

北京冬春季气溶胶化学成分 及其谱分布研究*

张仁健 王明星 张文 王跃思 李爱国

(中国科学院大气物理研究所大气边界层和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

朱光华

(北京师范大学低能核物理研究所, 北京市辐射中心, 北京 100875)

摘要 1999年2月23~26日在北京气象塔47 m高度和3月10~12日在距地面6 m高度各进行了为期3天的气溶胶采样, 获得12组分级采样样品, 用PIXE方法对样品进行了分析, 得到了20种元素的浓度及其谱分布, 并对当前北京气溶胶的来源、化学元素成分的变化进行了研究。与过去相比, 除Si、K、Ca、Ti、Sr、V元素浓度降低外, 其他元素浓度均有不同幅度的增加。研究表明, 当前北京地区气溶胶的来源已发生较大变化。

关键词: 气溶胶; 化学成分; 浓度

1 引言

大气气溶胶是指大气与悬浮在其中的固体和液体微粒共同组成的多相体系。由于气溶胶在辐射强迫、云的微物理过程中的重要作用加之在气溶胶表面的非均相化学过程以及可吸收气溶胶粒子对人体健康的影响, 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。北京的大气污染主要是燃煤型污染, 冬季尤为明显。随着北京经济的高速发展, 人口、机动车辆急剧增多, 城市化进程进一步提高, 北京的大气污染日益严重。罩在北京上空的“黑锅盖”既不是空气质量监测中出现频率最高的煤烟污染物二氧化硫, 也不是汽车尾气污染物氮氧化物, 而是两者经过大气物理化学转化过程生成的新污染物——细粒子。这种分布于地面到800 m高空的细粒子对阳光有很强的消光作用, 同时还携带微生物细菌、病毒和致癌物质, 极易被人体吸收并沉积在肺中, 直接危害人体健康, 已引起了公众的极大关注。80年代初, 有人曾对北京地区气溶胶的化学成分进行了研究^[1~3], 但90年代以来, 这方面的研究相对较少。本研究通过1999年2月和3月在北京北郊地区进行的两次观测采样, 对气溶胶的化学成分、谱分布及其近年来的一些变化特征进行了研究。

1999-04-16收到, 1999-08-20收到修改稿

* 中国科学院大气物理研究所所长重点基金项目98-209, 国家重点基础研究发展规划项目G1999043403和射线束技术与材料改性教育部重点实验室资助

2 研究方法

2.1 采样

采样点位于北京市北郊三、四环路之间的中国科学院大气物理研究所 325 m 气象观测塔的院内。1999 年 2 月 23~26 日在气象塔的 47 m 高度上进行了为期 3 天的采样。1999 年 3 月 9~12 日在气象塔东部约 50 m 的二层楼上(高度约 6 m)进行了为期 3 天的采样。白天采样时间为 8:30~17:30, 晚上为 17:30~08:30。在实验中, 我们在采样开始时和采样结束时各进行一次流量测量。在一般情况下, 这两次测量的流量差别不大, 表明采样比较合适。以两次测量的平均值作为采样的流量。

气溶胶粒子的采样是根据质子 X 荧光分析法(简称 PIXE)的要求进行的。使用单孔分级式撞击采样仪, 采样仪有 8 级, 其粒子采集直径分别为 <0.25 、 $0.25\sim0.5$ 、 $0.5\sim1$ 、 $1\sim2$ 、 $2\sim4$ 、 $4\sim8$ 、 $8\sim16$ 和 $>16\ \mu\text{m}$ 。

本次实验共取得 12 组样品。北京地区一般在 3 月 15 日后停止供暖, 因此本次实验的采样时间处于北京地区采暖末期。

2.2 样品分析

收集的样品在北京师范大学低能核物理研究所的 $2\times1.7\text{MV}$ 串列加速器上进行质子激发 X 荧光分析^[4]。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, 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, 得到了 Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Sr 和 Pb 共 20 种元素的浓度。

3 结果与讨论

3.1 气溶胶元素浓度

表 1 给出了两次观测的气溶胶元素浓度的比较。从元素总浓度看, 大部分元素在 47 m 高度的浓度要大于 6 m 高度的, 这些元素有 Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cu、As、Se、Br、Pb。两次观测的比值在 1~2.8 之间。

