

北京一月大气气溶胶的化学 成分及其谱分布

王明星 任丽新 吕位秀

(中国科学院大气物理研究所)

陈建新 曾宪周 车建美

(复旦大学物理二系)

提 要

1983年1月分别在市中心生活区和市郊气象塔处进行了为期10天的气溶胶采样,获得26组分级采样样品,样品用PIXE方法进行了分析,得到了20种元素的浓度及其谱分布。发现大多数元素的谱分布都是双模的,但细粒和粗粒气溶胶分量的相对强度各不相同。Ca, Al和Ti等元素以粗粒态为主;Zn, As和Pb等以细粒态为主;Cl, K, S, Si等二种分量相当。其中S和Si的谱分布与过去文献中的报道有很大区别,表明它们来源的复杂性。粗粒态气溶胶中除个别元素外,城区浓度大约是市郊浓度的1.4倍,而细粒气溶胶各元素浓度城区与郊区差别较大,反映出城区的一些特定污染源。元素的富集因子表明,燃煤烟尘不仅污染城市大气,而且已使大范围大气受到影响。

一、引 言

大气气溶胶是一种微量大气成分,在自然干净大气中气溶胶含量非常低,所以气溶胶含量很容易受到人类活动的影响。近几年的研究表明,在污染严重的城市,气溶胶浓度可达到本底值的1000倍。气溶胶粒子大量增加影响大气能见度,影响天气,影响辐射平衡并进而可能影响气候,并且可能直接危害人体健康。气溶胶粒子的沉降还可以使土壤和水源受到影响造成二次污染。气溶胶还可能被植物的叶子吸收直接污染食品。因此大气颗粒物一直是环境研究的重要内容。

城市中气溶胶粒子的主要来源是化石燃料的燃烧,工业活动,交通浮尘和风扬尘。在以煤为主要能源的大城市中,如不采取严格的环境保护措施,大气气溶胶的浓度往往很高,对生态环境造成严重威胁。污染大气气溶胶中含有许多对人体有害的物质,这些成分的粒度分布很不相同,因此其危害程度也不相同。为了制定正确的大气质量标准,采取有效的治理措施,必须认真研究大气气溶胶的各种成分的浓度及其谱分布。

1984年7月18日收到。1984年10月8日收到修改稿。

在大城市中粒径小于 10 微米的污染微粒可以成为稳定的大气气溶胶成分,在干燥条件下其寿命很长,因而可以输送到很远的地方污染城郊。北京地区当前大气污染最严重的问题是烟尘。大气气溶胶的总浓度经常超过可容忍的限度。特别是冬季,千万个取暖锅炉和千家万户的小煤炉在低空大量排放煤烟,使颗粒物浓度经常超过国家标准^[1],在早晨有辐射逆温时,近地面颗粒物浓度可达到毫克/米³的量级。特别值得注意的是煤烟中有毒物质,如砷(As)和多环芳烃的含量很高,而这些物质大多又存在于细粒态气溶胶中,因此其危害就更大。研究北京地区大气气溶胶中各种成分的浓度及其谱分布,具有特别重要的现实意义。本文给出了 1983 年 1 月在市中心生活、商业混合区和城市边缘同时进行的为期 10 天的观测结果,分析讨论了城市中心和郊区元素的浓度及其谱分布的特征。研究了各种元素的富集因子,对气溶胶的来源进行初步探讨。

