

北京及周边地区夏季大气颗粒物区域污染特征

赵晴, 贺克斌*, 马永亮, 贾英韬, 程远, 刘辉, 王斯文

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 本地排放和区域传输共同影响着北京及周边地区的空气质量. 2007年8月在北京清华大学、密云水库、河北任丘和内蒙古商都采集颗粒物样品并获得了 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度和 TSP 中 22 种无机元素的时空分布特征. 4 个观测点 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度高低顺序为任丘 > 清华 > 密云 > 商都. 二次污染元素 S 和一次污染元素 Zn、Pb、Cu、As、Sb、Ni、Cd、In、Se 在任丘的 PM 中含量最高, 表明该观测点受人为源影响最为显著, 其较弱的日变化幅度表明高浓度 PM 主要由本地源贡献; 商都地区污染元素浓度随时间变化波动最为剧烈, 受气象条件导致的传输影响较大; 清华和密云的 S、Pb、Cd、In、As、Zn 的相关系数均大于 0.70, 其来源具有一定相似性; 在锯齿型污染过程的开始和结束, 密云各元素浓度值达到和区域背景点商都观测期间最低值相近的水平, 表明密云可以表征西北洁净空气的区域特征; PM 峰值阶段, 整个地区高浓度硫酸盐的均匀分布(约 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)证实了锯齿型区域污染的二次性本质. 结合元素富集因子的不同分布特征讨论了各地区 PM 的可能来源及相互影响.

关键词: 颗粒物; 区域传输; 时空分布; 富集因子

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-1873-08

Regional PM Pollution in Beijing and Surrounding Area During Summertime

ZHAO Qing, HE Ke-bin, MA Yong-liang, JIA Ying-tao, CHENG Yuan, LIU Hui, WANG Si-wen

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The air quality in Beijing and surrounding area is influenced by local emission and regional transport. To study the characteristics of regional pollution, PM (particulate matter) samples were collected simultaneously at 4 sites including Tsinghua University (TH) and Miyun reservoir (MY) in Beijing, Renqiu (RQ, Hebei Province), and Shangdu (SD, Inner Mongolia) during August, 2007, and temporal/spatial distributions of $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations along with 22 elements in TSP were characterized. $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations were quite different at 4 sites, following the sequence as $\text{RQ} > \text{TH} > \text{MY} > \text{SD}$. The highest concentrations of pollution-derived elements S, Zn, Pb, Cu, As, Sb, Ni, Cd, In, Se were found in RQ, showing the most intensive anthropogenic influence around this region, and their lowest variation indicated that the pollution mostly came from local sources. Controlled by the meteorological factors, highest daily variations of these elements were found at SD with relative lower concentrations. The correlation coefficients of S, Pb, Cd, In, As, Zn concentrations between TH and MY were all higher than 0.70, which implies similar sources for these elements at the 2 sites in Beijing. At the beginning and the end of the Sawtooth pollution episode in Beijing, concentrations of most elements in Miyun were comparable with the lowest concentrations at Shangdu observed during the sampling period, which means Miyun could well represent the regional characteristics of clean air mass from the northwest. Uniform spatial distribution of high sulfate was found (about $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) at the peaks of Sawtooth episode, which implies the important contribution from secondary aerosol during the regional pollution. Variable sources of PM at each site and their regional influence were discussed based on the different characteristics of elemental enrichment factors.

Key words: particulate matter; regional transport; temporal and spatial distribution; enrichment factor

随着近年来经济的快速发展,北京及周边地区的大气污染呈现出显著的区域性、复合型特征,大气颗粒物(particulate matter, PM)则是导致这种污染特征的关键物种. PM 不仅直接影响人体健康,还会在传输和转化过程中造成区域尺度的能见度降低,甚至影响全球气候变化^[1~4]. 研究表明,除了本地源影响,周边地区的排放对北京 PM 浓度有着十分重要的贡献. 由于北倚群山,南部平原的“马蹄型”山谷地形特征,在副热带高压的控制下极易导致北京以南输送的 PM 在该区域汇集,产生重污染过程^[5, 6]; Zhang 等^[7]通过航测发现影响北京的区域污染源主要包括西北戈壁沙漠地区,北京南部和北京本地排放; Streets 等^[8]的模型模拟结果表明,北京夏季 PM

近 34% 来自周边省市排放的传输,在持续南风的作用下,河北地区对北京 PM 的贡献甚至高达 50% ~ 70%.

目前,国内外对区域性颗粒物污染尚无规范定义. 美国环保局以能见度为标准,将各种源排放产生的细颗粒物及其前体物共同导致大面积区域能见度降低的现象,即认为发生了区域污染^[9]. 区域污染过程中,北京及周边地区的 PM 浓度往往呈现逐渐升高、迅速下降的过程性特征, Jia 等^[10]据此提出“锯齿

收稿日期: 2008-08-21; 修订日期: 2009-02-10

基金项目: 国家杰出青年基金项目(20625722)

作者简介: 赵晴(1983~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气颗粒物污染控制, E-mail: zhaq@mails.thu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: hekb@tsinghua.edu.cn

型污染过程”简化模型,从而为其提供了一种化学判据.逐时观测可以发现,该过程由稳定增长的基线和叠加其上的日变化两部分组成,平滑增长的二次污染物(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+)是锯齿型基线的主导成分,表明了其区域性来源,而日变化部分主要由本地源贡献.该模型估算,近年来北京 8 月份 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的区域源贡献率总体呈现上升趋势.但由于观测限于北京地区,其区域尺度的适用性尚需更多观测数据的进一步验证.