部分元素在 47 m 高度的浓度略低于在 6 m 高度的, 它们是 P、Cl、Mn、Zn、Sr。相差幅度小于 10%, 但其细粒态和粗粒态的变化则各有不同。硫元素在 47 m 高度的浓度与其在 6 m 高度的浓度比值为 0.62。这一差别将在下面的元素谱分布图中进行分析。

图 1 给出了两次观测结果与 1983 年 1 月在气象塔的 8 m 高度的测量结果的比较。从总浓度比较看, 除 Si、K、Ca、Ti、Sr、V 这几种元素浓度降低外, 北京地区气溶胶的其他元素浓度较 1983 年均有一定的增长。粗粒态气溶胶元素中, Al 是 1983 年的 1.9 倍, Si 和 Ti 有所下降。As 作为燃煤烟尘的代表元素, 其浓度是 1983 年的 4.8 倍。这说明此气溶胶原生粗粒子浓度有所下降, 而二次气溶胶仍大幅度上升, 除尘措施没有抵消污染源的增加。

表 1 两次观测的气溶胶元素浓度

ng / m³

元素	细粒态			粗粒态			总浓度比值
	47 m	6 m	比值	47 m	6 m	比值	
Al	3212.5	3386.5	0.95	10002.9	7922.7	1.26	1.17
Si	2883.3	2479.1	1.16	16492.7	12127.5	1.36	1.33
P	495.5	515.3	0.96	686.0	678.0	1.01	0.99
S	2194.9	3594.8	0.61	1095.6	1741.0	0.63	0.62
Cl	1130.5	1060.0	1.07	462.4	684.8	0.68	0.91
K	956.7	633.3	1.51	1240.7	986.7	1.26	1.36
Ca	845.9	634.8	1.33	6810.7	6700.9	1.02	1.04
Ti	67.2	47.2	1.42	440.2	341.6	1.29	1.31
V	1.2	0.7	1.71	8.2	5.0	1.64	1.65
Cr	12.3	9.3	1.32	15.7	12.2	1.29	1.30
Mn	52.6	77.6	0.68	124.0	103.8	1.19	0.97
Fe	828.3	574.8	1.44	4378.0	3317.8	1.32	1.34
Ni	21.1	13.9	1.52	83.9	51.7	1.62	1.60
Cu	25.1	35.7	0.70	73.0	53.5	1.36	1.10
Zn	155.9	165.4	0.94	126.0	125.7	1.00	0.97
As	27.5	24.1	1.14	40.8	29.1	1.40	1.28
Se	13.4	5.6	2.39	26.5	9.0	2.94	2.73
Br	34.9	22.7	1.54	28.4	11.0	2.58	1.88
Sr	5.9	8.2	0.72	46.4	49.5	0.94	0.91
Pb	117.6	143.0	0.82	122.4	62.5	1.96	1.17

