

北京市冬季 PM_{2.5} 中水溶性重金属污染特征

王晴晴^{1,2},马永亮³,谭吉华^{2,3*},杨复沫⁴,韦莲芳²,段菁春⁵,贺克斌³(1.中国科学院大气物理研究所,大气边界层物理和大气化学国家重点实验室,北京 100029; 2.中国科学院大学资源环境学院,北京 100049; 3.清华大学环境学院,国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室,北京 100084; 4.中国科学院重庆绿色智能技术研究院,三峡生态环境研究所,重庆 401122; 5.中国环境科学研究院,环境基准与风险评估国家重点实验室,北京 100012)

摘要:于 2011 年冬季使用 SASS 采样器在清华大学采集 PM_{2.5} 样品,并对其中重金属和水溶性重金属(As、Cd、Cr、Cu、Mn、Pb 和 Zn 等)以及无机离子进行了分析。结果表明,采样期间水溶性重金属浓度较高,As、Cd、Cr、Cu、Mn、Pb 和 Zn 平均浓度依次为 8.42,3.18,1.99,7.84,30.82,49.27,412.81ng/m³。Cd 和水溶性 As 平均浓度超过《环境空气质量标准》中建议浓度限值。水溶性重金属在重污染期间易出现富集,灰霾和采暖期间 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Pb 和 Zn 平均浓度都有增加趋势。水溶性重金属的逐日变化趋势与重金属和 PM_{2.5} 有较好的一致性。水溶性重金属在重金属中比重:50%≤Zn 和 As;20%<V, Mn, Se, Sr, Cd, Sb≤50%;其他元素≤20%。Zn 水溶性比例高达 66.8%,鉴于其浓度高、毒性强,应成为重点研究对象。受不同污染状况的影响时,Cd、Mn 和 Pb 的水溶性稳定,As、Cr、Cu 和 Zn 的水溶性较稳定。采样期间北京市 PM_{2.5} 中 Cd、Cr、Cu、Mn、Pb 和 Zn 的水溶性随中和比率(NR)的变大而增强,As 水溶性随 NR 变大而减弱。

关键词:PM_{2.5}; 水溶性重金属; 重金属; 灰霾; 采暖期

中图分类号:X131.1 文献标识码:A 文章编号:1000-6923(2014)09-2204-07

Characterization of water-soluble heavy metals of PM_{2.5} during winter in Beijing. WANG Qing-qing^{1,2}, MA Yong-liang³, TAN Ji-hua^{2,3*}, YANG Fu-mo⁴, WEI Lian-fang², DUAN Jing-chun⁵, HE Ke-bin³ (1.State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2.College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.State Environmental Protection Key Laboratory of Sources and Control of Air Pollution Complex, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4.Three Gorges Institute of Ecological Environment, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 401122, China; 5.State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*, 2014,34(9) : 2204~2210

Abstract: PM_{2.5} samples were collected at Tsinghua University by SASS sampler in winter 2011. Heavy metals and water-soluble heavy metals of As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb and Zn, as well as water inorganic soluble ions were analyzed. The results indicated that the concentrations of water-soluble heavy metals were at high levels during the sampling period. The average concentrations of water-soluble heavy metals of As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb and Zn were 8.42, 3.18, 1.99, 7.84, 30.82, 49.27 and 412.81ng/m³, respectively. The average concentrations of Cd and water-soluble As exceeded the National Proposed Standard of Ambient Air Quality Standard, more attention should be paid to these two elements. Water-soluble heavy metals were enhanced during heavily polluted episodes. Compared with non-haze and non-heating period, water-soluble As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb and Zn increased during haze days and heating period. The variations of water-soluble heavy metals tracked well with those of total heavy metals and PM_{2.5}. The fractions of water-soluble heavy metals in total heavy metals were ≥50% for Zn and As; <20% and ≤50% for V, Mn, Se, Sr, Cd, Sb; and ≤20% for the rest elements. The water-soluble Zn contributing up to 66.8% of the total Zn was of particular concern due to its high concentration level and toxicity. The water-solubility of Cd, Mn and Pb was stable during different pollution conditions,

收稿日期:2014-01-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41105111,41275134);国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室基金(SCAPC201401)

* 责任作者, 副教授, tanjh@ucas.ac.cn

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

whereas it was less stable for As, Cr, Cu and Zn. During the study period, the water-solubility of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn increased as a function of neutralization ratio (NR), whereas, As showed an opposite trend.

