

环境监测

## 北京市大气颗粒物中 $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度及其 化学组分的特征分析\*

近年来,  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 由于其对人类健康的负面影响, 愈来愈受到人们的关注. 细粒子  $PM_{2.5}$ 更容易富集有毒金属元素, 并可进入人体肺部, 对人体的危害性更大. 本文对北京市  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 的质量浓度及其元素含量进行了分析.

### 1 样品的采集和分析

于 2006 年 8 月, 采样日 08:00 至次日 08:30 在中国科学院大气物理研究所 (116°22'E, 39°58'N) 气象观测塔东 60m 的办公楼二楼楼顶 (据地面高度约 10m) 采样. 使用 Andersen GUV-16HBL-1 型大流量采样器 (流量:  $1000L \cdot \text{min}^{-1}$ ) 采集  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 颗粒物, 共采集有效膜样品 54 个, 其中  $PM_{2.5}$  27 个,  $PM_{10}$  27 个, 将样品置于冰箱中避光保存.

$PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 的质量浓度由 RP1400a 颗粒物分析仪测得, 每 10min 进行一次颗粒物质量浓度的检测.

用 Multiwave3000 微波消解仪进行消解, 首先加入浓硝酸 (65%, 分析纯) 8ml, 盐酸 (37%, 分析纯) 3ml, 在 210℃ 下消解 45min. 消解后的样品使用 ICPMS (美国 Agilent 公司 7500a 型) 分析样品中 Mg, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cd, Cu, Zn, As, Mo, Ti 和 Pb 元素的含量, 再根据采样体积核算出每种元素在大气中的体积浓度.

### 2 $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度的分析

$PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 质量浓度的变化幅度较大, 变化趋势具有相似性. 其中,  $PM_{10}$ 质量浓度的变化范围为 42.4—207.7  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 平均值为 120.1  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 超过国家二级标准的天数 10d, 占 8 月份的 37.0%;  $PM_{2.5}$ 质量浓度的变化范围为 21.3—140.1  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 平均值为 70.9  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . 目前我国没有  $PM_{2.5}$ 质量浓度的标准, 如按照美国 EPA 的标准 (日均质量浓度值 65  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 来比较, 超标天数为 14d, 占观测天数 (27d) 的 51.8%.  $PM_{2.5}$ 在  $PM_{10}$ 中所占比例的平均值为 58.7%, 说明北京市  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 污染均比较严重.

值得注意的是 8 月是北京雨季, 在试验期间也出现频繁的降水, 出现降水的天数达 19d, 降水天的  $PM_{10}$ 质量浓度的平均值为 70.3  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 无降水天的  $PM_{10}$ 质量浓度平均值为 118.9  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 增加了 69.1%; 而  $PM_{2.5}$ 在有和无降水天的质量浓度平均值分别为 70.4  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 71.7  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 相差不大. 可见, 降水对气溶胶中粗粒子有明显的冲刷作用, 对细粒子冲刷作用不明显.

### 3 $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$ 中化学元素的分析

地壳元素 Ca, Fe, Mg 和 Mn 的浓度较高, 在  $PM_{10}$ 中的平均浓度分别为 7031.66  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 3167.98  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 1578.95  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 103.27  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 在  $PM_{2.5}$ 中的平均浓度分别为 1642.92  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 897.92  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 385.08  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 46.06  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ . 地壳元素主要来源为地面的扬尘, 北京市城区绿化覆盖率相对较低, 容易引起地面扬尘. Ca 除了地面扬尘外, 建筑工地也是重要的来源. 污染元素 Zn, Pb, Cu 和 As 在  $PM_{10}$ 中的平均浓度分别为 442.66  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 241.57  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 78.72  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 65.99  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 在  $PM_{2.5}$ 中的平均浓度分别为 239.41  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 136.96  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 42.34  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 27.25  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 表明北京市气溶胶中对人体有害的 Cu, Zn, As 和 Pb 的浓度仍处于较高水平, 而这些元素主要来自人为源的贡献.

### 4 污染元素的时间变化特征

污染元素在细粒子  $PM_{2.5}$ 中的浓度高于在粗粒子  $PM_{2.5-10}$ 中的浓度. Zn, Pb, Cu, As, Mo 和 Ti 6 种元素在  $PM_{2.5}$ 和  $PM_{2.5-10}$ 中的浓度变化均具有较好的相似性, 说明它们可能具有相似的来源和扩散条件.

