

北京市秋季亚微米细颗粒物浓度及其化学组分特征

张晗宇, 程水源

北京工业大学, 区域大气复合污染防治北京市重点实验室, 北京 100124

摘要 采用多通道采样器和气溶胶化学组成在线监测仪, 对2016年10月北京市区大气亚微米颗粒物(PM₁)化学组分进行了离线采样和在线监测。结果表明, 整个观测期间, 北京PM₁质量浓度平均为 $66.04 \pm 51.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 重霾期间PM₁的质量浓度($103.16 \sim 160.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$)是清洁天($3.50 \sim 3.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$)的27.29~45.78倍; 北京秋季重霾天和清洁天的化学组分存在显著差异, 有机物是PM₁的主要化学组分, 清洁天贡献高达64.90%; 而在重霾天, 二次无机组分显著增长, 贡献高达69.72%。硫酸盐日变化趋势相对平缓, 反映出区域特性; 而其他组分(有机物、硝酸盐、铵盐及氯化物)表现出显著的日变化特征。整体而言, 大气PM₁中各组分受污染源排放、大气化学反应及天气形势的协同影响。

关键词 气溶胶化学组成在线监测仪; 亚微米颗粒物; 化学组分

大气颗粒物是大气中最重要的微量成分之一, 对大气能见度的降低^[1]、人体健康^[2]、全球气候变化^[3]等产生较大的影响。与细颗粒物(PM_{2.5})相比, PM₁粒径更小, 比表面积更大, 对人体健康危害更大; 在空气中停留时间长, 并且PM₁中富集的亲水性二次离子SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺吸收水分后增大了颗粒物对大气能见度的影响, 是导致雾霾天气频发的最主要原因之一^[4]。因此, 对PM₁的质量浓度、化学组分及其与气象条件紧密联系的研究成为当今的研究焦点。

先前关于细颗粒物的研究, 主要是通过滤膜采集颗粒物样品, 然后进行实验室离线分析, 如王晓琦等^[5]通过URG多通道采样器进行滤膜采样, 研究北京和石家庄两城市监测点的水溶性离子特征, 发现石家庄污

染程度高于北京。近年来, 各种实时在线监测颗粒物化学组分的仪器相继出现, 其中颗粒物化学组分在线监测仪(Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM)是Aerodyne公司基于气溶胶质谱仪(AMS)研发的, 专门用于低成本和少维护条件下的颗粒物化学组分的长期连续观测。Sun等^[6]研究发现, PM₁的主要组成包括有机气溶胶(Org)、硫酸盐(SO₄)、硝酸盐(NO₃)、铵盐(NH₄)及氯化物(Chl), 其中北京冬季Org占PM₁的52%, SO₄、NO₃和NH₄分别占PM₁质量浓度的14%、16%和13%; 而清洁日Org占比高达63%。姚婷婷等^[7]研究表明, 高浓度PM₁的消光作用是造成大气能见度衰退的最重要原因之一, 其散射和吸收系数与大气颗粒物的粒径分布和化学组分密不可分。Sun等^[8]发现, 北京冬季高湿的环境

收稿日期: 2017-10-18; 修回日期: 2017-12-01

基金项目: 北京市科技计划项目(Z161100004516013, Z171100002217002)

作者简介: 张晗宇, 博士研究生, 研究方向为环境规划管理与污染防治, 电子信箱: zhy2016@emails.bjut.edu.cn; 程水源(通信作者), 教授, 研究方向为环境规划管理与污染防治, 电子信箱: chengsy@bjut.edu.cn

引用格式: 张晗宇, 程水源. 北京市秋季亚微米细颗粒物浓度及其化学组分特征[J]. 科技导报, 2018, 36(2): 47-54; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2018.02.005

有利于PM₁中化学组分的生成。然而,以上研究主要运用单一的在线监测仪器或单一的离线组分分析,专门针对典型污染城市北京,采用离线设备与在线仪器同时采样,且进行对比分析的研究很少。

本研究同时运用URG采样器和ACSM针对2016年10月北京清洁日和重霾日中PM₁的化学组分进行连续观测,分析清洁日和重霾日PM₁的质量浓度特征分布及化学组分的变化特征,揭示观测期间气象条件对PM₁及其化学组分的影响。

1 研究方法

1.1 采样点和数据采集

本研究的离线观测地点位于北京市三环附近的北京师范大学科技楼楼顶(BNU),在线观测地点位于北京市东三环和东四环之间的北京工业大学环能学院楼顶(BJUT),两采样点直线距离14 km。从2016年10月7—30日,运用URG采样器对PM₁和PM_{2.5}进行采集,并分析水溶性离子和碳质组分;运用ACSM对PM₁化学组分,包括Org、SO₄、NO₃、NH₄及Chl的质量浓度进行实时在线测定。除了上述观测外,本研究所用PM_{2.5}在线监测数据来自北京市环保局发布,气象资料来自北京市气象数据网站^[9],天气背景场数据来自韩国气象厅^[10]。

