

王丽丽, 张仁健, 李定龙, 等. 2009. 北京秋季气溶胶化学成分的高分辨率观测及来源分析 [J]. 气候与环境研究, 14 (4): 399–404.
Wang Lili, Zhang Renjian, Li Dinglong, et al. 2009. High-resolution observation of chemical components of atmospheric aerosol in autumn of Beijing and its source identification [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 14 (4): 399–404.

北京秋季气溶胶化学成分的高分辨率观测及来源分析

王丽丽^{1,2} 张仁健² 李定龙¹ 荆俊山²

1 江苏工业学院环境与安全工程学院, 常州 213164

2 中国科学院大气物理研究所东亚区域气候—环境重点实验室, 北京 100029

摘要 2001年9月30日~10月6日在北京北三环和北四环之间的中国科学院大气物理研究所气象塔院内使用步进采样仪对气溶胶进行了高分辨率连续采样(每2 h采集1个样品), 并对样品用PIXE方法进行了元素分析, 得到20种元素的浓度。分析结果表明, 气溶胶各元素浓度随时间的变化趋势基本一致, 且日变化特征显著, 早晚出现峰值。降雨期间Ti、Si、Fe等元素浓度急剧下降。S、Pb、Cl、Zn等与人类活动相关的气溶胶元素的富集因子很高。因子分析结果表明, 北京秋季大气气溶胶主要源于土壤尘、燃煤尘、工业源和汽车尾气排放等。

关键词 大气气溶胶 化学成分 富集因子 因子分析

文章编号 1006-9585 (2009) 04-0399-6 **中图分类号** X131.1 **文献标识码** A

High-Resolution Observation of Chemical Components of Atmospheric Aerosol in Autumn of Beijing and Its Source Identification

WANG Lili^{1,2}, ZHANG Renjian², LI Dinglong¹, and JING Junshan²

1 College of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164

2 Key Laboratory of Regional Climate-Environment Research for Temperate East Asia, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

Abstract Aerosol samples were collected continuously by a step sampler with a 2-hour time step during 30 September–6 October 2001 at meteorological tower at the height of 8 m in Beijing. Chemical composition of aerosol samples was analyzed by using PIXE method. The results showed that the diurnal variations of element concentrations were remarkable, and higher pollutant concentrations often occurred in the morning and midnight. Enrichment factors of S, Pb, Cl, Zn in atmospheric aerosol in Beijing which had a close relationship with the human activities were very high. Factor analysis for element concentrations further indicated that main sources affecting atmospheric aerosol concentrations in Beijing were soil matters, coal combustion, industry dust and vehicle emission.

Key words atmospheric aerosols, chemical composition, enrichment factors, factor analysis

收稿日期 2008-04-02 收到, 2009-03-18 收到修定稿

资助项目 国家重点基础研究发展规划项目 2007CB407303 和国家自然科学基金资助项目 40675074

作者简介 王丽丽, 女, 1983年出生, 硕士研究生, 主要从事大气环境方面的研究。E-mail: wll2003sky@yahoo.com.cn

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(王明星等, 2001), 对大气环境质量和人体健康都有很大影响。大气气溶胶能直接参与大气中云的形成及湿沉降(雨、云、冰和雾等)过程和光化学过程。高浓度的气溶胶可以降低大气能见度。微米级的气溶胶粒子可影响人的呼吸系统, 危害人体健康。因此气溶胶一直是大气科学和环境科学的重要研究内容之一(王明星, 2000; 许黎等, 2002)。

随着经济的迅速发展, 北京人口和机动车辆急剧增加, 大气污染日益严重, 可吸入颗粒物已成为北京市的首要空气污染物, 它是气溶胶的重要组成部分(杨东贞等, 2002)。大气中气溶胶颗粒物的排放源众多且来源复杂, 因此研究北京大气气溶胶的污染特征及其来源, 对科学有效地控制北京市大气颗粒物污染有着重要的实际意义。过去几年, 已有不少关于北京大气气溶胶的研究, 张仁健等(2000)研究了北京冬春季气溶胶的化学成分及谱分布, 谢骅等(2001)研究了北京大气细粒态气溶胶的化学成分; 但多是基于 12 h 或 24 h 观测采样的气溶胶化学成分谱分布的研究, 有关气溶胶高分辨率化学成分的时间变化特征研究较少。本文利用 2001 年 9 月 30 日~10 月 6 日的北京大气气溶胶高分辨率元素浓度资料, 分析了北京秋季气溶胶化学成分的时间变化特征及其污染来源。

