

华北山区大气气溶胶的化学成份

王明星 吕位秀 任丽新

(中国科学院大气物理研究所)

J. W. Winchester (J. W. 温切斯特)

(Department of Oceanography, Florida State University, U. S. A.)

提 要

1980年春,用美国佛罗里达州立大学的两种采样仪取得了我国华北山区的气溶胶样品,用质子诱导x-射线发射法(PIXE)^[1]测定了这些气溶胶样品的化学成分及其浓度。本文给出了华北山区春季气溶胶化学元素组成的基本特征,并对各种化学元素的来源以及元素浓度与气象条件的关系进行了初步分析。

一、引 言

大气中除了气体分子外,还存在着大量的灰尘、碳粒、烟、水滴(云、雾、雪、雨等)、盐粒、微生物等等悬浮粒子,这些悬浮在大气中的粒子统称为气溶胶,其空气动力学直径约在0.1到20微米范围之内。我们通常把气溶胶分成两部分,0.1~1微米的粒子称为细粒子,1~20微米的粒子叫做粗粒子。粗粒子大部分是由土壤尘、海浪溅沫、工业飘尘以及其它固体和液体物质的破碎形成的;细粒子大部分是由气相均质成核作用、挥发物质的凝结以及某些气体通过特定化学反应,形成固体或液体化合物的直径极小的粒子再经碰并形成的。粗粒子寿命较短,在大气中不易输送到很远的地方;细粒子寿命较长,可在大气中长距离输送。由于粗粒子和细粒子的生成机制不同,其化学成分也就很不相同。粗粒子中元素的相对含量往往与地壳(或海水)中元素的相对含量类似;而细粒子中的元素相对含量则可提供有关污染源排放的元素含量的信息。这就使我们有可能利用这种资料分析测站污染物的来源。在自然干净大气中,大气气溶胶物质的含量是很少的,所以工业活动的污染很容易使大气中气溶胶物质发生显著的变化。

不同来源的气溶胶具有不同的尺度谱分布和不同的物理和化学特性。因此,把不同尺度范围内气溶胶元素浓度与适当的气象资料一起进行分析,有可能提供气溶胶样品的来源和气溶胶在大气中形成和输送的规律。

自然的或人为的气溶胶不仅对局地的空气质量和天气产生影响,而且还影响大气辐射过程,使大气能量收支发生改变从而影响气候。近几年来,在气候变迁的研究中气溶胶

受到了高度重视。为了确定气溶胶对大气能量收支以及气候变化的实际影响,有必要取得全球范围的有关气溶胶的资料,这包括气溶胶的复折射指数、尺度谱分布、浓度的时空分布及其与气象条件的关系等。而气溶胶的复折射指数取决于它的化学组成,所以气溶胶化学成分的研究是气溶胶研究工作中的一个重要方面。

1980年3月和4月,中国科学院大气物理研究所与美国佛罗里达州立大学合作,分别在北京附近的兴隆和八达岭两地进行了大气气溶胶分级和连续采样。样品在美国佛罗里达州立大学和瑞典伦得大学用 PIXE 法进行了微量元素的浓度分析,测定了 Si, S, Cl, Al, K, Ca, Ti, V, Fe, Zn, Pb, Br 等微量元素的浓度。在采样期间,我们观测了大气温度、湿度、风向、风速等地面气象资料,并用尘埃粒子计数器测量了气溶胶粒子的分谱浓度。

二、采样点和采样方法

我们这次观测所选的采样点是北京附近的兴隆和八达岭。兴隆采样点设在中国科学院北京天文台兴隆观测站内。该站位于北纬 $40^{\circ}23'$, 东经 $117^{\circ}30'$ 燕山山脉中段一个海拔 910 米的山头上。在北京东北方,离北京直线距离约 110 公里,离兴隆县城约 5 公里。在离观测站 1 公里的范围内,有两个小山村,山下仅有一条山间公路,机动车辆很少。

