

北京冬春季节大气气溶胶化学成份的研究

任丽新 J. W. 温彻斯特* 吕位秀 王明星

(中国科学院大气物理研究所)

提 要

1980年3月6日至20日,利用美国佛罗里达州立大学自制的条式连续采样仪,在北京北郊大气物理所气象塔观测场取得连续两周的大气气溶胶样品。用 PIXE 方法分析,得到了该样品中 Ca、Fe、Al、Si、K、Cl、S、Ti、Mn、Zn、Sr、Pb 等微量元素的相对浓度。

本文分析了北京冬春季节大气气溶胶化学元素的浓度分布特征以及浓度变化与气象条件的关系。并与其他地区的观测结果作了比较。

一、引 言

大气气溶胶的化学成分,不仅是研究大气光学、大气辐射的重要组成部分,而且也是环境科学研究的重要内容。自本世纪中叶以来,工业化的迅速发展,使大量污染物不断排入大气,影响了人们的生活环境,尤其在人口密集的大城市,空气质量的优劣,已与人们的健康息息相关。同时,科学家们已经注意到,由于人类活动的频繁,已使自然大气的组分有了变化。经监测,已发现 CO_2 和气溶胶含量,在全球范围内有逐年增加的趋势^[1,2],而这种增加对气候所产生的潜在影响,也已有许多科学家作过各种推算。其中大气气溶胶的增加对气候的影响也有较多的研究^[3]。大气气溶胶对辐射平衡的影响,主要由其光学性质所决定,而气溶胶的光学性质取决于气溶胶的成分和谱分布。因此,监测大气气溶胶的化学成分及其变化,对气候变迁和保护人类环境的研究都是十分有用的。

北京的工农业生产有相当的发展,尤其是对环境污染影响较大的化工、冶金业也有一定规模,以及由于人口的增长,其环境问题早已引起有关方面的重视。特别是在采暖季节(11月中旬至3月中旬),除工业烟囱外,还增加许多采暖烟囱,昼夜排放煤烟、粉尘和 SO_2 等污染物。中国以燃煤为主,因此此时可认为是北京煤的燃烧污染最严重的季节。我们在该季节采了大气气溶胶样品。本文仅就该观测结果,初步分析、讨论了北京冬春季节在各种气象条件下大气气溶胶化学元素的浓度及各元素含量的分布特征等。

二、观测和分析

1980年3月6日至20日,在北京北郊中国科学院大气物理所气象塔观测场,用美国

1981年1月9日收到,4月30日收到修改稿。

* 美国佛罗里达州立大学海洋系。

佛罗里达州立大学的条式连续采样仪^[9],作了为期两周的连续采样,观测点高度约8米。在这期间,气象塔观测场有风向、风速、温度、湿度、气压等气象要素的观测。样品由美国佛罗里达州立大学用 PIXE 方法^[10]分析。分析了钙(Ca)、铁(Fe)、铝(Al)、硅(Si)、氯(Cl)、钾(K)、硫(S)、钛(Ti)、锰(Mn)、锌(Zn)、锶(Sr)、铅(Pb)、钒(V)、铜(Cu)、溴(Br)、镁(Mg)等16种化学元素。后四种元素由于在大气中含量少,分析误差较大而不予讨论。仅就前12种元素浓度的分析结果,探讨北京冬春季节空气质量的有关问题。

三、结果与讨论

北京地处华北平原的西北端,北有军都山(属燕山山脉),西有西山(属太行山脉),只有东南方比较开阔、平坦,其地形特点犹如谷地,因此;当天气晴朗,层结稳定时,其局地气流具有山谷风特色。在该季节,通常从下午到午夜为偏南风(谷风),从午夜到上午为偏北风(山风),根据本次气象观测记录:24点到1点是南风转北风的过渡期;下午14点到15点是北风转南风的过渡期,在过渡期风速较小。当然,有系统天气过境时,这种规律不复存在。

对污染较有影响的钢铁、化工工业位于北京的西南和南部,西北和北部工业较少。本观测站地处城市北郊,周围没有大工业。因此,在强西北气流下,所取得的样品可代表北京地区气溶胶化学元素浓度的背景值;在偏南气流下所取得的样品数据,可代表受工业污染的大气气溶胶元素浓度。

