大外,春、秋季节来自上海、杭州和周边城市的气团影响也是造成 $\text{PM}_{2.5}$ 中硫酸盐升高的原因之一。 NO_3^- 主要来自 NO_x 在大气中的化学转化过程,而 NO_x 主要来自机动车尾气的排放和燃煤。近年来长三角区域机动车数量快速增长,机动车尾气排放的 NO_x 呈现逐年增加的趋势,从而造成 $\text{PM}_{2.5}$ 中硝酸盐离子升高。 NH_4^+ 主要是由来自家禽养殖、农业活动以及工业企业排放的 NH_3 和大气中的硫酸、硝酸及盐酸发生中和反应所形成,铵盐的远距离输送对临安地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 质量浓度有重要贡献。

Na^+ 主要是来自海洋源,临安地区靠近沿海,海盐粒子对临安大气气溶胶化学组分影响较大。 Na^+ 的质量浓度在 4 个季节变化不大,平均为 $1.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。临安站周围植被覆盖良好,地面扬尘中 Ca^{2+} 含量较少,

大气中 Ca^{2+} 的质量浓度较低, Ca^{2+} 平均质量浓度为 $1.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在秋季最高为 $2.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。 K^+ 主要来源于生物质燃烧、土壤、燃煤与燃油以及海洋源等。 K^+ 通常被当作生物质(麦秸、树叶等)燃烧的示踪物, K^+ 质量浓度在秋季 ($1.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 明显高于其他季节,秋季 K^+ 质量浓度是夏季的 3 倍,可能与该季节临安站周边农村秸秆燃烧有关。 Cl^- 质量浓度平均为 $2.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, K^+ 和 Cl^- 的季节变化类似。 Mg^{2+} 是土壤和沙尘气溶胶中的典型离子,由于临安地区属于亚热带气候,降雨量大,大气中 Mg^{2+} 的质量浓度较低,平均质量浓度为 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

2.4 $\text{PM}_{2.5}$ 中阴阳离子平衡及离子的相互关系

$\text{PM}_{2.5}$ 中阴阳离子组分的离子平衡如图 3 所示。阴阳离子的相关性很好,相关系数 (R) 为 0.91,表明样品测试数据有效,所分析的离子能够代表 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要的水溶性组分。

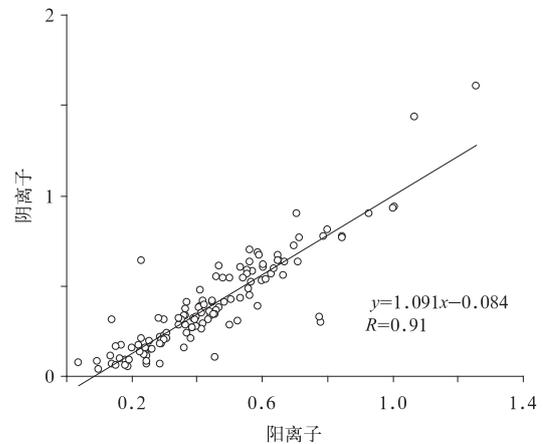


图 3 $\text{PM}_{2.5}$ 中阴阳离子平衡
Fig. 3 Ions balance in $\text{PM}_{2.5}$

对研究期间所有样品的阴阳离子组分进行相关性分析,结果如表 3 所示。由表 3 可见, NH_4^+ 与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的相关性最高, R 均为 0.89。2010 年临安 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 及与 NO_3^- 线性相关

表 3 $\text{PM}_{2.5}$ 中离子间相关系数矩阵

Table 3 Correlations of ions in $\text{PM}_{2.5}$

离子成分	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
Na^+	1.00								
NH_4^+	-0.10	1.00							
K^+	0.10	0.49	1.00						
Mg^{2+}	0.06	-0.08	-0.05	1.00					
Ca^{2+}	0.46	-0.01	0.23	0.09	1.00				
F^-	0.03	-0.04	-0.03	0.05	0.08	1.00			
Cl^-	0.11	0.42	0.26	-0.01	0.16	0.36	1.00		
SO_4^{2-}	0.00	0.89	0.47	-0.02	0.10	-0.03	0.35	1.00	
NO_3^-	0.01	0.89	0.46	-0.10	0.01	0.00	0.42	0.73	1.00