1.2 仪器介绍与数据分析

离线采样仪器为URG多通道采样器,流量设置为16.67 L/min,滤膜为英国Whatman公司生产的纤维素滤膜(直径47 mm),分别用于元素和水溶性离子的分析,采用石英滤膜用于碳质组分的分析,具体分析方法见文献[5]。

ACSM是基于先前的气溶胶质谱仪AMS进行二次设计与开发,主要包括粒子进样系统、气化和离子化系统、粒子化学组分检测3部分(图1)。采样系统前端设置为URG PM_{2.5}切割头(URG-2000-30ED),目的是去除大气中的粗颗粒物,经过去除后的大气颗粒物经过Na-fion干燥管,保证相对湿度稳定在30%左右。然后经过粒子汇聚、气化、离子化等一系列过程,最终通过四级残气分析仪进行检测和定量。本研究采样体积流速为84 cm³/min,流量为3 L/min,时间分辨率约为15 min,扫描速率为500 ms/amu,所测颗粒物荷比(m/z)范围为10~150 amu,颗粒物采集效率为0.5。每种组分的最低检测限(DLs)分别是其在大气颗粒物中质量浓度的3倍标准差(3σ)^[11]。本研究中,NO₃、SO₄、Chl、Org和NH₄的相对离子化效率((RIEs)分别为1.1、1.2、1.3、1.4和7.04,采用Wavemetrics Igor ProTM开发的数据分析软件包ACSM Local(Ver. 1.5.2.0.0)对数据进行处理与分析,获得非难溶性亚微米颗粒物(NR-PM₁=Org+SO₄+NO₃+NH₄+Chl)。

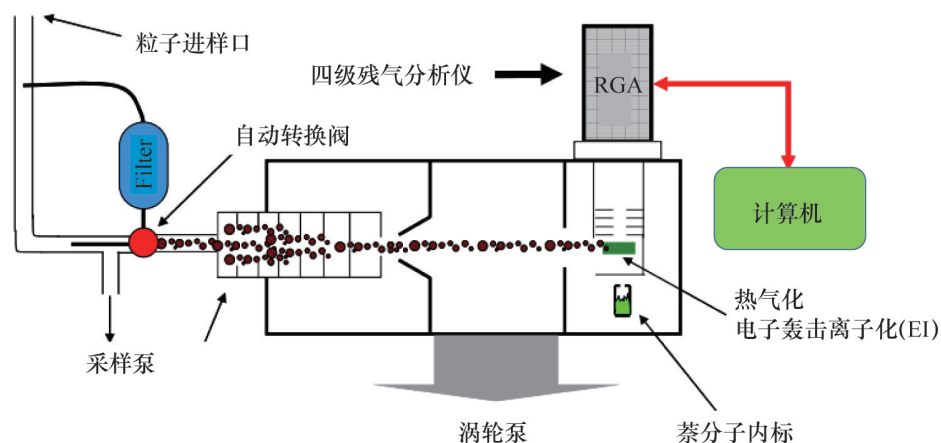


图1 ACSM结构示意图

Fig. 1 The schematic of the ACSM

2 结果与分析

2.1 PM₁质量浓度变化特征

基于BJUT和BNU两个采样点,获得北京市大气中

PM₁平均质量浓度为66.04±51.45 μg/m³,其中离线采样点BNU中PM₁平均质量浓度为74.40±53.54 μg/m³,变化范围为12.72~216.32 μg/m³。BJUT在线监测点大气中

NR-PM₁和PM_{2.5}小时均值变化序列如图2所示。可以发现,观测期间NR-PM₁的平均质量浓度为 $57.67 \pm 49.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$,高于2011年夏季($50.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$)^[11]约15.34%,低于冬季($66.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$)^[6]约13.67%。变化范围为1.74~262.54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,两者相差超过150倍,说明2016年10月

北京PM₁质量浓度变化非常剧烈。其中出现了3次明显的重霾事件和3段清洁事件,NR-PM₁质量浓度在3次重霾日为103.16~160.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,是清洁天($3.50\sim 3.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$)的27.29~45.78倍。