由于在采暖季节,北京的低层空气中有较多的碳粒,致使 Nuclepore 滤膜上沉积物过多,有可能堵塞滤膜而降低流速(在采样过程中无流量监测装置),使测得的元素浓度偏低,因而,作为浓度的绝对测量就不够准确,但其相对值是可靠的。因此文中提到的浓度都是指相对单位的浓度。

(1) 北京冬春季节干净大气和污染大气的气溶胶元素浓度

为了研究北京的工业污染对空气质量的影响,我们选择了强西北风和持续东南风时的各4组数据取平均值作比较。西北气流是3月19日16时至20日08时,共持续16小时,风向为NNW,平均风速约7m/s,其间有一冷锋过境;东南气流取3月18日01时至24时,持续23小时,风向为SSE,平均风速约为3m/s,处在冷锋过境前的暖区。以上两组元素浓度的平均值,代表北京冬春季节干净大气和污染大气的气溶胶元素浓度(相对单位),列于表1中。

表1 北京冬春季节干净大气和污染大气的气溶胶元素浓度(相对单位)

元 素	Ca	Fe	Al	Si	K	Cl	S	Ti	Mn	Zn	Sr	Pb
干净大气的平均浓度	1504	816	1930	4789	569	133	1755	103	20	42	20	33
污染大气的平均浓度	3426	1658	3448	9313	1067	2777	2844	232	84	134	40	73

表1表明,对于地壳元素类:Ca、Fe、Si、Al、Sr、Ti六种元素浓度,污染大气约为干净大气的2倍左右(由于流量原因,实际差值会更大些);而对污染元素:Cl和S,却有完

全不同的比值, Cl 元素差别最大, 竟达 20 倍之多; 而 S 元素却又是 12 种元素中差别最小的, 竟不到 2 倍。北京东离海岸线约 100 公里, 氯元素除工业污染外, 还由于海洋气流的作用, 致使在偏南气流和偏北气流下, 浓度有量级上的悬殊。而气溶胶中的 S 元素主要来自污染气体 SO_2 。由气态 SO_2 转化成硫酸盐气溶胶, 要经过非常复杂的一系列化学变化, 在这一过程中, 气溶胶可以在大气中输送很远的距离。因此, 气溶胶中 S 的浓度与许多因素有关, 特别是与远距离输送有关。所以 S 元素浓度反映的是广大地区而不单是局部地区的污染。对于 Mn、Zn、Pb 元素, 在该两种天气条件下, 比值都大于 2, 其中 Mn 元素达 4 倍, Zn 元素为 3 倍, 而 K 元素仍为 2 倍。Mn 和 K 两元素由地壳源和污染源两部分组成, Mn 元素即使扣除按地壳元素类比比例增加的量(一倍), 则其污染浓度仍高一倍; 而 K 元素几乎与地壳元素类似, 可以认为北京的 K 污染较轻, 主要来自地壳。至于 Zn 和 Pb 元素, 则略有污染。