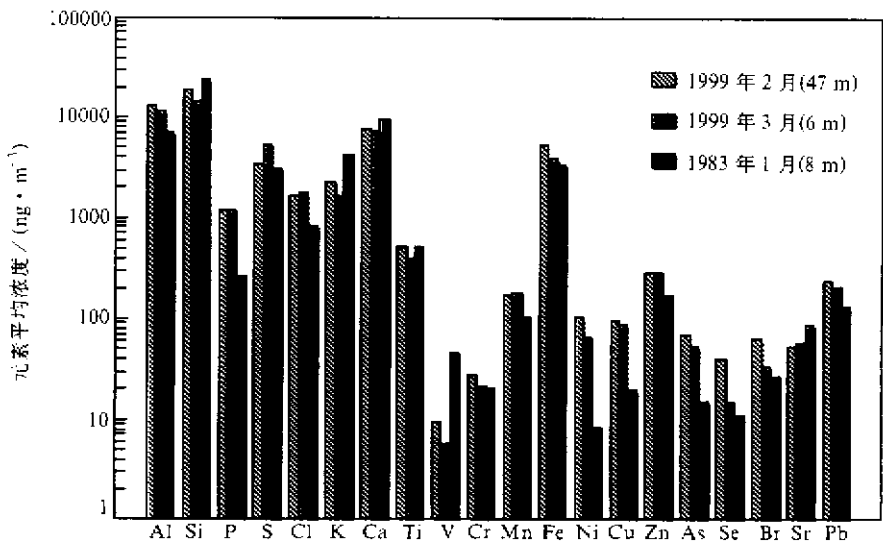


图 1 1999 年与 1983 年北京北郊地区气溶胶元素的平均浓度

细粒态气溶胶中，V 降低了 80%，K 降低了 60%，Cl 增大了近 1 倍。K 的减少主要由于观测点从乡村转变为城市引起，在 1983 年，观测点周围是农村郊区，居民生活的能源主要大量使用薪柴，其中含有较多的元素 K，而现在主要使用煤、液化气、天然气等。元素 Sr 浓度是 1983 年的一半。V 浓度的大大降低，是 1990 年北京城区的一

半^[4], 略高于 1980 年八达岭地区的值^[1], 可能是由于某种特定人为污染源如工业污染降低了。浓度增加幅度最大的是 Ni, 是 1983 年的 10 倍多, 是 1990 年城区浓度^[4]的 2 倍, 这可能与人为污染源的增大有关。关于 V 和 Ni 的元素浓度的大幅度变化, 其原因有待进一步研究。增加幅度较大的有: P 是 1983 年的 4.6 倍; Se、As、Cu 分别是 1983 年的 3.7、4.7、5.1 倍。这表明北京细粒态气溶胶在过去的十多年里增长更快, 这种增长可能来源于燃煤和汽车尾气的贡献。

目前, Pb 的含量是 1983 年的近 2 倍, 与 1983 年的城区浓度基本相当, 是 1987 年冬季在三环路内的观测结果^[4]的一半。这可以说明, 由于当年的郊区如今已变为城区, 大气气溶胶 Pb 含量大大增加。由于北京自 1999 年采用无铅汽油, 大气中的 Pb 含量已明显减少。目前, 大气中的 Pb 的来源有两种可能: 一种是来自局地污染扬尘, 由于以前排放的 Pb 沉降到地面, 扬尘中含有较多的 Pb; 另一种可能是由于原来使用含铅汽油而在汽车油箱中含有的残留的铅。具体原因需进一步实验研究确定。估计今后相当一段时间里 Pb 含量会逐渐下降。

3.2 气溶胶元素浓度的谱分布

大气气溶胶元素的浓度随粒径的分布可以在一定程度上反映其元素来源。图 2 是 Al 等元素的单峰谱分布图。谱分布呈单峰型, 浓度最大值出现在 4~8 μm 粗粒模态范围内, 表明这些元素主要来自土壤尘和烟尘。与此单峰谱分布图极其相似的还有 Si、Ca、Ti、V、Fe、Ni。研究表明^[3], 在 1983 年, Al、Si、Ca、Ti 的谱的峰值出现在 2~4 μm 和 4~8 μm 范围内。Sr 的谱分布在 6 m 高度峰值出现在 2~4 μm 而与上述元素分布略有差别。这几种元素在 47 m 的高度高于 6 m 高度的, 这可能应归于一些高架源的贡献。30~40 m 高的烟囱排放的污染物在 40~50 m 高度最大, 随风力不同, 而向风向下游扩散, 造成 47 m 高度比 6 m 高度浓度高。

图 3 是 Mn 与 As 元素谱分布的双峰谱分布图。K 与 Mn 相似, 其谱分布的双峰均出现在 0.5~1 μm 及 4~8 μm。As、Cl、Se 元素的双峰出现的粒径不固定, 主要在 0.25~0.5 μm 或 0.5~1 μm (细粒模态) 和 2~4 μm 或 4~8 μm (粗粒模态)。与这几个元素有所区别的是 P 的细粒模态峰值出现在 <0.25 μm 处。As 在 80 年代的元素谱分布呈双峰型, 粗粒态分量较小, 基本属于细粒态气溶胶, 而这次实验表明 As 的谱分布依然呈双峰型, 但粗粒态占的比重要高于细粒态, 因此已不属于细粒态气溶胶。