2 实验方法

2.1 观测与采样

2001 年 9 月 30 日~10 月 6 日, 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气象观测塔的小院内进行了为期 7 天的大气气溶胶采样。采样点位于气象塔东部约 50 m 的二层楼顶(高度约 8 m)。使用日本生产的步进式时间序列自动采样仪(Zhang et al., 2008), 该采样仪为连续自动采样, 间隔设置为 2 h。采样膜是日本生产的孔径为 1 μm 的 Teflon 膜, 每个样品条宽 34 mm, 长 256 mm, 最多可采集 40 个样品。样

品形状为直径 4.7 mm 的圆, 两个样品圆心的距离为 5 mm。采样器流量为 1 L $\cdot$ min⁻¹, 使用前校准流量。本次试验取得 2 组共 67 个样品。

2.2 样品元素分析

收集的气溶胶样品在北京师范大学低能物理研究所的 2 $\times$ 1.7 MV 串列加速器上进行质子激发 X 荧光(PIXE)分析(朱光华等, 2000), 得到 Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Pb 共 20 种元素的浓度。其中, As 和 V 元素仅在 3 个样品中检出, Br、Se 元素分别在 6 个和 2 个样品中检出。

3 结果与讨论

3.1 气溶胶元素浓度

表 1 是观测的北京秋季气溶胶 20 种元素浓度的平均值及标准差。从表 1 中各元素的平均浓度来看, 地壳中元素 Si 最高, 平均浓度达 9.28 $\pm$ 4.21 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其次是 Ca 元素, 平均浓度达 6.60 $\pm$

表 1 2001 年 9 月 30 日~10 月 6 日北京大气气溶胶元素浓度
Table 1 The concentrations of Beijing atmospheric aerosols during 30 Sep–6 Oct 2001 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

元素	平均值	标准差	最大值	最小值	超过检测线样品数
Si	9.28	4.21	23.38	0.71	67
Ca	6.60	3.23	17.20	0.42	67
S	2.73	1.15	5.03	0.82	67
Fe	2.41	1.14	5.67	0.13	67
Al	2.18	0.97	5.46	0.14	67
K	1.65	0.79	4.59	0.12	67
Mg	0.90	0.44	2.10	0.24	63
Cl	0.79	0.69	3.81	0.03	67
Ti	0.21	0.10	0.52	0.01	67
Zn	0.21	0.17	1.19	0.01	67
P	0.17	0.09	0.36	0.02	57
Pb	0.12	0.06	0.28	0.04	42
Mn	0.06	0.03	0.18	0.01	66
Cu	0.04	0.03	0.22	0.01	59
Ni	0.02	0.02	0.11	0.01	66
Cr	0.01	0.01	0.03	0.01	29
Br	0.07		0.11	0.04	6
As	0.05		0.07	0.04	3
Se	0.05		0.05	0.05	2
V	0.02		0.03	0.01	3

$3.23 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。其他元素平均浓度的递减序列为： $\text{S} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Cl} > \text{Ti} (\text{Zn}) > \text{P} > \text{Pb} > \text{Br} > \text{Mn} > \text{As} (\text{Se}) > \text{Cu} > \text{Ni} (\text{V}) > \text{Cr}$ 。Si、Ca、S、Fe、Al、K 6 种元素的浓度之和约占总元素浓度的 90.1%，而 Mg、Cl、Zn、Ti 及 Pb 等其他 14 种元素的浓度之和仅占总元素浓度的 9.9%。可见，Si、Ca、S、Fe、Al 和 K 元素是气溶胶中主要组成部分。

