

北京夏季高温高湿和降水过程对大气颗粒物谱分布的影响

胡敏¹, 刘尚¹, 吴志军¹, 张静¹, 赵云良¹, Birgit Wehner², Alfred Wiedensohler²

(1. 北京大学环境学院 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871; 2. 德国莱比锡对流层研究所, 莱比锡 04318)

摘要: 2004-07-13~2004-08-23 使用 TDMPS-APS 系统在线测量颗粒物的数浓度谱分布, 并于 07-16~07-18 选取了高温闷热夜晚、日间高温高湿和雨后晴朗干洁 3 种天气条件, 使用多级串联撞击式采样器(MOUDI) 测量颗粒物的质量浓度谱分布, 结果表明, 高温高湿天气条件下颗粒物的污染、尤其细粒子污染严重, 导致很低的能见度(2.5km); PM_{1.8} 和 PM₁₀ 的质量浓度分别为 170.68 μg/m³ 和 249.35 μg/m³, 细粒子质量浓度占 PM₁₀ 的 68%; 粒径为 50~100nm 颗粒物的数浓度最高, 为 $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 个/cm³; 降雨过程对粗粒子和细粒子均有去除作用, 对细粒子的去除作用尤为明显; 降雨后 PM₁₀ 和 PM_{1.8} 浓度分别比降雨前降低 3 倍和 6 倍; 降雨过后的晴朗干洁天气有利于新粒子(3~20nm) 的生成, 生成的新粒子快速长大到 50~100nm; 随着污染物的累积, 以后几天内又变为污染天气.

关键词: 颗粒物; 质量浓度谱分布; 数浓度谱分布; 高温; 高湿; 降雨

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)11-2293-06

Effects of High Temperature, High Relative Humidity and Rain Process on Particle Size Distributions in the Summer of Beijing

HU Min¹, LIU Shang¹, WU Zhijun¹, ZHANG Jing¹, ZHAO Yunliang¹, Birgit Wehner², Alfred Wiedensohler²

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Institute for Tropospheric Research, Leipzig 04318, Germany)

Abstract: On-line measurements of particle number size distribution were conducted during 2004-07-13~2004-08-23 by using TDMPS-APS system in Beijing; in between the size distributions of particle mass and chemical compositions were measured by using MOUDI cascade impactor under three kinds of weather conditions: ① high temperature and high relative humidity night, ② high temperature and high relative humidity day, and ③ clear days. The results indicate that particulate matter, especially fine particle pollution becomes severe under high temperature and high relative humidity conditions, which results in low visibility (2.5km); the average concentrations of PM_{1.8} and PM₁₀ are 170.68 μg/m³ and 249.35 μg/m³, respectively, PM_{1.8} accounts for 68% of PM₁₀; number concentration mainly concentrates in the range of 50~100nm, about $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ cm⁻³; rain process has a great effect on scavenging particles, especially fine particles. After the rain process PM₁₀ is 3 times lower and PM_{1.8} is 6 times lower than the values before the rain; in the following clear day, new particle formation is observed, the newly formed particles (3~20nm) grow to 50~100nm rapidly. After that, the pollutants start to accumulate and it becomes heavily polluted in few days.

Key words: particle; mass size distribution; number size distribution; high temperature; high relative humidity; rainfall

大气颗粒物, 尤其是细粒子(粒径小于 2.5μm) 和超细粒子(粒径小于 100nm), 因其直接或间接散射太阳辐射, 影响地表的能量收支平衡, 降低能见度, 危害人体健康^[1], 成为影响大气环境质量的主要污染物. 近年的研究结果表明, 我国大部分城市首要污染物是 PM₁₀, 而 PM₁₀ 中 PM_{2.5} 的比例高达 40%~80%^[2~6], 大气细粒子污染严重. 北京和珠江三角洲出现的大范围灰霾天气, 证明区域大气细粒子污染的存在. 颗粒物在大气环境中的行为取决于其粒径大小及其谱分布特征, 认识大气颗粒物的

谱分布特征是研究气溶胶污染的基础.

