

# 松弛涡旋积累法测量大气颗粒物通量

答辩人：赵鹏

导 师：朱彤

北京大学环境学院

环境模拟与污染控制国家重点联合实验室

# 主要内容

- 研究背景、目的和意义
- 研究方法
- 观测条件
- 观测结果与讨论
- 结论与展望


# 研究背景

- 大气颗粒物：
  - 影响：环境质量，人体健康
  - 研究内容：化学成分，粒径分布，源汇机制等
- 颗粒物的通量研究：
  - 通量：近地层的通量可以估计地面-大气的作用。
  - 外场观测：
    - 不同模式对沉降速度的估计结果有明显差异；缺乏足够的实验证据；急需外场观测的支持
    - 沉降受多种因素共同制约：粒径、大气稳定性
    - 排放同气象条件和颗粒物的形成密切相关
    - 沉降与排放的准确定量困难，交换和输送研究较少，限制了对颗粒物地-气交换的认识。对通量测量技术的需要非常迫切。

# 微气象学方法

- 研究湍流作用下物质和能量穿过地表或者在地表层的输送和扩散。

## 几种通量测量方法的比较

方法	原理	优势	局限
梯度法 AGM	$F_c = \frac{ku^* (C_{z_2} - C_{z_1})}{\ln\left(\frac{z_2 - d}{z_1 - d}\right) + \Psi_c\left(\frac{z_1 - d}{L}\right) - \Psi_c\left(\frac{z_2 - d}{L}\right)}$	理论成熟; 仪器简单	多点测量; 平均通量
涡旋相关 EC	$F_c = \overline{w' \rho_c'}$	理论上最为完善	快响应浓度传感器的要求
松弛涡旋积累 REA			

# 松弛涡旋积累法(REA)

$$F = \beta \sigma_w (\overline{c^+} - \overline{c^-})$$

- 采样：
  - 实时采集 $w$ 信号，得到 $\sigma_w$ 。
  - 向上和向下运动的气流以稳定的采样流速分别采集。
- 分析：
  - 样品在线分析或带回实验室分析得到 $\overline{m^+}$ 和 $\overline{m^-}$ 。
  - 根据采样体积计算得到浓度。

•  $\beta$  :

$$\beta = \frac{F_{q,EC}}{\sigma_w (\overline{c_q^+} - \overline{c_q^-})}$$

# REA应用现状

- 优势
  - EC基础上，仪器要求较松弛；可在线分析，也可对样品富集或采集后通过保存带回实验室分析
- 不足
  - 要求高精度的分析仪器
  - 研究较少
- 观测对象
  - 地面观测塔和飞机航测： $\text{CO}_2$ ， $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CH}_4$ ， $\text{N}_2\text{O}$ ，VOCs， $\text{NH}_3$ ，COS和 $\text{CS}_2$ ，Hg，农药，大气颗粒物等。
  - 国内报道：DDTs， $\text{N}_2\text{O}$

# 研究意义

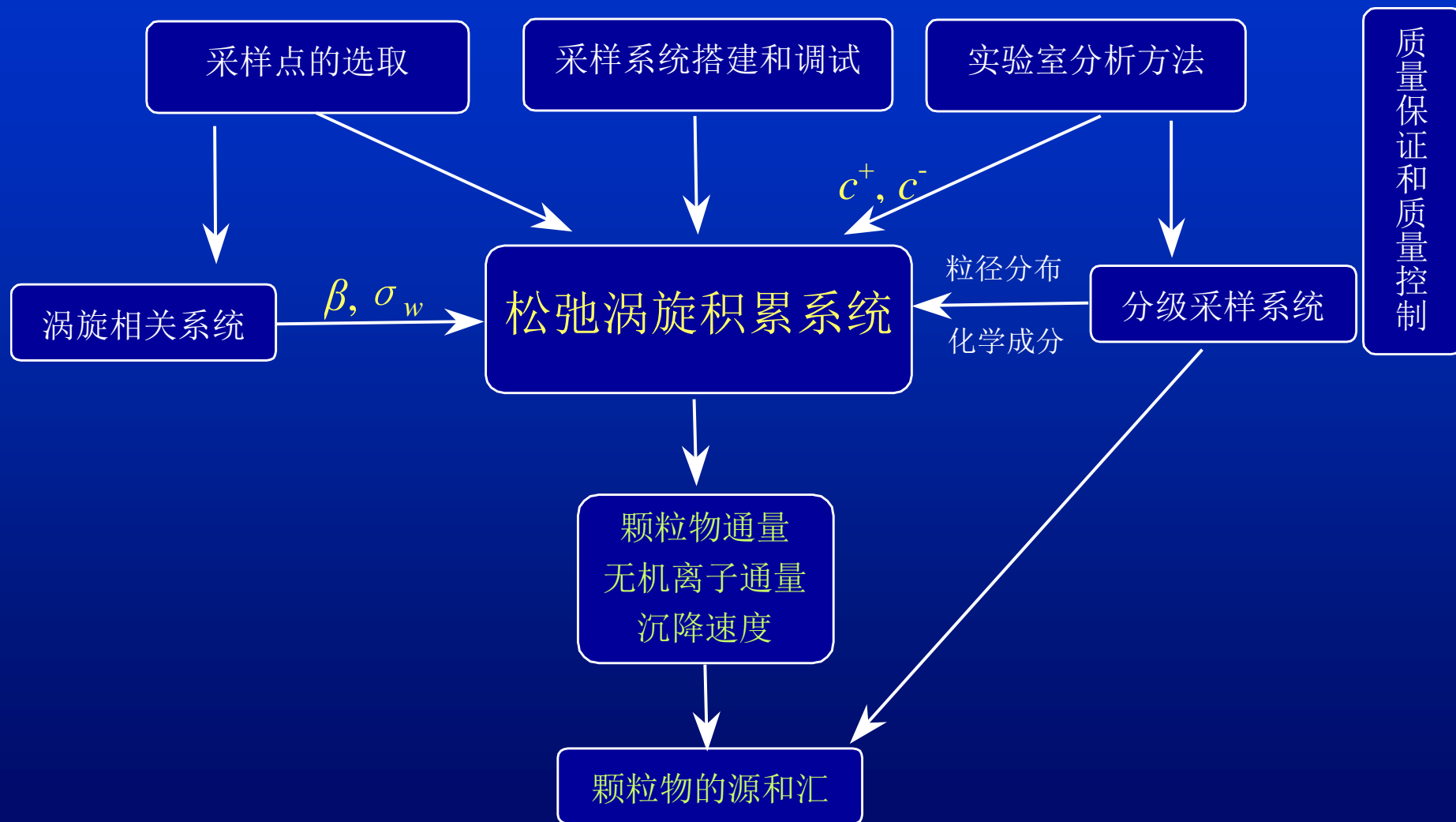
- **REA已有研究——颗粒物数浓度通量**
  - Scherry（1998）首次测量纳米粒子的数浓度通量。
  - Gaman（2004）首次测量亚微米粒子的数浓度通量和沉降速度
- **颗粒物质量浓度通量和离子通量**
  - 质量浓度是颗粒物的重要特征，考察地-气颗粒物的质量交换具有重大的现实意义。
  - 颗粒物中的化学成分；氮、硫等物质的定量交换信息将有利于揭示它们在地面-大气之间的输入和输出规律。
- **农田的大气颗粒物**
  - 过量使用化肥(氮肥)——氨的释放——细颗粒物的生成
  - 鉴别农业地区大气颗粒物的来源和输送规律

