

# 北京大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中铅的同位素测定和来源研究

李显芳<sup>1,2</sup>, 刘咸德<sup>1\*</sup>, 李冰<sup>3</sup>, 董树屏<sup>4</sup>, 刘锋<sup>1</sup>, Veerle Van Lierde<sup>5</sup>, Frank Vanhaecke<sup>5</sup>

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 吉林大学化学学院, 长春 130026; 3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 4. 国家环境分析测试中心, 北京 100029; 5. 根特大学核科学研究所, B-9000, 比利时)

**摘要:** 用石英滤膜连续采集北京 2003-02~2003-03 的 12 个  $\text{PM}_{2.5}$  样品, 进行无机多元素、OC、EC 和铅同位素丰度比的分析测定。对样品进行聚类分析, 结合气象信息讨论了分组结果, 描述了 2003 年春北京市的 2 个大气铅污染过程。2 个污染过程均表现出铅含量高,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  丰度比低的特点。Al、Ca、K 等地壳元素的含量与 Pb 的含量负相关, 表明土壤尘对铅的贡献不大。比较 Pb、As、Zn、Se 和 Al、Ca 等地壳元素含量的相关性, 2 个铅污染过程是由有色冶金排放和燃煤排放共同主导的。而 02-28~03-02 的铅污染过程中, 燃煤排放贡献增大, 有色冶金排放贡献下降。结果表明, 汽油无铅化以后, 北京市春季大气颗粒物中的铅主要来源于有色冶金排放与燃煤排放。

**关键词:** 铅; 大气颗粒物; 同位素丰度比

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)03-0401-07

## Isotopic Determinations and Source Study of Lead in Ambient $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing

LI Xianfang<sup>1,2</sup>, LIU Xiande<sup>2</sup>, LI Bing<sup>3</sup>, DONG Shuping<sup>4</sup>, LIU Feng<sup>2</sup>, Veerle Van Lierde<sup>5</sup>, Frank Vanhaecke<sup>5</sup>

(1. China Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China; 3. National Research Center for Geochemistry Analysis, Beijing 100037, China; 4. National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing 100029, China; 5. Laboratory of Analytical Chemistry, Institute for Nuclear Sciences, Ghent University, Proeftuinstraat 86, B-9000 Ghent, Belgium)

**Abstract:** Fine atmospheric aerosol ( $\text{PM}_{2.5}$ ) samples were collected on quartz filter in spring 2003 in Beijing, and multiple elements, organic carbon, elemental carbon, and lead isotopes were subsequently measured. Sample groups classified using cluster analysis method were discussed in conjunction with meteorological information. Two episodes of lead pollution were identified and described. Both episodes were featured by high lead content and low  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio. Concentration of elements such as Al, Ca, K varied differently from that of lead, implying soil dust a minor source of lead in air. Based on the variation correlation among Pb, As, Zn, Se, Al, Ca, it was induced that both episodes were dominated by nonferrous industrial emission and coal combustion, the episode from February 28 to March 2, 2003 had more coal combustion and less nonferrous industry contributions. After phase-out of leaded petrol, nonferrous industry and coal combustion appeared as the major source of aerosol lead pollution in Beijing.

**Key words:** lead; atmospheric aerosols; isotope abundance ratio

大气中的铅主要存在于颗粒物中。大气中的铅来源多样, 主要有燃煤排放、有色冶金(原料和加工业)、其它工业排放、机动车尾气、土壤扬尘等。大气铅浓度和颗粒物铅含量的测定可以反映铅污染的水平, 但是难以区分铅污染的来源<sup>[1]</sup>。铅有 4 种稳定的同位素, 分别是  $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ , 只有  $^{204}\text{Pb}$  不是放射性产物, 而其它 3 种分别是  $^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$  和  $^{232}\text{Th}$  放射性衰变的最终产物, 被称为放射产生的同位素<sup>[2]</sup>。不同来源的铅的同位素丰度比不同, 因此可以把铅的同位素丰度比作为一种指纹技术来研究铅污染的来源及其贡献, 一般选择精度较好的  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  和  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ <sup>[3~6]</sup>。自 80 年代以来, 铅的同位素丰度比技术应用于大气颗粒物样品的监测和解析铅的来源变化<sup>[3~6]</sup>。

Mukai<sup>[5~6]</sup>等分析了北京、大连、哈尔滨等地大气颗粒物中的铅浓度和同位素丰度比的特征, 指出了我国城市铅污染来源多样, 北京铅污染来源有加铅汽油排放、燃煤飞灰和工业排放。北京市 1998-06 实施汽油无铅化后, 加铅汽油排放不再是铅的主要污染源, 但铅的浓度仍然居高不下, 2001 年和 2002 年的均值分别是  $0.32\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $0.33\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 可见北京市铅污染的形势依然严峻。前期研究<sup>[7]</sup>表明铅主要存在于空气动力学直径小于  $2.5\mu\text{m}$  的细颗粒

收稿日期: 2005-04-30; 修订日期: 2005-07-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20177036, 20477042); 中国-比利时双边科技合作计划项目(BIL01/57); 广州中环万代环境工程有限公司专项资助项目

