京津冀典型城市大气颗粒物化学成分同步观测研究

孙颖[1,2], 潘月鹏[2], 李杏茹[1], 朱若华[1], 王跃思[2*]

(1. 首都师范大学化学系,北京 100048; 2. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室,北京 100029)

摘要:为解析京津冀城市群大气颗粒物化学组成,寻求区域大气污染协同防控方法,分别在北京、天津、唐山和保定 4 个典型城市和兴隆大气本底对照区设置观测站点,使用环境颗粒物在线监测仪和安德森撞击式 9 级采样器获取不同粒径段大气颗粒物的质量浓度并分析其化学成分. 结果表明,上述 4 个城市站点 PM_{10} 年均值(2009 年 6 月 ~2010 年 5 月)分别为 124、141、151 和 183 $\mu g \cdot m^{-3}$,日均值超过国家二级标准的天数分别为 29%、36%、39% 和 52%;$PM_{2.5}$ 年均值分别为 55、68、79 和 116 $\mu g \cdot m^{-3}$,分别是区域大气本底对照站点的 1.5、1.9、2.2 和 3.2 倍,日均值超过 WHO 第一阶段指导值的天数分别为 29%、33%、42% 和 65%. 城市站细粒子($PM_{2.1}$)中二次无机盐、海盐、重金属、矿物尘和建筑尘的质量百分比分别为 28.5%、5.8%、1.8%、14.8% 和 3.8%;上述 5 类化学成分在粗粒子($PM_{2.1\sim9}$)中分别为 11.3%、6.7%、1.1%、43.5% 和 7.6%. 河北保定颗粒物污染程度明显高于其它城市,粗、细粒子中主要成分分别为矿物尘和二次无机盐. 区域细粒子污染在冬季最为严重,其主要污染成分为二次粒子. 北京大气细粒子中人为源与自然源的贡献比值高达 3.5∶1,而在粗粒子中的相应比例仅为 0.6∶1;一次排放与二次生成的污染物对北京大气细粒子的贡献相当,而在粗粒子中的相应比例为 5∶1. 燃煤、汽车尾气和建筑扬尘对区域大气颗粒物质量浓度具有较大影响,对重金属和二次粒子前体物的控制也应引起重视.

关键词:大气颗粒物;化学成分;质量重构;粒径分布;京津冀城市群

中图分类号:X513; X831 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)09-2732-09

Chemical Composition and Mass Closure of Particulate Matter in Beijing, Tianjin and Hebei Megacities, Northern China

SUN Ying[1,2], PAN Yue-peng[2], LI Xing-ru[1], ZHU Ruo-hua[1], WANG Yue-si[2]

(1. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: To seek an efficient prevention and control method of regional atmospheric pollution in Jingjinji area, mass concentrations and size-resolved chemical composition of particulate matter were investigated at four urban sites and one background site from June 2009 to May 2010. The results show that the annual mean concentration of PM_{10} was 124, 141, 151 and 183 $\mu g \cdot m^{-3}$ in Beijing, Tianjin, Tangshan and Baoding respectively, while the corresponding percentage of daily limit value exceedances was 29%, 36%, 39% and 52%, which is well above the maximum allowed limit of 150 $\mu g \cdot m^{-3}$ (National Air Quality Stand Ⅱ). As for $PM_{2.5}$, the annual average concentration was 55, 68, 79 and 116 $\mu g \cdot m^{-3}$ in Beijing, Tianjin, Tangshan and Baoding, which is higher than that in the background site with a factor of 1.5, 1.9, 2.2 and 3.2, respectively, while the corresponding proportion of daily exceedances of 75 $\mu g \cdot m^{-3}$ (WHO IT-1) was 29%, 33%, 42% and 65%. Seasonal variations of $PM_{2.5}$ and PM_{10} concentration were significant at the urban sites with the highest value being measured in winter. In order to reconstruct the particle mass, the determined components were classified into five groups as follows: secondary inorganic aerosol, sea salt, heavy metal, mineral matter and construction dust. The urban-sites-averaged contribution of these components to $PM_{2.1}$ was 28.5%, 5.8%, 1.8%, 14.8% and 3.8%, whereas that to $PM_{2.1\text{-}9}$ was 11.3%, 6.7%, 1.1%, 43.5% and 7.6%, respectively. The particle pollution was very severe in Baoding with the major component of secondary inorganic aerosol and mineral matter in $PM_{2.1}$ and $PM_{2.1\text{-}9}$, respectively. The estimated contribution of anthropogenic sources to $PM_{2.1}$ in Beijing was larger than that of natural sources with a factor of 3.5 whereas the ratio of anthropogenic sources to natural ones was 0.6 for $PM_{2.1\text{-}9}$. The contribution of secondary components to $PM_{2.1}$ was equivalent to primary emissions, which suggests the precursors emitted from coal combustion and vehicle exhaust should be controlled in the target area. In contrast, the ratio of primary emissions to secondary particulate matters in $PM_{2.1\text{-}9}$ was up to 5, indicating measures are required to reduce dust from construction areas. Finally, the reduction of human health-related heavy metals is also necessary despite its minor contribution to particles.

Key words: particulate matter; chemical components; mass closure; size distribution; Jingjinji megacities

收稿日期:2010-12-07;修订日期:2011-02-23

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q02-03);国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A301);北京市科技计划项目(D09040903670902)

作者简介:孙颖(1984 ~),女,硕士,主要研究方向为大气化学,E-mail:zhejiangedusun@ sina. com

* 通讯联系人, E-mail:wys@ dq. cern. ac. cn

大气颗粒物是由元素碳、有机碳、铵盐、硝酸盐、硫酸盐、矿物尘、海盐、痕量重金属元素以及水等成分组成的复杂混合体[1],研究其化学组成对深入了解颗粒物在全球气候变化中所起的作用以及对人类和生态环境健康的影响具有重要意义[2~4].京津冀是我国政治、经济和文化中心,随着社会经济快速发展,能源消耗不断攀升,区域大气污染日趋严重,颗粒物已成为首要污染物[5,6],但由于其化学组成复杂多变,目前尚难以对其所有组分进行直接检测[7].近年来有关北京和天津颗粒物组成的研究较多[8~13],但缺乏对区域内其它工业城市及背景地区大气颗粒物质量浓度、粒径分布及其化学组成的同步观测研究.本研究的主要目标是用质量平衡方法通过已测化学成分对大气颗粒物组成进行重构,以了解各类源成分对京津冀城市群大气颗粒物质量浓度的贡献,研究结果有利于科学认知区域大气颗粒物污染特征,同时也可为区域大气污染协同防控提供决策参考.

