

北京市大气 $PM_{2.5}$ 中矿物成分的污染特征

杨复沫¹, 贺克斌¹, 马永亮¹, Steven H. Cadle², Tai Chan², Patricia A. Mulawa²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. GM Research & Development Center, Warren MI 48090-9055, U.S.A.)

摘要: 为了解北京市大气细粒子中矿物成分的浓度水平和污染特征, 在清华园和车公庄进行了连续 1a 的 $PM_{2.5}$ 累积周采样和全样品分析. Al、Si、Ca、Mg 和 Fe 等地壳元素的周变化相似, 最大周均浓度均出现在春季有强沙尘天气的一周; 其季节变化显著, 显示季节性的源排放以及气象条件对矿物成分的含量影响显著. 土壤尘的季节平均浓度从夏季逐步上升, 至次年春季达到最高 ($21.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 表明春季频繁发生的沙尘天气对土壤尘细粒子有重要贡献. 大量的建筑活动可能大大增加了北京细粒子中 Ca 的负荷, 应加强其排放控制.

关键词: 矿物成分; 地壳元素; 土壤尘; $PM_{2.5}$; 污染特征; 北京

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0026-05

Characteristics of Mineral Component in Ambient $PM_{2.5}$ in Beijing

YANG Fu-mo¹, HE Ke-bin¹, MA Yong-liang¹; Steven H. Cadle², Tai Chan², Patricia A. Mulawa²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. GM Research & Development Center, Warren MI 48090-9055, USA)

Abstract: To understand the concentration levels and temporal variations of the mineral component of $PM_{2.5}$ in the ambient air of Beijing, weeklong samples were simultaneously collected for one year at Qinghuayuan and Chegongzhuang. The concentrations of five major crustal elements Al, Si, Ca, Mg, and Fe exhibited similar significant weekly variations, with their maximum values in the week of a serious dust event in the spring of 2000. Obvious seasonal pattern was also found for these elements, indicating different influences on fine mineral particles from the source emissions and meteorology in different seasons. Soil dust concentration increased from a low level in summer to the peak value ($21.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) in spring, suggesting that frequent dust events made a significant contribution to fine soil dust. A large number of construction activities in Beijing substantially increased the loading of fine calcium-bearing particles, and their emissions thus need to be further controlled.

Key words: mineral component; crustal elements; soil dust; $PM_{2.5}$; pollution characteristics; Beijing

大气颗粒物中的矿物成分主要是 Al、Si、Ca、Mg、Fe、K、Na 和 Ti 等地壳元素的氧化物. 从全球角度而言, 矿物颗粒物是大气气溶胶的主要构成部分之一; 在地区范围的尺度上, 其对天气的辐射强迫可超过硫酸盐颗粒物而与云的强迫作用相当^[1]. 此外, 大气细粒子 $PM_{2.5}$ 中的矿物尘 (Mineral dust, 也称为土壤尘 (Soil dust) 或地壳尘 (Crustal dust)) 与非矿物尘的粒径分布有所不同, 对人体健康和大气能见度的影响也相应有所不同^[2,3]. 笔者曾基于 1999 年 7 月 ~ 2000 年 6 月在北京 2 个采样点的连续同步采样, 着重对 $PM_{2.5}$ 的质量浓度、主要化学组分如含碳成分和水溶性离子 (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+) 等的季节变化以及总体质量平衡等加以分析^[4,5]; 矿物成分在 $PM_{2.5}$ 中也占有一定的含量, 但未对其浓度水平与污染特征进行深入探讨. 另一方面, 沙尘天气近年来对北京市空气质量的影响突出. 因此, 北京 $PM_{2.5}$ 中矿物成分的浓度水平、时间变化特征以及沙尘天气的影响值得引起关注和进行深入分析, 这对

于全面了解 $PM_{2.5}$ 的污染特征及其对人体健康和大气环境的影响十分重要和必要.

1 采样与分析

本研究的采样与分析方法以及质量保证措施在以前的文章中已有详细描述^[4,5], 在此仅作简要介绍. 2 个采样点分别位于车公庄和清华园, 相距约 10 km. 采样器为美国 Aerosol Dynamics 公司生产的小流量 $PM_{2.5}$ 采样器, 布置在距地面约 3 m 高的屋顶上. 采样器 3 个通道的采样流量均为 0.4 L/min, 每一批样品的累积采样时间为一周. 单滤膜通道中 Teflon 膜 (Gelman 生产的 TeflonTM # R2PJ047) 上采集的样品采用微量天平称重, 并采用 X 射线荧光 (XRF) 标准方法分析 40 种元素 (Na-U) 的含量.

