

Source Apportionment of Fine Particles during Dust Storm Period in Beijing in 2017

Wen Zhuang^{1*}, Ju Wang², Zhipeng Lei¹

¹Guangzhou Hexin Instrument Co. Ltd., Guangzhou Guangdong

²Beijing Hexin Scientific Instrument Co., Ltd., Beijing

Email: *zhuangw85@163.com

Received: May 14th, 2018; accepted: May 31st, 2018; published: Jun. 7th, 2018

Abstract

To study the chemical composition and sources of single particles in dust storm period, a single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) was deployed to characterize the particles in Beijing from May 3 to 11. The results showed that the signals of calcium, iron, aluminum and silicate increased during dust storm period, while more sulfate, nitrate and ammonium were found in single particles during non-dust storm period. The source apportionment indicated particles from dust source were the most abundant with a percentage of 55.3%, followed by biomass burning (13.1%) and vehicle exhaust (8.6%). However, during non-dust storm period particles from secondary source were the most abundant (24.6%), followed by vehicle exhaust (21.1%) and biomass burning (16.8%), while the dust source only accounted for 13.8%. The results of size distribution showed a broad size range of particles from dust source, which were mainly from desert after long-range transport. The particles from vehicle exhaust showed contrary pattern with small particle size range during dust storm period, which were newly emitted from vehicle exhaust.

Keywords

Beijing, Dust Storm, Source Apportionment, Single Particle, SPAMS

2017年北京市沙尘天细颗粒物来源解析

庄 雯^{1*}, 王 炬², 雷志鹏¹

¹广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州

²北京禾信科学仪器有限公司, 北京

Email: *zhuangw85@163.com

收稿日期: 2018年5月14日; 录用日期: 2018年5月31日; 发布日期: 2018年6月7日

*通讯作者。

摘要

为研究沙尘天单颗粒气溶胶的化学组成和来源,本研究采用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)分析了北京市2017年5月3日到11日沙尘天与非沙尘天的细颗粒物。沙尘天细颗粒物中钙、铁、铝和硅酸盐信号增强,非沙尘天颗粒物中含有更多的硫酸盐、硝酸盐和铵盐等二次组分,较为老化。在线源解析结果表明沙尘天含量最高的是扬尘源(55.3%),其次是生物质燃烧源(13.1%)和机动车尾气源(8.6%),非沙尘天占比最高的则是二次无机源为24.6%,其次是,机动车尾气源(21.1%)和生物质燃烧源(16.8%),扬尘源仅占13.8%。粒径分布结果表明沙尘天扬尘源颗粒物的粒径显著增大,主要来自沙尘源区的长距离传输;而沙尘天机动车尾气源的颗粒物的粒径显著变小,主要是新鲜排放出来的细颗粒物。

关键词

北京, 沙尘, 源解析, 单颗粒, SPAMS

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

每年春季3月~5月都是我国北方沙尘天气的高发时段,沙尘主要来自新疆塔克拉玛干沙漠和蒙古戈壁沙漠[1][2],大量的沙尘粒子被强风吹起后传输到下游地区,沙尘粒子在传输的过程中,通过吸收和散射太阳辐射影响气溶胶的光学与气候效应,并且与各种人为排放的污染气体和颗粒物混合[3],新鲜的沙尘粒子表面可发生多种非均相反应,老化后的沙尘粒子吸湿能力增强[4][5],有可能使沙尘粒子在传输过程中活化形成云凝结核,改变下游地区气溶胶的物理化学性质[6]。此外,沙尘天气会显著降低大气能见度,对交通运输和人体健康有重要影响。东亚沙尘暴多发区域主要位于35°~45°N之间,北京恰好在该区域的下风方,并且是亚洲沙尘气溶胶向下输送的重要通道,因此研究北京地区沙尘气溶胶有着重要意义[7]。此外,对于沙尘的治理也是一项长期的任务,经过对北京地区近50年的沙尘天气数据分析及来源分析,恢复与重建沙尘源区植被是缓解北京沙尘天气的根本途径[8]。

