

北京大气 $PM_{2.5}$ 中微量元素的浓度变化特征与来源

杨复沫¹, 贺克斌¹, 马永亮¹, 陈旭², Steven H. Cadle³, Tai Chan³, Patricia A. Mulwa³
(清华大学环境科学与工程系; 2. 清华大学电子工程系, 北京 100084; 3. GM Research & Development Center, Warren MI 48090-9055, USA)

摘要: 为了解北京大气细粒子中微量元素的污染水平和来源, 在车公庄和清华园进行了连续 1 年、每周 1 次的 $PM_{2.5}$ 采样和全样品分析. 微量元素浓度的周变化大, 尤以冬季为甚, 相邻 2 周最大相差达 1.6 倍; 但除冬季的平均浓度较高之外, 其季节变化并不显著. 微量元素的富集因子在春季最低, 反映了频繁发生的沙尘天气的影响. Se、Br 和 Pb 的浓度比来自于北京 A 层土壤中的含量要高出约 1000~8000 倍, 表明它们主要来自于人为污染. 其中 Se 的富集度最高, 反映了北京细粒子来自于燃煤污染的特征. Pb 的年均浓度($0.31 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 虽然未超过 WHO 的年均标准, 但与洛杉矶和布里斯班相比处于较高的水平; 与 Br、Se 的比较分析表明, 燃煤可能是 Pb 除机动车排放之外的另一个重要来源.

关键词: 微量元素; 大气细粒子($PM_{2.5}$); 污染特征; 来源; 北京

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)06-05-0033

Characteristics and Sources of Trace Elements in Ambient $PM_{2.5}$ in Beijing

Yang Fumo¹, He Kebin¹, Ma Yongliang¹, Chen Xu², Steven H. Cadle³, Tai Chan³, Patricia A. Mulwa³ (1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Electronic Engineering, Tsinghua University; 3. GM Research & Development Center, Warren MI 48090-9055, USA)

Abstract: To understand concentration levels and sources of trace elements in $PM_{2.5}$ (particulate matter with aerodynamic diameters less than $2.5 \mu\text{m}$) concentration and composition in the ambient air of Beijing, weekly samples were simultaneously collected for one year in Chegongzhuang and Qinghuayuan. Trace elements exhibited similar significant weekly variations. The strongest weekly shift occurred in winter, which reached as high as a factor of 1.6 for two consecutive weeks. No obvious seasonal pattern was found for trace elements except for that their average concentrations were much higher in winter. The EFs of trace elements were lowest in spring, probably due to frequent dust storms resulting in reduced contribution of anthropogenic sources and increased contribution of soil dust. The ambient concentrations of Se, Br, and Pb were about 1000~8000 times higher than those expected from the crustal soil in Beijing. Se was most enriched in $PM_{2.5}$, reflecting the characteristics of fine particles from coal burning in Beijing. The annual mean concentration of Pb of $0.31 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ did not exceed the WHO annual standard, but was at very high level compared to those measured in Los Angeles and Brisbane. Comparison analysis of Pb with Br and Se shows that coal burning is probably another major source of Pb in $PM_{2.5}$ other than vehicle emission.

Keywords: trace elements; $PM_{2.5}$; pollution characteristics; sources; Beijing

大气颗粒物中的微量元素如锰(Mn)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、硒(Se)和铅(Pb)等被认为主要来自于人为污染, 富集在细粒子之中并对人体有潜在的毒性^{1~3}. Winchester 与 Bi 于 1980 年 7 月在北京地区进行的研究也表明 Zn、Cu 和 Pb 等元素主要存在于细粒子模态

基金项目: 通用汽车(GM)资助项目

作者简介: 杨复沫(1967~), 男, 博士, 工程师, 主要从事大气污染控制研究.

收稿日期: 2003-01-17; 修订日期: 2003-06-02

($< 2 \mu\text{m}$)之中,如 90%的 Pb 存在于这一粒径范围^[4].He 等人曾基于 1999 年 7 月~2000 年 6 月在 2 个采样点连续一年的环境采样,对北京 PM_{2.5}(指空气动力学当量直径小于或等于 2.5 μm 的大气颗粒物)浓度的时间变化、化学组成和质量平衡等进行分析,结果表明含碳组分(包括有机物和元素碳)和水溶性离子(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+)占 PM_{2.5}质量浓度的 60%以上,是主要的化学物种^[5].地壳尘也占有一定的含量(约 10%),而微量元素仅为 PM_{2.5}浓度的 1%左右.虽然这些元素的相对含量较小,但其中包含着许多对人体健康危害很大的重金属元素和其它有毒、有害元素,并且北京 PM_{2.5}的浓度较高,因而其浓度与变化特征值得引起关注.本文即是对这一时期北京 PM_{2.5}中微量元素的污染特征和来源进行初步分析.

