

# 2004年北京秋季大气颗粒物的化学组分和来源特征

浦一芬<sup>1</sup> 吴瑞霞<sup>1,2</sup>

1 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029

2 中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要** 2004年9月在北京城区进行了大气颗粒物采样, 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。并对北京颗粒物的谱分布、富集因子和来源进行了分析研究。发现K元素浓度分布呈细粒态单峰谱分布, 细粒态K富集因子较高, 表明了生物质燃烧的主要贡献。因子分析结果还表明, 土壤尘、生物质燃烧、煤烟尘、工业源和汽车尾气排放源对秋季北京局地排放源有明显贡献。

**关键词** 气溶胶 化学成分 因子分析 PIXE分析

**文章编号** 1006-9585 (2006) 06-0739-06 **中图分类号** P402 **文献标识码** A

## Researches on Chemical Composition and Sources of Atmospheric Particles in Autumn of Beijing in 2004

PU Yi-Fen and WU Rui-Xia

1 *Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029*

2 *Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*

**Abstract** In September 2004, atmospheric particle samples were collected by cascade at meteorological tower at the height of 8 m in Beijing city. The particle samples were analyzed using PIXE method, which resulted in 20 elemental concentrations and elemental distribution. From the observation, the element size distribution, enrichment factors and sources apportionment of particles are analyzed. The fine-mode distribution and high enrichment factors of fine aerosols of K indicated its main source of biomass burning. Factor analysis on the chemical composition of particles shows that sources of soil matters, biomass burning, coal combustion, industry dust and vehicle emission contributed to aerosols in autumn in Beijing.

**Key words** aerosol, elemental distribution, factor analysis, PIXE

## 1 引言

大气气溶胶是由大气介质和混合于其中的固体或液体颗粒物组成的体系。尽管其含量很少, 但对大气中发生的许多物理化学过程都有重要的影响<sup>[1]</sup>。由于气溶胶对环境和气候变化有着重要

作用以及细粒子对人体健康的影响较大, 使得气溶胶研究成为当前大气科学和环境科学的前沿课题<sup>[2,3]</sup>。

北京大气颗粒物污染严重<sup>[4]</sup>。大气颗粒物的来源复杂, 既有人为排放, 又有自然源的贡献。通过了解大气颗粒物的化学特征, 不但可以定性识别各类污染排放源, 而且可以定量解析其贡献

**收稿日期** 2005-09-10 收到, 2006-09-06 收到修定稿

**资助项目** 国家高科技研究发展计划项目 2005AA641010

**作者简介** 浦一芬, 女, 1965年出生, 博士, 研究员, 主要从事大气化学和大气物理方面的研究, E-mail: pyf@mail.iap.ac.cn

大小,可为有效进行颗粒物污染治理提供科学依据<sup>[5]</sup>。不同粒度的颗粒物来源和化学成分各不相同。过去几年,已有不少关于北京市颗粒物的研究,谢骅等<sup>[6]</sup>研究了北京冬夏2个季节不同尺度的气溶胶粒子质量浓度及其中所含化学元素质量浓度随高度的变化,张仁健等<sup>[4,7]</sup>和王庚辰等<sup>[8,9]</sup>研究了北京冬春季气溶胶的来源和所含化学元素成分的变化。本研究利用2004年9月7~12日北京的大气颗粒物浓度资料,对秋季小风天气条件下大气颗粒物的分粒度化学特性进行了观测,并应用因子分析法对其来源进行了解析。

## 2 实验方法

### 2.1 观测与采样

2004年9月7~12日,我们使用单孔分级式撞击采样仪(美国PIXE公司)<sup>[4]</sup>,在北京市北三环、北四环之间的中国科学院大气物理研究所小院内进行了为期5天的大气颗粒物采样。其地点位于北京市德胜门外祁家豁子,周围5 km以内为30~60 m高度的建筑群,周围环境可基本代表大城市的典型环境。采样点高度8 m,采样时间为北京时间当天18:00到次日18:00。本次试验共取得5组40个样品。在采样开始时和采样结束时均进行流量测量,采样流量约1 L·min<sup>-1</sup>。采样仪有8级,其粒子采集直径从小到大分别为<0.25、0.25~0.5、0.5~1、1~2、2~4、4~8、8~16和>16 μm,分别对应0、1、2、3、4、5、6、7级(见表1)。观测期间风力较小,仅为1~2级,故可代表局地气溶胶的特征。