# 研究目的和内容

- 建立大气颗粒物通量测量的**REA**方法
  - 首次用来测量颗粒物质量通量
  - 考察**REA**方法应用于颗粒物通量测量的适用性
  - 拓展**REA**方法的应用范围
- 研究农田大气颗粒物的排放和沉降
  - 农田中地表-大气的交换规律



# 技术路线



# 主要内容

- 研究背景、目的和意义
- 研究方法
- 观测条件
- 观测结果与讨论
- 结论与展望

# 采样系统EC-REA

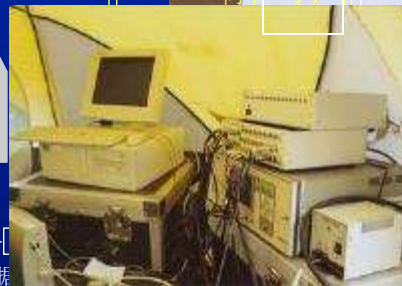
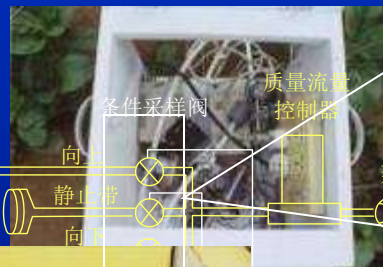
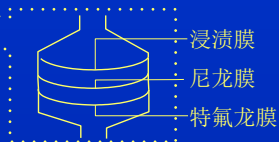
(梁宝生)

超声风速仪

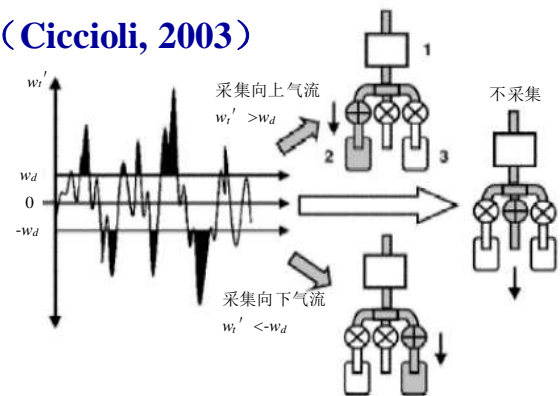


$W(t)$

数据



(Ciccioli, 2003)



- $w_t' > w_d$ : 向上阀门打开
- $w_t' < -w_d$ : 向下阀门打开
- $-w_d \leq w_t' \leq w_d$ : 静止带阀门打开

$$w_d = 0.02 \text{ m s}^{-1}$$

$$w_t' = w_t - \overline{w_t}$$

# 采样系统MOUDI



- 微孔均匀沉积式碰撞采样器
  - 颗粒物质量粒径分布
  - 前置扩散管：除去 $\text{NH}_3$ （梁宝生）



扩散管-MOUDI实图

1:	10	~18	$\mu\text{m}$
2:	5.4	~10	$\mu\text{m}$
3:	3.2	~5.4	$\mu\text{m}$
4:	1.8	~3.2	$\mu\text{m}$
5:	1.0	~1.8	$\mu\text{m}$
6:	0.54	~1.0	$\mu\text{m}$
7:	0.32	~0.54	$\mu\text{m}$
8:	0.18	~0.32	$\mu\text{m}$

粗  
粒  
子

细  
粒  
子

# 实验室分析

- 质量:

- 百万分之一天平 (MX5型天平, Mettler-Toledo公司, 瑞士): 可读性1  $\mu\text{g}$ , 最大负载5.1 g, 配有 $\phi 110\text{ mm}$ 滤纸称量组件。
- 超净实验室恒温 ( $20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ) 恒湿 ( $RH\ 45 \pm 5\%$ ) 放置24 h以上平衡, 除去静电干扰

- $$c(\text{air}, \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{m_2(\text{g}) - m_1(\text{g})}{V(\text{air}, \text{L})} \cdot 10^9$$

