

# 城市大气可吸入颗粒物中重金属元素分布规律的研究

季 廷 安      傅   光

(北京市环境保护科学研究所)

大气颗粒物中含有各种元素,而燃煤、燃油及其他人为活动散发不同粒度的颗粒物,其中可吸入颗粒物<sup>[1]</sup>(Inhaleable Particulate Matter——IPM)中含有有害重金属元素,如人们公认的具致癌作用的 Cd、Ni、Cr(III) 等元素,因此对 IPM 中有害重金属的研究受到广泛重视<sup>[2-4]</sup>。

近来,对城市大气 IPM 中有害重金属元素的研究尤为引起注意<sup>[5-7]</sup>,但对不同粒径 IPM 中重金属元素分布的研究尚不多见。

本工作试图探讨城市大气 IPM 中有害重金属元素在采暖期与非采暖期的污染状况及污染元素在不同粒径 IPM 中的分布特征,

这对改善控制大气污染;制定大气中有害化学物质的浓度标准以及进行大气污染评价等均有一定参考作用。

## 一、实 验

1. 采样布点 城区设置四个典型采样点:西单——代表商业-交通区;东城兵马司——代表居民区;崇文花市——代表居民-商业区;大栅栏——代表居民-商业区。另设对照点,距北京 170 公里处——兴隆,该点距地面为 280 余米,海拔 860 米。

2. 采样器 采用 Sierra 230 大流量冲击式分级采样器,使用该采样器可获得动力

表 1 城区 IPM 中元素的平均浓度 (μg/m<sup>3</sup>)

元素	商业-交通区		居民区		商业-居民区		商业-居民区		对 照 点	
	西 单		兵 马 司		东 花 市		大 栅 栏		兴 隆	
	n*	平均浓度	n*	平均浓度	n*	平均浓度	n*	平均浓度	n*	平均浓度
Ca	4	15.45	5	16.83	5	13.82	5	17.76		
Mg	4	35.90	5	36.90	5	31.40	5	60.70		
Fe	6	(5.50)** 5.51	6	(5.80) 3.93	6	(9.5) —	6	(41.50) 31.02	4	(0.40)
Mn	6	(0.1077) 0.190	6	(0.1604) 0.195	6	(0.108) 0.108	6	(0.204) 0.344	4	(0.02)
Ni	6	(0.015) 0.019	6	(0.022) 0.027	6	(0.09)	6	(0.019) 0.044	4	n. l)***
Cu	6	(0.11) 0.20	6	(0.16) 0.30	6	(0.20) 0.12	6	(0.146) 0.187	4	(0.09)
Zn	6	(0.39) 0.43	6	(1.11) 1.98	6	(0.48) 0.69	6	(0.72) 0.78	4	(0.10)
Pb	6	(0.15)	6	(0.21)	6	(0.21)	6	(0.32)	4	(0.033)
Cr	6	(0.018)	6	(0.016)	6	(0.019)	6	(0.037)		
Cd	6	(0.0011)	6	(0.0038)	6	(0.0034)	6	(0.0032)		
V	4	<0.007	4	<0.007	5	(0.00) <0.009	5	0.021		
Be	4	<0.001	4	<0.001	5	<0.001	5	0.0103		
Ir	4	0.133	4	0.148	5	0.139	5	0.264		

n\*: 为样品数, ( )\*\* 内为 AA 测定结果,其余为 ICP 测定, n.D\*\*\* 检不出。

学切割直径为 15 μm 以下六个粒径尺度的颗粒物, 采样流量为 1.13m<sup>3</sup>/min, 样品收集于 15-11 型有机滤膜上(遵义化工厂)。

### 3. 样品分析

样品前处理采用索氏提取法原子吸收光谱及等离子发射光谱\*(岛津 ICPQ-100 型)测定了 Al、Ca、Mg、Fe、Cr、Mn、Ti、P、Zn、Ph、Ni、V、Co、Zr、Nb、Be、La、Cd、Y、Sr、Ba 等 22 个元素。其中 Fe、Mn、Cu、Zn 和 Ni 同时用二种方法测定, 结果较为一致。

