

南京北郊大气细颗粒物的粒径分布特征

钱凌¹, 银燕^{1*}, 童尧青¹, 王巍巍¹, 魏玉香² (1.南京信息工程大学大气物理与大气环境重点实验室, 江苏南京 210044; 2.南京市环境监测中心站, 江苏南京 210013)

摘要: 根据 2006 年 7~12 月南京北郊大气细颗粒物的观测资料, 研究了粒径 0.01~2.5 μm 颗粒物的浓度变化和粒径分布特征. 结果表明, 该地区大气细颗粒物数浓度比较高, 达 10^4 个/ cm^3 , 其中超细粒子(粒径 0.01~0.1 μm)对总粒子数浓度贡献较大, 约占 87%. 夏、秋、冬季的数浓度谱分布均呈单峰型结构, 峰值集中在 0.02~0.05 μm ; 大气细颗粒物数浓度在正午太阳辐射最强时达到峰值; 降雨对细颗粒物的去除作用明显. 夏季的超细粒子浓度最高, 可能与高温、高湿的气象条件有关, 同时, 较强的太阳辐射也使得该季节大气细颗粒物的生成率较高.

关键词: 大气细颗粒物; 数浓度; 粒径分布; 气象因子

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2008)01-0018-05

Characteristics of size distributions of atmospheric fine particles in the north suburban area of Nanjing. QIAN Ling¹, YIN Yan^{*}, TONG Yao-qing¹, WANG Wei-wei¹, WEI Yu-xiang² (1.Key Laboratory of Atmospheric Physic and Environment, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Nanjing Environmental Monitoring Center Station, Nanjing 210013, China). *China Environmental Science*, 2008,28(1): 18~22

Abstract: Based on observing materials of atmospheric fine particles from July to December, 2006, at the north suburban area of Nanjing, the concentration changes and size distributions characteristics of these particles with sizes 0.01~2.5 μm were studied. The particle number concentration was quite high relatively in this region, reaching $10^4/\text{cm}^3$, in which, ultra fine particles (size 0.01~0.1 μm) contribution was great relatively to the total particle number concentration, occupying about 87%; the number concentration spectrum distribution in summer, autumn and winter all appeared single peak type structure, the peak value was concentrated in 0.02~0.05 μm ; the number concentration of atmospheric fine particle reached the peak value in noon solar radiation strongest, the precipitation process on the removing action was obvious. The ultra fine particle concentration was highest in summer, this might be related to the meteorological condition of high temperature, high humidity, meanwhile, stronger solar radiation could also make the producing rate of this seasonal atmospheric fine particles higher.

Key words: atmospheric fine particles; number concentration; size distribution; meteorological factors

大气细颗粒物,即空气动力学直径 $\leq 2.5\mu\text{m}$ 的气溶胶微粒,能够富集空气中大量有毒有害物质,对人体健康造成危害.研究表明^[1-4],粒径为 0.01~0.1 μm 的大气超细颗粒物,主要由污染气体经过复杂的多相大气化学反应转化而成,或者由高温下排放的过饱和气态物质冷凝而成.这部分粒子可通过肺部的气血屏障而直接进入血液循环,导致呼吸系统和心血管疾病的发病率和死亡率的升高.近年来,随着城市化进程的加快,工业燃料消耗量和机动车数量的快速增长,大气细颗粒物污染日趋加重,灰霾天气频发,造成大气环境质量下降^[5-8].

南京北郊是一个集化工、钢铁、能源等工业的地区,工业废气和烟尘以及汽车尾气的排放形成了煤烟型与石油型并重的复合型污染.认识大气颗粒物的粒径分布特征是研究气溶胶污染的基础.本研究在南京信息工程大学设立采样点,分析大气细颗粒物的浓度和粒径分布特征,为采取合理的措施进行大气质量控制提供科学依据.