观测站建筑在一个中间略低的双峰山包上,周围群山起伏,山脉海拔高度大都与本站相当,最近处的山峰海拔 960 米,观测站内建筑物的分布和采样点的配置如图 1 所示。1, 2 号采样点设在实验楼顶上,此楼建在两山包之间的浅谷中,楼顶约与两边山峰等高。3 号采样点处于观测站西北角,北边是较深的山谷。4 号采样点位于西南角山包上一实验室的屋顶上,大约比 1, 2, 5 号采样点高 10 米。观测站周围地面多为裸露岩石或沙土,只有少量树木和枯草,采样期间无积雪。

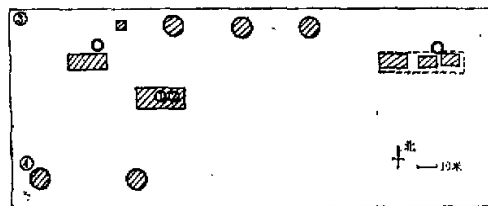


图 1 观测站内建筑物的分布和采样点的位置

在初春季节,这里的大气有其独特的特征;有时在西北气流控制之下,能代表来自西伯利亚、蒙古方面的较干净的大陆大气;有时吹南风或西南风,可以测到从京津一带移来的污染大气;有时刮东风还可能带来潮湿的含有大量海盐粒子的海洋大气。所以这一采样点特别适宜于研究大气气溶胶的输送规律,也是研究东亚大陆大气气溶胶背景浓度的理想地点之一。

为了获得北京附近干净大气气溶胶的基值,我们把采样仪安装在海拔高度为 1015 米的八达岭城墙(约在北纬 40° , 东经 117°) 上,在强北风条件下作了一天采样。结果证明,

该空气样品相当洁净,对干净大陆大气气溶胶的基值有参考价值^[2]。

我们用了两种轻便、稳定、可靠的采样仪进行采样;一种为条式滤膜采样仪,另一种为分级式撞击采样仪,均由美国佛罗里达州立大学提供(关于采样仪的细节将有另文介绍^[4])。条式滤膜采样仪用厚 2 微米的核子孔滤膜(Nuclepore)收集样品,这种滤膜上有密度均匀、孔径一致(我们所用滤膜的孔径为 0.4 微米)的微孔,能有效地收集大气中稳定气溶胶的所有尺度范围内(0.1~10 微米)的粒子。滤膜长 168 毫米,吸气孔为 5×2(毫米);吸气孔每两小时移动 1 毫米;因此,这种采样仪可自动连续工作两个星期。分析时,每 2 毫米为一个样品,就得到了气溶胶浓度随时间的变化,时间分辨率为 4 小时^[4]。采样的第一阶段是 3 月 9 日 11 时 45 分到 3 月 16 日 14 时 15 分。两台同样的采样仪并排放置在 1, 2 号采样点上(相距约 5 米)同时进行采样。第二阶段从 3 月 16 日 16 时 20 分到 3 月 21 日 15 时 15 分,在 3, 4 号采样点采样。本文主要讨论第一阶段的结果。

分级式撞击采样仪是根据惯性碰撞原理来捕获大气气溶胶粒子的^[5],在一定气流速度下,大粒子由于惯性大而被捕获,小粒子则随气流绕过捕获截面。分级式撞击采样仪就是根据这一原理设计的,它由孔径逐级减小的一系列小孔构成,每一孔后面放置一捕获膜片,气流进入采样仪后,流速逐次增大,便将气溶胶粒子按空气动力学直径大小分级捕获。我们所用仪器有 8 级,将粒子分为: $>16\mu$; $16-8\mu$, $8-4\mu$, $4-2\mu$, $2-1\mu$, $1-0.5\mu$, $0.5-0.25\mu$, $<0.25\mu$ 。采样片前 7 级用厚 2 微米的玛拉膜制成,其中前 6 级的粘着剂为凡士林,第 7 级涂石蜡;最后一级用核子孔滤膜。撞击采样仪与条式滤膜采样仪并排放置,每天于 9 时和 19 时更换采样片,采集白天(9 时—19 时)和夜间(19 时到次日晨 7 时)的气溶胶样品。抽气速率平均为 0.8 升/分,每个样品相应的抽气量约为 0.46~0.58 米³。

