

广州城区大气细颗粒物粒谱分布特征分析

黄祖照¹,王杰^{2*},刘建国²,桂华侨²,伍德侠²,李铁³ (1.广州市环境监测中心站,广东 广州 510045; 2.中国科学院安徽光学精密机械研究所,中国科学院环境光学与技术重点实验室,安徽 合肥 230031; 3.西安机电信息技术研究所机电动态控制重点实验室,陕西 西安 710065)

摘要: 2008年10~11月,利用大气细粒子谱分析仪(FPM-I型)对广州城区5nm~10 μ m大气细粒子谱进行长期连续在线测量.同时,利用大气能见度仪、黑碳分析仪、气象参数仪获取了观测点的大气能见度、黑碳质量浓度和气象参数信息.颗粒物谱型分析结果表明:整个观测期内,颗粒物数浓度谱、表面积谱及体积谱均呈双峰结构.广州地区核模态(5~20nm)、爱根核模态(20~100nm)和积聚模态(0.1~1 μ m)粒子日平均浓度变化范围分别为1400~4300个/cm³、5000~12300个/cm³和1600~2600个/cm³.晴天和灰霾天气下颗粒物数浓度、黑碳浓度及大气能见度对比分析结果表明:广州地区大气能见度的高低受核模态和爱根核模态粒子浓度的影响较小,与积聚模态粒子浓度呈负相关关系;黑碳质量浓度峰值的出现位置与爱根核模态粒子浓度峰值位置相一致,表明爱根核模态粒子对黑碳浓度的贡献不能忽略.

关键词: 细颗粒物; 粒径谱; 能见度; 黑碳

中图分类号: X831 文献标志码: A 文章编号: 1000-6923(2012)07-1177-05

The analysis of the characterization of fine particle size distribution in urban area of Guangzhou. HUANG Zu-zhao¹, WANG Jie^{2*}, LIU Jian-guo², GUI Hua-qiao², WU De-xia², LI Tie³ (1.Guangzhou Environment Monitoring Center, Guangzhou 510045, China; 2.Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 3.Science and Technology on Electromechanical Dynamic Control Laboratory, Xi'an Institute of Electromechanical Technology information, Xi'an 710065, China). *China Environmental Science*, 2012,32(7): 1177~1181

Abstract: Continuous online measurement of particle number size distribution in the range of 5nm~10 μ m were performed in Guangzhou from October to November, 2008 by using fine particle meter (FPM-I). Meanwhile, the visibility sensor, black carbon analyzer and meteorological data sensor had also been used. Particle size distribution analysis showed that number size distribution, surface size distribution and volume size distribution were all in two-peak pattern. The daily average concentration of nucleation mode (5~20nm) particles, aitken mode (20~100nm) particles, accumulation mode (100nm~1 μ m) particles were in the range of 1400~4300cm⁻³, 5000~12300cm⁻³ and 1600~2600cm⁻³, respectively. The comparison of data in sunny and haze days showed that the concentration of accumulation mode particles had a negative relationship with visibility, while those of nucleation mode and Aitken mode particles had slightly influence to it. The peaks of the black carbon mass concentration and the number concentration of Aitken mode particle appeared in the same position, which means that the concentration of Aitken mode particles to the black carbon mass concentration cannot be ignored.

Key words: fine particles; size distribution; visibility; black carbon

据报道,颗粒物数浓度的不断增加,将直接导致大气能见度不断降低,诱发人类呼吸系统疾病^[1-2].同时,颗粒物可以通过直接效应和间接效应影响局地或区域以至全球气候变化特征^[3-7].随着工业经济的不断发展,大气中一次颗粒污染物及由空气中的污染气体通过光化学氧化反应生成的二次颗粒物污染越发严重,光化学烟雾频

发^[8-13].常规的颗粒物监测多围绕质量浓度展开,已经不足以反映其变化特征,加强颗粒物粒径及浓度谱监测将更具现实意义^[14-15].