北京是拥有 1500 万人口(2003 年北京统计局年度报告) 的特大城市, 随着北京经济的快速发展、城市化过程和机动车数量的增加(现有 240 万辆, 每年

收稿日期: 2005-12-26; 修订日期: 2006-04-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(20420130348, 30230310); 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2002CB211605); 教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目(NCET-04-0008)

作者简介: 胡敏(1966~), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为气溶胶特性及其环境影响, 干湿沉降, 海洋排放二甲基硫及其大气化学过程等, E-mail: minhu@pku.edu.cn

增加11%),北京大气细粒子污染成为解决北京大气污染问题的关键。

已有研究表明北京夏季PM_{2.5}/PM₁₀约为60%,细粒子已经成为北京颗粒物的主要组成部分^[2,4,6]。北京城区夏季光化学反应活跃,有利于二次粒子如硫酸盐、硝酸盐和铵盐等的生成,3者在夏季占细粒子质量的1/3以上^[2,6],可见,北京夏季大气氧化性强,细颗粒物污染严重,加之夏季相对湿度高,导致北京夏季能见度降低^[7,8];同时,8月也是举办2008年奥运会的时间段,为此,深入研究北京夏季高温高湿天气条件下,大气颗粒物谱分布特征及其演变,二次颗粒物组分特征,为奥运期间大气污染物控制提供必要的基础数据。

本研究采用实时在线大气颗粒物数谱浓度测定仪,高时间分辨率(10min)测定粒径为3nm~10μm大气颗粒物数浓度,分析了2004-07-13~2004-08-23北京大气颗粒物的数浓度谱分布特点,并选取2004-07-17~2004-07-18期间高温高湿、降雨过程和雨后晴朗干洁3个典型的天气条件,研究了北京颗粒物的数浓度谱分布和质量浓度谱分布的特点。

1 大气颗粒物样品的采集与分析

1.1 采样方法

大气颗粒物数浓度谱分布的连续在线测量使用TDMPS(Twin Differential Mobility Particle Sizer)和APS(Aerodynamic Particle Sizer, TSI Model 3320)。TDMPS系统(如图1)为德国莱比锡对流层研究所(Institute for Tropospheric Research)开发,它由2个子系统组成:粒径为3~20nm的颗粒物用UDMA(Ultrafine Differential Mobility Analyzer)和UCPC(Ultrafine Condensation Particle Counter, TSI Model 3025)测量;粒径为20~900nm的颗粒物用DMA(Differential Mobility Analyzer)和CPC(Condensation Particle Counter, TSI Model 3010)测量。如图1所示,大气样品进入系统后分为2路,一路通过UDMA筛选粒径后进入UCPC计数,样品流量为2L/min,鞘气流量为20L/min;另一路通过DMA进入CPC计数,样品流量为0.5L/min,鞘气流量为5L/min。APS测量粒径为500nm~10μm的颗粒物,流量为1L/min,鞘气流量为4L/min。这套系统的时间分辨率为10min。

大气颗粒物质量浓度谱分布的采样使用多级串联撞击式采样器MOUDI(Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, 美国MSP公司),流量为30

L/min。10级MOUDI采样器的粒径切割为(进口>18μm)10~18μm,5.6~10μm,3.2~5.6μm,1.8~3.2μm,1.0~1.8μm,0.56~1.0μm,0.32~0.56μm,0.18~0.32μm,0.1~0.18μm,0.056~0.1μm。采样膜使用ringed-Teflon膜(47mm, Gelman公司)。