(2) 气溶胶的元素浓度与气象条件的关系

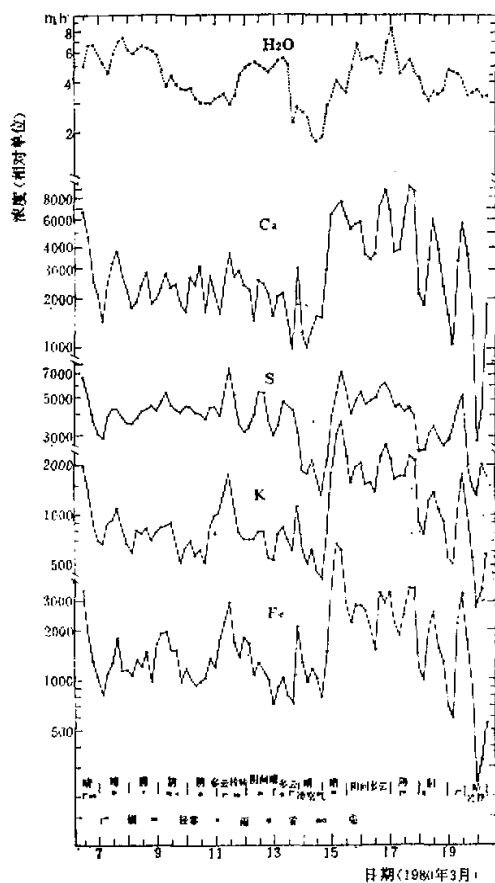


图 1 铁(Fe)、钙(Ca)、钾(K)、硫(S)元素浓度的逐日变化以及与气象条件的关系

在3月6日到20日的取样期间,时值北京冬春过渡季节,冷空气减弱,暖空气已向北推进,冷暖空气相交,本站天气多阴雨(雪),其中只14日和19日两次有明显冷空气过境(19日为冷锋过境),对这两次天气系统,上述12种化学元素都有明显反应,元素浓度均出现了低值。仅以Fe、Ca、K、S四种元素为例,绘于图1中,图的下方标了部分天气现象,上方绘了绝对湿度(水汽压mb)曲线。而Cl元素浓度和相对湿度的逐日变化曲线绘于图2中。

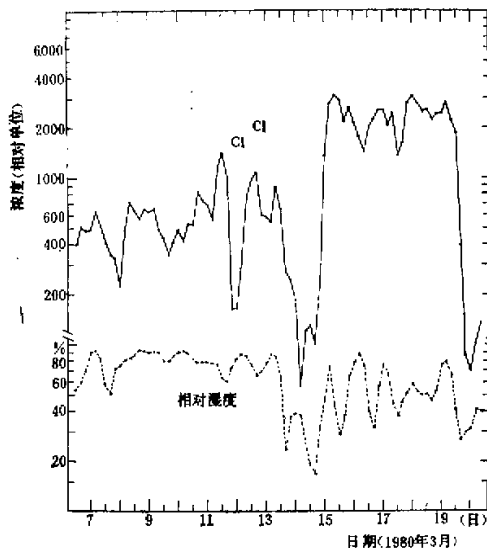


图2 氯(Cl)元素浓度的逐日变化以及与相对湿度的关系

在图1和图2中都可以看出:在14日的前一周和后一周,各元素浓度都有一平均偏离(只有S元素例外),前一周的浓度偏小,后一周的浓度偏大。两周天气的主要差别在于前一周阴雨(雪)天气较多,而后一周以多云天气居多。上述观测结果表明,雨雪的“冲刷”作用能明显地洁净空气,这是一种自然净化作用。

对14日16时前后各一周的浓度观测值分别求平均,同时也对3月6日至20日各元素浓度观测值求平均,列于表2中。

表2 北京冬春季节大气气溶胶化学元素浓度平均值(相对单位)

时 间 \ 元 素	Ca	Fe	Al	Si	K	Cl	S	Ti	Mn	Zn	Sr	Pb
3月6日至14日	2362	1355	2480	5543	810	535	4042	179	48	96	35	83
3月14日至20日	4489	2377	5525	11301	1503	1969	3999	317	101	185	54	136
3月6日至20日	3426	1866	4002	8422	1157	1252	4020	248	75	141	45	110

表2表明,6日至14日的平均浓度比14日至20日的平均值小一半左右(S元素例外),半月内前后一周的平均浓度有如此大的变化,则其瞬时浓度的变化就更大,由图1和

图 2 中的浓度曲线可以说明其起伏变化是很大的。表中 S 元素的三个平均值很接近, 由图 1 看出 S 元素除有明显天气系统过境(如 14、19 日)时受影响外, 一般受局地气象条件的影响较小, 因此浓度的起伏变化相对也小。

15 日上午出现了这次观测的最大值(Ca 和 S 例外), 这一情况发生在冷空气过境仅 8 小时之后(见图 3(a))。从天气图上看, 处于贝加尔湖以西的冷高压向东南移动, 强度迅速减弱, 到达北京为 14 日 05 时, 持续 12 小时的西北风, 平均风速为 5—6 m/s。当北京处于高压后部时, 又转为西南风, 风速 3m/s。测站的西南方有钢铁厂和石油化工厂, 因此本站处于污染源的下风方向, 大量污染物吹来本站。随后由于冷高压减弱分裂为几个小高压, 北京处于两弱高压之间, 出现了持续七、八小时的静风和微风期, 因此在 15 日上午各元素浓度达到了这次观测的最大值。类似的情况还有 3 月 19 日上午(见图 3(b)), 只是由于微弱小风持续时间较短, 其浓度仅出现极大值。而 19 日 14 时以后冷锋过境, 西北风平均强达 6—7m/s, 以致出现了这次浓度观测的最低值(Cl 元素除外)。由此可以得出: 当北京在西北气流控制下, 空气洁净; 而在偏南气流(尤其是西南风)后出现持续静风和微风, 是北京污染严重的时候, 空气质量差, 其次是有霾、烟和雾时(见图 1), 空气质量也差; 而当处于风速为 2—3m/s 的持续偏南气流时, 元素浓度接近于污染大气的平均值(见表 1 和表 2 中的最后一行, 两者数据接近)。