## 二、结果与讨论

### 1. 城区 IPM 中重金属元素污染水平及污染趋势。

城区四个采暖期样(西单——S-01; 兵马俑——S-02, 花市——S-03; 大栅栏——S-04; 83.12—84.1) 与相应点非采暖期样 (S-05, S-06, S-07, S-08; 84.9), 采集大气中六种粒径范围 (< 0.49 μ, 0.49—0.95 μ, 0.95—1.5 μ, 1.5—3.0 μ, 3.0—7.2 μ, 7.2—15 μ) IPM, 分析其中无机元素, 各点较为重要元素的平均浓度列于表 1。

由表 1 看出, 除 Cr、Cd、V、Be、

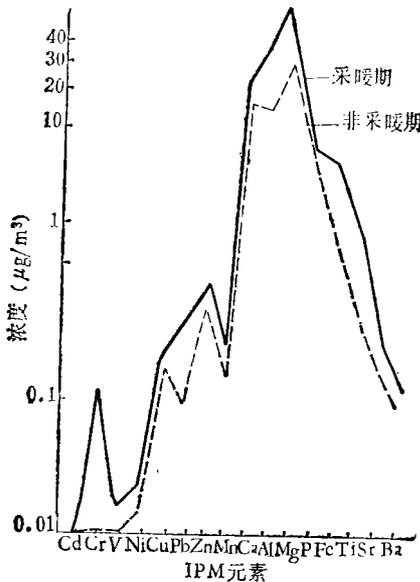


图 1 城区采暖期与非采暖期 IPM 元素浓度比较

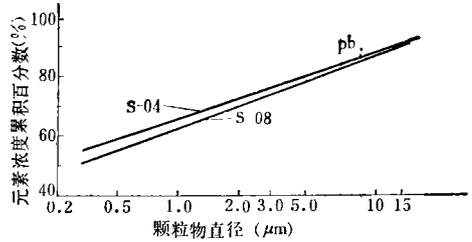


图 2-1 Pb 随粒径对数分布回归

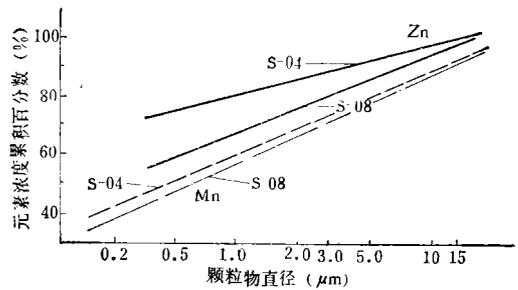


图 2-2 Mn、Zn 随粒径对数分布回归

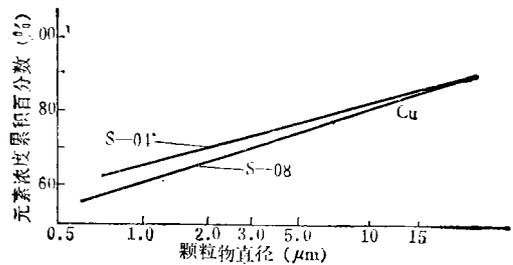


图 2-3 Cu 随粒径对数分布回归

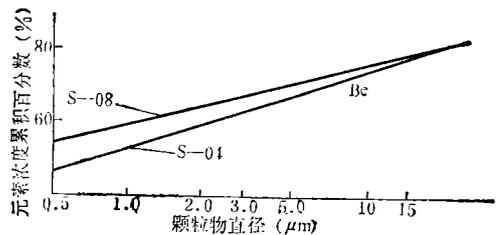


图 2-4 Be 随粒径分布回归

Ni 外, 其余均为 IPM 中主要元素成份(浓度 > 0.1 μg/m<sup>3</sup>), 元素浓度在 0.1—0.01 μg/m<sup>3</sup> 有 Ni、Cr, 元素浓度小于 0.01 μg/m<sup>3</sup> 有 Cd、V、Be 等。可以看出, 四个样点(在

\* 由核工业部三所吴锡凤工程师提供特此致谢。

68km<sup>2</sup>) 的 IPM 中, 污染元素基本相同, 但大多数元素的浓度以大栅栏为最高, 其余各点差别不大。这与 1979—1980 年的结果相仿, 说明污染物无明显逐年增加的趋势。可能与燃烧方式的不断改进有关。