收稿日期: 2007-04-28

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2006226);南京市环境保护局科技项目(200609)

* 责任作者, 教授, yinyan@nuist.edu.cn

1 材料与方法

1.1 仪器

观测仪器为美国 MSP 公司生产的宽范围粒径谱仪(WPS),可以对 0.01~10 μm 的气溶胶颗粒进行自动计数和粒径分级,同时可以用于计算颗粒物的表面积浓度和体积浓度.仪器包括微分迁移率分析仪(DMA)、微型浓缩颗粒计数器(CPC)以及激光颗粒光谱仪(LPS),前两者用来测量 0.01~0.5 μm 的气溶胶粒径分布特征,后者用来测量 0.35~10 μm 的气溶胶粒径分布特征.仪器的采样流量为 DMA 0.3L/min、LPS 0.70L/min,观测中设定的时间分辨率为 5min.仪器于 2006 年 6 月、9 月 2 次返厂进行校正,并且观测期间有工程师进行定期检修和标定,以确保测量结果准确可靠.

1.2 采样时间与方法

观测时间分别为 2006 年夏季 7 月 20 日~8 月 15 日、秋季 9 月 22 日~10 月 4 日和 10 月 23 日~11 月 3 日、冬季 12 月 1 日~12 月 29 日,每天 24h 进行测量.观测点位于南京北郊,设在南京信息工程大学内,仪器放置的高度离地面约 8m,雨

雪天气时停止观测.同时,夏季和冬季,使用自动气象站测量同步的气象要素资料,包括温度、压强、风速、风向、相对湿度(RH)和总辐射量.

根据观测的实施情况,由于 WPS 适应的环境湿度为 RH 0~90%、非冷凝,经数据处理后剔除了部分无效数据.本研究使用的资料是 48 个有效观测日的测量结果,共 10935 组数据.

2 结果与讨论

2.1 大气细颗粒物浓度及粒径分布

由表 1 可见,粒径为 0.01~0.02 μm 、0.02~0.1 μm 、0.1~1.0 μm 颗粒物的平均数浓度占总数浓度的比例分别为 36.7%、50.8%、12.6%,1.0~2.5 μm 粒径段粒子的数浓度和其他 3 个粒径段的数浓度相比可以忽略.超细粒子的数浓度大约占 87%,而其质量浓度仅占 2.9%.Buzorius 等^[9]和 Peters 等^[10]认为,衡量大气污染对人体的危害程度可能是数浓度,而不是质量浓度.一些实验室研究^[1]也发现,在相同的质量下,细颗粒物对人体健康的影响更大.因此,超细颗粒物的浓度应该引起广大研究者的关注.

表 1 观测区不同粒径范围颗粒物的数浓度和质量浓度

Table 1 Particle number concentration and mass concentration in different size

| 浓度 | 粒径范围 (μm) | 平均值 | 最大值 | 最小值 | 标准偏差 | 平均值占总数的 百分率(%) |
|---------------------------------------|---------------------------|--------|---------|-------|--------|-------------------|
| 数浓度 (个/ cm^3) | 0.01~0.02 | 9686 | 86642 | 579 | 12398 | 36.7 |
| | 0.02~0.1 | 13423 | 60897 | 217 | 8689 | 50.8 |
| | 0.1~1.0 | 3326 | 27036 | 2 | 3806 | 12.6 |
| | 1.0~2.5 | 7 | 55 | 2 | 9 | 0.03 |
| 质量浓度* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | 0.01~0.02 | 0.021 | 0.269 | 0 | 0.032 | 0.05 |
| | 0.02~0.1 | 1.163 | 14.210 | 0.006 | 1.588 | 2.9 |
| | 0.1~1.0 | 28.994 | 418.257 | 0.124 | 42.225 | 71.4 |
| | 1.0~2.5 | 10.447 | 62.345 | 0 | 11.726 | 25.7 |

注:*由体积浓度和假定的气溶胶密度($1\text{g}/\text{cm}^3$)获得

目前,国内对于超细颗粒物的研究很少,山东大学环境研究院于 2005 年和 2006 年分别在上海、北京、济南使用 WPS 仪器观测分析大气细颗粒物的浓度和粒径分布特征.表 2 为南京、上海^[8]、北京^[8]和济南^[11]4 个观测站不同粒径范围内颗粒物数浓度比较.比较发现,上海太仓站

0.01~0.02 μm 颗粒物数浓度的平均值高于南京,其余粒径范围的颗粒物数浓度的平均值,南京站都远高于上海、北京、济南的观测值.