整体而言,目前针对北京及周边地区区域性污染的研究多以模拟为主,大尺度观测尚不多见,且主要表现出以下特点:①时间尺度:大多关注春季沙尘暴期间 PM 的长距离传输;②空间尺度:大多基于单个城市及其背景点来分析 PM 传输特征;③关注对象:大多关注质量浓度,对北京周边地区 PM 化学组成的研究较少,无法为区域性 PM 的传输与转化提供充分、有效的证据.本研究通过 2007 年夏季对北京及周边地区 PM 的加密观测,表征了各地区 PM 元

素组成的不同特征,并初步探讨了其可能的区域来源及相互影响,从化学组成的角度为区域污染成因的研究提供了必要的基础数据.

1 采样、分析方法与气象条件

(1)采样点布设 根据对气团质点反向轨迹(air parcel backward trajectory)的统计分析,北京存在西北风和南风两大主导风向,因此,本研究在北京清华大学和密云水库各布设一个采样点,并在西北和南方上风向布设 2 个区域对照点.清华观测点位于校内,毗邻学生生活区,周边有若干食堂和校园主干道;密云观测点位于水库丘陵地带,方圆 1 km 无明显人为排放源;南方对照点位于河北任丘市,由于北京以南的河北地区人口密度大、工业企业密集,以该点代表区域高排放特征;西北对照点位于内蒙古商都县,方圆 2 km 无人为排放源.采样点位置及相关信息分别见表 1 和图 1.

(2)采样方法 目前的颗粒物研究多集中于

表 1 采样点特征

Table 1 Sampling sites information

采样点	采样时间(2007 年)	位置	采样高度/m	距清华大学	备注
清华大学(TH)	08-09 ~ 08-29	环境系会议室屋顶	5	—	城区
密云水库(MY)	08-08 ~ 08-30	野外高地	10	东北 80 km	远郊
河北任丘(RQ)	08-16 ~ 09-02	环境监测站楼顶	15	南方 140 km	城区
内蒙古商都(SD)	08-17 ~ 08-31	野外移动通信站房顶	5	西北 300 km	远郊

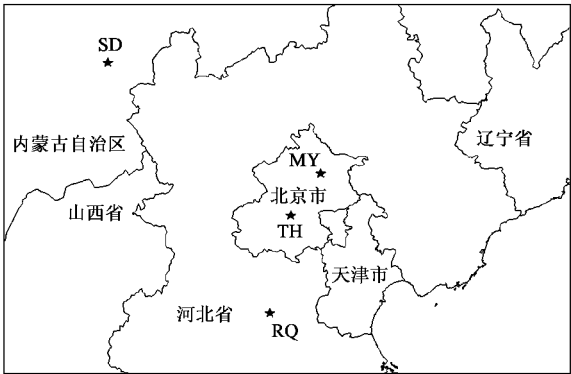


图 1 采样点分布示意
Fig. 1 Sampling sites

$\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} ,但由于地壳元素和污染元素的粒径赋存特征较易区别(前者主要赋存于粒径 $> 2.5 \mu\text{m}$ 的粗颗粒,后者则赋存于粒径 $< 2.5 \mu\text{m}$ 的细颗粒),因此,研究 TSP(总悬浮颗粒物,粒径 $\leq 100 \mu\text{m}$)的元素组成对表征颗粒物来源具有重要的应用价值.2007 年 8 月,在清华、密云水库、任丘和商都采集 TSP 样

品共 76 个.采样流量为 77.4 L/min,采样时间为 09:00 ~ 次日 09:00,共 24 h,滤膜选用 Whatman41 号滤纸(直径 90mm).采用武汉天虹仪器厂 TH-150 型采样器同步采集 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,滤膜为 PALL 石英膜.

(3)分析方法 采用微波消解法对 TSP 样品进行预处理.取 1/2 滤膜,用剪刀剪碎并放入聚四氟乙烯消解罐中,加入 4 mL BV3 级硝酸和氢氟酸,在微波消解仪(Multiwave3000, PE)程序升温消解 40 min,将澄清溶液定容至 100 mL,使用 ICP-AES (IRIS Intrepid II XSP)测定 Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、P、S、Si 等 9 种元素;用 ICP-MS (Thermo XII)测定 Mn、Ti、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、In、Sb、Pb、V 等 13 种元素.采用 Mettler Toledo AG285 型天平在恒温($20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$)、恒湿($40\% \pm 5\%$)24 h 条件下,通过称重法获得 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度.

(4)气象条件 采样期间,整个观测地区经历了相似的天气变化过程(气象数据来源:www.wunderground.com).受北方干冷气团影响,8 月 9 ~ 14 日,北京地区温度、湿度和露点持续降低,能见度显

著增加;8月15~20日,受副热带高压控制,东南方向暖湿气团的输入导致较高的湿度和露点,能见度也显著降低;8月20~26日,西北冷空气的输入导致风速逐渐增加,气象条件有利于地面累积污染物的扩散,能见度也随之增加.相比于同处华北平原的北京和任丘,海拔较高的商都气象条件变化更为明显.各地区湿度、露点与温度、能见度的变化分别表现出高度的负相关性,湿度和露点二者则高度正相关.本研究同时采用美国空气资源实验室的气团反向轨迹模型 HYSPLIT4 定性判断 PM 污染特征和气团来源的相互关系^[11].