针对沙尘时期气溶胶化学成分的研究已经有许多,主要采用滤膜采样分析的方法,研究了沙尘时期城市地区气溶胶主要化学成分的来源及形成过程,包括对硫酸盐、硝酸盐来源和形成机制的研究,以及有机物的粒径分布及来源研究等[1][2][9]。但是因为沙尘天气的持续时间通常都很短,滤膜采样得到的样品数目太少,且在沙尘天气持续过程中,气溶胶颗粒的理化性质变化较大,城市地区的离线滤膜采样对于研究沙尘粒子的老化过程有较大的局限性。此外,滤膜采样主要集中于对日均特征的分析,对于PM_{2.5}的小时变化及其与各项污染物之间的差异仍然比较缺乏,而2010年以后外来沙尘对北京空气质量影响往往不足10小时,日均值有可能难以准确评估外来沙尘对PM_{2.5}的影响特征[10]。单颗粒气溶胶质谱仪可以实时采集细颗粒,得到单个气溶胶离子的粒径和化学组分特征,对研究沙尘粒子的理化性质和老化过程有重要意义,并且单颗粒气溶胶的测量结果可用于实时解析细颗粒的来源,有利于研究沙尘时期细颗粒物的来源和沙尘粒子对空气质量的影响[11][12][13]。本研究采用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)实时分析了2017年北京市5月份沙尘天气与非沙尘天气大气细颗粒的类别,并对比了源解析结果,有助于理解沙尘天气对城市大气环境的影响。

2. 采样与分析

本研究采样点位于北京市朝阳区安外大羊坊 8 号(乙)9 楼, 采样点距离地面约 35 米。采样时间从 2017 年 5 月 3 日 8:00 到 5 月 11 日 8:00, 其中沙尘天气从 5 月 4 日凌晨 2:00 开始持续到 5 日上午 11:00 结束。采用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS, 广州禾信分析仪器有限公司)实时采集细颗粒物, 单个气溶胶粒子进入仪器后, 先经过双激光测径系统测量粒径大小, 然后经过 266 nm 激光电离, 电离后的正负离子被双极飞行时间质谱分析系统检测, 得到单个气溶胶粒子的正负质谱图[14] [15]。SPAMS 采集单颗粒气溶胶的粒径范围 0.2~2.5 μm , 质谱检测范围 m/z 为 0~ ± 500 。采样期间共得到测径颗粒 647,524 个, 具有正负质谱信息的颗粒 143,419 个。单颗粒数据通过基于 Matlab 平台运行的 COCO 软件包分析处理, 单颗粒的分类采用自适应共振神经网络算法(Art-2a), 本研究中设定的参数为: 学习效率 0.05, 警戒因子 0.8, 迭代次数 20。ART-2a 将颗粒物聚类成几百类, 结合化学成分特征人工将其合并为 10 类: 元素碳(EC)、混合碳(ECOC)、有机碳(OC)、高分子有机物(HOC)、左旋葡萄糖(LEV)、富钾(K)、富钠(Na)、重金属(HM)、矿物质(MD)、其它(Others), 再根据各类污染源的排放特征, 采用示踪离子法将采集到的环境颗粒物分为扬尘、生物质燃烧、机动车尾气、燃煤、工业工艺源、二次无机源和其它等 7 种来源。观测期间大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的质量浓度采用在线仪器 TEOM 分析(型号 1405, 赛默飞世尔科技公司)。

3. 结果与讨论

3.1. 沙尘天与非沙尘天单颗粒特征

图 1 是观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的质量浓度变化趋势, 沙尘天气从 5 月 4 日凌晨 2:00 开始持续到 5 日上午 11:00 结束, 这段时期内 PM_{10} 的浓度最高为 $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 达到了仪器检测的上限, 表明沙尘暴的强度很大, $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度在 $300\sim 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间波动, 占 PM_{10} 的 30%~50%, 远低于非沙尘天气的占比, 表明沙尘天粗模态的沙尘粒子是 PM_{10} 的主要组成部分。