关系如图4所示。由图4可发现,NH₄⁺和SO₄²⁻的相关系数在冬季最高,R²=0.88;夏季和秋季次之,R²分别为0.78和0.77;春季最低R²=0.73。NH₄⁺与NO₃⁻的相关性在冬季和春季较高,R²分别为0.91和0.86;夏季最低仅为0.42。由此可见,冬季的排放源特征和气象条件有利于NH₄⁺与NO₃⁻和SO₄²⁻结合,而夏季南方高温天气抑制了硝酸盐类气溶胶的形成。

NH₄⁺与SO₄²⁻和NO₃⁻的相关性较高,说明(NH₄)₂SO₄和NH₄NO₃是临安大气中铵盐气溶胶颗粒的主要存在形态。SO₄²⁻与NH₄⁺物质的量浓

度比值在春、秋季和冬季3个季节均小于形成(NH₄)₂SO₄的摩尔比率0.5,说明这3个季节临安大气中硫酸盐主要以(NH₄)₂SO₄形态存在。夏季方程斜率大于0.5,表明夏季临安大气主要以NH₄HSO₄形式存在。夏季SO₄²⁻与NH₄⁺物质的量浓度比值较其他3个季节明显增大,NO₃⁻与NH₄⁺物质的量浓度比值则明显减小,这与夏季高温硝酸铵盐分解^[18],NO₃⁻减少明显有关。由此推测,夏季临安大气中主要铵盐以硫酸盐为主,而其他季节主要以NH₄NO₃和(NH₄)₂SO₄为主。

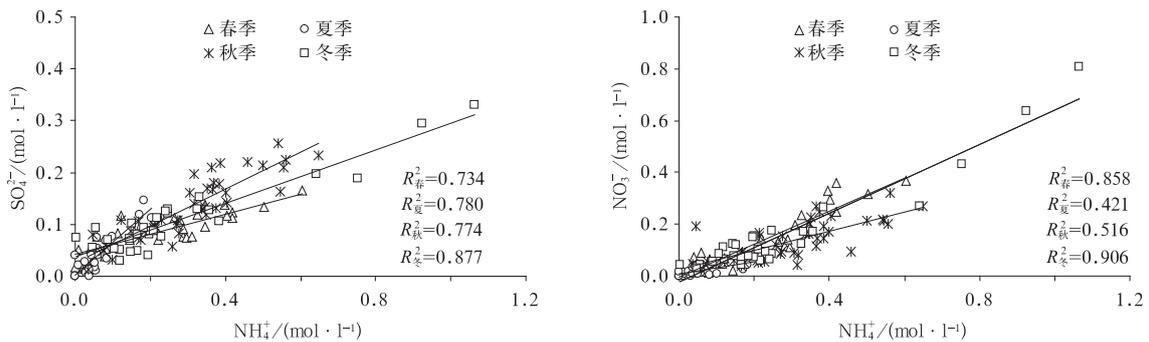


图4 PM_{2.5}中NH₄⁺与SO₄²⁻和NO₃⁻物质的量浓度的相关性

Fig. 4 Correlation of NH₄⁺ to SO₄²⁻ and NO₃⁻ molar concentration in PM_{2.5}

大气颗粒物中NO₃⁻与SO₄²⁻的质量比可以用来比较固定源和移动源对大气中氮和硫的贡献量大小。如果该值比较高,说明移动源对大气中SO₂和NO_x的贡献要大于固定源的贡献;反之,若该值较低,则说明SO₂和NO_x主要来自于煤的燃烧^[19]。观测期间临安PM_{2.5}中NO₃⁻与SO₄²⁻质量为0.8,该值小于1,这与临安区域大气本底站远离城区,机动车尾气等移动源对其细颗粒的贡献小于固定源相吻合。