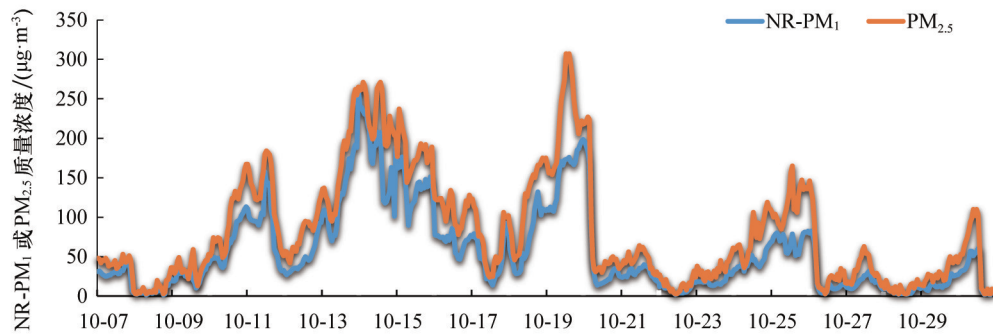
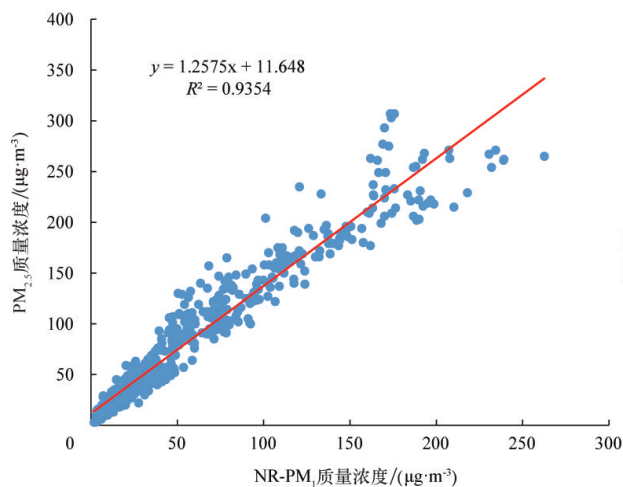


图2 NR-PM₁与PM_{2.5}时间序列

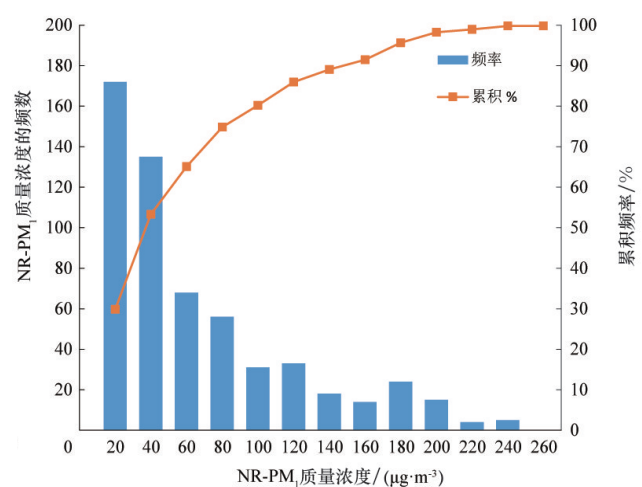
Fig. 2 Time series of NR-PM₁ and PM_{2.5}

图3(a)给出了观测期间NR-PM₁与PM_{2.5}的相关性比较图,发现ACSM所测得的NR-PM₁与PM_{2.5}吻合较好,相关系数(R^2)达到0.94,整个观测期间NR-PM₁约占PM_{2.5}的65.95%,这一数值与夏季^[11]观测的PM₁/PM_{2.5}比值接近(0.64),但低于冬季^[6]比值0.74,可能是由于冬季重污染频发,亚微米细粒子所占比例更高。图3(b)进一步给出了观测期间NR-PM₁质量浓度的频率分布曲线。如图所示NR-PM₁质量浓度在0~20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间出

现的频率最高,约为29.86%,说明观测期间清洁天出现较为频繁。随着污染程度加深,高浓度的NR-PM₁出现的频率逐渐下降,大部分时间(44.97%)NR-PM₁的质量浓度集中在20~80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。如果将NR-PM₁按照NR-PM₁/PM_{2.5}比值为0.66转化为PM_{2.5},对观测期间日均值统计发现,10月共有10天超过了国家PM_{2.5}空气质量二级标准限值($75 \mu\text{g}/\text{m}^3$),超标率为41.67%,说明即使在秋高气爽的秋季,北京仍存在较为严重的空气污染。



(a) NR-PM₁与PM_{2.5}相关性比较



(b) NR-PM₁质量浓度的频数和累积频率分布

图3 NR-PM₁与PM_{2.5}相关性比较及NR-PM₁质量浓度的频数和累积频率分布

Fig. 3 Scatter plot of NR-PM₁ versus PM_{2.5} and the NR-PM₁ distribution curves of mass concentration frequency

2.2 离线与在线验证性分析

为验证离线与在线监测的准确性,本研究对两种方法获取的 PM_{10} 及其化学组分的质量浓度进行相关性分析。如图4所示,可知BNU和BJUT两个采样点获取的 PM_{10} 及其化学组分浓度变化趋势较为一致,相关性显

著,说明两种数据可以准确反映北京秋季 PM_{10} 的浓度变化特征。同时,统计了离线与在线数据结果的标准化平均偏差(NMB)、标准化平均误差(NME)和相关系数(COR),见表1。除Chl与Cl⁻差异较大外,两种采集方式下获取 PM_{10} 及其他组分数据的NMB均在-14.59%~