### 2.2 样品分析

收集的大气颗粒物样品在北京师范大学低能物理研究所的2×1.7 MV串列加速器上进行质子激发X荧光(PIXE)分析<sup>[4,6,7,10]</sup>。质子能量为2.5 MeV,束流强度为30~40 nA,束斑直径约5 mm, Si(Li)探测系统的分辨率为175 eV,把S-35多道脉冲高度分析器记录的特征X射线谱传到

IBM-PC微机上,用AXIL程序进行X射线能谱分析,得到Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Pb共20种元素的粒子浓度。

## 3 结果和讨论

### 3.1 元素粒子的浓度

表2给出了观测期间北京大气颗粒物中各元素细粒子(<2 μm)和粗粒子(>2 μm)的浓度。Al、Si、Ca、Fe、S几种元素无论是粗、细粒子的浓度,还是总浓度都较高,其中Mg、Al、Si、Ca、Fe、K、Ti 7种地壳元素粒子浓度占总浓度的77.5%,S元素粒子浓度占总浓度的15.6%,这8种元素粒子的浓度占总浓度的93.1%。从粗细粒子所占的比重看,粗粒子比重为72%,颗粒物中粗粒子成分明显占优势,其中Si、Ca、Fe等元素粗粒子比重明显较大,而Cu、Zn、Pb等元素细粒子比重较大。

### 3.2 元素粒子浓度的谱分布

图1是Fe元素谱分布,Fe呈粗粒模态单峰型谱分布,峰值出现在4~8 μm范围内,与其谱分布相似的还有Mg、Al、Ca、Ti、Si、Ni等,相似的谱分布表明这些元素主要来自土壤尘。与1999年谱分布对比<sup>[7]</sup>,2004年变化不大,即来源较稳定。

图2是S和Mn元素谱分布,两种元素均呈三峰型谱分布。S元素的峰值分别出现在0.25~0.5 μm细粒模态范围和2~4 μm及8~16 μm的粗粒模态范围内,Mn元素的峰值分别出现在0.5~1 μm细粒模态范围和2~4 μm及8~16 μm的粗粒模态范围内。以前的研究<sup>[7]</sup>表明,S元素在1999年秋季呈细粒单峰型分布,而这次观测的结果却是粗粒子占有明显的优势。影响S浓度的因素较多,除与排放源有关,还和相对湿度有密切关系<sup>[11]</sup>。这里的S浓度较高主要和气-粒转化过程及燃烧过程有关。Mn元素在1999年呈双峰型

表1 采样仪的级数对应的粒径范围

Table 1 The particle diameters scale corresponding to series of sampling instrument

粒径 Particle diameter/μm	级数 Series							
	0	1	2	3	4	5	6	7
	<0.25	0.25~0.5	0.5~1	1~2	2~4	4~8	8~16	>16

表 2 北京 9 月 7~12 日大气颗粒物中各元素粒子的浓度

Table 2 The concentrations of Beijing atmospheric particles during 7-12 in September

元素 Element	细粒子 Fine particle (<2 μm)		粗粒子 Thick particle (>2 μm)		总浓度 Total concentration/ μg · m <sup>-3</sup>
	浓度 Concentration/ μg · m <sup>-3</sup>	百分比 Percent/%	浓度 Concentration/ μg · m <sup>-3</sup>	百分比 Percent/%	
Mg	0.1112	35	0.2032	65	0.3144
Al	0.2668	21	1.0055	79	1.2723
Si	0.9645	19	4.1372	81	5.1017
P	0.1330	47	0.1489	53	0.2819
S	1.3870	43	1.8036	57	3.1906
Cl	0.0802	15	0.4720	85	0.5522
K	0.9668	65	0.5231	35	1.4899
Ca	0.8945	18	3.9691	82	4.8636
Ti	0.0369	26	0.1027	74	0.1396
V	0.0042	46	0.0049	54	0.0091
Cr	0.0068	49	0.0072	51	0.0140
Mn	0.0417	49	0.0440	51	0.0857
Fe	0.5717	22	2.0710	78	2.6427
Ni	0.0063	25	0.0186	75	0.0249
Cu	0.0185	64	0.0104	36	0.0289
Zn	0.1818	75	0.0612	25	0.2430
As	0.0144	42	0.0196	58	0.0340
Se	0.0120	50	0.0120	50	0.0240
Br	0.0160	47	0.0182	53	0.0342
Pb	0.0562	67	0.0271	33	0.0833
总量 Total	5.7705	28	14.6595	72	20.4300