1　材料与方法

1.1　样品采集与分析

在北京、天津、唐山和保定 4 个城市设置站点,以兴隆大气本底观测站为对照区进行大气颗粒物质量浓度及其化学组成同步观测研究,各站点详细情况见表 1.于 2009 年 6 月 ~2010 年 5 月,利用环境颗粒物监测仪(TEOM 1400a)实时观测 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度(兴隆仅测定 $PM_{2.5}$),观测频率为 5 min.

表 1　采样点位置及环境特征

Table 1　Location and characteristics of the five sampling sites

站点	经纬度	类型	站点周边环境状况
北京	40.0°N, 116.4°E	超大城市	城区北三环和北四环之间,中国科学院大气物理研究所办公楼顶,距离地面 8 m
天津	39.0°N, 117.2°E	超大城市	市区南部,天津市气象科学研究所气象场内,距离地面 2.5 m
唐山	39.6°N, 118.2°E	工业城市	市区南部,河北理工大学校本部办公楼楼顶,距离地面 12 m
保定	38.8°N, 115.4°E	工业城市	市区西部,河北农业大学西校区平房房顶,距离地面 2.5 m
兴隆	40.4°N, 117.6°E	农村	中国科学院国家天文台兴隆观测基地气象场内,海拔 960 m

在表 1 中的 5 个站点,于 2009 年 12 月 ~2010 年 2 月使用分别装有石英膜和纤维素聚酯膜(北京升河诚信膜科技发展中心)的 2 套撞击式分级采样器(Anderson,Series20-810)同步采集大气颗粒物,粒子的 50% 切割等效空气动力学直径为 9.0、5.8、4.7、3.3、2.1、1.1、0.65 和 0.43 μm.采样频率每 2 周 1 次,每次持续 24 h(兴隆持续 48 h),采样流速 28.3 $L\cdot min^{-1}$.采样前后将石英膜放入恒温恒湿箱(50% RH,25℃)中平衡 24 h,用十万分之一天平称重(精确至 0.01 mg),差减出各个粒径段颗粒物的质量,然后通过采样流速和持续时间换算大气中颗粒物的质量浓度.纤维素聚酯膜在采样结束后放入冰箱(−20℃)保存至分析.

切取 1/2 面积的纤维素聚酯膜放入消解罐中,依次加入 6 mL HNO_3、2 mL H_2O_2 和 0.2 mL HF(Merk Co.),采用逐步升温的方法进行微波消解(CEM-MARS),每批消解样品加入空白膜以控制分析质量;将消解完全的样品定容至 50 mL 后使用 ICP/MS(Agilent,7500a)进行元素分析,内标法定量(内标元素为 Sc、Ge、In 和 Bi)Cu、Pb、Zn、Cd、As、Be、K、Na、Ca、Mg、Al、Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Se、V、Mo、Ag、Sb、Ba、Th、U 和 Tl 等 25 种元素的浓度,每个样品重复测量 3 次,RSD 值 <5%[14].

另取 1/2 面积纤维素聚酯膜,使用 50 mL 去离子水(18.2 MΩ·cm)超声浸提颗粒物中水溶性成分,利用离子色谱仪(Dionex,ICS-90)测量浸提液中 NH_4^+、Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}、K^+、SO_4^{2-}、NO_3^- 和 Cl^- 共 8 种离子的浓度,方法检测限分别为 0.002、0.004、0.001、0.001、0.001、0.032、0.021 和 0.010 $mg\cdot L^{-1}$,分析过程中随机测试空白和标准溶液样品、检验仪器稳定性并保证数据分析质量,最后通过归一化方法计算出各种物质的大气浓度.

1.2　颗粒物质量重构方法

为检验颗粒物的源成分是否已完全解析,使用已测化学成分进行质量重构,并通过与称重法获得的颗粒物质量浓度之间的差异探讨颗粒物源成分的质量平衡特征.本研究将颗粒物组成分为二次无机盐、海盐、重金属、矿物尘和建筑尘 5 部分,其计算方法见表 2.

2　结果与讨论

2.1　颗粒物质量浓度水平

京津冀城市群大气颗粒物污染十分严重,统计分析表明北京、天津、唐山和保定 4 个城市 PM_{10} 年均浓度分别为 124、141、151 和 183 $\mu g\cdot m^{-3}$,日均值超过国家二级标准(150 $\mu g\cdot m^{-3}$)的天数分别

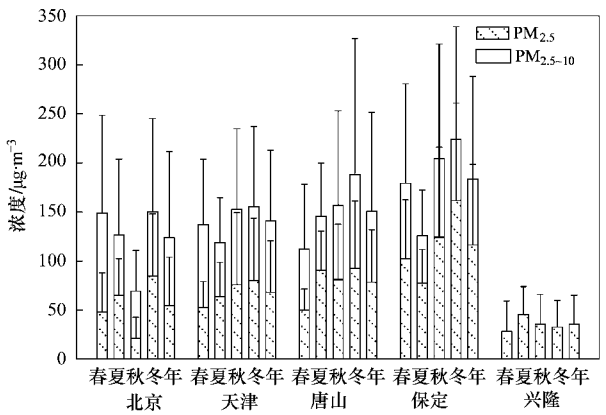
表 2 大气颗粒物质量化学组成重构方法

Table 2 Chemical components used in the mass closure study

组成	缩写	计算公式
二次无机盐[1)]	SIA	$SIA = [NSS-SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [NH_4^+]$
海盐[1)]	SS	$SS = [Na^+] + [SS-Cl^-] + [SS-Mg^{2+}] + [SS-Ca^{2+}] + [SS-K^+] + [SS-SO_4^{2-}] = 3.246[Na^+]$
重金属	HM	$HM = Cu + Pb + Zn + Cd + As + Co + Ni + Cr + V + Mo + Sb + Tl + Th + U$
矿物尘[2)]	MIN	$MIN = SiO_2 + Al_2O_3 + CaO + Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + MgO$ $= 2.14[Si_n] + 1.89[Al] + 1.40[Ca_n] + 1.43[Fe_n] + 1.21[K] + 1.35[Na-SS-Na^+] + 1.66[Mg_n]$
建筑尘[3)]	CD	$CD = 1.40[Ca-SS-Ca^{2+}-Ca_n] + 1.66[Mg-SS-Mg^{2+}-Mg_n]$
未解析[4)]	UM	$UM = PM - SIA - SS - HM - MIN - CD$

