

采暖期开始前后北京大气颗粒物中化学元素特征及来源

杨勇杰, 王跃思*, 温天雪, 李亮

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘要: 为比较研究采暖期与非采暖期大气颗粒物的特征, 2006 年 11 月, 在北京城区采用 Andersen 分级撞击式采样器进行了大气气溶胶分级采样, 并利用 ICP-MS 对其中 22 种化学元素浓度进行了分析. 结果表明, 采暖期 As、Se、Mo、Cd 浓度较采暖前上升 2 倍以上, Zn、Pb、Tl、K、Se、As、Cu、Cd、Ag 在细粒径段的分布出现大幅度的增长, Zn、Na 出现向细粒径段移动的趋势. 因子分析表明, 在采暖期燃烧源的贡献增强, 地壳源的贡献减弱.

关键词: 颗粒物; 粒径分布; 采暖期

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3275-05

Characteristics and Sources of Elements of Atmospheric Particles Before and in Heating Period in Beijing

YANG Yong-jie, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, LI Liang

(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to study the characteristics and sources of atmospheric particles before and in heating period, samples of atmospheric particles were collected in November of 2006. Concentrations of elements in particles were determined with ICP-MS. The results shows that concentrations of As, Se, Mo, Cd in heating period are more than twice of those before heating period, and there is sharp increasing of concentrations of Zn, Pb, Tl, K, Se, As, Cu, Cd, Ag in fine particles in heating period. Furthermore, Zn, Na are associated with finer particles in heating period than those before heating period. Factor analysis on the chemical composition of particles shows that contribution of combustion and biomass burning goes up and contribution of crust goes down in heating period.

Key words: particles; size distribution; heating period

大气颗粒物的成分是影响能见度^[1]、云的形成^[2]和人类健康^[3~6]的重要因素, 使得大气颗粒物研究成为大气环境的前沿课题, 而在我国城市, 大气颗粒物已成为首要的大气污染物^[7].

北京作为我国的首都, 是我国政治、经济、文化的中心, 随着社会经济的迅速发展, 城市规模不断扩大, 人口急剧增加, 大气环境污染已经达到相当严重的程度. 据北京市环保局公布的 2006 年北京市环境状况公报, 2006 年北京市区可吸入颗粒物年均值超过国家二级标准 61%, 比上年增加 13.4%.

近年来, 许多学者对于北京大气颗粒物的组成成分、时空变化及其来源进行了研究. Sun 等^[8]通过对北京市 2002~2003 年颗粒物的质量浓度和化学成分的研究, 表明煤炭的燃烧、交通源的排放和远距离沙尘传输是北京市气溶胶污染物的主要来源. 袁杨森等^[9]对 2005 年秋季大气颗粒物质量浓度的时空变化进行研究, 表明颗粒物时空变化特征受排放源和气象条件的共同影响. 朱先磊等^[10]对北京大气细颗粒物的来源进行研究, 表明北京市细粒子的主

要来源为燃煤、机动车排放、建筑尘、扬尘、生物质燃烧、二次硫酸盐和硝酸盐及有机物. 对于采暖期与非采暖期的比较研究相对较少, 且已有的研究采样时期较短, 不能系统地反映采暖期对于北京市空气质量的影响. 为了解决以上问题, 于 2006 年 11 月采暖前和采暖期对北京市大气颗粒物化学元素浓度及其粒径分布进行分析, 并利用因子分析法进行来源解析.

1 材料与方法

1.1 采样方法

(1) 采样地点 北京市北三环外的中国科学院大气物理研究所铁塔分部院内(116°22'E, 39°58'N), 采样点位于气象观测塔东 60 m 的办公楼二楼楼顶

收稿日期: 2007-11-07; 修订日期: 2007-12-29

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407303, 2006CB403701); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A301); 国家杰出青年科学基金项目(40525016)

作者简介: 杨勇杰(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: yyj800308@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

(据地面高度约 10 m),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.