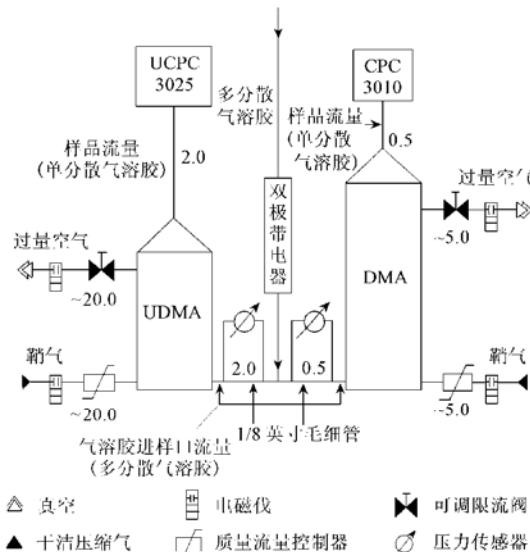


图1 TDMPS系统示意图

Fig. 1 Sketch map of TDMPS system

1.2 采样点和采样时间

采样点位于北京西北部海淀区北京大学内,濒临北四环和南北走向的交通主干道白颐路,交通密集,人流和车流量很大,此外周围无其他污染源。采样器架设在校内理科一号楼楼顶(距离地面约15m),地面为水泥地或者地砖,不易起尘土。

TDMPS-APS系统连续采样,自动记录数据,采样时间为2004-07-13~2004-08-23。MOUDI各级样品测定质量浓度和颗粒物水溶性离子成分,分析方法详见文献[6]。

1.3 采样期间天气和气象条件

2004-07~2004-08北京出现连续高温、高湿天气,平均温度为26.0℃,平均相对湿度为65.0%(08-04~08-23),气象条件稳定,平均风速为1.37m/s。07-18T03:40~07-18T09:45降雨,降雨量为5mm。MOUDI采样时间段和相应的天气特征见表1。

2 结果与讨论

3nm~10μm颗粒物总数浓度的变化范围是(10min平均值)(0.7~6.4)×10⁴个/cm³,平均值为

表 1 MOUDI 采样时间段及其对应的天气特征

Table 1 Sampling periods of MOUDI and the corresponding weather conditions

采样时间段	07-16T21:00~ 0717T09:00	07-17T10:30~ 07-17T22:00	07-18T10:10~ 07-18T18:40
天气特征	高温闷热夜晚	日间高温高湿	雨后晴朗干洁

(3.0 ± 0.8) $\times 10^4$ 个/ cm^3 . 将粒径为 $3\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 的颗粒物分为 4 个粒径段(即 $3 \sim 20\text{nm}$ 、 $20 \sim 100\text{nm}$ 、 $100\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 、 $1 \sim 10\mu\text{m}$), 进行分段加和, 得到每个粒径段下的粒子总数浓度: 采样期间前 3 个粒径段的数浓度在同一个数量级(10^4 个/ cm^3), 平均数浓度分别为 $(7.5 \pm 5.0) \times 10^3$ 个/ cm^3 , $(1.5 \pm 0.5) \times 10^4$ 个/ cm^3 , $(7.1 \pm 3.1) \times 10^3$ 个/ cm^3 , 它们占总数浓度的比例分别为 $24.4\% \pm 11.3\%$ 、 $50.5\% \pm 9.1\%$ 、 $25.0\% \pm 11.4\%$, 其中 $20 \sim 100\text{nm}$ 粒子浓度最高; $1 \sim 10\mu\text{m}$ 粒径段粒子的数浓度和前 3 个粒径段粒子的数浓度相比可以忽略.

由于 7.8 月持续出现高温、高湿天气, 气象条件稳定, 每天的数浓度值变化不大. 图 2 是 07-13~ 08-

23 期间 3 个粒径段颗粒物数浓度的平均值. 从图 2 可以看出, $3 \sim 20\text{nm}$ 的颗粒物峰值出现在 06: 00~ 14: 00, 这个粒径段的颗粒物是通过成核作用形成的, 06: 00~ 14: 00 是太阳辐射最强的时间段, 说明 $3 \sim 20\text{nm}$ 的颗粒物形成与光化学作用有关^[9, 10]. $20 \sim 100\text{nm}$ 的颗粒物有 2 个峰值, 第 1 个峰值出现在 06: 00~ 10: 00, 第 2 个峰值出现在 17: 30~ 24: 00, 是交通高峰期, 说明这个粒径段的颗粒物来源于交通源^[11]. $100\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 的颗粒物在大气中有最长的停留时间, 不易去除^[12], 浓度变化不大, 从 08: 00 左右浓度有所下降, 到 17: 00 降到最低点, 然后浓度逐渐上升, 推测浓度的变化是由边界层的变化引起的.

