

长白山 PM_{2.5} 中水溶性无机离子观测研究*

赵亚南^{1,2} 王跃思^{1**} 温天雪¹ 戴冠华³

(1. 中国科学院大气物理研究所, 北京, 100029; 2. 中国气象局培训中心, 北京, 100081;
3. 中国科学院长白山森林生态系统定位站, 吉林, 133613)

摘要 2005年12月—2006年11月在长白山北坡海拔763 m处,利用大流量滤膜采样器对大气中的PM_{2.5}进行采样,并用离子色谱(IC)分析了PM_{2.5}中水溶性无机离子的成分含量.结果表明,PM_{2.5}中总水溶性无机离子年平均浓度为(7.4±5.7) μg·m⁻³.其中,主要的3种离子SO₄²⁻、NH₄⁺和NO₃⁻占PM_{2.5}中总水溶性无机离子浓度的83%.PM_{2.5}中NH₄⁺与SO₄²⁻的摩尔电荷浓度比值为1.1,NH₄⁺与SO₄²⁻主要以(NH₄)₂SO₄的形式存在.PM_{2.5}中Σ阳离子/Σ阴离子变化范围为0.65—1.76,平均值为1.03±0.21,水溶性无机离子电荷基本平衡.

关键词 PM_{2.5}, 水溶性, 离子.

大气气溶胶研究已成为当今气候和环境研究中的核心内容之一,对气候、环境及人体健康等都存在着重要的影响^[1-4].气溶胶化学成分非常复杂,不同粒径、不同区域的气溶胶化学组成差异很大^[5-6].水溶性无机离子是大气气溶胶的重要组成部分^[2,7],由于其强烈的吸湿性,能够在低于水的饱和蒸汽压条件下形成雾滴,从而影响大气的光学性质、能见度,进而导致地球-大气系统能量平衡的变化^[8].

近年来,国内外学者对不同区域尺度背景地区大气气溶胶物理化学性质进行了广泛的研究.马建中^[9]等研究了全球内陆大气本底站瓦里关山气溶胶中水溶性离子粒径分布及NO₃⁻的气-粒转化过程;屈文军^[10]等研究了我国西南和西北两个背景点大气气溶胶的化学组成;Issei^[11]等研究了日本富士山顶大气气溶胶中水溶性离子浓度及季节变化趋势.对我国东北背景地区大气气溶胶化学成分的研究较少.

本研究以中国科学院长白山区域大气本底站的观测资料为例,探讨我国东北背景地区大气气溶胶中水溶性无机离子的组成及变化特征,并对其来源进行初步分析.

1 材料与方法

1.1 采样地点与时间

采样点位于吉林省延吉市安图县境内长白山北坡(128°28'E, 42°24'N),长白山国家级自然保护区内,海拔763 m.

2005年12月—2006年11月,采用大流量滤膜采样器(GUV-16HBL-1, Thermo Andersen)采集PM_{2.5}气溶胶样品.采样流量为1 m³·min⁻¹,将样品收集在纤维素纤维膜(Whatman41)上用于水溶性无机离子分析.每周三采样1次,采样开始时间是10:00,每次累积采样24h.

1.2 样品分析方法

采样后将采样膜放入密封袋中,及时寄到北京中心分析实验室,置于冰箱(-18℃)避光保存至分析.取1/16滤膜放入塑料瓶中,加入50 mL去离子水,恒温超声提取0.5 h,静置,然后经0.45 μm滤膜过滤后用离子色谱(ICS-90,美国戴安)分析阴离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻)和阳离子(NH₄⁺、Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺、Na⁺).阴离子检测用Dionex AS14A分离柱,AMMSⅢ抑制器,淋洗液为3.5 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃, 1 mmol·L⁻¹ Na₂HCO₃,流速为1 mL·min⁻¹.阳离子检测用CS12A色谱柱,CSRSⅡ抑制器,淋洗液为22 mmol·L⁻¹的MSA,流速为1 mL·min⁻¹.各离子的最低检测限均小于0.03 mg·L⁻¹.实验过程进行了严格的质量控制,

2010年4月22日收稿.

* 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-YW-06);国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A301).

** 通讯联系人, E-mail: wys@mail.iap.ac.cn

根据样品分析过程,对空白膜进行了检测,结果表明空白膜对所测离子浓度的影响均小于 5%.

