

北京城区北部冬、夏季大气颗粒物 化学成分和粒度分布^{*}

汪新福 朱光华 吴瑜光

(北京师范大学低能核物理所)

沈 新 尹

(北京师范大学分析测试中心)

提 要

1987年1、3月和6、8月在北京师范大学主楼顶上,用单孔级联碰撞采样器收集了大气颗粒物样品,用PIXE方法进行了分析,得到了冬、夏季19种元素的浓度和粒度分布,并对大气颗粒物中元素的主要来源进行了探讨。

关键词: 大气颗粒物; 化学成分; 粒度分布; 浓度

一、引 言

北京是一个以燃煤为主要能源的城市,大气污染主要是煤烟型的,其烟尘颗粒物是大气的重要污染物之一.尤其冬天,数以千计的大、中型采暖锅炉和数以万计的家庭取暖、生活用小煤炉燃烧排放的烟尘颗粒物和工业排放的颗粒物直接影响北京大气环境和人体健康.近年来,北京高层建筑越来越多,有的高达40—50m,生活在这一空间的人也越来越多,对这一空间大气质量进行监测研究日益显得重要.大气颗粒物的来源不同,不仅化学成分不同,而且元素浓度和质量浓度随粒径的分布也不同.因此,研究大气颗粒物中元素浓度和粒度分布,对颗粒物的环境影响评价及其污染源防治和改善大气环境提供可靠的决策依据等方面有其现实意义.

本文通过PIXE分析,给出了北京城区北部冬、夏季大气颗粒物中元素及其粒度分布的测定结果,讨论了它们的特征,并对大气颗粒物中元素的主要来源进行了探讨.

二、实 验

1. 采样 1987年1、3月和6、8月在离北京城中心天安门北部偏西约6km的北京师范大学主楼顶上定期进行了大气颗粒物采样.每次采样均在2—3级的东南风或南风的

1988年9月5日收到,11月9日收到修改稿.

* 此项目得到国际原子能机构部分资助和北京师范大学自然科学处的资助.

无雨天气条件下进行,能收集远距离输送来的大气颗粒物,而受地面扬尘的影响相对地减小.采样点周围 25m 内无烟囱,周围是学校、商店和居民区,附近没有大工厂,离采样点南面约 50m 和东面 100m 有马路,东面路上车流量较大.由于粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的大气飘尘在干燥气候时寿命较长,可以输送到很远的地方污染环境.因此,在我们的采样条件下,夏季收集的样品,在一定程度上反映了北京东南郊工业对城区北部文化区居民(以下简称城区北部)的污染影响;冬季收集的样品,除在一定程度上反映北京东南郊工业污染影响外,还能反映冬季采暖期大量燃煤产生的污染影响.因此,这里的大气颗粒物中元素浓度和粒度分布,也在一定程度上反映了北京城区北部大气颗粒物的特征.

为了得到大气粗、细颗粒物元素浓度及其粒度分布,采样时使用 PIXE 国际公司生产的单孔级联碰撞采样器(Single Orifice Cascade Impactor),这种采样器根据空气动力学切割等效直径,分为 10 级:

级 别	0	L_1	L_2	1	2	3	4	5	6	7
直径范围	<0.06	0.06	0.12	0.25	0.5	1	2	4	8	>16
(μm)		-0.12	-0.25	-0.5	-1	-2	-4	-8	-16	

0 级的采样膜用孔径为 $0.4\mu\text{m}$ 的核孔膜(nuclepore),1 级用涂有石蜡的 Mylar 膜,其余各级都用涂有纯凡士林的 Mylar 膜.采样时间在 7:00—17:30,采样时流量一般为 $0.95-1\text{L}/\text{min}$,采样开始时和结束前各测一次,它们的平均值作为收集样品的流量,同时,根据采样时的温度,对流量进行校正.