1)二次无机盐和海盐的计算方法见文献[15],其中$[NSS-SO_4^{2-}]$为水溶性SO_4^{2-}的非海盐部分,$[SS-Na^+]$为海盐中的水溶性Na^+部分;2)矿物尘的计算方法建立在文献[1]的基础之上,$[Si_n]$、$[Fe_n]$、$[Ca_n]$和$[Mg_n]$(下标 n 代表自然源部分)是通过它们与地壳中 Al 元素含量的比值估算的自然源部分[16];3)将源自海盐和地壳源以外的 Ca 和 Mg 氧化物定义为建筑尘[13];4)未解析部分为称重法获得的大气颗粒物质量浓度和根据化学成分重建的颗粒物浓度之间的差值

为 29%、36%、39% 和 52%,最高日均值分别达到 558、442、511 和 646 $\mu g \cdot m^{-3}$;4 个城市观测点 PM_{10} 季节变化形式各不相同,但均表现为冬季污染最重(图 1),冬季 PM_{10} 日均浓度从高到低依次为保定(224 $\mu g \cdot m^{-3}$)、唐山(188 $\mu g \cdot m^{-3}$)、天津(156 $\mu g \cdot m^{-3}$)和北京(150 $\mu g \cdot m^{-3}$);保定冬季 PM_{10} 日均浓度超标天数高达 69%,明显高于唐山(55%)、天津(41%)和北京(40%).



$PM_{2.5\sim10}$ 数据为 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的差值

图 1 京津冀城市群 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度时空变化

Fig. 1 Spatio-temporal variations of mass concentration of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Jingjinji mega cities

4 个城市站点间 $PM_{2.5}$ 质量浓度的差异与 PM_{10} 一致,北京、天津、唐山和保定 $PM_{2.5}$ 年均浓度分别为 55、68、79 和 116 $\mu g \cdot m^{-3}$,分别是背景站兴隆的 1.5、1.9、2.2 和 3.2 倍. 与 WHO 过渡时期第一阶段指导值(日均限值 75 $\mu g \cdot m^{-3}$)相比,保定 $PM_{2.5}$ 日均值超标天数高达 65%,其次为唐山(42%)、天津(33%)和北京(29%),而兴隆仅为 12%.

城市 $PM_{2.5}$ 质量浓度的季节变化形式也与 PM_{10} 类似,呈现冬季高于其它季节的趋势(图 1),这与北京地区以往的文献报道具有一致性[12, 17]. 上述 5 个站点冬季 $PM_{2.5}$ 日均浓度从高到低为保定、唐山、北京、天津和兴隆,浓度依次为 162、93、85、80 和 35 $\mu g \cdot m^{-3}$;保定冬季 $PM_{2.5}$ 日均浓度超过 WHO 过渡时期第一阶段指导值的天数高达 85%,分别是北京、天津和唐山同期超标天数的 2.3、2.0 和 1.5 倍,是本底站兴隆的 5.7 倍. 华北区域大气本底站兴隆各个季节 $PM_{2.5}$ 浓度均低于城市站点的观测结果,但该站点表现出的季节变化为夏季最高,其它季节则相差不大.

为分析 $PM_{2.5}$ 对 PM_{10} 的贡献,计算了 $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} 的比值,结果表明 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 年均值以保定最高(0.63),其次是唐山(0.52)、天津(0.48)和北京(0.43). 后 3 个站点 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的高值常出现在夏季,这可能与强烈的光化学反应生成大量二次粒子有关[18];而保定 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 以冬季最高(0.72),表明该地区冬季有明显的细颗粒物污染源,推测其与燃煤有关,这可从保定地区降尘中含有大量的飞灰成分这一现象得到证实[14].

2.2 颗粒物化学组成

2.2.1 水溶性离子

根据本研究的约定,大气颗粒物中水溶性离子被分为二次无机盐和海盐 2 部分,它们是大气颗粒物中活性较强的化学成分,其在大气中浓度的变化往往决定着大气颗粒物的污染程度,是城市灰霾的重要诱因之一[19]. 二次无机盐主要由 NH_4^+、$NSS-SO_4^{2-}$ 和 NO_3^- 构成,其气态前体物主要为人为排放的 NH_3、SO_2 和 NO_x[20]. 4 个城市站点二次无机盐在 TSP(9 级采样加和)中的比例平均为 18.2%(表 3),浓度达 66.4 $\mu g \cdot m^{-3}$,是大气本底站兴隆的 2.4 倍;从粒径分布上看,二次无机盐及主要成分的质量

浓度随粒径增大呈现降低趋势(图 2 和图 3).4 个城市站细粒子($PM_{2.1}$,下同)中二次无机盐的质量浓度平均为 45.1 μg·m^{-3}(28.5%),而在粗粒子($PM_{2.1\sim9}$,下同)中仅为 17.4 μg·m^{-3}(11.3%),即二次无机盐主要存在于细粒子中.京津冀城市群区域二次无机盐在 $PM_{2.1}$ 的比例比欧洲低约 10%,但绝对浓度远高于欧洲城市[21].北京城市细粒子中二次无机盐比例(23.9%)与 10 年前在车公庄和清华园的研究结果(24.3% 和 22.6%)相比并无太大变化[7].