2 结果与讨论

2.1 质量浓度变化特征

观测期间 4 个采样点 PM_{2.5} 日均质量浓度变化趋势如图 2 所示,其平均浓度由南向北逐渐降低,顺序为 RQ > TH > MY > SD, 分别为 (94.4 ± 42.9)、

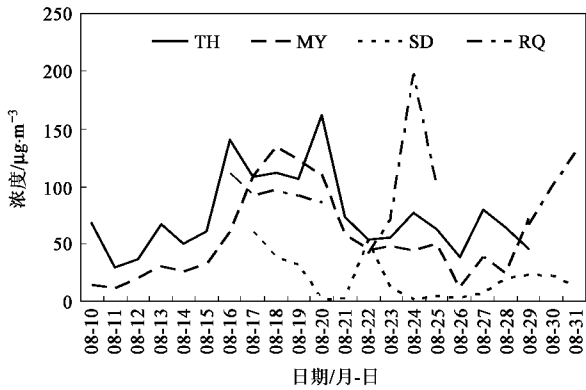


图 2 2007 年 8 月清华、密云、任丘、商都 PM_{2.5} 日均浓度变化

Fig.2 Daily variations of PM_{2.5} mass concentrations in TH, MY, RQ and SD during Aug. 2007

(74.7 ± 32.7)、(56.0 ± 35.8)和(20.5 ± 19.0) μg/m³. RQ 的 PM 污染最为严重,其高 PM 浓度水平表明这一地区存在较多而复杂的排放源. TH 和 MY 的 PM_{2.5} 浓度从 8 月 11 日的最低值开始同步升高,经过相似的锯齿型污染过程,又于 8 月 26 日同步降至低值;2 个采样点 PM 浓度的相关系数达 0.74. 作为城市背景点,MY 处于人为源相对较少的洁净地区,其 8 月 17~19 日的 PM_{2.5} 浓度却超过了 TH,反映了区域污染的贡献. TH 在 8 月 20 日达到峰值(161.7 μg/m³),甚至超过了我国环境空气质量标准中 PM₁₀ 二级日均标准(150 μg/m³). 随后西北空气的输入使 TH 和 MY 的 PM 浓度同时出现大幅度降低. 由于 SD 本地人为源较少,更易在气象条件的控制下受到区

域传输的影响.

8 月 17~20 日,北京举办了一系列奥运测试赛,为保证比赛正常进行并改善空气质量,北京市政府实施了机动车交通管制,每天上路的机动车数量减少了近三分之一.但从观测结果来看,这段时间北京地区的 PM 浓度并未因汽车尾气排放量的削减得到明显改善.8 月 16 日 TH 出现高 PM_{2.5} 浓度后,8 月 17 日浓度略为降低,此时北京地区的露点和湿度同时降低;8 月 18 日开始,PM 浓度随这 2 个气象参数同时升高,8 月 20 日出现了高污染日,这表明气象条件的突变是导致 8 月 17 日 PM 浓度降低的诱因之一,质量浓度的变化无法体现减排措施的效果.在此期间,MY 和 RQ 的高 PM_{2.5} 浓度表明 PM 区域背景值处于较高的水平,而根据国家环境保护部公布的城市空气质量日报数据^[12],8 月份华北主要城市 PM 浓度具有相似的协同变化特征,因此,持续的南风导致河北南部等高排放地区的区域贡献增加,可能是北京在局地减排情况下仍维持高 PM_{2.5} 浓度的主要原因^[8].

2.2 无机元素空间分布特征

按照 TH 观测点各元素浓度由高到低的顺序,图 3 给出了 4 个采样点各元素日均浓度的平均值.一次污染元素 Zn、Pb、Cu、As、Sb、Ni、Cd、In、Se、Na 和二次污染元素 S 的最高浓度均出现在 RQ,表明该观测点受人为源影响最为显著,与其周围工业活动较为活跃有关.地壳元素 Si、Ca、Al、Mg、Ti 的最高浓度出现在 TH,表明该观测点受地壳源的影响明显,可能与北京建筑和道路扬尘排放较高有关;同时,地壳元素主要赋存于粗颗粒中,RQ 观测点位于 15 m 高的楼顶,可能是这些元素在该点的浓度低于 TH 的原因之一.

TH 和 MY 的 S、Zn、Cu、In 浓度水平相近,S、Pb、Cd、In、As、Zn 的相关系数分别为 0.92、0.87、0.87、0.86、0.79、0.76,均大于 0.70,呈现显著的同步变化趋势,说明 2 个观测点的 PM 存在共同的来源.徐宏辉等^[13]对北京 PM 金属元素的垂直分布和粒度分布研究表明,Pb、As 和 Cd 在 8、80 和 240 m 的粒度分布十分接近,且近 80% 的质量主要分布在粒径 < 2.1 μm 的颗粒中,认为这些组分可能主要来自外来源的输送,经过高空的垂直扩散到达近地层.进一步分析表明,MY 和 TH 的 Cu、Zn 和 S 不仅平均浓度相近,其最低值也相近,MY 的最大值甚至超过了清华.Sun 等^[14]通过对首钢附近的观测点和交通源、居民生活区附近的观测点 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中元素的季节分布特征发现,不管是冬季还是夏季,工业区、交通

源和居民生活区的 Cu 浓度均十分相近,说明了这种元素具有较高的区域均匀性;北京城区南部居民区的观测点 PM_{2.5}中的 Cu 甚至超过了首钢工业区. He 等^[15]也发现 PM_{2.5}中的 Cu 在清华园和车公庄的浓度分布十分相似,进一步说明了整个北京地区 Cu 分布的均匀性. Zn 是北京 PM 中含量最高的重金属元素^[16],来源十分广泛(垃圾焚烧^[17]、机动车尾气^[18]、

燃煤飞灰^[18]、钢铁冶炼^[19]等), TH 和 MY 的这种协同变化可能是本地源和区域传输共同作用的结果;而由于 MY 地处 TH 东北方向的山区,在西南气流的缓慢传输过程中,来自北京以南的 PM 在混合了北京本地污染物之后,很可能更易在该地区出现累积,并导致了更高浓度的 Zn. S 主要以硫酸根形式存在, 2.3 部分将详细讨论其空间分布的形成机制.

