

北京大气铅污染的变化规律研究

王英¹,李令军^{2*} (1.中央民族大学生命与环境科学学院,北京 100081; 2.北京市环境保护监测中心,北京 100048)

摘要: 分析了 1985~2009 年北京大气铅污染变化过程。结果表明:北京市区大气铅浓度存在准 10a 的变化周期,20 世纪 80 年代中期以来,车公庄站大气铅浓度每 10a 左右出现一个下降-上升过程;古城与车公庄变化规律较为一致,但受首钢局地源排放影响明显,20 世纪 90 年代,铅浓度上升过程中升幅较大,而下降过程迟缓。受区域污染排放总量增加影响,20 多年来北京大气铅的背景浓度以升高为主,与市区差距在逐渐缩小。20 世纪 80 年代后期,大气污染的集中整治使北京大气铅浓度明显降低,但在 1990 年亚运会之后出现了反弹。20 世纪 90 年代后期,汽油无铅化进程极大地缓解了大气铅污染的加重趋势,但 2000~2009 年前期,其环境效益很快为煤炭燃烧和建筑源贡献的快速增加所抵消,大气铅浓度经过短暂降低后再次回升。与 2007 年相比,2008 年奥运期间北京大气铅浓度明显降低,但其在重金属中的比重却有所升高。奥运会后大气铅浓度维持在较低水平,可能源于控制措施的持续作用及区域产业结构调整。

关键词: 北京; TSP; PM₁₀; 铅; 污染

中图分类号: X131.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2010)06-0721-06

Changing properties of atmospheric lead pollution in Beijing. WANG Ying¹, LI Ling-jun^{2*} (1. College of Life and Environmental Sciences, Central University for Nationalities, Beijing 100081, China; 2. Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China). *China Environmental Science*, 2010,30(6): 721~726

Abstract: Aerosol lead data during 1985~2009 were thoroughly analyzed with aim to reveal the changing properties of the atmospheric lead pollution in Beijing. There was a 10a quasi-cycle variation in the changes of the aerosol lead concentration in Beijing. The aerosol lead concentration at Chegongzhuang station was in upward/downward tendency per approximately 10 a. Greatly influenced by steel melting, the aerosol lead concentration at Gucheng station increased quickly but decreased slowly during 1990's. Under the impacts of the increased regional air pollution emissions, the background aerosol lead concentration in recent 20 years was dominated by increase in Beijing, and the difference of lead concentration between background and city was greatly reduced. The phase-out of leaded gasoline in the late 1990's decreased the aerosol lead level significantly, but its effect was counteracted by the strong increase of other lead sources. Later air cleaning measures taken during 2008 Beijing Olympic Games reduced lead emissions, however lead's ratio to other heavy metal was rising. The lead concentrations remained low after, possibly derived from Olympic source control efforts, a down turn in the economy and the adjustment of industrial structure.

Key words: Beijing; TSP; PM₁₀; lead; pollution

铅是广泛存在于环境中的有毒重金属,工业化和城市化的快速发展使得大量铅释放到环境中,对人类特别是儿童健康危害巨大,已列入我国大气环境优先控制名录^[1~3]。大气中铅主要存在于颗粒物内,来源包括含铅汽油、煤炭燃烧、有色冶炼、涂装行业以及地壳源等。目前对北京大气颗粒物中铅污染水平及污染来源做过一些研究^[4~7],但时间序列较短,样本数量有限,难以反映其长期变化趋势。本研究分析了 1985 年以来

北京 3 个环境监测站点大气颗粒物中铅浓度的时间序列,研究北京大气颗粒物中铅污染的区域分布及变化趋势,以及铅污染变化制约因素,特别是机动车燃油无铅化和奥运空气质量保障措施的影响。

收稿日期: 2009-11-30

基金项目: 国家“985”工程项目(CUN985-3-3);高等学校学科创新引智计划(B08044)

