

北京地面扬尘的理化特性及其对大气颗粒物污染的影响

韩力慧¹, 庄国顺^{2, 3}, 程水源¹, 王海燕¹

(1. 北京工业大学环境与能源工程学院环境科学系, 北京 100124; 2. 复旦大学环境科学与工程系, 大气化学研究中心, 上海 200433; 3. 北京师范大学化学学院, 大气环境研究中心, 北京 100875)

摘要:通过采集北京有代表性的 53 个采样点的地面扬尘样品和典型区(交通区、工业区以及居民住宅区)3 个采样点的气溶胶样品, 分析研究了地面扬尘中主要元素和离子的浓度、空间分布、来源及其对大气颗粒物污染的贡献. 结果表明, Ca、S、Cu、Zn、Ni、Pb 和 Cd 是地面扬尘中的主要污染元素, Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 和 NO_3^- 是地面扬尘中的主要离子. Al、Ti、Sc、Co 和 Mg 主要来源于地壳源, Cu、Zn、Ni 和 Pb 主要来源于交通排放和煤燃烧, Fe、Mn 和 Cd 主要来源于工业排放、煤燃烧和油燃烧. Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 主要来源于建筑活动、建筑材料和二次气粒转化, Cl^- 和 Na^+ 主要来源于工业废水处理和化学工业排放, NO_3^- 和 K^+ 主要来源于机动车排放、 NO_x 的光化学反应和生物质燃烧. 北京地区矿物气溶胶的本地源, 即地面扬尘, 在不同季节的贡献量分别为 2002 年春季约 30%, 2002 年夏季约 70%, 2003 年秋季约 80%, 2002 年冬季约 20%. 地面扬尘中一些主要元素 Ca、S、Cu、Zn、Ni、Pb、Fe、Mn 和 Cd 的污染水平分别为 76%、87%、75%、80%、82%、90%、45%、51% 和 94%, 它们对 PM_{10} 中相应元素的贡献率分别为 20%~45%、5%~18%、4%~50%、2%~46%、4%~52%、5%~20%、30%~60%、20%~40% 和 2%~25%. 来自交通活动和建筑活动的地面扬尘是北京大气颗粒物污染的重要来源之一.

关键词:地面扬尘; 理化特性; 来源; 矿物气溶胶; 污染气溶胶

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0001-08

Characteristics of Re-suspended Road Dust and Its Significant Effect on the Air-borne Particulate Pollution in Beijing

HAN Li-hui¹, ZHUANG Guo-shun^{2, 3}, CHENG Shui-yuan¹, WANG Hai-yan¹

(1. Department of Environmental Science, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Center for Atmospheric Chemistry Study, Department of Environmental Science & Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China; 3. The Center for Atmospheric Environmental Study, College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The re-suspended road dust samples from 53 sites that could cover basically the entire Beijing in summer, and aerosol samples from three representative sites in Beijing in four seasons were collected to study concentrations and spatial variations of elements and ions in re-suspended road dust and its contribution to the air-borne particulate pollution. Ca, S, Cu, Zn, Ni, Pb and Cd were main pollution elements, and Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , Na^+ and NO_3^- were major ions in re-suspended road dust. Al, Ti, Sc, Co and Mg in re-suspended road dust were mainly originated from crustal source, while Cu, Zn, Ni and Pb were mainly originated from traffic emissions and coal burning, and Fe, Mn and Cd were mainly from industrial emissions and coal combustion. Ca^{2+} and SO_4^{2-} mainly came from construction activities, construction materials and secondary gas-particle conversions, Cl^- and Na^+ were derived from industrial wastewater disposal and chemical industrial emissions, and NO_3^- and K^+ were from vehicle emissions, photochemical reactions of NO_x , biomass and vegetable burning. The contribution of mineral aerosol from inside Beijing to the total mineral aerosols was 30% in spring of 2002, 70% in summer of 2002, 80% in autumn of 2003, 20% in winter of 2002. The pollution levels of some major pollution species, Ca, S, Cu, Zn, Ni, Pb, Fe, Mn, and Cd in re-suspended road dust reached 76%, 87%, 75%, 80%, 82%, 90%, 45%, 51%, and 94%, respectively, and their contributions to the related elements in PM_{10} were 20%-45%, 5%-18%, 4%-50%, 2%-46%, 4%-52%, 5%-20%, 30%-60%, 20%-40% and 2%-25%. Re-suspended road dust from the traffic and construction activities is one of the major sources of the air-born particulate pollution in Beijing.

Key words: re-suspended road dust; characteristics; sources; mineral aerosol; pollution aerosol

近年来,我国快速城市化和机动车化导致大量污染物集中释放到大气中.燃煤、机动车尾气和扬尘的排放,使 SO_2 、氮氧化物(NO_x)、矿物气溶胶和有机物等多种污染物同时存在,并发生复杂的相互作用进而转化成危害更大的主要存在于细颗粒物中的二次污染物,致使我国大气污染极其严重和复杂.北京

是中国的首都,也是世界政治经济文化交流的窗口.近 20 年来,由于能源消耗和汽车保有量的迅速增

收稿日期: 2008-03-06; 修订日期: 2008-04-21

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB724201, 2006CB403704); 国家自然科学基金项目(50878006)

作者简介: 韩力慧(1964~),女,博士后,主要研究方向为大气环境科学, E-mail: hlh@bjut.edu.cn

长,再加上全年,特别是春季外来尘的入侵,北京正面临着十分严重的大气环境污染问题.例如,灰霾天气经常在北京的冬季和春季出现^[1,2].灰霾严重地影响着大气的能见度、人类的健康、农作物的生长,甚至全球的气候变化^[3-6].灰霾主要是由于工业、交通和建筑活动排放到大气中的颗粒物过多造成的^[7].