收稿日期: 2011-11-10

基金项目: 国家“863”项目(2009AA06A311);中国科学院知识创新工程重要方向项目资助(KZCX2-YW-Q02-03)

* 责任作者, 助理研究员, wangjie@aiofm.ac.cn

近年来,广州城区人口的快速增长以及地区工业化和城市化进程不断加快,广州地区乃至整个珠江三角洲地区的空气质量受到广泛关注.胡敏等^[16]在珠江三角洲地区开展了颗粒物粒径分布及新粒子的形成机理方面的研究,李桂英等^[17]和唐小玲等^[18]主要开展了不同粒径颗粒物中化学成分的观测研究.张涛等^[19]利用 TSI3321 空气动力学粒径谱仪对广州市春季大气颗粒物的粒径分布特征进行了研究.本工作主要利用大气细粒子谱分析仪,对广州城区粒径 5nm~10 μm 范围内的颗粒物粒谱及浓度日平均变化特征进行了分析,并对晴天及灰霾天气下颗粒物浓度、碳黑浓度及大气能见度数据进行了对比分析,旨在为广州地区大气环境保护相关措施的实施提供数据支持.

1 材料与方法

1.1 实验设备

大气颗粒物粒径及数浓度的测量由大气细粒子谱分析仪完成.大气细粒子谱分析仪(FPM-1)主要由 3 部分组成,即超细颗粒物粒径分级部分、超细颗粒物粒子浓度计数部分和光散射粒子计数部分.超细粒子粒径分级部分又可以分为电荷中和器(Neutralizer)、差分电迁移分析仪(DMA),借助于超细颗粒物粒子浓度计数部分(CPC),可以实现 5~500nm 范围内的颗粒物粒谱测量.光散射粒子计数部分(LPS)主要是利用颗粒物的光散射信息获取其粒谱分布,其测量范围为 350nm~10 μm ,因此,大气细粒子谱分析仪最高可以实现 5nm~10 μm 范围内的宽范围粒谱测量.本次实验过程中,大气细粒子谱分析仪分析通道达 115 个,单次扫描所用时间为 6min.同时,利用前向散射型大气能见度仪(PWD22, VAISALA),对大气能见度进行实时监测,仪器量程为 10m~20km.利用黑碳分析仪(BAC-7 型,中国科学院安徽光学精密机械研究所研制),获取颗粒物黑碳质量浓度信息.同时利用气象参数仪,获得观测点大气温湿度、大气压及风速风向信息.

1.2 观测时间及地点

2008 年 10 月 15 日~11 月 20 日,利用大气细粒

子谱分析仪、黑碳分析仪及能见度仪,对广州地区的大气颗粒物及能见度变化特征进行连续观测,设备有效工作天数为 35d.整个观测期内广州城区的日平均温度 24.2 $^{\circ}\text{C}$,最高和最低温度分别为 28.4 $^{\circ}\text{C}$ 和 21 $^{\circ}\text{C}$,日平均湿度为 61.9%,最大、最小湿度分别为 73.8%和 46%.实验站点选择在广东省环境保护监测中心站 17 层楼顶(23 $^{\circ}$ 08'E, 113 $^{\circ}$ 15'N),采样头距离地面高度约为 60m,采样点南面紧邻交通繁忙的东风中路,周围主要为居民区,无其他明显污染源.

2 结果与分析

由于不同粒径大小的颗粒物来源不同,在大气中演变特征、生命周期等也不同.因此,可以按照颗粒物粒径大小的不同将其分为 4 个模式^[20]:核模态(Nucleation mode, 5~20nm)、爱根核模态(Aitken mode, 20~100nm)、积聚模态(Accumulation mode, 0.1~1 μm)及粗粒子模态(Course mode, 1~10 μm).观测结果表明,从颗粒物数浓度的角度出发,相对于其他粒子模态,粗粒子模态粒子浓度几乎可以忽略,因此本文数据分析主要围绕粒径在 1 μm 以下的粒子展开.