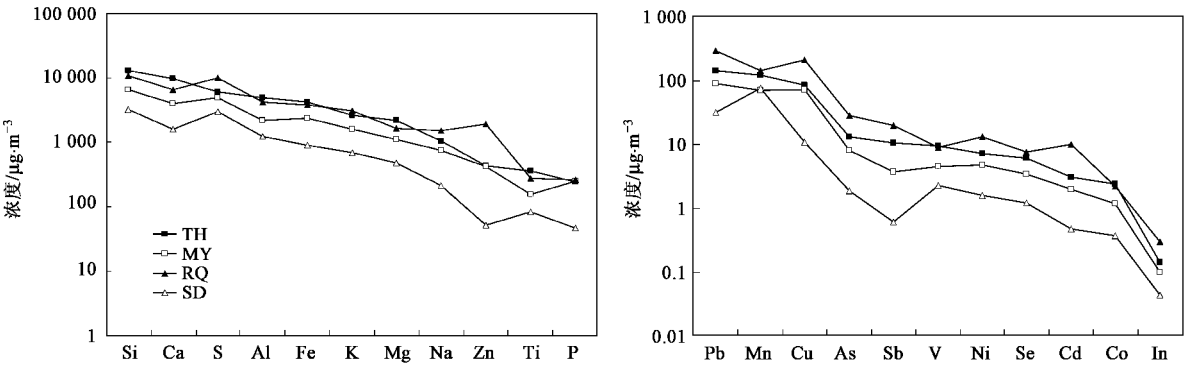


图3 TH、MY、RQ 和 SD TSP 中的无机元素浓度分布
Fig.3 Range of mean element concentrations in TSP in TH, MY, RQ and SD

除 Mn 外,SD 所有元素浓度均为 4 个观测点的最低值,说明其受人为源影响最小. SD 的 Mn 浓度略高于 MY,可能来源于当地锰铁矿的冶炼,这一点将在 2.4 中详细讨论.

2.3 无机元素时变化特征

图 4 给出了 4 个观测点 10 种代表性元素的逐日变化趋势.在源排放稳定的条件下,颗粒物及其元素组分的浓度变化主要受气象条件控制,是本地源和外来源共同作用的结果,以此可以定性表征颗粒物区域来源.元素日变化较明显,表明其主要受颗粒物传输影响,本地源影响相对较小;而较弱的日变化则说明该元素可能主要由本地源贡献.所有观测点的元素日均浓度均随时间呈现剧烈变化,表明在气象条件的影响下 PM 的来源呈现出复杂的变化特征.为了进一步研究其不同的区域特征,下面结合气象条件和后向轨迹分析各元素的逐日变化.

2.3.1 北京

8 月 11~26 日,北京地区经历了一次长达半个多月的锯齿型污染过程.8 月 11 日开始,所有元素从最低值逐渐累积升高,先后在 8 月 16~20 日达到最高值,并先后经 8 月 21 日和 8 月 26 日冷锋过境而跌至 8 月 11 日相近水平.在此期间,TH 地壳元素 Al、Si、Fe、Ca、Mg、Na、K、Co、V 和一次污染元素 Sb 的

变化幅度约为 3 倍,其它元素的变化则为 6~12 倍, S 的变化最大(16 倍);相比而言,MY 的元素变化幅度更大,如地壳元素的变化为 15~30 倍;污染元素中,变化最小的是 Cu(10 倍),最大的是 Ni 和 As(变化达 178 和 84 倍),其它元素的变化约为 40~70 倍.在锯齿型演进的过程中,随着 PM 的老化,细颗粒逐渐成为其主要组成部分^[10],城市背景点 MY 各元素从最小值经过平滑增长达到和城区 TH 相同的水平,清晰地证明了锯齿型污染的区域性本质. TH 的 Sb、Cu 和 MY 的 Cu 始终维持在较高的污染水平且逐日变化幅度不大,分别为 0.004 7~0.017 2、0.029 8~0.189 0和0.022 9~0.208 2 µg/m³,说明这 2 种元素受本地源的影响较为显著.

该污染过程的开始和结束(8 月 11 日和 8 月 26 日), TH 和 MY 两地 PM 各元素的浓度差异较大,这可由本地源的排放强度所控制,也可能由不同的区域传输导致.该污染过程前后 TH 和 MY 的气团质点后向轨迹表明(图 5),这 2 d 两地气团来源十分相似,均来自北京西北方向,因此 PM 浓度的差异体现了 TH 和 MY 本地源的特征,TH 受本地源的影响更为显著. MY 多数元素浓度值达到和 SD 这一区域背景点观测期间最低值相近的水平,说明在西北气团的影响下,MY 可以较好地代表西北大气区域背景特征.