2.5 PM_{2.5}中OC和EC特征

对2010年临安地区春、夏、秋季和冬季120个PM_{2.5}样品分析发现,OC和EC质量浓度平均占PM_{2.5}质量浓度的22%。2010年春、夏、秋、冬季OC和EC质量浓度依次占PM_{2.5}质量的19%,30%,22%和17%。由此可见,OC,EC是PM_{2.5}中非常重要的组成部分,也说明了临安地区细粒子的碳污染比较严重。

2010年PM_{2.5}中OC和EC的平均质量浓度分别为(10.1±6.7) μg·m⁻³和(2.4±1.8) μg·m⁻³。观测期间OC的质量浓度变化范围是0.8~

29.8 μg·m⁻³,其最小值与最大值分别出现在2010年2月10日和3月20日,最高和最低值出现的时间相差1个月,表明了气象因素对细粒子中碳组分浓度的重要控制作用。EC的质量浓度变化范围为0.03~8.6 μg·m⁻³,其最高值与最低值分别出现在2010年1月30日和2月10日。2010年2月10日降水量为28.5 mm,受降雨影响,OC和EC质量浓度均出现最小值,且OC下降幅度大于EC。

图5显示了PM_{2.5}中OC和EC质量浓度的季节变化。OC和EC的平均质量浓度均在秋季达到最大,平均质量浓度分别为(15.3±6.5) μg·m⁻³和(3.6±1.5) μg·m⁻³。OC和EC的平均质量浓度在夏季最小,分别为(4.8±2.2) μg·m⁻³和(1.2±0.6) μg·m⁻³。OC和EC秋季平均质量浓度是夏季的3倍。OC平均质量浓度在春季和冬季差别不大,分别为(10.0±6.7) μg·m⁻³和(9.9±5.8) μg·m⁻³;EC春季和冬季的平均质量浓度分别为(2.3±1.5) μg·m⁻³和(2.5±2.1) μg·m⁻³。可以看出,OC和EC平均质量浓度的季节变化趋势较一致,这与Yang等^[20]在上海的观测结果相似。

临安周边地区和长三角区域秋季秸秆燃烧较多可能是导致 OC 和 EC 平均质量浓度最大的原因。夏季的雨水冲刷对 OC 和 EC 有很好的去除效果,故 OC 和 EC 质量浓度夏季最小。已有的研究表明,OC 和 EC 的平均质量浓度在北方地区冬季较高,北京($36.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $15.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[21]、西安($61.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $12.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[22]、太原($28.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $4.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[23]。由表 1 可知,冬季来自北方的污染气团可将高质量浓度的 OC 和 EC 输送到临安。