三、气溶胶样品的分析

条式滤膜采样仪的样品在美国佛罗里达州立大学分析;分级式撞击采样仪的样品一部分在美国佛罗里达州立大学,另一部分在瑞典伦得大学分析;均采用 PIXE 方法。在佛罗里达州立大学使用 10 MV 范德格拉夫加速器,质子束能量为 5 Mev^[2],质子束流为 20 nA,质子束聚焦成 2×5 (毫米)²的矩形束,以 0.19 厘米为 1 步分步轰击条式采样仪样品,使分析结果刚好具有 4 小时时间分辨率,对应的空气量为 0.17 米³。瑞典伦得大学采用 3 MV 范德格拉夫加速器,质子束能量为 2.5 Mev,质子流量为 50—100 nA^[5]。

从加速器射出的高能质子束轰击样品靶,靶上的气溶胶样品被质子束轰击后,其质子的 K 层(或 L 层)电子被打出,外层电子跃迁到 K 层(或 L 层)来补充这一空穴,便有 x-射线发出,不同的元素发射的 x-射线能量不同,称为元素的特征 x-射线。用 Si(Li) 探测器测得这种 x-射线的能量就可知道样品中含有何种元素,根据能谱的强度就能确定元

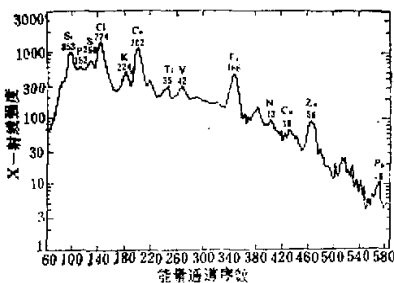


图2 x-射线谱

素的含量。这一复杂的换算过程是用电子计算机自动处理的, 电子计算机可以输出各种元素的浓度, 同时可画出 x-射线谱图。图 2 是这种 x-射线谱的一例。图中横座标是能量通道, 不同元素的特征 x-射线具有不同的能量, 对应于不同的通道。纵座标表示每一通道内 x-射线的计数, 是样品中元素浓度的一个度量。

四、结果与讨论

(1) 华北气溶胶元素组成的基本特征

在兴隆采样期间时值冬末春初, 冷空气不强, 风向多变(以西风和南风居多), 风速较小(大都低于 5 米/秒), 天气以多云为主。除 3 月 14 日, 17 日有微弱北风, 所得结果可代表兴隆地区干净空气外, 其它样品大都代表受京津地区污染影响的污染大气。4 月 1 日在八达岭采样时, 时值北方冷空气南下, 采样点北风风速达 8—12 米/秒, 此样品可代表华北地区干净大气气溶胶。

由于我们所用的采样、分析仪器在直径为 $0.5 \sim 2 \mu$ 范围内精度较高, 所以我们通常用这一尺度范围内的元素浓度来考察采样地区的气溶胶元素组成特征。表 1 列出了撞击采样仪取得的 $0.5 \sim 2 \mu$ 范围内各种元素的平均浓度。其中下角标 x 表示实测元素浓度减去地面灰尘的贡献后所得到的元素浓度。表中第二列和第三列均为兴隆地区的资料, 第二列是污染严重时(西风或南风)的值, 第三列是相对干净时(北风)的值。为便于比较, 表中也列出了强北风时在八达岭取得的结果以及其它研究的结果。从表中看出气溶胶中硫元素(s)含量最高, 其次是 Si, Cl, K, Fe, Ca, Zn 等, 而 Pb, Mn, Ti, Br, Sr, Ni, As, V, Se,

表1 0.5—2 μ 范围内气溶胶平均元素浓度

元 素	浓度 ng/m ³				
	兴隆(西、南风)	兴隆(北风)	八达岭 ^[12]	圣·路易斯 ^[13]	南极 ^[9]
S	2307±357	727	315	1188	49
Cl	214±25	2.25	6.5	22	2.6
K _x	152±22	36	23	72	6
V	<1.6	—	0.53	25	—
Cr	<1.2	—	0.43	—	—
Mn _x	19±13	—	0.58	15	—
Fe _x	76±33	—	7.9	—	—
Ni	2.1±1.4	—	0.22	—	—
Cu	2.7±1.5	—	0.44	—	0.03
Zn	31±10	<6.6	6.3	33	0.03
As	2.3±1.4	—	0.59	—	—
Se	1.2±0.3	—	<0.1	—	—
Br	3.9±0.4	—	0.55	13	2.6
Pb	24±4	—	5.6	131	0.8
Ca	109±57	43	110	128	4.9
Ti	14±6	4.3	—	29	1.0
Fe	148±59	36.4	63	164	6.2
Sr	2.4±1.5	—	—	—	—