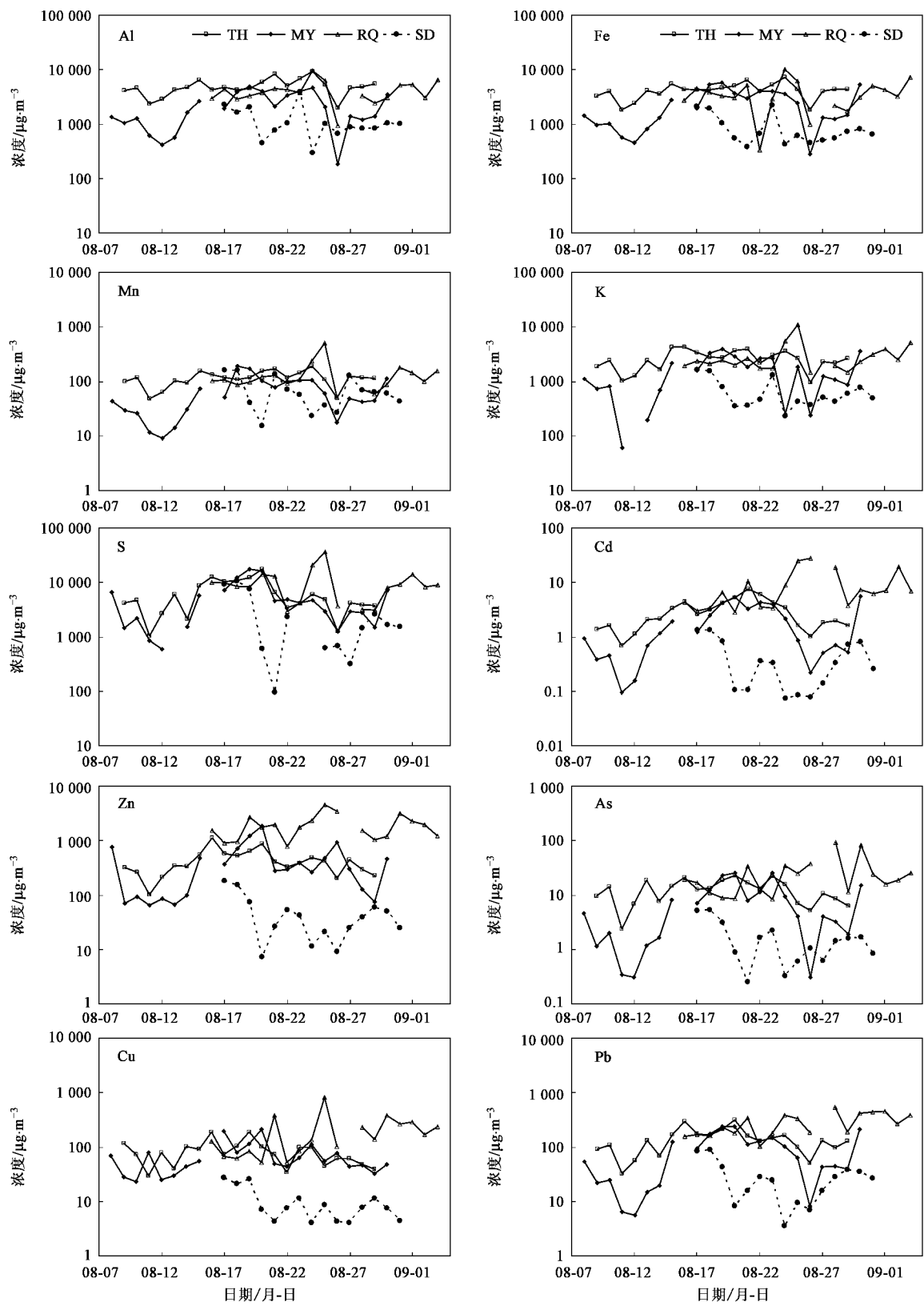


图 4 2007 年 8 月 TH、MY、RQ 和 SD 部分元素浓度逐日变化

Fig.4 Daily variations of selected element concentrations in TH, MY, RQ and SD in Aug.2007

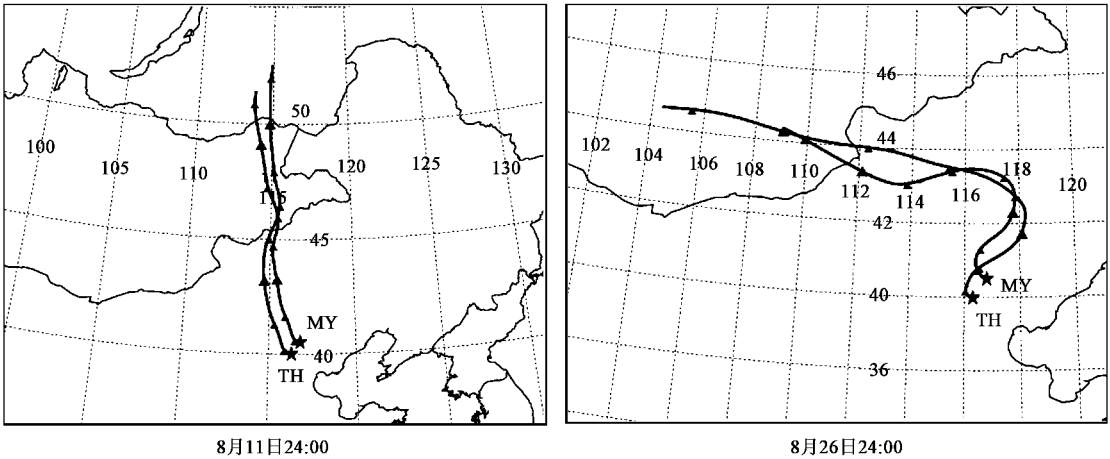


图5 8月11日和26日TH和MY气团质点48h后向轨迹图
Fig.5 48-hour air mass backward trajectories of TH and MY on Aug. 11 and 26, 2007