地面扬尘通常是指由于自然风力或人为活动,如交通活动、建筑活动等,使地面土壤扬起并进入大气中的尘,是大气颗粒物污染的重要来源之一,因而,越来越受到人们的关注.

Masataka 等^[8]研究了中国沙尘源区表层土壤的化学组分;Li 等^[9]研究了香港市区街道尘的重金属污染;刘昌岭等^[10]报道了中国不同源区黄土和沙尘的理化特性;Cen 等^[11]研究了北京市街道沉积物的化学组分.姬亚芹等^[12]研究了天津市土壤风沙尘元素的分布特征和来源;Zhao 等^[13]研究了我国北方 6 个城市地面扬尘的特性.本研究采集分析了北京不同区域的地面扬尘样品,以及典型区(工业区、交通区和生活区)TSP 和 PM_{10} 气溶胶样品,深入细致地探讨了北京地面扬尘的理化特性、来源及其对大气颗粒物污染的影响,以期在北京地区控制和治理大气污染提供重要的科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样

1.1.1 气溶胶样品的采集

采样点分别设在交通区——北京师范大学,位于北二环和三环之间;工业区——首都钢铁公司;居民区——怡海花园,位于西南四环.采用北京地质仪器厂和北京迪克机电技术有限公司合资生产的(TSP/ PM_{10})-2 型颗粒物采样器和英国 Whatman 公司生产的 Whatman41 滤膜,从 2001~2003 年采集大气中的 TSP 和 PM_{10} 气溶胶样品.所有的样品采集完后立即放入聚四氟乙烯塑料袋密封.用 Sartorius 2004MP 型十万分之一电子天平在恒温恒湿条件下称量后放入冰箱保存,待测.所有工作步骤均严格进行质量控制,确保样品不受任何污染.

1.1.2 土壤样品的采集

分别在北京市前门、二环、三环、四环以及工业区、建筑区、生活区、加油站和昌平定陵等 53 个采样点,于 8 月下旬采集地面扬尘.采样点基本上覆盖了整个北京地区,采样点见图 1.同时还在沙尘暴的源头——内蒙古多伦、甘肃民勤以及沙尘暴途径之地——河北丰宁等地采集土壤样品.采集到的地面扬

尘和土壤样品自然风干,用微孔筛(200 目和 500 目,浙江省上虞市仪器分析厂生产)进行筛滤,分别得到粒径为 $30\sim 74\mu m$ 和 $0\sim 30\mu m$ 的样品,而后进行 ICP 元素分析和 IC 离子分析.

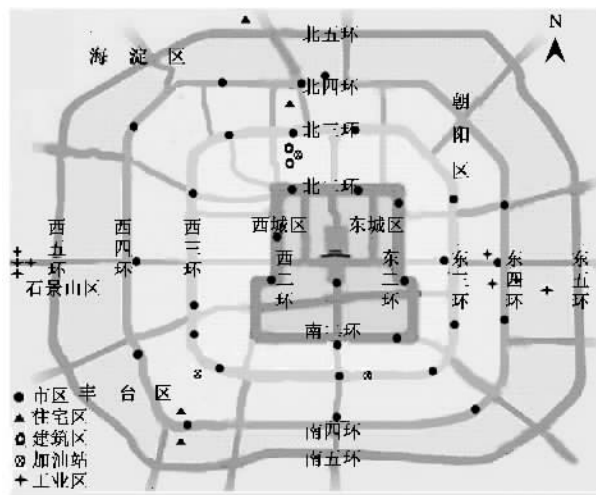


图 1 北京地区地面扬尘采样点分布

Fig.1 Sampling locations in urban Beijing

1.2 化学分析

1.2.1 元素分析

称取约 1/2 气溶胶样品膜于聚四氟乙烯高压釜内,加入 3 mL 浓 HNO_3 , 1 mL 浓 $HClO_4$, 1 mL 浓 HF , $170\text{ }^{\circ}C$ 加热 4 h,冷后取出,电炉上烘烤近干,加入 1 mL 浓 HNO_3 定容至 10 mL 待测.

称取 0.1 g 分级后的土壤样品于聚四氟乙烯高压釜内,同上处理,定容至 25 mL 待测.

处理后的样品溶液用法国 JOBIN-YVON 公司的 ULTIMA 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析测试了 23 种元素^[14-17].

为保证分析结果的可靠性,本研究一并分析了国家标准物质中心制造的地球化学参考物质(TBW07401),分析值与确定值符合较好,分析结果见表 1.

1.2.2 离子分析

分别称取约 1/4 样品膜和 0.05 g 分级后的土壤样品于 50 mL 聚四氟乙烯塑料瓶中,加入 10 mL 去离子水,在 KQ-50B 型超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司)中振荡 40 min,然后用 $0.45\mu m$ 微孔滤膜过滤后,滤液用美国 DIONEX 公司的 Dionex 600 型离子色谱仪有效地分离测定了水溶性阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 和水溶性阳离子 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} . 离子的回收率在 80%~120% 之间.重复

表 1 国家标准物质 TBW07401 的测量结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 Measured results of the national standard material (TBW07401) / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		
元素	确定值	实际测量值
S	310 ± 100	322 ± 48
Cr	62 ± 6	67 ± 6
Zn	680 ± 39	723 ± 81
Sr	155 ± 10	185 ± 9.0
Pb	98 ± 8	111 ± 9.0
Ni	20.4 ± 2.7	26.6 ± 3.3
Cd	4.3 ± 0.6	4.8 ± 0.6
Fe	36 330 ± 910	31 040 ± 3 443
Mn	1 760 ± 98	1 605 ± 150
Mg	10 860 ± 720	10 014 ± 602
V	86 ± 6	88 ± 8
Ca	12 886 ± 571	11 242 ± 940
Cu	21 ± 2	20 ± 1.5
Ti	4 830 ± 250	4 750 ± 188
Al	75 051 ± 1 112	71 374 ± 4 998

