

南京市大气 PM_{2.5} 中重金属分布特征及化学形态分析

陆喜红,任兰,吴丽娟

(江苏省南京环境监测中心,江苏 南京 210013)

摘要:于2017年1、4、7、10月在南京市主城区采集了大气PM_{2.5}样品,用BCR法对PM_{2.5}中重金属进行连续提取,采用电感耦合等离子体-质谱法进行测定,分析重金属在颗粒物中不同形态和分布特征。结果表明,PM_{2.5}中9种重金属质量比排序为:Fe>Zn>Pb>Mn>Cu>Cr>As>Ni>Cd。Zn、Pb、Cd、Cu、Mn、As主要分布在弱酸提取态;Ni在弱酸提取态、可氧化态和残渣态中分布较均匀,占比26%~37%;而Fe、Cr主要以残渣态存在,分布比例分别为71%和54%。PM_{2.5}中Zn的生物有效性系数>0.8,属生物可利用性元素,表明其在环境中迁移能力最强,其余8种重金属生物有效性系数为0.2~0.8。

关键词:南京;细颗粒物;重金属;化学形态;大气环境

中国分类号:X823

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2019)01-0040-05

Research on the Distribution Characteristics and Chemical Speciation of Heavy Metals in PM_{2.5} in Nanjing

LU Xi-hong, REN Lan, WU Li-juan

(Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: During January, April, July and October 2017, PM_{2.5} samples were collected at urban sites in Nanjing, while the distribution characteristics and chemical speciation of heavy metals were analyzed by BCR extraction and ICP-MS. The results showed that the heavy metal contents were ranked as: Fe > Zn > Pb > Mn > Cu > Cr > As > Ni > Cd. Zn, Pb, Cd, Cu, Mn and As in PM_{2.5} existed mainly in the acid-exchangeable species. The proportion of Ni in the acid-exchangeable species, oxidizable species and residual species were near, accounting from 26% to 37%. Approximately 71% of Fe and 54% of Cr existed in the residual species. The bioavailability coefficient (*k*) of Zn in PM_{2.5} were the highest, indicating the strongest migration ability in the environment, while the *k* values of other eight heavy metals ranged from 0.2 to 0.8.

Key words: Nanjing; PM_{2.5}; Heavy metal; Chemical speciation; Atmospheric environment

PM_{2.5}又称为细颗粒物,是大气中空气动力学当量直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物。富集在PM_{2.5}中具有高毒性和持久毒性的重金属,如Pb、Cd、As等通过肺部呼吸作用进入人体内并发生沉积,导致人体机能功能性障碍和不可逆性损伤,是国内外研究的热点^[1]。最新研究表明,环境中的重金属元素在生物体内被吸收、积累不仅与总量有关,很大程度上取决于其生物有效性,而重金属的活动性和生物有效性又与形态关系密切,不同化学形态的金属元素具有不同的生物可利用性^[2]。

大气颗粒物中重金属形态的相关研究起步较晚,分析方法尚无标准可依。在国内外学者开展的研究中,形态提取方法借鉴土壤沉积物中的思路,

目前主要集中在 Tessier 法^[3-4]及欧洲共同体参考物机构(BCR)提取法^[5-7]。Tessier 法详细地划分了重金属元素各种不同结合形态的分布,但该方法提取过程可能存在重吸附和再分配现象,提取结果的重复性不够理想。BCR 法是基于 Tessier 方法提出,该方法按步骤将重金属形态定义为弱酸提取态、可还原态、可氧化态。经过多次实验和改进,方法成熟完善,且步骤相对较少,形态之间窜相不严重,因此 BCR 法重现性显著好于 Tessier 法。

收稿日期:2018-10-08;修订日期:2018-10-17

基金项目:南京市环保局环保科研基金资助项目(201604)