1 采样与分析

2 个采样点分别位于车公庄和清华园,相距约 10 km.采样器为美国 Aerosol Dynamics 公司生产的小流量 PM_{2.5}采样器,布置在距地面约 3 m 高的屋顶上.采样器 3 个通道的采样流量均为 0.4 L/min,每一批样品的累积采样时间为一周.单滤膜通道中 Teflon 膜上采集的样品采用 X 射线荧光(XRF)标准方法分析 40 种元素(Na-U)的含量.Teflon 膜为 Gelman (Ann Arbor, MI)生产的孔径为 2 μm 的聚四氟乙烯 Teflon 薄膜滤膜(TeflonTM #R2PJ047).本研究更为详细的采样与分析方法以及质量保证措施在以前的文章中已有介绍^[5, 9].

2 结果与讨论

2.1 浓度水平

车公庄和清华园 PM_{2.5}的质量浓度和包括微量元素在内化学组分含量的比较(发散系数 $\text{CD}=0.064$)显示,2 个采样点包括微量元素在内的细粒子化学组分相似^[6].因此,表 1 仅列出了车公庄采样点 PM_{2.5}中微量元素的年均浓度值.作为比较,表中同时还列出了广州、武汉、重庆和兰州 4 城市 1995~1996 年、美国洛杉矶市区 1995 年 1 月~1996 年 2 月以及澳大利亚布里斯班 1993 年 12 月~1995 年 11 月 PM_{2.5}中

微量元素的平均浓度.除 Br 和 Pb 元素之外,北京 PM_{2.5}中微量元素的浓度水平与我国 4 城市的较为接近.与洛杉矶和布里斯班 PM_{2.5}中的微量元素相比,车公庄 Ni 和 Cu 元素的平均浓度与洛杉矶的较为接近,Br 的浓度比洛杉矶的高 1 倍而与布里斯班的接近,Mn、Zn 和 Pb 的浓度则比洛杉矶的分别高 8.8 倍、11 倍 30 倍,比布里斯班的分别高 23.5 倍、17.8 倍和 5.5 倍.这表明北京大气细粒子中的重金属 Mn、Zn 与 Pb 处于较高的浓度水平,并可能主要来自于人为污染源的贡献.

表 1 北京(车公庄)PM_{2.5}中微量元素的平均浓度
以及与其它城市的比较/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Average concentrations of trace elements in PM_{2.5}
in Beijing and other cities/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

元素	本研究	中国 4	洛杉矶 ²⁾	布里斯班 ³⁾
	(平均值±标准偏差)	城市 ¹⁾		
Mn	0.098±0.047		0.01	0.004
Ni	0.016±0.010		0.01	
Cu	0.035±0.020	0.041	0.03	
Zn	0.49±0.25	0.488	0.04	0.026
Se	0.011±0.004	0.012		
Br	0.020±0.012	0.052	0.01	0.017
Pb	0.31±0.19	0.41	0.01	0.048

1) 广州、武汉、重庆和兰州 4 城市的平均值^{[7, 2)}和 3) 分别取自 Kim 等和 Chan 等的研究^[8, 9].

北京儿科研究所等单位对北京市 246 名 1~6 岁的儿童进行的一项研究显示,68.7%的儿童血液中 Pb 的浓度水平超过 WHO 的标准(100 $\mu\text{g}/\text{L}$),并认为儿童高血铅与空气中的铅含量密切相关^[10].虽然除大气颗粒物之外,人体还可通过多种途径如土壤、水体、饮食以及其它所接触的物质等暴露于 Pb 污染,但在 Pb 的污染源与作为受体的人体之间,大气的传输无疑是一个很重要的途径.因此,尽管北京 PM_{2.5}中 Pb 的年均浓度(0.31 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)未超过世界卫生组织(WHO)的年均标准(0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),但其污染水平与来源应引起足够的重视.其它微量元素的含量虽然未作规定,但由于其潜在的毒性也应加以关注.