收稿日期: 2003-11-21; 修订日期: 2004-01-16

基金项目: 通用汽车 (GM) 资助国际合作项目

作者简介: 杨复沫 (1967 ~), 男, 博士后, 主要从事大气污染控制研究.

2 结果与讨论

2.1 地壳元素的浓度水平

车公庄和清华园 2 个采样点的 $\text{PM}_{2.5}$ 中包括地壳元素在内的化学组分相似^[5], 因此本文主要以清华园采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 中的矿物成分进行讨论. 表 1 列出了北京 $\text{PM}_{2.5}$ 中地壳元素的年均浓度值与标准偏差, 作为比较表中同时还列出了我国上海(同济采样点)1999 年 3 月~2000 年 2 月、美国洛杉矶市区 1995 年 1 月~1996 年 2 月以及澳大利亚布里斯班 1993 年 12 月~1995 年 11 月 $\text{PM}_{2.5}$ 中地壳元素的平均浓度^[6~8]. 北京地壳元素的浓度比南方大城市上海高 0.40~1.24 倍, 比机动车污染占主导地位的洛杉矶高 1.25~16.3 倍, 比亚热带海滨清洁城市布里斯班则均高 1 个数量级, 达 22.6~41.7 倍. 将地壳元素的浓度对于 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度进行归一化处理之后, 北京与上海的地壳元素浓度比值为 0.70~1.12, 而除 Mg 之外北京与洛杉矶以及与布里斯班的该比值(1.32~4.19)均远大于 1, 表明矿物成分对北京 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献率与上海相近, 而远高于其它洛杉矶和布里斯班.

表 1 北京市与其它城市 $\text{PM}_{2.5}$ 中地壳元素的浓度以及 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度比较/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Average concentrations of crustal elements in $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing and other cities/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

元素	北京	上海	洛杉矶	布里斯班
Al	0.81 ± 0.53	0.46	0.09	0.029
Si	2.48 ± 1.57	1.26	0.21	0.08
Ca	1.21 ± 0.52	0.54	0.07	0.029
Mg	0.27 ± 0.09	0.19	0.12	
Fe	1.15 ± 0.48	0.82	0.21	0.051
$\text{PM}_{2.5}$	125	62.4	30.3	7.3

在 5 种地壳元素中, 北京的 Ca 浓度水平居于第

2 位, 而其它城市的 Ca 则居于第 3 位; 并且, 北京与其它 3 个城市 Ca 的浓度比和归一化浓度比均是最高. 进一步的分析显示, 以北京 A 层土壤为参考物质, 以 Al 和 Si 为参考元素时^[9], 2 个采样点 Ca 的富集因子分别为 8 和 12, 表明 Ca 有所富集^[10]. 上述分析表明, Ca 对北京大气细粒子的贡献率显著超过上述不同地域的 3 个城市, 并大约是来自于土壤贡献(浓度)的 10 倍. 由于 Ca 是建筑尘的标识元素, 因此北京大量的建筑活动(如 2001 年 6 月统计建筑工地和拆迁工地超过 1200 个, 涉及面积约 $3200 \times 10^4 \text{m}^2$ ^[11])可能是造成额外的细粒子 Ca 负荷的主要原因.

2.2 地壳元素的时间变化特征

$\text{PM}_{2.5}$ 中地壳元素的周均浓度随时间的变化如图 1 所示(其中有 2 周因为单滤膜通道的采样滤膜破损而无数据). Al、Si、Ca、Mg 和 Fe 等 5 种地壳元素的周均浓度呈现相似的时间变化形式, 即从夏季至次年春季逐步上升并达到最高. 进一步的相关分析显示这些元素在 $\alpha = 0.01$ 的水平上均存在显著的线性相关性(相关系数 $r = 0.71 \sim 0.96$), 表明它们在大气中的扩散过程十分相似. 其周际变化的幅度除夏季与初秋较小之外均较大, 尤以春季为甚, 最大相差达 3.7 倍. 5 种元素的最高周均浓度均出现在 2000 年 4 月 20~27 日的一周, 并且与相邻前后一周的周际变化十分剧烈, 可能与该周中 4 月 25~26 日强沙尘天气(4 月 25 日车公庄 TSP 和 PM_{10} 的日均浓度分别高达 $1731 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $747 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)有关. 与此相反, $\text{PM}_{2.5}$ 在该周处于较低的浓度水平($91 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), $\text{PM}_{2.5}$ 中的人为污染成分也是如此^[10]. 这可能是由于伴随沙尘天气大气扩散条件往往较好的缘故. Choi 等人在汉城发生沙尘天气期间也观察到 TSP 和 PM_{10} 中的地壳元素浓度大幅度上升,