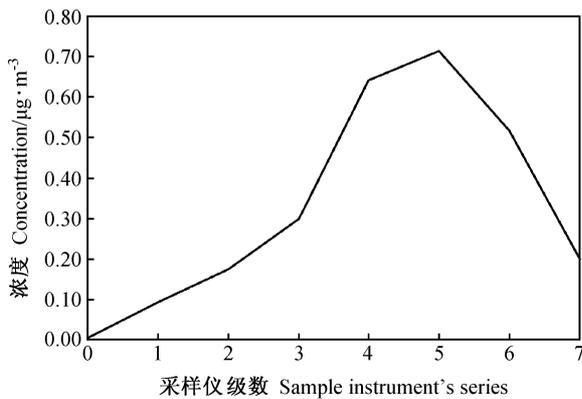


图 1 Fe 元素谱分布  
Fig. 1 The element Fe's spectrum

谱分布，粗细粒子相当。季节不同，其谱分布当然也不同，但复杂的谱分布，表明其来源复杂。Mn 主要来自燃煤和土壤尘，还可能部分来自工业尘。

图 3 是 Cu 元素谱分布，细粒子占明显优势，谱峰出现在 0.25~0.5 μm 细粒模态范围内，此外在 8~16 μm 也有一小的谱峰。与其相似的还有 Zn 和 Pb，二者稍有不同的是峰值出现在 0.5~

1 μm 的细粒模态范围内。Cu 在 20 世纪 80 年代初<sup>[12]</sup>，呈双峰型分布，这次观测结果，双峰已不太明显。Cu 主要来源于焦炭的粉尘、钢铁厂熔炉的废气、油的燃烧和工业尘。由于近年来禁止使用含铅汽油，汽车尾气污染对大气中 Pb 的贡献已不是主要的，但是来自土壤尘和煤燃等工业过程产生的铅已成为大气铅污染的一个重要来源。图 4 的 K 元素浓度分布呈单峰谱分布，峰值出现在 0.15~1 μm 的细粒模态范围内。造成这种分布的主要原因是与生物质燃烧过程有关。

### 3.3 元素的富集因子分析

这里选择 Si 作为参考元素，计算颗粒物中各元素的富集因子，具体方法见文献<sup>[13]</sup>，地壳元素粒子浓度选自文献<sup>[11]</sup>。计算得到的北京秋季颗粒物的富集因子列于表 3。从元素的富集因子来看，Mg、Al、Fe、Ti 4 种元素的富集因子不大，均小于 5，说明主要还是来自地壳源。Ca 在粗细粒子模态的富集因子大于 5，说明 Ca 的颗粒物可能有部分来自人为污染源，如建筑、水泥石灰粉尘源等。K 和 V 细粒模态的富集因子大于 5，K