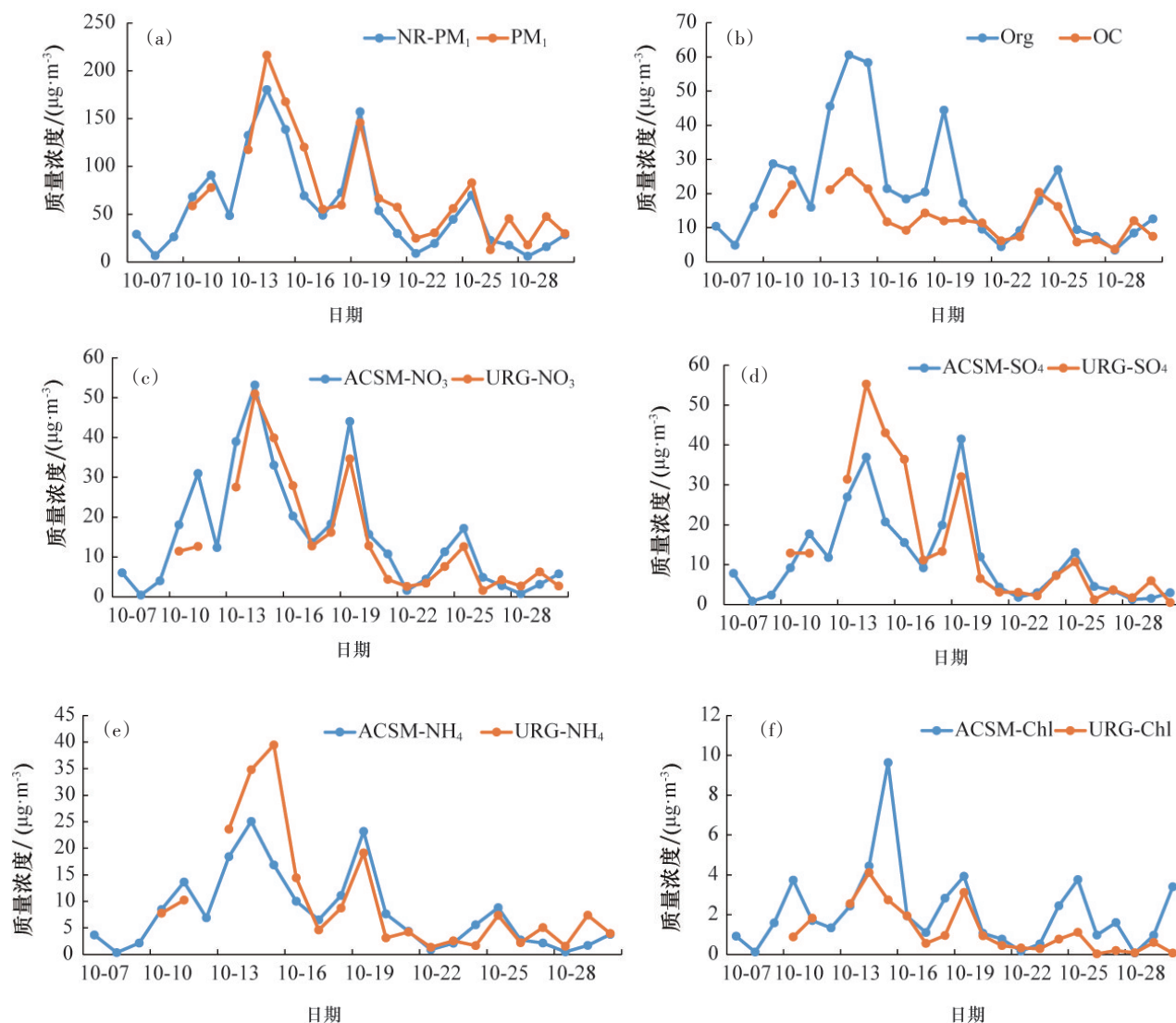


图4 离线与在线监测获取的 PM_{10} 及其化学组分质量浓度对比

Fig. 4 Comparison of PM_{10} and its chemical composition mass concentration obtained by off-line and on-line

