

上海市大气气溶胶中铅污染的综合研究

张桂林¹, 谈明光¹, 李晓林¹, 张元勋¹, 岳伟生¹, 陈建敏¹, 王荫淞¹, 李爱国¹, 李燕¹, 张元茂², 山祖慈²

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 采用质子激发 X 荧光分析 (PIXE)、质子微探针、电感耦合等离子质谱 (ICP-MS) 和扩展 X-射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 等分析手段研究上海市大气气溶胶 PM₁₀ 中铅的浓度、化学种态和铅的源解析。研究发现 2002 年冬天和 2003 年上海地区大气气溶胶 PM₁₀ 中铅的平均浓度分别为 369 ng/m³ 和 224 ng/m³, 铅的化学种态主要是 PbCl₂、PbSO₄ 和 PbO, 燃煤烟尘、钢铁烟尘和汽车尾气是主要排放源, 它们对气溶胶中铅的贡献率分别为 50%、35% 和 15%。

关键词: 大气气溶胶; PM₁₀; 铅; 同位素比; 质子微探针; ICP-MS; EXAFS

中图分类号: X131.1; X831 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2006)05-0831-06

Comprehensive Study of Lead Pollution in Atmospheric Aerosol of Shanghai

ZHANG Guo-lin¹, TAN Ming-guang¹, LI Xiao-lin¹, ZHANG Yuan-xun¹, YUE Wei-sheng¹, CHEN Jian-min¹, WANG Yin-song¹, LI Ai-guo¹, LI Yan¹, ZHANG Yuan-mao², SHAN Zhu-ci²

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800 China; 2. Shanghai Environment Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: The lead contamination, lead species and source assignment were studied by a combination of several analytical techniques such as Proton-induced X-ray emission analysis (PIXE), Proton microprobe (μ -PIXE), Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) techniques. The results indicate that the lead concentration in the air of Shanghai gradually decreased over the last years. The atmospheric lead concentration of PM₁₀ in the winter of 2002 was 369 ng·m⁻³, which had declined by 28% in 2001, and in the winter of 2003 it decreased further to 224 ng·m⁻³. The main lead species in the samples collected in the winter of 2003 were probably PbCl₂, PbSO₄ and PbO. The source apportionment was calculated in terms of the combination of lead isotope ratios and lead mass balance method, assisted by single particle analysis with μ -PIXE and pattern recognition. The results suggest that the major contributors of atmospheric lead pollution in Shanghai are the coal combustion dust, the metallurgic dust and vehicle exhaust particles, with a contribution around 50%, 35% and 15%, respectively. It probably is the first time to give a city a quantitative estimation of lead pollution contribution from emission sources. The influence from leaded gasoline was still present in the atmosphere by four or five years after the phasing out of leaded gasoline.

Key words: atmospheric aerosol; PM₁₀; lead pollution; isotope ratio; proton microprobe; ICP-MS; EXAFS

铅可导致大人和小孩贫血, 铅还可导致成人外周神经病等^[1]. 研究发现 90% 的室外铅颗粒可直接进入肺泡, 然后进入血液. 美国马里兰州大学水产病理中心统计研究显示美国城市儿童有 35% 含血铅超过美国疾病防治中心 (CDC) 的推荐值每百 mL 10 μ g. 在上世纪使用有铅汽油年代的中国, 对沈阳、北京、西安等城市的调查发现, 有 85% 的儿童的血铅超过铅中毒标准^[2,3], 研究发现它与大气中的铅浓度密切相关^[4]. 因铅不是易挥发性元素, 所以大气中的铅主要集中在大气气溶胶中^[5,6]. 因此, 研究气溶胶颗粒中铅的浓度、它的化学种态和它的来源是相当重要的, 要精确获取一个地区的这些数据和信息是很困难的. 这和建立的采样点、采样时的温度、湿度、季节、风向和气象等等的状况有关. 在本工作中采用了质子微探针和同步辐射等先进的核分析手

段, 以及高灵敏的 ICP-MS 对上海大气颗粒中铅的含量和种态进行了分析; 用单颗粒指纹技术、铅同位素比技术和铅质量浓度平衡法解析了上海市铅污染的主要来源.