2.2 时间变化特征

清华园采样点 PM_{2.5}中微量元素的浓度在

1999年7月~2000年6月的周变化如图1所示,Zn、Ni、Mn、Cu、Se、Br和Pb等7种元素的周均浓度均呈现出较好的相似性,其周际变化的幅度除夏季之外均较大,相邻2周最大相差在采暖期达到1.6倍.进一步的相关分析表明这些元素之间在 $\alpha=0.01$ 的水平上均存在显著的线性相关性,说明它们具有相似的排放和扩散过程,其中一些元素可能还具有相同的主要来源.与 $PM_{2.5}$ 中含碳组分和水溶性离子组分相同,除Br之外的微量元素的周均浓度均出现在1999年11月18~25日的一周(Br元

素的浓度则接近于最大周均浓度).这一方面是由于随着11月15日正式进入采暖期,燃烧源的排放大量增加,另一方面则是由于在该周大气的滞留作用(连续6d平均风速 $<1.4\text{ m/s}$ 且连续4d相对湿度高达65%~91%)导致已产生的污染物得以累积.尽管微量元素的浓度周际变化大,但除冬季的平均浓度较高之外其季节变化并不显著.这表明这些微量元素的源的贡献是持续的,并在冬季得到加强.车公庄采样点 $PM_{2.5}$ 中微量元素周均浓度随时间变化的特征与清华园的相似.

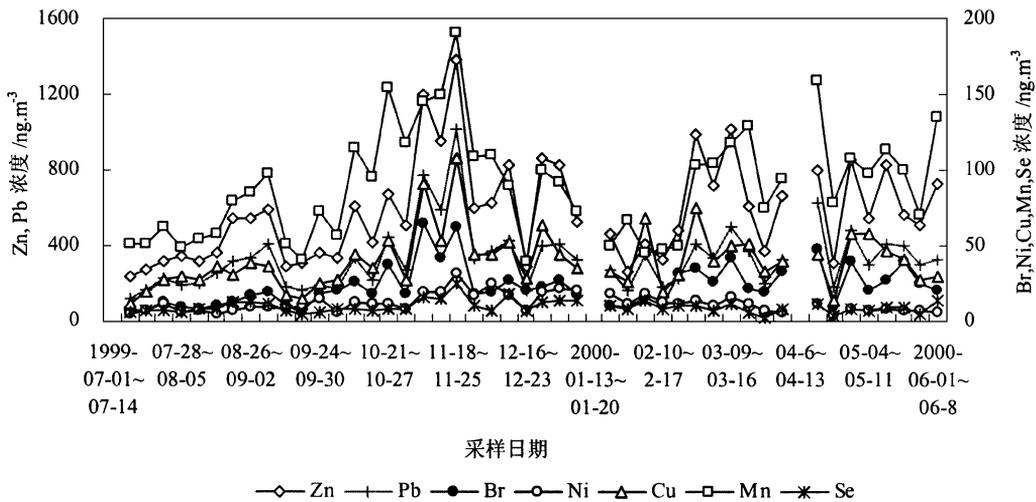


图1 清华园采样点 $PM_{2.5}$ 中微量元素浓度的周变化

Fig. 1 Weekly variations of the concentrations of trace elements in $PM_{2.5}$ at the Qinghuayuan site

2.3 来源分析

为了解非土壤源对微量元素的贡献程度,对这些元素的富集因子进行了计算.富集因子定义为:

$$EF_i = \frac{(C_i / C_r)_P}{(C_i / C_r)_R}$$

式中, C_i 是所研究的第*i*种元素的浓度; C_r 是选定的表征本底气溶胶的元素即参考元素的浓度.式中的下脚标*P*表示在气溶胶中的量,*R*表示在参考物质中的量.Chan等人的研究认为最好以当地土壤而非地壳平均物质为参考物质计算富集因子^[9],因此本研究取北京市A层土壤作为参考物质^[11].参考元素则选取土壤中丰度较高且人为污染源较少的Si元素.