表1 在线监测与离线采样比较

Table 1 Comparison of online and offline method

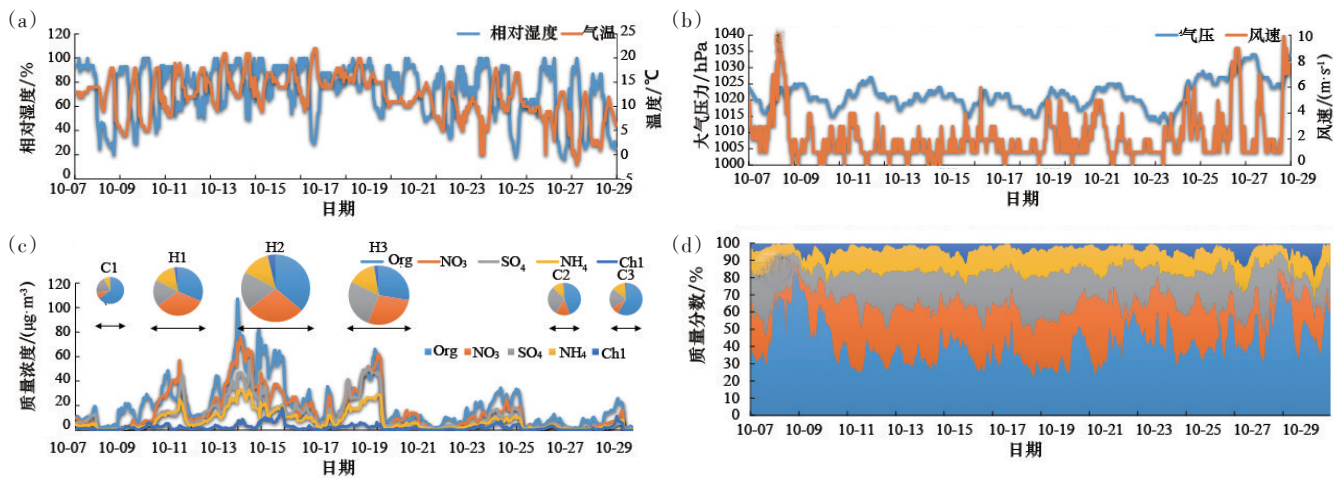
物种	ACSM均值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	URG均值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	NMB/%	NME/%	COR
Org/OC	20.80	13.11	12.34	59.38	0.80
NO_3^-	15.46	14.73	18.22	33.24	0.92
SO_4^{2-}	11.49	14.71	-14.04	38.97	0.84
NH_4^+	7.79	10.17	-14.59	37.13	0.85
Chl/Cl ⁻	2.14	1.37	101.84	105.42	0.62
PM_{10}	57.67	74.40	-11.12	24.07	0.94

18.22%之间, NME 在 24.075~59.385 之间, 整体上 COR 均在 0.62 以上。此外, 在线监测的 NO₃ 稍高于离线监测的数值, 一方面由于硝酸盐易挥发的性质, 另外可能由于两个站点位置不同而产生的差异。

2.3 PM₁ 化学组分浓度特征

为进一步分析 PM₁ 的化学组分特征, 阐明重霾形成和演变机制, 采用 ACSM 在线监测数据对北京秋季 PM₁ 化学组分进行讨论(图 5)。观测期间, Org 是 NR-PM₁ 最重要的组成成分, 约占 36.06%, 与其他季节相似, NO₃ 和 SO₄ 是 NR-PM₁ 最重要的二次无机组分, 分别贡献 26.80% 和 19.92%, 其次是 NH₄ 占 13.50%, Chl 占 3.71%。图 5(d) 给出了 NR-PM₁ 化学组分质量分数的时间序列, 发现受污染源和气象条件的影响, NR-PM₁ 各化学组分质量浓度变化十分显著, 清洁天与重霾日的质量浓度有明显的差异, 但质量分数的变化趋势相对较为平缓。

表 2 和图 5(c) 表明, 清洁天 NR-PM₁ 中绝大部分是有机物, 其中 3 个清洁天事件 Org 最高贡献达 64.90%, 二次无机组分仅占 34.64%; 伴随污染物浓度的加剧, 重霾日 NR-PM₁ 中二次无机离子最高比例达 69.72%, 而有机物比例仅为 27.66%, 相比于清洁天, 有机物下降 37.24%, 二次离子上升 35.08%, 因此二次无机组分对重霾的形成具有重要影响。图(a)和(c)显示出 NR-PM₁ 的化学组分与相对湿度有较好的一致性。如: 10月12日 15:00 NO₃、SO₄、NH₄ 的质量浓度分别为 10.48 μg/m³、15.19 μg/m³、6.94 μg/m³, 相对湿度为 68%, 温度为 17℃; 而直至 13 日零时, NO₃、SO₄ 和 NH₄ 的质量浓度分别为 26.35、20.48 和 13.44 μg/m³, 此时相对湿度为 88%, 气温为 14℃, 表明低温高湿的气象条件有利于二次离子的生成, 这是由于在该气象条件下液相氧化反应以及非均相反应所致^[12]。