1 材料与方法

1.1 采样

(1) 监测点和采样 在上海市环境监测中心的帮助下共设立了 19 个监测点, 它基本覆盖了整个上海的城乡, 包含了居民生活区、工业区和交通密集区. 为比较季节的差别, 分别收集了变化比较大的冬季和夏季的样品. 冬季采样时间安排在 2002-12~

收稿日期: 2005-03-26; 修订日期: 2005-07-13

基金项目: 中国科学院创新工程重要方向性项目 (KJ951-SW-No1); 国家自然科学基金重大项目 (10490182)

作者简介: 张桂林 (1939~), 男, 研究员, 主要研究方向为核分析技术及其应用, E-mail: glzhang@sinap.ac.cn

2003-01, 2003-12~ 2004-01, 夏季安排在 2003-07~ 2003-08 进行. 采样时间选择在微风的晴天.

使用美国 RP (Rupprecht & Patashnick Co., Inc.) 公司生产的 2 种大气颗粒物采样器分别采集 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 大气气溶胶颗粒. 配有 PM₁₀ 采集头的 TEOM1400 型采样器置于 7 个固定监测站内, 其采集空气流量为 15.6 L/min, 空气流量为 5.0 L/min, 配有 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 采样头的 TEOM2100 便携式采样器采集其余 12 个点 PM₁₀ 和 19 个点的 PM_{2.5}. 滤膜使用 Millipore 公司生产的直径为 47mm 的赛璐璐 (Cellulose) 基质滤膜 (孔径为 0.45 μm). 每个样品采集时间为 24h.

(2) 排放源样品 采集不同类型的排放源, 粒径分别为 PM₁₀ 和 PM_{2.5}. 它们是土壤、建筑水泥、燃煤烟尘、钢铁工业排放尘 (烧结厂、电炉炼钢炉、平炉化铁炉和转炉) 和汽车尾气 (有铅汽油、无铅汽油). 另外, 也采集了上海使用的各种牌号的煤和水泥粉样.

1.2 质子微探针 (μ-PIXE)

质子激发 X 荧光 (PIXE) 分析是常用的元素分析的核方法. 当加速器产生的质子束斑大小达 μm 尺度, 然后用它去分析样品中元素的微区分布时, 称其为质子微探针, 它又可称为 μ-PIXE. 它可以分析原子序数大于 12 的所有元素. μ-PIXE 测量是在上海应用物理研究所 4MV 静电加速器上进行. 它的空间分辨率约 2 μm, 所使用质子能量为 3 MeV, 束流强度 100~ 200 pA, X 射线的探测用高分辨的 Si (Li) 探测器. 对颗粒物的源识别采用能谱模式识别方法. 基本原理: 把一个颗粒的 Micro-PIXE 谱看作是 n 维欧氏空间中的向量. 2 个 Micro-PIXE 谱在欧氏空间中的向量分别用 $\vec{X} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ 和 $\vec{Y} = (y_1, y_2, \dots, y_n)^T$ 表示, 用这 2 个向量之间的夹角余弦值 $\cos \theta$ 来表示 2 个 micro-PIXE 能谱之间相近程度. 2 个向量的夹角余弦为:

$$\cos \theta = \frac{\vec{X} \cdot \vec{Y}}{|\vec{X}| |\vec{Y}|} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n y_i^2}}$$

式中, 向量 $\vec{X}^T$ 和 $\vec{Y}^T$ 分别是向量 $\vec{X}$ 和 $\vec{Y}$ 的转置向量. $\cos \theta$ 的值越接近于 1, 说明 2 个 micro-PIXE 能谱就越相近, 它们可能源自具有相同化学元素和相对含量相同的物质.

1.3 扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS)

EXAFS 能反映吸收 X 射线原子的近邻原子距离和数目等信息, 是研究元素化学种态的较好方法^[7]. 该方法是测量不同 X 射线能量下样品的吸收系数, 得到吸收谱, 其谱形与样品中元素的化学种态有关. 它是一种非破坏性的分析方法, 经分析后仍保

持样品中原有的物理和化学状态, 所以得到的信息比较可靠. 不同的元素有不同的吸收边能量, 所以元素间干扰较小. 为获得被测样品中元素的化学种态, 可用测量大量已知样品与其比较后取得. 本实验参照样选取硫酸铅、氧化铅、二氧化铅、碳酸铅和氯化铅等. EXAFS 实验在北京同步辐射装置 (BSRF) 的 XAFS 实验站上进行. 储存环中电子能量为 2.2 GeV, 束流约 100 mA, 使用 Si (111) 平面双晶单色器. 选取的 X 射线能量范围是 12 914~ 13 350 eV, 在铅的 L_{III} 吸收边 (13 035 eV) 两侧, 在这个能量范围内设置了约 200 个实验点, 每点的测量时间为 3 s 或 4 s.