图 1 和图 2 分别绘出了绝对湿度和相对湿度的变化曲线。由于浓度曲线上的每一点是 4 小时的平均值, 为了便于对照, 湿度曲线上的每一点也都是 4 小时的平均值。对于 14 日和 19 日两次天气过程, 相对湿度曲线有明显反应, 而绝对湿度对 19 日的冷锋过境却反应不明显, 水汽含量没有显著降低。另外, 3 月 10 日至 11 日上午, 绝对水汽含量下降, 而相对湿度却仍达 80—90%, 有降雪过程。也就是说, 相对湿度和绝对湿度的变化是不一致的。与元素浓度变化曲线仔细对照, 发现大多数元素浓度的变化与相对湿度有一定关系(特别是 3 月 14 日至 20 日), 与绝对湿度的相关性相对较差。尤其是 19 日冷锋过境时, 绝对湿度没有明显下降, 而各元素浓度却都大幅度下降。这说明影响元素浓度的主要不是含水量而是风场。分析表明气溶胶元素浓度的变化不仅取决于局地气象条件, 而且还取决于大范围的天气形势和污染源的分布。

从图 2 中 Cl 元素浓度曲线和相对湿度曲线对照看出两者的变化相似, 只是浓度的极值往往出现在相对湿度极值之后几小时。这是因为收集在滤膜上的颗粒物中的 Cl 元素, 由于不断与空气相接触, 而有可能与空气中的酸性物反应而转化为 HCl 气体而挥发^[5], 这

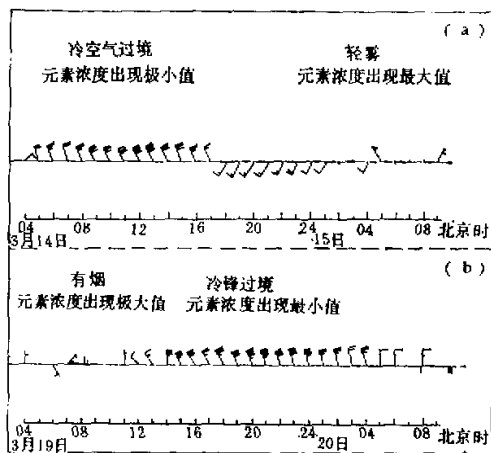


图 3 3 月 14—15 日 (a)、19—20 日 (b)
风向、风速与极值元素浓度的关系

种挥发损失与相对湿度有关,在相对湿度小而干燥的情况下,样品中 Cl 元素的挥发损失大;而对于湿气溶胶,则这种损失较小。由于这种过程而造成浓度变化曲线落后于相对湿度的变化;这也可能是造成表 1 中 Cl 元素在西北气流和东南气流下浓度差别悬殊的原因之一。

(3) 北京大气气溶胶的相对含量与其他地区的比较

我们用 1980 年 3 月 9—20 日的河北兴隆资料^[6]和 1970 年 7—11 月的美国华盛顿和芝加哥资料^[7]以及 1974、1975 年南极夏季的资料^[8],以污染元素 S 求的气溶胶各化学元素相对含量比列于表 3 中;对地壳元素 Fe 的相对含量比列于表 4 中。从表 3 和表 4 看出,

表 3 气溶胶化学元素相对含量($\times 100$)

元素/S	北京 (80.3.6—20)	兴隆 (80.3.9—20)	华盛顿 (70.7—11月)	芝加哥 (70.7—11月)	南极 (74,75年夏)
Ca/S	85.2	42.9	50.0	142.9	1.0
Fe/S	46.4	32.6	66.7	71.4	1.05
Al/S	99.6	66.6	50.0	57.1	1.63
Si/S	209.5	147.7	166.7	142.9	—
K/S	28.8	25.1	33.3	71.4	1.38
Cl/S	31.1	8.7	6.7	28.6	5.25
Ti/S	6.2	4.8	6.7	5.7	0.20
Mn/S	1.9	1.6	0.83	1.4	0.026
Zn/S	3.5	1.3	6.7	7.1	0.066
Sr/S	1.1	0.77	0.17	0.14	—
Pb/S	2.7	1.3	66.7	71.4	0.94