2.3.2 商都

SD地区地壳元素的变化十分平缓,除Si、Al、Ca和Mn的变化幅度约为10~16倍以外,其他元素仅变化5~6倍.相比而言,由于本地人为源贡献较少,各种污染元素浓度主要受气象条件的控制,随时间变化的波动也更为剧烈,S的变化幅度最高,达110倍.8月17~19日,商都正在经历一次典型的区域污染过程,高污染过程的气团来自南方,此时S的浓度水平达到了其他3个地区相近的水平,随后8月20日冷锋过境使PM浓度骤降而得以去除.这个时期其他元素都出现了较高的浓度,但强度均低于S. Mn浓度与其他3地接近,含量较高,与Al、Fe等其它地壳元素的相关性较差,说明该元素除了地壳源还存在其他重要来源.

2.3.3 任丘

与其他3个观测点相比,RQ的PM中各元素的变化特征有所不同,其地壳元素较污染元素变化幅度更大.Fe变化波动达30倍,高于其他所有元素;Al、Ca、Mg、Na、Si、Mn、V和Ti变化幅度达10~15倍.一次污染元素中Sb和Cu的变化幅度最大,分别达17倍和15倍;变化最小的是Zn、Pb和Se,幅度仅为5~6倍.这种变化特征说明本地人为源对该地区PM的贡献很高,同时又受到区域传输的影响,使得部分污染元素产生了剧烈波动.继8月17~20日出现PM高浓度日,8月22~26日,任丘地区又经历了一个连续5d的污染过程,各元素先升后降,8月26日的降水过程使得除Zn、As、Cd之外的所有元素大幅度降低.在此期间,各元素出现峰值的时间不尽相同,可以分为两类:①Al、Fe、Si、Ti、Co、V、As、Se、In、

Pb、Sb在8月24日首先出现峰值,8月25日浓度降低;②Ca、K、Mg、Na、S、Mn、Ni、Cu、Zn、Cd则在8月25日才出现峰值,反映了排放源的显著差异.对比8月24日和8月25日48h气团质点反向轨迹可以发现(图6),其气团来源截然不同:8月24日主要来自南方,在次日采样即将结束时顺时针向北旋转;8月25日则主要来自东部偏北方向,西北气团继续顺时针旋转至偏东方向,后又向东北摆动,气团移动距离较快,风速高于8月24日.有色冶金的示踪元素As、Se、In、Sb在8月24日同时升高,表明任丘观测点南部或西部可能存在有色冶金的排放源;8月25日风速增大,大气稀释作用增强,大部分地壳元素下降,此时浓度持续升高的元素则表征了来自东北气团所经过地区PM的潜在来源,如Ni、Mn、Cd可能来自钢铁冶炼^[19, 20](东北方向唐山分布着大量钢铁厂),Na、Mg来自海盐^[21](观测点以东100公里即是渤海),Ca可能来自当地建筑扬尘^[22],而S则代表了区域二次PM.8月26日,该地区经历一次降水过程,气团来自东北方向,土壤元素和大部分污染元素大幅度降低,但Zn、As、Cd均不降反升,与其它元素截然不同.这3种元素是玻璃陶瓷工业的示踪元素^[19],河北省是我国玻璃生产的主要省份(如2003年平板玻璃产量占全国16.9%,排名第1^[23]),且生产企业较为分散,因此上述现象可能是由于这一类排放源的影响.

整体而言,清华和任丘的变化幅度较小,密云和商都变化的波动较大,前2个观测点受本地排放的影响更加显著.值得注意的是,8月17~18日处于锯齿型污染的峰值时段,所有观测点TSP中各种元