1.4 ICP-MS

实验使用 ICP-MS 的型号为 Thermo Elemental X-7, 它用作测定样品中元素含量和铅的同位素比值. 在元素分析中用 Tl 作内标, 使用 SPEX 多元素标准作元素定量. 在作铅同位素比值测定时, 使用 NIST 981 Pb 同位素丰度标准溶液对仪器质量偏倚进行校正.

气溶胶采样滤膜使用聚四氟乙烯滤膜, 采样前后滤膜经恒温恒湿平衡处理后用 1/10⁵ 天平称重. 上海使用的 23 种不同产地的原煤和 14 个不同品牌的水泥样品由上海环境监测中心提供.

水泥样品使用 HNO₃-H₂O₂-HF 作前处理, 在 Milestone Ethos 微波消解仪中作高压消解后, 在电热板上控温 150 °C 蒸发赶酸后定容, 必要时样品需先经离心. 其它污染排放源样品使用 HNO₃-H₂O₂ 体系作微波消解. 处理用酸均为 UPS 级, 并经亚沸蒸馏纯化处理. 实验中使用的水为 Millipore Milli-Q A-10 纯水装置处理的超纯去离子水, 电阻率 > 18.2 M Ω.

2 结果与讨论

2.1 大气气溶胶中铅的浓度

表 1 列出了 2002 年冬季用 PIXE 测得 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中铅的浓度. 由表 1 可计算出在冬季上海地区 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的平均铅浓度分别为 369 ng/m³ ± 74 ng/m³ 和 196 ng/m³ ± 40 ng/m³. 发现空气污染严重的工业区大气气溶胶中的铅浓度比郊区高, 如工业区和发电厂的吴淞钢铁研究所和上海杨浦在 PM_{2.5} 中的铅浓度分别为 650 ng/m³ 和 510 ng/m³, 而在乡村的青浦和嘉定上海应用物理所所区的铅浓度分别为 46 ng/m³ 和 85 ng/m³. PM_{2.5} 的质量浓度在钢铁研究所和青浦地区分别为 144 μg/m³ 和 89 μg/m³.

2003 年冬季 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的平均铅浓度分别为 $224ng/m^3 \pm 45ng/m^3$ 和 $185ng/m^3 \pm 37ng/m^3$. 根据颗粒物的质量浓度和铅的浓度可得上海 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的平均颗粒物质量浓度比和铅浓度比, 即 $C_M(PM_{2.5})/C_M(PM_{10})$ 和 $C_{Pb}(PM_{2.5})/C_{Pb}(PM_{10})$. 在 2002 年冬季, 它们的比值在测量误差范围内未呈显著差别. 在 2003 年冬季, 它们的比值分别为 0.59 和 0.83. 这似乎显示在小颗粒中铅的浓度大于大颗粒中的浓度, 大气气溶胶中的铅在细颗粒中发生了一定程度的富集. 这个变化可能和大气中排放源颗粒

物组分的改变有关.

1997-01 和 2001 年冬季上海市大气中的铅在 PM_{10} 中平均浓度分别为 $466ng/m^3 \pm 250ng/m^3$ 和 $515ng/m^3$ ^[8]. 这些值高于 2002 年冬季的值. 它更高於 2003 年冬季的值 $224ng/m^3 \pm 45ng/m^3$. 这表明在停止使用有铅汽油几年后上海大气中铅的含量得到了明显减少. 研究还发现不论哪个年份上海大气中冬季的铅含量远大于夏季. 例如 2003 年夏季的铅浓度为 $132ng/m^3 \pm 26ng/m^3$. 它远小于 2002 年和 2003 年冬季的值. 由下面的分析发现, 它与上海冬

表 1 2002 年冬大气可吸入颗粒物中铅浓度/ $ng \cdot m^{-3}$

Table 1 Pb concentration of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in each sampling site in the winter of 2002 / $ng \cdot m^{-3}$