3.2 气溶胶元素浓度的日变化特征及其影响因素

3.2.1 气溶胶元素浓度的日变化

图 1 是北京 2001 年 9 月 30 日~10 月 6 日大气气溶胶各元素时平均浓度的日变化。图中纵坐标是根据下式经标准化处理后得到的各元素无量纲浓度：

$$c_{\text{std}} = (c - c_{\text{avg}}) / \sigma, \quad (1)$$

其中， c 是样品元素浓度， c_{avg} 是元素浓度的平均值， σ 是元素浓度的标准差（王红斌等，2000）。

由图 1 可以看出，气溶胶元素浓度随时间的

变化规律基本一致，日变化特征显著，呈“多峰型”，峰值主要出现在 7 时、19 时及夜间 1 时（北京时间，下同）左右。上午各元素浓度峰值出现的时段不太一致，Cu、Cl、Zn、S 等元素的峰值出现在 7 时左右，而 Si、Al、Ti、Ca 等元素的峰值出现在 11 时左右，这可能是由于周围环境中各种污染源排放的影响。下午时段的各元素浓度明显要比上午低，特别在 13~15 时左右，这是由于午后强的对流作用，向上垂直输送能力加强，使得各元素浓度均较低。之后各元素浓度又逐渐增大，到 19 时左右达到峰值。这可能与该时段交通繁忙及路面扬尘有关。夜间气溶胶各元素在 1 时左右出现峰值，这是因为午夜多出现逆温，近地层大气处于层结稳定状态，气溶胶粒子不易向上输送，不利于扩散，因此气溶胶元素浓度较高。

3.2.2 降雨对气溶胶元素浓度的影响

10 月 3 日凌晨 4 时至上午 11 时左右出现一次降雨过程。表 2 是 10 月 3 日 4~6 时与 2~4 时气

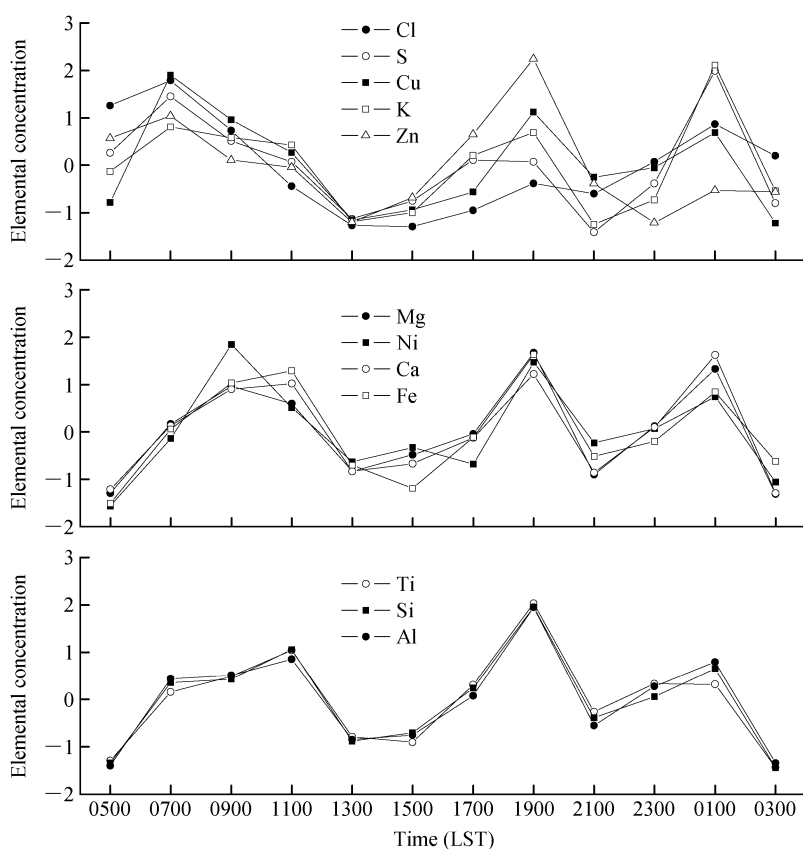


图 1 北京秋季大气气溶胶各元素浓度的日变化

Fig. 1 Diurnal variation of Aerosols elemental concentration in Beijing

溶胶各元素浓度的比值。从表 2 可以看出, 降雨时段各元素浓度迅速下降。其中, 土壤元素 Ti、Si、Al、Ca 等浓度下降幅度均超过 80%, 特别是 Ti 下降幅度最大, 降幅约 92%, 这是因为降雨过程不但使大气中的气溶胶颗粒物通过雨滴作用带到地面并去除, 而且减少了由于建筑施工、生产活动、交通运输等引起的地面扬尘 (王珩等, 2004)。