* 责任作者, 高级工程师, lilj2000@126.com

1 材料与方法

1.1 样品采集

1985~2009年在车公庄站、古城站以及定陵站3个环境监测站点利用大流量采样器和石英纤维滤膜采集TSP样品(1985~1990年为PM₁₀,两者采样方法仅切割头不同).2001年以前每周采集4个样品,其后每6d采集1个样品,每个样品采集时间为24h,采样流量为1.132m³/min.车公庄站位于市区,靠近交通干线;古城站位于石景山工业区附近;定陵属于北京的大气环境背景站.2006~2008年在车公庄站利用中流量TH-16A四通道采样器和MF混合纤维素微孔滤膜采集PM₁₀样品,每月中旬连续采集10d,每24h采集1个样品,采样流量为16.67L/min.

1.2 分析方法

实验室中采用火焰原子吸收光度法测定TSP中Pb含量;采用电感耦合等离子体发射光谱法检测PM₁₀中Mg和Zn,采用石墨炉原子吸收光谱法检测PM₁₀中Pb^[1].样品采集和分析全部按照采样规范和实验室标准进行,且符合每年至少有分布均匀的60个日均值的有效性规定^[8].

为保持数据的连续性,1985~1990年PM₁₀中Pb浓度折算为TSP中Pb浓度.计算方法如式(1)~式(3):

$$Pb_{PM} = R_{PM} / \rho_{PM} \quad (1)$$

$$Pb_T / Pb_P = (R_T / R_P) \cdot (\rho_P / \rho_T) \quad (2)$$

式中:Pb_{PM}为铅的质量浓度;R_{PM}为颗粒物中铅的质量百分比;ρ_{PM}为颗粒物质量浓度.T和P分别表示TSP和PM₁₀.短时期内R_T/R_P变化不大,基于铅在细颗粒中的明显富集^[9~12],R_T/R_P取常数0.8.则:

$$Pb_T = 0.8 \times (\rho_P / \rho_T) \cdot Pb_P \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 北京大气铅污染变化过程

统计了1985~2009年北京大气Pb浓度变化过程,为滤去年际间的随机变化,采用3a滑动平均.由图1可见,20多年来北京大气Pb浓度变化较大.车公庄站大气Pb浓度20世纪80年代中后

期明显降低,20世纪90年代初期逐渐升高,中后期又明显回落;2000~2009年初期再次迅速升高,后期又有所回落,总体存在准10a的变化周期.

古城站大气Pb浓度变化过程与车公庄站类似.2站Pb浓度20世纪90年代中期以前变化规律较为一致,但古城站Pb浓度1990年代上升期明显延长,回落滞后且降幅较小,2000年以后变化过程与车公庄基本一致.

定陵站20多年来大气Pb浓度基本以上升为主,期间出现2次短暂回落.20世纪80年代中后期至20世纪90年代初期以及20世纪90年代中期至2000~2009年中期为2段较长时间的上升期,20世纪90年代中期与2000~2009年中期出现短暂回落.

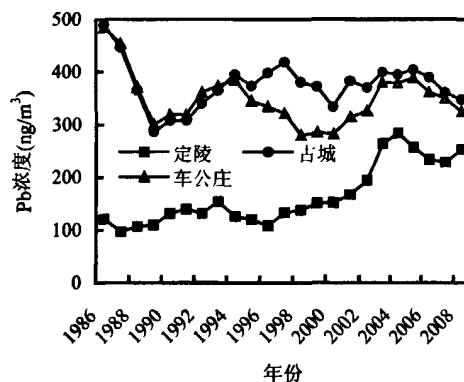


图1 1985~2009年北京TSP中铅浓度3a滑动平均变化

Fig.1 The glide curve of 3 years to lead concentration in TSP 1985~2009 in Beijing

1984年北京获得了1990年第11届亚运会承办权,与此同时大规模的环境整治工作也逐渐展开.1985~1990年,市区拆除了1533座锅炉房和1.75万台小煤炉;城市居民炊事气化率由102万户增至176万户;城市集中供热面积由916万m²增至1610万m².期间年均减排烟尘7.4万t,大气Pb浓度也明显降低.