二、实 验

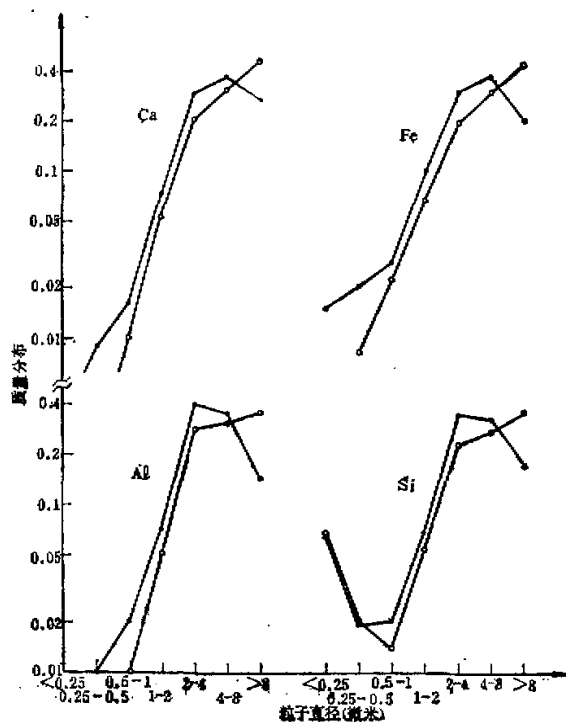
气溶胶粒子的采样是根据质子 X 荧光分析法(简称为 PIXE)的要求进行的。使用单孔分级式撞击采样仪采样^[2]。该采样仪有 7 级,按空气中粒子的空气动力学等效直径分 0.1—0.25, 0.25—0.5, 0.5—1, 1—2, 2—4, 4—8 和大于 8 微米等 7 个粒径区间收集气溶胶样品。第一个收集片是孔径为 0.4 微米厚 2 微米的 Nuclepore 滤膜,它可以收集粒径大约大于 0.1 微米的粒子;第二收集片是涂有石蜡的 Mylar 膜,其余 5 级是涂有凡士林的 Mylar 膜。这些收集片杂质含量较低,大多数元素的本底值都远低于气溶胶样品中的含量。只有硅(Si)、磷(P)、硫(S)、氯(Cl)和锌(Zn)等少数几种元素有较明显的本底值,而这些元素在城市气溶胶中浓度一般很高,所以这些采样片能保证较高的测量精度。

1983 年 1 月的实验设两个采样点,一个设在东四中国社会科学院考古研究所二楼平台,离地面约 5 米,采样点周围没有大型工业,是一个生活、商业、机关混合区,主要污染源是采暖锅炉,各单位茶炉,居民取暖和炊事小煤炉,以及交通浮尘。在选择采样点时力求避开烟囱直接排放的烟羽的影响,使所得样品能代表市中心生活区的一般状况(以下分析中简称为城区);另一个点设在北京 325 米气象塔的第一层,离地面高度 8 米,这里地处城区和郊区的边缘,周围开阔,无大的污染源,所得样品代表城市边缘(近郊)的状态(在以下分析中简称为郊区)。

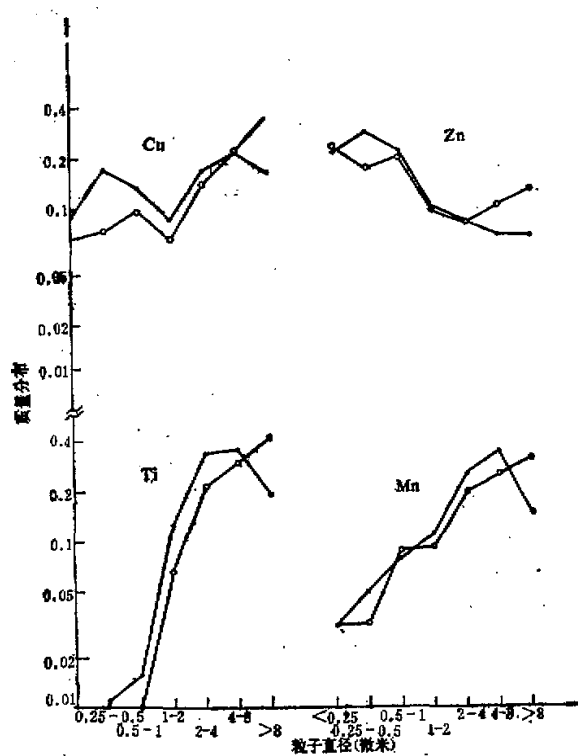
因为采用低流量小型采样仪,采样时间较长。分为白天和晚上两类,一般白天是 8—17 点采样约 9 小时,晚上是 18 点—次日 8 点采样 14 小时。采样时间的选择是根据采样点气溶胶浓度决定的,以不引起采样流量的明显下降为宜。在实际工作中我们采样开始时和采样结束时各进行一次流量测量,以两次观测的平均值作为该样品的采样流量。在多数情况下,两次测量的流量差别不大,表明采样时间比较合适。因此用平均值作为采样流量可以保证测量精度。