Key words : PM_{2.5}; water-soluble heavy metals; heavy metals; haze; heating period

目前,我国大气气溶胶污染日趋严重,由气溶胶污染造成的能见度恶化事件越来越多^[1].灰霾天气中大量极细微的粒子,很大部分可通过呼吸道进入人体肺泡,造成对人群的伤害,暴露在气溶胶浓度非常高的环境中可能导致呼吸道和心血管疾病以及肺癌等^[2].大气颗粒物中重金属因其毒性和生物富集性而备受关注^[3].重金属对健康影响不仅取决于元素的种类、浓度和化学物种形态,还取决于其组合形式^[4-6]和附着粒子的粒径大小,细粒子中的重金属对人体危害更大^[7].毒理性研究表明重金属,尤其是水溶性过渡重金属,可以诱发活性氧(ROS)的产生,是颗粒物中的潜在致害组分^[8-9],重金属的水可溶性是评价其健康效应的一个重要参数^[8,10-12].例如,水溶性金属是大鼠急性炎症的主要原因^[13],水溶性 Cu 可以刺激肺上皮细胞中的核转录因子 NF- κ B^[14],水溶性 Zn 则是小鼠肺的致毒因子^[12].此外,水溶性重金属还可以促进 OH· 产生^[15], OH· 是一种氧化剂,对人体健康有不利的影响.国内对大气颗粒物中水溶性重金属质量浓度、其在总重金属中的比重以及影响因素的研究比较缺乏,但是也有相关研究结果,澳门 PM₁₀^[16]中重金属与水溶性重金属氧化性损伤能力相似,说明氧化性损伤能力主要来自于水溶性重金属.北京市近两年来强霾事件频发^[17],冬季采暖期间尤甚,本研究选取北京市冬季 PM_{2.5} 中水溶性重金属进行分析,讨论其污染水平及污染特征、其在重金属和 PM_{2.5} 中比重变化规律及其与气溶胶酸碱性的关系,以期为大气颗粒物的健康效应和生态效应评价提供基础数据. As 虽然是非金属元素,但由于 As 具有与重金属相似的健康效应,本文将 As 与重金属共同讨论.

1 大气颗粒物采样和实验分析

1.1 大气颗粒物采样

本研究使用 SASS PM_{2.5} 化学物种采样器 ?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

(Met One Inc, UAS)收集样品,各通道流量均为 6.7L/min.第一通道放 Teflon 膜,用于颗粒物质量浓度量和水溶性离子分析;第二通道放置 Teflon 膜,用于水溶性重金属和重金属分析.采样时间为 2011 年 11 月 8~30 日,采样周期为 24h,共收集 20 个有效样品,样品在 -17℃ 条件下保存.

1.2 实验分析

1.2.1 水溶性离子分析 采用美国 Dionex600 型离子色谱仪进行水溶性离子分析^[18].前处理:(1)依次用去离子水(滴 3~4 滴酒精)、超纯水(电阻系数:18MΩ/cm)清洗试管、密封玻璃瓶;(2)将样品放入密封玻璃瓶中,加入超纯水,并在超声仪中放入冰袋防止水温过高;(3)用一次性过滤头(0.45μm 微孔滤膜)把液体转移到试管,重复超声一次,将两次滤液合并后平均分为两份,一份用于水溶性无机离子分析,一份用于水溶性重金属的 ICP-MS 分析,滤液样品 4 保存.(4)在北京师范大学分析测试中心分析水溶性离子,分析阴离子和阳离子的淋洗液分别为弱碱(76.2mol/L NaOH + H₂O)和弱酸(20mol/L MSA).分析的离子有 Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 和 NH₄⁺ 等.

1.2.2 重金属元素分析 ICP-MS 和 XRF 是普遍接受的大气颗粒物元素分析方法^[19-21].已有研究证明 XRF 法测得的元素含量与 ICP-MS 的结果对比,相对误差在 4% 以内^[22].ICP-MS 有较低的检出限,样品重复性好,但是前处理需要进行加强酸消解,危险性稍高且操作复杂.XRF 对于高含量的元素检测操作方便,对样品没有损耗,不需要前处理,分析时效性好,但它对于低浓度的元素检测有局限性,不适用于分析本研究 Teflon 膜样品中溶解的水溶性重金属.考虑到两种操作方法的适用性,选用 ICP-MS 分析水溶性重金属,选用 XRF 分析重金属.采用 ICP-MS 分析水溶性重金属时,前处理与水溶性离子的前处理方法一致,将预处理的样品送去清华大学分析测试中心进行 ICP-MS 测试.在中国科学院地球环境研究所使