20世纪90年代初期,北京煤炭消费量稳步升高(图2),铅排放也显著增加.按华北煤中铅的丰度20×10⁻⁶估算^[13],北京煤炭燃烧1994年比1990年多排放铅5.7×10³kg.与此同时北京与全国机动车保有量分别由1990年的38.9,551.4万辆

增至 1995 年的 58.9,1040.0 万辆^[14],含铅汽油的使用量也迅速增长。1991~1995 年我国共使用 $1.5 \times 10^7 \text{ kg}$ 四乙基铅液,按 75% 排放率计算,全国共有近 $4.6 \times 10^6 \text{ kg}$ 铅排入大气中^[15]。按汽车保有量比例折算,北京机动车排入大气 $2.8 \times 10^5 \text{ kg}$ 铅。该过程中北京所有站点的大气铅浓度明显升高。同一时段,古城站附近的首钢处于快速扩张期,钢铁产量由 1986 年 $1.5 \times 10^9 \text{ kg}$ 跃增至 1994 年 $8.2 \times 10^9 \text{ kg}$ 。钢铁冶炼中煤炭的大量使用导致古城站大气铅浓度一举超过车公庄站,并持续保持全市最高值(图 1)。

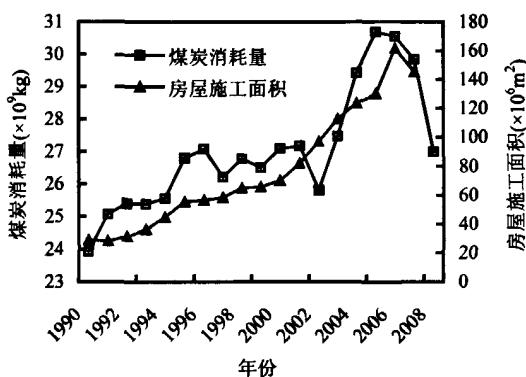


图 2 1990~2008 北京煤炭消耗量与房屋施工面积

Fig.2 Coal consumption and building construction areas

1990~2008 in Beijing
数据来自北京市历年统计年鉴

环境 Pb 浓度的居高不下增加了人体的吸收,20 世纪 90 年代北京儿童血铅水平明显升高,1996 年血铅 $>100 \mu\text{g}/\text{L}$ 的儿童比例高达 68.7%^[16],Pb 对人体健康的危害呈加重趋势。

基于大气污染的居高不下,北京市 1995 年颁布了《北京市加强烟尘控制区管理的规定》,开始整治烟尘污染,1996 年后大气烟尘排放量直线下降,由 1995 年的 $28.7 \times 10^7 \text{ kg}$ 降至 1998 年 $14.3 \times 10^7 \text{ kg}$,间接减少了大气铅排放。为进一步改善大气铅污染状况,北京市决定 1997 年城八区禁售含铅汽油,1998 年全市域禁售。1990~1996 年北京公路两侧土壤中铅的年输入量高达 $2.48 \sim 3.17 \text{ mg/kg}$,1997~2003 年降至 $0.26 \sim 0.29 \text{ mg/kg}$ ^[17],机动车的铅排放基本得到了控制。源排放的显著

减少致使市区大气 Pb 浓度逐步回落,车公庄 Pb 浓度 1998 年降至有记录来的最低值,并在 1998~2000 年期间维持在较低水平(图 1)。古城铅浓度回落相对滞后,且降幅较小,可能源于局地钢铁冶炼排放源的巨大贡献。定陵站的 Pb 浓度更多地反映了区域大气铅污染的整体变化趋势,与全市煤炭消费量变化趋势较为一致,1991~2008 年定陵站 TSP 中铅浓度 3a 滑动平均浓度与全市煤炭消费量相关系数高达 0.75 ($\alpha < 0.05$)。