从 1 月 5 日—15 日共取得 26 组样品,每个点 13 组。1 月份正值隆冬取暖盛季,10 天的平均结果可反映出冬季大气的一般特征。

所得样品在复旦大学用 PIXE 进行了元素浓度分析,得到了 26 组样品各 20 种元素浓度的谱分布。PIXE 分析中质子能量为 1.8MeV,束流 20nA,每个样品质子电量为 7.5VC。



(a)



(b)

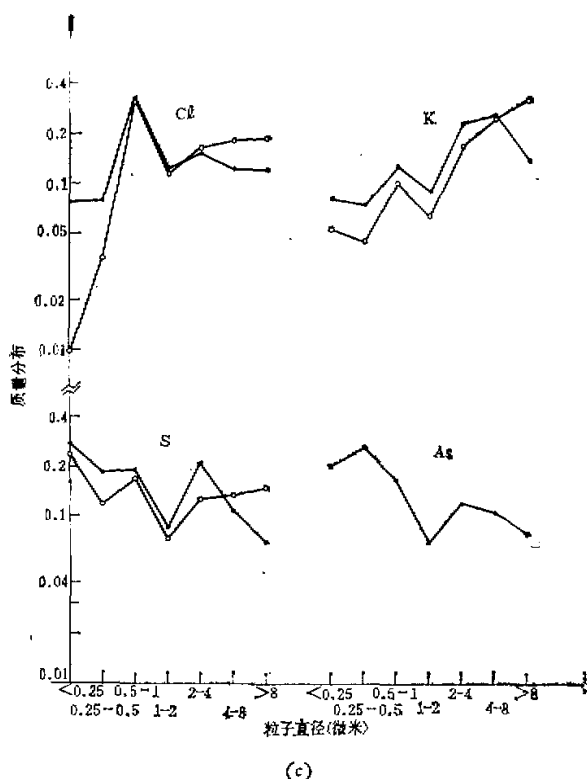


图1 元素浓度的谱分布 ●——●城区, ○——○郊区

X-射线通过 660 微米厚的 Mylar 吸收膜后进到硅-锂探测器以提高重金属的探测灵敏度^[3]。

三、结果和讨论

1. 元素浓度的谱分布

图1给出了12种有代表性元素的浓度粒度谱,限于篇幅其余8种元素未给出,其中——线代表城区13个样品的平均,---线代表郊区13个样品的平均。可以看出大多数元素的谱分布都是二模分布,这与在非都市地区观测的结果差别很大^[4],反映了都市气溶胶来源的复杂性。这种二模谱分布表明,都市气溶胶是细粒态和粗粒态两种气溶胶的混合物。仔细观察各种元素的谱分布,发现它们可以分成三大类,它们各反映出不同元素细粒分量和粗粒分量的相对贡献。钙(Ca)、钛(Ti)和铝(Al)等元素基本上属于粗粒态气溶胶,细粒态分量很小,主要物质都集中在2—4微米和4—8微米粒度范围之内。表明这些元素主要来自土壤尘和烟尘。应当指出,北京的许多小锅炉没有任何除尘措施,排放的烟尘粒度较大,民用炉灶排放的烟尘粒度更大,所以本市粗粒气溶胶包括土壤尘和燃煤烟尘

