

环境保护:核分析技术在空气污染监测与研究中的应用

通过在约 30 个国家实施的 IAEA 支助项目,研究人员正在追踪和辨别污染源

Robert M.
Parr, Susan
F. Stone
和 R. Zeisler

空气污染已成为全球关注的问题,尤其在一些世界最大的城市中。造成空气污染有多种不同因素,它们影响着环境,同时直接或间接地影响着人体健康。主要因素包括二氧化硫、颗粒物、一氧化碳、活性碳氢化合物、氮的氧化物、臭氧,以及铅。

核技术在几乎所有这些因素的研究中都有重要应用。不过核分析技术的很多最重要的应用,还是在气载颗粒物(APM)的研究方面。本文着重介绍这些应用和IAEA在该重要研究领域中的工作。

什么是 APM?

APM 可以说是悬浮在气体状态(空气)中的固体和液体颗粒的混合物。一般说来,颗粒的粒度频数有一个分布,在约 0.2 微米和约 10 微米处有两个主峰(见第 19 页图)。人们还可以根据来源对颗粒粒度进行分类。粒度小于 2 微米的颗粒主要来源于燃烧过程(人为活动)或气-粒转化。粒度大于 2 微米的颗粒主要产生于机械过程(如土壤侵蚀)或不完全燃烧。

为什么要研究气载颗粒物呢?一条主

要原因与 APM 对健康的影响有关。(见第 17 页方框。)现在,许多国家尤其是发展中国家正开始对与 APM 相关的健康问题给予很大关注。在这些国家的一些人口稠密的城市里,悬浮空气颗粒总量(TSP)往往远远超出世界卫生组织(WHO)的细则范围。

WHO 建议,年平均 TSP 不应超过 60—90 微克/米³。然而,许多城市经常超过这些值。至少在 17 个此类城市(均在发展中国家)有主要因煤燃烧和工业源造成的中高水平的 TSP 污染,而且这种污染因汽车废气实际上在世界每个国家都在日益增高。在许多受污染的城市里,最直接的后果是显而易见的后果:大气能见度下降和眼睛与咽喉发炎。不过,更隐伏、更严重的后果是对人体健康的长期效应。

由于健康效应主要与粒度范围约 10 微米及 10 微米以下的颗粒(称作 PM-10 颗粒)有关,因此人们对这些颗粒最为关注。然而,遗憾的是,迄今为止尚没有国际认可的适用于 PM-10 颗粒的空气质量标准,大多数国家甚至没有按常规方法对其进行监测(或仅在最近 5 年才开始监测)。实际上,美国建议的空气质量标准最常被用作参比的基准,即 PM-10 颗粒的平均年浓度不应超过 50 微克/米³,24 小时的平均值不应每年多于一次地超过 150 微克/米³。(这些平均值与由参加 IAEA 研究计划的一名巴西人报道的圣保罗的数值的比较情况,见第 17 页图。)

Parr 先生是 IAEA 人体健康处职员,Stone 女士是该处前职员。Zeisler 先生是 IAEA 塞伯斯多夫实验室前职员。

用核及相关技术测定的气载 颗粒物中的典型元素

中子活化分析法(NAA): 铝(Al)、砷(As)、金(Au)、钡(Ba)、溴(Br)、钙(Ca)、镉(Cd)、氯(Cl)、钴(Co)、铬(Cr)、铯(Cs)、铕(Eu)、铁(Fe)、镓(Ga)、碘(I)、铟(In)、钾(K)、镧(La)、镥(Lu)、镁(Mg)、锰(Mn)、钠(Na)、镍(Ni)、铷(Rb)、铟(Sb)、钪(Sc)、钐(Sm)、钍(Th)、钛(Ti)、钒(V)、钨(W)、锌(Zn)

粒子诱导 X 射线发射分析法(PIXE): Al、Br、Ca、Cl、铜(Cu)、Fe、Ga、K、Mg、Mn、Mo、Na、铈(Nb)、Ni、磷(P)、铅(Pb)、Rb、硫(S)、硒(Se)、硅(Si)、Ti、Zn、锆(Zr)