2个采样点 $PM_{2.5}$ 中微量元素的富集因子随季节的分布以及年均值如图2所示.除Cu和Zn元素之外,2个采样点其它元素的富集因子的大小及其随季节变化的形式相似.各元素的富集因子均在春季最低,反映了其主要排放源的季节性变化,即随着采暖期结束燃煤污染源大幅度减少而沙尘天气频繁发生,因此来自于人为污染源的贡献减少而土壤源的贡献增加.Se、Br和Pb的浓度比来自于北京土壤中的含量要高出约1000~8000倍,表明它们主要来自于人为污染,其中易挥发性元素Se的富集度最高,反映了北京细粒子的燃煤污染特征.图中还列出了清华园采样点2001年3月~2002年3月大气颗粒物中部分金属元素的富集因子.可

见,虽然 Cu、Zn、Se 和 Pb 在大气颗粒物中有一定程度的富集,但其富集因子比 PM_{2.5}中相应

元素的富集因子低数倍以上,表明这些元素主要富集在细粒子中。

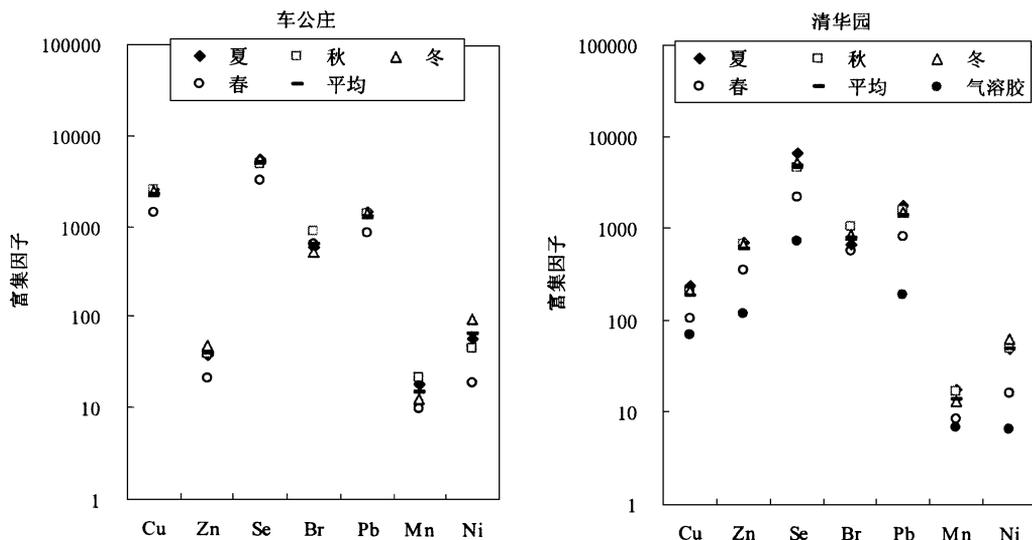


图 2 车公庄和清华园采样点 PM_{2.5}中微量元素的富集因子的季节分布

Fig. 2 Seasonal variations of the EFs of trace elements in PM_{2.5} at the Chegongzhuang and Qinghuayuan sites

通常认为,大气颗粒物中的 Pb 和 Br 元素主要来自于汽车的尾气排放,其中一部分 Br 在尾气的扩散过程中以 HBr 或元素 Br 的形式损失.因此,大气中 Br 与 Pb 的浓度比值(Br/Pb)大小可以反映机动车尾气排放的相对影响^[9].图 3 比较了北京和其它几个城市 PM_{2.5}中的 Br/Pb 比,其中广州、武汉、重庆和兰州的比值是根据魏复盛等^[7]于 1995 ~ 1996 年在这 4 个城市城区所测量的 PM_{2.5}中 Pb 与 Br 的平均浓度计算而得.车公庄和清华园的年均值分别为 6.3% 和 6.9%,与兰州城区的 Br/Pb 比(4.4%)较为接近,而远远低于 3 个南方城市广州、武汉和重庆以及澳大利亚布里斯班的比值.考虑到当时上述 4 个城市机动车使用的均是含铅汽油(布里斯班亦如此),因此北京与这些城市 PM_{2.5}中 Br/Pb 比的差异不可能是由于油品品质的差异所致,而可能是由汽车排放之外的其它污染源引起.北方城市由于冬季采暖因而煤炭消耗量一般远高于南方城市,而燃煤的一次与二次排放中均含有包括 Pb 在内的微量元素.统计回归分析表明,车公庄和清华园 2 个采样

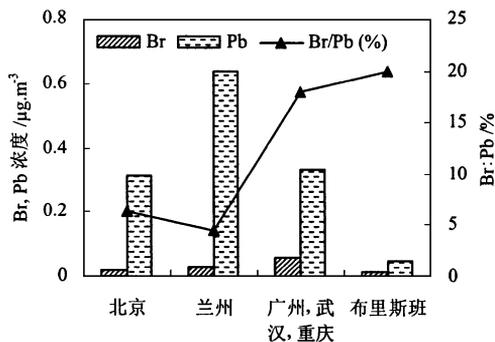


图 3 北京与其它城市 PM_{2.5}中 Pb、Br 的浓度水平及其浓度比值的比较

Fig. 3 Comparison of the concentrations of Pb and Br in PM_{2.5} and their ratios in Beijing and other cities