作者简介:陆喜红(1982—),女,高级工程师,硕士,主要从事环境监测实验室分析工作。

现应用 BCR 法对南京市大气 PM_{2.5} 中重金属进行连续提取,采用电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)进行测定,根据测定结果计算重金属生物有效性系数 k ,分析重金属在颗粒物中不同形态间的分布比例,从而了解重金属元素的移动性和生物可利用性。

1 研究方法

1.1 测定元素

Zn、Pb、Cd、Mn、Cu、As、Ni、Fe 和 Cr。

1.2 仪器

TH-16A 型大气颗粒物智能采样仪(武汉天虹),配套使用聚四氟乙烯采样滤膜(美国沃特曼公司);SC191-240 型智能石墨消解系统(美国 Environmental Express 公司);SW22 型振荡水浴锅[优莱博技术(北京)有限公司];7700 x 型电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 PM_{2.5} 样品采集

采样点设置于江苏省南京环境监测中心楼顶(简称草场门站点),距地面高度约 18 m。该点位于南京市主城区的居民生活区内,附近无高大建筑物和化工企业,距离交通主干道一城西干道约 200 m。

按冬、春、夏、秋 4 个季节于 2017 年 1、4、7 和 10 月进行采样,1 及 7 月分别连续采集 14 d,4 及 10 月分别连续采集 7 d,采样时间从 10:00 至次日 09:00,大气颗粒物智能采样仪四通道同时采集,收集 42 批次 PM_{2.5} 样品,共 168 张滤膜。

1.3.2 PM_{2.5} 样品重金属总量消解

剪去滤膜样品的聚丙烯支撑环,并将其剪成小块,置 50 mL 聚四氟乙烯消解罐,加入 6 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢、1 mL 氢氟酸及 1 mL 高氯酸,使滤膜浸没其中,将消解罐加盖后置于智能石墨消解仪上,于 180℃ 加热回流 8 h,开盖后继续加热赶酸至接近干燥,用 1% 硝酸定容至 25 mL,混匀,过滤待测。

1.3.3 PM_{2.5} 样品 BCR 形态分析步骤

(1) 弱酸提取态(F1):取整张滤膜,用陶瓷剪刀剪成小块置于 50 mL 聚乙烯罐中,加入 25.0 mL 浓度为 0.11 mol/L 乙酸溶液,在温度为 (22 ± 5)℃ 的振荡水浴锅中连续振荡 16 h,用 0.45 μm 水系微孔滤膜过滤,置 4℃ 冰箱保存待测。

(2) 可还原态(F2):用纯水清洗 F1 形态剩余

滤膜残渣,用倾泻法弃去液体。在残渣中加入 25.0 mL 浓度为 0.50 mol/L 盐酸羟胺,摇匀后置于振荡水浴锅,其余步骤同(1)。

(3) 可氧化态(F3):用纯水清洗 F2 形态剩余残渣,倾泻弃去液体。在残渣中分多次加入 10.0 mL 过氧化氢,盖上盖子,在室温下消化 1 h (每 10 min 手动摇晃一次)。然后移去盖子,在 (85 ± 2)℃ 恒温水浴锅中加热至溶液剩余约 3 mL;再加入 10.0 mL 过氧化氢,重复上述步骤至溶液接近干燥,加入 25.0 mL 浓度为 1.0 mol/L 乙酸铵溶液,摇匀后置于振荡水浴锅,其余步骤同(1)。

(4) 残渣态(F4):用纯水清洗 F3 剩余残渣,倾泻弃去液体。采用硝酸-氢氟酸-过氧化氢-高氯酸步骤对滤膜残渣进行消解,步骤见 1.3.2。

1.4 ICP-MS 仪器工作条件

ICP-MS 仪器工作条件:RF 功率,1 550 W;采样深度,10.0 mm;玻璃同心雾化器;石英雾化室和炬管;雾化室温度,2℃;Ni 采样锥和截取锥;等离子体气流,15.0 L/min;载气流量:1.0 L/min;辅助气流量:1.0 L/min;重复次数:3 次。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 中重金属总量特征分析