作者简介: 李显芳(1978~), 女, 硕士研究生, 从事环境化学和分析化学研究。

\* 通讯联系人, E-mail: liuxdxld@hotmail.com

物(PM<sub>2.5</sub>)中. 本文用石英滤膜连续采集北京 2003-02~2003-03 的 12 个大气细颗粒样品, 同时进行无机多元素、有机碳(OC)、元素碳(EC)和铅同位素丰度比的测定, 结合气象信息, 综合研究北京市春季铅污染的状况和可能的来源, 以期对铅污染控制提供数据和依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集和化学分析

采样点设在北京市北四环东路的中日友好环境保护中心 A 栋 11 层楼楼顶. 样品采集从 2003-02-20 起, 到 2003-03-03 止, 共 12d. 用武汉市天虹智能仪表厂生产的 TH-15 型智能恒流采样器采集 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 样品, 流量为 16.7 L/min. 用美国URG公司的 2 种旋风式入口切割器分别实现了 2.5 μm 和 10 μm 的入口切割. 采样时间为上午 09:00 到次日 09:00 共 24h. 采样滤膜为美国 PALL 公司生产的石英滤膜. 采样前后滤膜经恒温恒湿平衡处理后在万分之一天平上称重, 用差减法测得大气颗粒物样品的重量.

无机多元素在国家地质实验测试中心测定. 用硝酸-过氧化氢体系消解颗粒物样品. 用 ICP-AES (IRIS Advantages, TJA Solutions, USA) 方法测定 Al、Ca、Mg、K、Na 和 S; 用 ICP-MS (PQ ExCell, TJA Solutions, USA) 方法测定 Sc、Ti、V、Ni、Zn、As、Br、Sb 和 Pb. 同时测试土壤标准样品进行质量控制, Pb 等 7 个元素的测定值均在推荐值误差范围内.

### 1.2 铅同位素丰度比的测定

铅的同位素丰度比在根特大学核科学研究所, 用 ELEMENT, Finnigan-MAT, ICP-MS 仪器测定. 用美国 NIST 标准物质 SRM-981 溶液校正质量歧视效应和仪器参数的漂移. 测定了 <sup>204</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 的丰度比. <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 丰度比测量精度优于 0.2%, 远小于大气颗粒物 2%~5% 的变化范围, 为铅污染来源研究提供了可能. 本文只讨论 <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 丰度比的数据.

### 1.3 有机碳和元素碳的测定

采用日本柳本(Yanaco)公司生产的 MT-5 型碳、氢、氮元素分析仪, 以含有 8% 氧气的氦气为载体, 在 450 °C 条件下直接测定有机碳, 950 °C 测定 OC 和 EC 之总量, 差减法得 EC 值. 为避免碳酸盐干扰, 事先用加稀酸的方法将其去除<sup>[8]</sup>.

### 1.4 数据处理

无机元素和 OC、EC 的分析结果用 μg·m<sup>-3</sup> 和

μg·g<sup>-1</sup> 单位给出. 用 μg·m<sup>-3</sup> 单位表征一定大气体积中无机元素和 OC、EC 的绝对质量浓度, 专注于无机元素和 OC、EC 的大气浓度水平. 用 μg·g<sup>-1</sup> 单位表征大气颗粒物中无机元素和 OC、EC 占总颗粒物的质量分数, 即相对含量, 可排除细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)浓度的影响, 专注于颗粒物样品本身.

聚类分析是一种多变量统计方法. 在本文中, 使用 IDAS<sup>[9]</sup> 软件对样品进行聚类分组. 选用合适的变量为聚类依据, 对样品进行分组, 使化学组成相似的样品聚为一组, 组间的差异同时显现出来, 从而更好地分析和讨论表征数据集合的内部结构和基本特征.

### 1.5 气象信息

反向风迹图可以提供采样当天以及前一段时间的气象信息, 有助于了解气流运动的路径和纵向扩散情况. 反向风迹图由美国国家海洋和大气管理局(NOAA)提供.

## 2 结果与讨论

### 2.1 大气粗、细颗粒物样品的浓度水平

比较 PM<sub>2.5</sub> 与 PM<sub>10</sub> 的浓度变化可以反映粗颗粒物与细颗粒物的相对污染程度以及在源排放与气象条件变化时不同的行为特征. 从表 1 可见, 2003 年春季大气颗粒物中, PM<sub>2.5</sub> 的平均值为 246 μg·m<sup>-3</sup>, RSD 为 44%; PM<sub>10</sub> 的平均值为 294 μg·m<sup>-3</sup>, RSD 为 38%. PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 的平均值为 0.8, RSD 为 20%. 而在夏季样品中, 可吸入颗粒物的浓度低于春季样品, PM<sub>2.5</sub> 的平均值为 135 μg·m<sup>-3</sup>, RSD 为 65%; PM<sub>10</sub> 的平均值为 188 μg·m<sup>-3</sup>, RSD 为 53%. PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 的平均值为 0.67, RSD 为 22%. 夏季样品中 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的浓度均比春季样品低, 且相对变化大, PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 的比值也明显降低. PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 在春季大于夏季这一季节特征, 表明春季 PM<sub>2.5</sub> 排放源的主导地位突出, 在春季采暖燃煤源可能对细颗粒物的贡献更大.