2 结果与讨论

2.1 浓度水平

表 1 给出了采样期间长白山大气 PM_{2.5} 中主要水溶性无机离子浓度. 长白山大气 PM_{2.5} 中总水溶性无机离子平均浓度为(7.4 ± 5.7) μg·m⁻³. 其中,SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 是最主要的水溶性无机离子,3 种离子浓度变化范围分别是 0.7—16.2、0.1—4.4 和 0.07—6.9 μg·m⁻³,平均浓度为 3.6 ± 3.3、1.3 ± 1.1 和 (1.3 ± 1.5) μg·m⁻³. SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 占总离子浓度质量分数为 48.1%、17.4% 和 17.4%,共计 82.8%. Cl⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 浓度变化范围分别是 0.1—0.9、0.02—0.8、0.03—2.0、0—0.2 和 0.03—1.6 μg·m⁻³,平均浓度为 0.34 ± 0.2、0.2 ± 0.2、0.3 ± 0.4、0.05 ± 0.05 和 (0.4 ± 0.4) μg·m⁻³,离子浓度共计 1.29 μg·m⁻³,占总离子浓度质量分数为 17.2%.

表 1 长白山 PM_{2.5} 中水溶性无机离子浓度(μg·m⁻³)

Table 1 Concentrations of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} of Mount Changbai(μg·m⁻³)

离子	平均值	标准偏差	最小值	最大值
Na ⁺	0.2	0.2	0.02	0.8
NH ₄ ⁺	1.3	1.1	0.1	4.4
K ⁺	0.3	0.4	0.03	2.0
Mg ²⁺	0.05	0.05	—	0.2
Ca ²⁺	0.4	0.4	0.03	1.6
Cl ⁻	0.34	0.2	0.1	0.9
NO ₃ ⁻	1.3	1.5	0.07	6.9
SO ₄ ²⁻	3.6	3.3	0.7	16.2

注: “—”表明低于最低检测限.

与城市采样点相比(表 2),长白山大气 PM_{2.5} 中主要水溶性无机离子浓度均显著低于城市采样点. 其中,最主要的 3 种离子,NO₃⁻ 离子浓度降低最多,仅为城市观测点浓度的 1/9—1/3,其次是 NH₄⁺,长白山是城市采样点浓度的 1/7—1/4,SO₄²⁻ 浓度降低最少,长白山是城市采样点浓度的 1/5—1/2. 大气中 NO₃⁻ 的一次排放很少,仅在硝酸铵肥料厂附近能够观测到^[12],大气气溶胶中的 NO₃⁻ 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^[13],长白山大气本底站观测点位于长白山国家级自然保护区,人为源排放的 NO_x 对 PM_{2.5} 中 NO₃⁻ 的贡献较小,因此 NO₃⁻ 浓度较低. 与 NO₃⁻ 相比,SO₄²⁻ 受人为源影响较大,SO₄²⁻ 主要来自 SO₂ 在大气中的化学转化过程,SO₂ 主要来自化石燃料的燃烧^[14],我国北方城市多以煤烟型污染为主,区域 SO₄²⁻ 浓度较高.

表 2 不同采样点大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子浓度(μg·m⁻³)

Table 2 Concentrations of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} at different locations(μg·m⁻³)

采样地点	类型	采样时间	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
长白山	区域本底站	2005.12—2006.11	0.2	1.3	0.3	0.05	0.4	0.34	1.3	3.6
Deokjeok, 韩国 ^[15]	区域本底站	2005—2007	0.2	2.3	0.3	0.1	0.2	0.2	1.7	5.4
Gosan, 韩国 ^[15]	区域本底站	2005—2007	0.3	1.9	0.2	0.04	0.2	0.2	1.0	4.8
贡嘎山 ^[16]	区域本底站	2005.12—2006.11	0.07	1.5	0.2	0.04	0.3	0.2	0.6	3.5
富士山, 日本 ^{[11]*}	欧亚大陆本底站	2001.07—2002.08	0.01	0.4	—	0.01	0.3	0.02	0.1	1.4
大连 ^[17]	城市	2002.05	0.8	5.2	0.7	0.4	3.8	2.2	4.3	7.3
北京 ^[7]	城市	2001—2003	0.6	8.7	1.6	0.2	1.6	3.1	11.5	17.1
南京 ^[18]	城市	2001.02—2001.12	2.4	9.5	3.3	0.1	1.7	1.1	7.5	16.3

*: 富士山气溶胶样品为 TSP.