X 射线荧光分析法(ED-XRF): Br、Ca、Cu、Fe、K、Mn、Ni、Pb、Rb、S、Se、Ti、Zn

IAEA 支助的空气污染研究

根据上述事实 and 成员国评估与控制空气污染明显需要, IAEA 在 1992 年开始实施一项题为“用核相关分析技术进行的空气污染的应用研究”的协调研究计划(CRP); 此外, 还支助了 4 个技术合作项目。最近, 在 1995 年, 针对亚太地区的地区性 CRP 开始实施。它遵循与第一个 CRP 一样的目标和程序。人们正在 IAEA、亚太地区地区性合作协议(RCA)和联合国开发署(UNDP)的关于应用同位素和辐射加强技术和支持环境上可持续发展的联合项目框架内, 实施这个 CRP。

这些 CRP 的目的有 3 个: 支持将核及核相关技术应用于空气污染的定向研究和监测研究; 找出影响每个参加国家的主要空气污染源(尤指有毒重金属); 以及获得有关高污染地区(如市中心或大污染源下风人口稠密地区)和低污染地区(如乡村地区)的污染水平的对比数据。

原则上, 可以使用很多不同类型的取样器收集 APM。(见第 18 页方框。)但出于实

空气污染的健康效应

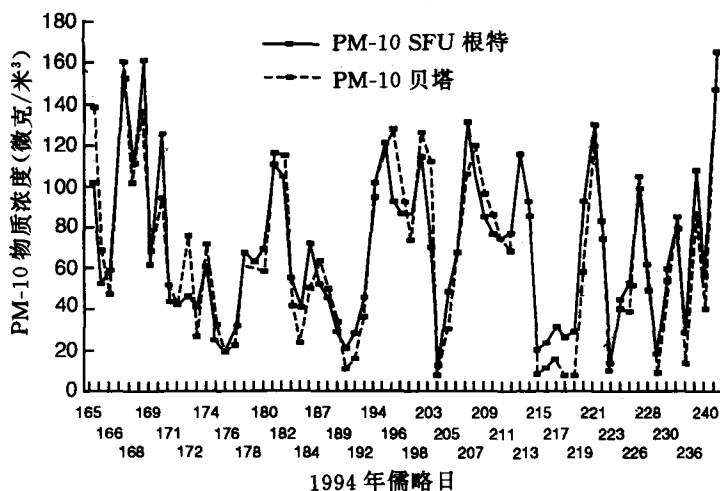
人们至少在 1952 年那场声名狼藉的伦敦大雾发生之时, 就已知道空气污染能够杀人。据估计, 那场大雾在约一周时间内使约 4000 人过早死亡。虽然这样的大雾现已成过去, 但最近的研究正在表明, 目前由于空气污染造成的死亡人数可能比以前想象的要多。

为查明是什么原因和什么东西正在造成这些死亡, 首先要了解空气污染如何进入人体, 这种主要与颗粒粒度有关的过程。一般说来, 大于 10 微米的颗粒过大、过重, 无法漂浮很远, 而那些确实到达人体的颗粒大部分又被入鼻滤出。最具危害性的是更小的、粒度在 10 微米或 10 微米以下的、通常被称作 PM-10 的颗粒。颗粒越小, 穿入肺中越深。目前尚未完全了解这些颗粒在肺中到底干些什么, 但有些科学家认为, 人体免疫系统可能会对这些颗粒作出反应, 就像它们正在侵扰机体一样。虽然该免疫反应以类似于枯草病患者过敏反应的方式引起人体组织发炎, 但如果是特细颗粒, 则炎症会出现在肺部深处。严重呼吸道疾病患者将感觉最糟, 因此在高 PM-10 期间死亡的那些人中的许多人可能在一两周或一两个月内已经丧生。流行病学家们称这种现象为“剔除”。不过, 从具有不同 PM-10 水平的一些美国城市的对比中得出的有证据说明, 如果 PM-10 增加会使总预期寿命下降, 其主要原因是心血管疾病和肺癌造成的死亡率有所上升。这并不是“剔除”那些虚弱者, 而是对普通人健康的实际威胁。