性实验表明离子的相对标准偏差均 < 5%。按信噪比 S/N = 3 计算,阴离子的检测限 < 0.04 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,阳离子的检测限 < 0.006 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用国家标准物质局生产的标准溶液 (GBW 08606)进行了常规质量控制^[18]。

2 结果与讨论

2.1 地面扬尘的元素特性

表 2 北京地面扬尘 RRD₃₀和 RRD₃₀₋₇₄中主要元素的平均浓度以及它们的 RRD₃₀/RRD₃₀₋₇₄ 比值

Table 2 Average concentrations of main elements in RRD ₃₀ and RRD ₃₀₋₇₄ and their ratios of RRD ₃₀ /RRD ₃₀₋₇₄ in re-suspended road dust soil in Beijing				
元素	地壳丰度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RRD ₃₀ / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RRD ₃₀₋₇₄ / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RRD ₃₀ /RRD ₃₀₋₇₄
Al	80 400	44 652 ± 11 213	39 860 ± 11 904	1.1
Sc	11	6.3 ± 1.7	4.5 ± 1.7	1.4
Na	28 900	21 832 ± 6 413	22 576 ± 6 945	1.0
Fe	35 000	41 028 ± 27 684	29 683 ± 24 832	1.4
Mg	13 300	18 854 ± 5 907	11 199 ± 4 368	1.7
Mn	600	886 ± 1 047	556 ± 400	1.6
Ti	3 000	4 631 ± 1 037	3 183 ± 962	1.5
Co	10	21 ± 7.6	16 ± 8.9	1.4
Ca	30 000	77 992 ± 29 008	52 361 ± 26 320	1.5
Cu	25	75 ± 46	43 ± 29	1.8
Zn	71	271 ± 143	163 ± 97	1.6
Ni	20	99 ± 130	72 ± 92	1.4
S	339	1 880 ± 1 110	1 254 ± 1 161	1.5
Pb	20	163 ± 78	126 ± 68	1.3
Cd	0.098	2.5 ± 2.3	1.7 ± 1.5	1.5

2.1.2 元素的空间变化

表 2 也列出了北京地区地面扬尘 RRD₃₀和 RRD₃₀₋₇₄中主要元素的标准偏差。在 RRD₃₀中 Ti、Al、Sc、Na、Mg、Co 和 Ca 的相对标准偏差依次为 22.4%、25.1%、26.4%、29.4%、31.3%、35.7%和 37.2%，这些元素的空间分布较集中且接近平均值。Pb、Zn、

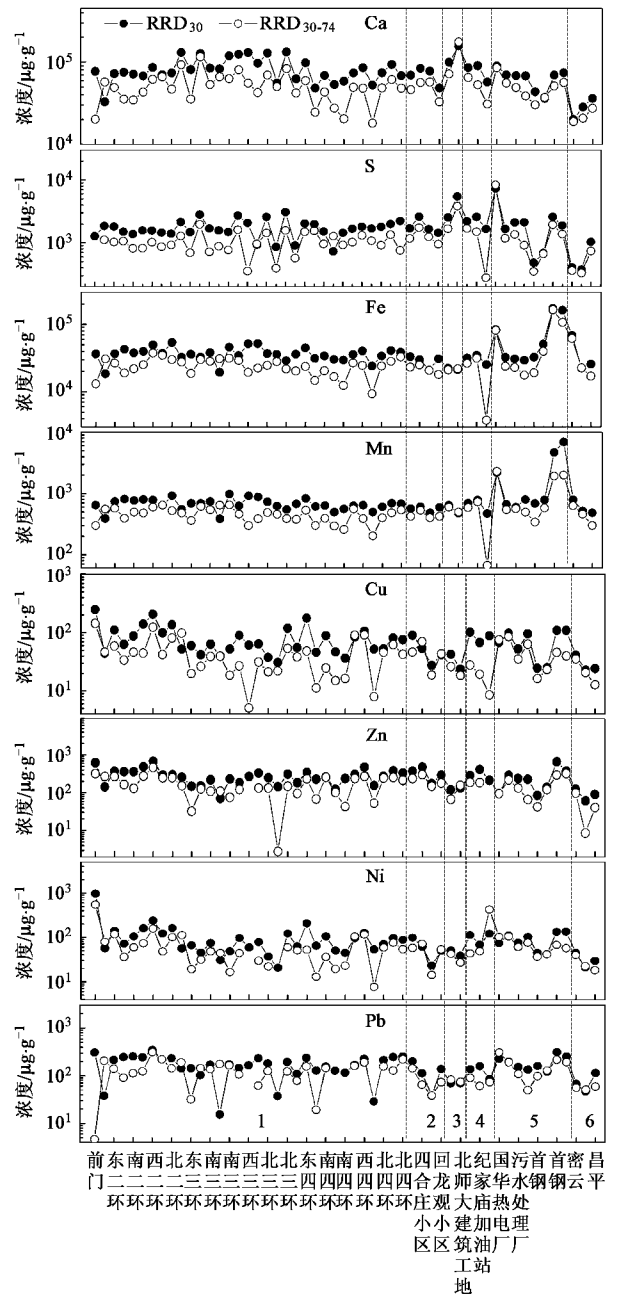
2.1.1 元素的含量

表 2 列出了北京地区地面扬尘 (re-suspended road dust) RRD₃₀ (粒径 < 30 μm)和 RRD₃₀₋₇₄ (30 μm < 粒径 < 74 μm)中主要元素的平均浓度,为了比较还一并列出了相应的地壳平均丰度^[19]。在 RRD₃₀和 RRD₃₀₋₇₄中元素 Mg、Ti、Na、Fe 和 Mn 的平均浓度分别为 18 854、4 631、21 832、41 028、886 $\mu\text{g/g}$ 和 11 199、3 183、22 576、29 683、556 $\mu\text{g/g}$,都接近于它们的地壳丰度。元素 Al 和 Sc 的浓度在 RRD₃₀和 RRD₃₀₋₇₄中分别为 44 652、6.33 $\mu\text{g/g}$ 和 39 860、4.51 $\mu\text{g/g}$,都低于它们的地壳丰度。而 Ca、S、Cd、Cu、Zn、Ni 和 Pb 的浓度都远高于它们的地壳丰度。这些结果表明 Al、Mg、Ti、Sc、Na、Fe 和 Mn 主要来自地壳源,而 Ca、S、Cd、Cu、Zn、Ni 和 Pb 主要来自人为污染源,与汪安璞等^[20]的研究结果相一致。

