

2003 年夏季临安地区大气气溶胶 离子成分的尺度分布特征^{*}

颜 鹏

(北京大学大气科学系,北京,100871; 中国气象科学研究院气候与环境研究所,北京,100081)

张养梅 杨东贞 汤 洁 于晓岚 程红兵

(中国气象科学研究院气候与环境研究所,北京,100081)

俞向明

(临安大气本底污染监测站,临安,311307)

摘 要

文中利用 2003 年夏季在浙江临安大气本底污染监测站观测的资料,分析了临安的气溶胶质量浓度、离子成分的尺度分布特点及主要离子间的相互关系。初步结果显示,该期间临安气溶胶主要以粒径小于 $2.1 \mu\text{m}$ 的细粒子为主,约占总质量浓度的 66%,其中粒径小于 $0.65 \mu\text{m}$ 的粒子可达总质量浓度的 50%,远高于其他各级尺度段上的粒子浓度。与质量浓度分布相似,可溶性无机离子成分主要集中在粒径小于 $2.1 \mu\text{m}$ (记为 PM_{2.1}) 的细粒子中,PM_{2.1} 粒子中可溶性无机离子约占所有尺度段(包括所有 5 级)离子质量浓度总和的 88%。其中粒径小于 $0.65 \mu\text{m}$ 的亚微米粒子中的离子质量浓度是细粒子的主要部分,占有所有尺度段上离子质量浓度总和的 77%。 SO_4^{2-} , NH_4^+ 和 K^+ 是 PM_{2.1} 中决定性的离子成分。相关分析和离子平衡表明,PM_{2.1} 中 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 和 K^+ 有很高的相关,在粒径小于 $0.65 \mu\text{m}$ 的亚微米粒子中,非海盐硫酸盐(Nss- SO_4^{2-})主要为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,由气-粒转化产生;而在粒径为 $0.65 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 尺度段,Nss- SO_4^{2-} 除 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 外,可能还有 K_2SO_4 , Na_2SO_4 等存在。

关键词:气溶胶,离子成分,尺度分布。

1 引 言

对流层大气气溶胶主要包括硫酸盐、铵盐、硝酸盐、海盐、矿物粉尘以及 EC/OC 和其他痕量金属等,其中可溶性无机离子成分如 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 等在细粒子中通常占到干气溶胶质量的 50% 以上^[1]。在清洁海洋地区,无机离子成分是气溶胶中的决定性成分^[2]。而在大多数城市和乡村地区,可溶性无机离子成分仍是大气气溶胶的重要组成部分^[3~5]。气溶胶中可溶性离子的大小在很大程度上决定了气溶胶的酸碱度,决定了半挥发性化合物(如

NH_3 、 HNO_3 等)在气态和粒子态的分布形式^[6],以及气溶胶在云的形成和循环中的作用^[7]。此外,气溶胶中可溶性离子成分也反映了气溶胶的不同来源和形成机制。气溶胶的酸碱度直接关系到人们的健康^[8],影响树木、作物生长,腐蚀建筑材料等。气溶胶的水溶性(亲水性)以及气溶胶粒子的大小会改变气溶胶作为 CCN 的能力,影响云的形成和发展^[7]。许多水溶性气溶胶(如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等)在不同大气湿度下吸湿增长等会显著改变气溶胶的光学特性^[9~11],同时,水溶性气溶胶与黑炭气溶胶结合形成不同混合状态的气溶胶颗粒又会大大改变黑炭气

* 初稿时间:2005 年 4 月 4 日;修改稿时间:2005 年 5 月 24 日。

资助课题:科技部项目“大陆大气本底监测”(2001DIA10009)和国家自然科学基金重大国际合作项目(40121120827)。

作者简介:颜鹏,男,1964 年生,副研究员,1984 年毕业于南京大学气象系大气物理专业。从事大气化学与环境观测、数值模拟研究。

E-mail: yanpeng@cams.cma.gov.cn,电话:010-68406646。

溶胶的辐射强迫作用^[12,13]。因此研究气溶胶中的水溶性无机离子成分及其随尺度的分布,对了解气溶胶来源和形成,及其对环境和气候强迫效应有重要的意义。

近 20 a 来,中国东部长江三角洲地区作为经济发展最快的地区,人为排放的污染物,如气溶胶等,对农业生产以及区域气候的影响引起了国内外广泛的关注^[14,15]。对气溶胶的理化特性也开展了一些观测试验,如中美合作项目“China-Map”在长江三角洲地区的 PM_{2.5} 的成分研究^[3]，“中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响”项目对 TSP 的成分研究等^[16]，以及“PEM-WEST”试验在临安进行的气溶胶理化特性观测等^[17]。这些研究对了解该地区气溶胶理化和辐射特性有很大的帮助,但由于缺少气溶胶成分尺度分布特征的观测,对该地区气溶胶的理化特性分布特点了解还不全面。本文主要根据 2003 年 7 月在浙江临安大气本底污染监测站气溶胶分级采样结果,研究临安近地面大气气溶胶质量浓度、无机离子成分的尺度分布特点。由于观测期间中国东部大范围持续性高温、干旱天气,文中的观测结果对进一步研究天气条件对大气气溶胶的影响也有一定的参考价值。