3.3 富集因子分析

由于大气气溶胶中各元素的形成机制和来源不同, 其元素的富集程度也不同。通常用富集因子 (Enrichment Factor, EF) 表示气溶胶中某元素的富集程度 (张仁健, 2002)。EF 值越大富集程度就越高, 即人为源的贡献越大。如果某种元素的 $EF < 10$, 则可以认为相对于地壳来说没有富集, 其主要由进入大气中的土壤或岩石风化的尘埃形成 (唐孝炎, 1990)。元素富集因子 (E_F) 的定义:

$$E_F = (c_x/c_r)_a / (c_x/c_r)_b, \quad (2)$$

其中, c_x 表示所要分析的元素浓度, c_r 为参考元素的浓度; a 指大气气溶胶, b 指背景气溶胶。参考元素一般指来自地壳和海洋的丰度高且人为污染少的元素, 如 Al、Si、Fe 等, 这里选择 Si。地壳元素浓度见 Winchester et al. (1981)。

由公式 (2) 计算得到的各元素富集因子见图 2。由图可以看出, 各元素的富集因子由大到小的顺序为 S、Pb、Cl、Zn、Cu、Ni、Ca、Mn、K、Fe、Ti、Mg 和 Al。Al、Mg、Ti、Fe 等元素的富

表 2 气溶胶元素浓度降雨时与降雨前的比值

Table 2 Ratios of aerosol elemental concentrations before and in rainfall period

元素	$c_1/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$c_2/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	c_2/c_1
Al	1.09	0.14	0.12
Si	4.32	0.74	0.17
S	1.18	0.83	0.70
Cl	0.37	0.07	0.20
K	0.54	0.12	0.22
Ca	3.03	0.42	0.14
Ti	0.09	0.01	0.08
Mn	0.02	0.01	0.34
Fe	0.98	0.15	0.15
Zn	0.04	0.01	0.28

注: c_1 和 c_2 分别代表 10 月 3 日 2~4 时降雨前和 4~6 时降雨时的各元素浓度

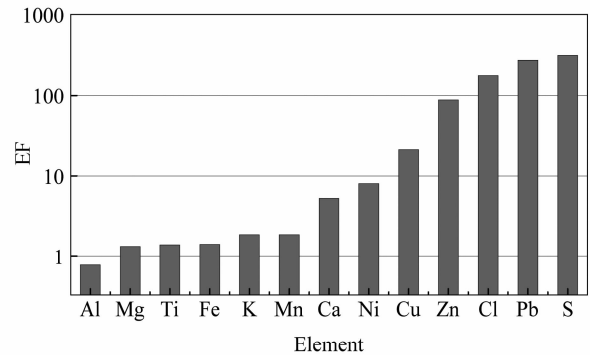


图 2 北京市秋季气溶胶元素的富集因子

Fig. 2 The enrichment factors of Beijing aerosol in autumn

集因子不大, 均小于 10, 说明这类元素主要来自地壳等自然源。S、Pb、Cl、Zn、Cu 的富集因子大于 10, 如 S 和 Pb 的富集因子分别达到 311.2 和 272.9, 比地壳元素的富集因子高出几个数量级, 说明这些元素在气溶胶中是富集的, 除来自地壳等自然源外, 还来自人为源的排放。通常认为, 大气颗粒物中的 S 主要来自煤和焦炭的燃烧。Pb 可能来自燃煤、汽车尾气及生物质的燃烧 (张仁健等, 2007)。