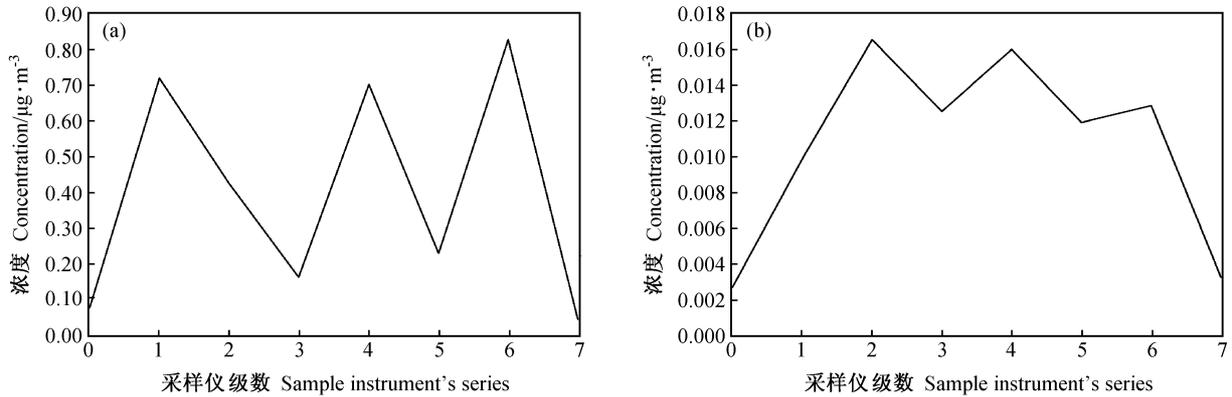


图2 (a) S 和 (b) Mn 元素谱分布  
Fig. 2 The elements (a) S and (b) Mn's spectrum

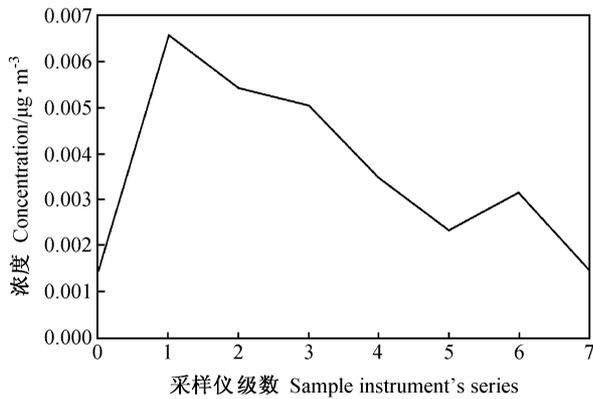


图3 Cu 元素谱分布  
Fig. 3 The element Cu's spectrum

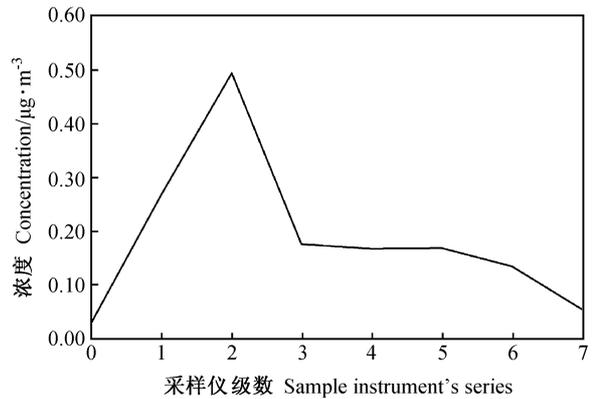


图4 K 元素谱分布  
Fig. 4 The element K's spectrum

可能主要来自生物质的燃烧，如使用薪柴；V 可能主要来自油的燃烧。S 的富集因子较高，尤其是细粒模态。Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Pb 等元素，粗、细模态的富集因子都比较大，比地壳元素的富集因子高出几个数量级，表明这些主要来自工业源的元素污染较重。

### 3.4 因子分析

因子分析方法是气溶胶源解析的重要方法之一<sup>[14]</sup>。应用 SYSTAT 软件对北京市 9 月 7~12 日颗粒物的元素粒子浓度数据进行最大方差旋转因子分析，计算结果分别列于表 4 中。表中的数据表示元素与和其对应因子的相关系数。结果表明，第 1、2、3、4 和第 5 个因子分别占 44.1%、18.8%、12.5%、8.5% 和 7.8%，这 5 个因子的方差占整个数据组方差的 91.7%。第 1 个因子与 Al、Si、Ca、Ti、Fe 等元素有很高的相关度，可

表 3 北京秋季颗粒物的富集因子

Table 3 The enrichment factors of Beijing aerosol in autumn

元素 Element	富集因子 EF	
	细粒模态 Fine mode	粗粒模态 Thick mode
Mg	1.51	0.64
Al	0.93	0.82
Si	1.00	1.00
S	1 521.02	461.10
Cl	175.90	241.34
K	10.60	1.34
Ca	6.99	7.23
Ti	2.39	1.55
V	8.87	2.41
Cr	19.39	4.79
Mn	12.52	3.08
Fe	3.26	2.75
Ni	23.95	16.48
Cu	95.90	12.57
Zn	740.50	58.11
As	2 280.97	723.79
Se	68 429.24	15 952.82
Br	1 824.78	483.90
Pb	1 232.60	138.56