2. 样品分析 收集的样品在北京师范大学 $2\times 1.7\text{MV}$ 串列加速器上进行质子激发 X 荧光分析(PIXE).质子能量为 2.5MeV ,束流强度为 $30-40\text{nA}$,束斑直径约 5mm .Si(Li)探测系统的分辨率为 175eV ,S-35 多道脉冲高度分析器记录的特征 X 射线谱传到 IBM-PC 微机上用 AXIL 程序进行 X 射线能谱分析,得到了 K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Si, Cl, Ti, Cr, S, Sr, Pb 和 As 等 19 种元素的浓度.

三、结果和讨论

1. 大气颗粒物中元素的浓度

表 1 列出了北京城区北部冬、夏季大气粗、细颗粒物中元素的平均浓度,从表中可以看出,粗粒模态($>2\mu\text{m}$)颗粒物中大多数元素的浓度冬季比夏季高 1.5 倍,元素 Pb, Zn, Cu, Ni, Br 冬季比夏季高 2—3.5 倍以上.细粒模态($<2\mu\text{m}$)颗粒物中大多数元素的浓度冬季比夏季高 50% 以上,元素 Cu, Pb, Ni, Zn, Cl 高 1 倍以上.冬、夏季上述元素平均浓度的较大差异,最大可能是冬季采暖燃煤过程中所产生的污染影响.从表 1 粗、细粒模态颗粒物中元素平均浓度冬、夏季的比值可以看出,采暖烧煤对大气粗粒模态颗粒物中元素浓度的影响比细粒模态要大.因为

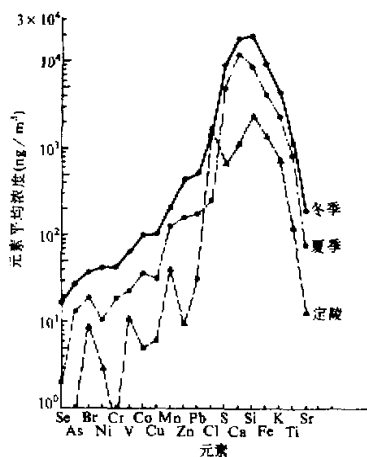


图 1 北京城区北部大气颗粒物中元素平均浓度与定酸比较.

在冬季采暖过程中,大多数中、小锅炉和无数民用取暖煤炉无除尘设备,它们向大气中排放大量的烟气和煤飞灰,例如一般煤粉炉,在无除尘设备的情况下,85%左右的灰分以飞灰形式随烟气离开锅炉,粒度小于 $10\mu\text{m}$ 的飞灰占 20—40% 左右,小于 $2\mu\text{m}$ 的飞灰约 6% 左右^[1],即使在水膜除尘设备的情况下,大锅炉仍然有 17% 的飞灰随烟气排入大气^[2].事实上,上述污染较大的元素,正是煤中含量都很高的元素^[3].图 1 画出了北京城区北部冬、夏季大气颗粒物中元素的平均浓度与对照点定陵 1986 年 10 月中旬在风力为 2—3 级的无雨天气,8:00—17:30 的监测结果的比较.北京城区北部冬、夏季大气颗粒物中 V 的浓度分别比定陵高 5.8 和 2 倍,Br 的浓度分别高 4.1 和 2.1 倍,其它元素的浓度分别高 10 和 5 倍以上,更高于河北兴隆山区 1980 年 3 月的观测结果(S 除外)和北京地区气溶胶浓度的本底值^[4].这表明北京城区北部的大气污染是比较严重的.