表 2 还显示了主要元素在 RRD₃₀/RRD₃₀₋₇₄中的相应比值。Al 和 Na 在 RRD₃₀中的浓度非常接近于 RRD₃₀₋₇₄,Sc、Fe、Co、Ni 和 Pb 在 RRD₃₀中的浓度略高于 RRD₃₀₋₇₄,Mg、Mn、Ca、Cu、Zn、S 和 Cd 在 RRD₃₀中的浓度较高于 RRD₃₀₋₇₄,表明地面扬尘中小粒径的元素浓度不同程度地高于大粒径的元素浓度。

S、Cu 和 Fe 的相对标准偏差分别为 47.7%、52.7%、59.1%、61.1%和 67.5%，它们的空间分布偏离平均值的程度稍大。Cd 和 Mn 的分别为 91.5%和 118.2%，这 2 个元素的空间分布偏离平均值的程度较大。在 RRD₃₀₋₇₄中,相关元素标准偏差的变化情况与 RRD₃₀中的相似。

图 2 显示了一些主要元素 Ca、S、Fe、Mn、Cu、Zn、Ni 和 Pb 的空间分布. Ca 在三环(当时有较多的建筑活动)和建筑工地显示出较高的浓度, S 在三环、建筑工地和国华热电厂也表现出较高的浓度, Fe 和 Mn 在国华热电厂和首钢浓度较高, Cu、Zn、Ni 和 Pb 在市区、汽车站和加油站以及工业区都表现出较高的浓度. 由此可见, 建筑活动、煤燃烧、工业排放、机动车排放等对地面扬尘有较大影响.



1. 市区; 2. 住宅区; 3. 建筑区; 4. 汽车站和加油站;
5. 工业区; 6. 近郊区, 下同

图 2 北京市地面扬尘中主要元素的空间分布

Fig.2 Spatial distributions of the major elements in those re-suspended road dust samples collected in Beijing

2.2 地面扬尘的离子特性

2.2.1 离子的含量

表 3 列出了北京地区地面扬尘 RRD_{30} 和 RRD_{30-74} 中 F^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的平均浓度, 其中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度最高, 分别为 $3\,274$ 、 $1\,821\,\mu\text{g/g}$ 和 $2\,629$ 、 $1\,207\,\mu\text{g/g}$; Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 和 CH_3COO^- 浓度较高, 分别为 360 、 275 、 221 、 219 、 $128\,\mu\text{g/g}$ 和 259.47 、 186.71 、 154.83 、 163.92 、 $92.91\,\mu\text{g/g}$; 而 $C_2O_4^{2-}$ 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 NO_2^- 、 $HCOO^-$ 和 NH_4^+ 浓度较低, PO_4^{3-} 浓度最低. 这些结果说明北京地区地面扬尘中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 K^+ 和 Na^+ 是主要离子. 表 3 还列出了一些离子在 RRD_{30}/RRD_{30-74} 中的相应比值, 其中 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 Mg^{2+} 和 NO_2^- 的浓度在 RRD_{30} 和 RRD_{30-74} 中非常相近, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 F^- 、 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 K^+ 和 Na^+ 在 RRD_{30} 中的浓度都略高于 RRD_{30-74} . 这些结果表明地面扬尘中小粒径的离子浓度多数略高于大粒径的离子浓度.

表 3 地面扬尘 RRD_{30} 和 RRD_{30-74} 中主要离子的平均浓度以及它们的 RRD_{30}/RRD_{30-74} 比值

Table 3 Average concentrations of main ions in RRD_{30} and RRD_{30-74} and their ratios of RRD_{30}/RRD_{30-74} in re-suspended road dust soil in Beijing			
离子	$RRD_{30}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$RRD_{30-74}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RRD_{30}/RRD_{30-74}
Ca^{2+}	$3\,274 \pm 3\,777$	$2\,629 \pm 3\,679$	1.2
SO_4^{2-}	$1\,821 \pm 1\,666$	$1\,207 \pm 1\,604$	1.5
Cl^-	360 ± 215	260 ± 180	1.4
K^+	275 ± 162	187 ± 106	1.5
Na^+	221 ± 151	155 ± 108	1.4
NO_3^-	219 ± 128	164 ± 131	1.3
CH_3COO^-	128 ± 136	93 ± 99	1.4
$C_2O_4^{2-}$	80 ± 53	54 ± 27	1.5
Mg^{2+}	73 ± 47	64 ± 41	1.1
F^-	60 ± 64	42 ± 49	1.4
NO_2^-	48 ± 74	43 ± 74	1.1
$HCOO^-$	20 ± 17	14 ± 11	1.4
NH_4^+	17 ± 16	11 ± 10	1.5
PO_4^{3-}	7.0 ± 11.0	2.5 ± 5.7	2.8

2.2.2 离子的空间变化

图 3 显示了北京地区地面扬尘 RRD_{30} 中一些主要离子的空间分布. SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的浓度在工业区、建筑工地和三环表现出较高的浓度, NO_3^- 在整个北京地区都表现出较高的浓度, K^+ 在二环、三环和建筑区表现出较高的浓度; Cl^- 和 Na^+ 在工业区的污水处理厂表现出较高的浓度. 说明建筑活动、煤燃烧、生物质燃烧、工业排放、机动车排放等对地面扬尘有

Figure 6 displays six panels showing the concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) of various ions across different sampling locations. The y-axis is logarithmic. The legend indicates two data series: RRD₃₀ (filled circles) and RRD₃₀₋₇₄ (open circles).