表 4 北京 9 月 7~12 日元素粒子浓度最大方差旋转因子分析

Table 4 Rotational maximum variance factor analysis density of Beijing during 7—12 in September

元素 Element	因子 1 Factor 1	因子 2 Factor 2	因子 3 Factor 3	因子 4 Factor 4	因子 5 Factor 5
Mg	0.809	0.029	0.049	0.135	0.342
Al	0.986	0.059	0.013	0.089	0.019
Si	0.982	0.014	0.080	0.051	0.069
P	0.234	-0.158	0.892	-0.034	0.131
S	-0.065	0.248	0.915	0.112	0.100
Cl	0.794	0.059	0.527	0.038	-0.204
K	0.071	0.937	0.031	0.144	0.187
Ca	0.975	-0.037	0.115	-0.016	0.139
Ti	0.960	0.015	0.120	0.018	0.046
Mn	0.492	0.619	0.359	0.374	-0.250
Fe	0.967	0.175	0.060	0.095	-0.031
Ni	0.944	-0.036	-0.055	0.043	0.041
Cu	0.033	0.235	0.053	0.919	0.051
Zn	-0.001	0.777	-0.090	0.372	-0.347
As	0.473	0.445	0.064	0.492	0.095
Br	0.187	0.070	0.163	0.058	0.937
Pb	-0.095	0.969	0.063	0.000	0.102

以认为是代表影响采样点的土壤类排放源; 第 2 个因子与元素 Pb、K 的相关程度很高, 故此因子可能代表生物质燃烧; 第 3 个因子与元素 S 的相关性很高, 此因子可能代表燃煤烟尘的排放源; 第 4 个因子与元素 Cu 的相关性很高, 可能来自排放 Cu 的特殊的源, 如燃油或某些工业尘源; 第 5 个因子与元素 Br 的相关性很高, 此因子可能代表汽车尾气。应该看到, 由于本研究未能对北京市各类污染源排放的化学组成特征进行深入全面研究, 所以来源解析的结果是初步的。在进一步的来源解析工作中, 还必须同时进行离子物种和含碳组分的测定和分析。

## 4 小结

通过对 2004 年秋季小风天气北京大气颗粒物的观测和分析, 得到以下表征局地气溶胶化学组分特征的结论:

(1) 元素 Fe 呈粗粒模态单峰型谱分布, 峰值出现在 4~8  $\mu\text{m}$  范围内, 与其谱分布相似的还有 Mg、Al、Ca、Ti、Si、Ni, 相似的谱分布图进一步表明这些元素主要来自地壳源。K 元素浓度分布呈细粒态单峰谱分布, 与生物质燃烧过程有关。

(2) Mg、Al、Fe、Ti 4 种元素的富集因子较

低表明它们主要来自地壳源。Ca 的富集因子大于 5, 说明 Ca 的颗粒物可能有部分来自人为污染源, 如建筑、水泥石灰粉尘源等。细粒态 K 富集因子大于 10, 表明主要来自生物质的燃烧。S 的富集因子较高, 尤其是细粒模态, 主要和气-粒转化过程及燃烧过程有关。Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Pb 等元素, 粗、细模态的富集因子都比较大, 表明这些主要来自工业源的元素污染较重。

(3) 因子分析结果表明, 土壤尘、生物质燃烧、煤烟尘、工业源和汽车尾气排放源对秋季北京局地排放源有明显贡献。

**致谢** 中国科学院大气物理研究所张仁健研究员提供了气溶胶观测资料, 作者深表感谢。

## 参考文献 (References)

- [1] 毛节泰, 张军华, 王美华. 中国大气气溶胶研究综述. 气象学报, 2002, **60** (5): 625~634  
Mao Jietai, Zhang Junhua, Wang Meihua. Summary comment on research of atmospheric aerosol in China. *Acta Meteorologica Sinica* (in Chinese), 2002, **60** (5): 625~634
- [2] IPCC. *Climate Change: Scientific Basis* 2001. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. 291~306
- [3] 任阵海. 浅谈我国的生存环境问题. 气候与环境研究, 1999, **4** (1): 1~4

