

华北清洁地区气溶胶特征及其来源研究¹⁾

董金泉 杨绍晋

(中国科学院高能物理研究所, 北京, 100080)

摘 要

本文用中子活化分析 (INAA) 和质子激发 X 荧光分析 (PIXE) 法, 测定了华北清洁地区气溶胶样品中几十个元素的含量, 对粗粒 (10—2 μm) 和细粒 (<2 μm) 两种颗粒物进行了平均元素浓度和富集因子的计算. 基于对华北清洁地区获得的颗粒物数据以及不同来源气溶胶化学组成的讨论, 得出华北清洁地区大气颗粒物的质量浓度要比城市地区小很多, 细颗粒物的平均质量浓度比粗颗粒物的要高, 华北清洁地区人为污染元素的粗细比率与城市地区的相比很低, 大气污染物主要是由远距离输送来的.

关键词: 颗粒物, 气溶胶, 大气污染.

大气气溶胶在许多地球物理和地球化学的全球变化过程中起着重要作用, 它能影响到云的形成、太阳对地球的辐射平衡以至于气候的变化. 气溶胶颗粒物可以作为大气中的反应表面, 以及很多气相物质的接收体. 气溶胶负载的微量物质中含有许多对人体有害的元素. 不同粒径的颗粒物对人体的危害作用是不同的, 许多有害金属元素和化合物大部分富集在细颗粒 (直径小于 2 μm) 上^[1], 对人体健康的危害较大. 因此, 研究不同粒径颗粒物中的元素组成及其与时空变化的关系, 对大气污染状况的评价和各种污染物来源的探讨有着重要的实际意义.

大气的运动是呈混沌状态的, 所以气溶胶颗粒物在大气中的运动规律也非常复杂. 主要的人为污染源存在于人口众多的城市和工业发达的地区^[2], 这些地方的大气污染对周边地区的影响也是很大的, 测定周边地区大气中粗细两种颗粒物的分布和气溶胶的组成, 对鉴别气溶胶的来源和输送规律的研究是很重要的. 我们用中子活化分析 (INAA) 和质子激发 X 荧光分析 (PIXE) 方法测定了 40 多个元素的浓度, 并用因子分析鉴别此地区的污染源.

1 实验部分

1.1 采样

用“Gent PM-10”(比利时制造) 分级采样器进行采样, 采样点设在北京东北方向距城中心 100km 的远郊区 (40.2°N, 117.1°E). 采样器放在离地面 5m 高的位置, 一星期

1) 国际原子能机构资助项目.

采两次, 每次运行 24h, 采样期从 1995 年 6 月到 1996 年 3 月. 采样点有两个主要的污染源: 尘土和远距离输送. 尘土是由自然界刮风形成的, 输送是由大气的运动把城市地区人为的或自然的污染物输送到郊区, 没有其他本地污染源影响采样点.

1.2 分析方法

每张采样膜分成两部分, 四分之三用于仪器中子活化分析 (INAA), 剩余的四分之一用于质子激发 X 荧光分析 (PIXE). Al, Br, Ca, Cl, I, In, Mg, Mn, Na, Ti, V 的含量由中子活化分析短照测定; 中子活化分析长照能检测的元素有 As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, Yb, Zn. 质子激发 X 荧光能测定的元素有 20 个左右 (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Pb). INAA 和 PIXE 两种方法分析的结果通常符合的比较好, 在表 1 中列出了粗细两部分 PIXE 与 INAA 的平均比率, 这两种方法是互补的, INAA 测定的一些元素值和 PIXE 测定的彼此之间能够符合很好, 我们一般在这两种方法得出的数据中选择精度高的值. 为了保证得出数据的准确性, 我们通常在实验中加入相应的标准参考物与样品一起分析, 所用的标准参考物是 SRM-1632 (煤) 和 SRM-1633a (粉煤灰).