- Panel 1:** SO_4^{2-} concentration. Y-axis range: 10^2 to 10^4 .
- Panel 2:** NO_3^- concentration. Y-axis range: 10^1 to 10^3 .
- Panel 3:** Cl^- concentration. Y-axis range: 10^1 to 10^3 .
- Panel 4:** Na^+ concentration. Y-axis range: 10^1 to 10^3 .
- Panel 5:** Ca^{2+} concentration. Y-axis range: 10^3 to 10^4 .
- Panel 6:** K^+ concentration. Y-axis range: 10^2 to 10^3 .

The x-axis labels at the bottom correspond to the sampling locations: 前 (Front), 东 (East), 南 (South), 西 (West), 北 (North), 东 (East), 南 (South), 西 (West), 北 (North), 东 (East), 南 (South), 西 (West), 北 (North), 回 (Return), 四 (Four), 合 (Join), 北 (North), 纪 (Record), 国 (Country), 污 (Pollution), 首 (First), 昌 (Chang), 门 (Gate), 二 (Two), 二 (Two), 二 (Two), 三 (Three), 三 (Three), 三 (Three), 三 (Three), 三 (Three), 四 (Four), 四 (Four), 四 (Four), 四 (Four), 环 (Ring), 环 (Ring), 环 (Ring), 环 (Ring), 环 (Ring), 环 (Ring), 环 (Ring), 环 (Ring), 环 (Ring), 环 (Ring), 庄 (Village), 观 (View), 小 (Small), 建 (Build), 加 (Add), 电 (Electricity), 理 (Management), 区 (District), 区 (District), 筑 (Construction), 油 (Oil), 厂 (Factory), 工 (Work), 站 (Station), 地 (Land).

2.3 地面扬尘组分的来源分析

子 Cl^- 和 Na^+ 显示出高的负载,解释了总变量的 15%. 由于 Cl^- 和 Na^+ 在废水处理厂附近的浓度高于其它采样点的浓度,说明该因子可能与废水处理和化学工业排放有关. 第 4 个因子中 Al 、 Ti 、 Sc 和 Co 表现出高的负载,解释了总变量的 11%,代表了本地土壤源. 第 5 个因子中 Fe 、 Mn 和 Cd 具有高的负载,解释了总变量的 7.6%. 该因子显然与钢铁和冶金生产有关. 第 6 个因子中 NO_3^- 和 K^+ 显示出高的负载,解释了总变量的 4.9%,显然与交通排放、 NO_x 的光化学反应和生物质燃烧有关. 第 7 个因子中 V 、 Ca 和 Mg 有高的负载,解释了总变量的 4.8%. 由于 V 主要来自煤燃烧^[11], 所以该因子也主要与煤燃烧和建筑材料等有关.

以上结果表明:北京地面扬尘除了来自地壳源的部分外,还有来自人为污染源的部分.这是因为大气中的颗粒物通过干湿沉降进入地面,影响了地面扬尘的组分含量.而地面扬尘通过交通活动、建筑活动和自然风力等又进入大气,对大气环境产生重大影响.

2.4 地面扬尘对矿物气溶胶的贡献

矿物气溶胶就是来自地壳源的气溶胶,是北京地区大气颗粒物的重要组成部分,既有本地源也有外来源。本研究发展了一种新的元素示踪法用于估算矿物气溶胶本地源与外来源的相对贡献量。本研究发现气溶胶中元素比值 Mg/Al 是区分北京地区矿物气溶胶本地源与外来源有效的元素示踪体系。在北京地区元素 Mg 和 Al 都是地壳源元素,相对于其它地壳元素分布更为均匀。 Mg/Al 比值变化范围为 $0.28 \sim 0.61$, 仅在 $1 \sim 2$ 倍间,且所有数值均明显高于内蒙黄土和沙土 ($Mg/Al = 0.14$), t -Test 统计检验, $p = 0.000 < 0.05$, 说明 95% 置信区内北京地区地面扬尘与外来源土壤中 Mg/Al 有显著差异,因此北京地区各地所采集的地面扬尘 Mg/Al 的平均值 (0.45) 可作为本地源代表。此外,来自北、西北或西方向的沙尘是北京外来矿物气溶胶的重要源和途径,因而,来自这些方向的沙尘、土壤中 Mg/Al 的平均值 (0.16) 可作为北京地区矿物气溶胶外来源的代表^[16,17]。

本研究假设源区矿物气溶胶在长距离传输中,其成分保持不变,且北京地区矿物气溶胶本地源与外来源的百分含量分别设为 m 、 n ,则有:

$$\begin{aligned} (\text{Mg}/\text{Al})_{\text{气溶胶}} = & m \times (\text{Mg}/\text{Al})_{\text{本地}} \\ & + n \times (\text{Mg}/\text{Al})_{\text{外来}} \end{aligned} \quad (1)$$

表 4 北京市地面扬尘 RRD₃₀ 中化学组分的因子分析结果¹⁾

Table 4 Varimax rotated factor Loadings for the complete data set with diameter smaller than 30 μm