2 试 验

采样点在浙江临安大气本底污染监测站,该站位于浙江省临安市城北约 10 km 的小山包上(海拔 138.6 m, 30°18'N, 119°44'E)。测点距离杭州大约 50 km,其东北距离上海大约 200 km,北部距离苏州、无锡、常州地区约 100 km,西部主要为安徽山区。作为全球大气监测(GAW)区域背景监测站,临安大气本底污染监测站局地污染源较少,具有较好的区域代表性。

从 2003 年 7 月 20 日开始观测,历时 15 d,选择无降水日采样,共采集 9 套 45 张膜。气溶胶质量和化学成分尺度分布用改装的 Andersen KA200 多级碰撞采样器采样。为在 24 h 内每级膜上采集更多的样品,把原来的 9 级采样器改为 5 级,其中第 5 级通过滤膜收集。此时采样器各级对应的动力学粒径分别为 1 级:大于 11 μm , 2 级: 4.7~11 μm , 3 级: 2.1~4.7 μm , 4 级: 0.65~2.1 μm , 5 级: 小于 0.65 μm ,用 Teflon 膜进行称重和离子分析。流量用质量流量控制器控制,约 28.3 L/min,并在每次

采样开始和结束时用干空气表进行检查。采样开始时间一般为每天 8:30,累积采样 24 h。在观测期间的开始、中间和结束采集 2~3 张现场空白。采样膜在恒温、恒湿手套箱(相对湿度(40±2)%,温度(20±1) °C)用 Sartorius 十万分之一天平称重。3 次称重差别控制在 50 μg 以内,这导致在浓度较低时,称重的相对误差较大(15%~20%);气溶胶可溶性离子成分在中国气象科学研究院大气化学实验室用 Dionex DX-500 离子色谱仪(IC)和 Hitachi 180-70 原子吸收(AAS)分析。采样膜处理方法如下:取半张采满气溶胶的 Teflon 膜,剪成碎片后浸入 25 cm^3 去离子水,用超声振荡器萃取 2~4 h,各取清液 10 cm^3 用离子色谱仪(IC)和原子吸收光谱仪(AAS)分析,分析离子包括: F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等 9 种离子。

2.1 各离子成分分析的检测限

实验室离子成分分析的仪器检测下限和估算的离子成分质量浓度测量下限见表 1。由于一次采样通常持续 24 h,累计体积大约 40 m^3 ,根据前述的膜处理和分析方法及仪器检测限估算出各气溶胶离子成分的浓度测量下限大约为 0.01~0.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,其中 Ca^{2+} 测量下限偏高。

表 1 各离子成分分析的测量下限

Table 1 The Minimum Detect Limit (MDL) of the analyzer for each ionic composition

离子种类	仪器检测限 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	估算的离子浓度测量下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
F^-	0.016	0.020
Cl^-	0.017	0.020
NO_3^-	0.014	0.020
SO_4^{2-}	0.025	0.030
NH_4^+	0.010	0.010
K^+	0.010	0.004
Na^+	0.010	0.004
Ca^{2+}	0.050	0.060
Mg^{2+}	0.010	0.004

2.2 5 级采样器改装后试验

为检验 5 级采样器的采集情况,对改装后的 5 级采样器与原来的 9 级采样器进行了平行对比试验。把平行对比的两台采样器并列摆放在中国气象科学研究院计量楼顶同时采样,每套膜采集 48 h,共采集 28 张膜(其中 9 级采样器采样 18 张,5 级采样器采样 10 张)。对采集的滤膜进行称重分析,结果表明,在对应尺度段,改装后 5 级采样器与原来的 9 级采样器采集到的气溶胶净质量一致性很好,二

者线性拟合斜率为 0.99, 相关系数 r 为 0.99。两台采样器的平均偏差为 12%。其中偏差按下式计算:

$$S\% = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(S_{i_M} - S_{i_0}) / (0.5(S_{i_M} + S_{i_0}))] \times 100$$