等来源。这一点与欧洲和北美城市不同,也与非都市地区不同;Zn、As、Pb 等元素粗粒态分量较小,基本上属于细粒态气溶胶,表明这些元素主要来自气粒转化,但是粗粒态仍占一定比例,而这些粗粒态气溶胶主要来自烟尘,因为这类元素在土壤中含量甚微;Cl、K 等元素的双模分布大致相当,表明这类元素的粗粒和细粒分量大致相等;这里特别要提到的是 Si 和 S,它们的分布也有极明显的双模,这与过去文献报道很不相同。在过去很多文献中颗粒 S 被作为典型的二次污染物,认为它主要是 SO_2 在大气中经过反应而成的,其粒度很小,主要出现在 0.5—1 微米范围内。但是,我们这里看到粗粒态 S 与细粒态 S 的含量大致相当,这大量的粗粒态 S 不可能来自土壤尘,它的来源可能有三:一是小锅炉中不完全燃烧的煤粒随煤烟排出。二是 SO_2 转化成的细粒子在适当条件下能长大到粗粒子。三是 SO_2 可在已存在的大粒子表面转化成硫酸盐。Si 是典型的地壳元素,它是岩石和土壤中最主要的成分,但是我们在北京气溶胶中却观测到相当可观的极细小的 Si 粒子(小于 0.25 微米),这样小的粒子显然不会来自土壤尘,它可能来自炼钢炉或高温锅炉^[2]。Pb 的谱分布也出现双模,进一步证实我们过去的研究结果,即北京 Pb 污染不仅来自汽车废气,还来自燃煤烟尘。

城区与郊区相比,各元素浓度谱分布的最明显差别是郊区各元素粗粒态分量的相对强度均比城区大,且其中心更偏向巨粒子一边。这可能表明风扬尘的粒度比烟尘的粒度更大一些,而郊区风扬尘所占比例较大,城区烟尘成分为多。这种差别有可能在气溶胶来源的研究中提供有用的信息。

2. 气溶胶元素成分的浓度

表 1 给出了细粒气溶胶和粗粒气溶胶元素浓度城区和郊区的比较。可以看出对于粗粒气溶胶,大多数元素的浓度城区约为郊区的 1.4 倍,而土壤尘中含量最丰富的 Al、Si 和 Ti 城区只是郊区的 1.3 倍左右。砷是燃煤烟尘的代表性元素,城区约为郊区的 1.5 倍。这些结果表明,粗粒态土壤尘城区与郊区的差别较小,而燃煤烟尘城区大约是郊区的 1.5 倍。

细粒态气溶胶中城区和郊区元素浓度之间的关系比较复杂。煤烟代表元素 As,城区是郊区的 1.4 倍,这可能代表煤烟的空间分布。有些元素如 Cr、P、Pb、Br,城区浓度比郊区浓度大得多,表明这些元素来自另外的工业污染。Cr 的浓度城区是郊区的 7.3 倍,表明城区有比较大的 Cr 污染源。Pb 和 Br 是汽车废气中的重要成分,本文给出的结果 Br 浓度城区约为郊区的 4 倍, Pb 约 2 倍,都远高于 As 的城郊差别。这证明本市 Pb 污染确有一部分来自汽车,一部分来自煤烟,而不是完全与汽车无关^[4]。Cl、K、S、V 等元素,城区和郊区差别较小,证明细粒态中的这类元素来自气粒转化过程,因而有足够的时间在较大范围内混合,而且其来源不光在城区,也在郊区,因此它们也可归因于煤烟或其它自然或人为的燃烧过程。

表 2 给出了北京气溶胶元素总浓度与 1980 年 3 月在河北兴隆山区采样点观测结果的比较。表中同时列出了本地区气溶胶浓度的本底值^[7]。可以看出,Al、Si 和 Ca 城区远高于郊区而且也远高于兴隆和华盛顿。特别是 Ca,城区是郊区的 1.6 倍,是兴隆的 15 倍,说明这些元素不完全来自土壤尘,大部分可能来自建筑工地的石灰、水泥粉尘^[6]。S 元素