通过特征离子提取的方法, 从单颗粒气溶胶中分别提取出含有 Al^+ 、 Ca^+ 、 Fe^+ 、 Mg^+ 、 SiO_3^- 离子的颗粒物, 计算了含有各类成分的颗粒物在总颗粒物中的比例, 它们的时间变化趋势如图 1 所示。在沙尘天与沙尘粒子直接相关的地壳元素和化学组分的占比都显著增加(表 1), 其中含 SiO_3^- 颗粒的占比增加了 8.6 倍, 含 Al^+ 颗粒的占比增加了 7.1 倍, 表明沙尘天气时沙尘粒子对整体气溶胶组成贡献显著增大。

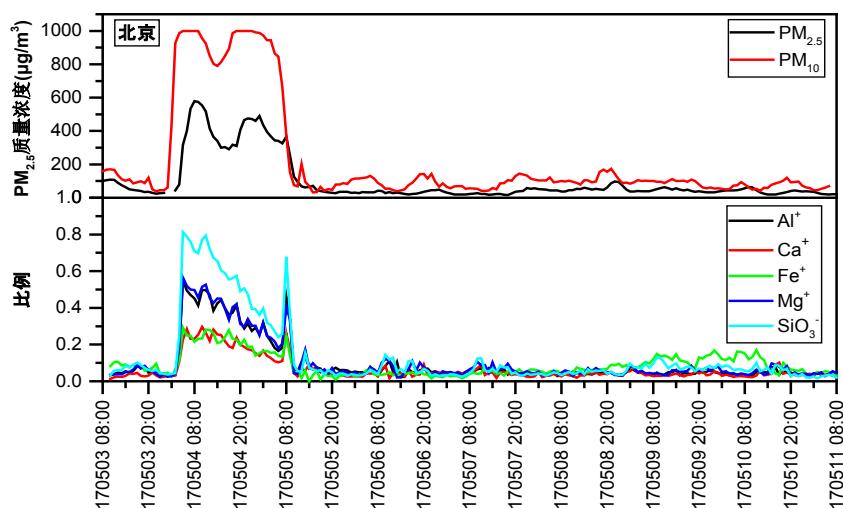


Figure 1. Temporal profiles of $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} and SPAMS percentage for each particle type
图 1. 监测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 质量浓度与颗粒物中含各离子比例随时间变化趋势

Table 1. Proportion of single particles containing Al^+ , Ca^+ , Fe^+ , Mg^+ , SiO_3^- in dust and non-dust days**表 1.** 沙尘天与非沙尘天含 Al^+ 、 Ca^+ 、 Fe^+ 、 Mg^+ 、 SiO_3^- 的单颗粒占比

项目	Al^+	Ca^+	Fe^+	Mg^+	SiO_3^-
非沙尘天	4.4%	3.6%	7.5%	4.8%	5.4%
沙尘天	31.1%	17.5%	18.9%	32.5%	46.3%
上升倍数*	7.1	4.9	2.5	6.8	8.6

*注：上升倍数为沙尘天气时段占比/非沙尘天气时段占比。

3.2. 沙尘天与非沙尘天单颗粒谱图特征

图 2 为监测期间沙尘天和非沙尘天单颗粒的平均质谱图。由图可看出，沙尘天气正离子模式谱图中包含有钾离子(K^+)、元素碳(Cn^+)、钠离子(Na^+)、钙离子(Ca^+)、铁离子(Fe^+)、混合碳(ECOC)等，包含大量的地壳元素。负离子模式谱图中包含有左旋葡萄糖(LEV)、硝酸根(NO_3^-)、亚硝酸根离子(NO_2^-)、硅酸根离子(SiO_3^-)、硫酸氢根(HSO_4^-)等离子，其中较强的硅酸盐信号也说明了沙尘期单颗粒中有大量的沙尘粒子。

非沙尘天气的单颗粒正离子模式谱图中包含有钾离子(K^+)、元素碳(Cn^+)、钠离子(Na^+)、混合碳(ECOC)等离子信息；负离子模式谱图中包含有硝酸根(NO_3^-)、亚硝酸根离子(NO_2^-)、硫酸氢根(HSO_4^-)、元素碳(Cn^+)等离子信息。