S_{i_M} 表示改装后的采样器获得的值, S_{i_0} 表示未改装的采样器获得的值。

3 分析和讨论

3.1 观测期间采样点气候特征

观测期间, 采样点主要受强副热带高压控制, 天气晴好, 且持续干旱、高温。由于采样主要集中在 7 月份, 故本文只分析了 7 月份测点的气象要素情况。统计发现, 测点 7 月份月平均气温为 30.1 °C, 比常年偏高 2.3 °C。月最高温度为 41.0 °C, 出现在 7 月 25 日。7 月上旬平均温度为 28.8 °C, 比常年高 2.0 °C, 中旬平均温度为 30.1 °C, 比常年偏高 1.9 °C, 下旬平均温度 31.4 °C, 高于常年平均温度 3.0 °C, 创历史同期的最高记录。月最高温度 35.0 °C 以上的日数为 23 d, 比常年偏多 11 d。全月因梅雨结束偏早, 受副热带高压控制, 气温明显偏高。月降水量 72.0 mm, 比常年偏少 115.7 mm, 月雨日 7 d, 比常年偏少 7.3 d。日照总时数 259.2 h, 比常年多 45.8 h。这种气候背景也造成本次观测的气溶胶有不同的分布特点。

3.2 临安气溶胶质量浓度特征

对 9 套采样膜称重分析和计算可得, 临安 2003 年夏季观测期间所有尺度段粒子累计平均总质量浓度为 69.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 出现的最低浓度为 45.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 最高为 90.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 大大低于 1991 年 8~10 月在临安观测的 TSP (Total Suspended Particle) 浓度^[17], 也比 1994 年 10 月在临安观测的 TSP 浓度偏低^[16]。其中粒径小于 11 μm (记为 PM11) 的粒子平均质量浓度为 64.0 (14.9) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (括号内数值为标准差, 下同), 粒径小于 2.1 μm (记为 PM2.1) 粒子

质量浓度为 46.2 (13.2) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 也比 1999 年 11 月在临安观测的 PM10 (粒径 < 10 μm) 和 PM2.5 (粒径 < 2.5 μm) 结果偏低近一半^[3]。

图 1 是本次试验期间临安观测的平均气溶胶质量随尺度的分布。由图看出, 临安观测期间的气溶胶主要为粒径小于 0.65 μm 的亚微米粒子, 其质量浓度约为其他尺度段上质量浓度的 3~6 倍。各尺度段质量浓度在总质量中所占的比例分别为: 大于 11 μm , 8.2%; 4.7~11 μm , 8.3%; 2.1~4.7 μm , 17.3%; 0.65~2.1 μm , 16.7%; 小于 0.65 μm , 49.6%。其粒径小于 0.65 μm 的亚微米气溶胶几乎占总气溶胶质量浓度的一半。由于亚微米粒子对可见光的散射最为有效, 因此该地区夏季气溶胶对太阳辐射以及当地大气能见度的影响尤为重要。

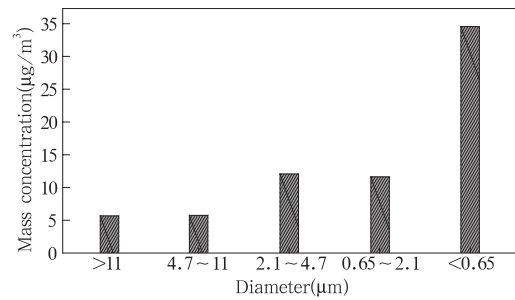


图 1 气溶胶质量浓度尺度分布
Fig. 1 Size distribution of aerosol mass concentrations

3.3 离子浓度分布特征

从表 2 可以看出, 离子成分的尺度分布与质量浓度分布很相似, 主要离子成分主要集中在粒径小于 2.1 μm 的细粒子中。在粒径小于 0.65 μm 尺度段, 所分析离子的质量浓度之和约占所有尺度段上 (包括所有 5 级) 离子质量浓度总和的 77%。而在整个细粒子段 (包括粒径小于 0.65 μm 和 0.65~2.1 μm 的粒子), 则可溶性离子成分可占总离子质量浓度的 88%。

表 2 各尺度段离子成分的质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Table 2 The mass concentrations of ionic components in each diameter bin ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

粒径 (μm)	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
>11	0.03	0.02	0.06	0.09	0.00	0.01	0.04	0.31	0.03
4.7~11.0	0.03	0.01	0.06	0.05	0.00	0.02	0.05	0.18	0.02
2.1~4.7	0.02	0.04	0.53	0.15	0.00	0.01	0.09	0.29	0.03
0.65~2.1	0.01	0.06	0.14	1.16	0.24	0.20	0.18	0.19	0.05
<0.65	0.04	0.04	0.14	9.38	3.52	0.95	0.19	0.18	0.03