2.1 广州地区颗粒物谱型特征分析

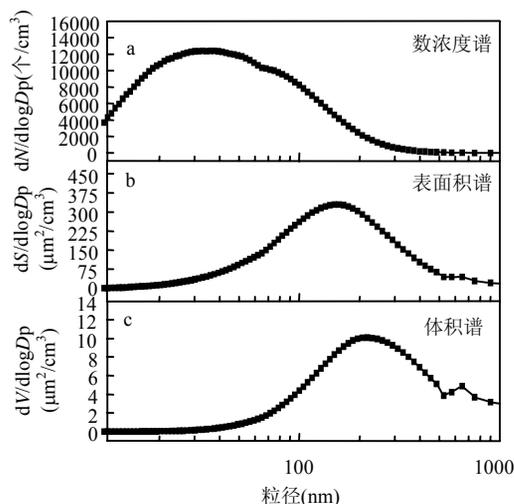


图 1 广州城区颗粒物数浓度谱、表面积谱及体积谱平均变化特征

Fig.1 Particle number size distribution, surface size distribution and volume size distribution in urban area of Guangzhou

由图 1 中可见,颗粒物数浓度谱变化曲线呈双峰值结构,整体谱型可近似表示为两个对数正态分布的叠加.数值分析表明,第一峰值出现在 30~40nm,第二峰值浓度出现在 80~90nm.如果将颗粒物作为近似球形粒子处理,则可以近似得到其表面积谱和体积谱.由图 1 可见,表面积谱峰值出现在 100~200nm.此外,在 600~700nm 也存在一个较小的峰值.体积谱第一峰值出现在 200~300nm,峰值位置对应粒径略高于表面积谱,且第二峰值同样出现在 600~700nm.

2.2 广州地区颗粒物粒谱及数浓度日平均变化特征分析

由图 2 可见,广州地区大气颗粒物主要分布在 10~100nm 之间.受人为活动的影响,早晨 06:00 开始,粒径 20nm 附近粒子浓度开始升高,且随着时间的推移粒子粒径及浓度均开始增长,至 09:00,随着太阳辐射及大气光化学反应的不断增长,新粒子生成越来越明显,这也直接导致了日间粒子数浓度峰值的出现.相对来讲,粒径在 100nm 以上的颗粒物,谱分布相对较为稳定,无明显日变化特征.为了更加清楚地表示出不同粒径大小粒子 1d 内的平均变化特征,在此,将粒子按照粒径大小分成不同模态,其浓度变化如图 3 所示.

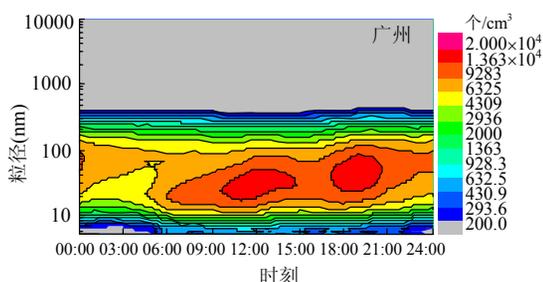


图 2 广州地区大气细粒子数浓度日平均变化特征分析
Fig.2 Diurnal variations of particle number size distribution in urban area of Guangzhou

由图 3 可见,对于粒径最小的核模态粒子,其浓度从 06:00 开始升高,至 11:00 左右达到其峰值 4300 个/cm³,而后粒子浓度呈现逐渐降低的趋势.至 18:00 左右,核模态粒子浓度呈现出第二个小峰值,此峰值的形成应该与傍晚人为活动的加强有关,如油烟、机

动车尾气排放等.统计结果表明,整个观测期内,广州地区核模态粒子浓度变化范围为 2100~9700 个/cm³,日平均变化范围为 1400~4300 个/cm³.