(2)仪器 使用 2 套 Andersen 分级采样器(流量:28.3 L/min),粒子的 50% 切割等效空气动力学粒径(EAD)为 9.0、5.8、4.7、3.3、2.1、1.1、0.65 和 0.43 μm .采样使用聚酯纤维膜(美国热电公司).

(3)采样时间 2006 年 11 月,采样从当日 08:30 到次日 08:00,11 月 1 ~ 15 日采样 10 d,16 ~ 30 日采样 10 d,共计得到 20 组 180 张模样品.

1.2 分析方法

(1)样品前处理 采样后,样品置于冰箱中避光保存.样品消解使用 CEM 微波消解仪,加入浓硝酸(65%)8 mL,盐酸(37%)3 mL,在 210℃ 下消解

45 min.
(2)样品分析 消解后的样品使用 ICP-MS(美国 Agilent 公司 7500a 型)分析样品中 Be、Na、Mg、K、Al、V、Cr、Ca、Fe、Mn、Ni、Cu、Se、Ba、Zn、As、Pb、Mo、Ag、Cd、Tl、Th 22 中化学元素的含量,再根据采样体积核算出每种元素在大气中的体积浓度.

(3)质量控制 整个实验过程进行严格的质量控制,并采用屏蔽炬和干扰方程以保证测定元素的准确性.进行空白膜试验,结果表明空白膜对所测元素的影响均小于 5%,其中 Cu、Zn、Pb 均小于 3%.

2 结果与讨论

2.1 化学元素的浓度水平

本研究把空气动力学直径 2.1 μm 作为粗、细粒

表 1 采暖前后大气颗粒物中化学元素的浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 1 Elemental concentrations of atmospheric particles before and in heating period/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

元素	采暖前			采暖期			采暖后/采暖前
	细粒子浓度	粗粒子浓度	总浓度	细粒子浓度	粗粒子浓度	总浓度	
Be	0.2	0.3	0.5	0.1	0.2	0.3	0.6
Na	689.7	1 111.9	1 801.6	1 270.8	1 449.1	2 719.9	1.5
Mg	454.2	2 243.0	2 697.2	473.8	2 087.9	2 561.7	0.9
Al	589.3	2 817.0	3 406.3	546.5	2 283.3	2 829.8	0.8
K	1 713.4	1 084.6	2 798.0	2 995	829.7	3 824.7	1.4
Ca	2 663.1	10 008.6	12 671.7	2 578	9 929.5	12 507.5	1.0
V	14.2	21.5	35.7	26.7	33	59.7	1.7
Cr	97.0	149.6	246.6	120.2	172.3	292.5	1.2
Mn	63.5	74.6	138.1	95.2	73.8	169.0	1.2
Fe	975.7	3 954.2	4 929.9	1 309.1	3 963.8	5 272.9	1.1
Ni	8.6	18.5	27.1	16.8	34.1	50.9	1.9
Cu	32.1	24.4	56.5	53.1	23.7	76.8	1.4
Zn	246.6	70.7	317.3	452	131.6	583.6	1.8
As	11.1	1.7	12.8	25.3	5	30.3	2.4
Se	3.8	0.6	4.4	11.4	2.3	13.7	3.1
Mo	1.1	1.8	2.9	2.8	4.5	7.3	2.5
Ag	0.5	0.1	0.6	0.8	0.1	0.9	1.5
Cd	2.7	0.9	3.6	6.3	1.3	7.6	2.1
Ba	25.1	65.0	90.1	30.1	69.9	100.0	1.1
Tl	1.8	0.4	2.2	3.3	0.5	3.8	1.7
Pb	158.7	44.5	203.2	305.0	61.1	366.1	1.8
Th	0.3	0.9	1.2	0.2	0.8	1.0	0.8
总量	7 752.7	21 694.8	29 447.5	10 322.5	21 157.5	31 480.0	1.1

子的分界.表 1 为北京地区采暖前后化学元素浓度的平均值.从中可以看出,地壳常量元素 Na、Mg、Al、Ca、Fe 浓度占所测元素总浓度的 80% 以上,Be、Na、Mg、Al、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Mo、Ba、Th 元素在粗粒子中浓度大于细粒子,其中主要来源为土壤尘、地表扬尘和建筑扬尘.K、Cu、Zn、As、Se、Ag、Cd、Tl、Pb 元素在细粒子中浓度大于粗粒子,它们主要来源为人为源.