### 2.2 大气细颗粒物样品的化学组成

表 2 给出了北京市 2003 年春 PM<sub>2.5</sub> 样品中无机元素的测定结果. 和 PM<sub>2.5</sub> 的质量浓度比较, 地壳元素如 Al、Ca、K、Mg 的浓度变化(RSD)在同一水平; 污染元素如 As、Pb、S 等浓度变化大, 相对标准偏差在 60% 以上, 说明人为源的贡献大. 但是 Pb/As 比率的 RSD 只有 15%, 提示二者可能来自同一排放源.

从表 3 可见, 地壳元素 Al、Ti、Na、K、Mg 之间

表 1 2003 年春、夏粗、细大气颗粒物浓度和比值/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$   
Table 1 Concentrations of fine aerosol samples and their ratios in 2003 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

| 采样日期/月-日 | PM <sub>2.5</sub> | PM <sub>10</sub> | PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub> | 采样日期/月-日 | PM <sub>2.5</sub> | PM <sub>10</sub> | PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub> |
|----------|-------------------|------------------|-------------------------------------|----------|-------------------|------------------|-------------------------------------|
| 02-20    | 206               | 295              | 0.70                                | 06-17    | 219               | 299              | 0.73                                |
| 02-21    | 245               | 273              | 0.90                                | 06-18    | 273               | 327              | 0.83                                |
| 02-22    | 238               | 280              | 0.85                                | 06-19    | 237               | 313              | 0.76                                |
| 02-23    | 400               | 439              | 0.91                                | 06-20    | 247               | 323              | 0.76                                |
| 02-24    | 288               | 291              | 0.99                                | 06-21    | 190               | 233              | 0.81                                |
| 02-25    | 229               | 244              | 0.94                                | 06-22    | 125               | 153              | 0.81                                |
| 02-26    | 139               | 186              | 0.75                                | 06-23    | 24                | 50               | 0.47                                |
| 02-27    | 196               | 203              | 0.96                                | 06-24    | 50                | 110              | 0.46                                |
| 02-28    | 323               | 403              | 0.80                                | 06-25    | 93                | 154              | 0.60                                |
| 03-01    | 445               | 516              | 0.86                                | 06-26    | 128               | 162              | 0.79                                |
| 03-02    | 187               | 286              | 0.65                                | 06-27    | 73                | 111              | 0.66                                |
| 03-03    | 50                | 116              | 0.43                                | 06-28    | 40                | 73               | 0.55                                |
| Mean     | 246               | 294              | 0.81                                | 06-29    | 58                | 130              | 0.45                                |
| SD       | 108               | 112              | 0.16                                | Mean     | 135               | 188              | 0.67                                |
| RSD/%    | 44                | 38               | 20                                  | SD       | 88                | 99               | 0.15                                |
|          |                   |                  |                                     | RSD/%    | 65                | 53               | 22                                  |

相关性好. EC 直接来自化石和生物质含碳燃料的不完全燃烧, 为一次排放颗粒, 受机动车尾气特别是柴油车尾气排放影响大. 本次采样点旁临北四环, 交通繁忙, EC 和地壳元素相关性好, 指示交通扬尘的重要性.

Pb 和 As、S 的相关系数为 0.81 和 0.67, As、S 主要来源于有色冶金和燃煤排放. 在燃煤排放中 As、Pb 是一次颗粒物, S 主要以二次颗粒物硫酸盐存在, 由 SO<sub>2</sub> 转化生成, 一次颗粒重要性不大. Pb 和 Zn 的相关系数为 0.46, 说明有色冶金不是大气颗粒物中 Zn 的唯一来源, 可能还有其它的排放源存在, 不能简单的把 Zn 作为大气颗粒物中有色冶金排放的特征指示物. Se 是燃煤排放的标志元素之一, 与 S 元素的相关性好(0.63, 见表 3), Pb 与 Se 的相关系数为 0.55. 铅的含量与 As、S、Se 和 Zn 的含量明显相关, 说明有色冶金和燃煤排放可能是北京春季大气细颗粒物中铅的重要来源. Al、Ti、K 等地壳元素的含量与 Pb 负相关, 相关系数分别为 -0.51、-0.61 和 -0.62, 说明土壤尘不是大气细颗粒物中铅的主要来源. 有机碳(OC) 来源多样, 在城市中受汽车尾气排放影响较大, OC 和 EC 的含量与铅的含量无明显正相关性(-0.21, -0.45), 说明汽油无铅化以后, 汽车尾气不再是北京市大气细颗粒物中铅的主要来源.

2.3 聚类分析

由于受气象因素和季节变化的影响, 对于一个采样点位, 各种铅来源的贡献会有变化, 大气颗粒物样品的铅同位素丰度比因而也会有变化. 聚类分析

的目的是使得组内样品的相似性和组间样品之间的差异性更加明显, 有利于找出样品集合的内在规律性. 以铅同位素丰度比(<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb) 和铅的含量 ω(Pb) 为聚类依据, 采用 IDAS<sup>[9]</sup> 软件对北京 2003-02~ 2003-03 期间的 12 个 PM<sub>2.5</sub> 样品进行聚类分析, 得到 3 个分组. 3 个分组样品的各项数据列于表 4.