2000 年后北京进入大规模城市建设阶段,房屋施工面积迅速增加(图 2)。多年来北京地表尘中积累了丰富的铅,明显高出土壤背景水平^[18~19],城市快速发展期建设施工相对粗放,地表扬尘对大气 Pb 浓度贡献不容忽视。此外全市建筑的内外涂装也释放大量铅进入周边大气环境。此外,2002 年后北京煤炭消费量也快速增长(图 2)。源贡献的显著增加使大气 Pb 浓度再次回升,2000~2004 年定陵、车公庄与古城站 Pb 浓度都有较大升幅,尤以定陵最显著(图 1)。含铅汽油禁用的环境效益逐渐为煤炭燃烧和建筑源贡献的快速增长所掩盖。2005 年北京煤炭使用量达到历史最高水平,大气铅浓度也升至最大值。随能源消费的降低,2005 年以来北京城市大气铅浓度有所回落。

2.2 奥运前后大气铅污染变化

2008 年奥运空气质量保障措施极大地改善了北京的空气质量^[20~21],与此同时,大气 Pb 浓度 2008 年比 2007 年显著下降,但不同月份差异较大(图 3)。2008 年与 2007 年相比,车公庄站 TSP 中 Pb 年均浓度由 383 ng/m^3 降至 259 ng/m^3 ,降幅为 32.4%;PM₁₀ 中 Pb 浓度由 231 ng/m^3 降至 208 ng/m^3 ,降幅为 10.4%。其中 7 月和 8 月 Pb 浓度均明显降低:TSP 中 Pb 浓度降幅分别为 39.3% 与 69.6%,PM₁₀ 中 Pb 浓度降幅分别为 34.9% 与 74.4%。这说明随着控制措施力度的加大,Pb 浓度下降幅度也在增加,但对粒径的选择性不强,TSP 和 PM₁₀ 中 Pb 下降幅度无明显差异。奥运会后大气铅污染虽有反弹,但整体低于 2007 年水平,可能源于控制措施的持续作用及区域产业结构调整。

图 4 为 2006~2008 年 8 月中旬 10d(2007 年

监测时段为8月11~22日,计12d)车公庄站PM₁₀中Pb、Zn以及Mg质量浓度构成。汽油无铅化后Pb主要来源于煤炭燃烧、有色冶炼以及建筑源等;Zn不仅源于煤炭燃烧、金属冶炼,也是交通排放的重要指示元素^[22];Mg主要来源于地壳源贡献^[23]。通过3种重金属的质量浓度对比分析,可以了解各类源排放对大气颗粒物贡献的变化规律。

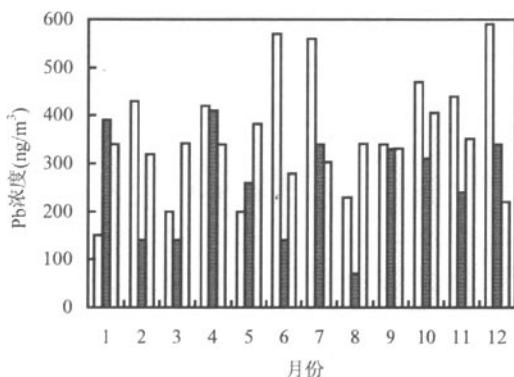


图3 车公庄站2007~2009年TSP中Pb浓度逐月变化

Fig.3 Monthly lead concentration in atmospheric particles at Chegongzhuang station 2007~2009
□2007 ■2008 □2009

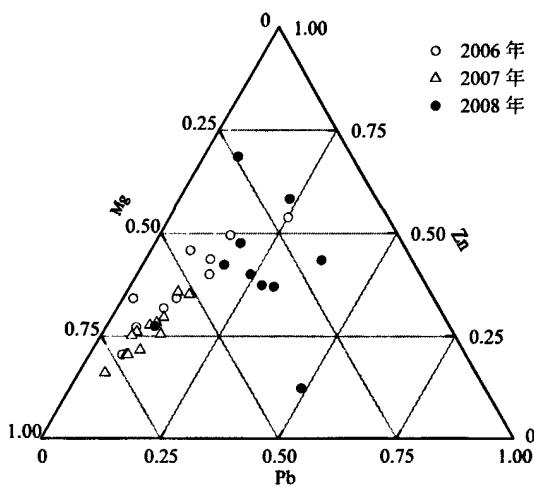


图4 2006~2008年8月车公庄PM₁₀中Pb、Zn以及Mg质量浓度构成

Fig.4 Ternary diagram of Pb, Zn and Mg in August from 2006 to 2008 at Chegongzhuang site