采暖前后总体粒子所测元素升高了 10%,Na、K、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Ag、Cd、Tl、Pb 元素浓度在采暖期为采暖前的 1.2 倍以上,As、Se、Mo、Cd 为采暖前的 2 倍以上,其中 Se 增幅最大,为采暖前的 3.1 倍.Se 和 As 是燃煤的示踪元素,主要来源于煤炭的燃烧^[11,12].北京市 1999 起采取了一系列措施大力改造燃煤锅炉,并以重油取代煤炭为燃料,城区的大中型锅炉不再以燃煤为取暖燃料,而城区个别居民仍采用燃煤取暖,以及城郊和周边地区的煤炭燃烧可能是其主要来源.V 和 Cu 采暖期分别是采暖前的 1.7 和 1.4 倍,这可能与城区锅炉普遍采用重油为燃料有关^[13].K 采暖期是采暖前的 1.7 倍,细粒子中采暖期是采暖前的 1.7 倍,粗粒子采暖期是采暖前的 0.8,K 的增长主要来自细粒子.细粒子中的 K 与生物质燃烧有关,这可能与郊区及周边农村居民冬季利用秸秆、柴薪取暖有关^[14].Pb 采暖期是采暖前的 1.8 倍,细粒子中的 Pb 采暖期是采暖前的 1.9 倍.与 1999 年张仁健等^[15]在相同观测点所做试验相比,采暖期 Pb 浓度上升了近 7 倍,采暖前 Pb 浓度上升了 1.5 倍.北京市从 1998 年开始实行汽油无铅化,汽车尾气不再是 Pb 的主要来源,Pb 在采暖期大幅度的升高很可能与煤炭、生物质等燃料燃烧有关^[16,17].Mg、Al 元素浓度采暖期较采暖前有所下降,其分别下降了 10% 和 20%.采暖前期的平均气温 10℃,采暖期为 5℃且最低气温常低于 0℃出现冰冻现象,可能是气温降低使地表土层冻结,不易产生扬尘所致.

2.2 粒径分布

将化学元素的粒径分布按照其相似性分为 3 类:①Be、Al、Fe、Ca、Mo、Ba、Mg、Th 的粒径分布呈单峰型(见图 1 中 Al、Mg),主要分布在粗粒子中,在 4.7~5.8 μm 的粒径范围出现峰值,在采暖后和采暖前粒径分布变化不大.②Mn、Ni、V、Na、Cr 的粒径分布呈双峰型且在粗粒子中的峰值大于细粒子(见图 1 中 Na).Mn、V、Cr 采暖后和采暖前均在 4.7~5.8 μm 和 0.43~0.65 μm 的粒径范围出现双峰.Na、Ni

采暖前在 5.8~9.0 μm 和 0.43~0.65 μm 的粒径范围出现双峰,在采暖后在 4.7~5.8 μm 和 0.43~0.65 μm 的粒径范围出现双峰,较采暖前粗粒子中的分布有向细粒径段移动的趋势.③Zn、Pb、Tl、K、Se、As、Cu、Cd、Ag 的粒径分布呈双峰型(见图 1 中 Zn、K、Se、Pb、As),在细粒子中的峰值大于粗粒子.Zn 采暖前在 0.43~0.65 μm 的粒径范围出现峰值,在粗粒子段的峰值不明显,其采暖后在细粒子段的峰值是采暖前的 2.6 倍且粗粒子段无峰值出现.As 采暖前在 1.1~2.1 μm 和 4.7~3.3 μm 的粒径范围出现峰值,采暖后只在 0.65~1.1 μm 的粒径范围出现峰值,其值是采暖前的 2.5 倍,并出现向细粒子方向移动的趋势.Se、Pb 采暖前在 0.65~1.1 μm 和 5.8~9.0 μm 的粒径范围出现峰值,采暖后出现峰值的粒径段与采暖前相同,其值分别是采暖前的 3.8 倍和 1.9 倍.K 在采暖前 0.43~0.65 μm 和 3.3~4.7 μm 的粒径范围出现峰值,采暖后其在细粒径段的峰值是采暖前的 1.7 倍,粗粒径段的峰值略有下降.Zn、Pb、Tl、K、Se、As、Cu、Cd、Ag 采暖期在细粒径段的分布出现大幅度的增长,其原因可能是由煤炭、石油燃料以及生物质燃烧的增加引起.