表 1 城区和郊区气溶胶元素浓度的比较

元 素	细粒态浓度 (ng/m ³)			粗粒态浓度 (ng/m ³)		
	城 区	郊 区	比 值	城 区	郊 区	比 值
Al	518	350	1.48	8027	6303	1.30
Si	3703	5269	0.7	23583	18017	1.31
P	336	147	2.28	298	110.4	2.71
S	2525	2039	1.24	1215	1051	1.16
Cl	535	463	1.16	399	362	1.10
K	1732	1506	1.15	3451	2698	1.16
Ca	1067	1183	0.90	13828	8408	1.64
Ti	77.8	89.6	0.87	586	437.3	1.34
V	10.3	9.2	1.12	56.2	37.3	1.51
Cr	146.3	19.9	7.30	6.1	0.42	1.45
Mn	34.1	29.2	1.17	112.6	76.3	1.49
Fe	547	505.2	1.08	3760	2851	1.32
Ni	3.1	2.8	1.11	6.6	5.3	1.24
Cu	12.7	7.5	1.69	16.8	11.8	1.42
Zn	280.0	132.8	2.11	78.7	43.0	1.83
As	13.8	9.7	1.42	7.6	4.9	1.55
Pb	190.8	97.5	1.96	51.4	35.8	1.44
Se	12.4	6.4	1.94	5.9	4.3	1.37
Br	53.9	13.6	3.96	10.76	8.7	1.24
Sr	13.2	9.4	1.40	114.5	78.1	1.47

表 2 北京气溶胶元素浓度与其它地区比较

元 素	浓 度 (ng/m ³)				
	北京城区(83.1)	北京郊区(83.1)	兴隆(80.3)	八达岭(80.4)	华盛顿 ^[12] (76.8—9)
Al	8546	6653	1552	602	1680
Si	27286	23286	3441	1741	3150
P	635	258	—	—	—
S	3739	3090	2329	358	1890
Cl	934	825	203	28.0	140.0
K	5184	4475	585	208	510
Ca	14894	9590	999	860	770
Ti	664	527	112	36.1	120
V	66.5	46.5	—	2.12	54
Cr	152.4	20.3	—	1.1	11
Mn	146.6	105.5	37	10.5	27
Fe	4308	3356	760	438	1260
Ni	9.7	8.1	2.3	0.8	27
Cu	29.5	19.3	2.8	0.7	13
Zn	358.5	175.8	30	8.9	150
As	21.4	14.6	2.6	0.63	5.7
Pb	242.9	133.3	30	7.3	1400
Se	18.3	10.6	1.3	<0.1	3.5
Br	64.6	22.3	3.2	0.64	190
Sr	127.7	87.5	18	4.3	3.2

的浓度城区比郊区只高约 20%，比兴隆也只高 60%，这说明大气颗粒 S 确实可在较大的范围内基本均匀分布。北京颗粒 S 已比华盛顿高一倍，这是值得注意的。

对于大多数元素来说，北京城区的浓度均比兴隆山区和华盛顿高 5—10 倍，这说明北京大气污染的严重性。只有 Pb 和 Br 等少数几种元素（这些元素主要来自汽车废气），北京远低于华盛顿，但也已超过山区 7 倍，超过本地区的本底值约 30 倍。表 2 还告诉我们北京气溶胶中含量最多，与其它地区差别最大的是 Si 和 Ca，它们主要来自建筑工地的石灰水泥粉尘和交通扬尘。这是北京环境治理方面值得注意的一个问题。

3. 气溶胶中各元素的富集因子

在近地面收集的大气气溶胶的主要自然来源是地壳，因此我们预期，近地面干净大气气溶胶的化学组成应当与地壳成分类似。所以，人们通常把测量的气溶胶化学成分与地壳化学成分加以比较，以便很快地看出采样点污染源使哪些成分的含量显著增加。这可以通过计算气溶胶中各元素相对于地壳组成的富集因子来完成。但是，地球陆地表面是非常复杂的，各地岩石和土壤的化学组成可以有很大的差别，而大气又是一种流动性很大的介质，所以用全球地壳平均组成或用本地岩石土壤组成作参考物质都有一定的局限性。最理想的是用本地本底气溶胶作参考物质，但是要找到污染城市的本底也不是一件容易的事情。