与对照点相比, Fe 高出 35 倍(城区 Fe 平均浓度为 13μg/m<sup>3</sup>; Mn 为 0.18μg/m<sup>3</sup>, Pb 为 0.22μg/m<sup>3</sup>, Zn 为 0.78μg/m<sup>3</sup>), Mn、Pb、Zn 分别高出 9, 7, 8 倍, 这表明城市大气中污染元素的浓度较清洁地区有十分明显的差别。

2. 城区不同时期 IPM 中元素浓度比较  
城区颗粒物中元素浓度随采暖期与非采暖期有显著差别。

由图 1 看出所有元素的浓度(或相对浓

度)采暖期高于非采暖期, 这与 IPM 的浓度变化趋势相仿。在采暖期与非采暖期, 各种元素的增大倍数是不同的, 其中人为污染元素 Ni、Pb、Zn、Cr 分别增大 4, 5, 2, 20 倍; 而地壳的主要成份元素 Ca、Mg 变化均不大、两者相比, 表明自然来源较为稳定。

3. 不同粒径 IPM 中元素浓度分布特征

测定每个样品六个级分中无机金属元素, 由于数据较多, 为便于说明, 仅以大栅栏样为例(S-04, S-08), 在对数概率纸上以颗粒物粒径的对数为横坐标, 某些有害的重金属元素浓度累积百分数(表 2)为纵坐标, 呈线性关系(图 2-1, 2-2, 2-3, 2-4), 这表明元素浓度与粒径大小呈对数正态分布。S-04, S-08 样中 Mn、Pb、Cu、Be 等金属元素随粒径分

表 2 某些重金属元素在不同粒径物中累积量 (μg/m<sup>3</sup>)

元 素	样 品	元素在不同粒径颗粒物累积含量及百分比(%)											
		< 0.49μ	%	< 0.95μ	%	< 1.5μ	%	< 3.0μ	%	< 7.2μ	%	< 15μ	%
Mn	S-04	0.056	18.5	0.116	38.4	0.145	47.9	0.187	61.7	0.227	75.0	0.302	100
	S-08	0.017	15.7	0.041	36.6	0.043	38.7	0.067	60.6	0.090	80.0	0.111	100
Pb	S-04	0.1879	36.2	0.2940	56.6	0.3668	70.7	0.4200	80.9	0.4785	92.2	0.5190	100
	S-08	0.0276	25.1	0.0583	53.1	0.0767	69.9	0.0921	83.9	0.1021	93.0	0.1096	100
Zn	S-04	0.7166	61.9	0.8548	73.8	0.9734	84.1	1.0447	90.3	1.1097	95.7	1.1575	100
	S-08	0.0599	21.4	0.1103	39.4	0.1746	62.4	0.2159	77.1	0.2588	92.4	0.2800	100
Cu	S-04	0.0641	34.8	0.0908	49.3	0.1136	61.7	0.1344	73.0	0.1592	86.5	0.1840	100
	S-08	0.0192	17.7	0.0499	46.1	0.0683	63.1	0.0790	73.0	0.0959	88.0	0.1082	100
Ni	S-04	0.0148	40.8	0.0193	53.2	0.0232	63.9	0.0269	74.1	0.0315	86.7	0.0363	100
	S-08	0.0008	32.0	0.0025		0.0025		0.0025		0.0025			
Cr	S-04	0.0193	25.9	0.0325	43.7	0.0430	57.8	0.0540	71.4	0.0639	85.9	0.0744	100
	S-08							n. D		n. D		n. D	
Cd	S-04	0.0019	37.2	0.0027	52.9	0.0030	64.7	0.0039	76.4	0.0045	88.2	0.0051	100
	S-08	0.0004	33.3	0.0006	50.0	0.0006		0.0006		0.0009	75.0	0.0012	100
Be	S-04	0.0031	20.4	0.0072	39.3	0.0094	51.3	0.0115	63.6	0.0135	73.6	0.0183	100
	S-08	0.0006	26.7	0.0010	45.1	0.0012	51.6	0.0015	64.8	0.0017	75.7	0.0023	100
Ca	S-04	5.8573	23.5	8.6460	32.3	10.241	41.1	12.6465	50.7	17.1524	68.8	24.9166	100
	S-04	0.5839	5.5	0.9259	8.7	1.5168	14.3	2.7157	25.3	6.5494	61.8	10.604	100