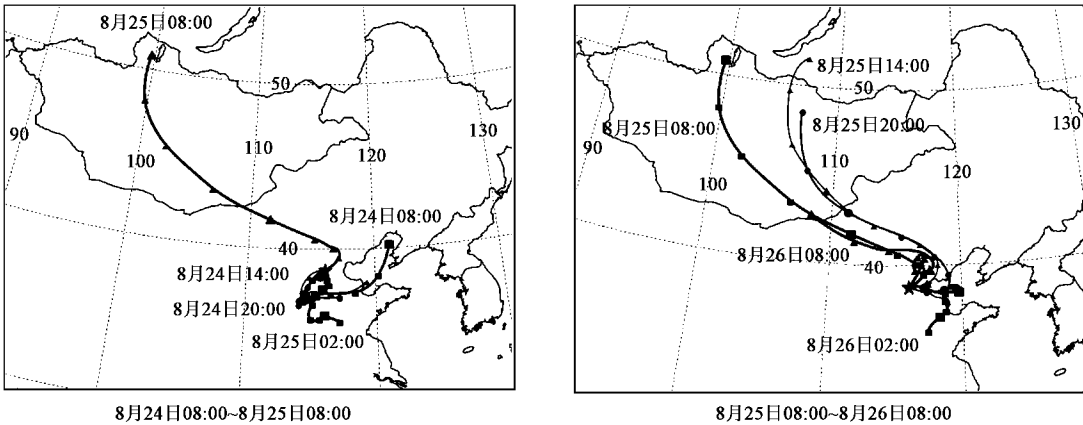


图 6 2007 年 8 月 24、25 日 RQ 48 h 气团质点反向轨迹

Fig. 6 48-hour air mass backward trajectories of RQ on Aug. 24 and 25, 2007

素的浓度十分接近, 整个区域都处于高污染状态, PM 的化学组成具有一定相似性; S 浓度几乎达到一致的污染水平(约 $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$), 即硫酸盐呈现较为均匀的区域分布. 这一时段, 受副热带高压的影响, 南方的高温、高湿气团控制了整个华北地区, 气象条件有利于 SO_2 向硫酸盐的二次转化(包括均相反应与多相反应), 同时由于生成的硫酸盐稳定且滞留时间长, 因而呈较为均匀的区域分布. Jia 等^[10]研究发现, 北京地区锯齿型污染过程中二次无机 SNA(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+)组成的锯齿型基线具有高度的空间均匀性^[10]; 张志刚等^[24]对华北地区城市间污染物输送模拟也表明, 该区域的硫酸盐以城市为中心呈现较均匀的质量浓度分布, 风场是决定其分布形势的重要因素, 而与排放源位置并无明显关系, 均支持上述观点.

2.4 PM 元素富集特征

富集因子法已被广泛用于鉴别土壤源之外的其它源对 PM 中某一元素浓度水平的贡献程度^[25]. 富集因子(enrichment factor, EF)定义为:

$$EF_i = \frac{(c_i/c_r)_P}{(c_i/c_r)_R}$$

式中, c_i 是所研究的第 i 种元素的浓度; c_r 是选定的表征本底气溶胶的元素即参考元素的浓度. 式中的下标 P 表示在气溶胶中的量, R 表示在参考物质中的量. 通常以 EF_i 是否 > 10 判断非土壤源是否对 i 元素有显著贡献. 但 Gao 等^[26]提出, 如果 EF_i 接近于 1, 则土壤尘可能是 i 元素的主导源; 当 $EF_i > 5$ 时, 则非土壤源对 i 元素具有显著的贡献. 本研究采用各观测地区 A 层土壤元素作为参考物质^[27], 以 Al 作为参考元素, 计算了 4 个采样点 TSP 中各元素的富集因子, 如图 7 所示.

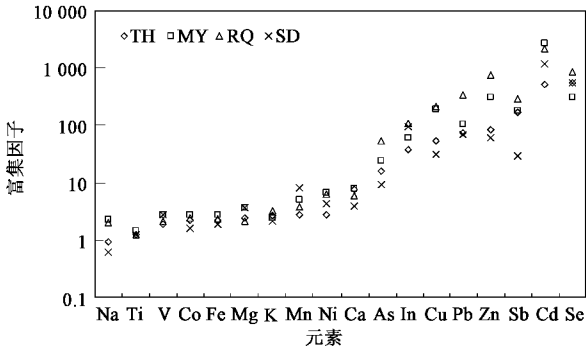


图 7 TH、MY、RQ 和 SD 元素富集因子(以 Al 为参考元素)

Fig. 7 Enrichment factors of elements in TH, MY, RQ and SD

4 个观测点中, 富集因子 $EF > 10$, 即相对于土壤源富集的元素有 Cu、Zn、Se、Cd、In、Sb、Pb、As(SD 略小于 10), 这些元素主要由冶金、燃煤等排放源贡献. 除 Cd 外, 一次污染元素的富集因子普遍以 RQ 最高, 其次分别是 MY、TH 和 SD. RQ 的高富集因子主要由该地区密集的人为排放导致, 而 MY 周边无较强的排放源, 这种现象是富集一次污染元素的细 PM 区域传输的结果, TH 则受到了本地排放和区域传输的共同影响. 其中, MY 的 Cd 在所有元素中富集程度最高(2 665.7), 且比 TH(513.7)高出 5 倍以上, 同时, 该点的 Ni 和 Fe 的富集因子也在所有观测点中最高, 这 3 种元素主要由钢铁冶炼排放, 观测期间东南气流的频繁输入可能导致东部唐山地区密集的钢铁厂排放的 PM 在该地区出现累积. 如前所述, 这些排放源也对 RQ 地区空气质量存在潜在影响.

如以 $EF > 5$ 为判据, 则 Ca 在 TH、MY 和 RQ 均出现富集, Mn 在 MY 和 SD、Ni 在 MY 和 RQ 出现富集. TH 和 RQ 采样点位于城区, 主要受到建筑扬尘的影响, 而 MY 虽位于北京远郊, 但易受到 PM 区域

传输的影响. K 在 RQ 相对较高, 可能来自河北地区农村生物质燃烧的贡献; Mn 在 SD 和 MY 的富集可能由于受到了黑色冶金源的影响. SD 的 Mn 高富集时段, 风向来自东、偏东南, 而西南风向有富集但不显著, 西北风向无明显富集, 说明受到了该地区西南部和东北部(化德县)锰铁矿冶炼排放的影响; 相比之下, 以地壳来源为主的 Fe 并未在 SD 出现富集, 该排放对微量元素 Mn 的影响更为显著. 8 月 17 日, 在南方暖湿气流控制的稳定气象条件下, 4 个地点各元素的富集因子趋于一致, 整个地区 PM 的来源具有高度的相似性.

3 结论

(1) 4 个观测点中, 任丘 PM 污染最为严重, 浓度由南向北逐渐降低, 顺序为任丘 > 清华 > 密云 > 商都.