2007 年 7 月 30 日收稿.

\* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划), 课题编号: 2007CB407303; 国家高技术研究发展计划 (863 计划), 课题编号: 2006AA06A301; 北京市环境保护科技项目, 编号: 200608

\* \* 责任作者, wys@dq.cem.ac.cn

在  $PM_{2.5}$  和  $PM_{2.5-10}$  中污染元素的浓度随时间变化剧烈, 其中 Zn 的变化最剧烈, 在  $PM_{2.5}$  中的最低浓度为  $74.2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 最高浓度为  $607.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 在  $PM_{2.5-10}$  中的最低浓度为  $53.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 最高浓度为  $447.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ . 污染元素在颗粒物中的浓度变化主要受污染源和气象条件的影响, 污染源对于北京地区而言相对固定, 气象条件的变化可以直接影响其浓度变化. 采样期间日均风速均小于  $1.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 相对湿度均大于 40%, 此时颗粒物主要受局地源的影响. 在 8 月 7 日, 11 日和 24 日分别出现了污染元素浓度的极大值, 结合气象要素分析, 由于前期风速很小容易造成污染物的不断累积, 这 3d 与其它天相比, 风向均以偏南风为主, 日均风速小于  $1.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 相对湿度达到 65% 以上, 由于北京的地理位置所致, 在南风的条件下更容易导致污染物累积.

## 5 化学元素的富集因子

富集因子法常用来研究大气气溶胶元素的富集程度, 富集因子的大小可以定性判断气溶胶来源的性质 (人为源和自然源), 本文以 Fe 为参比元素.

由表 1 可以看出, 在细粒子 ( $PM_{2.5}$ ) 和粗粒子 ( $PM_{2.5-10}$ ) 中, 地壳元素除 Ca 以外, 富集因子均小于 3, 表明这些元素主要来自自然源, 如地表扬尘; 污染元素富集因子在粗、细粒子中均大于 10, 且细粒子高于粗粒子. 细粒子多来源于人为源和光化学反应生成的二次粒子, 在大气中的寿命长, 传输远, 对人类的影响大. Pb 的富集因子最大, 在  $PM_{2.5}$  中达 332.83, 随着我国全面实施汽油无铅化, 汽车尾气不再是 Pb 的主要来源, 被污染的土壤颗粒重新进入大气, 水泥工业、矿物燃烧和冶金工业也是其来源之一, Pb 在  $PM_{2.5-10}$  中的富集因子达到 109.14, 也佐证了这一点. As 主要来源于煤的燃烧, 而在夏季煤的燃烧主要来源于工业生产和餐饮业. Cu 主要来源于焦炭的粉尘, 钢铁厂熔炉的废气、油的燃烧和工业尘. Zn 主要来源于交通和工业源. Mo 和 Ti 主要来源于工业源. 可见, 污染元素的来源多来自工业生产, 可能是北京市污染元素的主要来源.

表 1  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5-10}$  中元素的富集因子

元素	Ca	Fe	Mg	Mn	V	Ni	Cd	Zn	Pb	Cu	As	Mo	Ti	
$PM_{2.5}$	平均值	3.21	1.00	1.16	2.55	2.07	2.58	1.21	147.54	332.83	58.42	272.97	70.53	100.51
	标准差	0.68	0.00	0.24	0.55	1.33	0.63	0.77	76.53	194.03	36.39	322.93	30.67	38.49
$PM_{2.5-10}$	平均值	3.93	1.00	1.36	1.37	0.96	2.19	0.45	54.88	109.14	21.63	167.86	39.05	32.54
	标准差	0.57	0.00	0.20	0.18	0.59	0.76	0.29	24.77	61.68	12.23	258.10	18.66	13.97

综上所述, 北京市  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  污染均比较严重, 细粒子  $PM_{2.5}$  的贡献增大, 应加强对其的控制. 元素的富集因子分析表明, 北京市气溶胶中污染元素可能主要来源于工业源, 而来自地表和建筑工地的扬尘是地壳元素的主要来源.

杨勇杰 王跃思<sup>\*\*</sup> 温天雪 徐宏辉

(中国科学院大气物理研究所, 北京, 100029)