用高能色散 X 射线荧光光谱仪(EDXRF 5)进行 Teflon 膜样品总重金属元素分析。

1.3 气溶胶酸碱性计算

选用中和比率(NR)近似计算气溶胶的酸碱性。Nss-SO₄²⁻(非海盐 SO₄²⁻)含量由大气颗粒物中 SO₄²⁻总含量扣除海盐贡献量计算(海盐颗粒物中 SO₄²⁻/Na⁺=0.251)^[23-24]。当 PM_{2.5} 中 [NH₄⁺] 与 [SO₄²⁻,nss]+[NO₃⁻] 的当量浓度呈现较好的正相关关系时(本研究中为 0.98)可以用此方法来近似计算北京市气溶胶酸碱度^[25]。Nss-SO₄²⁻与中和比率的计算公式分别为:

$$\text{SO}_4^{2-,nss} = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.251 \times [\text{Na}^+] \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (1)$$

$$\text{NR} = [\text{NH}_4^+]/([\text{SO}_4^{2-,nss}] + [\text{NO}_3^-]) \quad (\text{neq}/\text{m}^3) \quad (2)$$

当中和比率 NR 大于或接近 1 时,说明颗粒物呈中性或碱性,较小的 NR 值说明其偏酸性^[23]。

2 结果与讨论

2.1 水溶性重金属的污染特征

采样期间 PM_{2.5} 污染严重,浓度平均值为 111.21 μg/m³。水溶性重金属和重金属的平均浓度如表 1 所示。除水溶性 Pb 外,其他水溶性重金属是美国田纳西东部 1977 年 10 月份 TSP 样品对应酸溶性重金属浓度的 3.2~13.7 倍^[26]。除水溶性 V, Ni 外,是新加坡 2003~2005 年居民区采样样品对应 PM_{2.5} 中水溶性重金属的 1.5~20.5 倍^[27]。这表明我国大气细粒子中水溶性重金属的浓度水平也很高。采样期间水溶性重金属和重金属浓度较高。常受关注的几种重金属^[28]As、Cd、Cr、Cu、Mn、Pb 和 Zn 的平均浓度依次为 15.63, 15.70, 13.42, 47.73, 104.19, 310.45, 618.13 ng/m³, 其对应水溶性重金属的平均浓度依次为 8.42, 3.18, 1.99, 7.84, 30.82, 49.27, 412.81 ng/m³。各水溶性重金属和重金属在颗粒物中的含量很小,重金属一般低于 10⁻³,水溶性重金属一般低于 10⁻⁴,但是它们的健康效应不容忽视^[16,29]。As、Pb 和 Cd 具有一定的致癌能力,As 和 Cd 对人体有潜在致畸作用,Pb 对胎儿有毒性作用^[30-32],因此《环境空气质量标准》^[33]中对 Pb 制定了标准限值对 As 和 Cd 制定了建议标准限值,其中 Pb 的季平均浓度限值为 1000 ng/m³, As 和 Cd 年平均参考浓度限值分别为 6.5 ng/m³。

表 1 水溶性重金属和重金属的平均浓度、二者比值及二者在 PM_{2.5} 中的浓度百分比

Table 1 Mean concentrations of water-soluble heavy metals and heavy metals, the ratios of water-soluble heavy metals to total metals and PM_{2.5}, and the fractions of total heavy metals in PM_{2.5}

元素	水溶性重金属 (ng/m ³)	总重金属 (ng/m ³)	水溶性/总重金属	水溶性重金属/PM _{2.5} (×10 ⁻⁴)	总重金属/PM _{2.5} (×10 ⁻³)
As	8.42	15.63	0.5383	0.7567	0.1406
Ag	0.01	4.55	0.0013	0.0005	0.0415
Cd	3.18	15.70	0.2023	0.2857	0.1412
Co	0.16	4.55	0.0342	0.0140	0.0410
Cr	1.99	13.42	0.1480	0.1785	0.1206
Cu	7.84	47.73	0.1643	0.7051	0.4291
Mn	30.82	104.19	0.2958	2.7715	0.9370
Ni	0.30	2.32	0.1314	0.0273	0.0208
Pb	49.27	310.45	0.1587	4.4303	2.7916
Sb	5.87	15.99	0.3671	0.5277	0.1438
Se	2.53	7.74	0.3274	0.2278	0.0696
Sn	0.36	12.04	0.0297	0.0322	0.1084
Sr	4.84	10.23	0.4732	0.4355	0.0920
V	1.43	3.29	0.4342	0.1285	0.0296
Zn	412.81	618.13	0.6678	37.1206	5.5586