在各尺度段上,可溶性无机离子成分与该尺度段上的气溶胶质量百分比分别为:大于 $11\ \mu\text{m}$, 10.6% ; $4.7\sim 11\ \mu\text{m}$, 7.4% ; $2.1\sim 4.7\ \mu\text{m}$, 9.8% ; $0.65\sim 2.1\ \mu\text{m}$, 19.1% ;小于 $0.65\ \mu\text{m}$, 41.9% 。反映了可溶性无机离子成分在各尺度段粒子质量中所占的比例随粒径减小而增大。其中,在粗粒子中(粒径大于 $2.1\ \mu\text{m}$),可溶性无机离子成分与该尺度段上的气溶胶质量百分比接近,大约 10% ;而在细粒子中(粒径小于 $0.65\ \mu\text{m}$ 和 $0.65\sim 2.1\ \mu\text{m}$ 的尺度段),可溶性无机离子占同尺度段粒子质量的百分比可有 2 倍以上的差别。平均而言,本次观测的细粒子(PM_{2.1})中所分析的离子成分约占该尺度段气溶胶质量浓度的 36% ,这个值要低于文献[1]报道的比例。但在粒径小于 $0.65\ \mu\text{m}$ 尺度段,无机离子质量约占该尺度大小粒子质量浓度的 42% ,比 PM_{2.1}中离子成分所占的比例高 6% 。

从细粒子(PM_{2.1})中的离子成分看, SO_4^{2-} , NH_4^+ 和 K^+ 在所分析的离子中质量浓度最高,质量浓度分别约为 $10.5, 3.8$ 和 $1.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,三者之和占所分析离子成分总和的 92.5% ,其中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 占 85.6% 。这 3 种离子成分占细粒子(PM_{2.1})的质量百分比分别为: 22.8% , 8.1% 和 2.5% ,其他离子的总和(F^- , Cl^- , NO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等)只占 2.5% 。而在粒径小于 $0.65\ \mu\text{m}$ 段, SO_4^{2-} , NH_4^+ 和 K^+ 离子占该尺度上粒子质量的百分比分别是: 27.2% , 10.2% 和 2.7% ,三者之和占所分析离子成分总和的 95.6% ,其中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 占 89% 。反映了临安亚微米气溶胶粒子中,可溶性离子的贡献更大,同时 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的含量也更高。需要说明的是,细粒子(PM_{2.1})中, NO_3^- 浓度很低,只有 $0.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这一方面可能反映夏季高温天气条件下 NO_3^- 浓度很低的事实,但也可能是由于使用的 Teflon 采样膜有较多 NO_3^- 的损失造成的。研究指出^[18,19]:用 Teflon 膜采集气溶胶,其挥发性成分(如 NH_4NO_3)的损失与采样期间的气象条件(温度、湿度等)有很大的关系。在临安地区,由气-粒转化过程形成的细粒子中的 NO_3^- 主要为挥发性的 NH_4NO_3 ,当收集到 Teflon 膜上,因温度较高、湿度较低,很容易挥发,会造成 NO_3^- 浓度的大量甚至完全损失,从而造成细粒子中 NO_3^- 浓度很低。而在粗粒子中, NO_3^- 主要表现为与土壤的非均相反应形

成的稳定的硝酸盐,如 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等,他们受天气条件和采样膜材质的影响较小,故本次观测的 NO_3^- 浓度主要出现在粗粒子中,这从下面粗粒子中 NO_3^- 浓度的相对含量也可看出。

与其他离子成分相比,2003 年夏季观测细粒子中 K^+ 的相对含量较高。由于细粒子中的 K^+ 常用来指示生物质燃烧的贡献^[20],故这次观测中细粒子中较高的 K^+ 浓度,可能反映了生物质燃烧是这次观测的气溶胶一个重要的来源。

在粗粒子中(粒径大于 $2.1\ \mu\text{m}$),所分析的无机离子质量约占该尺度段粒子质量浓度的 9.4% ,其中 Ca^{2+} , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子质量浓度最高,质量浓度分别为: $0.8, 0.7$ 和 $0.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,占粗粒子质量的比例分别为: 3.4% , 2.8% 和 1.2% ,其他离子之和占 1.7% 。反映了可溶性无机离子并不是粗粒子中的主要成分。

从上面的分析看出,2003 年夏季临安大气气溶胶中,可溶性无机离子是气溶胶细粒子的重要部分,尤其在亚微米粒子中。而 SO_4^{2-} , NH_4^+ 和 K^+ 离子是 2003 年夏季临安细粒子中无机离子的决定性成分。此外,可溶性无机离子成分在不同尺度的气溶胶粒子中所占的比例有较大不同,因此在计算气溶胶的辐射效应以及气溶胶与云的相互作用中,用气溶胶平均的辐射性质和亲水特性处理是会带来一定误差的。