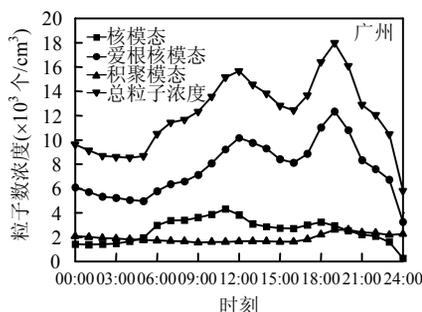


图 3 广州城区大气颗粒物各模态粒子数浓度日平均变化特征分析

Fig.3 Diurnal variations of particle number concentration in each mode in urban area of Guangzhou

对于爱根核粒子模态,日变化通常呈现出典型的三峰值结构^[21],第一峰值通常出现在 06:00~08:00 之间,此峰值出现主要受人为活动影响.08:00 以后,随着人为活动的逐渐降低,浓度增长速度略有下降.09:00 以后,由于核模态粒子浓度的不断加强,其粒子可以通过碰撞凝并及吸湿膨胀等过程迅速长大到爱根核模态,致使爱根核模态粒子浓度不断升高,至 12:00 左右达到其浓度峰值 10200 个/cm³.爱根核模态粒子浓度第三峰值通常出现在夜间的 19:00~20:00 之间,峰值浓度约为 12300 个/cm³,这主要与夜间人为活动的增强有关,如机动车尾气排放、家庭及餐饮业厨房油烟排放等.同时,由于夜晚地面贴地逆温层的出现,导致大气边界层高度降低,这不利于地面污染物的扩散.统计分析表明,广州地区爱根核模态粒子峰值浓度变化范围为 5700~21900 个/cm³,而日均值变化范围为 5000~12300 个/cm³.

对于积聚模态粒子,在大气中的平均寿命最长,浓度也最为稳定,通常情况下呈现出白天低、夜间高的趋势,但受气象条件(如大风、降雨等)的影响也较严重.由于图 4 中给出的是各模态粒子浓度日平均变化趋势,因此无法给出典型天气条件下的积聚模态粒子浓度变化.浓度分析表明,广州地区积聚模态粒子峰值浓度变化范围及浓度日平均变化

范围分别为 600~7700 个/cm³ 和 1600~2600 个/cm³.

2.3 晴好天气下广州地区大气能见度、黑碳浓度及颗粒物数浓度特征分析

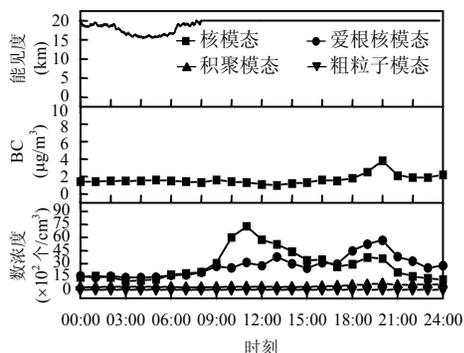


图4 广州城区晴好天气(2008年11月9日)条件下大气能见度、黑碳及颗粒物数浓度日变化特征分析

Fig.4 Atmosphere visibility, black carbon mass concentration and particle number concentration in sunny days (November 9, 2008) in urban area of Guangzhou

图4中给出广州地区2008年11月9日一天内的大气能见度、黑碳质量浓度及颗粒物数浓度的日变化情况。气象资料表明,当天大气平均相对湿度为48%,平均温度为20℃,能见度基本在20km左右,因此可定为晴好天气。黑碳数据分析表明,当日大气中黑碳含量较为稳定,而且浓度一直较低,日平均浓度为1.6µg/m³,远低于整个实验观测期内的平均值6.5µg/m³;至20:00左右,黑碳浓度开始出现峰值,浓度为3.81µg/m³。由图4可见,积聚模态和粗粒子模态粒子浓度变化较为稳定,日平均值分别为392个/cm³和0.1个/cm³;粒径最小的核模态粒子浓度变化较大,自6:00开始增加,11:00及20:00出现浓度峰值,其值分别为7290个/cm³和3704个/cm³,日均值为2899个/cm³;与核模态粒子浓度变化曲线类似,从6:00起,爱根核模态粒子浓度开始增加,至20:00达到峰值浓度5679个/cm³,日均值为2730个/cm³。可见:晴好天气下,核模态和爱根核模态粒子浓度的波动变化对大气能见度的影响较小;核模态第一峰值的出现应该与新粒子的生成过程密切相关,而爱根核模态粒子夜间浓度峰值的出现却与黑碳气溶