图 3 是沙尘天和非沙尘天单颗粒的差分质谱图，沙尘天细颗粒物含有更多的硅酸盐和钠、铝等地壳元素，而非沙尘天的细颗粒物中含有硫酸盐、硝酸盐和铵盐的信号强度更高，表明沙尘天细颗粒物虽然含有二次无机离子，但是相比于非沙尘天还是较为新鲜，受到人为源的颗粒物影响较小，非沙尘天单颗粒含有更多二次组分，老化程度较深。

3.3. 沙尘天与非沙尘天细颗粒物来源解析

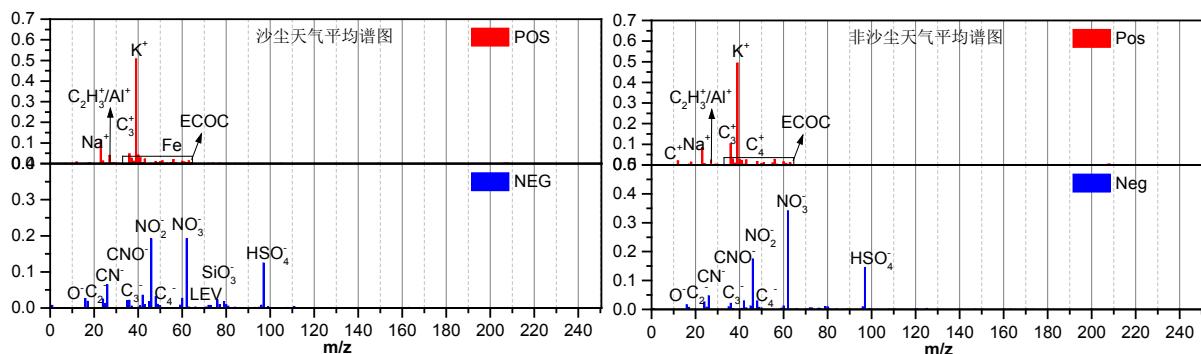
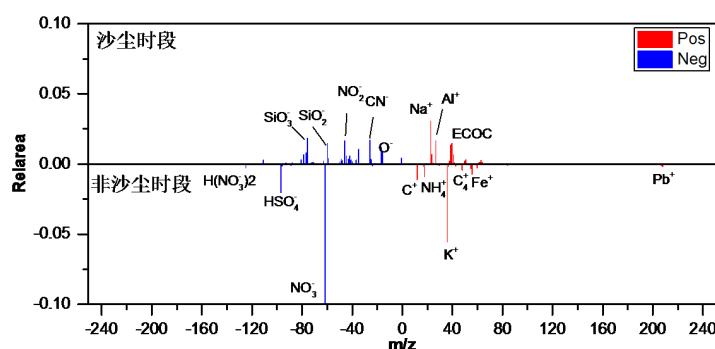
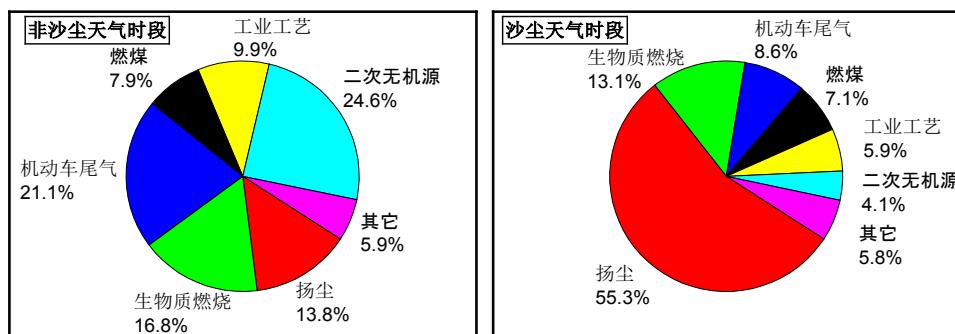
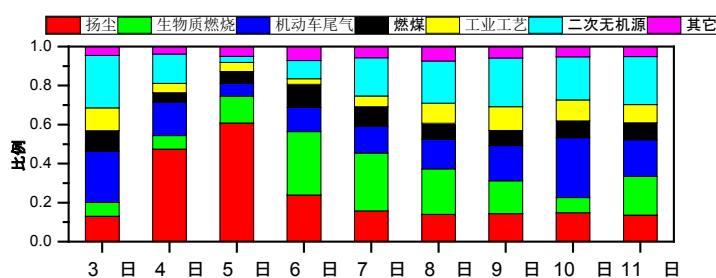
图 4 为非沙尘天和沙尘天气细颗粒的源解析结果。由图可见，非沙尘天主要污染源为二次无机源(24.6%)、机动车尾气源(21.1%)、生物质燃烧源(16.8%)、扬尘源(13.8%)；发生沙尘天气时，主要污染源为扬尘源(55.3%)，生物质燃烧源(13.1%)，机动车尾气源(8.6%)，在沙尘天气扬尘源比例有显著上升，是大气颗粒物的主要来源。