注: (a) 相对湿度和温度; (b) 风速和大气压; (c) NR-PM₁ 化学组分质量浓度; (d) NR-PM₁ 组分比率。

图 5 观测期间 NR-PM₁ 各项指标的时间序列变化

Fig. 5 Time series variation of NR-PM₁ (a) relative humidity and temperature

表 2 整个观测期间及选取的典型清洁天和重霾日事件 NR-PM₁ 及其化学组分质量浓度

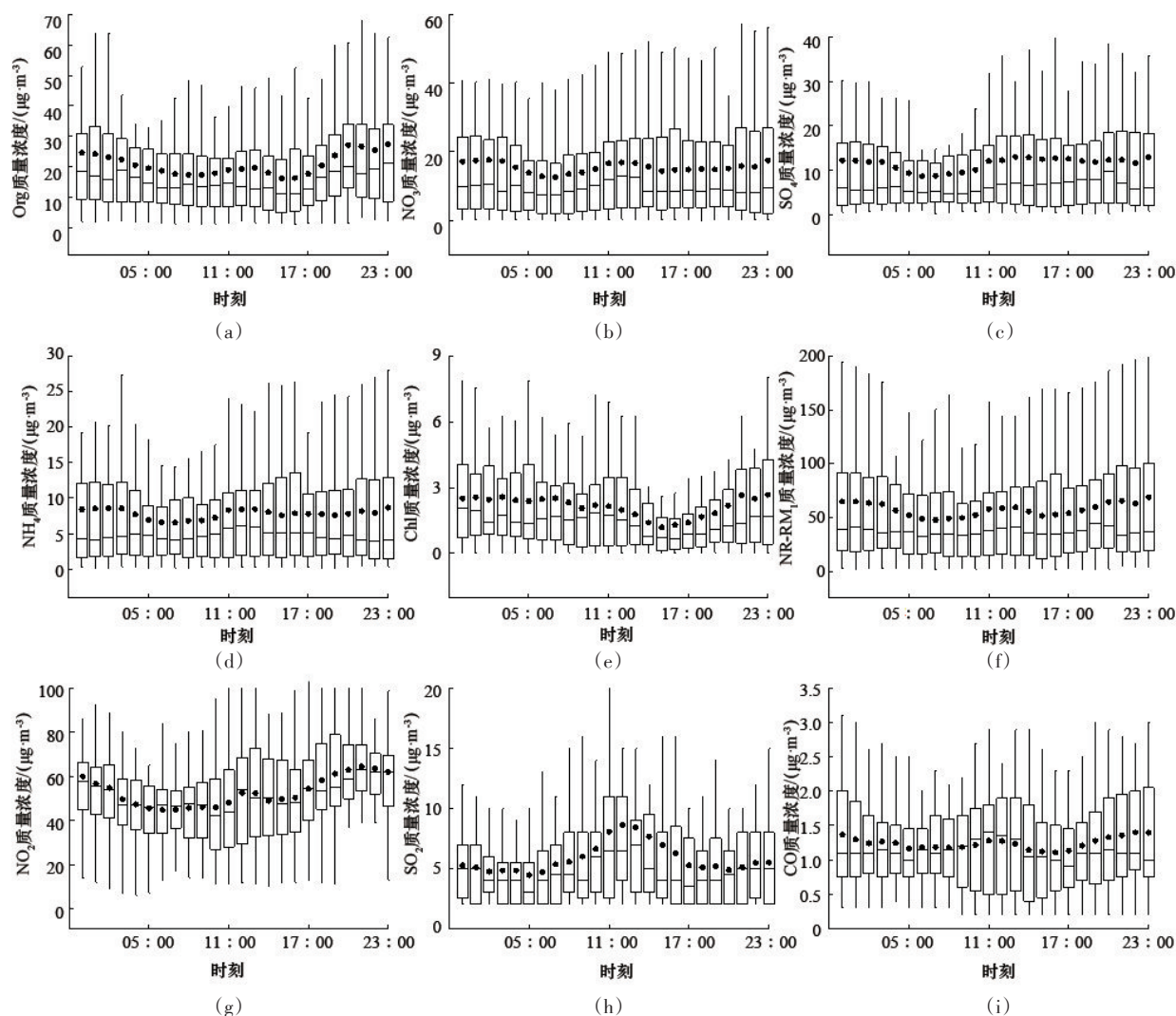
Table 2 Concentrations of NR-PM₁ and their chemical components in typical clean days and heavy haze events during the whole observation period

物种	整个观测阶段	清洁天			重霾日		
		C ₁	C ₂	C ₃	H ₁	H ₂	H ₃
Org	20.80	2.33	1.69	2.04	32.61	58.31	40.73
SO ₄	11.49	0.73	1.12	0.72	18.57	29.93	39.05
NO ₃	15.46	0.26	0.51	0.25	34.29	44.57	41.50
NH ₄	7.79	0.26	0.42	0.45	15.07	21.43	22.14
Chl	2.14	0.02	0.03	0.04	2.63	5.98	3.85
NR-PM ₁	57.67	3.59	3.78	3.50	103.16	160.23	147.27

2.4 日变化特征

图6展示了NR-PM₁及其化学组分和气态前体物的日变化规律特征。Org表现出显著的日变化规律,在午夜质量浓度达到最大值~27.32 μg/m³,在白天降到最低值~16.20 μg/m³,这可能是由于夜间当地污染源排放导致;同时,本研究发现在13:00和20:00,有机物分别达到一个峰值,可能与人们准备午饭和晚饭导致餐饮源排放增加的缘故所致。NO₃在上午(09:00~12:00)和午夜浓度较高,并且发现NO₂在上午也呈现逐渐上升的趋势,主要是因为机动车尾气排放产生大量NO₃的前体物(NO_x),白天通过均相反应形成HNO₃,再与NH₃反应生成固态的NH₄NO₃;在夜晚低温高湿的情况下,NO_x与O₃反应生成N₂O₅后通过液相反应生成HNO₃,然后与大气