2.3 因子分析

因子分析方法是颗粒物源解析的重要方法.应用 SPSS 软件对北京市 2006 年 11 月采暖前后总体粒子的化学元素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 2 中.其中的数据表示元素与和其对应因子的相关系数.结果表明,采暖前第 1~3 个因子的方差占整个数据组方差的 88.3%;采暖期第 1~3 个因子的方差占整个数据组方差的 89.7%.采暖前和采暖后第 1 个因子与 K、Cu、Zn、As、Pb 等元素有很高的相关度,可以认为是代表煤炭、燃油及生物质燃烧有关的排放源;第 2 个因子与元素 Mg、Al、Mn、Th 的相关程度很高,此因子可能是与土壤尘和地面尘有关的排放源;第 3 个因子与元素 Ni、Mo、Na 的相关性很高,此因子可能代表工业源.采暖期与燃烧有关的排放源的方差百分率由采暖前的 39.6% 上升到 46.0%,而地壳源的方差百分率由采暖前的 30.0% 下降到 24.0%,采暖后由于燃烧源加强和气温降低导致地表土层冻结使得不易引起扬尘是造成这种原因的可能变化.

3 结论

(1)2006 年采暖期和采暖前相比较,Mg、Al 元素浓度采暖期较采暖前有所下降,可能是气温降低使

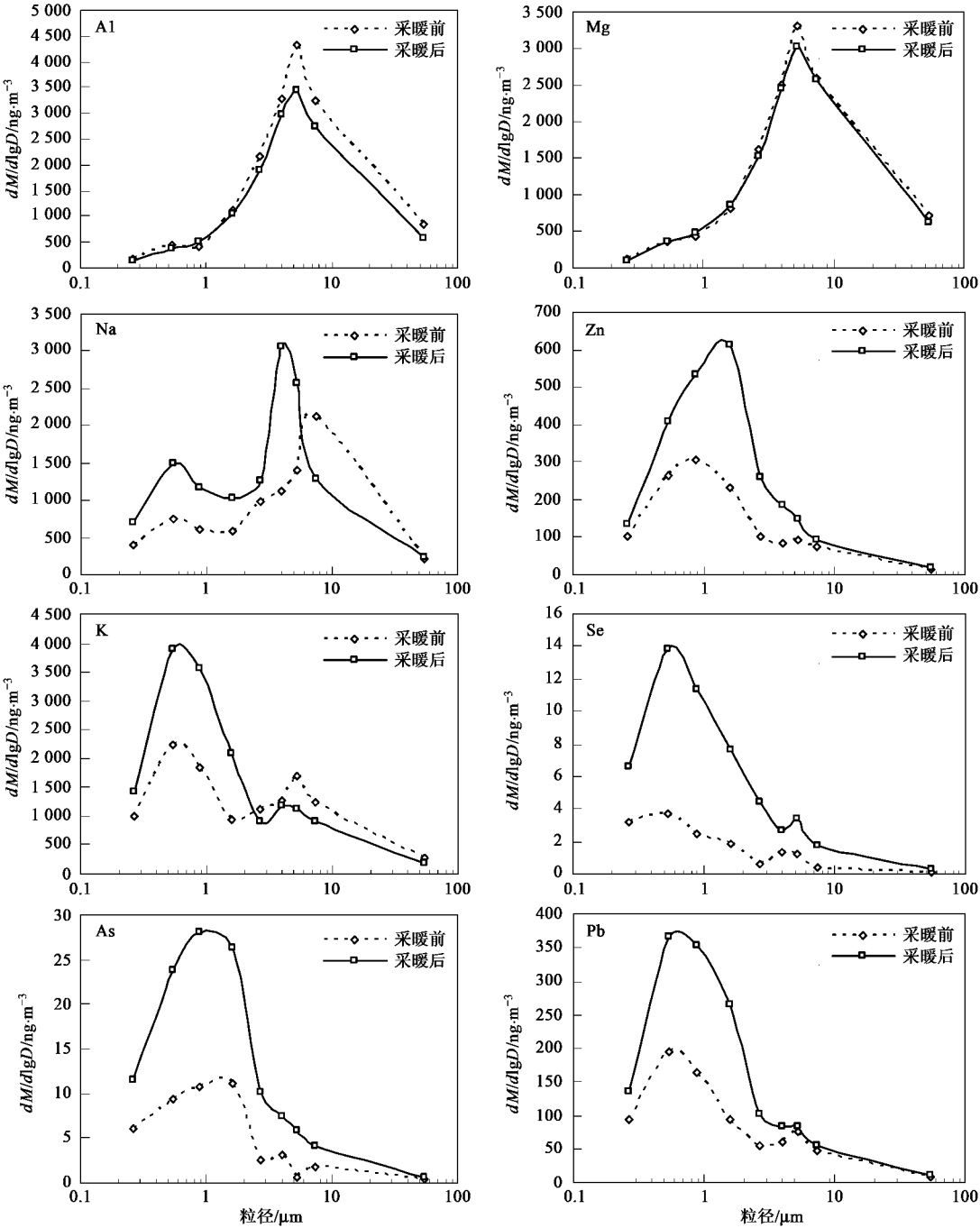


图 1 采暖前后元素的粒径分布

Fig.1 Size distribution of elements before and in heating period

地表土层冻结,不易产生扬尘所致. As、Se、Mo、Cd、Pb 等有毒元素在采暖期出现大幅度的上升,这与采暖期燃料的燃烧有关.

(2)化学元素的粒径分布显示, Be、Al、Fe、Ca、Mo、Ba、Mg、Th、Mn、Ni、V、Na、Cr 元素主要分布在粗粒径段, Zn、Pb、Tl、K、Se、As、Cu、Cd、Ag 元素主要分

布在细粒径段,并且后者采暖期在细粒径段的分布出现大幅度的增长,说明燃料燃烧产生的细粒子可能是引起这些元素粒径分布变化的原因.

(3)因子分析结果表明,采暖期煤炭、燃油和生物质燃烧的贡献较采暖前有所增加,扬尘和土壤尘由于地表土层冻结其贡献有所下降.