长白山大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子浓度水平与其它区域本底站浓度水平相近,高于欧亚大陆本底站富士山. 长白山大气气溶胶中 SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 浓度分别是富士山相应离子浓度的 2.6、3.2 和 13.0 倍. 长白山大气气溶胶中水溶性无机离子浓度低于城市采样点,与其它区域大气本底站浓度水平

相近,高于欧亚大陆本底站浓度.表明长白山大气气溶胶中水溶性无机离子浓度较低,但仍然受到人为活动的影响,体现了区域本底站大气气溶胶的特点.

2.2 季节变化

表3给出了长白山大气气溶胶中主要水溶性无机离子和总离子浓度的季节变化.从表3中可以看出,长白山大气PM_{2.5}中总水溶性无机离子冬季浓度最高,为11.6 μg·m⁻³;其次是春季和秋季,浓度分别为6.5 μg·m⁻³和6.2 μg·m⁻³;夏季浓度最低,为5.5 μg·m⁻³.

Ca²⁺和Mg²⁺作为土壤、沙尘气溶胶中的典型离子,具有相同的季节变化趋势.冬季浓度最高,夏季浓度最低,这与长白山地区降水主要集中在夏季有关.采样期间,长白山地区夏季累计降雨量为390 mm,占全年降水量的61%.夏季较多的降水有利于大气气溶胶粒子的湿清除;冬季降水较少,空气干燥,有利于大气气溶胶粒子的再悬浮,使得大气气溶胶中Ca²⁺和Mg²⁺浓度增加.

SO₄²⁻的季节变化趋势表现为冬季和夏季浓度高于春季和秋季,这主要是由于冬季是北方的采暖季,气态前体物SO₂浓度增加,导致SO₄²⁻浓度较高;夏季较高的温度和湿度有利于SO₂向SO₄²⁻的化学转化.NH₄⁺的季节变化趋势与SO₄²⁻相同,NH₄⁺与SO₄²⁻的相关系数R²为0.84,摩尔电荷浓度比值为1.1,表明长白山大气PM_{2.5}中NH₄⁺主要以(NH₄)₂SO₄的形式存在.

K⁺主要来源于生物质燃烧、土壤、燃煤与燃油以及海洋源等^[19].其中,生物质燃烧排放的K⁺含量较高^[20].因此,K⁺通常被当作生物质燃烧的示踪离子.K⁺季节平均浓度变化趋势为冬季浓度最高,为0.8 μg·m⁻³,表明与K⁺相关的主要的生物质燃烧过程在冬季被加强^[7,21].

表3 PM_{2.5}中水溶性无机离子季节平均浓度(μg·m⁻³)

Table 3 Seasonal of average concentrations of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5}(μg·m⁻³)

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	总和
冬季	0.2	1.5	0.8	0.1	0.7	0.3	2.6	5.4	11.6
春季	0.2	1.1	0.1	0.1	0.3	0.5	1.9	2.4	6.5
夏季	0.1	1.3	0.1	0.03	0.2	0.3	0.5	3.6	5.5
秋季	0.1	1.2	0.2	0.04	0.4	0.3	0.7	3.4	6.2

2.3 电荷平衡

通过大气气溶胶中水溶性无机离子总阳离子电荷与总阴离子电荷的比值来表示大气气溶胶中离子平衡状况,讨论大气气溶胶粒子的酸碱度.阳离子与阴离子电荷比值是利用所有检测的阳离子(NH₄⁺、Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺、Na⁺)和阴离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻)摩尔浓度与相应离子电荷的乘积来计算.长白山大气PM_{2.5}中Σ阳离子/Σ阴离子变化范围为0.65—1.76,平均值为1.03±0.21.结果表明,长白山大气气溶胶中水溶性无机离子浓度电荷基本平衡.其中,冬季大气PM_{2.5}中水溶性无机离子存在一定的阴离子亏损,这可能是由于冬季沙尘粒子浓度较高,沙尘粒子中所含的CO₃²⁻和HCO₃⁻没有测定,从而造成了这部分阴离子的亏损.

3 结论

(1) 长白山大气PM_{2.5}中总水溶性无机离子年平均浓度为(7.4±5.7) μg·m⁻³.其中,主要的3种离子SO₄²⁻、NH₄⁺和NO₃⁻占PM_{2.5}中总水溶性无机离子浓度的83%.

(2) 长白山大气PM_{2.5}中总水溶性无机离子浓度季节变化由高到低依次是冬、春、秋、夏.SO₄²⁻和NH₄⁺浓度季节变化趋势相同,在PM_{2.5}中主要以(NH₄)₂SO₄的形式存在.