表 3　各类化学成分在 $PM_{2.1}$、$PM_{2.1\sim9}$ 和 TSP 中的比例

Table 3　Contribution of various chemical components to $PM_{2.1}$, $PM_{2.1\text{-}9}$ and TSP

PM 粒径	站点	PM 浓度/μg·m^{-3}	二次无机盐/%	海盐/%	重金属/%	矿物尘/%	建筑尘/%	未解析/%
$PM_{2.1}$	北京	143	23.9	6.5	1.1	13.3	4.0	51.2
	天津	153	34.6	6.1	1.4	13.4	4.0	40.5
	唐山	128	33.7	5.5	2.5	20.8	4.6	32.7
	保定	229	21.9	5.1	2.3	11.6	2.6	56.5
	区域平均	163 ± 45	28.5 ± 6.6	5.8 ± 0.6	1.8 ± 0.7	14.8 ± 4.1	3.8 ± 0.9	45.3 ± 10.6
$PM_{2.1\sim9}$	北京	101	12.0	9.5	0.8	37.1	7.8	32.8
	天津	173	14.1	8.2	0.9	49.7	8.3	18.8
	唐山	151	9.7	3.7	1.0	55.6	9.2	20.8
	保定	197	9.2	5.6	1.8	31.5	5.0	46.9
	区域平均	156 ± 41	11.3 ± 2.3	6.7 ± 2.6	1.1 ± 0.5	43.5 ± 11.1	7.6 ±1.8	29.8 ± 12.9
TSP	北京	275	18.1	8.1	0.9	25.2	5.9	41.8
	天津	376	21.4	7.2	1.1	34.3	6.5	29.5
	唐山	334	18.1	4.3	1.6	42.2	7.6	26.2
	保定	487	15.4	5.7	1.9	22.9	3.9	50.2
	区域平均	368 ± 89	18.2 ± 2.4	6.3 ± 1.7	1.4 ± 0.4	31.2 ± 8.8	6.0 ± 1.5	36.9 ± 11.0

海盐由海面波浪气泡破裂而产生[22],通过大气传输可影响近海陆地 PM 的质量浓度[23].京津冀地区海盐的质量浓度从高到低依次为保定(27.7 μg·m^{-3},5.7%)、天津(26.9 μg·m^{-3},7.2%)、北京(22.2 μg·m^{-3},8.1%)和唐山(14.4 μg·m^{-3},4.3%);4 个城市站点海盐平均浓度为 22.8 μg·m^{-3}(在 TSP 中所占比例为 6.3%),约是兴隆的 2.8 倍.从地理位置上考虑,天津应该是受海盐影响最为明显的地区,但本研究中海盐质量浓度的最高值却出现在保定,这可能是因为 Na^+ 并非仅受海洋的影响[24],人为源的贡献导致本研究中海盐的高估.从图 3 可以看出,保定不仅粗粒径段中的 Na^+ 高于天津,细粒径段中也富集了 Na^+.由于海洋大气中 Na^+ 的典型粒径分布特征为粗模态[25],保定细粒子中 Na^+ 的富集(图 3)暗示了人为源的贡献,根据保定 $PM_{2.1}$ 中 K^+ 和 Na^+ 比值(K^+/Na^+ = 1.3)分析 Na^+ 可能受到汽车尾气排放和垃圾焚烧等人为源的影响[24].另外,保定粗粒径段中较高浓度的 Na^+ 可能与土壤尘的贡献有关[26].

2.2.2　重金属

伴随着化石燃料燃烧、冶金和高温金属加工等工业过程,大量重金属被排放到大气环境中并严重威胁着人类和生态环境健康[27, 28].京津冀地区 TSP 中重金属的质量浓度从高到低依次为保定(9.3 μg·m^{-3},1.9%)、唐山(5.2 μg·m^{-3},1.6%)、天津(4.0 μg·m^{-3},1.1%)和北京(2.6 μg·m^{-3},0.9%);4 个城市站点重金属平均质量浓度为 5.3 μg·m^{-3}(1.4%),约是区域本底站兴隆的 4.3 倍.从粒径分布上看,重金属的质量浓度随着粒径的增大而减小(图 2 和图 4),重金属在 $PM_{2.1}$ 中为 3.0 μg·m^{-3}(1.8%),而在 $PM_{2.1\sim9}$ 中为 1.8 μg·m^{-3}(1.1%),即重金属主要集中在细粒径段,表明燃烧过程产生的细粒子更容易富集有毒重金属,这和以前的研究结果相吻合[29~31].保定地区的 Pb、Zn、Cu 和 Cd 等在 4.7 ~5.8 μm 粗粒径段也出现了高值(图 4),并且前 3 种金属呈现出三峰模态,这可能与该地区复杂的排放源有关[30].

Zn 是各站点质量浓度最高的重金属元素,4 个城市站点的平均浓度为 1.4 μg·m^{-3},其中保定(4.9 μg·m^{-3})和唐山(2.2 μg·m^{-3})显著高于天津(1.2 μg·m^{-3})和北京(0.8 μg·m^{-3}),而本底站兴隆质量浓度仅为 0.2 μg·m^{-3}.Pb 是质量浓度仅次于 Zn 的重金属,保定 TSP 中 Pb 的浓度(1.6 μg·m^{-3})已超出我国环境空气质量标准(GB-3095-1996,季平均浓度 1.5 μg·m^{-3}),而唐山(1.0 μg·m^{-3})、天津(0.4 μg·m^{-3})和北京(0.2 μg·m^{-3})未超标.兴隆