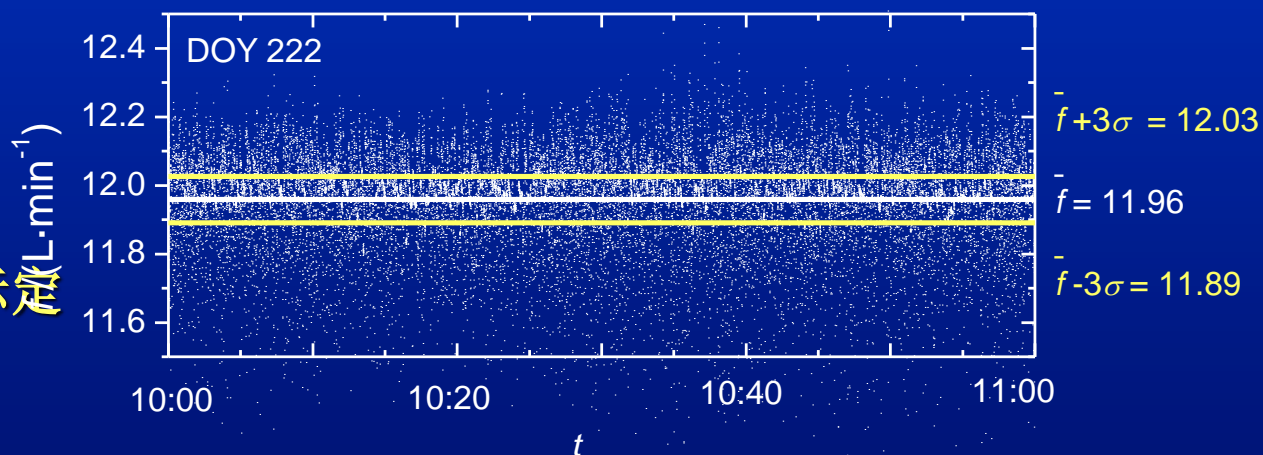
- 水溶性无机离子:

- 离子色谱:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

- $$c(\text{air}, \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{c(\text{sol}, \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) \cdot V(\text{sol}, \text{mL})}{V(\text{air}, \text{L})} \cdot 10^3$$

# 采样的质量保证和质量控制

- 样品编号规则
- 超声风速仪探头：垂直方向——水平尺
- $w$ 、 $T$ 、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 浓度：野点剔除(康凌)
- $w$ 与  $UV$ ， $T$ ， $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CO}_2$ 的协谱图：湍流的准确性(康凌)
- 气密性
- 采样流速
  - MOUDI的标定
  - 质量流量计的标定
  - 每次采样检查
- 采样阀门



DOY 222 10: 00~11:00 REA系统采样流速

# 样品处理和分析中的质量保证和质量控制

- 采样膜称重
- 采样膜提取效率
- 空白
  - 野外空白，运输空白，实验室空白，滤膜过滤器空白
  - 计算通量时未扣除空白
- 离子色谱分析
  - 标准曲线：样品浓度的0.5~2倍，每天样品溶液、标准溶液和空白同一批分析， $R^2 \geq 0.995$ 。
  - 保留时间的RSD < 0.4%，浓度的RSD在0.2~4.6%
  - 保留时间，灵敏度，检测限

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
保留时间(min)	2.93	4.09	7.36	10.44	3.97	4.54	6.02	8.73	11.28
灵敏度( $\mu\text{S min ppm}^{-1}$ )	0.731	0.517	0.271	0.347	0.360	0.275	0.237	0.644	0.418
DL(溶液中)(ppm)	0.059	0.115	0.364	0.332	0.013	0.031	0.026	0.022	0.041

# 主要内容

- 研究背景、目的和意义
- 研究方法
- 观测条件
- 观测结果与讨论
- 结论与展望



# 观测点选取

## 北京顺义

—北京远郊农田

—2004-08-07~15

(DOY 220~228)

## 广东惠州

—珠江三角洲农田

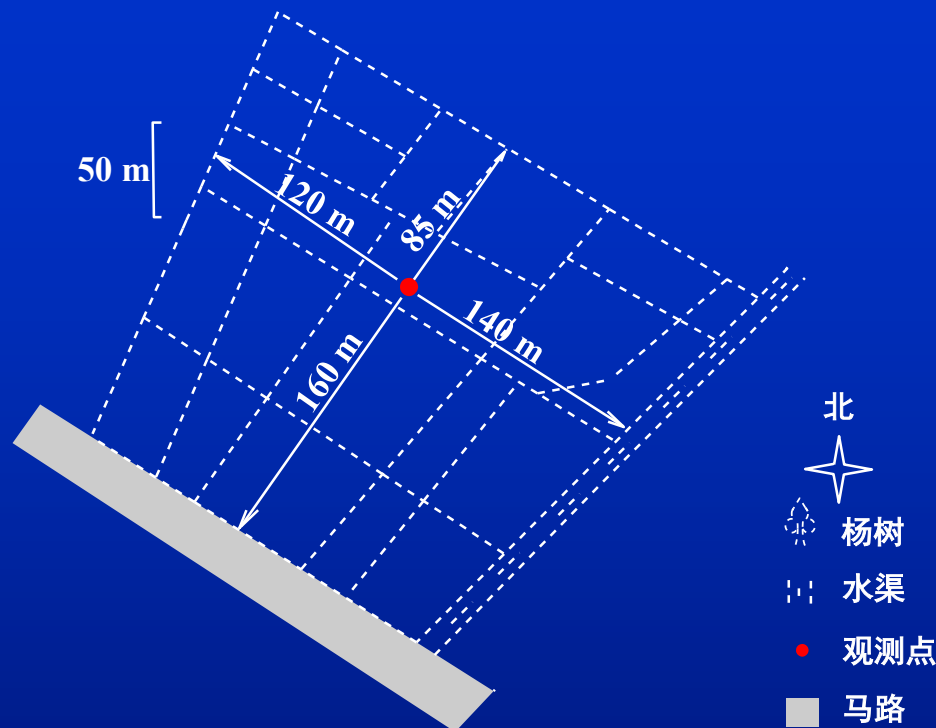
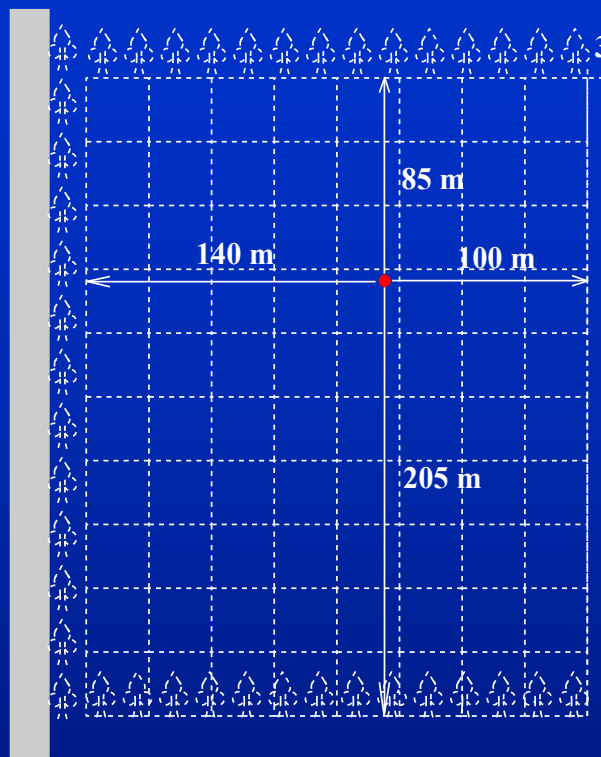
—2004-11-12~12-03