采样点	上博	局门	康平	市三	普陀	虹口	浦东	师大	杨浦	桃浦
$PM_{2.5}$	408 ± 14	327 ± 11	57 ± 3.1	55.5 ± 3.4	52 ± 2.4	116 ± 9.7	169 ± 11	156 ± 6.9	510 ± 24	55 ± 4.3
PM_{10}	476 ± 19	468 ± 25	127 ± 9.7	132 ± 8.9	87.5 ± 3.5	137 ± 12	210 ± 12	520 ± 28	715 ± 45	190 ± 11
采样点	呼玛	淞南	杨行	钢研	吴淞	嘉定	南汇	闵行	青浦	
$PM_{2.5}$	295 ± 7.8	285 ± 6.0	280 ± 15	650 ± 41	255 ± 13	85 ± 3.2	175 ± 6.6	75 ± 4.8	46 ± 2.7	
PM_{10}	540 ± 14	430 ± 15	530 ± 23	1 605 ± 85	390 ± 18	175 ± 6.8	245 ± 9.7	305 ± 19	135 ± 7.1	

季燃煤量的增加密切相关.

2.2 大气气溶胶中铅的化学种态

大气颗粒物是一个复杂的体系, 其中的元素往往不是以单一化合物形式存在. 为获得被测样品中元素的化学种态, 可将未知样品的谱与已知的参考物质的谱比较而得到. 在本工作中, 选择了硫酸铅、氧化铅、二氧化铅、碳酸铅、磷酸铅和氯化铅等作为参考物质. 由于铅在大气颗粒物中的浓度相对于 EXAFS 的测量灵敏度其含量偏低, 所以测量这些样品时采用适合于低含量分析的荧光法. 对于参考物质, 它们是已知的化合物, 铅含量很高, 所以用常规的透射法.

图 1 为不同地区的 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 样品以及各种参考样品中铅的 EXAFS. 由图 1 可见, 不同粒径和不同地区样品的 EXAFS 曲线很相似, 说明各样品中铅有相似的化学组成. 颗粒物样品的谱和任何一个参考样品的谱皆不相同, 说明它们不是单纯地由一种参考物质组成, 可能是几种参考样品的混合物. PbO_2 的谱与颗粒物样品的谱明显不同, 表明样品中不存在 PbO_2 (四价铅). 样品中铅应以二价形式存在. 为获取各化合物的相对含量, 采用了简单的线性回归方法进行计算. 其原理如下.

如多元函数的自变量为 $X_1, X_2 \dots X_k$, 应变量为 Y , 在自变量不断改变时测量相应的应变变量后, 可得到回归方程, 表示为^[9]:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots \beta_k x_{ik} \quad (1)$$

式中, Y 为拟合值, β_1, β_2 等为回归方程的系数. 样本的线性回归方程就是使观测值 Y 对拟合值 $\hat{Y}$ 的偏差平方和最小, 即残差的平方和 Q 最小化.

$$Q = \sum_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (2)$$

用多重决定系数 R^2 可以检验拟合的优良程度, R^2 表达式为:

$$R^2 = 1 - \frac{Q}{T} \quad (3)$$

其中, $T = \sum_i (Y_i - \bar{Y})^2$. R^2 的值越接近 1, 曲线拟合的越好.

大气颗粒物是一种混合物. 假设在混合物样品中某个元素有 k 种组分, 它的吸收系数是各组分吸收系数的叠加, 那么样品的 EXAFS 中第 i 点的吸收系数 A_i 可表示为:

$$A_i = c_1 a_{i1} + c_2 a_{i2} + \dots + c_k a_{ik}$$

式中, a_{i1}, a_{i2} 等分别为纯的各组分在第 i 点处的吸收系数, 而 c_1, c_2 等分别为它们之间的相对含量 (原子百分比).

对这样一个体系, 可以用以上描述的最小二乘法线性回归分析计算出各组分的相对含量^[9]. 在本工作中, 回归方程的自变量是各个参考样品的谱, 应变变量是颗粒物样品的谱, 而回归方程的系数就是各组分之间的相对含量. 将 EXAFS 的实验数据储存在 EXCEL 软件的工作表中. 用中国科技大学开发的 NSRLXAFS 专用软件对吸收谱进行扣除本底和

归一化处理. 经过归一化后各吸收谱间就能进行比较和运算. 然后把样品和各参考物质的谱用 EXCEL 中的回归分析进行运算, 即可得到各组分之间的相对含量.