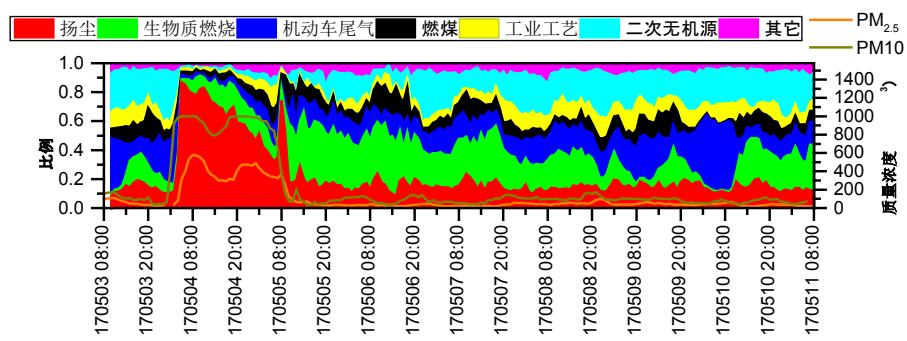
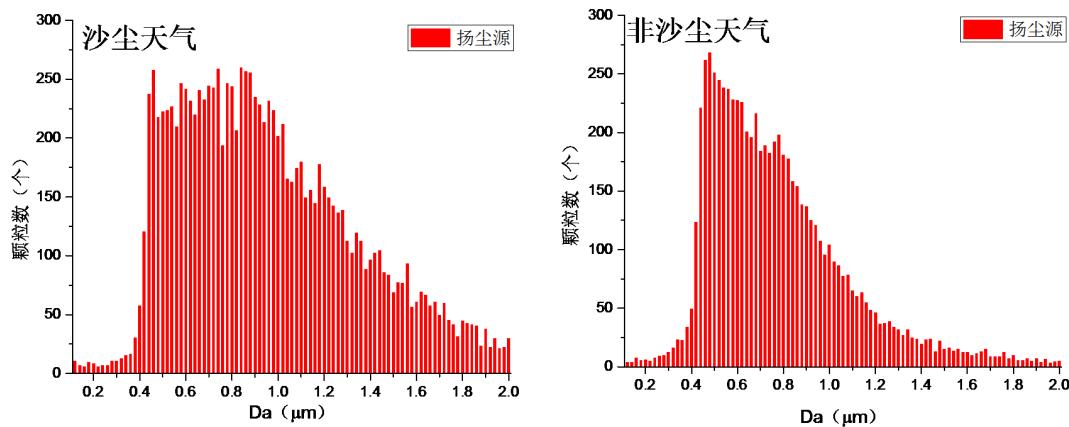
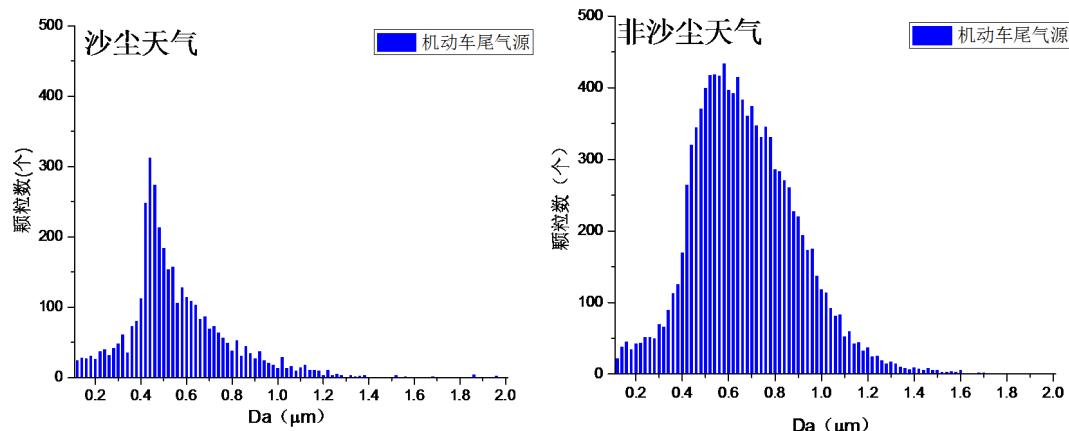
图 5 和图 6 为监测期间各日源解析结果，由图可见在发生沙尘天气的 4 日和 5 日， $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度远高于其余各日，扬尘源比例突然升高，其中 5 日扬尘占比为监测期间的各日的最大值 60.8%。沙尘天气结束后，扬尘源贡献迅速下降，生物质燃烧源比例在 6 日和 7 日有较大的增幅，机动车尾气比例和二次无机源比例也表现出逐渐上升的趋势。