(DOY 317~338)

- 农田

- 氮肥的施用造成 $\text{NH}_3$ 的挥发和细粒子的生成。
- 南北方农田的差异：肥料品种，土壤酸碱特性。

# 观测点描述



	顺义	惠州
下垫面	100 亩蔬菜, 0.15~0.35 m	800 亩蔬菜, 0.02~0.40 m
超声风速仪探头	1.5 m, 西南风	1.5 m, 北风
农业活动	狮马牌高氮型 21-8-11s 复合肥, 含氮量 21%, 其中 35% 为硝态氮, 65% 为铵态氮	海藻素复肥
观测时段	07:00~19:30	07:00~17:30

# 主要内容

- 研究背景、目的和意义
- 研究方法
- 观测条件
- 观测结果与讨论
- 结论与展望

# 观测期间的气象条件

顺义

惠州

DOY	气温(°C)	水平风速 (m s <sup>-1</sup> )	天气
220	28.7	0.99	多云
221	30.6	0.73	多云
222	29.8	1.36	多云
223			多云
224	26.9	1.60	阴
225			雨
226	23.2	0.84	阴转晴
227	24.3	0.60	阴转晴
228	22.4	0.92	阴有短时小雨

DOY	气温 (°C)	水平风速 (m s <sup>-1</sup> )	天气
324	20.6	1.64 NNW	晴
325	19.8	0.79 SSW	晴
326	18.0	1.01 NNE	晴
328	22.3	0.84 WNW	晴转多云
329	24.8	0.65 NNW	阴转多云
331	20.1	4.96 NNE	多云转晴
333	20.3	1.45 NNW	晴
334	22.1	1.90 NNW	晴
335	22.2	1.19 NNW	晴
336	21.9	0.95 SSW	晴
337	23.4	1.82 NNW	晴
338	23.3	3.52 NNE	晴转多云

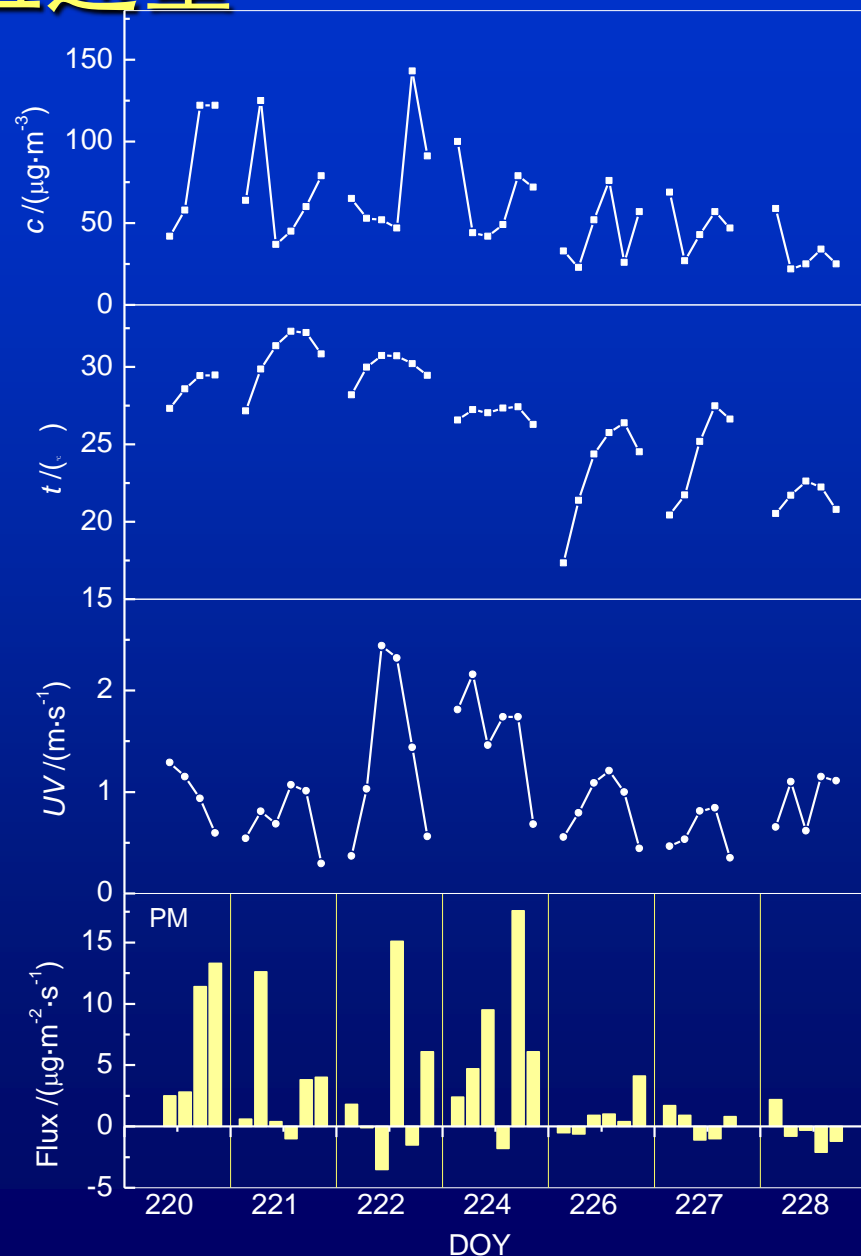
# 顺义大气颗粒物的垂直通量

- 排放为主

✓  $F = 2.9 \pm 5.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$   
( $n=38$ ), 范围-3.5~17.6  
 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