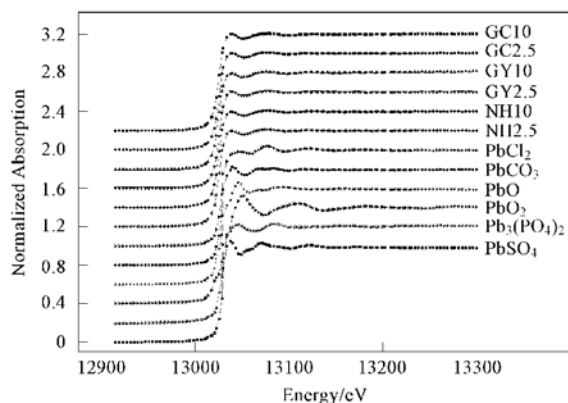


图1 上海市人民广场(GC), 吴淞钢研所(GY)和南汇(NH) PM_{10} $PM_{2.5}$ 和参考样品中 Pb L_{III} 吸收边 EXAFS 谱

Fig. 1 Pb L_{III} edge EXAFS spectra for $PM_{2.5}$, PM_{10} taken from GC, GY, NH and reference samples of $PbCl_2$, $PbCO_3$, PbO , PbO_2 , $Pb_3(PO_4)_2$ and $PbSO_4$

由拟合结果知, 上海地区的大气颗粒物样品中铅的主要成分可能是 $PbCl_2$, $PbSO_4$ 和 PbO . 图2表示人民广场 PM_{10} 样品的 EXFAS 和用3个参考样品 ($PbCl_2$, $PbSO_4$ 和 PbO) 拟合的回归曲线. 由回归分析计算得到该样品中 $PbCl_2$, $PbSO_4$ 和 PbO 的相对含量分别为 $41\% \pm 4\%$, $37\% \pm 2\%$ 和 $22\% \pm 3\%$. 良好

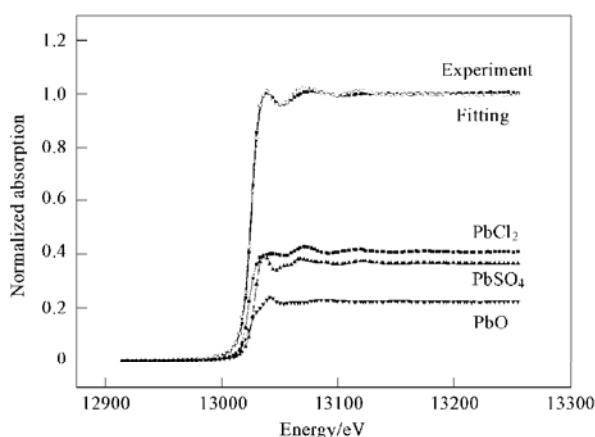


图2 上海人民广场 PM_{10} 3个参考样品 ($PbCl_2$, $PbSO_4$ 和 PbO) 最小二乘法合成的以及3个参考样品各自的 Pb L_{III} 吸收边 EXAFS 谱

Fig. 2 Pb L_{III} edge EXAFS Spectrum of PM_{10} collected at GC and fitting spectrum by combination of three spectra of reference samples of $PbCl_2$, $PbSO_4$ and PbO as well as their individual spectrum

的拟合质量表明这个结果是合理的. 众所周知, 土壤中往往也存在 Pb^{2+} 的化合物, 除了 $PbSO_4$ 和 $PbCO_3$ 外, 还有 PbS 等^[10]. 但由下面的讨论可发现, 土壤中的铅相对其它排放源对大气颗粒物中铅的贡献少得多, 所以 PbS 化合物在此未予考虑.

2.3 大气气溶胶中铅的源解析

在上海停止使用无铅汽油 2a 后 (1999 年), 根据核子微探针对气溶胶单颗粒测量和指纹学识别技术得知, 市中心大气中 PM_{10} 的铅颗粒主要来自建筑扬尘、汽车尾气、冶金工业和燃煤^[11]. 但这方法只提供含铅气溶胶颗粒的百分比, 由它不能得到铅浓度的各排放源贡献. 根据 Pb 同位素比技术可获得了汽车尾气对大气中铅质量浓度贡献的百分比, 它大约为 20%^[8].