项目	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 6	因子 7	共同度
NO ₃ ⁻	-0.01	-0.11	0.06	-0.05	0.02	0.92	-0.01	0.57
SO ₄ ²⁻	-0.09	0.85	-0.04	0.36	-0.12	0.02	-0.22	0.97
Cl ⁻	0.02	-0.07	0.93	0.04	-0.10	0.03	-0.01	0.85
F ⁻	-0.10	0.88	0.10	-0.05	0.04	-0.06	0.06	0.76
Na ⁺	-0.06	0.34	0.84	-0.06	-0.16	0.23	0.12	0.91
K ⁺	0.07	0.36	0.35	-0.15	-0.13	0.58	0.25	0.82
S	-0.03	0.92	-0.02	0.15	0.07	0.00	-0.16	0.95
Zn	0.80	-0.12	0.09	-0.01	0.39	0.20	0.09	0.85
Pb	0.72	-0.03	0.15	0.40	0.43	0.04	0.05	0.88
Ni	0.87	-0.03	-0.13	-0.05	-0.08	-0.16	0.03	0.76
Co	0.17	0.28	0.01	0.73	0.20	-0.25	-0.14	0.84
Cd	0.15	-0.21	-0.02	-0.10	0.82	0.03	-0.07	0.80
Fe	0.14	0.10	-0.11	0.19	0.93	-0.02	-0.03	0.96
Mn	0.05	0.12	-0.14	0.08	0.90	-0.07	0.00	0.94
Mg	0.49	-0.08	0.47	-0.08	0.01	0.00	0.57	0.87
V	0.04	-0.14	-0.02	0.20	-0.07	0.05	0.78	0.51
Ca	0.08	0.68	0.28	0.01	-0.03	0.09	0.58	0.88
Cu	0.94	-0.02	0.01	0.06	0.08	0.03	0.04	0.85
Ti	0.16	-0.21	0.07	0.83	0.03	0.06	0.22	0.84
Sc	-0.13	-0.19	-0.08	0.92	0.06	-0.02	-0.01	0.96
Al	0.01	0.14	-0.04	0.88	-0.04	-0.04	0.12	0.94
特征值	4.41	3.98	3.31	2.33	1.59	1.03	1.01	
占方差的百分数/%	21.01	18.95	15.77	11.11	7.59	4.92	4.83	
累加百分数/%	21.01	39.96	55.72	66.83	74.42	79.34	84.17	

1)黑体字表示因子荷载>0.5

$$m + n = 1 \tag{2}$$
式中,(Mg/Al)_{气溶胶}是矿物气溶胶中 Mg/Al 的比值;(Mg/Al)_{本地}和(Mg/Al)_{外来}分别是矿物气溶胶本地源与外来源中 Mg/Al 的比值。

估算结果见表 5.从中可见,2002 年春季,北京

矿物气溶胶中,本地源约占 30%,2002 年夏季约占 70%,2003 年秋季约占 80%,2002 年冬季约占 20%,2002 年沙尘暴期间约占 28%.这些结果表明,地面扬尘是北京地区矿物气溶胶本地源的重要贡献者,且夏季和秋季高于冬季和春季.

表 5 北京不同季节中的 Mg/Al 和本地源的贡献量

Table 5 Ratios of Mg/Al as well as the contributions of sources from inside the city at Beijing in different seasons

年份	阶段	Mg/Al				本地源贡献量/%			
		TSP		PM ₁₀		TSP		PM ₁₀	
2001	冬季	0.25	0.21~0.30	—	—	31	17.2~48.3	—	—
	春季	0.27	0.20~0.34	0.25	0.19~0.30	37.9	13.8~62.1	31.0	10.3~48.3
2002	沙尘暴	0.24	0.17~0.30	0.24	0.22~0.25	27.6	3.4~48.3	27.6	20.7~31.0
	夏季	0.36	0.33~0.41	0.38	0.30~0.50	69	58.6~86.2	75.9	48.3~100
2003	冬季	—	—	0.22	0.18~0.30	—	—	20.7	6.9~48.3
	夏季	0.34	0.30~0.40	0.3	0.26~0.33	62.1	48.3~82.8	48.3	34.5~58.6
	秋季	0.42	0.39~0.44	—	—	89.7	79.3~96.5	—	—

2.5 地面扬尘对污染气溶胶的贡献

随着机动车化和都市化的快速发展,严重的交通活动和建筑活动使地面扬尘成为北京大气环境中污染气溶胶的重要来源之一.为了估算地面扬尘 RRD₃₀ 中污染元素的污染水平,本研究建立了如下方法:假设地面扬尘中元素 X 是由地壳源和污染源两

部分组成的,则有:

$$X_{\text{地面扬尘}} = X_{\text{地壳}} + X_{\text{污染}} \tag{3}$$

$$X_{\text{地壳}} = \text{Al}_{\text{地面扬尘}} (X/\text{Al})_{\text{地壳}} \tag{4}$$

式中,Al 是地壳源的参考元素.地面扬尘 RRD₃₀ 中元素 X 的污染程度为:

$$X_{\text{污染}}(\%) = (1 - X_{\text{地壳}}/X_{\text{地面扬尘}}) \times 100\% \tag{5}$$

估算结果见表 6.地面扬尘 RRD_{30} 中约 87% 的 S 和 76% 的 Ca 来自污染源,说明煤燃烧、油燃烧和建筑活动对地面扬尘的影响是严重的.此外,约 75% 的 Cu、80% 的 Zn、82% 的 Ni 以及 90% 的 Pb 来自污染源,说明交通排放是地面扬尘 RRD_{30} 的重要污染源之一.值得注意的是北京自禁用含铅汽油以来,Pb 污染仍高达约 90%,表明除了交通排放以外,还有其它人为排放是 Pb 的重要来源.Fe、Mn 和 Cd 的污染程度分别是 45%、51% 和 94%,说明工业排放污染仍较严重.