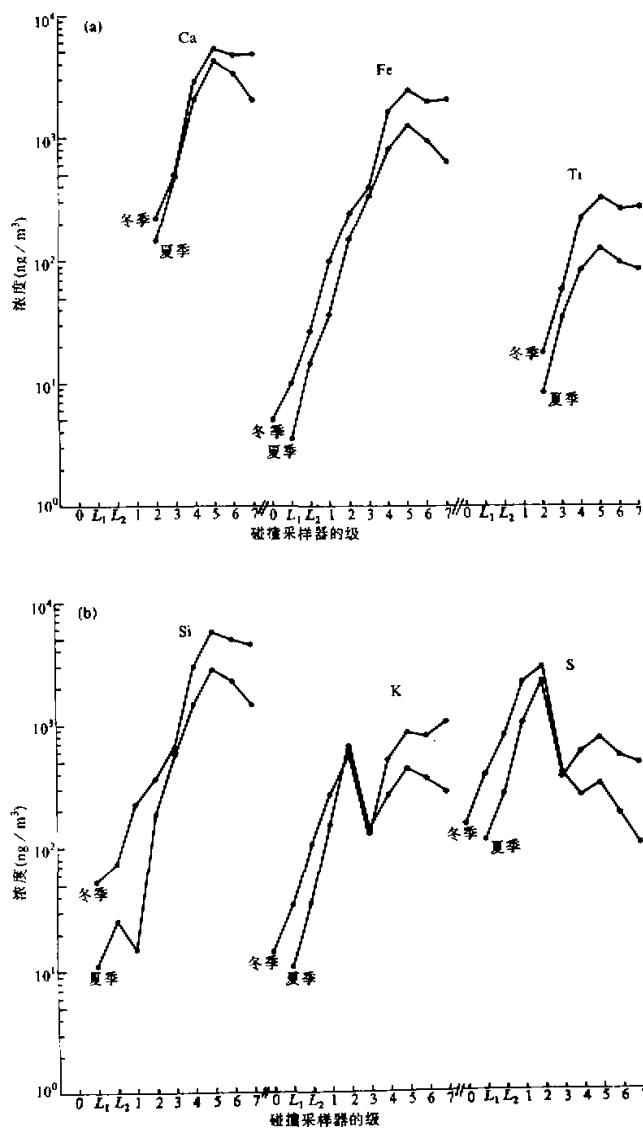
表 1 北京城区北部大气粗、细颗粒物中元素的平均浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

元 素	粗粒模态			细粒模态		
	冬 季	夏 季	冬季/夏季	冬 季	夏 季	冬季/夏季
K	3.244	1.346	2.41	1.132	1.006	1.12
Ca	18.028	11.770	1.53	0.614	0.627	0.98
V	0.058	0.018	3.22	0.006	0.004	1.50
Mn	0.154	0.082	1.88	0.055	0.042	1.31
Fe	8.334	3.714	2.24	0.779	0.544	1.43
Co	0.094	0.034	2.76	0.004	0.003	1.33
Ni	0.032	0.006	5.33	0.009	0.002	4.50
Cu	0.083	0.024	3.46	0.017	0.008	2.12
Zn	0.166	0.053	3.13	0.264	0.104	2.54
Se	0.014			0.003	0.002	1.50
Br	0.023	0.005	4.18	0.014	0.013	1.08
Si	18.268	8.055	2.27	1.342	0.814	1.65
Cl	0.254	0.178	1.43	1.156	0.068	17.00
Ti	1.090	0.399	2.73	0.076	0.044	1.73
Cr	0.018			0.024	0.018	1.33
S	2.370	0.874	2.71	6.854	4.061	1.69
Sr	0.174	0.064	2.72	0.018	0.011	1.64
Pb	0.280	0.080	3.50	0.220	0.093	2.37
As	0.005			0.023	0.014	1.64
总 计	53.817	26.880	2.00	12.622	7.478	1.69

2. 大气颗粒物中元素浓度随粒度分布

大气颗粒物中元素的浓度随粒 YA 的分布在一定程度上反映了元素来源的特征.我们测定的冬、夏季大气颗粒物中元素平均浓度随粒径分布可以分成两类(如图 2 所示):一类为单峰分布,另一类为双峰分布.冬季,元素 Si, Ca, Ti, Fe, Sr, V, Co 呈单峰分布,主要