在采集的样品中,每批次各取 2 份平行样,1 份进行总量消解(见 1.2.2),另一份进行 BCR 形态分析(见 1.2.3),重金属元素总量按季节统计,见表 1。

由表 1 可见, $\rho(\text{Fe})$ 和 $\rho(\text{Zn})$ 为 100 ~ 500 ng/m³; $\rho(\text{Pb})$ 、 $\rho(\text{Mn})$ 、 $\rho(\text{Cu})$ 为 10 ~ 100 ng/m³; $\rho < 10$ ng/m³ 的元素为 Cr、As、Ni、Cd, ρ 按高低排序为: Fe > Zn > Pb > Mn > Cu > Cr > As > Ni > Cd。从季节变化上看,9 种元素中,有 7 种最高值出现在冬季,占比 78%,另有 2 种分别出现在春季和秋季;而 9 种元素最低值出现在夏季的概率最高,为 44%。

文献[8]中规定了 Pb 的年平均限值为 500 ng/m³,并在该标准附录 A 中推荐了 As 和 Cd 的年平均参考限值为 6 和 5 ng/m³。参考该标准中 Pb、As 和 Cd 浓度限值的评价,本研究中 $\rho(\text{As})$ 超过了推荐限值 19%;Pb、Cd 则未超。

现选取我国 5 座代表性城市 PM_{2.5} 中元素的质量比^[9-13]与文章结果进行对比,结果见表 2。表中“中国城市”^[14]代表 43 个城市 PM_{2.5} 中 7 种元素的几何均值。由表 2 可见,南京市 PM_{2.5} 中各元素质

量比约占“中国城市”均值的 50%, 与 5 个代表性城市相比处于中间水平, 并与同在江苏省辖区内的“苏州市”最接近。其中 As 元素污染较太原及苏州严重, 但好于北京及厦门。

表 1 2017 年南京市 PM_{2.5} 中重金属元素总量

元素	年均值	ng/m ³							
		春季		夏季		秋季		冬季	
		平均值	标准偏差/%	平均值	标准偏差/%	平均值	标准偏差/%	平均值	标准偏差/%
Cr	9.17	7.39	1.66	8.35	2.07	11.2	3.41	9.74	3.15
Mn	27.2	21.2	8.39	22.8	12.5	29.9	5.32	35.0	16.2
Fe	415	417	172	326	271	455	142	463	264
Ni	5.82	4.17	1.39	6.06	3.81	6.43	1.52	6.64	3.24
Cu	16.2	19.9	18.8	8.61	4.09	19.4	15.1	16.8	5.38
Zn	166	131	64.9	142	75.2	190	73.6	202	72.4
As	7.12	6.55	2.36	7.37	2.01	6.13	0.40	8.44	1.45
Cd	1.11	0.95	0.43	0.83	0.20	0.97	0.41	1.69	0.34
Pb	54.1	50.3	30.3	31.4	17.7	54.0	34.4	80.5	21.7

表 2 不同城市 PM_{2.5} 中重金属质量浓度

元素	ng/m ³						
	南京(本研究)	太原市	北京	苏州	厦门	上海	中国城市
Cr	9.17	15.2	11.3	6.92	4.28	5.6	17.0
Mn	27.2	62.9			5.75	46.2	
Fe	415	1 530				665	
Ni	5.82	7.23	4.0	5.71	2.79	7.9	11.9
Cu	16.2	57.8			6.44	27	33.6
Zn	166	260			164	180	341
As	7.12	1.97	11.6	4.14	28.4		12.8
Cd	1.11	0.52	2.6	1.45	0.45	1.3	2.13
Pb	54.1	34.6	142.5	76.2	35.2	48.6	119