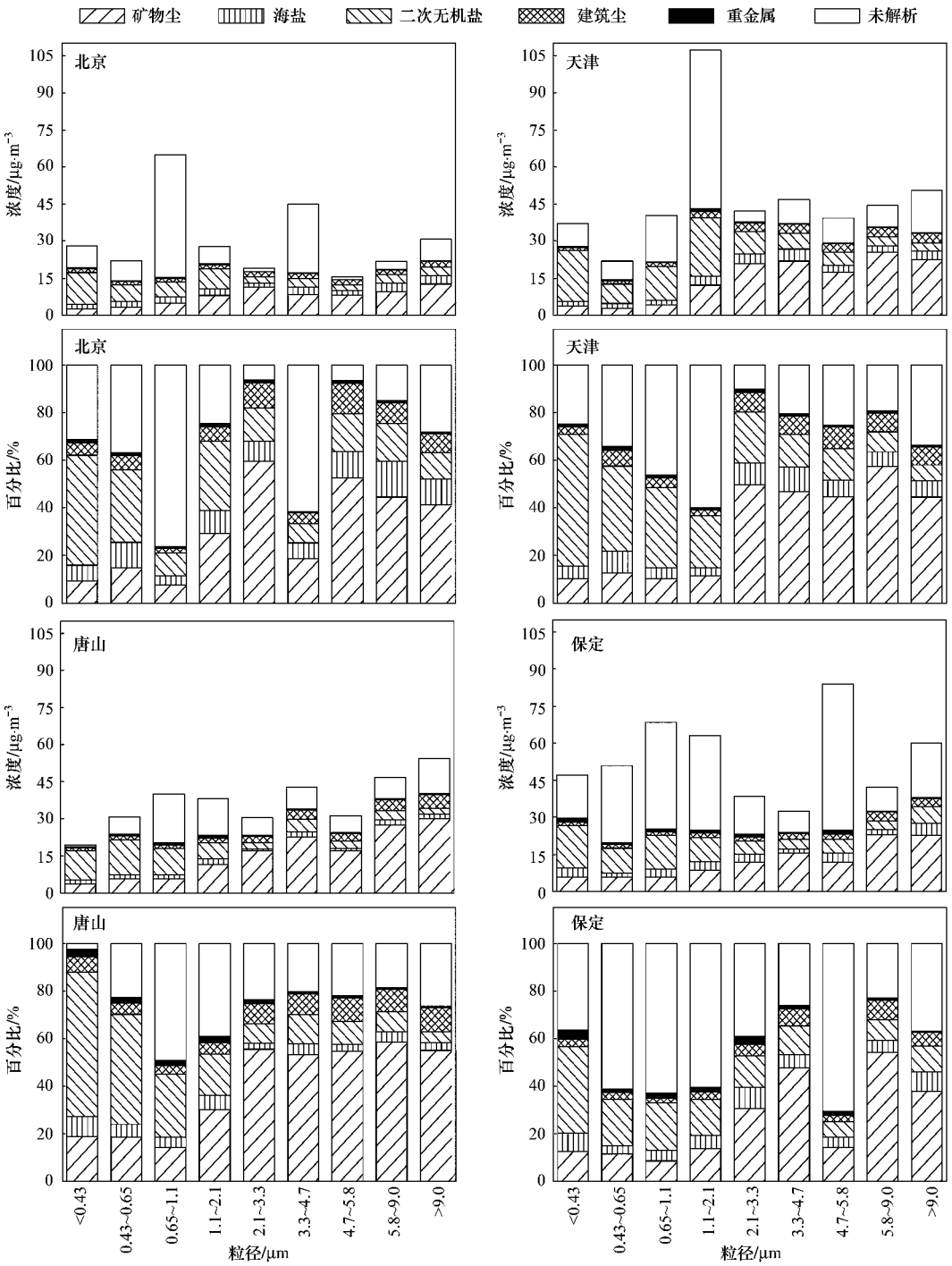


图 **2** 颗粒物化学组成的粒径分布

Fig. 2 Size distribution of chemical components in particles

TSP 中 Pb 的质量浓度(0.1 μg·m^{-3})明显低于上述城市站点,但却高于美国和日本乡村地区 Pb 的质量浓度(分别为 22.4 ng·m^{-3}和 5.8 ng·m^{-3})[30, 32],表明京津冀地区 Pb 的污染已经非常严重. 除 Pb 以外,我国目前未颁布 TSP 中其它重金属的限值,但与欧盟 PM_{10}中 As(年均浓度 6 ng·m^{-3})、Cd(年均浓度 5 ng·m^{-3})和 Ni(年均浓度 20 ng·m^{-3})的标准相比,京津冀地区 PM_9 中 As、Cd 和 Ni 的质量浓度均存在不同程度的超标[33],区域大气重金属污染需要引起重视,并在工业化进程中加强监测和控制.