气溶胶元素的富集因子定义为

$$EF = (C_x/C_r)_a / (C_x/C_r)_r \quad (1)$$

表 3 北京气溶胶各元素的富集因子(相对于地壳)

元 素	细 粒 子			粗 粒 子		
	北京城区	北京郊区	煤 烟	北京城区	北京郊区	煤 烟
Al	1	1	1	1	1	1
Si	2.12	5.26	0.32	0.87	0.85	1.46
P	—	—	—	—	—	—
S	1523	82	—	47.3	52	74
Cl	645.3	36.7	75	31.1	22.5	11.5
K	10.44	13.88	0.39	1.34	1.47	0.02
Ca	4.58	2.36	0.40	3.82	1.82	0.34
Ti	2.78	4.3	0.55	1.35	1.28	3.6
V	11.69	10.1	1.75	4.12	3.48	0.75
Cr	235.3	51.7	1.46	0.63	0.04	0.49
Mn	5.48	5.2	0.70	1.17	1.01	1.27
Fe	1.73	2.0	0.97	0.75	0.74	0.46
Ni	6.50	8.9	9.7	0.89	0.91	0.14
Cu	36.58	19.5	5.3	3.12	2.79	3.93
Zn	628.4	88	6.1	11.4	7.9	0.77
As	1211	1260	420	43.04	35.3	24.8
Pb	2302	96	—	40.02	35.5	17.5
Se	4×10 ⁴	3×10 ⁴	240	1225	1×10 ³	900
Br	3356	1253	112	43.2	44	20.6
Sr	5.54	3.8	1.51	3.1	1.54	0.47

表 4 北京气溶胶富集因子(相对于本底气溶胶)

元 素	细 粒 子		粗 粒 子	
	城 区	郊 区	城 区	郊 区
Al	1	1	1	1
Si	2.50	5.26	1.03	1.0
P	—	—	—	—
S	68.6	82	2.13	2.35
Cl	28.7	36.7	1.38	1.6
K	10.8	13.9	1.39	1.5
Ca	1.44	2.4	1.2	0.93
Ti	2.5	4.3	1.21	1.2
V	7.7	10.1	2.69	2.3
Cr	257	51.7	0.09	0.06
Mn	4.1	5.2	0.88	0.76
Fe	1.5	2.0	0.64	0.64
Ni	6.7	8.9	0.91	0.93
Cu	22.3	19.5	1.90	1.1
Zn	126	88	2.28	1.6
As	266	770	9.5	5.6
Pb	127	96	2.2	2.0
Se	2×10^3	1200	74	50
Br	520	138	4.8	4.9
Sr	3.6	3.8	2.01	1.0

其中, C_x 表示所研究元素的浓度, C_r 是参考元素的浓度, a 指气溶胶, r 指参考物质。通常要选择气溶胶的自然来源中含量丰富、容易测量, 而大气污染较少的元素为参考元素。过去的许多文献中大多选择 Fe 为参考元素。但在北京 Fe 有相当一部分来自煤烟, 不是理想的参考元素。前面两节给出的资料可以看出, Al 比 Fe 更适于作为参考元素。我们以 Al 作参考元素分别计算了北京气溶胶以全球地壳平均和本地区干净大气中粗粒气溶胶^[7]作为参考物质的富集因子, 计算结果列于表 3 和表 4。

由表 3 看出, 在粗粒子中, 煤烟中富集因子较高的所有元素在北京气溶胶中的富集因子也较高, 而且城区富集因子与郊区接近; 一个特殊的元素是 Ca, Ca 在煤烟中富集因子不高, 但在北京粗粒气溶胶中却较高, 且城区比郊区大 1 倍。这表明北京粗粒态气溶胶确有三种来源, 即土壤尘、煤烟尘和建筑工地的粉尘, 其中前两个城区和郊区相差不多, 而后者城区比郊区强。特别值得一提的是 Pb, 北京气溶胶中 Pb 的谱分布与欧洲、北美城市显著不同, 在北京粗粒态 Pb 含量相当大, 它的富集因子也很高, 且城区和郊区相差不多, 说明这种粗粒态 Pb 污染源于煤烟尘, 而与汽车无关。