表 2 北京市 PM<sub>2.5</sub> 样品中无机元素的浓度 (n=12) / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

| Table 2 Concentrations of elements of fine aerosol samples in Beijing/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ |         |         |      |         |         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|------|---------|---------|
| 元素                                                                                                     | 平均值     | 标准偏差    | RSD% | 低值      | 高值      |
| PM <sub>2.5</sub>                                                                                      | 246     | 108     | 44   | 50      | 445     |
| Pb                                                                                                     | 0.31    | 0.20    | 63   | 0.05    | 0.73    |
| Al                                                                                                     | 0.62    | 0.26    | 41   | 0.22    | 1.19    |
| Ca                                                                                                     | 2.40    | 0.81    | 34   | 1.48    | 3.58    |
| K                                                                                                      | 4.21    | 1.95    | 46   | 1.34    | 7.34    |
| Mg                                                                                                     | 0.42    | 0.13    | 32   | 0.18    | 0.63    |
| Na                                                                                                     | 5.49    | 2.66    | 48   | 1.69    | 9.25    |
| S                                                                                                      | 12.26   | 9.23    | 75   | 0.62    | 33.34   |
| Sc                                                                                                     | 0.00045 | 0.00024 | 54   | 0.00020 | 0.00095 |
| Ti                                                                                                     | 0.025   | 0.007   | 28   | 0.008   | 0.033   |
| V                                                                                                      | 0.0030  | 0.0009  | 30   | 0.0008  | 0.0041  |
| Ni                                                                                                     | 0.013   | 0.005   | 39   | 0.003   | 0.019   |
| Zn                                                                                                     | 0.60    | 0.31    | 51   | 0.06    | 1.18    |
| As                                                                                                     | 0.038   | 0.027   | 71   | 0.008   | 0.104   |
| Br                                                                                                     | 0.034   | 0.016   | 49   | 0.005   | 0.058   |
| Se                                                                                                     | 0.0097  | 0.0055  | 56   | 0.0015  | 0.0198  |
| Sb                                                                                                     | 0.021   | 0.008   | 38   | 0.009   | 0.033   |
| OC                                                                                                     | 45      | 20      | 45   | 14      | 81      |
| EC                                                                                                     | 4.56    | 1.21    | 27   | 2.97    | 6.13    |

以表 4 中的 ω(Pb) 为横坐标, 铅同位素丰度比(<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb) 为纵坐标做散点图(见图 1). 3 组样品

表 3 北京市 PM<sub>2.5</sub>样品中无机元素、OC 和 EC 的含量相关性

Table 3 Correlation coefficients of elements and OC, EC of fine aerosol samples in Beijing

| 元素 | Pb    | Sb    | As    | Zn    | Ni    | V     | Ti    | S     | Na    | Mg    | K    | Ca    | Al    | Se    | EC   | OC   |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|
| Pb | 1.00  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |       |       |       |      |      |
| Sb | -0.29 | 1.00  |       |       |       |       |       |       |       |       |      |       |       |       |      |      |
| As | 0.81  | 0.04  | 1.00  |       |       |       |       |       |       |       |      |       |       |       |      |      |
| Zn | 0.46  | -0.38 | 0.05  | 1.00  |       |       |       |       |       |       |      |       |       |       |      |      |
| Ni | -0.40 | 0.35  | -0.18 | -0.43 | 1.00  |       |       |       |       |       |      |       |       |       |      |      |
| V  | -0.70 | 0.27  | -0.74 | 0.06  | 0.15  | 1.00  |       |       |       |       |      |       |       |       |      |      |
| Ti | -0.61 | 0.42  | -0.50 | -0.03 | 0.18  | 0.91  | 1.00  |       |       |       |      |       |       |       |      |      |
| S  | 0.67  | -0.51 | 0.55  | 0.10  | 0.08  | -0.75 | -0.81 | 1.00  |       |       |      |       |       |       |      |      |
| Na | -0.61 | 0.58  | -0.15 | -0.51 | 0.39  | 0.43  | 0.64  | -0.56 | 1.00  |       |      |       |       |       |      |      |
| Mg | -0.53 | 0.50  | -0.26 | -0.17 | 0.27  | 0.69  | 0.87  | -0.65 | 0.88  | 1.00  |      |       |       |       |      |      |
| K  | -0.62 | 0.15  | -0.32 | -0.32 | 0.27  | 0.54  | 0.65  | -0.48 | 0.81  | 0.78  | 1.00 |       |       |       |      |      |
| Ca | -0.48 | 0.56  | -0.13 | -0.32 | 0.29  | 0.56  | 0.81  | -0.61 | 0.90  | 0.96  | 0.72 | 1.00  |       |       |      |      |
| Al | -0.55 | 0.61  | -0.12 | -0.46 | 0.32  | 0.55  | 0.71  | -0.56 | 0.86  | 0.82  | 0.81 | 0.84  | 1.00  |       |      |      |
| Se | 0.55  | -0.32 | 0.51  | 0.10  | 0.11  | -0.36 | -0.32 | 0.63  | -0.21 | -0.16 | 0.06 | -0.14 | -0.09 | 1.00  |      |      |
| EC | -0.45 | 0.69  | -0.06 | -0.46 | 0.20  | 0.35  | 0.61  | -0.61 | 0.89  | 0.82  | 0.52 | 0.90  | 0.70  | -0.36 | 1.00 |      |
| OC | -0.21 | 0.56  | 0.03  | -0.15 | -0.14 | 0.36  | 0.52  | -0.64 | 0.51  | 0.56  | 0.39 | 0.63  | 0.59  | -0.01 | 0.58 | 1.00 |