与 1999 年秋季中美合作观测项目“China Map”^[3],和 2001 年春季^[21]观测的 PM_{2.5}中主要离子成分 SO_4^{2-} , NH_4^+ 和 NO_3^- 离子浓度对比发现,与质量浓度相似, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度偏低近一半,而 NO_3^- 浓度偏低更多。初步分析认为,2003 年夏季东部地区大面积高温、干旱天气可能是造成这种偏低的主要原因。高温、干旱天气条件影响了 SO_2 - SO_4^{2-} 的液相转化,而这种液相转化是对流层硫酸盐(主要在积聚模态)的主要产生来源^[22],同样高温天气也导致硝酸盐的挥发。从气溶胶质量尺度分布,以及 SO_4^{2-} 成分的尺度分布也反映出 2003 年夏季气溶胶可能主要来自气-粒转化过程的特点,其质量浓度以及 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度主要集中在亚微米(小于 $0.65\ \mu\text{m}$)的粒子中,而在积聚模态($0.65\sim 2.1\ \mu\text{m}$)的浓度相对较低。对本次观测的气溶胶特点的深入了解,需要结合模式做进一步的研究。

3.4 离子相关及离子平衡

为进一步分析离子成分之间的相互关系和离子平衡情况,计算了不同尺度段上各离子成分的平均

当量浓度(表 3)。并分析了细粒子中(PM_{2.1})各离子对之间的相关关系(表 4)。

从表 3 可以看出,在各个尺度段,阳离子当量浓

表 3 各尺度段上离子成分的当量浓度(单位:neq/m³)

Table 3 The concentrations of ionic composition in each size range (neq/m³)

粒径(μm)	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	阳离子/阴离子
>11	1.0	1.0	1.0	2.0	0.0	0.0	2.0	15.0	3.0	4.2
4.7~11	2.0	0.0	1.0	1.0	0.0	1.0	2.0	9.0	2.0	3.5
2.1~4.7	1.0	1.0	9.0	3.0	0.0	0.0	4.0	15.0	3.0	1.5
0.65~2.1	1.0	2.0	2.0	24.0	13.0	5.0	8.0	9.0	4.0	1.4
<0.65	2.0	1.0	2.0	195.0	195.0	24.0	8.0	9.0	3.0	1.2

表 4 PM_{2.1} 中各离子成分的相关系数

Table 4 The correlation coefficient of ions in PM_{2.1}

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
F ⁻	1.000								
Cl ⁻	-0.146	1.000							
NO ₃ ⁻	0.005	0.526	1.000						
SO ₄ ²⁻	0.637	-0.290	0.086	1.000					
NH ₄ ⁺	0.664	-0.295	0.100	0.995	1.000				
K ⁺	0.462	-0.194	0.018	0.906	0.864	1.000			
Na ⁺	0.029	0.524	0.682	0.283	0.281	0.207	1.000		
Ca ²⁺	0.045	0.355	0.570	0.105	0.047	0.255	0.506	1.000	
Mg ²⁺	-0.074	0.517	0.706	-0.078	-0.092	-0.084	0.489	0.728	1.000

度都要高于阴离子,其中在粒径小于 0.65 μm 和 0.65~2.1 μm 的尺度段上,阳离子与阴离子当量浓度的比值分别为 1.2 和 1.4,而在粗粒子段的比值为 1.5~4.2。其主要原因可能与一些阴离子,如 CO₃²⁻, HCO₃⁻ 和有机酸根离子没有分析有关。另外,由于在粒径较大的尺度段上,大多数气溶胶离子成分的浓度很低,分析的相对误差可能较大。

从 9 套采样膜中 PM_{2.1} 粒子中各离子成分的相关系数(表 4)可见,在 PM_{2.1} 细粒子中 NH₄⁺, K⁺ 与 SO₄²⁻ 的相关很高,其中 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 的相关系数超过 0.99, K⁺ 与 SO₄²⁻ 的相关系数也超过 0.90,相关系数都通过了信度 0.01 的显著性检验。而 Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 与 NO₃⁻ 的相关较高,相关系数为 0.57~0.71,也通过了信度 0.05 的显著性检验。NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 高达 0.99 的相关系数反映了二者有相同的形成途径。

由于临安位于东部沿海地区,大气气溶胶中通常包含海盐气溶胶的贡献,假设 Na⁺ 主要来自海盐,则按照海水中 SO₄²⁻ 与 Na⁺ 质量比例得出的公式 $[\text{Nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.25[\text{Na}^+]$,计算了临安气溶胶中 Nss-SO₄²⁻ 的量,并分析 Nss-SO₄²⁻ 与 NH₄⁺, K⁺