2.2 重金属形态分析

将草场门站点 PM_{2.5} 中重金属各形态年均值汇总, 计算 F1、F2、F3、F4 形态加和得到“形态全量”,

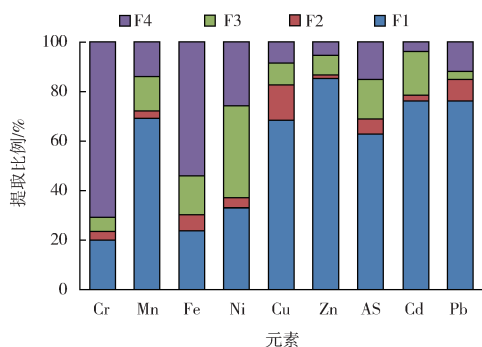
并与表 1 中测得的总量值进行相对偏差计算, 结果见表 3。

表 3 重金属形态分布年均值

元素	各形态测定年均值				形态全量	总量	相对偏差/%
	F1	F2	F3	F4			
Cr	1.55	0.26	0.44	5.51	7.76	9.17	-15.4
Mn	22.3	1.04	4.47	4.53	32.3	27.2	18.7
Fe	81.0	22.7	53.8	187	345	415	-17.0
Ni	1.71	0.20	1.94	1.34	5.19	5.82	-11.0
Cu	13.2	2.73	1.72	1.73	19.4	16.2	19.9
Zn	144	2.45	13.5	9.51	169	166	1.7
As	4.27	0.42	1.08	1.05	6.83	7.12	-4.0
Cd	0.97	0.03	0.23	0.05	1.28	1.11	15.0
Pb	40.7	4.7	1.73	6.48	53.6	54.1	-0.9

由表 3 可见, 9 种元素“形态全量”与“总量”相对偏差为 -17.0% ~ 19.9%, 能满足文献 [15] 中相对偏差 ≤ 40% 的要求。此外, 将各元素按不同

形态占“形态全量”的百分比进行作图, 结果见图 1。

图 1 南京市 PM_{2.5} 中重金属形态百分含量

由图 1 可见, Zn、Pb、Cd、Cu、Mn、As 主要以 F1 形态存在, 这 6 个元素 F1 占形态总量的比例为 62.6% ~ 85.0%。F1 形态重金属与颗粒物结合能力最弱, 对生态环境造成的危害较大。F2 形态主要以 Fe、Mn 结合或者凝聚物形式存在于大气颗粒物中, 在一般的环境条件下相当稳定。所研究的 9 种元素在该形态的分布都较少, 其占比仅在 1.4% ~ 14%。

以 F3 形态存在的重金属一般与有机质活性基团结合成配合物, 或与硫结合形成硫化物沉淀。F3 形态较稳定, 但如环境为强氧化性条件时, 有机质基团产生降解, 重金属有机物复合物解离, 重金属离子溶出。

大部分待测元素在该形态分布的比例也较低, 仅 Ni 元素在该形态中存在较高, 达 37%。F4 形态重金属以非常稳定的状态存在于大气颗粒物硅酸盐或矿物晶格中, 基本不被生物所利用。Cu、Zn 和 Cd 这 3 个元素在该形态分布比例非常低, 仅为 4.0% ~ 8.9%, 而 Fe、Cr 主要以 F4 形态存在, 分布比例为 71% 和 54%。

2.3 重金属生物有效性评价

生物有效性是指重金属元素对生物产生毒性效应或能被生物吸收的部分, 用系数 k 表示^[16]。在 BCR 提取中 k 计算方法为:

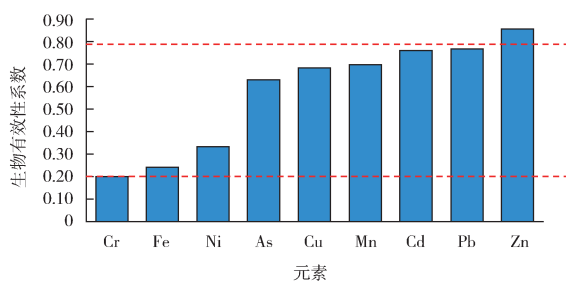
$$k = F1 / \sum_{i=1}^4 Fi$$

式中: k —生物有效性系数;

F1—弱酸提取态重金属元素的质量浓度, ng/m³;