铅有 ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 4 种同位素, 其中 ^{204}Pb 是天然稳定同位素, ^{206}Pb , ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 则分别来源于 ^{238}U , ^{235}U 和 ^{232}Th 放射系. 由于母核形成的环境和它们迁移程度的不同, 使其子体 Pb 同位素比值随时间和生成地而发生变化. 如岩浆中 U, Th 随着造山运动的变化, 次母核氦气在不同地质环境中迁移的不同等造成子核铅同位素比发生变化. 由于环境污染物质来源于不同的排放源, 它们又可能来自不同的产地, 各物质的原始产地、生成条件和生成年代的不同, 造成了各排放源中 Pb 同位素比值的差异. 因此, 可用 Pb 同位素比来追踪环境污染物中 Pb 的来源.

停止使用有铅汽油 5a 后, 仍用核子微探针和指纹学识别技术研究了上海人民广场地区铅污染的来源, 结果发现污染源已和 4a 前有了很大差别. 例如, 建筑扬尘的比例由原来的 40% 下降到 3%. 这可能和统一供应搅拌水泥有关. 另外, 有铅汽油颗粒的贡献率不论在市中心和高污染的吴淞工业地区都有了明显下降. 人民广场的有铅汽油颗粒由 1999 年的 18% 下降至接近于 0, 吴淞地区的有铅汽油颗粒下降至 1%. 图3显示了大气中有铅汽油颗粒所占汽车尾气颗粒的百分比. 这结果说明上海市地区有铅汽油颗粒的贡献经几年自然循环后已基本在大气中消失. 汽车尾气贡献的含铅颗粒主要是无铅汽油颗粒. 研究还发现, 尽管铅污染程度在 2 地区差别较大, 但汽车尾气颗粒的贡献份额基本相同, 分别是 31% 和 30%. 对于其它排放源的贡献的差别是, 广场地区燃煤的贡献率大于吴淞地区, 而吴淞地区的钢铁尘排放贡献大于广场. 该 2 地区的各排放源铅颗粒数的贡献率的平均值列于表 2. 上海 19 个采样

点 PM_{10} 中铅浓度的平均值以及各有关排放源中铅浓度值也列于表 2. 由表 2 可知, 建筑扬尘水泥的铅颗粒贡献率仅为 2%. 又测量了上海市市场上供应的 14 种牌号水泥中的含铅量, 其铅浓度范围是 20 ~ 318 $\mu\text{g/g}$, 其中大部分为几十 $\mu\text{g/g}$, 平均浓度为 103 $\mu\text{g/g}$. 另外, 测得上海土壤中铅浓度为 11.7 $\mu\text{g/g}$. 由表 2 可知, 这 2 个排放源相对于燃煤烟尘、钢铁烟尘和汽车尾气它们的含铅浓度极低. 另外, 它的相对颗粒数贡献也低. 所以目前对上海地区大气中铅的主要贡献者是燃煤烟尘、钢铁烟尘和汽车尾气. 对这些排放源不仅测量其含铅浓度, 而且还测量了 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 同位素比值(见表 2). 根据同位素比和浓度值可用三元联立方程分别估算出这 3 个主要排放源的贡献率.

表 2 上海市大气气溶胶 PM_{10} 和各种排放源中铅浓度、同位素比和颗粒数比
Table 2 Concentrations and isotopic ratios of Pb in PM_{10} and emission source samples

类别	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	颗粒份额/%
气溶胶	$3\,077\pm60$	$0.859\,0\pm0.001\,8$	$2.106\,0\pm0.003\,2$	
汽车尾气(含铅)	$7\,804\pm160$	$0.900\,9\pm0.005\,1$	$2.193\,8\pm0.007\,3$	< 1
汽车尾气(无铅)	238 ± 5	$0.871\,5\pm0.004\,2$	$2.124\,0\pm0.006\,1$	30
燃煤烟尘(PM_{10})	$1\,788\pm37$	$0.859\,6\pm0.002\,3$	$2.111\,1\pm0.000\,8$	16
钢铁尘	$6\,140\pm130$	$0.852\,9\pm0.002\,9$	$2.076\,8\pm0.007\,6$	27
土壤	11.7 ± 0.3	$0.841\,0\pm0.002\,0$	$2.086\,0\pm0.002\,0$	15
水泥	103 ± 2	$0.859\,8\pm0.001\,6$	$2.103\,6\pm0.001\,8$	2
未识别				9