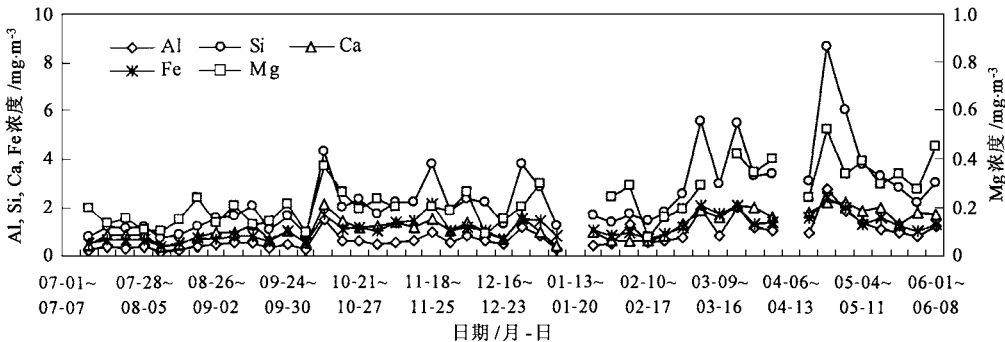


图 1 $\text{PM}_{2.5}$ 中地壳元素浓度的周变化(1999~2000 年)

Fig. 1 Weekly variations of concentrations of crustal elements in $\text{PM}_{2.5}$ (1999~2000)

而来自于人为污染的重金属浓度则显著下降^[12].

图 2(a) 是 $PM_{2.5}$ 中地壳元素浓度的季节分布. 除 Ca 和 Mg 元素冬季的平均浓度略低于秋季之外, 各地壳元素的平均浓度从 1999 年夏季至 2000 年春季均单调上升, 显示季节性的排放差异以及气象条件不同对矿物成分的含量影响显著. Ca 和 Mg 元素 (水泥的标识元素) 冬季的平均浓度低于秋季与这一季节建筑施工活动减少相一致. 与 $PM_{2.5}$ 浓度从冬季到春季大幅度降低 (比值为 0.63) 相反, 春季与冬

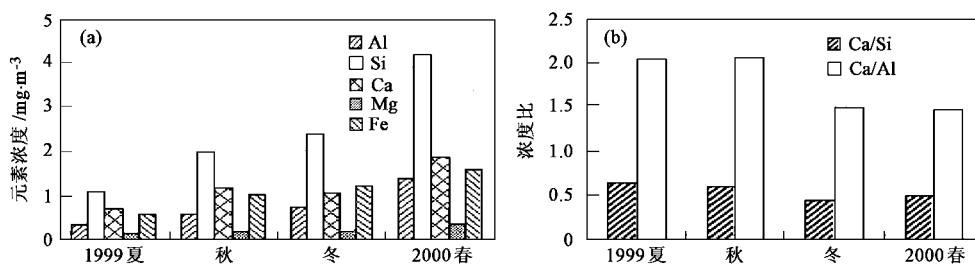


图 2 $PM_{2.5}$ 中地壳元素浓度的季节变化 (a) 以及 Ca 与 Si 和 Al 浓度比的季节变化 (b)

Fig. 2 Seasonal variations of concentrations of crustal elements in $PM_{2.5}$ (a) and mass ratios of Ca to Si and Al (b)

由图 2(b) 可见, Ca 与 Al 和 Ca 与 Si 在冬春季 (旱季) 的浓度比 (Ca/Al 和 Ca/Si) 远低于夏秋季的相应比值, 其中 Ca/Al 和 Ca/Si 分别低 53% 和 62%. 冬季该比值低可能主要是由于建筑施工活动大大减少导致 Ca 的浓度相应降低, 而春季该比值低的原因则可能主要是由于频繁出现的沙尘天气导致 Al 和 Si 的浓度大幅度增加^[13].