集中在 $4-8\mu\text{m}$ 粗粒模态范围内; 元素 K, Mn, Cr, Ni, Cu, Br, Cl, S, Se, As, Zn 和 Pb 呈双峰分布, 主要集中在 $0.5-1\mu\text{m}$ 细粒模态和 $4-8\mu\text{m}$ 粗粒模态范围内 (Zn 集中在 $0.5-1\mu\text{m}$ 和 $2-4\mu\text{m}$ 范围内). 双峰分布反映了天然和人为污染两种来源兼有. 在双峰分布中, 粗粒模态占优势的有元素 K, Mn, Ni 和 Cu 等; 细粒模态占优势的有元素 S, Zn, As, Cl; 而元素 Pb 在两种模态中, 比分基本相当, 粗粒模态略占优势. 夏季, 大气颗粒物中元素平均浓度随粒径分布与冬季有些不同, 无论是粗粒模态, 还是细粒模态, 元素平均浓度谱



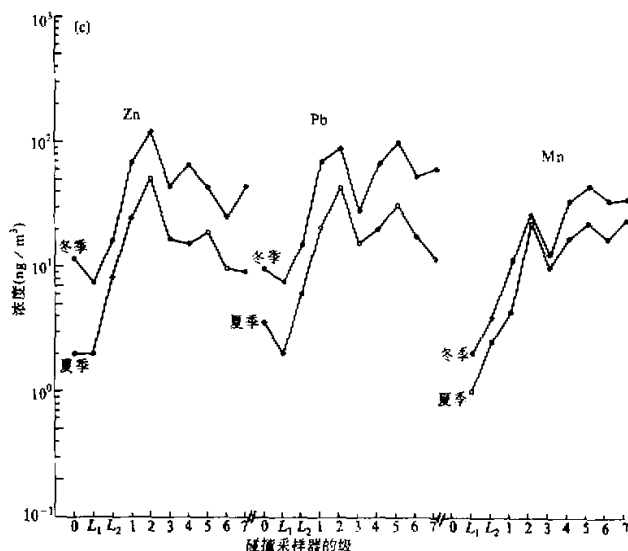


图2 元素平均浓度-粒度分布

都相对地降低了,在粗粒模态范围内下降得更多些,如S、Pb、Zn的分布中,粗粒模态范围内的浓度值下降得特别多,它们在细粒模态相对地更占优势。Pb由原来粗粒模态占优势变成细粒模态占优势。此外,有的元素浓度-粒度分布也有改变,如元素Si由单峰分布变成了双峰分布,在粒径为 $0.12\text{--}0.25\mu\text{m}$ 范围内多了一个小峰,这与王明星等人1983年1月观测的结果一致^[4];As、Se、Cr在粗粒模态范围内的峰消失了。上述种种现象,说明冬季采暖燃煤不仅产生大量细颗粒物,而且也产生了大量粗颗粒物,这种粗颗粒物可能是由于小锅炉、茶炉和民用小煤炉中煤的不完全燃烧产生的。对于Si在粒径为 $0.12\text{--}0.25\mu\text{m}$ 范围内的小峰,可能来自另外的人为污染源,例如炼钢炉等^[4],在冬季由于燃煤的贡献太大将它淹没了,因此在冬季的分布中看不到这个小峰。

3. 大气颗粒物质量浓度随粒度分布

大气颗粒物质量是描述颗粒物物理性质的重要参数,它的质量浓度随粒度的分布反映了颗粒物发生源的特征。图3是我们测定的北京城区北部冬、夏季大气颗粒物质量浓度(这里指所测全部元素浓度之和)随粒径的分布。它表明冬、夏季大气颗粒物质量浓度分布呈双峰分布,这与国外城市大气颗粒物的情况很相似。在我们的情况下,细粒模态主要集中在 $0.5\text{--}1\mu\text{m}$ 范围内,粗粒模态主要集中在 $4\text{--}8\mu\text{m}$ 范围内。在大气颗粒物达到稳定状态时,可以用一个标准密度函数的对数描述颗粒物质量浓度随粒径的分布,这个函数是随着这种分布的颗粒物质量中值空气动力学直径(MMAD,用 D_M 表示)和这种分布的几何标准偏差 σ_g 变化的。因此, D_M 和 σ_g 是决定颗粒物质量浓度-粒径分布的两个重要物理量。经用数值拟合方法计算^[5],北京城区北部冬季大气颗粒物细粒模态质量中值动力学直径 D_{MF} 为 $0.38\mu\text{m}$, σ_{gF} 为 $1.52\mu\text{m}$;粗粒模态的 D_{MC} 为 $4.65\mu\text{m}$, σ_{gC} 为 $1.67\mu\text{m}$;粗粒模态