受影响的人数无法准确估计, 且从事该领域工作的科学家们甚至尚未就如何做这件事达成共识。然而, 一些有威望的政府科学家指出, 美国每年约有 6 万例死亡可能是由空气污染造成的, 而英国每年约有 1 万例。这些数字如果无误, 便清楚地说明空气污染不仅是重要的环境问题, 而且是极其严重的公众健康问题。

圣保罗气溶胶特性

(1994 年 PM-10 物质浓度)



气载颗粒物质的取样

APM的取样与区分颗粒的粒度有很大关系。用于APM表征的取样装置有多种。最简单的方法是收集总悬浮物质而不进行任何粒度选择。相应的装置由过滤器(收集基体)、泵和流量计或控制器组成,后者使空气以一定流量通过过滤器。APM收集在过滤器上。一些较复杂的取样器能按各种粒度范围收集APM。

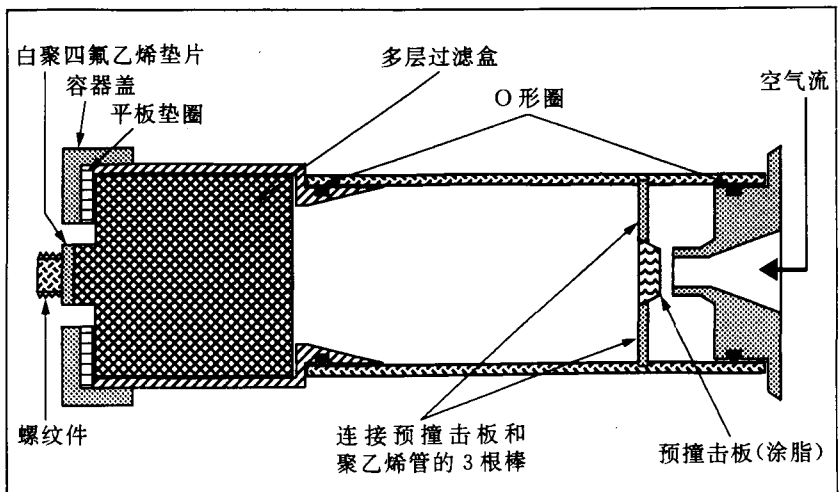
不作粒度选择的APM收集。干沉降样品的收集:这类取样器仅依赖颗粒的重力沉降。它涉及在没有降水的情况下,颗粒移积到地表或收集器上。干沉降与湿沉降(即雨或雪之类的降水使颗粒移积)以及总沉降(干-湿沉降的结合)形成对照。总悬浮颗粒物(TSP)的收集:通常,这类取样器是“大体积”空气取样器,通过低阻力(玻璃或纤维素)过滤器吸入大量空气。空气流量范围为1.1—1.7米³/分,或约2000米³/天。进气管和收集过滤器的直径为25—30厘米。这类取样器特别适用于监测颗粒浓度相对低的偏远地区,或监测人为核活动产生的低放产物。