2.3 土壤尘

大气颗粒物中土壤尘的含量通常根据数种主要地壳元素 (Al、Si、Ca、Fe、Ti 和 K) 的氧化物浓度并考虑其它氧化物、水和碳酸盐的浓度加以修正而进行估算^[14]. 在本研究中, Ti 元素的浓度多低于检测限, 因而未计入; 而 Mg 元素与 Al、Si、Fe 和 Ca 均高度线性相关, 也是一种典型的地壳元素, 故将其氧化物 (MgO) 计入土壤尘; 2 个采样点 K 元素与其它地壳元素均不线性相关, 且总 K 中约有 75% 为水溶性 K (表明其主要来自于非土壤尘)^[10], 因此基于有关粗颗粒物长期研究中的浓度比 $K/Fe = 0.6$ ^[15] (北京 A 层土壤中 K 和 Fe 元素的丰度比 0.65)^[9] 与该比值接近) 和 Fe 的含量来计算土壤 K. 最终, 土壤尘的浓度根据下式估算: $2.20[Al] + 2.49[Si] + 1.63[Ca] + 2.42[Fe] + 1.93[Mg]$.

图 3 是 $PM_{2.5}$ 与其中土壤尘的周均浓度随时间的变化, 图中 09-24 之前的 $PM_{2.5}$ 浓度是根据其化学组成估算的^[4]; 受沙尘影响的样品和影响日期在图

季地壳元素的平均浓度之比为 1.31 (Fe) ~ 1.96 (Mg). 2000 年春季沙尘天气频繁出现, 在北京共发生了 12 次, 其强度与频率为近 10 年来之最^[11], 可能是春季 $PM_{2.5}$ 中地壳元素浓度大幅度升高的一个重要原因. 在夏季和初秋, 北京的降雨较为集中 (降雨量约占全年的 75%), 且这一时期植被较好, 天气系统较为稳定, 颗粒物通过干湿沉降得到更多的去除, 可能是这一时期地壳元素浓度较低且周际变化较小的原因.

中作出标记. 在 2000 年春季, 土壤尘的周均浓度均超过 $10 \mu g \cdot m^{-3}$, 显著高于其它季节; 其在 $PM_{2.5}$ 中的百分含量除 1 周外均超过 10%, 二者的浓度变化则往往相反. 在 4 月 20 ~ 27 日的典型沙尘周, 土壤尘的浓度及百分含量均达到最大值 (分别为 $37.8 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 41.6%). 在其它季节, 土壤尘在 $PM_{2.5}$ 中含量在大部分周内低于 10%, 其周变化的一致性较好; 夏季土壤尘的周均浓度较低, 均小于 $10 \mu g \cdot m^{-3}$. 土壤尘的季节平均浓度从夏季的 $6.5 \pm 1.5 \mu g \cdot m^{-3}$ 逐步增加, 在次年春季达到最大值 $21.1 \pm 7.3 \mu g \cdot m^{-3}$. 冬季土壤尘的浓度虽然高于秋季, 但其对 $PM_{2.5}$ 浓度的贡献却从 9.0% 降至 7.7%. 春季土壤尘占 $PM_{2.5}$ 浓度的平均值为 18.6%, 远高于研究期间的总平均值 11.4%, 表明春季频繁发生的沙尘天气对北京土壤尘细粒子有重要贡献.

进一步的统计分析显示, 土壤尘与 $PM_{2.5}$ 不显著线性相关 ($r = 0.16$), 表明土壤尘不是 $PM_{2.5}$ 的稳定组成. 当 $PM_{2.5}$ 的浓度在 $90 \sim 160 \mu g \cdot m^{-3}$ 之间时, 土壤尘的浓度变化范围较大 ($5.1 \sim 37.8 \mu g \cdot m^{-3}$); 而当 $PM_{2.5}$ 的浓度 $> 160 \mu g \cdot m^{-3}$ 时, 土壤尘的浓度变化范围反而较小 ($7.3 \sim 19.5 \mu g \cdot m^{-3}$). 这表明土壤尘细粒子与人为污染细粒子的来源、排放与扩散形式以及随时间的变化形式均相差很大; 较高的 $PM_{2.5}$ 浓度往往是由非土壤源所贡献的.