2.2.3 矿物尘和建筑尘

京津冀城市地区矿物尘在 TSP 中所占比重平

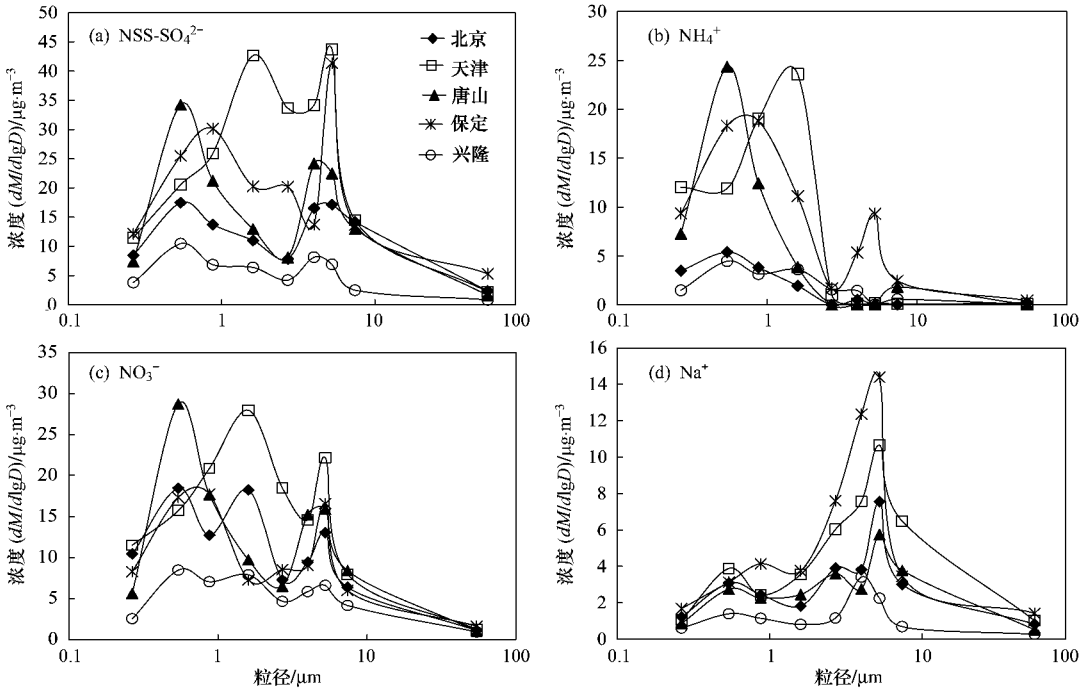


图 **3**　水溶性离子的粒径分布

Fig. 3　Size distribution of water-soluble ions

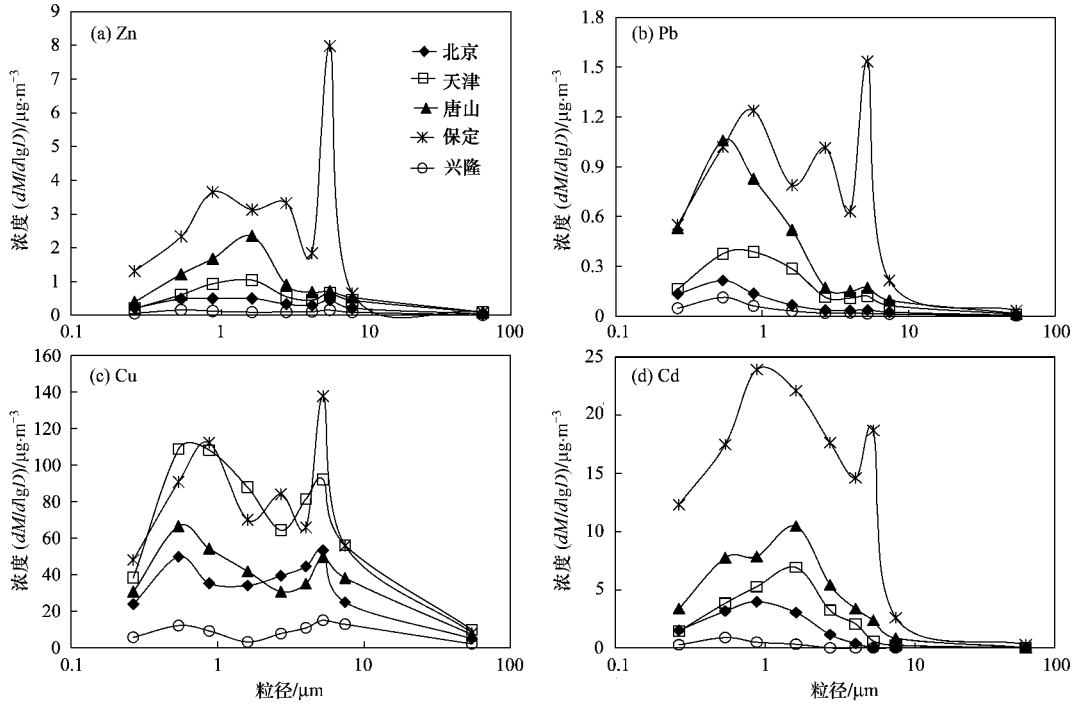


图 **4**　典型重金属 **Zn**、**Pb**、**Cu** 和 **Cd** 的粒径分布

Fig. 4　Size distribution of selected heavy metals in particles

均达 31.2%,其质量浓度为 111.2 μg·m^{-3},其中唐山、保定和天津矿物尘变化于 111.5 ~ 140.9 μg·m^{-3},而北京的矿物尘质量浓度相对较低(79.7 μg·m^{-3}).唐山、保定和天津 TSP 中的矿物尘高于北京是由于 Al、Si 和 Fe 等元素氧化物的含量偏高造成的,这 3 个城市大气降尘中也发现了 Al 和 Fe

的明显富集[34]. 从粒径分布上看,矿物尘的质量浓度随着粒径增大而增大(图 2),4 个城市站点 $PM_{2.1}$ 中矿物尘浓度平均为 23.1 μg·m^{-3}(14.8%),而 $PM_{2.1\sim9}$ 中矿物尘浓度平均为 67.5 μg·m^{-3}(43.5%). 与欧洲城市相比,京津冀地区矿物尘在 $PM_{2.1}$ 中的百分比相对较高,而在 $PM_{2.1\sim9}$ 中相对较低,如雅典地区的矿物尘在 $PM_{2.5}$ 中的比例仅为 5.1%,而在 $PM_{2.5\sim10}$ 中却高达 65.0%[21],表明京津冀地区 $PM_{2.1}$ 也受到矿物尘的影响.

值得注意的是,兴隆 TSP 中矿物尘的浓度为 77.9 μg·m^{-3},这一数值虽然低于京津冀城市站点,但与其它背景地区观测结果相比依然较高. 如长白山和鼎湖山自然保护区 $PM_{2.5}$ 中矿物尘的质量浓度分布于 2.1 ~6.5 μg·m^{-3}[13],而兴隆 $PM_{2.1}$ 中相应值高达 23.3 μg·m^{-3};瑞士农村站点 PM_{10} 中矿物尘的质量浓度为 6.1 μg·m^{-3}[1],仅是兴隆 PM_9 中相应值的 7.8%. 京津冀背景地区呈现如此高浓度的矿物尘与其所处半干旱地区的地理位置有关,近年来华北地区干旱少雨,裸地较多,极易起尘而造成颗粒物污染[35]. 除土壤尘外,城市汽车扬尘、建筑尘和工业粉尘也对矿物尘具有一定比例的贡献[15],上述城市站点 TSP 中矿物尘的差别可能体现了人为源的影响[36]. 本研究发现北京 TSP 中矿物尘的含量低于 2001 年相应的结果(142.8 μg·m^{-3})[37],反映出北京局地扬尘排放源控制效果显著[38].