由表 3 可见,与 1993 年和 2002 年的观测结果相比,南京地区可吸入颗粒物数浓度显著增加^[12-13].1993 年冬季南京北郊的大气气溶胶粒径

以0.4~8 μm 为主,而2006年冬季南京北郊的大气气溶胶粒径以 $<1\mu\text{m}$ 为主.虽然近年来许多工矿企业增加或改进了除尘设施,但去除的主要是较

大颗粒尘埃,细粒子仍然排入了大气.轻雾、霾等低能见度现象的频繁发生可能与大气细颗粒物污染加重有关^[14].

表2 南京与上海、北京和济南不同粒径范围内颗粒物数浓度的比较(个/ cm^3)

Table 2 Comparison of the particle number concentration of different size at Nanjing, Shanghai, Beijing and Jinan(个/ cm^3)

| 粒径范围(μm) | 南京 | | 上海 | | 北京 | | 济南 | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| | 平均值 | 标准偏差 | 平均值 | 标准偏差 | 平均值 | 标准偏差 | 平均值 | 标准偏差 |
| 0.01~0.02 | 9686 | 12398 | 15532 | 13023 | 4007 | 9862 | 7374 | 3218 |
| 0.02~0.05 | 15268 | 9689 | 9216 | 7838 | 2737 | 4500 | 2288 | 984 |
| 0.05~0.1 | 10964 | 6368 | 3754 | 3065 | 2045 | 1938 | 639 | 278 |
| 0.1~0.2 | 6838 | 4103 | 1362 | 1228 | 1304 | 1104 | 217 | 100 |
| 0.2~0.5 | 1683 | 1599 | 309 | 308 | 378 | 360 | 168 | 143 |
| 0.5~1.0 | 666 | 746 | 69 | 46 | 21 | 20 | 96 | 59 |
| 1.0~2.5 | 7 | 9 | 7 | 6 | 7 | 10 | | |

表3 南京地区颗粒物数浓度年变化特征比较(个/ cm^3)

Table 3 Annual variations of the particles number concentration in Nanjing(个/ cm^3)

| 时间(年-月-日) | 平均值 | 最大日均数浓度 | 最小日均数浓度 |
|-----------------------|-------|---------|---------|
| 1993-11-15~1993-12-10 | 135.5 | 247.2 | 33.0 |
| 2002-01-13~2002-02-18 | 537.7 | 1020.2 | 183.7 |
| 2006-12-01~2006-12-29 | 565.7 | 1178.2 | 196.2 |

注:表中粒径为0.3~10 μm 的可吸入颗粒物

2.2 大气细颗粒物谱分布的特征

由图1(a)可见,大气细颗粒物平均数浓度谱成单峰型结构,峰值集中在0.02~0.05 μm 的超细粒子.比较图1(a)和图1(b)可见,直径0.4 μm 以上的粒子虽然数量不多,但在粒子质量谱中却占很大比重.由于在 $<2.5\mu\text{m}$ 的粒子中,粒径在可见光波长范围(0.4~0.7 μm)内的气溶胶粒子的消光作用最强,因此在影响大气能见度的粒子中,直径为0.1~1.0 μm (积聚模态)粒子占有重要地位.此外,粒子的消光作用与大气的相对湿度密切相关.二次粒子在适当的水汽条件下能增长成粒径较大的粒子(0.3~1.5 μm),从而对可见光的散射作用增强.

由图1(a)还可见,直径0.4~0.7 μm 的粒子数浓度秋季最高.同样,在图1(b)中其质量浓度也是最大.10月26日~11月1日观测期间,测站附近农民焚烧大量秸秆,祝斌等^[15]认为秸秆燃烧是 $\text{PM}_{2.5}$

的一个重要排放源,燃烧产生的碳黑粒子对可见光有着强烈的吸收效应,严重影响大气能见度.