3.4 元素浓度的因子分析

因子分析方法是气溶胶源解析的重要方法之一 (Salvador, 2004; 浦一芬, 2006)。应用 SYSTAT 统计分析软件对北京 9 月 30 日~10 月 6 日监测的气溶胶元素的浓度数据进行最大方差旋转因子分析, 计算结果列于表 3。结果表明, 第 1、2、3、4 个因子分别占 42.7%、18.5%、12.9% 和 12.1%, 这 4 个因子的方差约占整个数据组方差的 86%。第 1 个因子与 Mg、Al、Si、Ca、Ti 及 Fe 元素有很高的相关度, 可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 S、Zn、Pb 的相关程度很高, 故此因子可能代表燃煤、生物质燃烧及汽车尾气排放源; 第 3 个因子与元素 Mn 的相关性很高, 可能来自一些钢铁工业排放源及燃油; 第 4 个因子与元素 Cl、Cu 的相关性很高, 可能来自排放 Cl、Cu 的特殊源, 如化工、冶金工业等。

4 结论

通过对 2001 年 9 月 30 日~10 月 6 日北京大

表 3 2001 年 9 月 30 日~10 月 6 日北京气溶胶元素浓度最大方差旋转因子分析

Table 3 Rotational maximum variance factor analysis element concentration of Beijing during 30 Sep—6 Oct 2001

元素	相关系数			
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
Mg	0.87	0.10	0.14	-0.06
Al	0.96	0.11	0.11	0.12
Si	0.95	0.14	0.07	0.15
S	0.22	0.89	0.08	-0.01
Cl	0.00	0.14	0.47	0.80
K	0.59	0.52	0.51	0.09
Ca	0.88	0.17	0.34	0.16
Ti	0.92	0.22	0.05	0.15
Mn	0.25	0.13	0.91	0.11
Fe	0.86	0.25	0.32	0.17
Ni	0.65	0.35	-0.18	0.31
Cu	0.36	0.16	-0.07	0.86
Zn	0.19	0.82	0.01	0.18
Pb	0.10	0.70	0.45	0.22

气气溶胶的监测分析，得出如下结论：

(1) 气溶胶元素平均浓度的递减序列为：Si、Ca、S、Fe、Al、K、Mg、Cl、Ti (Zn)、P、Pb、Br、Mn、As (Se)、Cu、Ni (V)、Cr。北京大气气溶胶以 Si、Ca、S、Fe、Al 和 K 等地壳元素为主，这 6 种元素的浓度之和约占总元素浓度的 90.1%。

(2) 气溶胶各元素浓度随时间变化规律基本一致，且各元素浓度存在明显的日变化，呈多峰型，峰值主要出现在 1、7 和 19 时左右。降雨对大气气溶胶有明显的清除作用，Ti、Al、Ca、Fe 等元素浓度在降雨期间急剧下降，其中 Ti 下降了约 92%，降幅最大。

(3) 富集因子分析表明，S、Pb、Cl、Zn 等气溶胶元素的富集因子较高。特别是 S 和 Pb 的富集因子比地壳元素的富集因子高出几个数量级，表明这些元素受人为源的影响较大。因子分析结果表明，土壤尘、煤烟尘、工业源和汽车尾气排放为北京秋季气溶胶的重要污染源。

参考文献 (References)

Salvador P, Artinano B, Alonso D G, et al. 2004. Identification

and characterization of sources of PM10 in Madrid (Spain) by statistical methods [J]. Atmos. Environ., 38 : 435 - 447.

浦一芬, 吴瑞霞. 2006. 2004 年北京秋季大气颗粒物的化学组分和来源特征 [J]. 气候与环境研究, 11 (6) : 739 - 744. Pu Yifen, Wu Ruixia. 2006. Researches on chemical composition and sources of atmospheric particles in autumn of Beijing in 2004 [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 11 (6) : 739 - 744.

唐孝炎. 1990. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 185 - 208. Tang Xiaoyan. 1990. Atmospheric Environmental Chemistry [M] (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 185 - 208.

王红斌, 陈杰, 刘鹤, 等. 2000. 西安市夏季空气颗粒物污染特征及来源分析 [J]. 气候与环境研究, 5 (1) : 51 - 56. Wang Hongbin, Chen Jie, Liu He, et al. 2000. Analysis on the sources and characters of particles in summer in Xi'an [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 5 (1) : 51 - 56.