✓ 降雨前 $F$ 相对较大, 降雨后明显减少

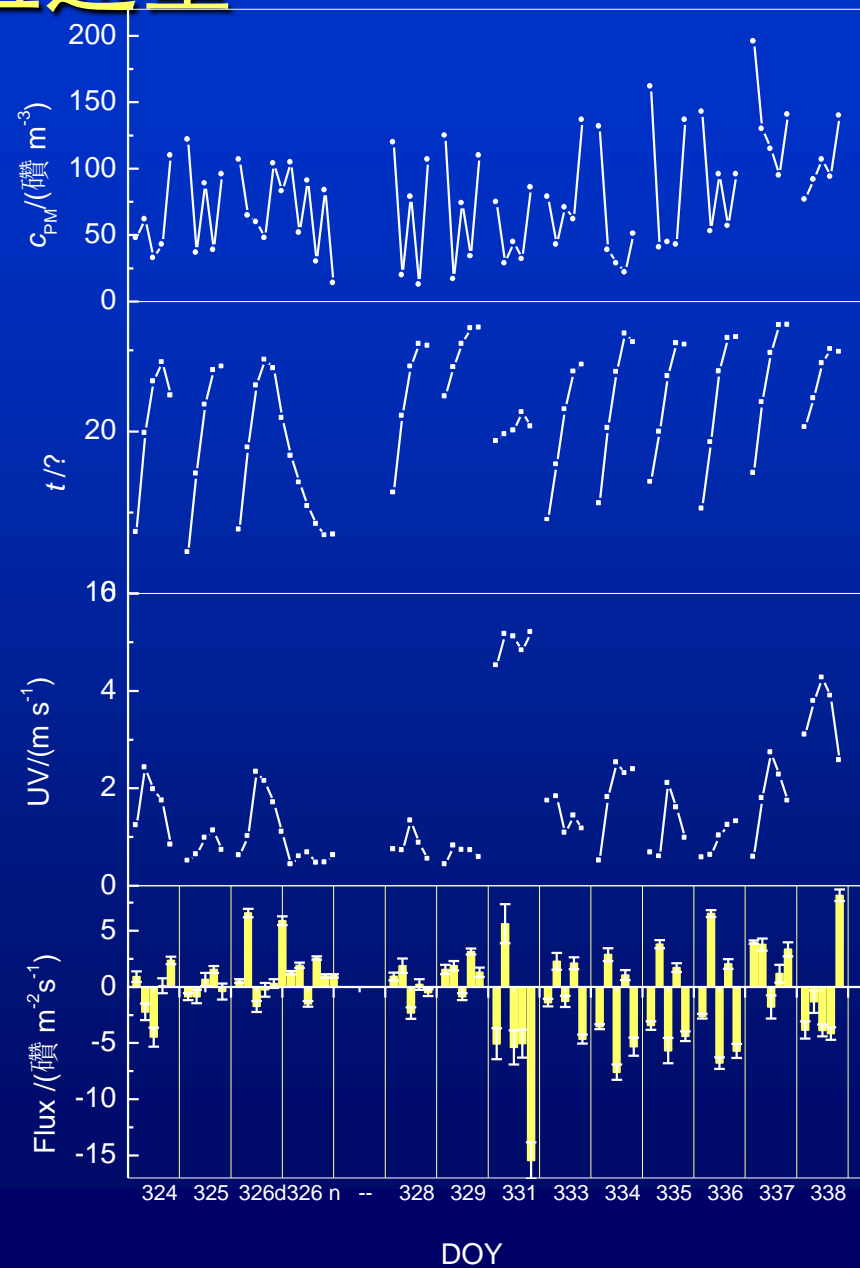
✓ 气温和颗粒物浓度呈类似现象



# 惠州大气颗粒物的垂直通量

- 沉降为主

✓  $F = -0.42 \pm 3.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$   
( $n=67$ ), 范围-15~8.2  
 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$



# 大气颗粒物的质量浓度谱分布

- 细粒子主导:

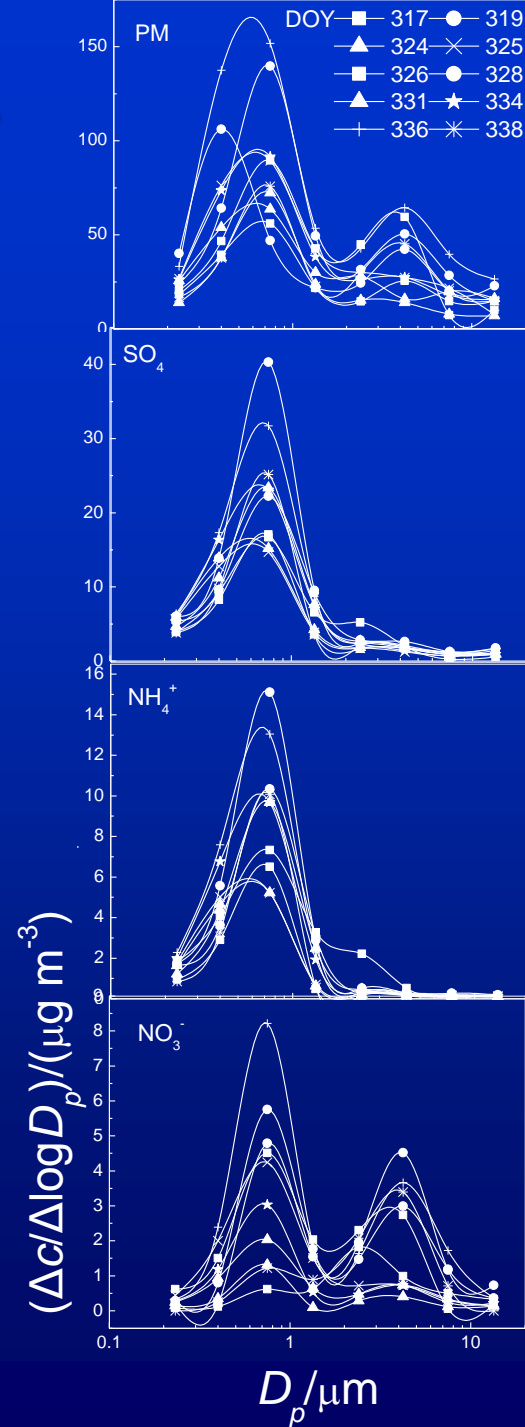
- 顺义: 占 $PM_{10}$ 的59%, 相关系数0.987
- 惠州: 占 $PM_{10}$ 的70%, 相关系数0.980