- Ren Zhenhai. Elementary discussion on issues of living environment in China. *Climate and Environmental Research* (in Chinese), 1999, **4** (1): 1~4
- [4] 张仁健, 王明星, 张文, 等. 北京冬春季气溶胶化学成分及谱分布研究. 气候与环境研究, 2000, **5** (1): 6~12  
Zhang Renjian, Wang Mingxing, Zhang Wen, et al. Research on elemental concentrations and distributions of aerosols in winter/spring in Beijing. *Climate and Environmental Research* (in Chinese), 2000, **5** (1): 6~12
- [5] 刘咸德, 封跃鹏, 贾红, 等. 青岛市大气颗粒物来源的定量解析—化学质量平衡方法. 环境科学研究, 1998, **11** (5): 51~54  
Liu Xiande, Feng Yuepeng, Jia Hong, et al. Source apportionment of Qingdao atmospheric aerosol with chemical mass balance method. *Research of Environmental Sciences* (in Chinese), 1998, **11** (5): 51~54
- [6] 谢骅, 王庚辰, 任丽新, 等. 北京市大气细粒态气溶胶的化学成分研究. 中国环境科学, 2001, **21** (5): 432~435  
Xie Hua, Wang Gengchen, Ren Lixin, et al. Study on chemical composition of the atmospheric fine aerosol in Beijing city. *China Environmental Science* (in Chinese), 2001, **21** (5): 432~435
- [7] 张仁健, 王明星, 胡非, 等. 采暖期前和采暖期北京大气颗粒物的化学成分研究. 中国科学院研究生院学报, 2002, **19** (1): 75~81  
Zhang Renjian, Wang Mingxing, Hu Fei, et al. Elemental concentrations and distributions of atmospheric particle before and in heating period in Beijing. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences* (in Chinese), 2002, **19** (1): 75~81
- [8] 王庚辰, 谢骅, 万小伟, 等. 北京地区气溶胶质量浓度及组分随高度的变化. 环境科学研究, 2004, **17** (1): 37~40  
Wang Gengchen, Xie Hua, Wan Xiaowei, et al. Variation of aerosol mass concentration and element composition with height in Beijing area. *Research of Environmental Sciences* (in Chinese), 2004, **17** (1): 37~40
- [9] 王庚辰, 谢骅, 万小伟, 等. 北京地区空气中 PM10 的元素组分及其变化. 环境科学研究, 2004, **17** (1): 41~44  
Wang Gengchen, Xie Hua, Wan Xiaowei, et al. Chemical composition of PM10 and its variation in the atmosphere in Beijing area. *Research of Environmental Sciences* (in Chinese), 2004, **17** (1): 41~44
- [10] 朱光华, 王广甫. PIXE 分析技术的国际横向比对结果. 气候与环境研究, 2000, **5** (1): 80~84  
Zhu Guanghua, Wang Guangfu. Cross-check of PIXE analysis between three laboratories. *Climate and Environmental Research* (in Chinese), 2000, **5** (1): 80~84
- [11] 浦一芬, 杨建亮. 大气气溶胶的酸化与相对湿度的关系及其对酸雨形成的贡献. 气候与环境研究, 2000, **5** (3): 296~303  
Pu Yifen, Yang Jianliang. Relationship of acidification of air aerosols with relative humidity and its contributions to the formation of acid rain. *Climate and Environmental Research* (in Chinese), 2000, **5** (3): 296~303
- [12] 王明星, 任丽新, 吕位秀, 等. 北京一月大气颗粒物的化学成分及其谱分布. 大气科学, 1986, **10**: 46~54  
Wang Mingxing, Ren Lixin, Lü Weixiu, et al. Elemental concentrations and their size distributions of Beijing aerosol in January. *Scientia Atmospherica Sinica* (in Chinese), 1986, **10**: 46~54
- [13] Winchester J W, Lü Weixiu, Ren Lixin, et al. Fine and coarse aerosol composition from a rural area in northern China. *Atmos. Environ.*, 1981, **15**: 933~937
- [14] 王红斌, 陈杰, 刘鹤, 等. 西安市夏季空气颗粒物污染特征及来源分析. 气候与环境研究, 2000, **5** (1): 51~56  
Wang Hongbin, Chen Jie, Liu He, et al. Analysis on the sources and characters of particles in summer in Xi'an. *Climate and Environmental Research* (in Chinese), 2000, **5** (1): 51~56