设 K_1 、 K_2 和 $1-(K_1+K_2)$ 分别为燃煤烟尘、钢铁烟尘和汽车尾气的铅贡献率; R_1 、 R_2 和 R_3 分别为燃煤烟尘、钢铁烟尘和汽车尾气 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的比值. c_1 、 c_2 和 c_3 分别为燃煤烟尘、钢铁烟尘和汽车尾气的含铅浓度. 同位素比值和质量浓度方程分别为:

$$K_1R_1+K_2R_2+[1-(K_1+K_2)]R_3=R_{PM_{10}} \quad (4)$$

$$K_1c_1+K_2c_2+[1-(K_1+K_2)]c_3=c_{PM_{10}} \quad (5)$$

由表 2 可知, R_1 、 R_2 和 R_3 分别为 0.859 6、0.852 9 和 0.871 5; c_1 、 c_2 和 c_3 分别为 1 788 $\mu\text{g/g}$ 、6 104 $\mu\text{g/g}$ 和 238 $\mu\text{g/g}$; $R_{PM_{10}}$ 为 0.859 0; $c_{PM_{10}}$ 为 3 077 $\mu\text{g/g}$.

解方程(4)和(5), 得到铅来自燃煤烟尘、钢铁烟尘和汽车尾气的贡献率分别为 50%、35% 和 15%. 考虑到铅浓度和同位素比的测量误差, 这些值的变化范围分别为 41% ~ 53%, 33% ~ 39% 和 14% ~ 23%. 实际大气气溶胶浓度随采样条件有较大的变化, 但由于设立的采样点较多, 所以这些值能较好地代表平均的结果.

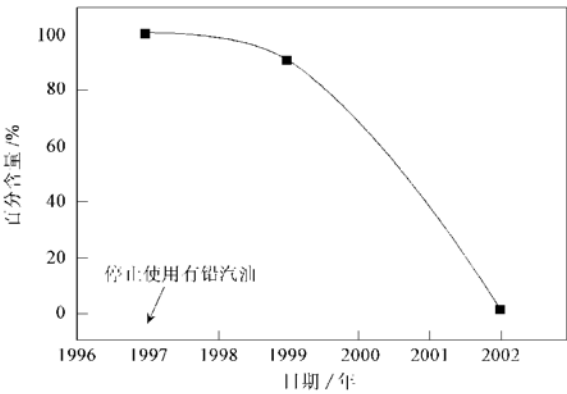


图 3 有铅汽油颗粒数在汽车尾气中的比例随年度的变化

Fig. 3 Percentage of leaded gasoline particles in the automobile exhaust particles as a function of years

在求铅污染的源解析时只用了 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的比值, 没用 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值. 测得后者在大气气溶胶中的比值为 2.106. 若用上述 3 种排放源的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值和用 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的比值所求得的贡献率代入方程(4), 可求得大气气溶胶中的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值 $R_{PM_{10}}$ 应为 2.101, 它和实际测得的值(2.106)在测量误差范围内是相符的. 从而验证了所得结果的可靠性. 但也应指出, 在整个计算过程中忽略了一些低铅浓度和少量的未识别的污染源, 所以所获 3 个主要排放源的贡献还应属于一个较好的近似结果.

自 1997 年停止使用有铅汽油后上海大气中铅的最大贡献者是燃煤. 上海现在每年约使用 4400 万 t 煤. 对上海市场上 23 种不同产地煤的铅含量和 Pb 同位素比值进行测量, 发现其铅的平均浓度为 13.6 $\mu\text{g/g} \pm 6.6 \mu\text{g/g}$. Pb 是半挥发性元素^[6], 它随煤的燃烧可聚集在煤尘小颗粒中排放至大气, Pb 的排放率约 50%^[5]. 所以据此估算每年上海燃煤向大气中排放的铅约 300t. 经测量, 燃煤烟尘中铅的浓度约 1 788 $\mu\text{g/g}$, 它远大于原煤中的值. 这表明铅在烟