等的关系。结果发现,在粒径小于 0.65 μm 尺度段, NH₄⁺ 与 Nss-SO₄²⁻ 平均当量浓度比大约为 1:1.01,而在粒径为 0.65~2.1 μm 尺度段, NH₄⁺ 与 Nss-SO₄²⁻ 平均当量浓度比大约为 0.56:1。在这两个尺度段, NH₄⁺ 与 Nss-SO₄²⁻ 的线性相关系数都超过 0.98。由于大气气溶胶中 NH₄⁺ 的唯一重要来源是气态 NH₃ 的凝结^[23],而 Nss-SO₄²⁻ 的来源既有气态硫酸的凝结,也有云中(液相)的 SO₂-SO₄²⁻ 转化^[24]。根据 Kerminen 等^[25]的分析,在相对清洁地区,氨和硫酸的气-粒转化过程主要产生较为均一的亚微米粒子,而云中的 SO₂-SO₄²⁻ 转化会导致在积聚模态的粒子中 SO₄²⁻ 高于 NH₄⁺。以此推断,本次观测在小于 0.65 μm 尺度段的亚微米粒子中, Nss-SO₄²⁻ 主要是由 NH₃ 与 H₂SO₄ 的气相反应形成的,以 (NH₄)₂SO₄ 形式存在;而在 0.65~2.1 μm 尺度段(积聚模态), Nss-SO₄²⁻ 则可能与液相(云中或雾)的 SO₂-SO₄²⁻ 转化过程有关。由于 2003 年夏季东部地区持续的晴天、高温、干旱天气,造成通过液相过程产生的 SO₄²⁻ 大幅度减少,也导致了本次观测在细粒子(小于 2.1 μm 尺度段)的硫酸盐浓度比前期在该地的观测减少近一半。对粒径为 0.65~2.1 μm

尺度段,计算了 $(\text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Na}^+)$ 与 SO_4^{2-} 的平均当量浓度比,其值近似为1.08:1,且二者的相关系数超过0.97。考虑观测和离子成分分析中的不确定性,这个比值说明在粒径 $0.65 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 尺度上, SO_4^{2-} 与 NH_4^+ , K^+ 和 Na^+ 近似达到平衡。

在粗粒子中(粒径大于 $2.1 \mu\text{m}$),由于离子浓度很低,测量和分析误差相对较大。但总体上仍可看出阴离子主要以 NO_3^- 为主, SO_4^{2-} 次之,此外还有少量 F^- , Cl^- ;阳离子则以 Ca^{2+} 为主, Mg^{2+} 和 Na^+ 次之,但 NH_4^+ 近乎为零的分布特点。从离子间相互关系看,前两级(粒径大于 $11 \mu\text{m}$ 和粒径为 $4.7 \sim 11 \mu\text{m}$ 尺度段)由于粒子浓度很低,分析误差对离子间的相关有较大影响,表现在主要阴、阳离子间关系较差;而粒径为 $2.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 的质量浓度相对较高,其阴、阳离子间的相关也较好。其中9次样品中, $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的线性相关系数超过0.88,反映了在粒径为 $2.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 的粒子中, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的形成途径可能与许多研究所揭示的那样,主要是空气中的 HNO_3 和 H_2SO_4 与含 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的土壤等矿物气溶胶通过非均相过程形成的^[26,27]。

4 结 论

(1) 2003 年夏季临安地区大气气溶胶主要以细粒子为主,其中粒径 $<0.65 \mu\text{m}$ 的粒子所占比例最大。

(2) 与气溶胶质量浓度分布相似,离子质量浓度分布主要集中在细粒子中。在 $\text{PM}_{2.1}$ (粒径 $<2.1 \mu\text{m}$)中,可溶性无机离子约占粒子质量的36%,在粒径 $<0.65 \mu\text{m}$ 粒子中,无机离子约占该粒径范围气溶胶质量浓度的42%。

(3) 离子平衡分析表明,在粒径 $<0.65 \mu\text{m}$ 的细粒子中, $\text{N}_{\text{ss}}\text{-SO}_4^{2-}$ 主要是通过气-粒转化过程形成的,以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的化合物形式存在;而在粒径 $0.65 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 的粒子中,由于干旱、高温,造成该尺度段 $\text{N}_{\text{ss}}\text{-SO}_4^{2-}$ 比粒径 $<0.65 \mu\text{m}$ 尺度段上的浓度明显偏低,说明临安云(雾)中的 $\text{SO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 转化可能是一个重要的途径。在该尺度段, $\text{N}_{\text{ss}}\text{-SO}_4^{2-}$ 除以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式存在外,还有 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 的化合物存在。