3.4. 沙尘天与非沙尘天细颗粒物粒径分布

图 7 为沙尘天和非沙尘天气扬尘源颗粒物粒径分布图，可以发现在沙尘天气，扬尘源的粒径分布很宽，在 0.4~2.0 μm 范围内都有较多颗粒物分布，而在非沙尘天气扬尘源颗粒物粒径小于 1.2 μm ，两类天气扬尘源颗粒物的粒径分布对比表明沙尘天颗粒物粒径大，主要来自沙尘源区颗粒物的长距离传输。

图 8 是沙尘天和非沙尘天气机动车尾气源颗粒物粒径分布图，来自机动车尾气源颗粒物的粒径分布特征和扬尘源颗粒物的特征相反，沙尘天来自机动车尾气源的颗粒物集中在 0.4~0.6 μm ，峰值在 0.45 μm ，这是因为机动车尾气新鲜排放的颗粒物粒径很小，沙尘天老化过程较慢，机动车尾气源的颗粒物呈现出较为新鲜的状态。非沙尘天来自机动车尾气源的颗粒物经过吸附、碰并和非均相反应过程，颗粒物较为老化，因此粒径分布范围较宽。

**Figure 2.** Averaged mass spectra of single particle in dust and non-dust days**图 2. 沙尘天气和非沙尘天气单颗粒平均质谱图****Figure 3.** Differential mass spectra of single particle in dust and non-dust days**图 3. 风沙 - 非风沙天气单颗粒差分质谱图****Figure 4.** Source apportionment results in dust and non-dust days**图 4. 非沙尘天和沙尘天细颗粒物源解析结果****Figure 5.** Daily source apportionment results during monitoring**图 5. 监测期间各日源解析结果**

**Figure 6.** Temporal variations of $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} and source ratio**图 6.** 监测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 质量浓度与源比例随时间变化趋势**Figure 7.** Particle size distribution of dust particle in dust and non-dust days**图 7.** 沙尘天和非沙尘天气扬尘源颗粒物粒径分布图**Figure 8.** Particle size distribution of motor vehicle exhaust particle in dust and non-dust days**图 8.** 沙尘天和非沙尘天气机动车尾气源颗粒物粒径分布图

4. 结论

本研究采用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)分析了北京市 2017 年 5 月 3 日到 11 日沙尘天与非沙尘天的细颗粒物。沙尘天 PM_{10} 的浓度超过 $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，细颗粒物中铝、铁和硅酸盐等化学组分的占比显著增加。单颗粒质谱图的结果表明沙尘天细颗粒物中钙、铁、铝和硅酸盐信号增强，非沙尘天颗粒物中含有