2.4 沙尘天气的影响

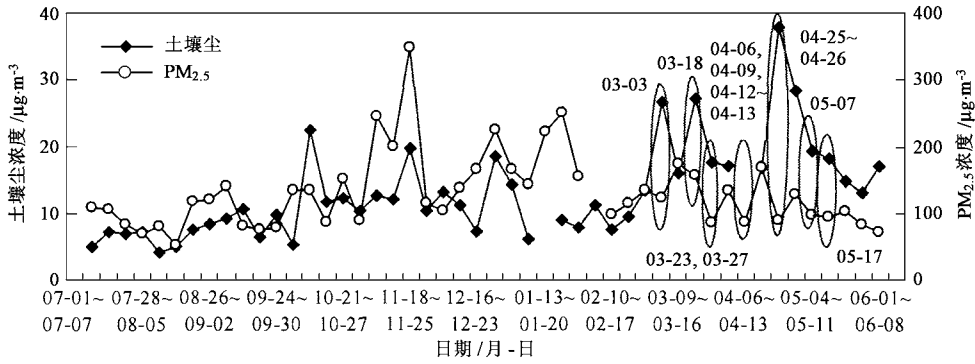


图 3 土壤尘浓度与 $PM_{2.5}$ 浓度的周变化 (1999 ~ 2000)

Fig. 3 Weekly variations of fine soil dust and $PM_{2.5}$ concentrations (1999 ~ 2000)

如上所述,受沙尘天气影响的样品往往土壤尘的浓度较高而 $PM_{2.5}$ 的浓度较低.比较典型沙尘周及其前后一周矿物成分的浓度水平变化,可以进一步判断沙尘天气的影响程度.图 4(a)对发生严重沙尘天气的一周(4月20~27日,记为 DW)与其前后一周地壳元素浓度进行了比较,图中同时列出了 Zn (代表非地壳元素)的浓度变化以作对比.如前所述,典型沙尘周 5 种地壳元素的浓度均为研究期间的最大周均浓度,其浓度之和占 $PM_{2.5}$ 质量的 18.1%,远高于年均值 5.0%.此前一周(4月13~20日,记为 LW)和此后一周(4月27日~5月4日,记为 NW)

均无沙尘天气发生.对于地壳元素, DW/LW 比介于 1.24 ~ 2.83,显示沙尘周地壳元素的浓度比前一周均有大幅上升;而 NW/DW 比为 0.65 ~ 1.0,显示沙尘周的后一周除 Ca 的浓度持平之外其它地壳元素的浓度均显著降低. Zn 元素的浓度变化与地壳元素的上述变化相反,表明沙尘天气对地壳元素和人为污染组分的综合影响有所不同.如图 4(b)所示,各地壳元素对 $PM_{2.5}$ 的浓度进行归一化处理后的 DW/LW 比均大幅度增加,而 NW/DW 比则有所减小,表明沙尘天气导致地壳元素对 $PM_{2.5}$ 的贡献大大增加,而人为污染成分贡献则大为减少.

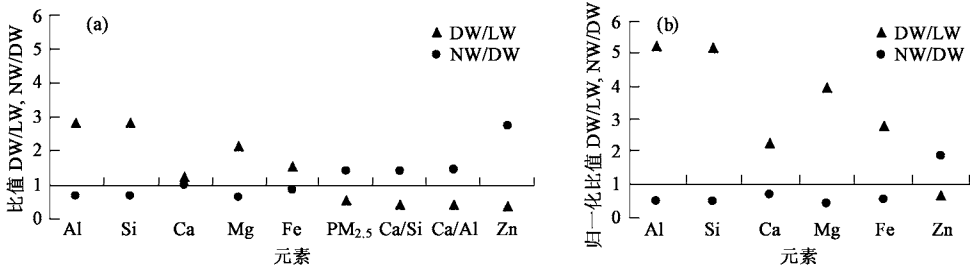


图 4 $PM_{2.5}$ 中地壳元素浓度在典型沙尘周及其前后周的对比 (a) 及其归一化比 (b)

Fig. 4 The mass ratios of crustal elements of $PM_{2.5}$ in a typical dust-event week and the last and next week

[directly using the values (a) and after normalized by $PM_{2.5}$ mass for each week (b)]

如图 4(a)所示, Ca/Si 和 Ca/Al 浓度比值的 DW/LW 比均为 0.44,而 NW/DW 比分别为 1.43 和 1.45,显示 Ca 的浓度在典型沙尘周的增幅以及随后一周的降幅均仅接近 Al 和 Si 的一半.事实上,清华园和车公庄沙尘周的 Ca/Si 浓度比值(分别为 25%和 30%)是研究期间最低的,远低于其年均值(分别为 54%和 58%).这可能表明沙尘期间长距离输送的沙尘细粒子中含 Ca 相对较少,而北京的细粒子 Ca 可能主要来自于本地的建筑尘. Zhang 和

Iwasaka^[16]在对 1995 和 1996 年春季北京沙尘暴时期的单个颗粒物样品中,均发现粒径为 0.1 ~ 2 μm 、形状规则的富含 Ca 且不含或很少含有其它地壳元素的颗粒物,认为它们来自于本地的建筑活动.