从图4可看出,2006~2008年8月各重金属构成变化较大。与2006年相比,2007年8月Zn比例

明显降低。2007年8月17~20日北京实行机动车单双号行驶,机动车排放明显减少,而其他污染源排放变化不大。在Pb、Zn以及Mg质量浓度构成中,Zn比例降低,Mg比例升高,而Pb比例基本保持稳定。2008年8月奥运保障措施全面实施,工业、交通以及建筑扬尘等重要污染源减排显著,与2006、2007年8月相比,大气铅的绝对浓度明显降低,但在重金属中比例升高;Mg比例有所降低,则得益于建筑扬尘、交通扬尘等地壳源排放的全面减少。

2.3 大气铅污染季节变化

2000~2009年北京Pb浓度平均月变化统计结果表明(图5):市区铅浓度秋末冬初最高,春季次高,夏季低。车公庄与古城都在11、12月份最高,7、8月份达到谷值,2月份较低。但背景点定陵大气铅污染11月~次年3月明显低于4~10月。

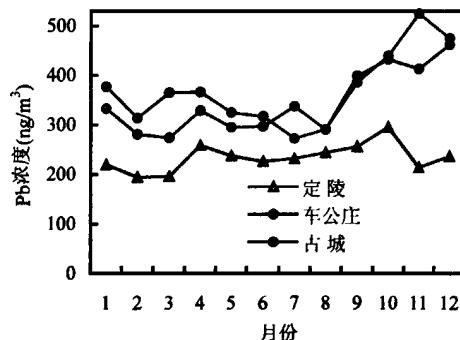


图5 北京TSP中Pb浓度月际变化(2000~2009年平均)

Fig.5 Average monthly lead concentration in TSP for the period 2000~2009

总体看,由于燃煤量的巨大差异,北京市区大气铅污染采暖期明显高于非采暖期,但不同季节受气象条件的影响又有所差异。一般说来,秋末冬初北京大气扩散条件较差,污染积累明显,同时采暖燃煤贡献增幅较大,大气铅污染最显著。隆冬季节,北京偏北气流增强,扩散条件好转,大气颗粒物中铅浓度回落,特别2月份下降显著。春季是北京的风沙季节,地表扬尘贡献明显升高,间接增加了大气颗粒物中的Pb浓度。夏季是北京空气质量最好的季节,集中的降水对大气颗粒物的冲刷洗

脱作用也明显降低了颗粒物中的 Pb 浓度,同时抑制了地表扬尘的贡献。

背景点定陵大气铅污染受局地源贡献有限,主要为外来输送影响。季风风向的季节变化改变着大气铅的输送来源,决定了定陵大气铅污染季节变化。11月~次年3月虽为采暖期,但主导偏北气流为定陵带来了上游清洁空气,大气铅污染水平较低;4~10月主导偏南气流造成了华北平原铅排放向定陵明显的输送,定陵大气铅污染非采暖期反而高于采暖期。

2.4 讨论

从站点分布看,古城 Pb 浓度最高,其次车公庄,定陵最低,但近年来各站点的差距逐渐缩小(图 1),这间接反映了污染源贡献的区域差异变化。古城位于首钢附近,钢铁冶炼贡献显著,铅浓度最高。车公庄位于西二环与西三环之间,附近还有几条交通干线,受交通源排放变化影响大,汽油无铅化过程中其大气铅浓度下降最显著;近年来车公庄站周边建设规模大,建筑内外涂装多,附近还散布一些印刷企业,大气铅浓度相对较高。定陵作为环境背景点,周边无明显污染排放,主要受区域整体环境的影响,大气铅浓度最低。随着首钢工艺改造、减产及部分高炉停产,古城与车公庄 Pb 浓度的差距越来越小,1998~2007 年 TSP 中 Pb 浓度古城和车公庄分别为 $373,338 \text{ ng/m}^3$ 、 $2008 \text{ 年首钢压产 } 4.0 \times 10^9 \text{ kg}$ 后,古城仅比车公庄低 10 ng/m^3 ,2 站大气铅基本处于同一污染水平。随着北京城市规模的扩大,背景点定陵所受区域大气污染影响在加强,20 多年来 Pb 浓度基本呈上升趋势,与市区的差距逐步缩小。车公庄与定陵 TSP 中 Pb 浓度差值由 1996 年 200 ng/m^3 下降至 2008 年 35 ng/m^3 。