表 2 采暖前和采暖期元素粒子浓度的最大方差旋转因子分析

元素	采暖前			采暖期		
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2	因子 3
Be	0.426	0.388	- 0.004	0.704	0.339	0.535
Na	0.197	- 0.153	0.937	0.455	0.333	0.788
Mg	0.308	0.911	- 0.178	0.163	0.922	0.083
Al	- 0.047	0.874	- 0.314	0.546	0.698	0.078
K	0.816	0.515	0.001	0.701	0.650	0.214
Ca	0.624	0.717	- 0.083	0.340	0.903	0.106
V	- 0.068	0.413	- 0.250	- 0.299	- 0.202	0.631
Cr	0.167	0.128	- 0.378	0.013	- 0.109	0.182
Mn	0.679	0.721	- 0.050	0.711	0.575	0.309
Fe	0.186	0.913	- 0.178	0.543	0.786	0.127
Ni	- 0.049	- 0.358	0.905	0.176	0.037	0.953
Cu	0.881	0.309	0.024	0.979	0.155	0.050
Zn	0.967	0.169	0.042	0.886	0.393	0.222
As	0.843	0.223	0.028	0.973	0.173	0.141
Se	0.868	0.006	0.106	0.410	0.297	0.698
Mo	0.077	- 0.129	0.930	0.238	0.171	0.936
Ag	0.900	0.190	0.057	0.763	0.462	0.241
Cd	0.936	0.040	- 0.038	0.929	0.290	0.180
Ba	0.702	0.666	- 0.031	0.776	0.439	0.217
Tl	0.943	0.207	0.088	0.890	0.334	0.281
Pb	0.961	0.218	0.036	0.923	0.328	0.197
Th	0.278	0.861	- 0.212	0.548	0.657	0.484
方差百分率/%	39.6	30.0	18.7	46.0	24.0	19.8

致谢:感谢中国生态系统研究网络(CERN)大气分中心大气化学实验室研究和工作工员在实验过程中的大力协助.

参考文献:

[1] Tsai Y I, Lin Y H, Lee S Z. Visibility variation with air qualities in the metropolitan area in southern Taiwan[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2003, **144**(2): 19-40.

[2] Nho-Kim E Y, Michou M, Peuch V H. Parameterization of size-dependent particle dry deposition velocities for global modeling[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(13): 1933-1942.

[3] Berico M, Luciani A, Fornignani M. Atmospheric aerosol in an urban aero-measurement of TSP and PM10 standards and pulmonary deposition assessments[J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(21): 3659-3665.

[4] Campbell A, Oldham M, Becaria A, *et al.* Particulate Matter in Polluted Air May Increase Biomarkers of Inflammation in Mouse Brain [J]. Neuro Toxicology, 2005, **26**(1): 133-140.

[5] Englert N. Fine particles and human health—a review of epidemiological studies[J]. Toxicology Letters, 2004, **149**(1-3): 235-242.

[6] Peters A. Particulate matter and heart disease: Evidence from epidemiological studies[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2005, **207**(2, Supplement 1): 477-482.

[7] Okuda T, Kato J, Mori J, *et al.* Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China: determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols [J]. Science of the Total Environment, 2004, **330**(1): 145-158.

[8] Sun Y L, Zhuang G S, Wang Y, *et al.* The air-borne particulate pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and sources[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(35): 5991-6004.

[9] 袁杨森,刘大锰,车瑞俊,等.北京市秋季大气颗粒物的污染特征研究[J].生态环境, 2007, **16**(1): 18-25.

[10] 朱先磊,张远航,曾立民,等.北京市大气细颗粒物 PM2.5 的来源研究[J].环境科学研究, 2005, **18**(5): 1-5.

[11] Hien P D, Binh N T, Truong Y, *et al.* Comparative receptor modelling study of TSP, PM₂ and PM₂₋₁₀ in Ho Chi Minh City[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(15): 2669-2678.

[12] 郭璇华,高瑞英,黄瑞毅,等.大气颗粒物中无机元素特性的研究[J].环境科学与技术, 2006, **29**(6): 49-51.

[13] Fang G C, Wu Y S, Huang S H, *et al.* Review of atmospheric metallic elements in Asia during 2000-2004 [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(17): 3003-3013.

[14] Maenhaut W, De Ridder D J A, Fernandez-Jimenez M T, *et al.* Long-term observations of regional aerosol composition at two sites in Indonesia[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, **189**(1-4): 259-265.

[15] 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[J].中国科学院研究生院学报, 2002, **19**(1): 75-81.

[16] Sun Y L, Zhuang G S, Zhang W J, *et al.* Characteristics and sources of lead pollution after phasing out leaded gasoline in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(16): 2973-2985.

[17] 李显芳,刘咸德,李冰,等.北京大气 PM_{2.5} 中铅的同位素测定和来源研究[J].环境科学, 2006, **27**(3): 401-407.