研究又进一步估算了地面扬尘中主要污染元素在不同季节对大气可吸入颗粒物 PM_{10} 的平均贡献量.在 2.1.1 节中已表明地面扬尘中小粒径的元素浓度不同程度高于大粒径的元素浓度.Watson 和 Chow 等^[24,25]认为可以用粒径为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的土壤风沙扬尘成分谱代替同一采样点的 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的土壤风沙扬尘成分谱.为此,这里假设地面扬尘 RRD_{30} 的成分谱可以代替 RRD_{10} 的成分谱,则有:

$$c_{\text{元素}} = c_{\text{矿物气溶胶}} \times p_{\text{地面扬尘}} \times c_{\text{地面扬尘元素}} \quad (6)$$

式中, $c_{\text{元素}}$ 表示地面扬尘 RRD_{30} 中元素对 PM_{10} 的贡献量($\mu\text{g}/\text{m}^3$); $c_{\text{矿物气溶胶}}$ 表示 PM_{10} 中矿物气溶胶的浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$),且 $c_{\text{矿物气溶胶}} = 1.89c_{\text{Al}} + 2.14c_{\text{Si}} + 1.4c_{\text{Ca}} + 1.43c_{\text{Fe}} + 1.66c_{\text{Mg}} + 1.67c_{\text{Ti}}$,其中 $c_{\text{Si}} = 3.9c_{\text{Al}}$; $p_{\text{地面扬尘}}$ 代表地面扬尘 RRD_{30} 对 PM_{10} 中矿物气溶胶的贡献(%); $c_{\text{地面扬尘元素}}$ 代表地面扬尘中元素的浓度($\mu\text{g}/\text{g}$).为了证实式(6)的正确性,笔者对该式进行了量纲分析,即该式左边量纲为 $\text{M} \times \text{N}^{-3}$,右边为 $\text{M} \times \text{N}^{-3} \times \text{M} \times \text{M}^{-1} = \text{M} \times \text{N}^{-3}$,左右量纲一致,说明式(6)成立.

表 6 地面扬尘 RRD_{30} 中一些主要元素的相关浓度和污染程度 ¹⁾				
Table 6 Related concentrations of some major pollution species and their pollution levels in RRD_{30} in Beijing				
元素	c_{RRD} $/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$c_{\text{地壳}}$ $/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$c_{\text{污染}}$ $/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$c_{\text{污染}}/c_{\text{RRD}}$ /%
Ca	77 992	16 661	61 331	76
S	1 880	188	1 692	87
Cu	75	14	61	75
Zn	271	39	231	80
Ni	99	11	88	82
Pb	163	11	152	90
Fe	41 028	19 438	21 590	45
Mn	885	333	552	51
Cd	2.53	0.05	2.53	94

1) c_{RRD} : 污染元素的平均浓度; $c_{\text{地壳}}$: 污染元素的地壳平均浓度;
 $c_{\text{污染}}$: 污染元素的污染平均浓度($\mu\text{g}/\text{g}$); $c_{\text{污染}}/c_{\text{RRD}}$: 污染元素的污染程度

估算结果见表 7.地面扬尘中 Ca 在 2002 年冬季、春季、沙尘暴期间和夏季对 PM_{10} 的贡献量分别为 2.24、5.40、9.57 和 3.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 中 Ca 的 20% ~ 45%;同理,S 的贡献量分别为 0.05、0.13、0.23 和 0.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 中 S 的 5% ~ 18%;Cu 的贡献量分别为 0.002、0.005、0.009 和 0.004 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 中 Cu 的 4% ~ 50%;Zn 的贡献量分别为 0.008、0.019、0.033 和 0.013 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 中 Zn 的 2% ~ 46%;Ni 的贡献量分别为 0.003、0.007、0.012 和 0.005 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 中 Ni 的 4% ~ 52%;Pb 的贡献量分别为 0.005、0.011、0.020 和 0.008 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 中 Pb 的 5% ~ 20%,Fe 对 PM_{10} 的贡献量分别为 1.18、2.84、5.04 和 1.99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 中 Fe 的 30% ~ 60%;Mn 的贡献量分别为 0.03、0.06、0.11 和 0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 中 Mn 的 20% ~ 40%;Cd 的贡献量分别为 0.000 1、0.000 2、0.000 3 和 0.000 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 中 Cd 的 2% ~ 25%.这些结果充分说明地面扬尘是北京大气颗粒物污染的重要来源之一.

表 7 地面扬尘 RRD_{30} 中一些主要元素对 PM_{10} 的平均贡献量/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 7 Average contributions of the main pollution elements in RRD_{30} to PM_{10} in Beijing/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	冬季	春季	沙尘暴	夏季
Ca	2.24	5.40	9.57	3.79
S	0.05	0.13	0.23	0.09
Cu	0.002	0.005	0.009	0.004
Zn	0.008	0.019	0.033	0.013
Ni	0.003	0.007	0.012	0.005
Pb	0.005	0.011	0.020	0.008
Fe	1.18	2.84	5.04	1.99
Mn	0.03	0.06	0.11	0.04
Cd	0.000 1	0.000 2	0.000 3	0.000 1
矿物气溶胶 ¹⁾	143.4	231	438.3	69.4
RRD_{30} ²⁾ /%	20	30	28	70

1) PM_{10} 中矿物气溶胶的平均浓度; 2) 地面扬尘 RRD_{30} 对 PM_{10} 中矿物气溶胶的贡献

3 结论

北京地面扬尘中 Ca、S、Cu、Zn、Ni、Pb 和 Cd 是主要污染元素. Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 和 NO_3^- 是主要离子.Al、Ti、Sc、Co 和 Mg 主要来源于地壳源,Cu、