- 细粒子主要成分:

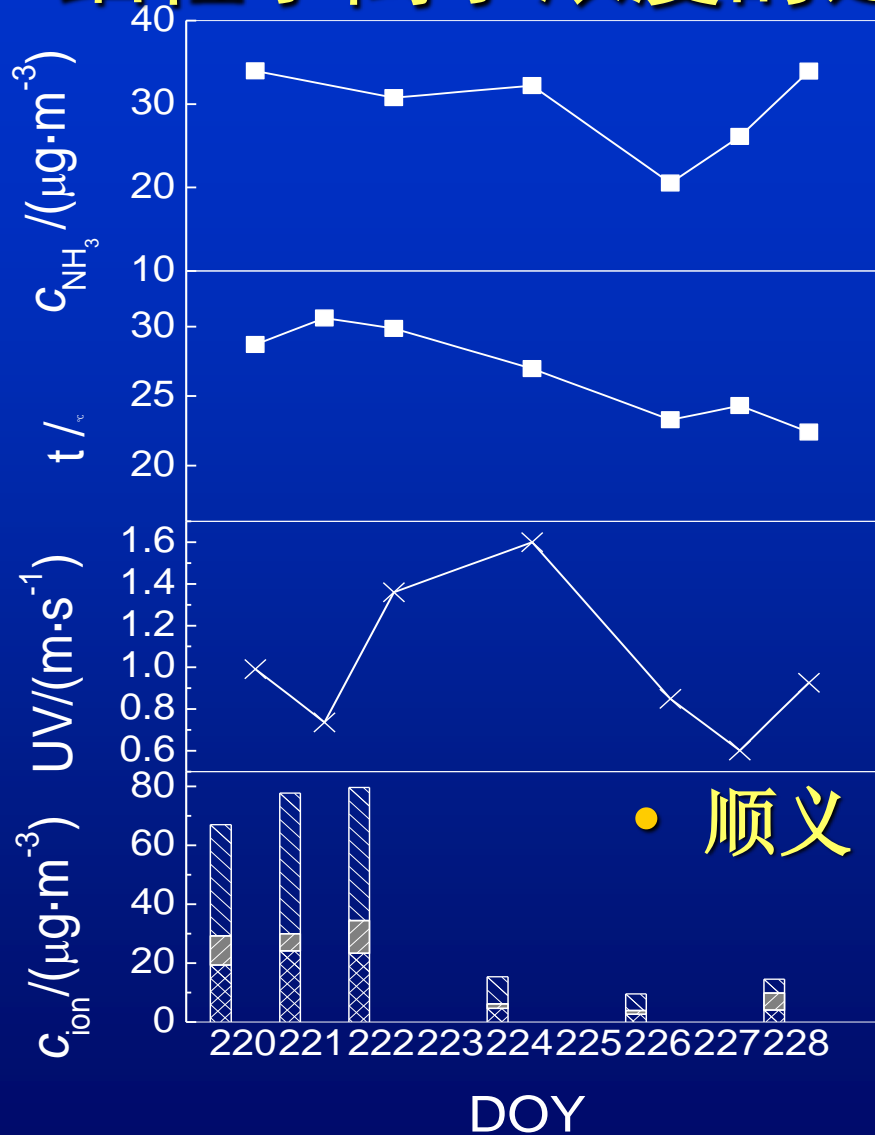
- 顺义:  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 和 $NH_4^+$ 占53%
- 惠州:  $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 和 $NO_3^-$ 占34%
- $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 和 $NH_4^+$ 主要存在于细粒子中

- 颗粒物的通量:

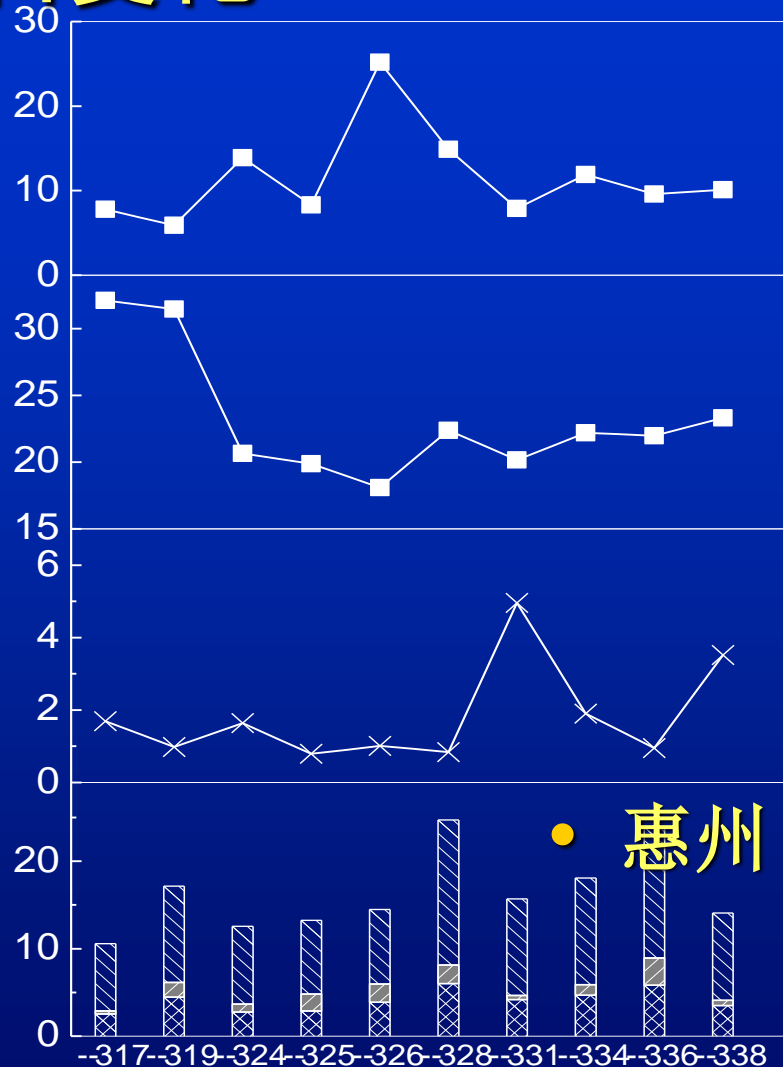
- 细粒子通量
- $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 和 $NH_4^+$ 的通量