表 1 对粗细两种滤膜用 PIXE 和 INAA 测量的元素平均浓度比值

Table 1 Average PIXE/INAA concentration ratios for selected elements in the coarse and fine filters

元 素	粗 粒		细 粒	
	平均值±标准偏差	样品数	平均值±标准偏差	样品数
Al	0.74±0.41	90	1.10±0.65	93
Br	0.90±0.39	48	0.94±0.31	78
Ca	0.73±0.53	97	0.98±0.79	98
Mn	0.85±0.64	90	0.91±0.57	91
Zn	1.04±0.41	95	1.30±0.62	95
Fe	0.82±0.29	97	1.10±0.70	93

2 结果与讨论

2.1 气溶胶颗粒物浓度

表 2 中 PM 代表华北清洁地区气溶胶颗粒物质量浓度, 粗细两部分颗粒物平均浓度 (粗粒为 $26.8\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 细粒为 $31.2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和变化范围 (粗粒为 $8.5\text{—}70.2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 细粒为 $10.9\text{—}70.4\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 比城市地区的平均浓度 (粗粒为 $87.2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 细粒为 $46.8\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 及其变化范围 (粗粒为 $31.0\text{—}284.0\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 细粒为 $18.8\text{—}99.8\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 低很多^[3], 说明华北清洁地区的大气污染物比城市地区的少. 从这些数据中还可以看出, 华北清洁地区细颗粒浓度比粗颗粒要高, 这与城市地区的规律正相反, 表明华北清洁地区的大气污染物主要是由大气输送的, 因为细颗粒可以随气流进行长距离输送.

图 1 显示出不同月份华北清洁地区粗细两部分气溶胶颗粒物平均浓度及其变化范围, 从图 1 月平均浓度及其变化范围也可以看出上述的特征, 另外, 华北清洁地区颗粒

物浓度变化幅度比城市地区的小, 并且季节变化也不明显, 与城市地区可以分出采暖期和非采暖期的规律迥然不同, 反映出华北清洁地区没有季节性的污染源(如城市地区采暖期燃煤的污染源)或污染源的排放量较少, 对该地区无多大影响. 从图 1 还可得出华北清洁地区的粗细颗粒物变化是同步的, 而城市地区粗细颗粒物的这种变化规律不明显, 这说明清洁地区污染物来源较为固定, 区域影响较少.

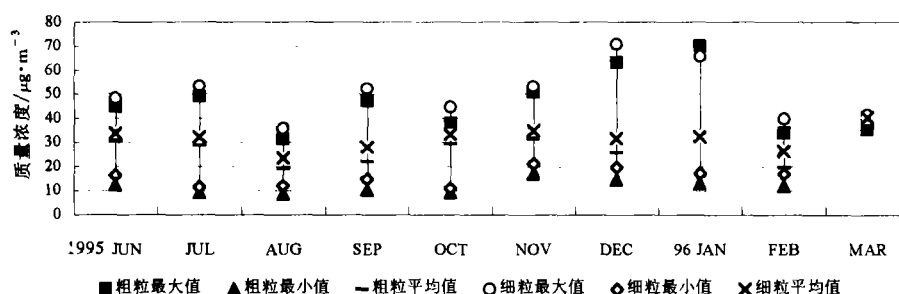


图 1 月平均颗粒物质量浓度

Fig. 1 Monthly mean particulate mass concentration

2.2 气溶胶元素浓度

表 2 列出了华北清洁地区粗细颗粒物中, 微量元素的浓度变化范围、平均值和标准偏差. 表中除了细粒中 Cl (平均值为 $122\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 和 Mo (平均值为 $4.84\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 的浓度比城市地区 Cl (平均值为 $103\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 和 Mo (平均值为 $3.96\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 略高以外, 其它元素都低^[3], 这与颗粒物质量浓度的规律是一致的. 从表中所列的微量元素浓度变化范围及标准偏差来看, 元素浓度值波动较大, 这是由于元素在颗粒物中分布很不均匀, 颗粒物中人为污染和自然来源之间组的合也是变化无常, 气溶胶颗粒物随大气的混沌运动, 也呈现混沌的变化规律, 因此, 收集的样品中元素含量值上下波动就会较大.