Cr 等元素浓度很低。在污染严重时,兴隆气溶胶中许多元素的含量已与美国中部工业城市^[13]相当或更高,比相对干净时高 10 倍以上。在相对干净时,除 S, K 以外,兴隆的元素浓度均略低于八达岭的。其中特别有意义的是 Pb, 在兴隆由于山间公路上车辆极少, Pb 的浓度低于探测极限;而在八达岭,由于靠近交通干线,车辆很多,尽管北风劲吹,铅浓度仍达 5.6 ng/m^3 , 而这一值又比美国中部工业城市^[13]的值 (131 ng/m^3) 低得多。兴隆相对干净时 S 元素的浓度仍比八达岭的值高一倍多,这可能有两个原因,一是兴隆采样时北风不强,可能仍受京津地区污染的影响;二是八达岭采样是在 4 月 1 日,京津地区取暖烧煤已全部停止。冬季取暖烧煤对华北地区的大气污染影响较大,除使大气中 S 浓度极高外,我们在北京和兴隆的气溶胶样品中发现大量黑色碳粒。在 $0.5-1 \mu$ 范围的样品片上一般都有肉眼可见的黑斑,这在以燃油为主的欧美国家是少见的。

在表 1 中还列出了南极的气溶胶元素含量,很显然,八达岭和兴隆干净期间的气溶胶元素浓度均比南极的要高得多,尤其是 S, Fe, Ca, K 等元素更是如此。由这一资料还很难估计华北气溶胶的元素浓度的背景值。

表 2 细粒气溶胶元素相对含量

元 素	浓度比(元素/S)×100			南极 ^[9]
	兴 隆	八达岭 ^[12]	美国圣·路易斯 ^[13]	
Cl/S	10.5 ± 2.6	2.1	4.0	5.3
K _x /S	7.5 ± 2.0	7.3	13.0	12.2
Fe _x /S	3.4 ± 1.2	2.5	—	—
V/S	<0.07	0.17	4.6	—
Cr/S	<0.05	0.14	—	—
Mn _x /S	0.40 ± 0.22	0.18	2.8	—
Ni/S	0.10 ± 0.05	0.07	—	—
Cu/S	0.120 ± 0.041	0.14	—	0.06
Zn/S	1.3 ± 0.5	2.0	6.1	0.06
As/S	0.11 ± 0.05	0.19	—	—
Se/S	0.055 ± 0.008	<0.03	—	—
Br/S	0.138 ± 0.041	0.17	2.4	5.3
Pb/S	0.84 ± 0.32	1.8	24	1.6
Br/Pb	17.6 ± 14.8	9.8	—	—
Pb/Zn	69 ± 21	89	—	—

表 2 列出了兴隆、八达岭和美国中部工业城市圣·路易斯气溶胶中元素的相对含量。可以看出,兴隆、八达岭两地元素的相对含量相差不多,它们与美国中部工业城市相差较大,特别是 Pb, V 等元素的相对含量。这一结果表明中国的大气污染与欧美国家有着不同的特点。

(2) 气溶胶元素含量与气象条件的关系

由表 1 所列资料可以清楚地看出,大气气溶胶中元素含量与气象条件,特别是与风场,关系甚大。图 3 为 $0.5-2 \mu$ 范围元素浓度随时间的变化。下角标 23 表示撞击采样仪第二级与第三级上元素浓度之和即 $0.5-2 \mu$ 尺度范围内的元素浓度。可以看出, S, Cl, K 等元素的逐日变化有基本相似的模式。11—13 日为静风或偏南风,各种元素的浓度均相