尘中的富集。

众所周知, 在一些矿石中含有较高浓度的铅。测量烧结厂、电炉和转炉炼钢等厂排放烟尘中的铅含量, 获得其平均铅浓度为 $6104 \mu\text{g/g}$, 浓度非常高, 另外, 根据单颗粒指纹识别, 它的颗粒数份额又较高, 所以它们显然对上海市大气气溶胶中铅的贡献也较大。

在使用含防爆剂四乙基铅的汽油时, 汽车尾气对大气贡献了大量的铅, 该汽车尾气中铅的含量达 $7804 \mu\text{g/g}$, 而现在仅为 $238 \mu\text{g/g}$, 如前可述, 现在大气中很难找到含铅汽油的大气颗粒。所以尽管目前无铅汽油的颗粒百分数还较大, 但它对大气中铅浓度的贡献已大大下降。根据 Mukai 等人^[12]报道的 1996~1997 年间上海大气气溶胶中 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的比值, 以及应用二元混合方程^[8], 可求得 1996~1997 年, 汽车尾气对大气中铅贡献率约为 30%, 据郑建等人报道, 2001~2002 年其贡献率为 20%, 本研究发现 2002~2003 年其值下降至 15%。

由表 2 可知, 气溶胶中铅同位素 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值由几年前的 0.8608 下降至 2003 年的 0.8590。这和大气中有铅汽油汽车尾气 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.9009$) 贡献量的减少, 燃煤和钢铁烟尘的增加相一致。

3 结论

用多种核分析方法对大气气溶胶中铅的污染状况、化学种态和源解析进行了研究。结果表明, 上海地区大气中铅的浓度逐渐下降, 2002 年冬季 PM_{10} 中铅的平均浓度为 369ng/m^3 , 比 2001 年同期下降了 28%。2003 年冬季铅的平均浓度更低, 为 237ng/m^3 。2003 年大气中铅的化学种态主要是 PbCl_2 、 PbSO_4 和 PbO 。用铅同位素比和铅质量平衡法相结合研究了铅的源解析。分析计算表明, 燃煤烟尘、钢铁烟尘和汽车尾气是主要排放源, 它们对气溶胶中铅的贡献分别为 50%、35% 和 15%。该结果显示, 汽车尾气中铅的贡献已在明显地下降, 这主要是使用了无铅汽油的结果。但是也发现, 大气中有铅汽油的

颗粒并非在停止使用有铅汽油后立即消失, 它需经过 4~5a 后才消失。研究也表明, 质子微探针、ICP-MS 和 EXAFS 等手段相结合是研究大气气溶胶中铅污染的好方法。

参考文献:

- [1] Yule W, Lansdown R, Millar I B, *et al.* The relationship between blood lead concentrations in a school populations, intelligence and attainment, a pilot study[J]. *Dev. Med. Child Neuro.*, 1981, **23**(2): 567~576.
- [2] 雒昆利, 王斗虎, 谭见安, 等. 西安市燃煤中铅的排放量及其环境效应[J]. *环境科学*, 2002, **23**(1): 123~125
- [3] Juberg D R, Kleiman C F, Kwon S C. Position paper of the American Council on Science and Health: Lead and human health[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1997, **38**(3): 162~180.
- [4] US EPA Environmental Criteria and Assessment Office, 1996.
- [5] 郭英廷, 侯慧敏, 李娟, 等. 煤中砷、氟、汞、铅、镉在灰化过程中的逸散规律[J]. *中国煤田地质*, 1994, **6**(4): 54~56.
- [6] Pavageau M, Pécheyran C, Krupp E M, *et al.* Volatile metal species in coal combustion flue gas [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(7): 1561~1573
- [7] Faraci G, Pennisi A R, Balerna A, *et al.* X-ray studies on C_{60} clusters, *Physics of Low Dimensional Systems* [M]. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2001.
- [8] Zheng J, Tan M G, Shibata Y, *et al.* Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM_{10} fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase out of leaded gasoline[J]. *Atmos. Environ.*, 2004, **38**(8): 1191~1200.
- [9] 唐五湘, 程硅枝. Excel 在预测中的应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2001. 66.
- [10] Greenwood N N, Earnshaw A. *Chemistry of the Elements* [M]. Oxford: Pergamon, 1984.
- [11] Wang J, Guo P, Li X, *et al.* Source identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai city by analyzing single aerosol particle (SA) [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**(10): 1900~1904.
- [12] Mukai H, Tanaka A, Fujii T, *et al.* Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**(6): 1064~1071.