表 4 北京 2003-02~ 2003-03 的 12 个样品的聚类分组情况

Table 4 Cluster analysis results of 12 fine aerosol samples collected in February to March 2003 in Beijing

| 样品编号  | 采样时间/月-日 | <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb | ω(Pb)/μg·g <sup>-1</sup> | ρ(Pb)/μg·m <sup>-3</sup> | ρ(PM <sub>2.5</sub> )/mg·m <sup>-3</sup> |
|-------|----------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------------|
| 第 1 组 | 6        | 02-25                                | 1.152 6±0.001 7          | 729                      | 0.167                                    |
|       | 12       | 03-03                                | 1.155 5±0.001 7          | 917                      | 0.045                                    |
|       | 组平均值     |                                      | 1.154 0±0.001 7          | 823                      | 0.106                                    |
| 第 2 组 | 4        | 02-23                                | 1.142 6±0.001 5          | 1 502                    | 0.601                                    |
|       | 9        | 02-28                                | 1.146 7±0.001 4          | 1 474                    | 0.476                                    |
|       | 10       | 03-01                                | 1.147 9±0.001 7          | 1 650                    | 0.734                                    |
|       | 11       | 03-02                                | 1.147 3±0.001 7          | 1 363                    | 0.254                                    |
|       | 组平均值     |                                      | 1.146 1±0.001 6          | 1 497                    | 0.516                                    |
| 第 3 组 | 1        | 02-20                                | 1.150 1±0.001 7          | 1 283                    | 0.265                                    |
|       | 2        | 02-21                                | 1.147 3±0.001 8          | 944                      | 0.232                                    |
|       | 3        | 02-22                                | 1.145 1±0.001 8          | 1 091                    | 0.260                                    |
|       | 5        | 02-24                                | 1.145 3±0.001 9          | 1 175                    | 0.339                                    |
|       | 7        | 02-26                                | 1.150 1±0.001 3          | 1 030                    | 0.143                                    |
|       | 8        | 02-27                                | 1.154 1±0.002 0          | 1 219                    | 0.238                                    |
|       | 组平均值     |                                      | 1.148 7±0.001 7          | 1 124                    | 0.246                                    |
| 总平均值  |          |                                      | 1.148 5±0.001 7          | 1 214                    | 0.323                                    |

表 5 北京市大气颗粒物的铅同位素丰度比(<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb) 的比较

Table 5 Comparison of <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratios of aerosol samples in Beijing

| 年度         | 季节  | 样品种类              | 同位素丰度比( <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb) |       |       | 样品数 | 文献   |
|------------|-----|-------------------|-----------------------------------------------|-------|-------|-----|------|
|            |     |                   | 均值                                            | 最低值   | 最高值   |     |      |
| 1987       | 夏   | TSP               | 1.138                                         |       |       | 6   | [5]  |
| 1997       | 冬、春 | TSP               | 1.148                                         |       |       | 2   | [6]  |
| 1998~ 1999 | 冬   | TSP               | 1.149                                         | 1.137 | 1.158 | 24  | [11] |
| 1998~ 1999 | 冬   | TSP               | 1.139 <sup>1)</sup>                           | 1.137 | 1.141 | 5   | [12] |
| 2003       | 冬、春 | PM <sub>2.5</sub> | 1.148                                         | 1.143 | 1.156 | 12  | 本研究  |
| 2003       | 冬、春 | PM <sub>2.5</sub> | 1.146 <sup>2)</sup>                           | 1.143 | 1.148 | 4   | 本研究  |

1) 重污染样品组(n= 5), 铅含量(1 579±222)μg·g<sup>-1</sup> 2) 重污染样品组(n= 4) 铅含量(1 497±118)μg·g<sup>-1</sup>

铅同位素丰度比和铅含量呈负相关, 相关系数为  $-0.512$ 。北京市 1998~1999 年冬季数据<sup>[11]</sup> 也表现出铅含量与同位素丰度比( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) 的负相关, 那时, 加铅汽油汽车尾气排放是一个重要的来源。汽油无铅化以后, 汽车尾气不再是大气颗粒物中铅的主要来源<sup>[4]</sup>, 可是 2003 年春的样品仍然表现出这个负相关关系。表 5 中列出了北京市大气颗粒物样品中铅同位素丰度比的文献数据, 从表 5 可见, 北京市冬、春季样品重污染组的丰度比( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) 从 1998 年的 1.139 上升到 2003 年的 1.146, 这个上升的趋势可以归因于汽油无铅化的效果<sup>[12]</sup>, 但是铅含量与丰度比( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) 负相关的基本特征没有改变。

清洁背景环境中土壤样品的铅含量很低, 一般在  $10 \sim 40 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  的范围<sup>[10]</sup>,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  丰度比 1.142~1.201<sup>[11]</sup>。燃煤排放中铅的含量变化范围较大, 火电厂燃煤飞灰中铅的含量很低( $12 \sim 31 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 工业锅炉和民用燃煤灰中铅的含量较高( $2311, 6364 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[13]</sup>,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  丰度比为 1.136~1.205<sup>[4]</sup>。前期测试数据, 2 个燃煤灰样品的丰度比值分别为 1.172 和 1.175, 3 个土壤标样的丰度比值分别是 1.201, 1.170 和 1.142<sup>[11]</sup>, 表明我国燃煤排放和土壤尘的同位素丰度比一般大于 1.16, 处于高侧。有色冶金工业排放的铅含量可以高达  $10\,000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  水平<sup>[13]</sup>, 我国铅矿石的丰度比为 1.081~1.176<sup>[14]</sup>。前期工作表明有色冶金排放具有铅含量高和丰度比较低的特点<sup>[15]</sup>。综合铅含量和同位素丰度比的数据, 可以推测在汽油无铅化以后, 北京市春季大气颗粒物中的铅主要来源于有色冶金排放与燃煤排放<sup>[12]</sup>, 其中前者的含量较高、丰度比较低, 后者含量较低、丰度比较高; 两者的贡献消长变化表现为大气颗粒物中铅含量与丰度比的负相关关系。