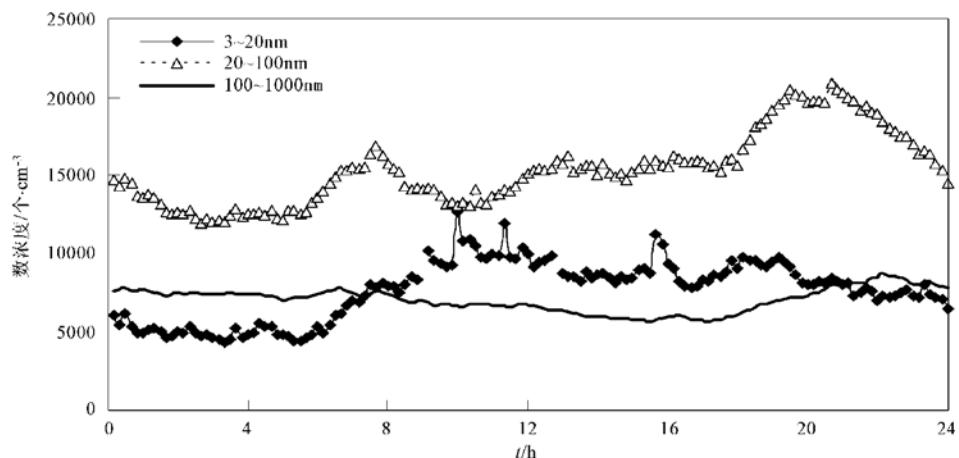


图 2 3 个粒径段颗粒物平均数浓度日变化(07-13~ 08-23)

Fig. 2 Average diurnal variation of particle number concentration of three size ranges (07-13~ 08-23)

2.1 高温、高湿天气条件下的颗粒物谱分布

07-17 白天为典型的高温、高湿天气, 当日采样时间段(10: 00~ 22: 00) 平均温度为 29.5°C , 风速很小, 大约 1 m/s . 在这种稳定的天气条件下, 污染物排放不易扩散, 颗粒物的污染严重地影响了能见度(采样时间段能见度为 2.5 km). 图 3 为按照 MOUDI 的采样时间段做出的 3 种天气条件下的数浓度谱分布等高线图, 图 3 不同颜色代表的数浓度如标尺所注. 高温、高湿天气条件下 100nm 左右的颗粒物数浓度出现连续的高值(图 3a); 选取高温高湿天气(07-17T12: 00~ 0717T13: 00), 降雨天气

(07-18T04: 30~ 07-18T05: 30) 和晴朗干洁天气(07-18T12: 00~ 07-18T13: 00) 中有代表性的各 1 h 的数据, 分别做出颗粒物的数浓度谱分布图(图 4), 颗粒物数浓度呈三峰值分布, 粒径为 100nm 的颗粒物数浓度最高. 为了更好的描述颗粒物的数浓度谱分布特征, 采用对数正态参数化的方法对数谱分布进行参数化^[13], 即用几个模态(本研究用 4 个模态, 即新粒子模、爱根核模、积聚模、粗模)、每个模态颗粒物的中值粒径、每个模态对应的颗粒物总浓度和几何标准偏差来模拟颗粒物的数浓度谱分布. 参数化的公式为:

$$\frac{dN}{d \lg D_p} = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi} \lg \sigma} \exp \left[-\frac{(\lg D_p - \lg \bar{D}_p)^2}{2(\lg \sigma)^2} \right] \quad (1)$$

式(1)中: N_t 为某个模态的颗粒物的总数浓度; \bar{D}_p 为颗粒物的数浓度中值粒径; σ 为数浓度谱分布的几何平均标准偏差, 它的大小可以表示谱分布的