中的NH₃反应生成固态的NH₄NO₃^[13]。与NO₃不同,SO₄的日变化趋势整体上较为平缓,表明SO₄具有区域性。研究发现SO₄从07:00~13:00呈现明显的上升趋势,与SO₂的变化趋势一致,并在13:00达到峰值,此后维持较高浓度,这是由于大气中的SO₄主要来自SO₂通过光化学反应产生的氧化产物,所以从早晨到中午,光化学氧化反应逐渐增强,SO₄浓度不断升高,并在午间达到最大值。NH₄的日变化特征与NO₃和SO₄的变化趋势基本一致,说明大气NR-PM₁中的NO₃、SO₄和NH₄等3种无机盐主要以NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄和NH₄HSO₄的形式存在。Chl的日变化特征表现为早晨和夜间浓度较高,在白天13:00—18:00维持较低的浓度,这可能与下午大气边界层升高导致Chl稀释所致。



注:(a)~(f)为NR-PM₁及化学组分日变化规律;(g)~(i)为气态前体物日变化规律。箱式图顶端和低端代表75和25分位线,实心圆点代表平均值。

图6 NR-PM₁及化学组分和气态前体物日变化规律

Fig. 6 Diurnal variation of NR-PM₁ and its chemical composition and gaseous precursor

2.5 重污染天气形势分析

大气环流背景场能够影响气象条件的变化,特殊的天气形势可以决定大气稳定性和扩散能力。图7展现了2016年重霾日500 hPa和地面天气形势。图7(a)发现北京时间10月14日08:00欧亚大陆纬度环流呈现两槽一脊的天气型,欧亚东部和亚洲南部处在两个低压槽上,高压脊位于两槽之间,这种大气环流背景场不

利于冷空气向纬度方向的移动,导致高空大气较稳定,削弱冷空气对北京地区的影响,不利于污染物的扩散。由图7(b)可知,10月14日08:00北京地区处在明显的低压均压带,地面和低空风速较小,静风天气持续,抑制了污染物的扩散,造成污染物累积,最终导致重霾事件的发生。

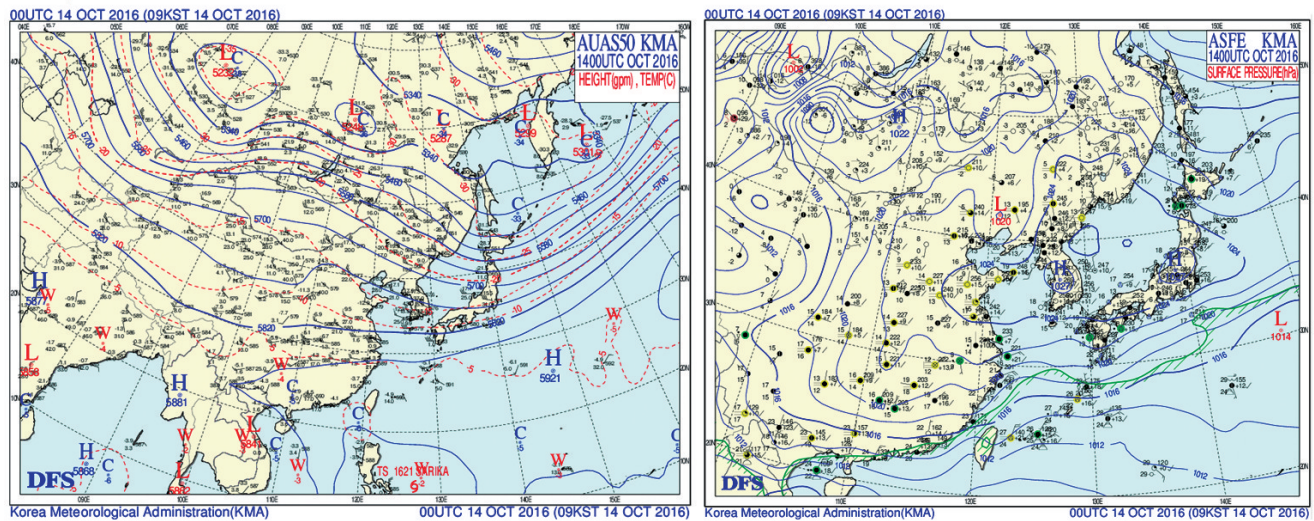


图7 2016年10月14日8:00 500 hPa(a)和地面(b)天气形势

Fig. 7 500 hPa height field and surface weather patterns at 08:00 on October 14th

3 结论

采用ACSM在线监测与URG离线采样相结合,针对北京市2016年10月典型清洁天和重霾日,对大气中PM₁的化学组分(Org、NO₃、SO₄、NH₄、Chl)进行监测,结论如下。

1) 观测期间,离线与在线数据相关性显著,其中ACSM在线监测显示北京NR-PM₁平均质量浓度为(57.67±54.51) μg/m³,重霾期间NR-PM₁的质量浓度(103.16~160.23 μg/m³)是清洁天(3.50~3.78 μg/m³)的27.29~45.78倍。