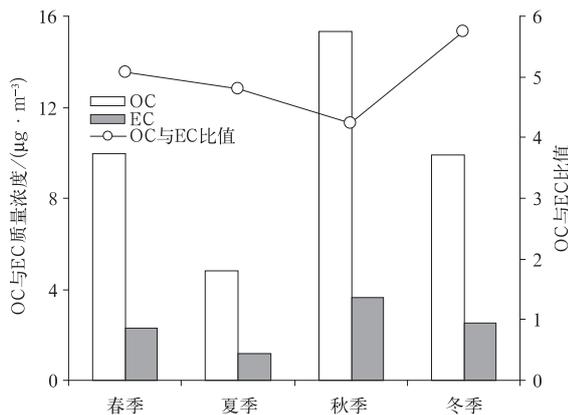


图5 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC, EC 及其比值的季节变化

Fig. 5 Seasonal variations of OC and EC in $\text{PM}_{2.5}$

EC 具有良好的稳定性,在大气中不发生化学转化,所以 EC 常被作为一种人为源排放的示踪物。OC 包括了直接排放的原生有机碳和在大气中经过复杂的化学反应而形成的次生有机碳。如果气溶胶中 OC 与 EC 比值高于 2,就可以判断二次有机气溶胶在大气气溶胶中占有很大比例^[24-25]。观测期间临安 OC 与 EC 比值平均值为 5.1 ± 3.0 ,除 2010 年 7 月 14 日 OC 与 EC 比值为 1.3 外,其余样品均大于 2,说明临安大气中存在较多二次有机气溶胶。湿沉降对 EC 影响相对较少,而对可溶性大的 OC 影响显著^[26]。2010 年 7 月 14 日临安地区降水量为 25.8 mm, OC 质量浓度大幅下降至 $1.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,当日 EC 质量浓度为 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,故 OC 与 EC 比值很低。OC 与 EC 平均比值在春季为 5.1,夏季为 4.8,秋季为 4.7,冬季为 5.7,季节变化不明显。

Turpin 等^[27]认为,通过研究 OC 和 EC 之间的关系,可以区分碳气溶胶的来源。若 OC 和 EC 相关性好,则表明 OC 和 EC 来自于相同污染源,利用其相关性可在一定程度上对大气碳气溶胶的来源进行定性分析。观测期间,OC 和 EC 质量浓度相关显

著,相关系数 $R=0.90$,通过 0.001 水平的显著性检验(图 6),说明临安地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的来源大部分是相同的。春、夏、秋季和冬季 OC 和 EC 质量浓度的相关系数依次为 0.83,0.78,0.88 和 0.95,均通过 0.001 水平的显著性检验,其中冬季相关系数最大。表 1 也显示临安站碳质颗粒物水平直接受到长江三角洲区域和偏北气流引起的污染传输的影响。

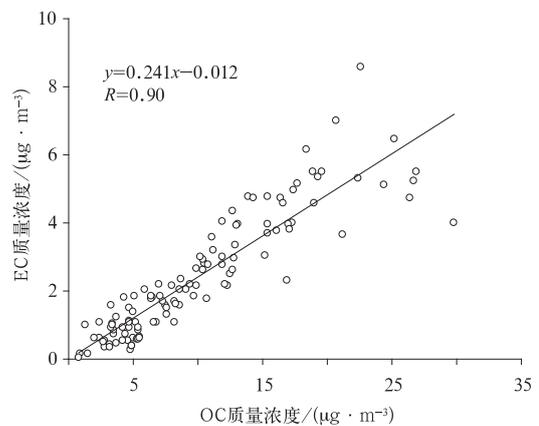


图6 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 质量浓度相关性

Fig. 6 Correlation of OC and EC in $\text{PM}_{2.5}$

另外,临安地区 OC 和 EC 与 K^+ 之间存在较好的相关性。2010 年春季 OC 和 EC 与 K^+ 的相关系数分别为 0.76 和 0.76,秋季 OC 和 EC 与 K^+ 的相关系数分别为 0.58 和 0.44,表明春、秋季节 $\text{PM}_{2.5}$ 中含碳化合物来源与生物质燃烧有关。

3 结 论

通过对临安区域大气本底站 2010 年 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度、水溶性离子及有机碳和元素碳的研究得到以下结论:

1) 临安地区大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均质量浓度为 $58.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,变化范围为 $1.4 \sim 442 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度季节夏季最低,冬季最高。后向轨迹分析显示,临安地区因受到长江三角洲区域和偏北气流引起的污染传输影响,呈现出高细粒子水平特征。

2) $\text{PM}_{2.5}$ 中总水溶性离子年平均质量浓度为 $(28.5 \pm 17.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 47%。其中, SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+ 在水溶性无机离子中所占比例最大,共占总水溶性离子的 69%,其季节变化规律是秋、冬季较高,夏季最低。

3)研究期间临安地区大气PM_{2.5}中阴阳离子的相关性较高,相关系数为0.91。NH₄⁺和SO₄²⁻,NO₃⁻的相关性最大。NH₄HSO₄,(NH₄)₂SO₄和NH₄NO₃是大气中铵盐气溶胶颗粒的主要存在形态,夏季以(NH₄)₂SO₄为主,而其他季节主要以NH₄NO₃和(NH₄)₂SO₄为主,因此该地区PM_{2.5}为偏酸性。