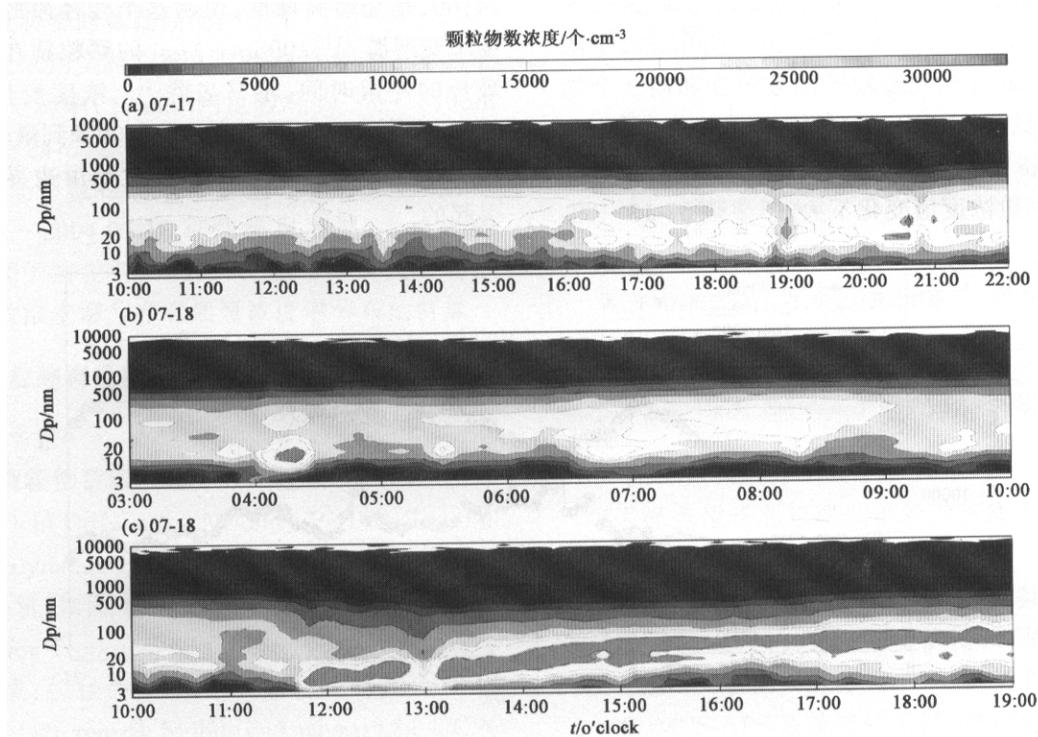
形状。

表 2 是用对数正态法对图 3 中的数浓度谱分布参数化的结果, 在高温、高湿的天气条件下, 颗粒物 4 个模态的中值粒径分别为 19、44、115nm 和 1.5μm。

表 2 3 种天气条件下颗粒物粒径谱分布参数表

Table 2 Fit parameters of lognormal modes under three weather conditions

天气条件	\bar{D}_{p_i} /nm				σ				$N_t/\text{个}\cdot\text{cm}^{-3}$				Mode
	\bar{D}_{p1}	\bar{D}_{p2}	\bar{D}_{p3}	\bar{D}_{p4}	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	N_{t1}	N_{t2}	N_{t3}	N_{t4}	
高温高湿	19	44	115	1500	2.0	1.7	2.0	1.7	5.9×10^3	2.0×10^4	2.3×10^4	10	4
降水过程	17	30	105	1350	1.6	1.6	2.0	1.7	1.3×10^4	1.0×10^4	1.6×10^4	6	4
晴朗干洁	10	45	250	1500	1.7	2	1.5	1.5	3.6×10^4	8.8×10^3	1.8×10^4	2	4



(a) 高温高湿天气; (b) 降雨过程; (c) 晴朗干洁天气

图 3 3 种天气条件下颗粒物的数浓度谱分布等高线图

Fig. 3 Contour plot of particle number size distribution under three weather conditions