2) Org、NO₃、SO₄、NH₄和Chl对NR-PM₁的贡献分别为36.06%、26.80%、19.92%、13.50%和3.71%。重霾日和清洁天NR-PM₁化学组成有明显差异,重霾日二次离子贡献显著,为69.72%;相反清洁天Org贡献高达64.90%,表明二次离子对霾的形成影响重大。

3) 观测期间,SO₄日变化特征相对平缓,反映出区域性污染特征;而其他化学组分具有显著的日变化特征。总体而言,大气NR-PM₁中各组分受污染源排放、大气中各种化学反应及天气形势的协同影响。

参考文献(References)

- [1] Du H, Kong L, Cheng T, et al. Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(29): 5131-5137.
- [2] Iii C A P, Burnett R T, Thun M J, et al. Lung cancer, cardiovascular mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution[J]. Jama the Journal of the American Medical Association, 2002, 287(9): 1132.
- [3] Kaufman Y J, Tanré D, Boucher O. A satellite view of aerosols in the climate system[J]. Nature, 2002, 419(6903): 215-223.
- [4] 张芷言, 邓雪娇, 王宝民, 等. 珠三角能见度与PM₁及气溶胶吸湿增长因子的关系研究[C]//S18大气物理学与大气环境, 北京: 中国气象学会, 2012.
Zhang Zhiyan, Deng Xuejiao, Wang B M, et al. Study on the relationship between visibility and PM₁ and aerosol hygroscopic growth factor in Pearl River Delta[C]. S18 Atmospheric Physics and Atmospheric Environment, Beijing: China Meteorological Society, 2002.
- [5] 王晓琦, 周颖, 程水源, 等. 典型城市冬季PM_{2.5}水溶性离子污染特征与传输规律研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(8): 2289-2296.

- Wang Xiaoqi, Zhou Ying, Cheng Shuiyuan, et al. Characterization and regional transmission impact of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter in typical cities[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(8): 2289-2296.
- [6] Sun Y L, Wang Z F, Fu P Q, et al. Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2013, 13(9): 4577-4592.
- [7] 姚婷婷, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 深圳市冬季大气消光性质与颗粒物化学组成的高时间分辨率观测和统计关系研究[J]. *中国科学(化学)*, 2010(8): 206-214.
- Yao Tingting, Huang Xiaofeng, He Lingyan, et al. High time resolution observation and statistical analysis of atmospheric light extinction properties and the chemical speciation of fine particulates[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2010(8): 206-214.
- [8] Sun Y, Wang Z, Fu P, et al. The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 77(3): 927-934.
- [9] Wang G, Cheng S, Wei W, et al. Characteristics and emission-reduction measures evaluation of PM_{2.5} during the two major events: APEC and Parade[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595: 81-92.
- [10] 张晗宇, 郎建奎, 温维, 等. 唐山 PM_{2.5} 污染特征及区域传输的贡献[J]. *北京工业大学学报*, 2017, 43(8): 1252-1262.
- Zhang Hanyu, Lang Jianlei, Wen Wei, et al. Pollution characteristics and regional transmission of PM_{2.5} in Tangshan[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2017, 43(8): 1252-1262.
- [11] Sun Y, Wang Z, Dong H, et al. Characterization of summer organic and inorganic aerosols in Beijing, China with an Aerosol Chemical Speciation Monitor[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 51(5): 250-259.
- [12] Sun Y L, Zhang Q, Schwab J J, et al. A case study of aerosol processing and evolution in summer in New York City[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2011, 11(24): 25751-25784.
- [13] Godri K J, Evans G J, Slowik J, et al. Evaluation and application of a semi-continuous chemical characterization system for water soluble inorganic PM_{2.5} and associated precursor gases[J]. *Atmospheric Measurement Techniques & Discussions*, 2009, 1(1): 205-248.

Study on the concentration of submicron fine particles and its chemical constituents in autumn in Beijing

ZHANG Hanyu, CHENG Shuiyuan

Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract In this paper, the URG's multi-channel sampler and the Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) are used for off-line sampling and online monitoring, focusing on the chemical components of atmospheric submicron particles (PM₁) in Beijing in October 2016. It is shown that the average concentration of PM₁ in Beijing during the whole observation periods is $66.04 \pm 51.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and the mass concentration of PM₁ in heavy haze (103.16~160.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) is 27.29~45.78 times of that in clean days (3.50~3.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Significant differences are observed of the chemical components between heavy haze days and clean days in autumn in Beijing. The organic materials are the main chemical components of PM₁, contributing up to 64.90% during the clean days. While the secondary inorganic components increase significantly, reaching as high as 69.72 % during the heavy haze days. The diurnal variation of sulfate is relatively small, reflecting the regional characteristics; while other components (organic matter, nitrate, ammonium and chloride) see significant diurnal variations. Overall, the composition of PM₁ is affected by sources of pollution, atmospheric chemical reactions and the weather conditions.

Keywords ACSM; PM₁; chemical components ●



(责任编辑 祝叶华)