表 2 粗颗粒和细颗粒的元素浓度 ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)

Table 2 Elemental concentration, in $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, for the coarse and fine size fractions

元 素	粗 粒			细 粒		
	范围	平均值±标准偏差	样品数	范围	平均值±标准偏差	样品数
PM	8500—70200	26788 ± 13529	64	10900—70400	31178 ± 13036	64
Al	120—1950	587 ± 332	64	46—410	234 ± 80	64
Si	310—3670	1387 ± 668	64	170—1300	610 ± 260	62
P	90—980	297 ± 123	62	73—1600	316 ± 219	64
S	120—1710	564 ± 368	63	320—7490	1703 ± 1773	64
Cl	20—480	145 ± 87	57	14—540	122 ± 85	57
K	60—1400	403 ± 297	61	86—3420	570 ± 627	59
Ca	280—3820	1156 ± 676	64	120—1490	355 ± 210	64
Fe	49—1200	349 ± 224	64	18—340	113 ± 72	64

续表 2

元 素	粗 粒			细 粒		
	范围	平均值±标准偏差	样品数	范围	平均值±标准偏差	样品数
Zn	2.0—150	24±24	60	2.0—130	35±30	64
Mg	8.0—8820	1044±1472	63	6.0—5560	430±800	63
Na	18.0—1190	201±186	64	7.0—910	102±119	64
Ti	8.0—270	65±41	64	1.0—56	24±12	62
Mn	3.0—120	19±19	64	1.0—55	15±12	64
V	0.24—6.78	1.80±1.23	64	0.18—1.75	0.80±0.37	64
Co	0.06—2.22	0.58±0.50	41	0.04—0.9	0.38±0.32	7
Cu	10—27.4	16.0±2.68	64	10.5—27.1	17.0±3.11	64
As	0.06—14.2	1.07±2.35	44	0.06—10.2	1.49±1.75	48
Se	1.3—6.72	4.61±1.25	12	1.4—9.2	5.49±1.86	21
Br	1.0—8.0	3.36±2.44	11	0.16—21.3	3.82±4.12	60
Pb	2.5—36	12.8±8.82	52	3.2—130	30.2±28.2	55
Ba	8.0—353	109±88.2	20			
Cs	0.02—0.91	0.29±0.25	29	0.01—0.86	0.35±0.24	42
Ga	0.74—6.02	2.26±1.36	26	0.64—3.44	1.64±0.81	22
I	0.29—2.99	0.95±0.70	20	0.11—4.32	1.28±0.92	63
Mo	0.19—49.3	6.98±9.57	37	0.14—41.5	4.84±6.54	38
Sb	0.09—6.02	0.56±0.88	51	0.09—3.73	0.82±0.94	61
Sc	0.02—0.78	0.18±0.15	62	0.004—0.18	0.05±0.04	53
Th	0.15—0.74	0.41±0.14	35	0.23—0.45	0.33±0.06	7
U	0.22—1.04	0.48±0.25	18	0.2—0.78	0.45±0.17	18
W	0.2—0.56	0.35±0.11	24	0.11—0.65	0.34±0.15	22
La	0.07—2.82	0.92±0.61	63	0.04—0.821	0.32±0.18	57
Ce	0.15—5.3	1.93±1.26	39	0.12—6.0	1.07±1.22	19
Sm	0.01—0.47	0.15±0.10	62	0.007—0.42	0.059±0.056	59
Eu	0.01—0.17	0.08±0.05	19	0.005—0.152	0.051±0.049	6
Lu	0.004—0.08	0.01±0.01	43	0.0016—0.012	0.0053±0.0022	43

把粗细颗粒物的各个元素进行平均,再求出各个元素的粗细比率,绘柱状图于图 2 中,从图 2 可以看出元素 Al, Si, Ca, Fe, Mg, Na, Ti, V, Sc 和稀土的粗细比率在 2—3.4 之间,这与城市地区的基本一致,说明这些元素是受地壳来源控制的,而不受人为污染源的影响. 元素 S, K, Zn, As, Se, Br, Pb, Cs, I, Sb 的粗细比率在 0.33—0.88 之间,城市地区中只有 S, Zn, Br, Pb 的粗细比率是小于 1 的^[3],但都比华北清洁地区的大,这表明华北清洁地区的人为污染元素主要存在于细颗粒物中,它们是由气流输送来的. 元素 P, Cl, Mn, Co, Cu, Ga, Mo, Th, U, W 的粗细比率都在 1 左右,他们的来源是多种多样的.