表 4 气溶胶化学元素相对含量

元素/Fe	北京 (80.3.6—20)	兴隆 (80.3.9—20)	华盛顿 (70.7—11月)	芝加哥 (70.7—11月)	南极 (74,75年夏)
Ca/Fe	1.84	1.32	0.75	2.0	0.95
Al/Fe	2.15	2.04	0.75	0.8	1.55
Si/Fe	4.51	4.53	2.5	2.0	—
K/Fe	0.62	0.77	0.5	1.0	1.31
Cl/Fe	0.67	0.27	0.1	0.4	5.00
S/Fe	2.15	3.06	1.5	1.4	95.24
Ti/Fe	0.13	0.15	0.1	0.08	0.19
Mn/Fe	0.040	0.049	0.0125	0.02	0.025
Zn/Fe	0.076	0.039	0.1	0.1	0.06
Sr/Fe	0.024	0.024	0.0025	0.002	—
Pb/Fe	0.059	0.039	1	1	0.89

南极的气溶胶元素相对含量与北京、兴隆、华盛顿、芝加哥的相差甚远,是完全不同的类型。从表 4 中对地壳元素 Fe 的相对含量看,北京和兴隆很接近;华盛顿和芝加哥很接近。这表明北京和兴隆属于同一类型;华盛顿和芝加哥同属另一类型。因此可以得出:气溶胶的化学元素含量有一定的地区性。

另外,由表 4 中的 2、3 列发现;K/Fe、Ti/Fe、Mn/Fe 三元素比是兴隆大于北京,

这可以说明这三种元素(K, Ti, Mn)在北京污染较少,这也进一步证明北京的K元素主要来自地壳(土壤)。对照图1中的Fe、K两曲线很一致,也可得以证实。

参 考 文 献

- [1] Singer, S. H., *The Changing Global Environment*, Ed by Singer, S. H., 25—44, D. Reidel publishing Company, 1975.
- [2] Bryson, R. A. & Wendland, W. M., *The Changing Global Environment*, Ed. by Singer, S. H., 139—147, 同上.
- [3] G. W. 帕尔特里奇 & C. M. R. 普拉特, 气象学和气候学中的辐射过程, 154—158, 科学出版社, 1981.
- [4] 王明星、吕位秀、任丽新, Winchester, J. W., 大气气溶胶采样和化学分析技术, 环境科学丛刊, 第2期, 1—10, 1981.
- [5] Winchester, J. W., Wang Ming-xing, Ren Li-xin, Lü Wei-xiu, Hansson, H. C., Lannefors, H., Darzi, M., and Leslie, A.C.D., *Nucl. Instr. Meth.*, 181, 391—389, 1981.
- [6] 王明星, 吕位秀, 任丽新, Winchester, J. W., 华北山区大气气溶胶的化学成份, 大气科学, Vol. 5, No. 2, 136—144, 1981.
- [7] Kenneth, A. R., *The Chemical Composition of the Atmospheric Aerosol*, Graduate school of Oceanography University of Rhode Island, Tech. Rep., 1976.
- [8] Adama, F., Dams, R., Guzman, L., Winchester, J. W., Background Aerosol Composition on Chacaltaya mountain, Bolivia, *Atmos. Envi.*, Vol. 11, No. 7, 629, 1977.

A STUDY OF ELEMENTAL CONCENTRATIONS IN ATMOSPHERIC AEROSOL FROM BEIJING IN LATE WINTER

Ren Li-xin¹, J. W. Winchester², Lü Wei-xiu¹, and Wang Ming-xing¹

Abstract

A comprehensive aerosol sampling program has been carried out in a rural area near Beijing. As a comparison a streaker sampler was operated at approximately the same time period in Beijing. The samples were analyzed by the PIXE method, and concentrations of the elements Ca, Fe, Al, Si, K, Cl, S, Ti, Mn, Zn, Sr, and Pb have been determined. It has been found that when the air is stable, following a southerly air flow, concentrations of all the elements are highest, and during a period with strong northwest air flow they are lowest. The data have been compared with data from Xinglong and also with cities in northeastern U.S.A. It is shown that Beijing and Xinglong aerosols have similar characteristics which differ from those in cities of the northeastern U.S.A.

1) Institute of Atmospheric Physics, Academia Sinica.

2) Department of Oceanography, Florida State University.