富集因子分析表明 Ca 和 Mg 在京津冀各城市站点均有不同程度的富集,以往的研究经常将 Ca 视为建筑尘的示踪元素[39];除了地壳源,建筑施工所用水泥也会将大量的 Mg 排入大气[39]. 考虑到建筑活动对大气颗粒物中 Ca 和 Mg 含量的影响,本研究将扣除自然源部分的 Ca 和 Mg 的氧化物定义为建筑尘,其浓度从高到低依次为唐山(25.2 μg·m^{-3},7.6%)、天津(24.3 μg·m^{-3},6.5%)、保定(19.1 μg·m^{-3},5.9%)和北京(16.1 μg·m^{-3},3.9%). 上述城市地区建筑尘平均占 TSP 的 6.0%,平均浓度达 21.2 μg·m^{-3},而本底站兴隆仅为 6.5 μg·m^{-3}. 建筑尘与矿物尘的粒径分布一致,主要集中在粗粒径段(图 2).

2.2.4 颗粒物中未解析成分

京津冀城市地区 TSP 中未解析部分的百分比从高到低依次为保定(50.2%)、北京(41.8%)、天津(29.5%)和唐山(26.2%),4 个城市站点平均为 36.9%. 细粒子中未解析部分的相对含量(45.2%)明显高于粗粒子(29.8%),这种差异与有机碳(OC)的粒径分布特征相似,比如天津 OC 在 $PM_{2.5}$ 中占 25.0%,而在 $PM_{2.5\sim10}$ 中占 16.0%[10];欧洲捷克布拉格地区 OC 在 $PM_{2.5}$ 中的含量(39.0%)也明显高于 $PM_{2.5\sim10}$(19.0%)[1]. 由此推测京津冀城市颗粒物中高比例的未解析成分主要是 OC 和元素碳 EC[11, 40],尤其冬季受燃煤和机动车尾气等人为排放源的影响[10],京津冀地区大气中 OC 含量明显高于其它地区[41]. 北京 2008 年奥运期间大气 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 分别占 25.0% 和 5.0%[42],若将 OC 转换为有机物(OM = 1.4 × OC),则 $PM_{2.5}$ 中 OM 和 EC 含量高达 40.0%,比北京 $PM_{2.1}$ 中未解析部分(51.2%)低 11%,这说明未解析部分还可能含有 OM 之外的其它组分(比如水),有研究表明 $PM_{2.5}$ 中 H_2O 约占 13.0% ~23.0%[1].

以上讨论了京津冀地区大气颗粒物的化学组成,可以看出 4 个城市站 $PM_{2.1}$ 中化学成分的平均含量依次为未解析部分(45.3%) > 二次无机盐(28.5%) > 矿物尘(14.8%) > 海盐(5.8%) > 建筑尘(3.8%) > 重金属(1.8%),水溶性无机盐和有机物占据 $PM_{2.1}$ 的绝大部分;而 $PM_{2.1\sim9}$ 中化学成分排序为矿物尘(43.5%) > 未解析(29.8%) > 二次无机盐(11.3%) > 建筑尘(7.6%) > 海盐(6.7%) > 重金属(1.1%),表明矿物尘和建筑扬尘显著影响粗粒子的质量浓度.

2.2.5 北京市大气颗粒物的来源

为估算各类排放源对北京市大气颗粒物质量浓度的贡献,假定海盐和矿物尘主要来自自然源,重金属、二次无机盐、建筑尘、元素碳(EC)和有机物主要来自人为源;将 OM 分为一次排放的有机物(POM = 1.4 × POC)和光化学反应生成的二次有机物(SOA = 1.4 × SOC),其中 SOC = OC − EC × $(OC/EC)_{min}$, POC = OC − SOC, OC 和 EC 以及 $(OC/EC)_{min}$ 取自 2008 年奥运期间观测结果[42],相关计算原理见文献[43];另外将矿物尘、建筑尘、重金属、EC 和 POM 定义为一次粒子,二次无机盐和 SOC 定义为二次粒子. 基于以上假设并结合本研究已测化学组分及北京之前 EC 和 OC 的观测数据,估算北京 $PM_{2.1}$ 中人为源和自然源的比例为 3.5∶1,而在 $PM_{2.1\sim9}$ 中为 0.6∶1;$PM_{2.1}$ 中一次粒子和二次粒子的比值约为 1∶1,而在 $PM_{2.1\sim9}$ 中的相应比例为 5∶1. 由此可知,细粒子中人为源占了绝大部分,二次生成粒子与一次排放的细粒子持平,消减细粒子及其前体物对控制京津冀地区大气颗粒物污染尤为重要.

3　结论

(1)京津冀城市群大气颗粒物污染严重,冬季显著高于其它季节.北京、天津、唐山和保定 PM_{10} 污染依次升高,前 3 个城市年度可吸入颗粒物超标天数在三分之一左右,而保定超标天数超过一半;4 个城市细粒子浓度分别是区域大气本底浓度的 1.5、1.9、2.2 和 3.2 倍,与 WHO 的过渡时期第一阶段指导值相比,4 个城市细粒子年度超标天数分别为 29%、33%、42% 和 65%.

(2)本研究对北京、天津、唐山和保定 TSP 中化学成分解析程度分别为 58%、70%、74% 和 50%.细粒子中已解析的化学组分从高到低为二次无机盐(28.5%)>矿物尘(14.8%)>海盐(5.8%)>建筑尘(3.8%)>重金属(1.8%);而粗粒子中化学组成从高到低依次为矿物尘(43.5%)>二次无机盐(11.3%)>建筑尘(7.6%)>海盐(6.7%)>重金属(1.1%).控制一次排放和扬尘可显著降低大气颗粒物质量浓度.

(3)北京大气细粒子和粗粒子质量浓度比是 1.5∶1.细粒子中人为源与自然源的贡献比例为 3.5∶1,而粗粒子中为0.6∶1.细粒子中一次排放与二次生成的贡献比例约为1∶1,而在粗粒子中的相应比例约为5∶1.消减二次粒子及其前体物,对控制区域大气细粒子及可吸入颗粒物浓度尤为重要.

参考文献:

[1] Hueglin C, Gehrig R, Baltensperger U, *et al*. Chemical characterisation of $PM_{2.5}$, PM_{10} and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(4): 637-651.

[2] IPCC. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [M]. Cambridge, UK, and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2001. 881.

[3] Schwartz J. Air pollution and daily mortality: a review and meta analysis[J]. Environmental Research, 1994, **64**(1): 36-52.