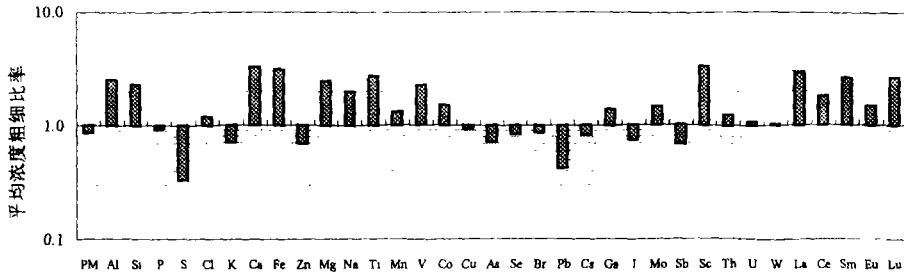


图2 颗粒物质量和元素平均浓度的粗细比率

Fig. 2 Mean coarse/fine concentration ratios for PM and elements

2.3 气溶胶元素富集因子

富集因子 (EF) 一般是用来鉴别大气中的元素是自然来源还是人为来源, 我们根据 Mason 的平均地壳数据^[4] 计算粗细颗粒物中各种元素的富集因子, 采用 Sc 作参比元素. 图 3 给出了华北清洁地区粗细颗粒物的平均富集因子, 图上显示所有元素细颗粒的 $EF_{(Sc, 地壳)}$ 比粗颗粒的大, 说明非地壳来源的元素在细粒中占的比例比粗粒中的多; 粗颗粒中的 Al, Si, K, Ca, Fe, Mg, Na, Ti, Mn, V, Co, Th 和稀土元素, 它们的 $EF_{(Sc, 地壳)}$ 值接近于 1 或小于 10, 这组元素通常是地壳来源颗粒物的主要成分; 在细粒中这组元素除了 K, Mg, Mn, Th 稍大于 10, 其它元素也都接近于 1 或小于 10, 表明细粒中地壳来源的颗粒物比粗颗粒中的少. 在粗细颗粒物中 P, S, Cl, Zn, Cu, As, Se, Br, Pb, I, Mo, Sb 等元素的 $EF_{(Sc, 地壳)}$ 值都远远地大于 10, 这些元素来源一般是: 汽车尾气 (Pb, Br)、废物焚烧 (Cu, Sb, Zn)、燃煤 (As, Sb, Se, S, I, Mo)、柴草燃烧 (P, S) 等, 它们大部分是来自燃料燃烧过程. 由这些源产生的颗粒物有粗有细, 一般燃烧过程趋于产生细颗粒, 而机械碰撞或磨擦静电吸附过程产生粗颗粒, 粗颗粒随大气运动的扩散范围比细颗粒小很多, 并且颗粒愈细被大气输送的距离愈远, 因此, 在华北清洁地区采集的样品中这些人为污染元素在细颗粒中比在粗颗粒中多, 颗粒物质量浓度比城市地区的小.

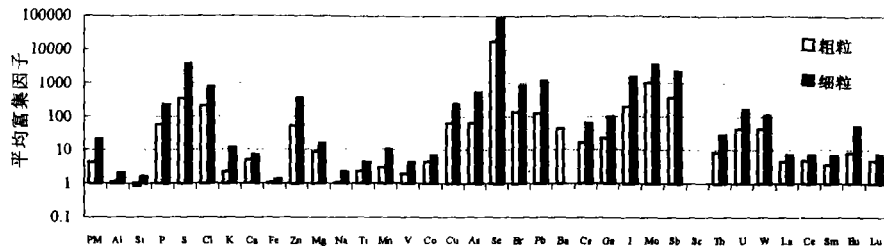


图3 粗细颗粒物中颗粒物质量和元素的平均富集因子

Fig. 3 Mean crustal enrichment factors for PM and elements in coarse and fine size fractions

2.4 因子分析鉴别大气颗粒物来源

为了改善空气质量, 首先必须对那些对大气污染有较大贡献的主要污染源排放进行控制, 即我们必须掌握主要污染源的相对贡献率的信息. 通常都用受体模式估算主要大气污染源的相对贡献率, 因子分析方法常用于鉴别大气颗粒物排放源^[5], 用这种方法在华北清洁地区找到了五个排放源. 表 3 列出了因子负载矩阵和公因子方差, 第一个因子包括地壳元素如 Si, Fe, Ca, Al, V, Ti, 和 Sc, 这个因子被确认为尘土. 第二个因子是由人为污染元素 Pb, Br, Cu, S 和 I 组成, 被确认为机动车辆因子. 因子 3 有 Sm, La, 被确认为地壳风化物质. 因子 4 有 As 和 Sb, 主要属于燃煤. 最后一个因子有 Zn 和 Na, 被确认为工业排放或废物焚烧. 用多元回归模式计算主要污染源的相当贡献率, 其结果是: 华北清洁地区细粒气溶胶为尘土占 67.1%, 机动车辆和燃油占 10.6%, 工业排放和燃煤分别占 13.7% 和 6.8%.