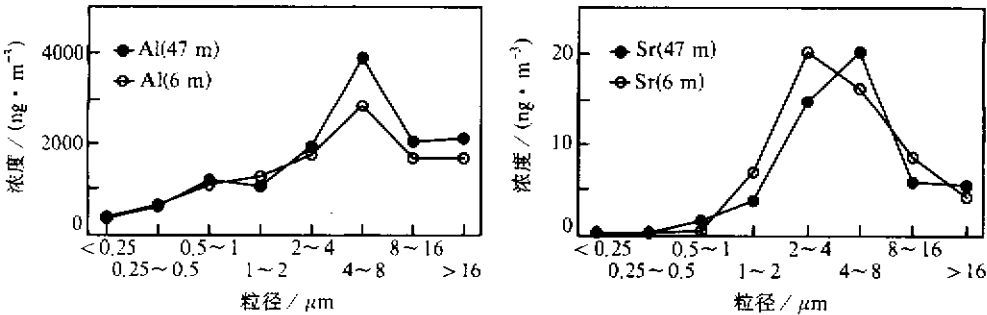


图 2 Al 和 Sr 元素的单峰分布图

Cu 在 80 年代初为双峰型, 现在在 47 m 变为明显的粗粒态单峰型, 在 6 m 高度这种双峰态不明显 (见图 4)。图 5 给出了 Pb 谱分布, Pb、S、Zn、Br 有非常相似的谱分布, 在 47 m 高度呈双峰分布, 峰值出现在 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ (Zn 为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$) 和 $4 \sim 8 \mu\text{m}$ 处, 而在 6 m 高度呈单峰分布, 峰值出现在 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 处。这几种元素谱分布的相似结构表明它们可能有相同的来源。Zn、Pb 元素谱分布与 80 年代初一样, 呈双峰型。

值得注意的是气溶胶中 S 元素的谱分布 (图 6), 47 m 高度 S 元素呈双峰分布, 但其粗粒态含量较小, 而在 6 m 高度呈明显的细粒态单峰分布。对此, 我们结合天气情况进行分析。在 6 m 高度我们取得了 6 组数据, 前 3 组 (两个晚上, 一个白天) 采样天气属于多云情况, 而后 3 组 (两个白天, 一个晚上) 采样天气属于多云转阴、小雨加雪, 空气湿度很大。从前 3 组数据看, 粗粒态峰不明显, 细粒态峰值也较小; 而后 3 组呈明显的细粒态单峰分布, 这是由于当时空气湿度趋于饱和, 达到 $80\% \sim 90\%$, 气溶胶表面吸附了大量的硫酸根离子引起。硫酸根离子来源于以下过程: SO_2 在气相中氧化成 H_2SO_4 后以气溶胶或气体形式进入液相, 或者 SO_2 被吸收进入液体后, 在液相中被氧化成硫酸根离子, 此即 SO_2 被转化为硫酸根离子的气相和液相途径。此外, SO_2 还可以在气液界面发生化学反应, 转化为硫酸根离子, 这就是多相反应。