4)PM_{2.5}中OC和EC的年平均质量浓度分别为(10.1±6.7)μg·m⁻³和(2.4±1.8)μg·m⁻³。OC的质量浓度变化范围为0.8~29.8μg·m⁻³,EC的质量浓度变化范围为0.03~8.6μg·m⁻³。OC和EC平均占PM_{2.5}的22%。OC和EC平均质量浓度的季节变化趋势一致,均在秋季达到最高值,夏季达到最低值。观测期间临安的OC与EC比值大部分大于2,临安大气中存在较多二次气溶胶。临安地区PM_{2.5}中OC和EC质量浓度显著相关,表明其主要来自相同的排放源。

致谢:感谢临安区域大气本底站全体工作人员在野外现场的辛勤工作。

参考文献

- [1] 王明星,张仁健. 大气气溶胶的前沿问题. 气候与环境研究, 2001, 6(1): 119-124.
- [2] 颜鹏,刘桂清,周秀骥,等. 上甸子秋冬季雾霾期间气溶胶光学特性. 应用气象学报, 2010, 21(3): 257-265.
- [3] 颜鹏,郇宁,张养梅,等. 北京乡村地区分粒径气溶胶OC及EC分析. 应用气象学报, 2012, 23(3): 285-293.
- [4] Ho K F, Lee S C, Chan C K, et al. Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong. *Atmos Environ*, 2003, 37: 31-39.
- [5] 王晓蓉. 环境化学. 南京: 南京大学出版社, 2000: 176-177.
- [6] 王荟,王格慧,高士祥,等. 南京市大气颗粒物春季污染的特征. 中国环境科学, 2003, 23(1): 55-59.
- [7] Offenberg J H, Baker J E. Aerosol size distribution of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres. *Atmos Environ*, 2000, 34: 1509-1517.
- [8] Kirkevåg A, Iversen T, Dahlback A. On radiative effects of black carbon and sulphate aerosols. *Atmos Environ*, 1999, 33: 2621-2635.
- [9] 徐晓斌,林伟立,王韬,等. 长江三角洲地区对流层臭氧的变化趋势. 气候变化研究进展, 2006, 2(5): 211-216.
- [10] 杨东贞,颜鹏,张养梅,等. WMO区域本底站气溶胶特征分析. 第四纪研究, 2006, 26(5): 733-741.
- [11] 张养梅,颜鹏,杨东贞,等. 临安大气气溶胶理化特性季节变化. 应用气象学报, 2007, 18(5): 635-643.
- [12] Wang Y, Zhang G S, Zhang X Y, et al. The ion chemistry, seasonal cycle, and the sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai. *Atmos Environ*, 2006, 40: 2935-2952.
- [13] 陈魁,银燕,魏玉香,等. 南京大气PM_{2.5}中碳组分观测分析. 中国环境科学, 2010, 30(8): 1015-1020.
- [14] 徐晓斌,刘希文,林伟立. 输送对区域本底站痕量气体浓度的影响. 应用气象学报, 2009, 20(6): 656-664.
- [15] Wang Y, Zhang G S, Tang A H, et al. The ion chemistry and the sources of PM_{2.5} aerosol in Beijing. *Atmos Environ*, 2005, 39: 3771-3784.
- [16] Meng Z Y, Lin W L, Jiang X M, et al. Characteristics of atmospheric ammonia over Beijing, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11: 6139-6151.
- [17] Ye B M, Ji X L, Yang H Z, et al. Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period. *Atmos Environ*, 2003, 37: 499-510.
- [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. 环境化学, 2009, 28(2): 261-266.
- [19] 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 Geophys Res*, 1996, 101: 2011-2023.
- [20] Yang F, He K, Ye B, et al. One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5: 1449-1457.
- [21] Dan M, Zhuang G S, Li X X, et al. The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing. *Atmos Environ*, 2004, 38: 3443-3452.
- [22] Cao J J, Wu F, Chow J C, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5: 3127-3137.
- [23] Meng Z Y, Jiang X M, Yan P, et al. The characteristics and sources of PM_{2.5} and carbonaceous species during winter in Taiyuan, China. *Atmos Environ*, 2007, 41: 6901-6908.
- [24] Chow J C, Watson J G, Lu Z, et al. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SIVAQS/AUSPEX. *Atmos Environ*, 1996, 30: 2079-2112.
- [25] Gray H A, Cass G R, Huntzicker J J, et al. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. *Environmental Science Technology*, 1986, 20: 580-589.
- [26] 孟昭阳,张怀德,蒋晓明,等. 太原冬季PM_{2.5}中有机碳和元素碳的变化特征. 应用气象学报, 2007, 18(4): 524-531.
- [27] Turpin B J, Cary R A, Huntzicker J J. An in-situ, time-resolved analysis for aerosol organic and elemental carbon. *Aerosol Science Technology*, 1990, 12: 161-171.