作粒度选择的APM收集。带实体撞击器级的取样器:这些取样器的原理是利用“障碍物”或撞击器按粒度分离颗粒。利用惯性力将颗粒移至固体表面;空气围绕障碍物(撞击器)流动,气流中的颗粒按其质量(粒度)或随气流走,或冲撞障碍物并被收集起来。级联式撞击器由一系列颗粒收集器级组成,每个收集器级收集不同粒度范围的颗粒。顶级收集器收集最大的颗粒。带虚拟撞击器的取样器:在这种取样器中,粒度分离发生在分流气流形成的“虚拟”面上。粗、细颗粒随后被带入分离过滤器。这类装置的粒度分离没有实体撞击器那样精细,分离粒度低于约1微米的颗粒操作起来显得困难,但基本上避免了与收集表面有关的问题。双歧取样器是这类空气取样器的实例。该取样器有供大于10—15微米的样品颗粒使用的粒度选择入口,和一个进一步将颗粒分离为粗细两个部分的虚拟撞击器。这些取样器在“中等”容积流量下操作。利用离心力的取样器:这些类型的取样器如旋风分离器,也能通过气流在圆柱或圆锥室内流动产生颗粒粒度分级效果。在碰撞的基础上,大颗粒从稳定气流中被去除。更大的颗粒冲撞旋风分离器器壁。这些颗粒留在器壁上或落到旋风分离器的底部,通常不予分析。旋风分离器常用于将APM分成粗细两部分。多层过滤装置(SFU):这种类型的取样器利用连续过滤的原理,而颗粒分级是通过部分有效的聚碳酸酯过滤器实现的。采用这类过滤器是由于其对所需粒级有特定的颗粒俘获能力。SFU由位于泵的上游的两个串联的过滤器组成。第一个过滤器(粗粒级)收集约3—15微米的颗粒。第二个过滤器(细粒级)收集通过第一个过滤器的颗粒,即小于约3微米的颗粒。这些取样器也是在“中等”体积流量(约18升/分或360米³/天)下操作的。

个人取样器。这些取样器是小型的袖珍空气取样器,由泵和将颗粒收集到过滤器上的装置构成。这些取样器或收集总微颗粒物,或有一些装置用于颗粒粒度区分,并且大多是低容量取样器(1—5米³/小时)。这种采样器由被监测人员戴在身上。这些取样器用于评估气载颗粒物质的个人照射量。

“根特”多层过滤装置空气取样器。“根特”SFU空气取样器是专为收集人能吸入的(PM-10)粒度级中的APM而设计的,采用连续过滤原理。(见原理图)。在比利时根特大学设计成功的这种取样器(现由美国克拉克森大学提供),现正被IAEA空气污染研究与相关项目协调研究计划的所有参加者使用。这种取样器采用“裸露”型多层过滤器装置,里面的两个47毫米核微孔聚碳酸酯过滤器(一个8微米孔径过滤器和一个0.4微米孔径过滤器)

用于收集APM。该过滤器装置插入圆柱形容器中。容器中安装一个预撞击板,用于收集大于10微米的颗粒。该样品按设计是在18升/分的流量下操作的,预撞击级在标准温度和压力下提供一个PM-10截止点。在该流量下,粗(8微米孔径)核微孔过滤器有2微米的 d_{50} 值,因此实际收集2—10微米粒级的颗粒,而细过滤器收集粒度小于2微米的颗粒。



参加 IAEA 支持的空气污染 监测和研究的国家

参加全球协调研究计划(CRP)的国家:

澳大利亚、泰国、孟加拉国、中国、肯尼亚、印度、伊朗、土耳其、斯洛文尼亚、葡萄牙、匈牙利、比利时、奥地利、捷克共和国、阿根廷、智利、巴西、牙买加和美国

参加地区性 CRP 的国家:蒙古、中国、

缅甸、泰国、大韩民国、菲律宾、越南、新西兰、印度尼西亚、新加坡、马来西亚、孟加拉国、斯里兰卡和巴基斯坦

技术合作项目:哥斯达黎加、智利、菲律

宾、斯里兰卡、葡萄牙

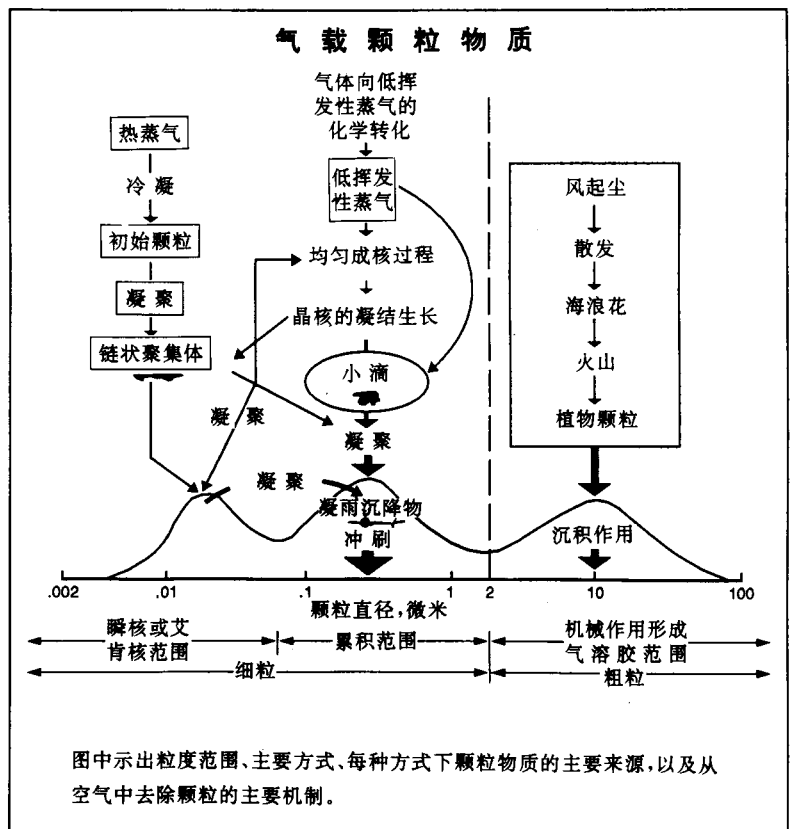
IAEA 塞伯斯多夫实验室的贡献

机构的塞伯斯多夫实验室正在参加空气污染计划的一种方式,评价有关的程序,包括样品收集、制备、分析,以及数据处理程序。利用“根特”PM-10 取样器收集 APM 的取样点,设在维也纳市内的一个市区居民区和作为具有代表性乡村地区的塞伯斯多夫实验室场地。在这些场地既研究各种分析技术的适用性,又研究取样和制备步骤中的可能缺陷,并取得了有关相对小容量的取样器在发展中国家的适宜性的资料。由于在 CRP 中使用的取样器所收集的 APM 量小,因此需要高灵敏的分析方法。NAA 和 PIXE 等核分析技术,被证明特别适用于由此产生的样品的分析。塞伯斯多夫实验室采用的多技术分析方案不仅提供大量元素的分析结果,而且提供数种元素的分析结果。所提供的结果由两种不同技术分析得出,以便使所获得数据有更好的置信度。尽管收集到的样品数量有限,但仍然获得了维也纳地区以及塞伯斯多夫乡村 APM 中痕量元素组成的小“快照”。对于取自更加偏远地区(如乡村采样点)的样品,尤其强调“本底”(即“基体”或过滤器的痕量元素组成)表征的重要性,因为很多痕量元素的浓度等于或低于这种本底值。尽管在 APM 样品的收集和分析方面存在难题,但通过仔细的分析工作既可以获得许多有关 APM 中可吸入部分的痕量元素组成的信息,也可以获得有关 APM 来源(包括天然来源和人为来源)的信息。

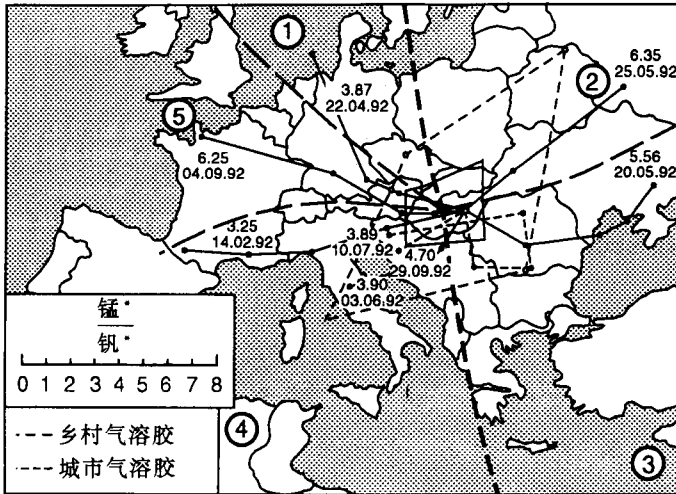
际原因,这些 CRP 所有的参加者均在使用一种相对简单、价廉的取样装置。所有取样装置都具有完全相同的设计,以确保由此产生的分析数据的可比性。比利时根特大学设计的低容量 PM-10 多层过滤装置,收集两种粒级的空气颗粒物。机构已向约 30 个国家提供了这种设计的取样器。(见上面的方框。)