Fi—不同形态重金属元素的质量浓度, ng/m³。

按该公式进行生物有效性系数 k 的计算, 将元素按系数 k 进行排序, 见图 2, 图中红虚线为评价标准限值。

图 2 PM_{2.5} 中 9 种重金属生物有效性系数

由图 2 可见, 南京市大气 PM_{2.5} 中 9 种重金属生物有效性系数 k 具体排序为: Zn > Pb > Cd > Mn > Cu > As > Ni > Fe > Cr。从理论上讲, k 值越接近 1, 重金属的生物有效性越强, 对环境的危害也越大。PM_{2.5} 中重金属元素可根据 k 值的大小分为 3 组, $k > 0.8$ 为生物可利用性元素, $0.2 < k < 0.8$ 为潜在生物可利用性元素, $k < 0.2$ 为生物不可利用性元素。在文章中, Zn 的 k 值 > 0.8; Pb、Cd 等其余 8 种重金属 k 值为 0.2 ~ 0.8。表明 Zn 元素在环境中迁移能力最强, 进入生物体内易以离子形式释放, 危害人类健康。而在生物可利用性元素中, Pb、Cd、Mn、Cu、As 这 5 种元素 k 在 0.63 ~ 0.76, 接近 0.8 的上限; 而 Cr、Fe、Ni 这 3 种元素 k 值为 0.20 ~ 0.33, 更接近 0.2 的下限, 体现了该组元素生物潜在危害性的差异。

3 结论

(1) 从元素总量年均值看, 南京市大气 PM_{2.5} 中重金属质量浓度均为 100 ~ 500 ng/m³ 的元素是 Fe 和 Zn; ρ 为 10 ~ 100 ng/m³ 的元素为 Pb、Mn、Cu; $\rho < 10$ ng/m³ 的元素有 Cr、As、Ni、Cd, 具体排序是: Fe > Zn > Pb > Mn > Cu > Cr > As > Ni > Cd。南京市大气 PM_{2.5} 中 9 种重金属质量浓度水平在参与比较的国内代表性城市中处中间水平。

(2) 南京市大气 PM_{2.5} 中重金属在 F1、F2、F3 及 F4 形态中的分布规律表明, Zn、Pb、Cd、Cu、Mn、As 主要以 F1 形态存在, 这 6 种元素易于吸附在颗粒物表面或形成易溶解的盐类。Ni 在 F1、F3 和 F4 形态中占比较均匀, 为 26% ~ 37%; 而 Fe、Cr 主要以 F4 形态存在, 分布比例为 71% 和 54%。

(3) 南京市大气 PM_{2.5} 中 k 值最高的元素是 Zn, 属于生物可利用性元素, 表明其在环境中迁移能力最强, 其余 8 种重金属 k 值为 0.2 ~ 0.8, 都属于潜在生物可利用性元素。

[参考文献]