(3) 长白山大气气溶胶中水溶性无机离子电荷基本平衡,其中,冬季存在着一定的阴离子亏损.

参 考 文 献

- [1] 刘强,王明星,李晶,等.大气气溶胶研究现状和发展趋势[J].中国粉体技术,1999,5(3):20-26
- [2] Lin J J. Characterization of the major chemical species in PM_{2.5} in the Kaohsiung City, Taiwan [J]. Atmospheric Environment, 2002,36(12):1911-1920

- [3] Lohmann U, Feichter J. Global indirect aerosol effects: a review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5: 715–737
- [4] Menon S, Hansen J, Nazarenko L, et al. Climate effects of black carbon aerosols in China and India [J]. *Science*, 2002, 297: 2250–2253
- [5] Yokouchi Y, Ambe Y. Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41 (Supplement1): 192–197
- [6] Chimidza S, Moloi K. Identification of sources of aerosol particles in three locations in eastern Botswana [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105(D14): 17811–17818
- [7] 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 (21): 3771–3784
- [8] Leaitch W R, Strapp J W, Isaac G A, et al. Cloud droplet nucleation and cloud scavenging of aerosol sulphate in polluted atmospheres [J]. *Tellus B*, 2010, 36(5): 328–344
- [9] Ma J, Tang J, Li S M, et al. Size distributions of ionic aerosols measured at Waliguan Observatory: Implication for nitrate gas-to-particle transfer processes in the free troposphere [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(D17): 4541–4543
- [10] Qu W J, Zhang X Y, Arimoto R, et al. Chemical composition of the background aerosol at two sites in southwestern and northwestern China: potential influences of regional transport [J]. *Tellus*, 2008, 60B: 657–673
- [11] Suzuki I, Hayashi K, Igarashi Y, et al. Seasonal variation of water-soluble ion species in the atmospheric aerosols at the summit of Mt. Fuji [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(34): 8027–8035
- [12] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学(第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社. 2006
- [13] 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 [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(1): 31–39
- [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(37): 7020–7029
- [15] Kim Y J, Woo J H, Ma Y I, et al. Chemical characteristics of long-range transport aerosol at background sites in Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(34): 5556–5566
- [16] 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 等. 贡嘎山大气气溶胶中水溶性无机离子的观测与分析研究 [J]. *环境科学*, 2009, 30(1): 9–13
- [17] 万显烈. 大连市大气气溶胶的无机化学特征分析 [J]. *中国环境监测*, 2005, 21(1): 21–23
- [18] Wang G, Wang H, Yu Y, et al. Chemical characterization of water-soluble components of PM₁₀ and PM_{2.5} atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(21): 2893–2902
- [19] 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
- [20] Raveendran K, Ganesh A, Khilar K C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics [J]. *Fuel*, 1995, 74(12): 1812–1822
- [21] Wang Y, Zhuang G, Zhang X, et al. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(16): 2935–2952

OBSERVATION AND ANALYSIS OF WATER-SOLUBLE INORGANIC IONS IN PM_{2.5} FROM MOUNT CHANGBAI

ZHAO Yanan^{1,2} WANG Yuesi¹ WEN Tianxue¹ DAI Guanhua³

(1. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, China;

2. China Meteorological Administration Training Centre, Beijing, 100081, China;

3. The Research Station of Changbai Mountain Forest Ecosystem, Chinese Academy of Science, Jilin, 133613, China)

ABSTRACT

Aerosol samples were collected with a high volume sampler from Dec. 2005 to Nov. 2006 at an altitude of 763 m on Mount Changbai. Water-soluble ions in PM_{2.5} were analyzed by ion chromatography (IC). The results show that the annual concentrations of total water-soluble inorganic ions is $(7.4 \pm 5.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Three major ions SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ , count for 83% of the total water-soluble inorganic ions in PM_{2.5}. The ratio of molar charge concentration of SO_4^{2-} to NH_4^+ is 1.1, SO_4^{2-} and NH_4^+ existed mainly in the form of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ at Mount Changbai. The range of $\Sigma\text{cation}/\Sigma\text{anion}$ is 0.65–1.76, with a mean of 1.03 ± 0.21 in PM_{2.5}. The charge of water-soluble inorganic ions almost achieved balance in PM_{2.5}.

Keywords: PM_{2.5}, water-soluble, ions.