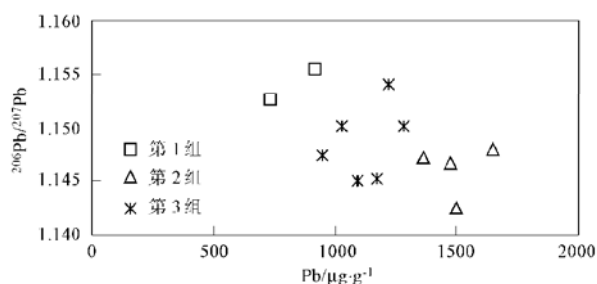
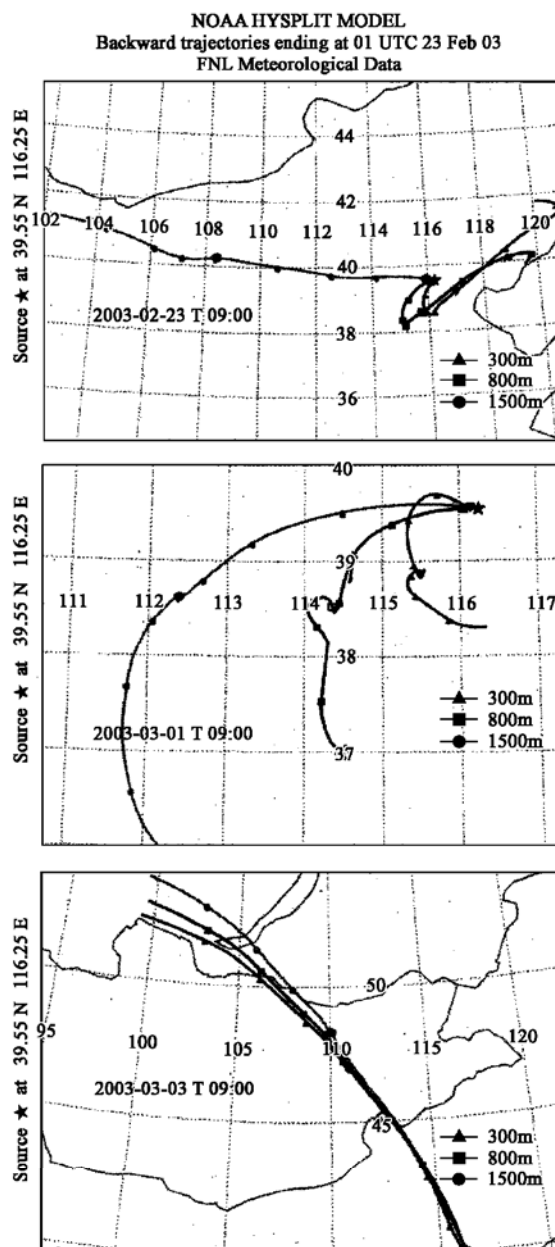


图 1 大气颗粒物样品中铅含量和同位素丰度比 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 的散点图

Fig. 1 Scatter plot of lead content and isotope abundance ratio of aerosol samples of Beijing

结合图 1, 对表 4 中的 3 个分组讨论如下:

①第 1 组的 2 个样品属于轻污染情况。以 03-03 样品为例, Pb 的含量和浓度低于均值,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  数值较高,  $\text{PM}_{2.5}$  浓度较低。从 48h 反向风迹图(图 2 下)上看, 边界层顶较高(大于 1 500m), 为西伯利亚、蒙古方向的清洁气流, 置换和稀释了城市空气, 是有风不扬沙的天气情况。燃煤和有色冶金排放对该样



图中轨迹表示到达采样点(★北京, 东经 116.25 北纬 39.55)上空 300m、800m 和 1 500m 高度的空气团的 48h 反向风迹及高度变化情况

图 2 到达北京市上空的反向风迹图(美国海洋与大气管理局提供气象数据, 用 HSPPLIT 模型)

Fig. 2 Back trajectory plot of Feb. 23, Mar. 1 and Mar. 3, 2003(09:00)

品中铅的贡献不大. 与北京 1998~1999 年冬低污染样品数据比较一致, 铅含量较低 ( $611 \pm 105$ )  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  和丰度比较高 ( $1.156 \pm 0.002$ )<sup>[11]</sup>.

②第 2 组的 4 个样品属于重污染情况. 以 03-01 样品为例, Pb 的含量和浓度、PM<sub>2.5</sub> 浓度都处于高值, 而<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 数值较低, 从 24h 反向风迹图(图 2 中)上看, 气流来自北京的西南方, 边界层顶较低(估计在 300~800m 之间), 微风, 不利于污染物的扩散. 铅含量水平与 1998~1999 年冬重污染样品 ( $1579 \pm 222$ )  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[11]</sup> 相近, 铅主要来源可能是燃煤和有色冶金排放.