与细粒模态的比值 α 为 4.75, 表明粗粒模态颗粒物占 82.6%, 细粒模态颗粒物占 17.4%. 夏季, 大气颗粒物细粒模态质量中值动力学直径 D_{MF} 为 $0.57\mu\text{m}$, σ_{gF} 为 $2.19\mu\text{m}$; 粗粒模态的 D_{MC} 为 $5.71\mu\text{m}$, σ_{gC} 为 $2.14\mu\text{m}$; α 为 3.56, 表明粗粒模态和细粒模态颗粒物分别为 78% 和 22%. 从上面的计算结果可以看出, 无论是粗粒模态, 还是细粒模态, 其质量中值空气动力学直径, 冬季均比夏季小.

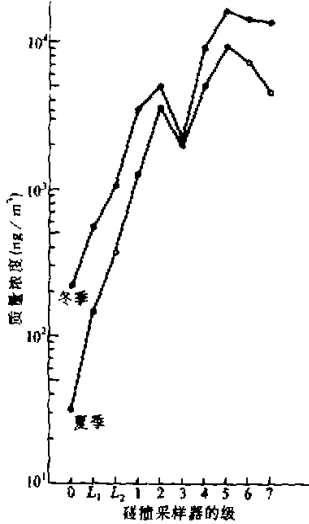


图3 大气颗粒物质量浓度-粒径分布

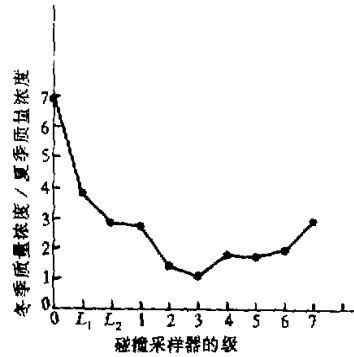


图4 冬、夏季大气颗粒物质量浓度的相对变化

冬、夏季颗粒物质量浓度的比值随粒径的相对变化如图4所示.从图中可以看出,粒径在 $1-2\mu\text{m}$ 范围内的颗粒物质量浓度的比值近于 1, 表明大气中这一粒径范围内的颗粒物比较稳定.随着颗粒物粒径的增大或减小, 这个比值都会增加, 细粒模态颗粒物的相对变化要大, 相对变化最大的是粒径在 $0.06-0.12\mu\text{m}$ 范围内的颗粒物, 表明冬季采暖期燃煤的增加, 高温锅炉燃煤排放的细颗粒物及二次污染物比夏天高得多.从总体上看, 虽然细粒模态颗粒物质量浓度在颗粒物总质量中所占的比例冬季比夏季要稍低一些, 但是细粒模态颗粒物的绝对量冬季比夏季高 69%, 小于 $4\mu\text{m}$ 的颗粒物冬季比夏季高 74%, 颗粒物质量中值空气动力学直径冬季比夏季要小, 而且冬季粗粒模态颗粒物质量中值空气动力学直径 D_{MC} 为 $4.65\mu\text{m}$, 小于 $5\mu\text{m}$. 根据射线保护国际委员会(ICRP II)肺气动力学工作组研制的粒子沉积模型的实验结果表明^[6], 在呼吸系统中, 颗粒物的沉积量与可吸入颗粒物(美国环保局 1981 年建议把粒径在空气动力学当量直径 $15\mu\text{m}$ 以下的粒子定为可吸入粒子, 来取代 1952 年英国医学研究委员会制定的 $7.1\mu\text{m}$ 以下粒子为可吸入尘的卫生标准)的粒径分布的质量中值空气动力学直径密切相关, $15-5\mu\text{m}$ 的颗粒物基本上阻留在鼻咽部, 小于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒物近 30% 进入肺泡内沉积, $1-0.01\mu\text{m}$ 的颗粒物差不多全部沉积在肺泡区造成潜在的危害.由于大气颗粒物质量中值空气动力学直径 D_M 与人体健康密切相关, 因此, 可以认为北京城区北部大气环境质量冬季比夏季差得多.