当高; 14 日为北风, 各元素浓度均显著下降; 以后转为西风, 浓度复又上升。而 Ca 元素浓度有着不同的变化模式。尽管 Ca 元素浓度也于 14 日降到最低值, 但在其它时间也有明显的波动, 这可能与局地来源有关。Ca 是地面土壤尘的代表元素。这表明, S, Cl 等元素可以输送到离污染源很远的地方, 它们在大气气溶胶中的含量主要由大尺度的气团运动所决定; 而 Ca 这一类元素主要来自土壤灰尘, 在大气中寿命较短, 不能输送到很远的地方, 其在气溶胶中的浓度主要与局地天气条件和地面状况有关。

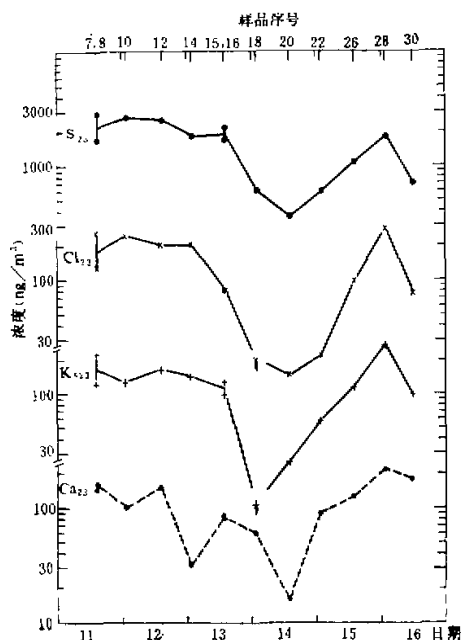


图 3 0.5—2 μ 范围内气溶胶中元素的浓度随时间的变化

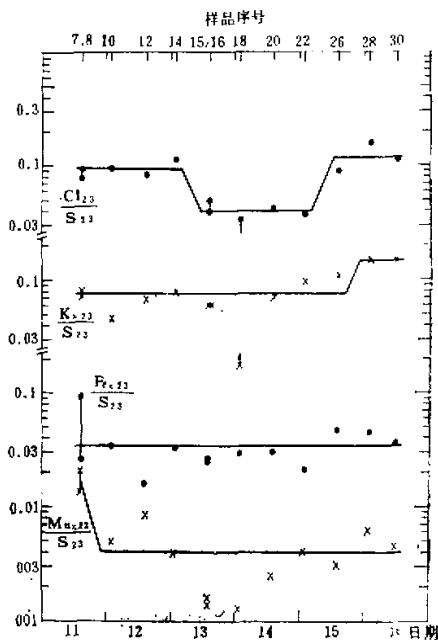


图 4 气溶胶中元素相对含量的逐日变化

图 4 给出了 Cl, K, Fe, Mn 等元素的相对含量随时间的变化, 可以看出, 除 Cl 以外, 其它元素浓度与 S 元素浓度之比随时间变化很小, 这就是说, 兴隆气溶胶中元素相对含量与气象条件关系不大。Cl 比较特殊, 因为在气溶胶输送过程中, Cl 可能参与一些复杂的化学反应。

(3) 气溶胶元素浓度随粒子尺度的变化

图 5 表示 S, Cl, K, Ca 等元素浓度随粒子尺度的变化。图的下方标记着撞击采样仪的级次, 各级所对应的气溶胶的空气动力学直径标在图的上方。很显然, Ca 元素大部分存在于粗粒 (2—8 μ) 气溶胶中, Fe 等地壳元素有类似的尺度分布, 而 S, Cl 等元素主要存在于细粒气溶胶中。这种典型的元素浓度随尺度的分布清楚地告诉我们, Ca, Fe 等元素主要来自地面灰尘, 而 S, Cl 等元素主要来自污染源。K 元素具有特殊的谱分布, 既不同于 Ca, Fe 等地壳元素, 也不同于 S, Cl 等污染元素, 表明这类元素可能有自然、污染两种来源。如果我们假定各种元素的地面灰尘成分有与 Ca 元素类似的谱分布; 我们就可