更多的二次无机离子，较为老化。在线源解析结果表明沙尘天扬尘源占 55.3%，非沙尘天占比最高的则是二次无机源为 24.6%，扬尘源仅占 13.8%。沙尘天扬尘源颗粒物的粒径显著增大，主要来自沙尘源区的长距离传输。

基金项目

国家重点研发计划(No. 2016YFC0208503)。

参考文献

- [1] Wang, G., Cheng, C., Huang, Y., et al. (2014) Evolution of Aerosol Chemistry in Xi'an, Inland China, during the Dust Storm Period of 2013-Part 1: Sources, Chemical Forms and Formation Mechanisms of Nitrate and Sulfate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**, 11571-11585. <https://doi.org/10.5194/acp-14-11571-2014>
- [2] Wang, G., Cheng, C., Meng, J., et al. (2015) Field Observation on Secondary Organic Aerosols during Asian Dust Storm Periods: Formation Mechanism of Oxalic Acid and Related Compounds on Dust Surface. *Atmospheric Environment*, **113**, 169-176.
- [3] Formenti, P., Schutz, L., Balkanski, Y., et al. (2011) Recent Progress in Understanding Physical and Chemical Properties of African and Asian Mineral Dust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 8231-8256. <https://doi.org/10.5194/acp-11-8231-2011>
- [4] Chang, R.Y.W., Sullivan, R.C. and Abbatt, J.P.D. (2005) Initial Uptake of Ozone on Saharan Dust at Atmospheric Relative Humidities. *Geophysical Research Letters*, **32**, L14815. <https://doi.org/10.1029/2005GL023317>
- [5] Sullivan, R.C., Moore, M.J.K., Petters, M.D., et al. (2009) Effect of Chemical Mixing State on the Hygroscopicity and Cloud Nucleation Properties of Calcium Mineral Dust Particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 3303-3316. <https://doi.org/10.5194/acp-9-3303-2009>
- [6] Manktelow, P.T., Carslaw, K.S., Mann, G.W., et al. (2010) The Impact of Dust on Sulfate Aerosol, CN and CCN during an East Asian Dust Storm. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**, 365-382. <https://doi.org/10.5194/acp-10-365-2010>
- [7] 马新成, 毕凯, 田海军, 等. 北京地区沙尘天气气溶胶飞机观测特征[J]. 气象科技, 2016, 44(1): 95-103.
- [8] 杨维西. 北京沙尘天气的沙尘来源及其治理[J]. 林业经济, 2002(7): 19-22.
- [9] Geng, H., Park, Y., Hwang, H., et al. (2009) Elevated Nitrogen-Containing Particles Observed in Asian Dust Aerosol Samples Collected at the Marine Boundary Layer of the Bohai Sea and the Yellow Sea. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 6933-6947. <https://doi.org/10.5194/acp-9-6933-2009>
- [10] 徐文帅, 张大伟, 李云婷, 等. 北京两次沙尘污染过程中 PM_{2.5} 浓度变化特征[J]. 气候与环境研究, 2016, 21(1): 78-86.
- [11] Ma, L., Li, M., Zhang, H., et al. (2015) Comparative Analysis of Chemical Composition and Sources of Aerosol Particles in Urban Beijing during Clear, Hazy, and Dusty Days Using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry. *Journal of Cleaner Production*, **112**, 1319-1329. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.054>
- [12] 李梅, 李磊, 黄正旭, 等. 运用单颗粒气溶胶质谱技术初步研究广州大气矿尘污染[J]. 环境科学研究, 2011(6): 632-636.
- [13] 余南娇, 黄渤, 李梅, 等. 大气细颗粒物扬尘源单颗粒质谱特征[J]. 中国环境科学, 2017(4): 1262-1268.
- [14] Li, L., Huang, Z.X., Dong, J.G., et al. (2011) Real Time Bipolar Time-of-Flight Mass Spectrometer for Analyzing Single Aerosol Particles. *International Journal of Mass Spectrometry*, **303**, 118-124. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2011.01.017>
- [15] 张贺伟, 成春雷, 陶明辉, 等. 华北平原灰霾天气下大气气溶胶的单颗粒分析[J]. 环境科学研究, 2017(1): 1-9.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2164-5485，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aep@hanspub.org