(4) 临安2003年夏季大气气溶胶质量浓度,以及 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度比前期明显偏低,可能与2003年夏季的天气影响有关,持续的晴天、高温、干

旱对 $\text{SO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 的液相转化不利。

致 谢:感谢临安大气本底污染监测站的技术人员在现场观测中的大力协助。

参 考 文 献

- [1] Heintzenberg J. Fine particles in the global troposphere—a review. *Tellus*, 1989, 41B: 149–160
- [2] Quinn P K, Coffman D J. Local closure during the first aerosol characterization experiment (ACE 1): aerosol mass concentration and scattering and backscattering coefficients. *J Geophys Res*, 1998, 103: 16575–16596
- [3] Xu J, Bergin M H, Yu X, et al. Measurement of aerosol chemical, physical and radiative properties in the Yangtze delta region of China. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 161–173
- [4] Matta E, Facchini M C, Decesari S, et al. Mass closure on the chemical species in size-segregated atmospheric aerosol collected in an urban area of the Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, 3: 623–637
- [5] 杨复沫,贺克斌,马永亮等. 北京 $\text{PM}_{2.5}$ 化学物种的质量平衡特征. *环境化学*, 23(3): 326–333
Yang Fumo, He Kebin, Ma Yongliang, et al. Characterization of mass balance of $\text{PM}_{2.5}$ chemical speciation in Beijing. *Environment Chemistry (in Chinese)*, 2004, 23(3): 326–333
- [6] Fridlind A M, Jacobson M Z. A study of gas-aerosol equilibrium and aerosol pH in the remote marine boundary layer during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *J Geophys Res*, 2000, 105: 17325–17340
- [7] Svenningsson I B, Hansson H C, Wiedensohler A, et al. Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: experimental results from Kleiner Feldberg. *J Atmos Chemistry*, 1994, 19: 129–152
- [8] Dockery D W, Schwartz J, Spengler J D. Air pollution and daily mortality: association with particulates and acid aerosols. *Environmental Res*, 1992, 59: 362–373
- [9] Tang I N, Munkelwitz H R. Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfate and sodium nitrate droplets of atmospheric importance. *J Geophys Res*, 1994, 99: 18801–18808
- [10] Tang I N. Thermodynamic and optical properties of mixed-salt aerosols of atmospheric importance. *J Geophys Res*, 1997, 102: 1883–1893
- [11] Malm W C, Day D E. Estimates of aerosol species scattering characteristics as a function of relative humidity. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 2845–2860
- [12] Jacobson M Z. A physically-based treatment of elemental carbon optics: Implications for global direct forcing of aerosol. *Geophys Res Letters*, 2000, 27(2): 217–220

- [13] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 2001, 409: 695–697
- [14] Chameides W L, Hu H, Liu S C, et al. Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: An opportunity to enhance crop yields in China through emission controls? *Proceedings of the National Academy of Sci*, 1999, 26:13626–13633
- [15] Xu J, Bergin M H, Greenwald R. Direct aerosol radiative forcing in the Yangtze delta region of China: observation and model estimation. *J Geophys Res*, 2003, 108(D2): 4060, doi:10.1029/2002JD002550
- [16] 杨东贞,于晓岚,房秀梅等. 区域站和基准站气溶胶的初步分析. 见:周秀骥主编. 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(一). 北京:气象出版社,1996. 98~106
Yang Dongzhen, Yu Xiaolan, Fang Xiumei, et al. Preliminary study of aerosol at regional background stations and baseline station. In: Zhou Xiujie ed. *The Atmospheric Ozone Variations and Its Effects on the Climate and Environment over China*. Beijing: Meteorological Press, 1996. 98–106
- [17] 杨东贞,于晓岚,李兴生等. 临安大气污染本底站气溶胶特征分析. *大气科学*, 1995, 19(2): 219~227
Yang Dongzhen, Yu Xiaolan, Li Xingsheng, et al. Characteristics analysis of aerosol at Lin'an air pollution background station. *Scientia Atmospherica Sinica*(in Chinese), 1995, 19(2): 219–227
- [18] Hering S, Cass G. The magnitude of bias in the measurement of PM_{2.5} arising from volatilisation of particulate nitrate from Teflon filters. *J Air and Waste Management Association*, 1999, 49: 725–733
- [19] Schaap M, Spindler G, Schulz M, et al. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the “INTERCOMP” campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 6487–6496
- [20] Ma Y, Weber R J U, Lee Y N, et al. Characteristics and influence of biomass on the fine-particle ionic composition measured in Asian outflow during the Transport and Chemical Evolution Over the Pacific (TRACE-P) experiment. *J Geophys Res*, 2003, 108(D21): 8816, doi: 10.1029/2002JD003128
- [21] Wang T, Wong C H, Cheung T F, et al. Relationships of trace gases and aerosols and the emission characteristics at Lin'an, a rural site in eastern China, during spring 2001. *J Geophys Res*, 2004, 109: D19S05, doi: 10.1029/2003JD004119
- [22] Venkatarman C, Mehra A, Mhaskar P. Mechanisms of sulphate aerosol production in clouds: effect of cloud characteristics and season in the Indian region. *Tellus*, 2001, 53B: 260–272
- [23] Adams P J, Seinfeld J H, Koch D M. Global concentrations of troposphere sulfate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model. *J Geophys Res*, 1999, 104: 13791–13823
- [24] Barth M C, Rasch P J, Kiehl J T, et al. Sulfur chemistry in the national research community climate model: Description, evaluation, features, and sensitivity to aqueous chemistry. *J Geophys Res*, 2000, 105: 1387–1415
- [25] Kerminen V M, Hillamo R, Teinila K, et al. Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 5255–5265
- [26] Dentener F, Carmichael G, Zhang Y, et al. The role of mineral aerosols as a reactive surface in the global troposphere. *J Geophys Res*, 1996, 101: 22869–22890
- [27] Tabazadeh A, Jacobson M Z, Singh H B, et al. Nitric acid scavenging by mineral and biomass burning aerosol. *Geophysical Research Letters*, 1998, 25(22): 4185–4188