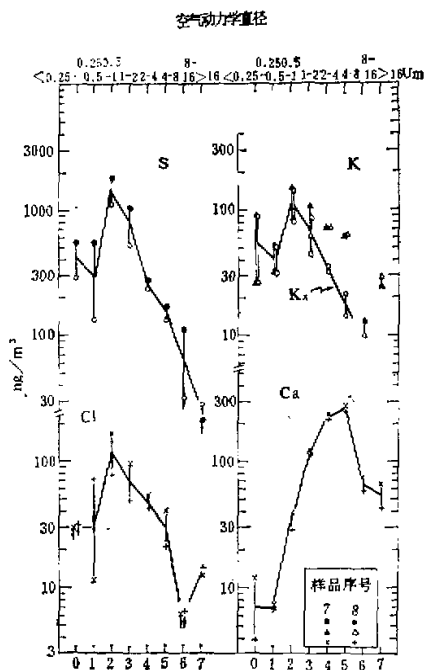


图5 气溶胶元素浓度的尺度分布

以把实测的K元素浓度减去地面灰尘的贡献,多余的K元素浓度(记为 K_x)就可以认为是污染源的贡献。图中 K_x 与S、Cl等元素的尺度谱分布非常类似,证明这一理论是正确的。

(4) 两种采样仪结果的比较

图6a和图6b分别为两大类元素(Ca、Fe等为地壳灰尘元素,S、Cl等为污染元素)的浓度随时间的变化。图中点—划线是条式滤膜取样仪的结果,短线是撞击取样仪的结果。值得指出的是,这两类样品是在不同实验室里分析的,撞击采样仪样品是在瑞典伦得大学,而滤膜样品是在美国佛罗里达州立大学分析的。一般说来,除Cl以外两种采样仪给出的结果基本上是一致的,这说明我们所用的采样方法和化学元素分析方法是可靠的。对于Ca、Fe等类地壳元素,它们主要存在于粗粒气溶胶中,撞击取样仪结果往往略高于滤膜取样仪结果,这表明撞击取样仪对大粒子的捕获效率略高于滤膜。Cl元素情况特殊,两种采样仪所得结果差别很大;在11—13日和15—16日污染严重时,滤膜采样仪结果远低于撞击取样仪的结果,14日相对干净时,滤膜采样仪的结果高于撞击取样仪结果。这表明在污染大气中存在某种酸性气体,这种酸性物质可以与Cl的化合物发生化学反应生成HCl而挥发。这种效应在滤膜采样仪中较强,因为在整个采样过程中气流一直通过沉积在滤膜上的气溶胶粒子,化学反应一直在进行。而在撞击采样仪中情况则不同,粒子撞击到采样片上后一部分被采样片上涂的凡士林盖住了,不能与大气中的酸性物质接触。14日大气相对干净,酸性污染物较少,这种化学反应不再起作用;而且大气比较干燥,含Cl