点 PM_{2.5}中 Pb 与 Se 的浓度在 $\alpha=0.01$ 的水平上均显著线性相关(相关系数分别为 0.86 和 0.77).由于 Se 是煤炭燃烧的标识元素之一,因此 Pb 与 Se 的相关性可能表明燃煤是北京大气细粒子 Pb 的一个重要来源,并可能是上述南北方城市 Br/Pb 比差异的一个原因.张晶等人^[13]曾于 1992 年 11 月 ~ 1993 年 2 月对北京市的工业锅炉、民用锅炉、汽油汽车排放的 PM_{2.0}化学成分进行测量,发现民用燃煤的飞灰中 Pb 的

含量相当高($6364 \mu\text{g/g}$), 高于工业锅炉燃煤飞灰中 Pb 的含量($2311 \mu\text{g/g}$)和使用含铅汽油的汽车尾气中 Pb 的含量($3125 \mu\text{g/g}$), 证明燃煤排放的细粒子中含有大量的 Pb. 北京大气细粒子中 Pb 的来源及其贡献率需要进一步加以研究并尽早采取相应的控制措施.

3 结论

(1) $\text{PM}_{2.5}$ 中微量元素的浓度除夏季外周际变化幅度大, 相邻 2 周最大相差达 1.6 倍; 其平均浓度除冬季较高之外没有明显的季节变化, 表明其源的贡献是持续的, 并在冬季由于采暖燃烧源排放的增加而得到加强.

(2) 微量元素的富集因子在春季最低, 反映了频繁发生的沙尘天气的影响. Se、Br 和 Pb 的浓度比来自于北京土壤中的含量要高出约 1000 ~ 8000 倍, 表明它们主要来自于人为污染; Se 的富集度最高, 显示了北京细粒子来自于燃煤污染的特征.

(3) $\text{PM}_{2.5}$ 中 Pb 的年均浓度为 $0.31 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 是美国洛杉矶市区 1995 ~ 1996 年平均值的 30 倍, 处于较高的污染水平. Pb 与 Br 的浓度对比分析以及 Pb 与 Se 的相关性分析表明燃煤可能是北京 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Pb 的一个重要来源.

参考文献:

1 Chow J C, Watson J G et al. Temporal and spatial variations of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosol in the Southern California Air Quality Study. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**: 2061 ~ 2080.

2 Prahald A K, Soukup J M et al. Ambient air particles: effects on cellular oxidant radical generation in relation to particulate elemental chemistry. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1999, **158** (2): 81 ~ 91.

3 Gao Y, Nelson E D et al. Characterization of atmospheric trace elements on $\text{PM}_{2.5}$ particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 1077 ~ 1086.

4 Winchester J W, Bi M. Fine and coarse aerosol composition in an urban setting: a case study in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 1984, **18**: 1399 ~ 1409.

5 He K, Yang F, Ma Y et al. The Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 4959 ~ 4970.

6 杨复沫, 贺克斌, 马永亮等. 北京环境空气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组成特征. *清华大学学报*, 2002, **42**(12): 1605 ~ 1608.

7 魏复盛, 滕恩江, 吴国平等. 我国 4 个大城市空气 $\text{PM}_{2.5}$ PM_{10} 污染及其化学组成. *中国环境监测*, 2001, **17**(5): 1 ~ 6.

8 Kim B M, Teffera S, Zeldin M D. Characterization of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} in the South Coast Air Basin of southern California: part 1—Spatial variations. *Journal of Air & Waste Management Association*, 2000, **50**: 2034 ~ 2044.

9 Chan Y C, Simpson R W, Mcainsh G H et al. Characterization of chemical species in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**: 3773 ~ 3785.

10 何清, 叶凤云, 焦宏等. 北京市儿童血铅水平及相关因素的调查研究. *中华儿科杂志*, 1998, **36**(3): 139 ~ 141.

11 中国环境监测总站主编. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 329 ~ 483.

12 张晶, 陈宗良, 王玮. 北京市大气小颗粒物的污染源解析. *环境科学学报*, 1998, **18**(1): 62 ~ 67.