3.3 气溶胶元素的富集因子及其来源分析

气溶胶元素的富集因子可写成

$$E = (c_x / c_r)_a / (c_x / c_r)_b,$$

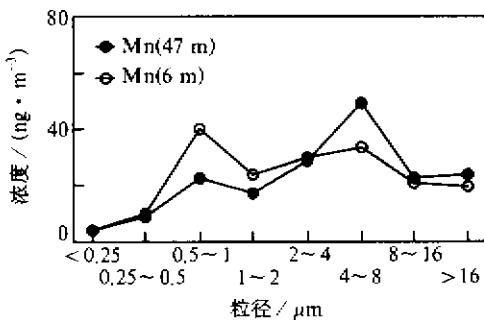


图 3 Mn 和 As 元素分布

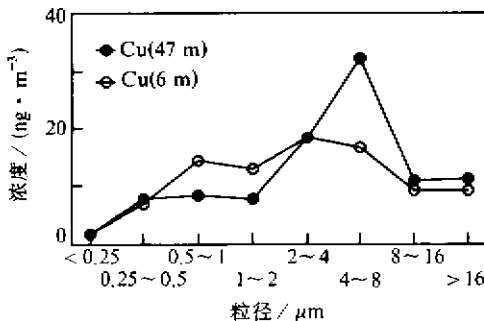


图 4 Cu 元素谱分布图

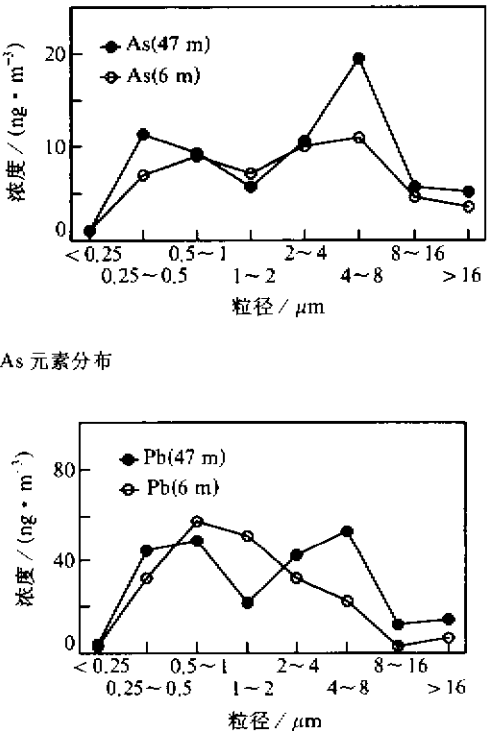


图 5 Pb 元素谱分布图

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, b 指背景气溶胶, r 指参考元素 (一般选地壳岩石元素 Al、Si、Fe 等)。这里选 Si 作为参考元素, 计算了当前北京地区相对于地壳元素^[5]的富集因子, 同时, 对 1983 年的观测结果也用 Si 作为参考元素重新作了计算, 计算结果列于表 2。

与 1983 年相比, K 和 Sr 的富集因子略有降低, V 的富集因子降低较多。其他元素的富集因子均明显增大。其中, Cr 的粗粒模态富集因子是 1983 年的 40 倍, Ni 的粗粒模态富集因子是 1983 年的 10 倍以上, 细粒模态是 14 倍多。Al 的细粒模态富集因子是 1983 年的 16 倍以上。这一结果表明, 自 1983 年以来, 北京的工业污染明显增加, 而自然沙尘却有减少的趋势。富集因子是 1983 年的 1~2 倍的有 Ca、Ti。富集因子是 1983 年的 2~5 倍的有 Pb、Br、Se、Zn、Fe、Mn、Cl、S 等。富集因子是 1983 年的 5~10 倍的有 As、Cu。这与观测地点的城市化带来的燃煤、交通等排放源的急剧增大密切相关。

随着北京市采取锅炉改造、汽车尾气控制和建筑扬尘治理等多项污染治理手段, 北京的大气状况有望得到改善。因此, 迫切需要进一步开展研究, 从而对北京地区大气污染物的来源以及治理效果有更好的了解, 从而为北京市污染治理提供科学决策依据。

表 2 北京北郊地区气溶胶元素的富集因子

元素	1999 年 2 月		1999 年 3 月		1983 年 1 月	
	细粒模态	粗粒模态	细粒模态	粗粒模态	细粒模态	粗粒模态
Al	3.76	2.05	4.61	2.20	0.22	1.24
S	805.25	70.26	1533.70	151.84	409.31	61.70
Cl	829.50	59.31	904.48	119.45	185.88	42.50
K	3.51	0.80	2.70	0.86	3.02	1.58
Ca	2.21	3.11	1.93	4.16	1.69	3.52
Ti	1.46	1.67	1.19	1.76	1.06	1.52
V	0.85	1.01	0.58	0.84	3.56	4.22
Cr	11.73	2.62	10.32	2.77	10.39	0.06
Mn	5.28	2.18	9.06	2.48	1.60	1.23
Fe	1.58	1.46	1.28	1.50	0.53	0.87
Ni	26.84	18.65	20.56	15.63	1.95	1.08
Cu	43.53	22.13	72.00	22.06	7.12	3.27
Zn	212.44	30.01	262.11	40.72	99.02	9.38
As	1457.30	377.94	1485.19	366.59	281.26	41.55
Se	25563.65	8837.08	12423.86	4081.63	6680.58	1312.65
Br	1331.60	189.41	1007.22	99.77	283.92	83.03
Sr	1.50	2.06	2.43	2.99	1.31	3.18
Pb	862.88	156.99	1220.20	109.02	391.44	42.03