图 5 为 MOUDI 测出的颗粒物质量浓度谱分布。高温、高湿天气条件下颗粒物的质量浓度谱呈双模态分布, 在 1.0~1.8μm 粒径段出现很高的峰值, 第 2 个峰值出现在 3.2~5.6μm 粒径段。PM_{1.8}(由于 MOUDI 各级没有恰好在 2.5μm 处的粒径分割, 本研究将粒径小于 1.8μm 颗粒物视为细粒子, 粒径在 1.8~10μm 之间的颗粒物视为粗粒子) 和 PM₁₀ 的质量浓度分别为 170.68 μg/m³ 和 249.35 μg/m³; PM_{1.8} 占 PM₁₀ 的 68%, 是 PM₁₀ 的主要组成成分, 这个比例和其他有关北京夏天的值相近^[2,5], 但是

PM_{1.8} 和 PM₁₀ 的质量浓度明显高于文献中的报道, 说明这种天气条件下颗粒物污染、尤其是细粒子污染严重。同时, 硫酸盐和硝酸盐也有很高的质量浓度值, 它们主要存在于细粒子中, 是主要的二次污染物, 在 PM_{1.8} 中的浓度分别为 54.5 μg/m³ 和 32.6 μg/m³; 这 2 种盐的质量浓度谱分布都呈单峰分布, 其峰值都出现在 1.0~1.8μm 粒径段, 在高温、高湿度的气象条件下, 很可能是成云过程形成的^[14,15]。同时, 由于主要吸湿性的离子(SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)都在细粒子中, 高温闷热的夜晚相对湿度增加, 细粒

子的质量浓度谱分布变宽(图 5).