Characteristics of PM_{2.5} at Lin'an Regional Background Station in the Yangtze River Delta Region

Meng Zhaoyang¹⁾ Jia Xiaofang¹⁾ Zhang Renjian²⁾ Yu Xiangming³⁾ Ma Qianli³⁾

¹⁾ (Key Laboratory for Atmospheric Chemistry of CMA, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081)

²⁾ (Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

³⁾ (Lin'an Regional Air Background Station, Lin'an 311307)

Abstract

A ground-based observation of fine particles (PM_{2.5}) is conducted in 2010 at Lin'an regional background station in the Yangtze River Delta region. Daily PM_{2.5} samples are collected by Mini-Vol portable aerosol sampler on 47 mm quartz filters with the flow of 5 L/min. A total of 223 valid PM_{2.5} samples are collected in 2010. The concentrations of Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ in PM_{2.5} are determined by using Dionex 600 Ion Chromatography. EC and OC in PM_{2.5} are determined by DRI Model 2001A Thermal/Optical Carbon Analyzer. The mass concentration of PM_{2.5} at Lin'an Station ranges from 1.4 to 442 μg · m⁻³, with the annual average concentration (58.2 ± 50.8) μg · m⁻³ during 2010. Seasonal variation of PM_{2.5} concentrations is significant. The concentrations of PM_{2.5} are 70.3, 28.9, 66.2 μg · m⁻³ and 77.4 μg · m⁻³ in spring, summer, autumn and winter, respectively. To gain an insight into the impact of transport on PM_{2.5} levels at Lin'an, air mass backward trajectories are calculated and analyzed in combination with corresponding pollutants concentrations using the HYSPLIT4 model. The results indicate that the site is under significant regional-scale influence of the long-range transport from the Yangtze River Delta region and northern China. The annual concentration of total water-soluble inorganic ions is (28.5 ± 17.7) μg · m⁻³, contributing an average of 47% of PM_{2.5} mass concentrations. In PM_{2.5}, the concentrations of the most abundant ionic species following the order of SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, K⁺, F⁻ and Mg²⁺. Three major ions SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ account for 69% of the total water-soluble inorganic ions. The annual mean concentrations of OC and EC are (10.1 ± 6.7) μg · m⁻³ and (2.4 ± 1.8) μg · m⁻³, respectively. The concentrations vary in ranges with 0.8—29.8 μg · m⁻³ for OC and 0.03—8.6 μg · m⁻³ for EC. The average concentrations of OC and EC are highest in autumn and lowest in summer. The concentrations of OC and EC are (15.3 ± 6.5) μg · m⁻³ and (3.6 ± 1.5) μg · m⁻³ in autumn, while (4.8 ± 2.2) μg · m⁻³ and (1.2 ± 0.6) μg · m⁻³ for OC and EC in summer, respectively. OC and EC show a significant correlation, indicating that OC and EC are mainly from the same sources.

Key words: regional background station; PM_{2.5}; water-soluble ion; organic carbon; elemental carbon