THE CHARACTERISTICS OF AEROSOL IONIC SIZE DISTRIBUTIONS AT LINAN IN SUMMER OF 2003

Yan Peng

(*Atmospheric Science Department, Peking University, Beijing 100871; Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081*)

Zhang Yangmei Yang Dongzhen Tang Jie Yu Xiaolan Cheng Hongbing

(*Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081*)

Yu Xiangming

(*Lin'an Regional Atmospheric Pollution Monitoring Station, Lin'an, Zhejiang 311307*)

Abstract

During July 2003, a comprehensive field measurements on aerosol chemical, physical and radiative properties at Lin'an regional background monitoring station in Yangtze delta region of China were conducted by the project "An observational study on the continental baseline air over China". Only size resolved ionic characteristics of aerosols were discussed.

Particles were sampled using Andersen multi-stage impactor sampler. After the sampling finished, samples were immediately shipped to the laboratory in Chinese Academy of Meteorological Science(CAMS) in Beijing for mass and chemical analysis. The mass was measured with gravimetric method using Sartorius microbalance of 0.01 mg readability, which was installed in a temperature and humidity controlled clean room. The anions were analyzed using Dionex DX-500, and the cations were analyzed using Hitachi 180-70 Atom Absorption Spectrometry(AAS). 9 inorganic ions were analyzed, which were: F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

In average, the mean mass concentration of particles summing over all size ranges (TSP) during the experiment was $69.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, with the minimum of $45.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and maximum $90.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which was much lower than those obtained in the period from August to October, 1991, and also lower than that measured in October 1994 at the same site. The calculated PM11 ($<11 \mu\text{m}$) mean mass concentration (standard deviation) was $64.0(14.9) \mu\text{g}/\text{m}^3$, and PM2.1 ($<2.1 \mu\text{m}$) was $46.2(13.2) \mu\text{g}/\text{m}^3$, which was about half of mass of PM10 and PM2.5 measured in November 1999. The investigation of weather and the emission of aerosol and its precursors indicated that the lower concentration of aerosols during this measurement were not caused by emission change, the summer dry and hot weather in that region could be the main reason. Dry and hot weather reduced the conversion process of SO_2 to SO_4^{2-} in liquid phase.

Base on the size distribution of particle mass and ionic composition, which showed the high percentage of concentrations in the size range with less than $0.65 \mu\text{m}$, and ionic balance analysis, it could be inferred that the gas to particle process might play an important role in the aerosol formation during the experiment period. The statistics of aerosol data indicated that: The mass of aerosol with size less than $2.1 \mu\text{m}$ accounting for 66% of total mass, in which about 50% of the mass was the particles with size less than $0.65 \mu\text{m}$. Similar to the size distribution of aerosol mass, the water-soluble ions mainly concentrated on the size range of $<0.65 \mu\text{m}$, accounting for about 77% of the sum of the analyzed ions, and the ions within the range of $<2.1 \mu\text{m}$ reached 88%. The sulfate, ammonium and potassium were the dominant ionic components in fine particles (particle size $<2.1 \mu\text{m}$). Ion balances implied that the sulfates in fine particles were mostly consisted of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 and K_2SO_4 , but in submicron particles the non-seal salt sulfate ($\text{NSS}^- \text{SO}_4^{2-}$) was produced through gas-particle conversion process, and in the form of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Key words: Aerosol, Ionic components, Size distributions.