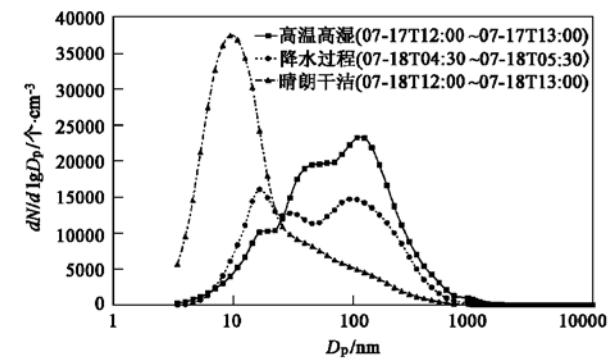


图 4 3 种天气条件下颗粒物的数浓度谱分布

Fig. 4 Particle number size distribution under three weather conditions

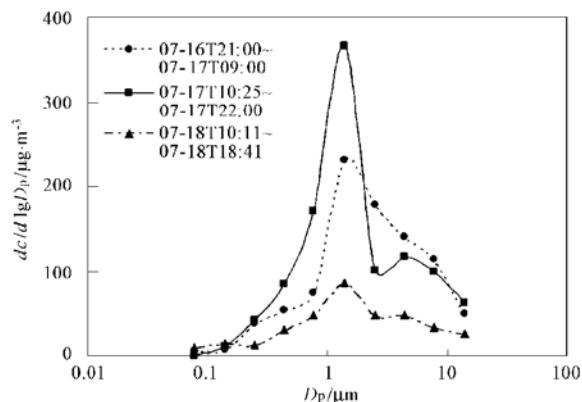


图 5 3 种天气条件下的颗粒物质量浓度谱分布

Fig. 5 Particle mass size distributions under three weather conditions

高温、高湿的天气条件下, 太阳辐射强烈, 光化学反应产生的二次污染物不易扩散, 细粒子的数浓度和质量浓度都高于正常天气. 高温高湿的天气特

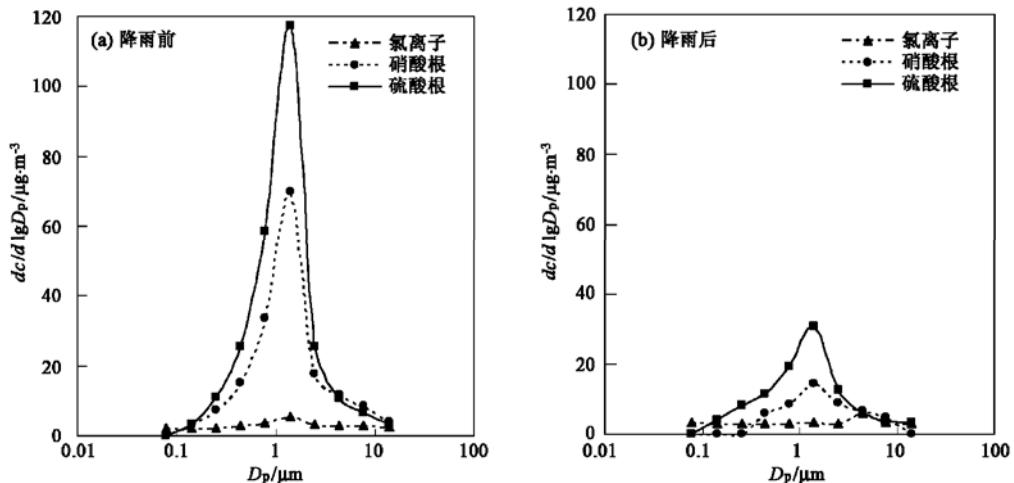


图 6 降雨前和降雨后氯离子、硝酸根和硫酸根的质量浓度谱分布

Fig. 6 Size distributions of sulfate, nitrate and chloride before and after the rain

点和高浓度的颗粒物浓度会对人体健康产生影响.

2.2 降雨过程对颗粒物的去除作用

07-18T 03: 40 ~ 07-18T 09: 45 北京降雨, 降雨量较大, 为 5mm. 从表 2 的参数化结果中可以看出, 和降雨前相比, 颗粒物的数浓度中值粒径 D_p 变小, 爱根核模态和积聚模态颗粒物的数浓度明显降低, 说明此粒径段颗粒物很快吸湿长大被雨滴去除, 降雨对 30~100nm 颗粒物有明显的去除作用. 颗粒物的质量浓度谱分布由降雨前高温、高湿天气下的双模态分布变为降雨后的单模态分布(图 5), 大粒径粒子对应的粗模态消失, 说明降雨对粗模态粒子和细模态粒子都有去除作用. 但新粒子模态的浓度反而增加, 降雨过程对新粒子模态的粒子去除作用不明显.

07-18T 07: 00 ~ 07-18T 08: 30, 100nm 左右的颗粒物的数浓度升高, 如图 3(b), 同时观测到 NO 在这个时间段有峰值出现, 所以这一时间段数浓度的升高归结为交通源的一次排放.

2.3 晴朗、干洁天气条件下的颗粒物谱分布

07-18T 10: 00 点降水停止过后, 出现晴朗干洁的天气. 采样期间(07-18T 10: 00 ~ 07-18T 19: 00)的平均温度较高, 为 30.7°C, 能见度为 10.2km. 图 3(c)为降雨过后, 晴朗天气条件下的颗粒物数浓度谱分布. 由于太阳辐射强, 前一时期的降雨过程使粒径较大的颗粒物浓度降低, 背景气溶胶的浓度减少, 观测到新粒子(3~20nm)生成的现象, 新生成的粒子快速的长大到 50~100nm. 这是因为空气中存在大量的水汽, 加之夏季光化学过程明显, 作为冷凝蒸汽物质浓度较高, 导致新形成的颗粒物很快长大. 从图

4 也可以看到在降雨过后的晴朗干洁天气条件下, 新粒子模态的数浓度最高达 $(3.5 \sim 4.0) \times 10^4$ 个/ cm^3 .