这些 CRP 也得到了 IAEA 塞伯斯多夫实验室工作的支持。该实验室已装备了一台根特取样器,用于在维也纳和奥地利乡村取样点收集 APM。(见右边的方框。)此外,该实验室还积极从事于开发供空气污染研究用的参比物质,包括供所有 CRP 参加者使用的参比空气过滤器样品。这样,有望能够确保在 CRP 期间收集的数据质量高,并且能对不同分析者报道的数据进行有意义的比较。出于同样的原因,现已决定大多数数据将由一位数据协调员集中评估。

核及相关分析技术的应用。多种分析技术正应用于这些计划,但重点放在核及相关技术方面,即中子活化分析法(NAA)、能量色散 X-射线荧光分析法(ED-XRF),以及粒子诱导 X-射线发射分析法(PIXE)。这些技术具备的特点,使其非常适合(实际上,独一无二地)对过滤器上气载颗粒物进行非破坏性多元素分析。(见第 17 页方框。)所有其



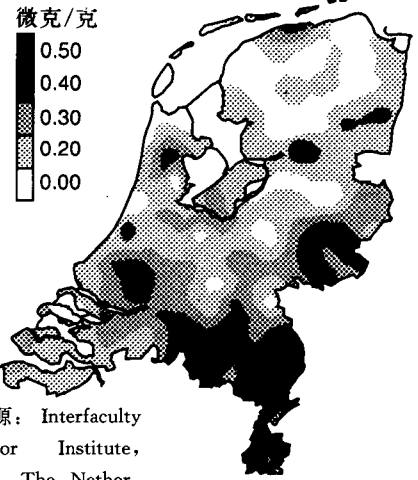
匈牙利德布勒森城市和乡村空气颗粒的风区分布图



尽管相当复杂,该图仍基本显示上所调查的空气污染的组份主要来自两个方向:独联体的顿涅茨克、莫斯科和乌拉尔地区;以及意大利北部和巴尔干西北部。此外,还可以识别一些特别的污染事件,并追溯其具体的来源和日期。

计算出的荷兰锌冶炼厂对镉空气污染的贡献

(根据地衣样品分析结果)



来源: Interfaculty Reactor Institute, Delft, The Netherlands.

们的直接关注。但大多数元素要被研究,是因为可利用它们提供一种与众不同的使单个污染源能被找出的指纹。

污染源鉴别和分配。表征一些污染源,要看它们是由哪些不同比例的元素的不同混合物组成的。以下与6种细颗粒指纹源有关的元素的实例,引自IAEA研究计划的澳大利亚参加人员研究结果:

- 机动车: H、Na、Al、Si、S、Cl、Fe、Zn、Br、Pb、Elt. C(元素碳)
- 煤燃烧: H、Na、Al、Si、P、S、K、Ca、Fe、Elt. C
- 烟: H、Cl、K、Ca、Ti、Mn、Fe
- 土壤: Al、Si、K、Ca、Elt. C
- 海浪花: Na、S、Cl、K、Ca
- 工业: H、P、S、V、Cr、Cu、Pb Ett. C

如果在一组空气过滤器样品中测量到若干种成为上述每一种污染源特征的元素,便可利用统计技术估算来自这些源中每一种源的指纹贡献百分比。(见表。)这类信息对环境主管机构非常有用,因为它能使这些机构根据污染在不同类型污染源间的分配情况来了解这种污染来自何方。