4. 大气颗粒物中元素的富集状况及其主要来源探讨

在大气研究中,广泛地运用元素的富集因子研究元素的富集程度和鉴别其主要来源.元素 X 的富集因子(EF)可以写成

$$EF(X) = \left(\frac{C_X}{C_R} \right)_P / (C_X / C_R)_S.$$

表 2 北京城区北部大气颗粒物中元素的富集因子

元 素	冬 季		夏 季	
	粗粒模态	细粒模态	粗粒模态	细粒模态
K	4.09	14.40	2.85	21.10
Ca	5.50	3.24	8.15	4.30
V	6.58	9.62	4.76	8.90
Mn	1.88	9.14	2.27	11.70
Fe	2.28	2.90	2.31	3.34
Co	59.40	34.60	49.00	42.80
Ni	5.71	21.85	2.63	8.00
Cu	20.90	58.30	13.40	45.30
Zn	28.03	606.90	20.30	392.50
Se	2778.0	8103.60		11140.00
Br	83.00	687.60	41.00	1053.00
Si	1.00	1.00	1.00	1.00
Cl	14.10	892.00	22.90	86.60
Ti	2.25	2.57	2.25	2.42
Cr	2.60	47.20		60.00
S	94.10	3703.00	78.60	3619.00
Sr	5.75	8.10	4.80	8.20
Pb	370.40	3961.70	214.50	2763.00
As	3.61	2259.20		2349.50

这里的 P 和 S 分别代表被测定的物质和参比源物质, R 代表参比元素.源物质通常选用地壳岩石、海水.参比元素在地壳岩石源物质中一般选取 Al, Si, Fe, Sc.本文选取地壳岩石为参比源物质,选取 Si 作为参比元素. C_X 和 C_R 分别代表元素 X 和 Si 在大气颗粒物中的平均浓度或地壳岩石的平均丰度.所测冬、夏季大气粗、细粒模态颗粒物中元素的富集因子列于表 2.从表 2 可以看出: Ti, Fe, Ca 的 EF 都不高,说明它们主要来自土壤尘,但 Ca 在冬、夏季粗粒模态颗粒物中 EF 都大于 5,表明粗粒模态颗粒物中的 Ca 不仅来自土壤尘,还来自人为污染源,例如建筑工地的水泥尘或石灰.元素 K 在细粒模态颗粒物中冬、夏季的 EF 都大于 14,表明在细粒模态颗粒物中 K 主要来自人为污染,例如高温燃煤的飞灰污染^[1,7].在冬、夏季细粒模态颗粒物上, V, Mn, Sr, Ni 的 EF 大于 8, Cr, Co, Cu 的 EF 都大于 35 (Co, Cu 在粗粒模态颗粒物上的 EF 大于 10),表明它们主要来自人为污