# 细粒子离子浓度的逐日变化



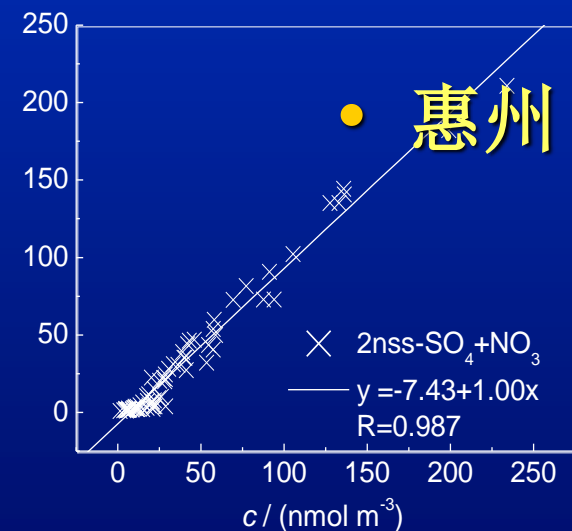
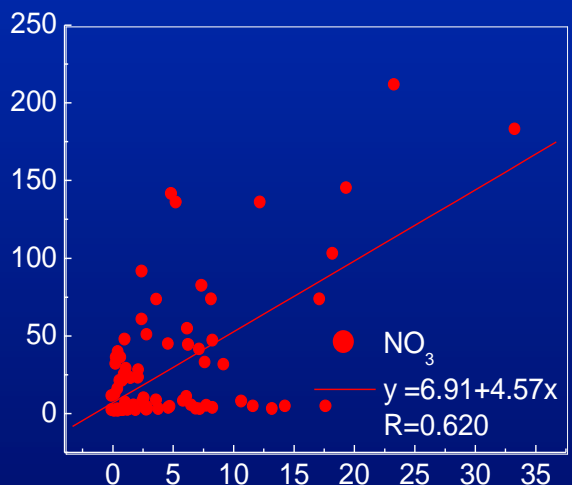
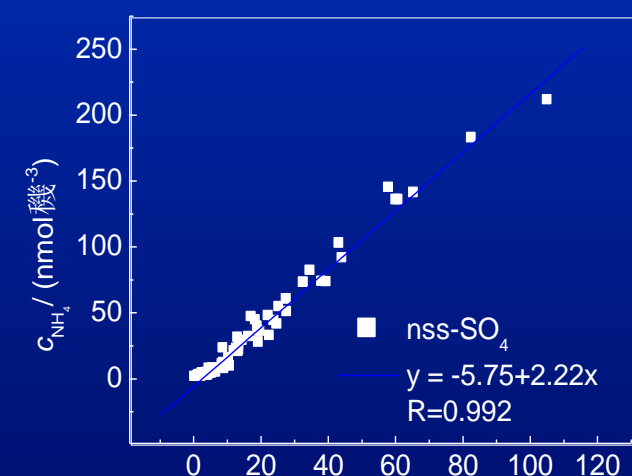
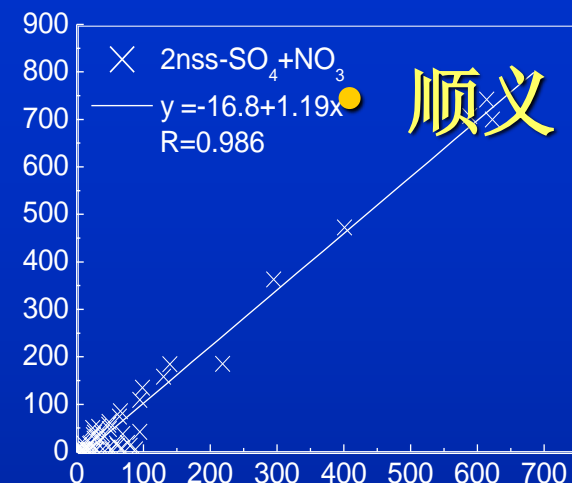
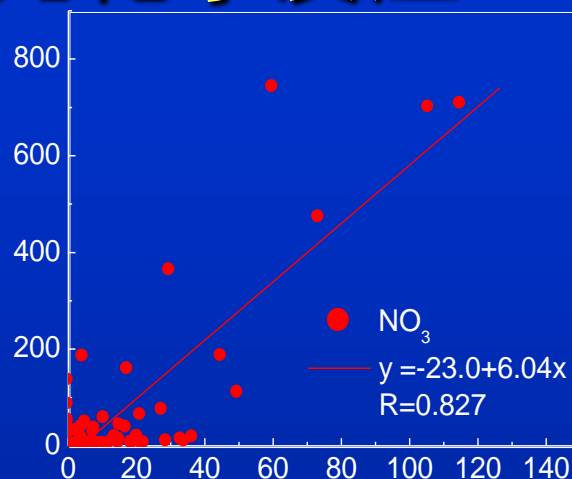
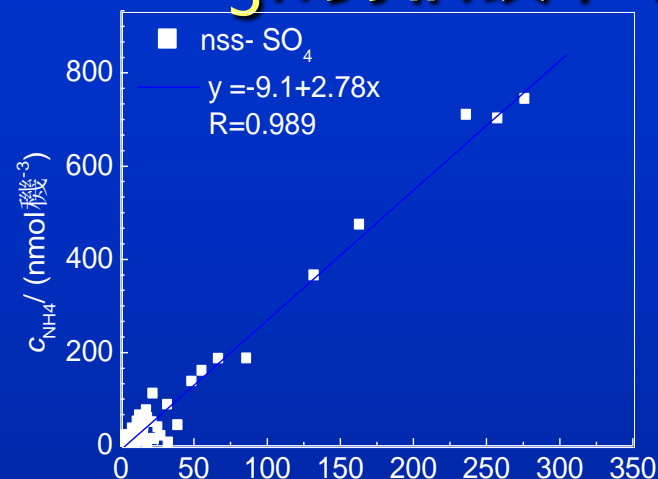
细粒子 $\text{SO}_4$ 
 细粒子 $\text{NO}_3$ 
 细粒子 $\text{NH}_4$