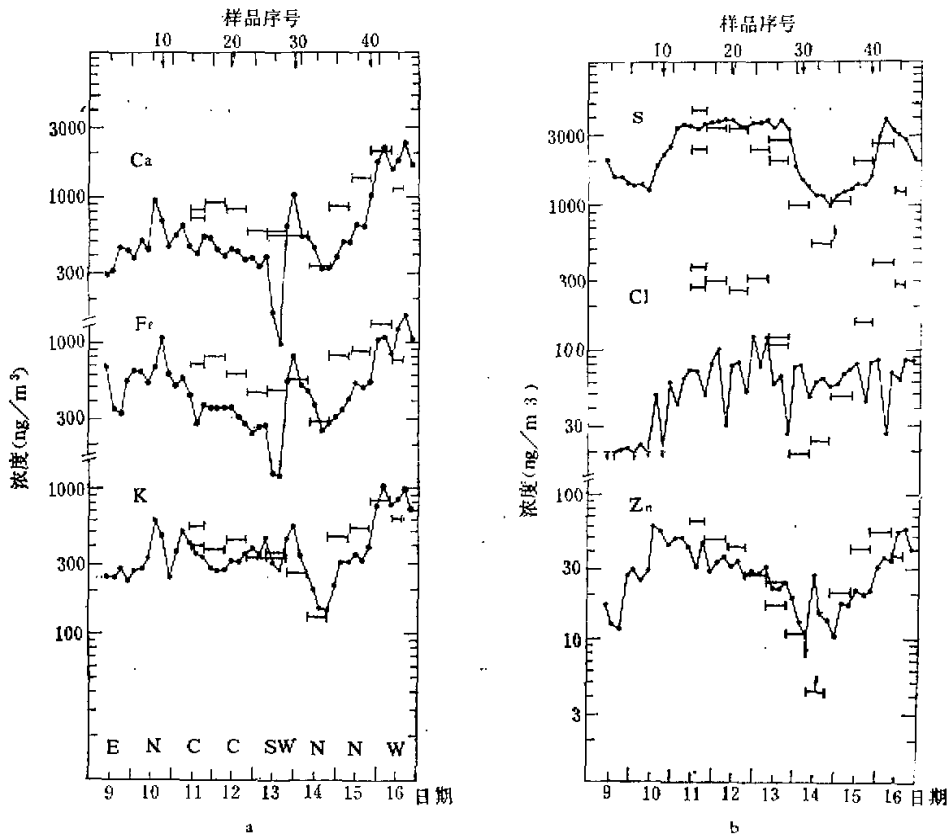


图6 兴隆气溶胶元素浓度随时间的变化

的可溶性气溶胶不易长大, 小粒子居多, 因而造成滤膜采样仪的结果偏高。

参 考 文 献

- [1] 王明星等, 大气气溶胶采样和元素分析技术, 尚未发表。
- [2] Johansson, S. A. E. and Johansson, T. B., *Nuclear instruments and methods*, 137, 473—516, 1976.
- [3] Johansson, T. B. et al., *Anal. Chem.*, 47, 855—860, 1975.
- [4] Kaufmann, H. C. Akselsson, K. R. and Courtney, W. J., *Nuclear instruments and methods*, 142, 251—257, 1977.
- [5] Akselsson, K. R. and Johansson, S. A. E., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. NS-26, No. 1, 1979.
- [6] Martens, C. S. et al., *J. Geophysical Research*, 78, 8778—8792, 1973.
- [7] Berg, W. W. and Winchester, J. W. *J. Geophysical Research*, 82, 5945—5953, 1977.
- [8] Lannefors, H. O. et al., *Tellus*, in press, 1980.
- [9] Orsini, C. Q. et al., *Nuclear instruments and methods*, 142, 91—96, 1977.
- [10] Adams, F., Van Craen, M., Van Espen, P. and Andreuzzi, D., *Atmospheric Environment*, in press, 1980.
- [11] Maenhaut, W., Zoller, W. H., Duce, R. A. and Hoffman, G. L. *J. Geophysical Research*, 84, 2421—2431, 1979.
- [12] Winchester, J. W. et al., *Atmospheric Environment*, Submitted for Publication, 1980.
- [13] Orsini, C. Q. et al., *Nuclear instruments and methods*, 142, 91—96, 1977.

AEROSOL COMPOSITION IN A NONURBAN AREA NEAR THE GREAT WALL

Wang Ming-xing Lü Wei-xiu Ren Li-xin

(Institute of Atmosphere Physics, Chinese Academy of Sciences)

John W. Winchester*

(Department of Oceanography, Florida State University, U. S. A.)

Abstract

In order to study the characteristics of aerosol composition in China, a cooperative research program on aerosol chemistry was carried out at an astronomical observing station near Xinglong. The samples were analyzed at the University of Lund, Sweden, and at Florida State University, U.S.A., by PIXE. The concentrations of the elements in the atmospheric aerosols are presented here. The results are compared with other measurements. It is found that during the cleanest period of sampling the concentrations of all elements, except S, are close to that of the background aerosols found in the Southern Hemisphere, while during the more polluted period concentrations of some elements, mainly due to coal combustion, are comparable or even higher than that often found in North America, but the concentrations of those elements due to automobile exhaust are much lower and probably close to those of background aerosol.

*Visiting research scientist, March-April and July-August 1980, on leave of absence from Department of Oceanography, Florida State University, Tallahassee, FL 32306, U. S. A.