表 3 Mn、Pb、Zn、Cu、Ni、Cr、Cd、Be、Ca 随粒径分布回归数据

元 素	样 品	相关系数 $r$	质量中值 直径 (MMD)	几何标准差 $S_g$	截 距 (a)	斜 率 (b)	回 归 方 程
Mn	S-04	0.9927	1.8	3.2	36.9	51.1	$Y = 51.1\text{Log}x + 36.9$
	S-08	0.9955	2.0	1.7	33.5	55.6	$Y = 55.6\text{Log}x + 33.5$
Pd	S-04	0.9722	0.7	1.7	56.6	41.2	$Y = 41.2\text{Log}x + 56.6$
	S-08	0.9588	0.9	4.0	52.1	47.7	$Y = 47.7\text{Log}x + 52.1$
Zn	S-04	0.9600	0.1	1.2	74.6	24.7	$Y = 24.7\text{Log}x + 74.6$
	S-08	0.9742	1.3	5.8	44.4	53.6	$Y = 53.6\text{Log}x + 44.6$
Cu	S-04	0.9957	0.9	2.9	50.7	42.9	$Y = 42.9\text{Log}x + 50.7$
	S-08	0.9706	1.3	1.7	44.4	52.0	$Y = 52.0\text{Log}x + 44.4$
Ni*	S-04	0.9975	0.8	2.0	54.5		
	S-08						
Cr*	S-04	0.9933	1.3	1.8	45.0	48.7	$Y = 48.7\text{Log}x + 45.0$
	S-08						
Be	S-04	0.9879	1.7	1.3	38.5	49.1	$Y = 49.1\text{Log}x + 38.5$
	S-08	0.9898	1.8	2.0	42.8	45.5	$Y = 45.5\text{Log}x + 42.8$
Cd*	S-04	0.9936	0.8	1.8	53.4	41.1	$Y = 41.1\text{Log}x + 53.4$
	S-08						
Ca	S-04	0.9754	2.2	1.5	33.5	49.0	$Y = 49.0\text{Log}x + 33.5$
	S-08	0.9460	4.1	0.3	11.0	63.7	$Y = 63.7\text{Log}x + 11.0$

\* 在夏季样品中有的级分检不出。

布的规律性较好。

对 S-04、S-08 样中 Mn、Pb、Zn、Cu、Cr、Cd、Be 等元素随粒径分布的回归运算，结果列于表 3。并求出各组质量中值直径 (MMD) 和几何标准差 ( $S_g$ )，MMD 为颗粒物累积浓度在 50% 时所对应的动力学切割直径，它表示粒径集中趋势； $S_g$  为颗粒物累积量在 84.2% 和 50% 时所对应动力学切割直径之比值——表示颗粒物分散性不同期样品的回归方程，如 Mn、Pb 的两条线离得很近，表示它们随颗粒物粒径分布的规律性较好，其余元素相差不多。

由表中看出，除 Mn 的 S-08 样外，所有

元素的 MMD 均小于  $1.8\mu\text{m}$ ，说明这些元素都有集中于细颗粒 ( $< 2\mu\text{m}$ ) 的趋势，冬季样品的 MMD 均小于夏季样品，这是因为冬季采暖小煤炉多之故。

#### 参 考 文 献

- [1] 曹守仁，环境保护，7，21(1982)。
- [2] Natusch, D. F. S., *Science*, 183, 202(1974)。
- [3] Coles, D. G. and Ragami, R. C., *Environ. Sci. Tech.*, 13, 455(1979)。
- [4] McElroy, M. W. et al., *Science*, 215, 13(1982)。
- [5] Natusch, D. F. S. et al., *Science*, 186, 695(1974)。
- [6] Harkov, R., *The Science of the Total Environment*, 26(1), 67(1982)。
- [7] Miller, F. J., *J. Air Pollution Control Association*, 29, 611(1979)。