与降雨前相比, 降雨过后 PM_{10} 质量浓度降低约 3 倍, $\text{PM}_{1.8}$ 的质量浓度降低约 6 倍。同时, 硫酸盐、硝酸盐的质量浓度比降水前分别降低 5 倍和 9 倍(图 6)。

从气团的反向轨迹得到, 07-17~07-18 气团移动的距离短, 运动速度慢, 观测点观测到的风速很小, 气象条件稳定, 说明这 2 d 北京颗粒物受区域输送的影响较小, 此过程主要受局地的一次排放和二次转化的影响。

接下来几天在稳定、不易扩散的气象条件下颗粒物积累, 数浓度增加, 北京大气污染程度也不断加深。夏季晴朗、干洁的天气过渡到污染、低能见度天气周期很短, 即北京夏季出现晴朗、高能见度的天气较少。

3 结论

(1) 北京夏季高温、高湿、强太阳辐射和低风速的气象条件, 污染物不易扩散, 有助于光化学反应产生的二次污染物累积, 观测到明显的超细粒子浓度增加, 细粒子在 PM_{10} 中比例增加, 其中二次组分硫酸盐和硝酸盐浓度高, 呈单模态谱分布, 峰值出现在 $1.0 \sim 1.8 \mu\text{m}$, 推测由成云过程形成。

(2) 夏季降雨过程对粗粒子和细粒子都有去除作用, 对细粒子的去除作用最明显, 降雨后, 颗粒物的质量浓度谱分布由降雨前的双模态分布变成单模态分布, PM_{10} 质量浓度降低约 3 倍, $\text{PM}_{1.8}$ 的质量浓度降低约 6 倍; 从颗粒物的数浓度谱分布上看, 降雨过程对 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 的粒子有明显去除作用。

(3) 降雨过程使大气中的背景气溶胶浓度降低, 降雨过后的晴朗干洁天气和强太阳辐射有利于新粒子($3 \sim 20 \text{ nm}$)生成, 新生成的颗粒物很快长大到 $50 \sim 100 \text{ nm}$, 此后污染不断加深, 开始新的污染过程。

参考文献:

- [1] Dockery D W, Pope C A. Acute respiratory effects of particulate air pollution[J]. Annual Review of Public Health, 1994, **15**: 107~132.
- [2] He K B, Yang F M, Ma Y L, et al. The characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**: 4959~4970.
- [3] Lin J J. Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles[J]. Environment International, 2002, **28**: 55~61.
- [4] Shi Z B, Shao L Y, Jones T P, et al. Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air area in Beijing, 2001[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**: 4097~4108.
- [5] Zhuang H, Chan C K, Fang M, et al. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong[J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**: 843~853.
- [6] 胡敏, 赵云良, 何凌燕, 等. 北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布[J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 1~6.
- [7] 王淑英, 张小玲, 徐晓峰. 北京地区大气能见度变化规律及影响因子统计分析[J]. 气象科技, 2003, **31**(2): 109~114.
- [8] 王继志, 徐祥德, 杨元琴. 北京城市能见度及雾特征分析[J]. 应用气象学报, 2002, **13**(特刊): 160~169.
- [9] Vehkamäki H, Dal M M, Hussein T, et al. Atmospheric particle formation events at Värrå measurement station in Finnish Lapland 1998-2002[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2004, **4**: 2015~2023.
- [10] Kulmala M. How particles nucleate and grow[J]. Science, 2003, **302**(5647): 1000~1001.
- [11] Mönkkönen P, Koponen I K, Lehtinen K E J, et al. Measurements in a highly polluted Asian mega city: observations of aerosol number size distribution, modal parameters and nucleation events[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, **5**: 57~66.
- [12] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change[M]. New York: Wiley, 1998. 965.
- [13] Heintzenberg J. Properties of the log-normal particle size distribution[J]. Aerosol Science and Technology, 1994, **21**: 46~48.
- [14] Meng Z, Seinfeld J H. On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols[J]. Aerosol Science and Technology, 1994, **20**: 253~265.
- [15] Ondov J M, Wexler A S. Where do particulate toxins reside? An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban mid-Atlantic aerosol[J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**: 2547~2555.