(2) 二次污染元素 S 和一次污染元素 Zn、Pb、Cu、As、Sb、Ni、Cd、In、Se 在任丘的 PM 中含量最高, 表明该观测点受人为源影响最为显著. 清华和密云的 S、Pb、Cd、In、As、Zn 的相关系数均大于 0.70, 其来源具有一定相似性.

(3) 锯齿型污染过程的开始和结束, 密云各元素浓度达到和商都这一区域背景点观测期间最低值相近的水平, 表明密云可以表征西北洁净空气的基本特征; 任丘地区污染元素较弱的逐日变化说明该区域人为源贡献较为稳定, 并可通过区域传输影响北京的空气质量; PM 峰值阶段, 观测地区硫酸盐分布的均匀性证实了锯齿型区域污染的二次性本质.

(4) 相对于土壤源富集的元素有 Cu、Zn、Se、Cd、In、Sb、Pb、As. 一次污染元素的富集因子普遍以任丘最高, 该地区 PM 向北的区域传输可能导致了这些元素在密云的高度富集, 清华则受到了本地排放和区域传输的共同影响. 商都除了受到二次颗粒物区域传输的显著影响, 还可能存在周边矿石冶炼的贡献.

致谢: 感谢美国罗得岛大学 Kenneth A. Rahn 教授的指点与帮助.

参考文献:

[1] Dockery D W, Pope C A. Acute respiratory effects of particulate air pollution[J]. *Annu Rev Publ Health*, 1994, **15**: 107-132.

[2] Ostro B D, Hurley S, Lipsett M J. Air pollution and daily mortality in the Coachella Valley, California: a study of PM₁₀ dominated by coarse particles[J]. *Environ Res*, 1999, **81**: 231-238.

[3] Haywood J M, Ramaswamy V, Soden B J. Tropospheric aerosol climate forcing in clear-sky satellite observations over the oceans[J]. *Science*, 1999, **283** (5406): 1299-1303.

[4] Watson J G. Visibility: Science and Regulation[J]. *J Air Waste*

Manage, 2005, **52**: 628-713.

[5] 徐祥德, 周丽, 周秀骥, 等. 城市环境大气重污染过程周边源影响域[J]. *中国科学(D 辑)*, 2004, **34**(10): 958-966.

[6] 范清, 程水源, 苏福庆, 等. 北京夏季典型环境污染过程个例分析[J]. *环境科学研究*, 2007, **20**(5): 12-19.

[7] Zhang Q, Zhao C, Tie X, *et al.* Characterizations of aerosols over the Beijing region: A case study of aircraft measurements[J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**: 4513-4527.

[8] Streets D G, Fu J S, Zhang C, *et al.* Air quality during the 2008 Beijing Olympic Games[J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**: 480-492.

[9] US Environmental Protection Agency. Regional Haze Regulations[J]. *Federal Register*, 1999, **64**(126): 35714-35771.

[10] Jia Y, Rahn K A, He K, *et al.* A novel technique for quantifying the regional component of urban aerosol solely from its sawtooth cycles [J]. *J Geophys Res*, 2008, **113**: D21309, doi: 10.1029/2008JD010389.

[11] Draxler R R. Evaluation of an ensemble dispersion calculation[J]. *J Appl Meteorol*, 2003, **42**: 308-317.

[12] 中华人民共和国环境保护部. 中国城市空气质量日报[EB/OL]. <http://www.mep.gov.cn/>.

[13] 徐宏辉, 王跃思, 温天雪, 等. 北京市大气气溶胶中金属元素的粒径分布和垂直分布[J]. *环境化学*, 2007, **26**(5): 675-679.

[14] Sun Y, Zhuang G, Wang Y, *et al.* The air-borne particulate pollution in Beijing—concentration, composition, distribution and sources[J]. *Atmos Environ*, 2004, **38**: 5991-6004.

[15] He K, Yang F, Ma Y, *et al.* The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China[J]. *Atmos Environ*, 2001, **35**: 4959-4970.

[16] Okuda T, Katsuno M, Naoi D, *et al.* Trends in hazardous trace metal concentrations in aerosols collected in Beijing, China from 2001 to 2006[J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(6): 917-924.

[17] Hopke P K. Receptor modeling for air quality management[M]. Elsevier Science Publishers, 1991.

[18] 张晶, 陈宗良, 王玮. 北京市大气小颗粒物的污染源解析[J]. *环境科学学报*, 1998, **18**(1): 62-67.

[19] Querol X, Viana M, Alastuey A, *et al.* Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain[J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**: 7219-7231.

[20] Han L, Zhuang G, Cheng S, *et al.* Characteristics of re-suspended road dust and its impact on the atmospheric environment in Beijing[J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**: 7485-7499.

[21] Wang Y, Zhuang G, Zhang X, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai[J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**: 2935-2952.

[22] Zhang D, Iwasaka Y. Nitrate and sulphate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996[J]. *Atmos Environ*, 1999, **33**: 3213-3223.

[23] 中国国家统计局. 2004 年中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2004.

[24] 张志刚, 高庆先, 韩雪琴, 等. 中国华北区域城市间污染物输送研究[J]. *环境科学研究*, 2004, **17**(1): 15-20.

[25] Gao Y, Arimoto R, Duce R A, *et al.* Input of atmospheric trace elements and mineral matter to the Yellow Sea during the spring of a low dust year[J]. *J Geophys Res*, 1992, **97**(D4): 3767-3777.

[26] Gao Y, Nelson E D, Field M P, *et al.* Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary[J]. *Atmos Environ*, 2002, **36**: 1077-1086.

[27] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.