- $\text{NH}_3$ 排放、光化学反应  
 -风速



# NH<sub>3</sub>的排放和光化学反应



- $\text{NH}_4^+$  以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  形式存在

# 两观测点通量的差异

- 细粒子 $\text{NH}_4^+$

- 土壤酸性：南方高于北方
- 施肥种类：铵态氮
- 作物种类：植物气孔排放的不确定性
- 光化学反应

土壤，肥料，作物，气候的不同



农田 $\text{NH}_3$ 的排放量和酸性气体的生成量不同



细粒子的生成量不同



两观测点地-气净通量的不同

# 观测点大气颗粒物离子通量(白天)

- 顺义：地表向大气输入
  - $\text{NH}_4^+$ :  $0.034 \text{ kg ha}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
  - $\text{NO}_3^-$ :  $0.023 \text{ kg ha}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
  - $\text{SO}_4^{2-}$ :  $0.91 \text{ kg ha}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
- 惠州：大气向地表输入

	$\text{NH}_4\text{-N}/\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	$\text{SO}_4\text{-S}/\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	沉降界面
Harrison and Allen, 1991	0.274		
Tanner <i>et al.</i> , 2001	0.05~0.17	0.423~0.897	建筑顶
Krupa, 2003	5.4~26		森林冠层, 草地等
Erisman, 1994	3.2		
Nemitz <i>et al.</i> , 2004	1.07(白天)	1.34(白天)	heathland
本研究	2.4(白天)	4.0(白天)	菜地

# 沉降速度的比较

	$V_d/(\text{cm s}^{-1})$	沉降界面	参考文献
$\text{NH}_4^+$	1.0	Beech canopy	Hofken and Gravenhorst, 1982
	0.7~1.3	Beech canopy(throughfall)	Hofken et al., 1983
	0.7~2.1	Spruce canopy(throughfall)	Hofken et al., 1983
	0.5~1.5	Spruce/beach forest(throughfall)	Gravenhorst et al., 1983
	0.44~0.60	Ceanothus crassifolius leaves/canopy	Bytnerowicz et al., 1987
	0.2	Heathlands/bogs	Duyzer et al., 1987
	0.15		Harrison and Allen, 1991
	0.02~1.04		Nemitz et al., 2000
	0.04~0.06		Tanner et al., 2001
	1.1~2.3		Rattray, 2001
$\text{SO}_4^{2-}$	4.8±3.7		本研究
	0.7~2.7	Forest canopy	Duyzer, 1994
	0.49		Nemitz et al., 2000
	0.23~0.25		Tanner et al., 2001
	0.7		Hicks, 1982
$\text{NO}_3^-$	4.5±3.5		本研究
	0.7~9.0	Forest canopy	Duyzer, 1994
	0.15		Harrison and Allen, 1991
	1.01		Nemitz et al., 2000
	0.29~0.35		Tanner, et al., 2001
	5.4±4.2		本研究

$V_d = F/c$ , 结果高于文献值

❖ 粒径的差异

❖  $V_d$ 测量值明显高于预测值

❖  $V_d$ 白天比夜间高

❖ 沉降来自测量水平上方的源。沉降速度依赖于气象条件、空气质量、植物生理参数和气溶胶组成等多种因素

# 主要内容

- 研究背景、目的和意义
- 研究方法
- 观测条件
- 观测结果与讨论
- 结论与展望

# 结论1

- 首次建立了测量大气颗粒物质量和离子组分通量的**REA**方法：
  - 采用超声风速仪-两通阀控制的条件采样装置，利用**EC**法测量潜热通量来得到经验参数 $\beta$ ，扩散管-层叠膜系统采集颗粒物，样品采用微克级天平和离子色谱法进行质量和离子成分的分析。
  - 建立了采样、前处理和分析过程一系列质量保证和质量控制措施。
  - 通量、沉降速度与已有研究具有一定的可比性。

## 结论2

- **REA**结合大气颗粒物的分级采样，于北京顺义和广东惠州的农田进行了观测：
  - 顺义与惠州白天农田颗粒物分别以排放和沉降为主；以细粒子 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 的形式，分别有一定量的N、S的输出和输入。
  - 观测点颗粒物的通量和浓度同农田 $\text{NH}_3$ 的排放和光化学反应有密切关系。肥料种类、土壤酸性和作物种类的不同可能是造成两观测点颗粒物及其离子成分地-气交换方向的差异。

# 展望——REA改进

- 采样装置：安置粒径切割头
  - 简化研究对象
  - 细粒子通量具有代表性：N,S
  - 需要增加采样流速
- 控制系统
  - 设置 $w_d=0.5\sigma_w$ ，测得 $\beta = 0.392 \pm 0.002$  (Katul, 1996; Christensen, 2000; Gaman, 2004)
  - 消除了 $\beta$ 对采样条件如风速和大气稳定性的依赖
- 结果的验证
  - 数浓度通量：EC
  - 离子通量：AGM
  - 沉降速度——通量“归一化”
- 在线分析
  - 膜采样：耗费人力，容易引入误差
  - TEOM(锥形元件振荡微天平)：颗粒物质量浓度
  - SJAC(蒸汽喷射气溶胶颗粒物采集器)：颗粒物离子浓度



谢 谢！

赵鹏  
2005.06.13