表 3 细颗粒物因子分析结果*

Table 3 Varimax rotated factor matrix for the rural fine fraction aerosol

元素	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	公因子方差
Si	0.938					0.914
Fe	0.831					0.779
Ca	0.826					0.715
Al	0.741	0.358				0.815
V	0.729		0.441			0.768
Ti	0.677				0.448	0.724
Sc	0.605	0.536	0.348			0.801
Br		0.877	0.301			0.894
Pb		0.816		0.330	0.301	0.884
I	0.345	0.753	0.384			0.869
Cu		0.749		-0.316		0.761
S		0.696			0.419	0.691
La	0.354		0.893			0.965
Sm	0.341		0.892			0.957
As				0.872		0.803
Sb		0.546		0.771		0.913
Zn		0.374			0.796	0.812
Na				0.322	0.652	0.608
方差贡献率	7.53	3.33	1.49	1.22	1.11	14.68
%	41.8%	18.5%	8.3%	6.8%	6.2%	81.6%

* 表内空白处为小于 0.3 的数据.

3 结论

(1) 华北清洁地区气溶胶的年平均颗粒物质量浓度为 $28.9\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 比城市地区颗粒物的年平均质量浓度 ($67.0\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 低很多.

(2) 华北清洁地区气溶胶粗颗粒物的平均浓度比细颗粒物要低 (粗粒 $26.8\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 细粒 $31.2\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 这与城市地区的规律正相反.

(3) 华北清洁地区气溶胶中平均元素浓度的季节变化不明显, 没有采暖期和非采暖期之分.

(4) 华北清洁地区的人为污染元素 S, K, Zn, As, Se, Br, Pb, Cs, I, Sb 的粗细

颗粒的比率, 比城市地区的小很多.

(5) 我们的研究表明华北清洁地区大气中的污染物主要是由大气远距离输送来的, 尘土占三分之二, 其它可能的污染源有燃煤、汽车尾气、工业、废物焚烧.

参 考 文 献

- [1] 杨绍晋, 杨亦男, 钱琴芳等, 京津地区大气颗粒物的表征及来源鉴别. 环境科学学报, 1987, 7 (4) : 411-423
- [2] Yang Shaojin, Characterization of Atmospheric Particulates in a Northern Urban Area in China. Proceeding of the Intern. Conf. on Global and Regional Environmental Atmospheric Chemistry, Beijing, China, 3-10 May, 1989, 674
- [3] International Atomic Energy Agency, Applied Research on Air Pollution Using Nuclear-Related Analytical Techniques. Report on the Second RCM, Menai, Australia, 27-31 March 1995, NAHRES 26, Vienna, 1995
- [4] Mason B. Principles of Geochemistry. 3rd ed., John Wiley, New York, 1966
- [5] Hopke P K. Receptor Modeling in Environmental Chemistry. John Wiley, New York, 1985.

1997年3月10日收到.

CHARACTERISTICS OF THE AEROSOL AND STUDY OF THEIR SOURCES IN HUABEI CLEAN AREA

Dong Jinqun Yang Shaojin

(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

ABSTRACT

The samples of fine and coarse particulate matter in air have been collected by Gent Stacked Filter Unit sampler at representative clean site of Huabei. Instrumental neutron activation analysis (INAA) and proton induced X ray emission (PIXE) method were used to determine the elemental composition of the particulate matter. Average elemental concentrations and enrichment factors were calculated for the fine ($<2\mu\text{m}$) and coarse ($10-2\mu\text{m}$) size fractions. According to concentration of the particulate matter obtained at one site of Huabei and the chemical constituents of the aerosols the different sources of them was discussed. The results show that the relative particulate mass and elemental concentrations of crustal and pollutant elements in the particulates collected over the rural are lower than urban. At rural site, the average particulate mass concentrations in fine fraction was larger than in coarse fraction, but at urban site a reverse trend was observed. It may be indicator that the rural aerosols mainly come from long-range transport of natural and anthropogenic pollutants, which transported from urban to rural area by wind.

Keywords: particulate matter, aerosol, air pollution.