细粒子中情况比较复杂, 有许多元素, 如 K, Ca, V, Cr, Mn 等虽然煤烟中富集因子不高, 它们在北京细粒气溶胶中富集因子却很高。Cu, Zn, As, Se 和 Br 等几种元素尽管煤烟中富集因子较高, 但煤烟不足以完全说明细粒气溶胶中更高的富集因子。上述这些元素的富集因子都是城区高于郊区, 这说明北京的细粒气溶胶中除煤烟以外还有另外的来源, 这些源主要在城区。只有 Si 元素是一个特例, Si 的富集因子郊区远大于城区, 说明细粒 Si 有可能来自炼钢厂^[9], 本实验中郊区采样点比城区采样点更接近钢厂。细粒态 Pb

的富集因子城区比郊区大约 20 倍,而且远大于煤烟中的富集因子,这说明北京细粒态 Pb 主要来自城区的汽车和其它工业污染,而与煤烟无关,这与粗粒态 Pb 恰恰相反。

表 4 中所列的北京气溶胶相对于本底粗粒气溶胶的富集因子是城市大气污染程度的更好的度量,它直接指明城市污染(相对于本地区本底情况)的影响。可以看出粗粒子中除少数几种元素外大多数元素富集因子不很高,且城区郊区接近。前面已经说过,粗粒气溶胶来自煤烟和土壤尘,这一结果似乎说明煤烟(粗粒)污染在本地区比较普遍,城市里并不特别严重。城市里的污染主要是在细粒子中。细粒子中许多元素富集因子很高,恰恰是这些细粒子对人体危害最大。

参 考 文 献

- [1] 王明星, 1984, 中国环境科学, Vol. 4, No. 3, pp. 36.
- [2] 王明星等, 1981, 环境科学丛刊, 2, 1—10.
- [3] 王炯刚等著, 1981, 质子 X 荧光分析和质子显微镜, 原子能出版社.
- [4] 王明星等, 1981, 大气科学, Vol. 5, No. 2, 136—144.
- [5] Winchester, J. W. et al., 1984, *Nuclear Instruments and methods*, Vol. 184, pp. 156—159.
- [6] 王明星, 1983, 科学探索 Vol. 3 No. 2, 13—20.
- [7] Winchester J. W. et al., 1981, *Atmospheric Environment* Vol. 15, 933—937.
- [8] Mason B., 1966, *Principles of geochemistry*, John Wiley.
- [9] Gordon G. E., 1981, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* Vol. 338, 93—115.
- [10] Wang Ming xing and Winchester J. W., 1982, *Scientia Atmospherica Sinica*, Vol. 6, 368—377.

ELEMENTAL CONCENTRATIONS AND THEIR SIZE DISTRIBUTIONS OF BEIJING AEROSOL IN JANUARY

Wang Mingxing Ren Lixin Lü Weixin

(Institute of Atmospheric Physics, Academia Sinica)

Chen Jianxin Zeng Xianzhou Che Jianmei

(Van De Graaff Lab. Fudan University, Shanghai)

Abstract

Aerosol sampling was carried out at a city center site and a suburb site in Beijing in January 1983. PIXE compatible cascade impactors were employed. The samples were analysed for 20 elements by PIXE in Fudan University. It has been found that most of the elements have a bi-mode size distribution with a gradual progression from mainly coarse Ca, Ti, and Al to mainly fine mode Zn, As and Pb. Elements Cl, K, S, and Si show most obvious bi-mode, of which Si and S are particularly interesting. The concentrations of coarse mode aerosol at the city center site are about 1.4 times as large as that at the suburb site for most of the elements, while the concentrations of fine mode aerosol at the city center site differ greatly from that at the suburb site and vary significantly among elements, indicating some industrial sources. The enrichment factors of elements indicate that the coal smoke has a large scale influence in North China.