王珩, 于金莲. 2004. 大气中 PM10 浓度的影响因素及其污染变化特征分析 [J]. 上海师范大学学报 (自然科学版), 33 (3) : 98 - 102. Wang Heng, Yun Jinlian. 2004. The effect factors on the PM10 concentration in atmosphere and the analysis of the variation features of PM10 pollution [J]. Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences) (in Chinese), 33 (3) : 98 - 102.

Winchester J W, Lu Weixiu, Ren Lixin, et al. 1981. Fine and coarse aerosol composition from a rural area in Northern China [J]. Atmos. Environ., 15: 933 - 937.

王明星. 2000. 气溶胶与气候 [J]. 气候与环境研究, 5 (1) : 1 - 5. Wang Mingxing. 2000. Aerosol in relation to climate change [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 5 (1) : 1 - 5.

王明星, 张仁健. 2001. 大气气溶胶研究的前沿问题 [J]. 气候与环境研究, 6 (1) : 119 - 124. Wang Mingxing, Zhang Renjian. 2001. Frontier of atmospheric aerosols researches [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 6 (1) : 119 - 124.

谢骅, 王庚辰, 任丽新, 等. 2001. 北京市大气细粒态气溶胶的化学成分研究 [J]. 中国环境科学, 21 (5) : 432 - 435. Xie Hua, Wang Gengchen, Ren Lixin, et al. 2001. Study on chemical composition of the atmospheric fine aerosol in Beijing city [J]. China Environmental Science (in Chinese), 21 (5) : 432 - 435.

许黎, 冈田菊夫, 张鹏, 等. 2002. 北京地区春末—秋初气溶胶理化特性的观测研究 [J]. 大气科学, 26 (3) : 401 - 411. Xu Li, Okada Kikuo, Zhang Peng, et al. 2002. An observational study of physical and chemical characteristics of atmospheric aerosol particles from late spring to early autumn over the Beijing area [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences (in Chinese), 26 (3) : 401 - 411.

杨东贞, 于海青, 丁国安, 等. 2002. 北京北郊冬季低空大气气溶胶分析 [J]. 应用气象学报, 13 (特刊) : 114 - 126. Yang Dongzhen, Yu Haiqung, Ding Guoan, et al. 2002. Analysis of aerosols in the lower-level atmosphere over Beijing northern suburbs

- in winter [J]. Journal of Applied Meteorological Science (in Chinese), 13 (Suppl.): 114-126.
- 张仁健, 王明星, 张文, 等. 2000. 北京冬春季气溶胶化学成分及其谱分布研究 [J]. 气候与环境研究, 5 (1): 6-12. Zhang Renjian, Wang Mingxing, Zhang Wen, et al. 2000. Research on elemental concentrations and distributions of aerosols in winter/spring in Beijing [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 5 (1): 6-12.
- 张仁健, 王明星, 胡非, 等. 2002. 采暖期前和采暖期北京大气颗粒物的化学成分研究 [J]. 中国科学院研究生院学报, 19 (1): 75-81. Zhang Renjian, Wang Mingxing, Hu Fei, et al. 2002. Elemental concentrations and distributions of atmospheric particle before and in heating period in Beijing [J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences (in Chinese), 19 (1): 75-81.
- 张仁健, 邹捍, 沈振兴, 等. 2007. 云南丽江大气气溶胶的化学成分谱分析 [J]. 高原气象, 26 (6): 1319-1323. Zhang Renjian, Zou Han, Shen Zhenxing, et al. 2007. Size distribution of chemical characteristics of aerosol at Lijiang of Yunnan Province [J]. Plateau Meteorology (in Chinese), 26 (6): 1319-1323.
- Zhang Renjian, Han Zhiwei, Shen Zhenxing, et al. 2008. Continuous measurement of number concentrations and elemental composition of aerosol particles for a dust storm event in Beijing [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 25 (1): 89-95.
- 朱光华, 王广甫. 2000. PIXE 分析技术的国际横向比对结果 [J]. 气候与环境研究, 5 (1): 80-84. Zhu Guanghua, Wang Guangfu. 2000. Cross-check of PIXE analysis between three laboratories [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 5 (1): 80-84.