染,例如煤飞灰和工业污染^[8,9]。元素 Se, S, Br, Cl, As, Zn 和 Pb 在冬、夏季粗、细粒模态颗粒物上的 EF 特别高(As 的粗粒模态除外),说明人为污染严重。元素 Se, S, Br, Cl, As 和 Zn 在煤里高度富集,而且都是挥发性元素,尤其是 Se, S, Br, Cl, 当煤在 750℃ 静态燃烧时,75% 以上挥发^[7]。所以在高温燃烧过程中,上述挥发性元素在排出烟道前,冷凝在煤飞灰上随烟气一起排出。因此,它们主要来源于燃煤污染^[2,7,10]。同时,Br 还来自机动车辆^[9],Zn 可能还来自熔炼工业和城市垃圾焚烧^[5]。Pb 可能还来自城市机动车辆和工业炉^[5,9]。同时,Pb 的浓度谱分布从冬季粗粒模态颗粒物占优势变成夏季细粒模态颗粒物占优势,表明粗粒模态颗粒物中的 Pb 有一部分来自煤的燃烧。由于 Pb, As, Zn, Br, S, Cl 等元素在煤中含量高,大多数又是易挥发元素,具有较高的毒性或潜在毒性,它们在细粒模态颗粒物上富集程度特别高,因此,它们不仅对人体健康危害大,而且是酸雨的主要成分,应引起我们足够注意,排污除尘时,应主要除去细粒模态颗粒物。

四、结 论

(1) 北京城区北部大气颗粒物中元素平均浓度冬季比夏季高 1 倍,采暖燃煤是冬季大气污染的主要发生源。

(2) 大气颗粒物中元素浓度-粒度分布可分为两类:单峰分布,主要集中在 4—8 μm 粗粒模态范围内;双峰分布,主要集中在 0.5—1 μm 细粒模态和 4—8 μm 粗粒模态范围内。与冬季比较,夏季大气颗粒物中元素浓度普遍减小,有些元素浓度谱略有变化。

(3) 大气颗粒物质量浓度-粒度分布呈双峰分布,主要集中在粒径为 0.5—1 μm 和 4—8 μm 范围内;冬季与夏季比较,质量浓度谱相对变化幅度最小的是粒径在 1—2 μm 范围内的颗粒物,相对变化最大的是粒径小于 0.25 μm 的颗粒物。

(4) 由于大气颗粒物中元素平均浓度冬季比夏季高 1 倍,颗粒物质量中值空气动力学直径冬季比夏季相对要小,对人体有害的元素,如 As, Pb, Zn, Cr, Cl, S 等主要富集在细粒模态颗粒物上,对人体健康危害大。因此,大气环境质量冬季比夏季差得多,建议排污除尘应以去除细粒模态颗粒物为主要目标。

本工作得到了北京师范大学测试中心王文勋、敦桂月、董平的大力支持,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 张永照,牛长山编,1985,环境保护与综合利用,机械工业出版社,27—28。
- [2] 杨绍晋等,1983,火力发电厂燃煤过程中元素在各产物中的分布,环境化学,第2卷,第2期,32—38。
- [3] 金立云等,1984,煤及其灰分中41个元素的仪器中子活化分析,核技术,第3期,12—13。
- [4] 王明星等,1986,北京一月大气气溶胶的化学成分及其谱分布,大气科学,第10卷,第1期,46—54。
- [5] Boueres, L.C.S., C.M.Q. Orsini, 1981, Fine and Coarse Elemental Components in the Urban Aerosol of Sao Paulo, Brazil, Nucl. Instr. Meth., 181, 417—424。
- [6] 曹守仁,1982,大气气溶胶污染对人体健康的影响,环境保护,第7期,21—24。
- [7] Sun Jingxin, R.E.Jervis, 1987, Concentrations and Distributions of Trace and Minor Elements in Chinese and Canadian Coals and Ashes, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 114, No. 1, 89—99。
- [8] 王明星,1984,冬季采暖对北京大气质量的影响,中国环境科学,第4卷,第3期,36—40。
- [9] 朱光华等,1987,北京市交通路口大气气溶胶研究,环境地球化学与健康,地震出版社,169—172。
- [10] Winchester, J.W. et al., 1981, Nonurban Aerosol Composition Near Beijing, China, Nucl. Instr. Meth., 181, 391—398。