Zn、Ni 和 Pb 主要来源于交通排放和煤燃烧, Fe、Mn 和 Cd 主要来源于工业排放、煤燃烧和油燃烧. Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 主要来源于建筑活动、建筑材料和二次气粒转化, Cl^- 和 Na^+ 主要来源于工业废水处理和化学工业排放, NO_3^- 和 K^+ 主要来源于机动车排放、 NO_x 的光化学反应和生物质燃烧. 北京地区矿物气溶胶的本地源, 即地面扬尘, 在不同季节的贡献量分别为 2002 年春季约 30%, 2002 年夏季约 70%, 2003 年秋季约 80%, 2002 年冬季约 20%. 地面扬尘中一些主要元素 Ca、S、Cu、Zn、Ni、Pb、Fe、Mn 和 Cd 的污染水平分别达 76%、87%、75%、80%、82%、90%、45%、51% 和 94%, 它们对 PM_{10} 中相应元素的贡献率分别为 20% ~ 45%、5% ~ 18%、4% ~ 50%、2% ~ 46%、4% ~ 52%、5% ~ 20%、30% ~ 60%、20% ~ 40% 和 2% ~ 25%. 来自交通活动和建筑活动的地面扬尘是北京大气颗粒物污染的重要来源之一.

参考文献:

- [1] 王淑英, 张小玲, 徐晓峰. 北京地区大气能见度变化规律及影响因素因子统计分析[J]. 气象科技, 2003, **31**(2): 109-114.
- [2] Sun Y L, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* Chemical Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} in Haze-fog Episodes in Beijing [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**: 3148-3155.
- [3] Okada K, Ikegami M, Zaizen Y, *et al.* The mixture state of individual aerosol particles in the 1997 Indonesian haze episode [J]. Journal of Aerosol Science, 2001, **32**: 1269-1279.
- [4] Schichtel B, Husar R, Falke S, *et al.* Haze trends over the United States, 1980-1995 [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**: 5205-5210.
- [5] Chen L W A, Chow J C, Doddridge B G, *et al.* Analysis of a summertime $\text{PM}_{2.5}$ and haze episode in the mid-Atlantic region [J]. Journal of Air & Waste Management Association, 2003, **53**: 946-956.
- [6] Kang C M, Lee H S, Kang B W, *et al.* Chemical characteristics of acidic gas pollutants and $\text{PM}_{2.5}$ species during hazy episodes in Seoul, South Korea [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**: 4749-4760.
- [7] Watson J G. Visibility: Science and regulation [J]. J Air Waste Manage Assoc, 2002, **52**: 628-713.
- [8] Masataka N, Satoru K, Nobuko K, *et al.* Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material [J]. Science of the Total Environment, 1991, **107**: 13-27.
- [9] Li X, Poon C, Liu P. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong [J]. Applied Geochemistry, 2001, **16**: 1361-1368.
- [10] 刘昌岭, 张经, 刘素美. 我国不同矿物气溶胶源区物质的物理化学特征[J]. 环境科学, 2002, **23**(4): 28-32.
- [11] Cen K, Thomas N, Stefan N, *et al.* Land use-related chemical composition of street sediments in Beijing [J]. Environment Science and Pollution Research, 2004, **11**(2): 73-83.
- [12] 姬亚芹, 朱坦, 白志鹏, 等. 天津市土壤风沙尘元素的分布特征和来源研究[J]. 生态环境, 2005, **14**(4): 518-522.
- [13] Zhao P S, Feng Y C, Zhu T, *et al.* Characterizations of resuspended dust in six cities of North China [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**: 5807-5814.
- [14] Zhuang G S, Guo J H, Yuan H, *et al.* The compositions, sources, and size distribution of the dust storm from China in spring of 2000 and its impact on the global environment [J]. Chinese Science Bulletin, 2001, **46**(11): 895-901.
- [15] 庄国顺, 郭敬华, 袁惠, 等. 2000 年我国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响[J]. 科学通报, 2001, **46**(3): 191-197.
- [16] Han L H, Zhuang G S, Sun Y L, *et al.* Local and non-local sources of airborne particulate pollution at Beijing [J]. Science in China Ser B Chemistry, 2005, **48**(3): 247-258.
- [17] 韩力慧, 庄国顺, 孙业乐, 等. 北京大气颗粒物污染本地源与外来源的区分[J]. 中国科学 B 辑化学, 2005, **35**(3): 237-246.
- [18] 袁惠, 王瑛, 庄国顺. 气溶胶、降水中的有机酸、甲磺酸及无机阴离子的离子色谱同时快速测定法[J]. 分析测试学报, 2003, **22**(6): 11-14.
- [19] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution [M]. New York, Oxford: Blackwells, 1985.
- [20] 汪安璞, 黄衍初, 马慈光, 等. 北京大气颗粒物与地面土中元素的污染及来源初探[J]. 环境化学, 1988, **7**(6): 25-31.
- [21] Bitukova L, Shogenova A, Birke M. Urban geochemistry: a study of element distributions in the soils of Tallinn (Estonia) [J]. Environmental Geochemistry and Health-Incorporating Minerals and the Environment, 2000, **22**(2): 173-193.
- [22] Zhang X Y, An Z S, Liu D S, *et al.* Study on three dust storms in China-source characterization of atmospheric trace elements and transport process of mineral aerosol particles [J]. Chinese Science Bulletin, 2001, **37**(11): 940-945.
- [23] 杨东贞, 王超, 温玉璞, 等. 1990 年春季两次沙尘暴的特性分析[J]. 应用气象学报, 1995, **6**(1): 18-25.
- [24] Watson J G, Chow J C. Source characterization of major emission sources in the Imperial and Mexicali Valleys along the US/Mexico border [J]. Science of the Total Environment, 2001, **276**: 33-47.
- [25] Chow J C, Watson J G, Huock J E, *et al.* A Laboratory Resuspension Chamber to Measure Fugitive Dust Size Distributions and Chemical Compositions [J]. Atmospheric Environment, 1994, **28**(21): 3463-3481.