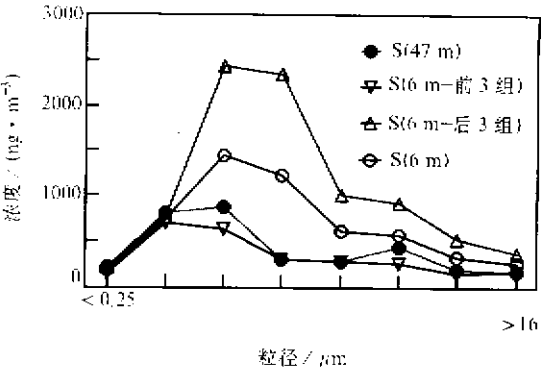


图 6 元素 S 谱分布

4 结论

通过对当前北京冬春季气溶胶化学成分的研究, 主要得到以下结论: (1) 在过去的 10 多年里, 北京细粒态气溶胶有更快的增长, 这种增长可能来源于燃煤和汽车尾气的贡献。今后需进一步加强对小粒子 PM₁₀ 特别是 PM_{2.5} 的研究。(2) 由于采用了无铅汽油, 目前大气气溶胶中的 Pb 含量与 90 年代初相比明显减少, 但仍然大于 80 年代初。这可能来源于局地污染尘或油箱中原来残留的铅, 具体原因需进一步研究; 估计经过一段时间后北京大气气溶胶中 Pb 的含量会减少较大幅度。(3) 高架源是北京地区气溶胶的主要来源之一。(4) 北京气溶胶的工业污染源呈上升趋势, 而自然沙尘却有减少的趋势。

致谢: 感谢中国科学院大气物理研究所大气边界层探测技术部冯克宏等同志在本实验中给予的热情支持

参 考 文 献

- 1 王明星, 北京冬春季大气气溶胶来源的研究, 科学探索, 1983, 3, 13~20.
- 2 任丽新, 吕位秀, 王明星, 北京冬春季大气气溶胶的化学成分的研究, 大气科学, 1982, 6, 11~17.
- 3 王明星, 任丽新, 吕位秀等, 北京一月大气气溶胶的化学成分及其谱分布, 大气科学, 1986, 10, 46~54.
- 4 汪新福, 朱光华等, 北京城区北部冬、夏季大气颗粒物化学成分和粒度分布, 大气科学, 1990, 14(2), 199~206.
- 5 Winchester, J. W. et al., Fine and coarse aerosol composition from a rural area in northern China, *Atmospheric Environment*, 1981, 15, 933~937.

Research on Elemental Concentrations and Distributions of Aerosols in Winter/ Spring in Beijing

Zhang Renjian, Wang Mingxing, Zhang Wen, Wang Yuesi and Li Aiguo

(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry,
Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Zhu Guanghua

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Radiatin Center, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract In 1999, aerosol samples were collected by cascade at the meteorological tower at the altitude of 47 m (February 23~28) and at the top of a two-level office building nearby at the altitude of 6 m (March 10~12) in Beijing. The 12 group aerosols samples obtained were analyzed using PIXE method, which resulted in 20 elemental concentrations and elemental distribution. From the observation, the elemental concentrations, elemental distribution and their changes are analyzed. It has been found that concentrations of most elements of aerosols increase much compared with that in the past except that the concentrations of V, K, Sr decrease. It shows that the source of aerosols in Beijing has changed much in the past decade.

Key words: aerosol; elemental distribution; concentration