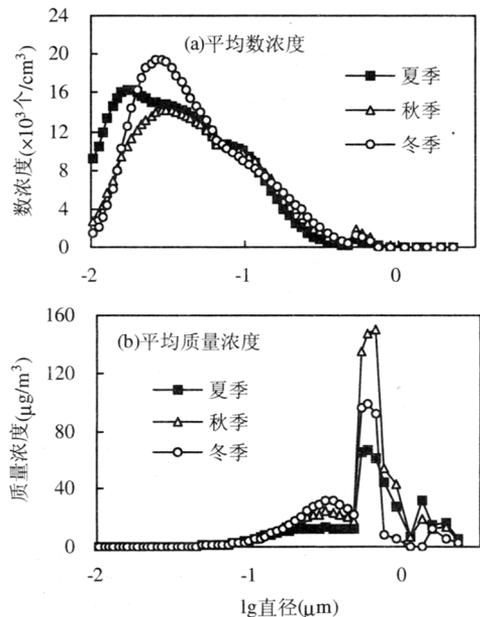


图1 南京北郊平均数量和质量浓度谱分布
Fig.1 The size distribution of mean number and mass concentration

2.3 大气细颗粒物浓度日变化的季节特征

由图2可见,3个季节的大气细颗粒物质量浓度均为夜间高而白天低,上午8:00左右出现

峰值,下午接近傍晚时段出现低值.影响大气细颗粒物质量浓度日变化的主要因素是人类生产活动和大气结构.后半夜至清晨,气温较低,大气多处于稳定状态,且易出现逆温,不利于污染物扩散,使得细颗粒物质量浓度值增高.8:00 左右达到高值,这可能与上班期间车流尾气排放量有关.随着气温升高,大气稳定度减弱,湍流交换和垂直扩散能力较强,有利于污染物扩散迁移,使得细颗粒物质量浓度值减小,在 16:00 左右达到最低值.16:00 之后,大气层结又趋于稳定,而同时又出现交通高峰,因而细颗粒物质量浓度值升高.

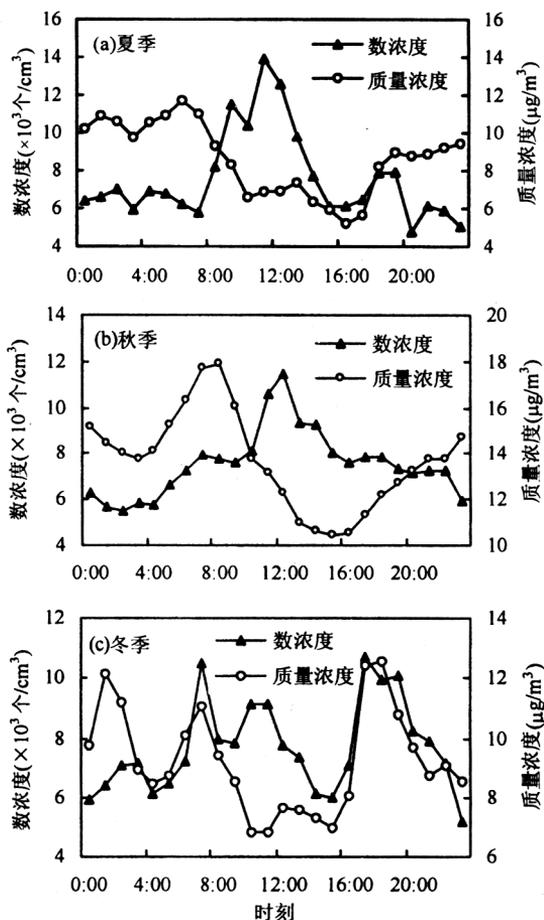


图 2 夏季、秋季、冬季颗粒物浓度日变化

Fig.2 Diurnal variation of the particle concentrations in summer, autumn and winter

由图 2 还可见,大气细颗粒物数浓度都在正

午时候出现峰值,夏季峰值最为明显,秋季次之.高健^[8,11]等,宋宇^[16]等研究表明,强辐射、高温期间大气光化学反应异常活跃,生成了更多的二次气溶胶粒子(如硫酸盐粒子),大气细颗粒物浓度增大.正午是一天之中太阳辐射最强的时刻,温度高,光化学反应生成的超细粒子对大气细颗粒物浓度的贡献较大.