另一种能够确定污染源的途径是,将有关空气过滤器样品中痕量元素含量的资料

澳大利亚新南威尔士一座城市的空气污染 (PM-2.5 颗粒) 的分配

指纹	百分比指纹贡献		
	冬季月份 1994年7月	夏季月份 1994年12月	1994年 平均值
机动车	68±7	19±5	54±21
烟	18±7	—	8±12
土壤	—	2.7±0.9	5±4
海浪花	3.5±0.9	5.4±0.8	4±2
工业	11±2.6	73±7	35±21
总量	30±2 微克/米 ³	9.5±0.6 微克/米 ³	14±8 微克/米 ³

它具有竞争力的方法都要用较多时间溶解过滤器上的物质而且一般仅应用于分析一种或很少几种元素(ICP-MS是个例外,该技术也是一种核相关方法)。有些元素如铅(化学符号Pb),由于其对健康的影响而引起人

与气象学资料尤其是有关风向和近期气团运动(所谓的反向空气轨迹)的资料结合起来。(匈牙利实例,见上页图。)

生物监测。同类分析和统计技术不仅可以应用于空气过滤器样品,而且可以应用于其它类型的空气污染指示器。近年来,对使用各种类型的空气污染生物监测体即地衣、苔藓,甚至树皮的样品的兴趣显著增加。应用这类技术的“技巧”,在于选择从空气中、而不是从其生长的土壤或其它基质中获取大部分养分的生物监测体。

利用生物监测体的主要优点是:(1)样品可以几乎“无偿”地获取,因此没有必要装备昂贵的、需要电力以及经常检查和维护的空气过滤装置;(2)样品已“就位”在覆盖广大地区(甚至可能整个国家)的取样现场。

通过这种途径可以获取有关空气污染物地理分布的惊人地详细的资料,不仅可以获取有关具体污染物水平的资料,而且(用统计判别法)可以获取有关这一污染的诸个来源的资料。(荷兰实例,见上页图。)机构CRP的几个参加者也在探索这类技术的用途。IAEA为支持该领域的进一步工作已做好充分准备,最近在来自26个国家的42名研究人员的协助下,认证了一种合适的分析参比物质即地衣。

未来的重点领域

机构的关于空气污染的全球CRP将于1997年完成,亚太地区CRP将于1999年完成。这些CRP提供的信息,将构成关于许多发展中国家大城市的特定类型空气污染的水平 and 来源的独一无二的数据库。

由于那些正在被测量的颗粒被认为与人体健康直接相关,因此机构的数据库可用于探讨正在调查的城市和地区中空气污染与心血管疾病发病率之间的可能的关联。大多数国家在此之前尚未报道过此类数据。由于所有研究参加者采用的都是同类空气取样器和分析质量控制程序,因而从能够在不同城市和国家之间进行有意义的对比的角度看,预期研究结果将具有高的置信度。



美国正在讨论一些新的空气质量标准。人们预期这些标准将提供有关PM-10颗粒和PM-2.5颗粒的导则。IAEA的计划已在提供此类信息。

孟加拉国,参加IAEA支助的空气污染研究的国家之一。

在UNDP/RCA/IAEA关于利用同位素与辐射来加强技术并支持环境上可持续发展的联合项目框架内,机构这方面的部分工作正在亚太地区得到支持。机构为了在1997—1999年期间扩展这种工作,正在与UNDP进行讨论。如被核准,空气污染研究将继续是该项目的重要组成部分。

同样,在拉丁美洲,在ARCAL地区计划的框架内,可望能够促进核及相关技术在空气污染监测与研究方面的应用,并将重点放在生物监测体的应用上。

在整个这种工作中,核及相关技术已被证明有能力提供有关空气污染水平和来源的有价值信息。这类信息不仅本身直接有用,而且实际上是通过其它非破坏性的仪器分析方法不可能获得的。□