③第 3 组的 6 个样品 Pb 的含量和浓度、PM<sub>2.5</sub> 浓度、<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 数值都处于居中的情况. 这组样品

介于第 1 组和第 3 组样品之间, 可以看成是城市污染空气和外来气流的混合. 这组样品的铅含量和同位素丰度比数值也和 1998~1999 年冬中等污染程度样品的数值 ( $1190 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \pm 122 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $1.148 \pm 0.002$ ) 一致<sup>[11]</sup>.

## 2.4 大气铅污染过程

由于丰度比数据和各元素含量数据变化幅度相差很大, 为了研究他们之间的关系, 对数据进行标准化处理, 即原始数据减均值除以标准偏差<sup>[16]</sup>. 如图 3 所示, 同位素丰度比(<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb) 和铅含量之间有明显的负相关. 02-23, 02-28~03-02 分别有 2 个大气铅污染过程, 大气颗粒物的铅含量明显升高, 丰度比是低值.

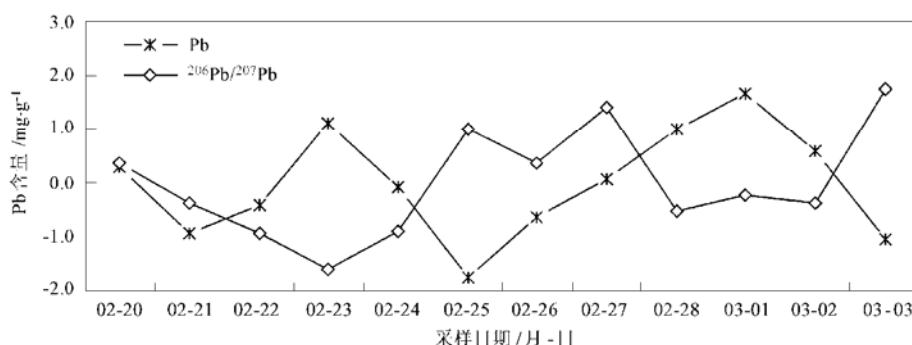


图 3 细颗粒物样品铅含量和同位素丰度比日变化

Fig. 3 Temporal variation of fine aerosol lead content and isotope abundance ratio

02-23 在北京有一个铅污染过程. 从 48h 反向风迹图(图 2 上)上看, 气流来自东北方向, 在北京南方的保定地区掉头, 从西南方向移动到北京, 整个过程比较缓慢. 边界层顶估计在 800~1500m 之间, 造成本地污染物的积累. 从图 4 可见, Pb 的含量 ( $1474 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 与 As、Se、Zn 的含量 (157, 46, 2639  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 同步出现高值, Al、Ca 等地壳元素的含量为低值, <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 丰度比是 1.1426 的低值. 这说明 02-23 土壤尘贡献不大, 主要是由有色冶金和燃煤排放共同主导的铅污染过程.

02-28~03-02 又有一个铅污染过程. 从 48h 反向风迹图(图 2 中)可知气流来自北京的南方, 在河北保定地区低空气流贴近地面向北京缓慢移动, 边界层估计在 300~800m 之间, 微风的条件不利于污染物的扩散. 从图 4 可见, 大气颗粒物 Pb 的含量 ( $1474, 1650, 1363 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 明显升高, 与 As、Se、S 的含量同步出现高值, Zn 的含量未出现高值, 与 02-23 持平. 与前一个铅污染过程不同, Al、Ca、Ti 等地壳元素的含量明显高于 02-23, <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 丰度比

1.1479 明显高于 02-23 的 1.1426, 但仍低于均值. 说明 02-28~03-02 的 3d 中, 在北京的 Pb 污染过程仍是由有色冶金和燃煤排放共同主导, 但是燃煤排放贡献增加, 有色冶金排放贡献下降.

## 3 结论

(1) 对北京 2003-02~2003-03 的 12 个 PM<sub>2.5</sub> 样品无机多元素和铅同位素丰度比<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 分析结果表明, 汽油无铅化以后, 北京市春季大气颗粒物中的铅主要来源于有色冶金排放和燃煤排放.

(2) Al、Ca、K 等地壳元素的含量与 Pb 的含量负相关, 表明土壤尘对大气细颗粒物中铅的贡献不大.

(3) 2003 年春北京市的 2 大气铅污染过程均表现出铅含量高, 铅同位素丰度比<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb 低的特点.

(4) 比较 Pb、As、Zn、Se 和 Al、Ca 等地壳元素含量的相关性, 认为 2 个铅污染过程是由有色冶金排放和燃煤排放共同主导的. 02-28~03-02 的铅污染

过程中, 燃煤排放贡献增大, 有色冶金排放贡献 下降.