2.4 高温高湿天气下的颗粒物浓度

2006 年 8 月 10,11 日的平均气温达 32℃,平均 RH 为 74%.0.01~0.02μm 颗粒物浓度从 6:00 开始上升,峰值出现在 8:00~14:00.在此时段温度与太阳辐射强度都在上升,而 RH 较低,大气光化学反应及超细粒子前体物的均相成核反应都开始发展,说明 0.01~0.02μm 的颗粒物形成与光化学作用有关.0.02~0.1μm 的颗粒物浓度有 2 个峰值,第 1 个峰值出现在 7:00~11:00,第 2 个峰值出现在 17:00~23:00,是交通高峰期,机动车发动机尾气排放颗粒物分布于 0.01~0.05μm 粒径范围内^[12],说明这个粒径段的颗粒物来源于交通源.0.1~1.0μm 积聚模态颗粒物特点是布朗运动的聚并作用已经很小,几乎不受重力沉降作用,因而在大气中有很长的停留时间,不易去除,浓度变化不大.

从 2 天的气象条件看,平均风速偏大,达到 6.8km/h,而且由于太阳辐射很强,混合层发展出现早,消失慢,并且高度较高,因此混合层通风系数很大,有利于污染物的扩散.但是 0.01~0.1μm 颗粒物浓度却很高,说明高温期间活跃的大气光化学反应对超细颗粒物的产生作出了重要贡献.

2.5 降雨对颗粒物数浓度谱分布的影响

2006 年 7 月 26 日 18:15~27 日 8:20 南京降中到大雨,在这次降水过程中,没有气团的变换作用.取 26 日 17:00~18:11 和 27 日上午 8:24~9:50 的观测资料分析对比(图 3).由图 3 可见,降水后,0.02~1.0μm 颗粒物数浓度明显降低,说明此粒径段颗粒物很快吸湿长大被雨滴去除,降雨对 0.02~0.3μm 颗粒物有明显的去除作用.

胡敏等^[17]曾经研究了北京市 2004 年 7~8 月夏季高温高湿和降水过程对大气颗粒物谱分布的影响,得出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(3~20nm)生成的结论.由图3可见,0.01~0.02 μm 凝结核模态颗粒物的数浓度降水后远大于降水前,可能的解释为夏季数浓度的日变化上午8:00~9:00要高于傍晚17:00~18:00;降水后0.01~0.02 μm 的粒子很快生成.

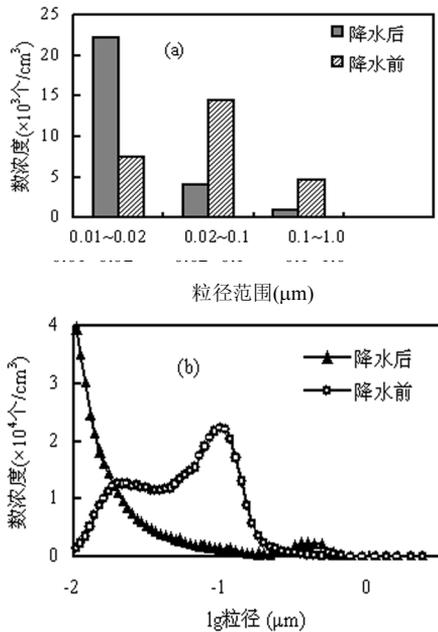


图3 降雨对粒子数浓度及其谱分布的影响

Fig.3 Influence of precipitation on the particle number concentration and size distribution

3 结论

3.1 近年来,南京地区大气细颗粒物污染日趋加重,直径0.01~1.0 μm 的细颗粒物浓度显著增加.