然而,不同时期大气铅浓度升降的主导因素有所差异。20 世纪 80 年代后期,燃煤设施的改造使大气铅污染明显改善;随机动车保有量的增加,含铅汽油的贡献越来越大,并逐渐取代了煤炭焚烧贡献的主导地位。1997 年后,随汽油无铅化的进展,煤炭贡献再次回归主导。2000 年后随城市的大规模开发,城市建设对大气铅污染的贡献亦不容忽视。北京大气铅污染是各类源排放共同作

用的结果^[7],铅污染的改善需要综合治理措施的全面实施,奥运期间提供了良好试验机会。

此外,大气铅污染短期变化也受气象条件的影响。北京春季大风频繁,Pb 浓度明显偏低;秋季常出现逆温,扩散条件差,Pb 浓度明显偏高(图 3、图 5)。但统计数据显示:2004~2009 年车公庄站 TSP 中 Pb 逐月浓度与月降水量、月均温、月平均风速以及月平均气压的相关系数分别为 -0.08 、 -0.03 、 -0.35 、 0.06 ($\alpha < 0.05$)。大气 Pb 浓度与气象条件的长期变化趋势相关性不大,仅与风速弱负相关,说明风力增加有利于大气铅污染的扩散。

对于数据可比性来说,1985~2009 年(20 世纪 90 年代首钢大规模扩张期除外)车公庄与古城大气 Pb 浓度变化规律较为一致,完全不受采样方法和采样时段变化的影响(在符合采样原则的前提下,2 站采样时间设置完全独立)。

3 结论

3.1 1985~2009 年北京大气 Pb 浓度存在准 10a 的变化周期,以车公庄站最为典型。受首钢源排放影响较大,20 世纪 90 年代古城站大气 Pb 浓度升幅较大,而下降过程迟缓。受区域污染排放总量增加的影响,北京大气 Pb 的背景浓度以升高为主,与市区的差距逐渐缩小。

3.2 北京大气 Pb 浓度 20 世纪 80 年代中后期明显降低,主要得益于第 11 届亚运会前的大规模环境整治工作,亚运会后北京大气铅污染出现明显反弹。20 世纪 90 年代后期,汽油无铅化进程极大地缓解了铅污染加重的趋势,Pb 浓度明显回落,但 2000 年代前期其环境效益很快为煤炭燃烧和建筑源贡献的快速增加所抵消,大气 Pb 浓度经过短暂降低后再次回升。

3.3 与 2007 年相比,2008 年奥运期间北京大气 Pb 浓度明显降低,但其在重金属中的比重却有所升高。奥运会后北京大气 Pb 浓度有所反弹,但低于奥运前水平,可能源于奥运控制措施的持续作用及区域产业结构调整。

3.4 各类污染源排放是大气铅污染变化的根本原因,不同时期大气铅污染的主导因素存在明显

差异;气象条件影响着大气铅污染的短期变化,但与其长期变化趋势关系不大。

参考文献:

- [1] 国家环境保护总局.空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版.北京:中国环境科学出版社, 2003.
- [2] 王舜钦,张金良.我国儿童血铅水平分析研究 [J].环境与健康杂志, 2004,21(6):355~360.
- [3] 宋文琪,徐輝巍,李启亮,等.北京地区儿童末梢血微量元素与血铅分布特点及相互关系的研究 [J].中华流行病学杂志, 2008, 6:79~83.
- [4] He K B, Duan F K, Liu X D, et al. Concentration level of fine airborne lead in Beijing, China [J]. Bull. Envir. Contam. Toxicol., 2004, 72:233~239.
- [5] Sun Y L, Zhuang G S, Zhang W J, et al. Characteristics and sources of lead pollution after phasing out leaded gasoline in Beijing [J]. Atmos. Environ., 2005,39(1):9~25.
- [6] 肖锐,董树屏,郭婧,等.正矩阵因子分析方法识别北京市大气颗粒物铅污染的来源 [J].质谱学报, 2007,28(增刊):51~52.
- [7] 李玉武,刘咸德,李冰,等.绝对主因子分析法解析北京大气颗粒物中铅来源 [J].环境科学, 2008,29(12):3310~3319.
- [8] GB3095-1996 环境空气质量标准 [S].
- [9] 鲁静,孙俊民,邵龙义,等.燃煤排放可吸入颗粒物(PM_{10})中重金属元素分布与富集特征 [J].地球化学, 2009,38(2):147~152.
- [10] 岳勇,陈雷,姚强,等.燃煤锅炉颗粒物粒径分布和痕量元素富集特性实验研究 [J].中国电机工程学报, 2005,25(18):74~79.
- [11] 徐东群,张文丽,王焱,等.大气颗粒物污染特征研究 [J].中国预防医学杂志, 2004,5(1):7~9.
- [12] 胡伟,吴国平.中国四城市空气颗粒物中铅的污染水平 [J].中国环境监测, 1999,15(3):5~7.
- [13] 唐修义,黄文辉.中国煤中微量元素 [M].北京:商务印书馆, 2004:194~200.
- [14] <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj> [Z].
- [15] 钱华.环境铅污染来源及其对人体健康的影响 [J].环境监测管理与技术, 1998,10(6):14~17.
- [16] 何清,叶凤云,焦宏,等.北京市儿童血铅水平及相关因素的调查研究 [J].中华儿科杂志, 1998,36(3):139~141.
- [17] 郭广慧,陈同斌,宋波,等.中国公路交通的重金属排放及其对土地污染的初步估算 [J].地理研究, 2007,(5):922~930.
- [18] Chen T B, Zheng Y M, Lei M, et al. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2005,60(4):542~551.
- [19] Luo W, Lu Y, Tong X, et al. Distribution of copper, cadmium, and lead in soils from former industrialized urban areas of Beijing, China [J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2009,82(3):378~383.
- [20] Witte J C, Schoeberl M R, Douglass A R, et al. Satellite observations of changes in air quality during the 2008 Beijing Olympics and Paralympics [J]. Geophys. Res. Lett., 2009,36(17):1029~1032.
- [21] Wang Y, Hao J, McElroy M B, et al. Ozone air quality during the 2008 Beijing Olympics: effectiveness of emission restrictions [J]. Atmos. Chem. Phys., 2009, 9:5237~525.
- [22] Napier F, Arcy B, Jefferies C. A review of vehicle related metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK environment [J]. Desalination, 2008, (226):143~150.
- [23] 韩力慧,庄国顺,孙业乐,等.北京大气颗粒物污染本地源与外来源的区分—元素比值 Mg/Al 示踪法估算矿物气溶胶外来源的贡献 [J].中国科学 B辑化学, 2005,35(3):237~246.

作者简介: 王英(1972-),女,吉林长春人,副教授,博士,主要从事大气环境科学教学与研究,发表论文 20 余篇。

环 保 信 息

欧盟逾六成市民不解生物多样性 欧洲委员会近日公布的一项调查结果显示,欧盟逾六成市民不知何为生物多样性。在调查中,表示了解生物多样性含义的仅为 38%,表示听说过但不知其含义的为 28%。有关生物多样性遭到破坏的状况,大多数人感到是严重的问题,但并不认为对个人产生影响,认为已经带来影响的仅为 17%。此外,没有参与保护生物多样性行动的主要理由是“不大清楚能做些什么”。

摘自《中国环境报》

2010-05-25