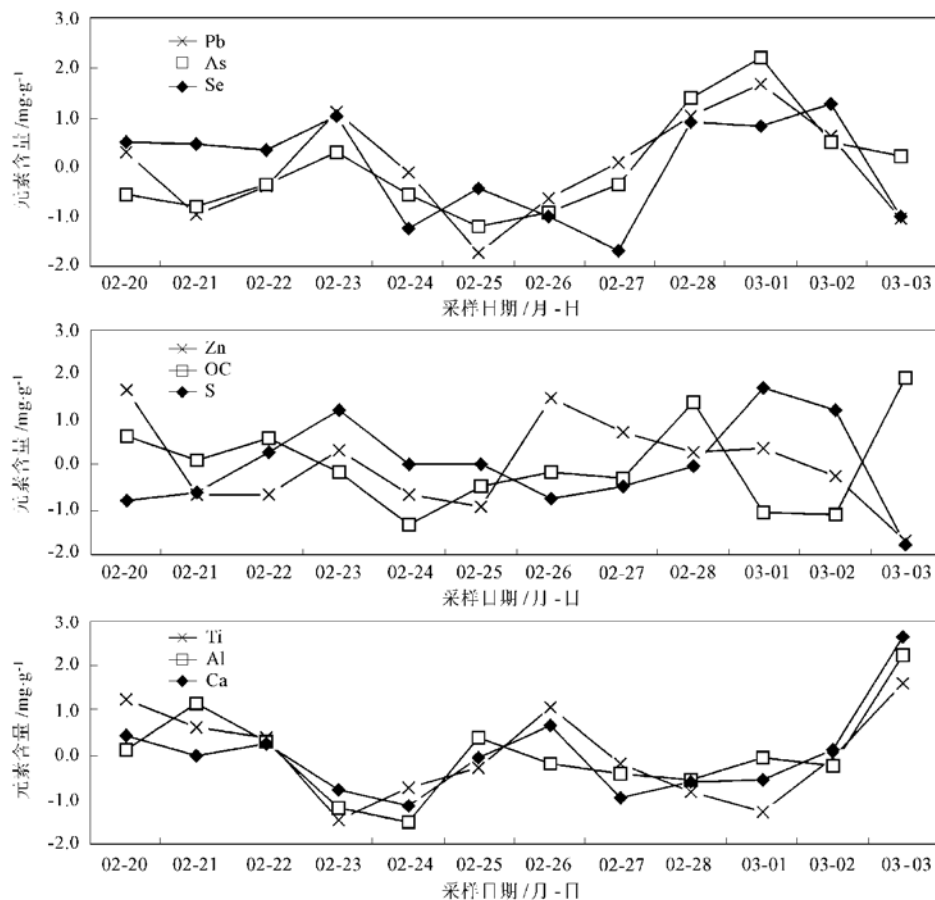


图 4 细颗粒物样品各元素含量归一化数据日变化

Fig. 4 Temporal content variations of elements of fine aerosol samples

#### 参考文献:

- [1] 李文君, 刘彩霞, 王莉. 城市环境与城市生态[M], 2001, **13** (3): 61~ 62.
- [2] Dickin A P. Radiogenic Isotope Geology [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 490.
- [3] Kurkjian R, Dunlap C, Flegal A R. Lead isotopic tracking of atmospheric response to post-industrial conditions in Yerevan, Armenia[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**: 1421~ 1429.
- [4] Jian Zheng, Mingguang Tan, Yasuyudi Shibata, *et al.* Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM<sub>10</sub> fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase out of leaded gasoline[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**: 1191~ 1200.
- [5] Hitoshi Mukai, Naoki Furuta, Toshihiro Fujii, *et al.* Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes [J]. Environ. Sci. Technol., 1993, **27**(7): 1347~ 1356.
- [6] Hitoshi Mukai, Atsushi Tanaka, Toshihiro Fujii, *et al.* Environmental Regional characteristic of sulfur and lead at several Chinese urban sites[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**: 1064~ 1071.
- [7] Winchester J W, Bi Murtian. Fine and Coarse Aerosol Composition in an Urban Setting: A Case Study in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 1984, **18**: 1399 ~ 1409.
- [8] 迟旭光, 狄一安, 董树屏, 等. 大气颗粒物样品中有机碳和元素碳的测定[J]. 中国环境监测, 1999, **15**(4): 11~ 13.
- [9] Bondarenko I, Treiger B, Van Grieken, *et al.* IDAS: a Windows Based Software Package for Cluster Analysis[J]. Spectrochim Acta, 1996, **B51**: 441~ 456.
- [10] 刘东生, 等. 黄土与环境[M]. 北京: 科学出版社, 1985. 247 ~ 248.
- [11] 王婉, 刘威德, 鲁毅强, 等. 北京冬季大气颗粒物中铅的同位素丰度比的测定和来源研究[J]. 质谱学报, 2002, **23**(1): 21~ 29.
- [12] 王婉, 刘威德, 赵立蔚, 等. 用同位素方法评估天津市汽油无铅化进程[J]. 中国环境科学, 2003, **23**(6): 627~ 630.
- [13] 张晶, 陈宗良, 王伟. 北京市大气小颗粒物的污染源解析[J]. 环境科学学报, 1998, **18**(1): 62~ 67.
- [14] Chow J C. Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles [J]. Air & Waste Manage Assoc., 1995, **45**: 320~ 382.
- [15] 刘威德, 董树屏, 郭冬发, 等. 基于化学和同位素数据表征复合型大气铅污染过程[J]. 质谱学报, 2004, **25**(1): 6~ 11.
- [16] Massart D L, Vandeginste B G M, Deming S N, *et al.* Chemometrics: a textbook[M]. Netherlands: Elsevier Science Publishers, 1988. 372~ 374.