[4] Bobbink R, Roelofs J G M, Heij G J, *et al*. Ecological effects of atmospheric deposition on non-forest ecosystems in Western Europe [J]. Studies in Environmental Science, 1995, **64**: 279-292.

[5] 任阵海,万本太,苏福庆. 当前我国大气环境质量的几个特征[J]. 环境科学研究, 2004, **17**(1): 1-6.

[6] Chan C K, Yao X. Air pollution in mega cities in China[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(1): 1-42.

[7] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮,等. 北京 $PM_{2.5}$ 化学物种的质量平衡特征[J]. 环境化学, 2004, **23**(3): 326-333.

[8] 徐宏辉, 王跃思, 温天雪,等. 北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布[J]. 环境科学, 2007, **28**(1): 14-19.

[9] Chen X, Xia X, Zhao Y, *et al*. Heavy metal concentrations in roadside soils and correlation with urban traffic in Beijing, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **181**(1-3): 640-646.

[10] 古金霞,白志鹏,刘爱霞,等. 天津冬季 $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} 中有机碳、元素碳的污染特征[J]. 环境污染与防治, 2009, **31**(8): 32-36.

[11] Dan M, Zhuang G, Li X, *et al*. The characteristics of carbonaceous species and their sources in $PM_{2.5}$ in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(21): 3443-3452.

[12] Duan F K, He K B, Ma Y L, *et al*. Concentration and chemical characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, China: 2001-2002 [J]. Science of the Total Environment, 2006, **355**(1-3): 264-275.

[13] Li L, Wang W, Feng J, *et al*. Composition, source, mass closure of $PM_{2.5}$ aerosols for four forests in eastern China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, **22**(3): 405-412.

[14] 潘月鹏, 王跃思, 杨勇杰,等. 区域大气颗粒物干沉降采集及金属元素分析方法[J]. 环境科学, 2010, **31**(3): 553-559.

[15] Terzi E, Argyropoulos G, Bougatioti A, *et al*. Chemical composition and mass closure of ambient PM_{10} at urban sites[J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(18): 2231-2239.

[16] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, **28**(8): 1273-1285.

[17] Zhao X, Zhang X, Xu X, *et al*. Seasonal and diurnal variations of ambient $PM_{2.5}$ concentration in urban and rural environments in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(18): 2893-2900.

[18] 宋宇, 唐孝炎, 张远航,等. 夏季持续高温天气对北京市大气细粒子($PM_{2.5}$)的影响[J]. 环境科学, 2002, **23**(4): 33-36.

[19] Tan J, Duan J, He K, *et al*. Chemical characteristics of $PM_{2.5}$ during a typical haze episode in Guangzhou [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21**(6): 774-781.

[20] Lin J J. Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles[J]. Environment International, 2002, **28**(1-2): 55-61.

[21] Sillanpää M, Hillamo R, Saarikoski S, *et al*. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(Supplement 2): 212-223.

[22] O'Dowd C D, Smith M H, Consterdine I E, *et al*. Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: a short review [J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(1): 73-80.

[23] Manders A M M, Schaap M, Querol X, *et al*. Sea salt concentrations across the European continent[J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(20): 2434-2442.

[24] Ooki A, Uematsu M, Miura K, *et al*. Sources of sodium in atmospheric fine particles[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(27): 4367-4374.

[25] Sellegri K, Gourdeau J, Putaud J P, *et al*. Chemical composition

of marine aerosol in a Mediterranean coastal zone during the FETCH experiment[J]. Journal of Geophysical Research, 2001, **106**(D11): 12023-12037.

[26] Parmar R S, Satsangi G S, Kumari M, *et al*. Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(4): 693-702.

[27] Allen A G, Nemitz E, Shi J P, *et al*. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(27): 4581-4591.

[28] Lingard J J N, Tomlin A S, Clarke A G, *et al*. A study of trace metal concentration of urban airborne particulate matter and its role in free radical activity as measured by plasmid strand break assay[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(13): 2377-2384.

[29] Koçak M, Mihalopoulos N, Kubilay N. Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(34): 7351-7368.

[30] Wang X, Sato T, Xing B. Size distribution and anthropogenic sources apportionment of airborne trace metals in Kanazawa, Japan[J]. Chemosphere, 2006, **65**(11): 2440-2448.

[31] Wang X, Sato T, Xing B, *et al*. Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan[J]. Journal of Aerosol Science, 2005, **36**(2): 197-210.

[32] Bilos C, Colombo J C, Skorupka C N, *et al*. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina[J]. Environmental Pollution, 2001, **111**(1): 149-158.

[33] EC. Council Directive 2004/107/EC relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air[R]. Strasbourg: The European parliament and the council of the European Union, 2004. 3-16.

[34] 潘月鹏. 京津冀大气干湿沉降通量及化学组成观测研究[D]. 北京: 中国科学院大气物理研究所, 2010.

[35] 韩旸, 白志鹏, 姬亚芹, 等. 裸土风蚀型开放源起尘机制研究进展[J]. 环境污染与防治, 2008, **30**(2): 77-82.

[36] 杨复沫. 北京 $PM_{2.5}$ 污染特征与来源研究[D]. 北京: 清华大学, 2002.

[37] Han L, Zhuang G, Cheng S, *et al*. The mineral aerosol and its impact on urban pollution aerosols over Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(35): 7533-7546.

[38] Bi X, Feng Y, Wu J, *et al*. Source apportionment of PM_{10} in six cities of northern China[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(5): 903-912.

[39] Yang F, Ye B, He K, *et al*. Characterization of atmospheric mineral components of $PM_{2.5}$ in Beijing and Shanghai, China [J]. Science of the Total Environment, 2005, **343**(1-3): 221-230.

[40] 孙杰, 王跃思, 吴方堃, 等. 唐山市和北京市夏秋季节大气 VOCs 大气组成及其浓度变化[J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1438-1443.

[41] Cao G, Zhang X, Zheng F. Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(34): 6516-6527.

[42] 李杏茹, 王英峰, 郭雪清, 等. 2008 年奥运期间北京不同粒径大气颗粒物中元素碳和有机碳的变化特征[J]. 环境科学, 2011, **32**(2): 313-318.

[43] Castro L M, Pio C A, Harrison R M, *et al*. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(17): 2771-2781.