胶峰值浓度的出现时间相一致。

2.4 灰霾天气下广州地区大气能见度、黑碳浓度及颗粒物数浓度特征分析

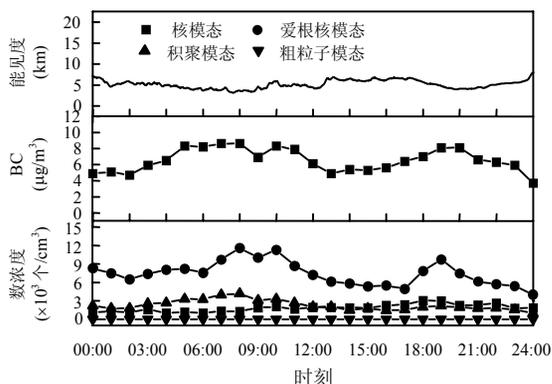


图5 广州地区灰霾天气条件下(2008年10月23日)大气能见度、黑碳及颗粒物数浓度日变化特征分析

Fig.5 Atmosphere visibility, black carbon mass concentration and particle number concentration in haze days (October 23, 2008) in urban area of Guangzhou

气象数据表明,2008年10月23日广州地区大气平均能见度不足5km,日平均温度为28℃,平均湿度为68%,因此可以定义为灰霾天气。相关研究指出,10月23日影响珠江三角洲的天气形势是冷锋前部型,冷锋位于华南地区,此时珠江三角洲西南部为西南风,中部和东北部为东北风且风俗较小,污染物易在珠江三角洲中部和东北部累积^[22]。与晴天相比,灰霾天气条件下黑碳浓度明显偏高,如图5所示,日平均值为6.65µg/m³,变化范围4.7~8.6µg/m³。粒子浓度变化分析表明,核模态粒子日均值仅为1833个/cm³,其变化范围在1049~3051个/cm³,这主要是由于灰霾条件下近地面新粒子生成过程较小,且高湿环境进一步缩短了核模态粒子的生命周期;爱根核模态粒子浓度日均值为7438个/cm³,约为晴好天气下粒子浓度日均值的3倍,而且在8:00、10:00及19:00出现3个峰值,浓度分别为11559、11287和9732个/cm³;积聚模态粒子浓度基本呈现白天低夜间高的变化趋势,其平均浓度2299个/cm³,约为晴好天气下粒子浓度的7倍;粗粒子模态粒子浓度仍旧较低,日均值仅为0.5

个/cm³。此外,灰霾天气下,黑碳浓度峰值与爱根核模态粒子浓度峰值出现位置一致。

实际上,从图 2 中可以看出,颗粒物体积谱分布峰值位置在 200~300nm,即积聚模态粒子浓度的高低将对颗粒物质量浓度起决定作用。由于广州地区粒径在 100nm 以下的爱根核模态粒子浓度较高,在积聚模态粒子浓度日变化相对稳定的情况下,爱根核模态粒子浓度的高低也将对颗粒物质量浓度变化产生重要影响,故晴好天气和灰霾天气下两者峰值位置对应粒径相同。这也表明爱根核模态粒子对总黑碳浓度有较大的贡献。

3 结论

3.1 观测期内颗粒物数浓度谱变化曲线双峰值结构,第一峰值出现在 30~40 nm 之间,第二峰值浓度出现在 80~90nm 之间;表面积谱第一峰值出现在 100~200nm 之间,第二峰值出现在 600~700nm 之间;体积谱第一峰值出现在 200~300nm 之间,第二峰值同样出现在 600~700nm 之间。

3.2 大气颗粒物核模态粒子变化程双峰结构,爱根核模态浓度变化呈现三峰值结构,而积聚模态粒子浓度较为稳定,基本呈白天低夜间高的特点。

3.3 广州地区大气能见度的高低主要受到积聚模态粒子浓度的影响;晴好及灰霾天气下,大气颗粒物黑碳质量浓度峰值出现位置与爱根核模态峰值浓度出现位置相同,表明广州地区大气中爱根核模态颗粒物对黑碳浓度有较大的贡献。

参考文献:

- [1] 杨轶戩,宋 宏.细颗粒物(PM_{2.5})对呼吸系统的毒性作用 [J]. 毒理学杂志, 2005,19(2):146-148.
- [2] 陈仁杰,陈秉衡,衡海东.我国 113 个城市大气颗粒物污染的健康经济学评价 [J]. 中国环境科学, 2010,30(3):410-415.
- [3] Deng X J, Tie X X, Wu D, et al. Long-term trend of visibility and its characterizations in the Pearl River Delta (PRD) region, China [J]. Atmos. Environ., 2008,42(7):1424-1435.
- [4] Wehner B, Wiedensohler A, Tuch T M, et al. Variability of the aerosol number size distribution in Beijing, China: New particle formation, dust storms, and high continental background [J]. Geophys. Res. Lett., 2004,31, L22108, doi:10.1029/2004GL021596.
- [5] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics:

from air pollution to climate change [M]. 2nd. New York: Wiley, 2006:1054-1088.

- [6] Stieb D M, Judek S, Burnett R T. Meta-analysis of time-series studies of air pollution and mortality: effects of gases and particles and the influence of cause of death, age, and season [J]. J. Air Manage Assoc., 2002,52:470-484.
- [7] Lohmann U, Feichter J. Global indirect aerosol effects: a review [J]. Atmos. Chem. Phys., 2005,5:715-737.
- [8] 宋 宇,唐孝炎,方 晨,等.北京市能见度下降与颗粒物污染的关系 [J]. 环境科学学报, 2003,23(4):468-471.
- [9] 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.
- [10] 吴 兑,毕雪岩,邓雪娇,等.珠江三角洲气溶胶云造成的严重灰霾天气 [J]. 自然灾害学报, 2006,6(15):77-83.
- [11] 吴 兑,毕雪岩,邓雪娇,等.细粒子污染形成灰霾天气导致广州地区能见度下降 [J]. 热带气象学报, 2007,23(1):1-6.
- [12] 沈家芬,冯建军,谢 利,等.广州市大气能见度的特征及其影响因子分析 [J]. 生态环境, 2007,16(4):1199-1204.
- [13] 谭吉华.广州灰霾期间气溶胶物化特性及其对能见度影响的初步研究 [D]. 广州:中国科学院广州地球化学研究所, 2007.
- [14] Samet J M, Zeger S L, Dominici F, et al. The national morbidity, mortality, and air pollution study, part II: Morbidity and mortality from air pollution in the United States [R]. Research Report 94, Cambridge, MA, Health Effects Institute, 2000.
- [15] Peters A, Wichmann H E, Tuch T, et al. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles [J]. Am. J. Respir. Crit. Care Med., 1997,155(4):1376-1383.
- [16] Liu S, Hu M, Wu Z, et al. Aerosol number size distribution and new particle formation at a rural/ coastal site in Pearl River Delta (PRD) of China [J]. Atmos. Environ., 2008,42:6275-6283.
- [17] 李桂英,唐小玲,毕新慧,等.广州市不同粒径大气颗粒物有机提取物的致突变性研究 [J]. 环境科学学报, 2005,25(3):319-323.
- [18] 唐小玲,毕新慧,陈颖军,等.广州市空气颗粒物中烃类物质的粒径分布 [J]. 地球化学, 2005,34(5):508-514.
- [19] 张 涛,陶 俊,王伯光,等.广州市春季大气颗粒物的粒径分布及能见度研究 [J]. 中国科学院研究生院学报, 2010,27(3):331-337.
- [20] Kulmala M, Vehkamäki H, Petäjä T, et al. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations [J]. J. Aerosol. Sci., 2004,35:143-176.
- [21] Wu Z J, Hu M, Lin P, et al. Particle number size distribution in the urban atmosphere of Beijing, China [J]. Atmos. Environ., 2008,42:7967-7980.
- [22] 李颖敏,范绍佳,张人文. 2008 年秋季珠江三角洲污染气象分析 [J]. 中国环境科学, 2011,31(10):1585-1591.

作者简介: 黄祖照(1964-),男,广东肇庆人,高级工程师,从事城市空气质量研究方向工作.发表论文 20 余篇。