- [1] 卢春, 黄磊, 易文涛, 等. 城市大气颗粒物中重金属形态及分布特征研究综述[J]. 山东化工, 2015, 44(18): 150-154.
- [2] 陈琳, 翟云波, 杨芳, 等. 长沙市夏季大气颗粒物中重金属的形态及其源解析[J]. 环境工程学报, 2010, 4(9): 150-154.
- [3] 吴桂萍, 黄富, 韩进, 等. 大气悬浮颗粒物中重金属含量和形态分析[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2014, 33(2): 18-21.
- [4] 罗建民, 王爱霞, 杨中. 乌鲁木齐市供暖期大气颗粒物中重金属分布特征与化学形态分析[J]. 环境研究与监测, 2015, 28(4): 7-12.
- [5] 杨华, 吴宇峰, 王静, 等. 超声提取-改进 BCR 法测定 PM_{2.5} 中 6 种重金属元素的化学形态[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(8): 1154-1158.
- [6] 钱枫, 杨仪方, 张慧峰. 北京交通环境 PM₁₀ 分布特征及重金属形态分析[J]. 环境科学研究, 2011, 24(6): 608-614.
- [7] 赵祥峰. 济南市近郊大气颗粒物中重金属形态分析及污染特征研究[D]. 济南: 山东大学, 2006.
- [8] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 环境空气质量标准: GB 3095—2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [9] 李丽娟, 温彦平, 彭林, 等. 太原市采暖季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评估[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4431-4438.
- [10] 陶俊, 张仁健, 段青春, 等. 北京城区 PM_{2.5} 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析[J]. 环境科学, 2014, 35(2): 411-417.
- [11] 邹卉, 张斌, 万正茂, 等. 苏州工业园区大气 PM_{2.5} 中主要重金属污染特征及其健康风险评估[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(4): 37-41.
- [12] 方宏达, 陈锦芳, 段金明, 等. 厦门市郊区 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中重金属的形态特征及生物可利用性研究[J]. 生态环境学报, 2015, 24(11): 1872-1877.
- [13] 胡燕, 杨敏娟, 孙乔. 上海市浦东新区 PM_{2.5} 中重金属污染现状研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(5): 718-721.
- [14] 汪浪, 李晓燕. 中国城市 PM_{2.5} 与 PM₁₀ 中重金属水平及分布差异[J]. 安全与环境学报, 2016, 16(5): 336-343.
- [15] 中国地质调查局. 生态地球化学评价样品分析技术要求: DD 2005-03(试行)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [16] 顾佳丽, 刘璐, 刘畅, 等. 锦州市大气颗粒物中重金属形态分析及生物有效性评价[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(8): 1136-1140.

· 征订启事 ·

欢迎订阅 2019 年度《环境监测管理与技术》

《环境监测管理与技术》杂志是由江苏省环境保护厅主管, 江苏省环境监测中心和南京市环境监测中心站联合主办的集学术性与实用性于一体的环境科技双月刊。本刊为全国中文核心期刊(2004)、中国科技核心期刊、中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊, 江苏省一级期刊。国内统一刊号: CN 32-1418/X, 国际标准刊号: ISSN 1006-2009。以从事环境管理、环境监测、环境监察和环境教学的专业技术人员、管理干部、教师及其他环境科技工作者为服务对象, 从多角度向读者介绍国内外环境保护的新成果、新技术、新动态和新经验。常设栏目有: 管理与改革、专论与综述、研究报告、调查与评价、监测技术、争鸣与探索等。

本刊邮发代号: 28-341, 全国各地邮局均可订阅。本刊逢双月 25 日出版, 定价为 15.00 元/期, 全年定价 90.00 元, 热忱欢迎新、老订户订阅。联系电话: (025) 83701931, 电子信箱: HJJS@chinajournal.net.cn。

欢迎订阅 2019 年度《环境科技》

《环境科技》是由江苏省环境保护厅主管, 江苏省徐州市环境监测中心站、江苏省环境科学研究院联合主办的集学术性与实用性于一体的环境科学技术类期刊, 为“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)。国内统一刊号: CN32-1786/X, 国际标准刊号: ISSN 1674-4829。本刊以直接为环境污染防治实践服务为宗旨, 重点报道环境科学最新实用技术、科研成果、治理开发及国内外最新信息与动态, 内容涉及水、气、声、固等污染处理技术及清洁生产、生态保护等实用技术的推广应用。对环境保护管理、科研院所、污染防治技术开发设计、环保产业、工矿企业等部门从事环保工作的管理和专业技术人员以及大专院校师生均有较强的参考价值, 欢迎有关单位和个人订阅。

本刊邮发代号: 28-179, 全国各地邮局均可订阅, 也可以直接向本刊编辑部邮购。本刊每逢双月 25 日出版, 定价(含邮费) 15 元/期, 全年 90 元。

邮局汇款: 《环境科技》编辑部(收款单位名称), 地址: 徐州市新城区彭祖大道路西, 邮编: 221018, 电子信箱: jshjkj@126.com, 电话: 0516-85635681; 85635682, 传真: 0516-85737126。