3.2 气溶胶粒子谱向更细粒子变化,超细粒子(0.01~0.1 μm)数浓度达到87%,夏季、秋季、冬季的数浓度谱分布均呈单峰型结构,峰值集中在0.02~0.05 μm ;直径为0.4~0.7 μm 的细颗粒物虽然数量很少,但质量占了大气细颗粒物的绝大部分,对大气能见度影响很大.

3.3 受人类活动和大气结构变化的影响,大气细颗粒物浓度日变化特征明显,出现早晚峰值,数浓度在正午达到峰值,夏季最为明显.

3.4 夏季高温、高湿、强太阳辐射的气象条件,活跃的大气光化学反应对超细颗粒物的产生作

了重要贡献.降雨对直径在0.02~0.3 μm 范围的细颗粒物有明显的去除作用.

参考文献:

- [1] Wichmann H E, Peters A. Epidemiological evidence of the effects of ultra fine particle exposure [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society, 2000, 358: 2751-2769.
- [2] Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J T, et al. Aerosol, climate, and the hydrological cycle [J]. Science, 2001, 294: 2119-2124.
- [3] 杨复沐, 马永亮, 贺克斌. 细微大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 及其研究概况 [J]. 世界环境, 2000, (4): 32-34.
- [4] 郝明途, 林天佳, 刘焱. 大气细粒子研究进展 [J]. 环境研究与监测, 2006, 19(2): 6-10.
- [5] 牛彧文, 何凌燕, 胡敏, 等. 深圳冬、夏季大气细粒子及其二次组分的污染特征 [J]. 中国科学 B 辑, 2006, 36(2): 173-180.
- [6] 陈灿云, 梁高亮, 王歆华. 广州市大气细粒子的化学组成与来源 [J]. 中国环境监测, 2006, 22(5): 61-64.
- [7] 颜鹏, 张养梅, 杨东贞, 等. 2003 年夏季临安地区大气气溶胶离子成分的尺度分布特征 [J]. 气象学报, 2005, 63(6): 980-987.
- [8] 高健, 王韬, 王文兴. 中国城市大气超细颗粒物浓度及粒径分布研究 [A]. 中国气象学会 2006 年年会“大气成分与气候、环境变化”分会论文集 [C]. 成都: 中国气象学会, 2006: 879-885.
- [9] Buzorius G, Hameri K, Pekkanen J, et al. Spatial variation of aerosol number concentration in Helsinki city [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 553-565.
- [10] Peters A, Wichmann H E, Tuch T, et al. Respiratory effects are associated with the number of ultra fine particles [J]. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 1997, 155(4): 1376-1383.
- [11] 高健, 王进, 程淑会, 等. 济南夏季大气颗粒物粒径分布特征及来源机理分析 [J]. 中国科学院研究生院学报, 2007, 24(5): 680-687.
- [12] 陈金荣, 周文贤, 安强. 南京冬季大气气溶胶的物理特征 [J]. 南京气象学院学报, 1996, 19(3): 374-378.
- [13] 张新玲, 张利民, 李子华. 南京市可吸入颗粒物数浓度变化及尺度分布 [J]. 江苏环境科技, 2003, 16(4): 33-34.
- [14] 童尧青, 银燕, 钱凌, 等. 南京地区灰霾天气特征分析 [J]. 中国环境科学, 2007, 27(5): 584-588.
- [15] 祝斌, 朱先磊, 张元勋, 等. 农作物秸秆燃烧 $\text{PM}_{2.5}$ 排放因子的研究 [J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 29-33.
- [16] 宋宇, 唐孝炎, 张远航, 等. 夏季持续高温天气对北京市大气细粒子 $\text{PM}_{2.5}$ 的影响 [J]. 环境科学, 2002, 23(4): 33-36.
- [17] 胡敏, 刘尚, 吴志军, 等. 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 [J]. 环境科学, 2006, 27(11): 2293-2298.

作者简介: 钱凌(1981-), 女, 江苏靖江人, 南京信息工程大学硕士研究生, 主要研究方向为大气成分变化与区域气候效应.