3 结论

(1) 北京 $PM_{2.5}$ 中的 Al、Si、Ca、Mg 和 Fe 等 5 种地壳元素的浓度水平比布里斯班均高出 1 个数量级,比上海也要高 0.40 ~ 1.24 倍,表明北京细粒子

中矿物成分的浓度水平较高。Ca 对北京 $PM_{2.5}$ 的贡献率显著超过上海、洛杉矶和布里斯班等 3 个不同地域的城市,并在细粒子中有所富集,表明大量的建筑活动可能大大增加了细粒子中 Ca 的负荷。

(2) 5 种地壳元素的浓度呈现相似周变化与季节变化形式,即从夏季逐步上升并在次年春季达到最高,显示季节性的源排放以及气象条件(包括沙尘天气)对 $PM_{2.5}$ 中矿物成分的含量影响显著。

(3) 在典型沙尘周土壤尘的浓度 ($37.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 及其在 $PM_{2.5}$ 中的百分含量均达到最大值。从 1999 年夏季至次年春季,土壤尘的平均浓度从 $6.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 升至 $21.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,其百分含量达 18.6%,表明春季频繁发生的沙尘天气对土壤尘细粒子有重要贡献。

致谢:张强和傅新苗等同学参加了部分采样工作;GM 公司北京中心的严昀先生和姚晓蓉女士对本课题的顺利开展提供了许多支持,谨致谢忱。

参考文献:

- [1] Sokolik I N, Toon O B. Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols [J]. *Nature*, 1996, **381**: 681 ~ 683.
- [2] Wilson W. Size distribution of ambient and indoor particles: does the overlap of fine and coarse particles cause problems in the interpretation of research results? Paper presented at PM2000: Particulate Matter and Health: The Scientific Basis for Regulatory Decision Making, Air & Waste Management Association International Specialty Conference, Charleston, SC., January 2000, 24 ~ 28.
- [3] Kegler S R, Wilson W E, Marcus A H. PM_{10} , Intermodal ($PM_{2.5-10}$) Mass, and the Soil Component of $PM_{2.5}$ in Phoenix, AZ, 1995 ~ 1996 [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, **35**: 914 ~ 920.
- [4] He K, Yang F, Ma Y, *et al.* The Characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 4959 ~ 4970.
- [5] 杨复沫,贺克斌,马永亮,等.北京环境空气中 $PM_{2.5}$ 的化学组成特征.清华大学学报,2002, **42**: 1605 ~ 1608.
- [6] Ye B, Ji X, Yang H, *et al.* Concentration and chemical composition of $PM_{2.5}$ in Shanghai for a 1-year period [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**: 499 ~ 510.
- [7] Kim B M, Teffera S, Zeldin M D. Characterization of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in the South Coast Air Basin of southern California: part 1 — Spatial variations [J]. *Journal of Air & Waste Management Association*, 2000, **50**: 2034 ~ 2044.
- [8] Chan Y C, Simpson R W, McTainsh G H, *et al.* Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**: 3773 ~ 3785.
- [9] 中国环境监测总站主编.中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990. 329 ~ 483.
- [10] 杨复沫.北京 $PM_{2.5}$ 的污染特征与来源研究[D].北京:清华大学,2002.
- [11] 高庆先,任阵海.沙尘暴——自然对人类的报复[M].北京:化学工业出版社,2002. 88 ~ 93.
- [12] Choi J C, Lee M, Chun Y, *et al.* Chemical composition and source signature of spring aerosol in Seoul, Korea [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **106**(D16): 18067 ~ 18074.
- [13] Duce R A, Unni C K, Ray B J, *et al.* Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the Tropical North Pacific: temporal variability [J]. *Science*, 1980, **209**: 1522 ~ 1524.
- [14] Malm W C, Sisler J F, Huffman D, *et al.* Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1994, **99**(D1): 1347 ~ 1370.
- [15] Cahill T A, Eldred R A, Feeney P J. Particulate monitoring and data analysis for the Natinal Park Service 1982-1985. University of California, Davis, 1986.
- [16] Zhang D, Iwasaka Y. Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996 [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 3213 ~ 3223.