注:“水溶性”指“水溶性重金属”

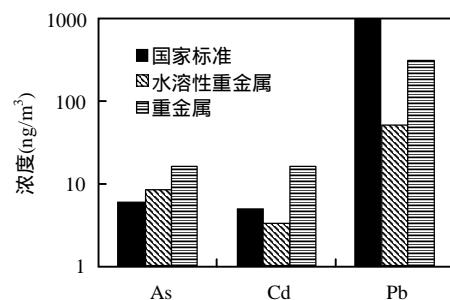


图 1 As,Cd,Pb 和水溶性 As,Cd,Pb 与《环境空气质量标准》^[33]比较

Fig.1 Comparison of average concentrations of total As, Cd, Pb and water-soluble As, Cd, Pb with national ambient air quality standard

由图 1 可见,北京市 PM_{2.5} 中水溶性重金属和重金属与标准参考浓度限值相比较, Pb、As 和 Cd 浓度水平都较高, Pb 和水溶性 Pb 的平均浓度没有超过浓度建议限值,但是 Cd(15.70 ng/m³)、As(15.64 ng/m³)和水溶性 As(8.42 ng/m³)超过浓度

建议限值,说明北京市 PM_{2.5} 中 Cd 和 As 的污染比较严重,对这两种元素应该加强研究和控制。

由图 2 可见,11月 11 日、16 日、22 日和 27 日 PM_{2.5} 达到浓度极大值,26 日 PM_{2.5} 处在高污染水平(26 日 228.1 μg/m³,27 日 237.5 μg/m³),除 Cd 外,水溶性重金属和重金属在这几日都出现了极大

值。11月 9 日、13 日、20 日、23 日和 29 日 PM_{2.5} 出现极小值,19 日 PM_{2.5} 浓度处在低污染水平(19 日 32.0 μg/m³,20 日 29.5 μg/m³,二者仅相差 2.5 μg/m³),水溶性重金属和重金属的极小值也都在落在这几日。以上表明,水溶性重金属、重金属和 PM_{2.5} 浓度的逐日变化趋势基本一致。

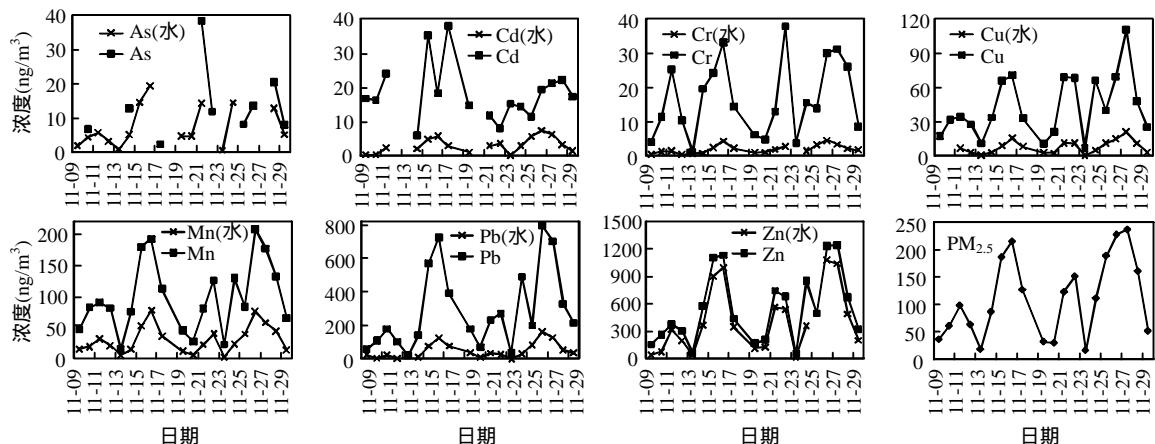


图 2 水溶性重金属、重金属和 PM_{2.5} 浓度逐日变化

Fig.2 Daily concentration variations of water-soluble heavy metals, heavy metals and PM_{2.5}

图例中(水)表示水溶性重金属

2.2 大气重金属水溶解能力

图 2 中水溶性重金属和重金属的逐日变化趋势一致性很好,但由于采用 ICP-MS 和 XRF 法分别分析了水溶性重金属和重金属,因此计算重金属水溶性分数时会存在系统误差。表 1 中计算出的重金属的水溶性百分比:50%≤Zn、As;20%<V、Mn、Se、Sr、Cd、Sb≤50%;其他元素≤20%。这一结果与在英国爱丁堡测得的 PM_{2.5} 中水溶性重金属/重金属^[8](Ti 和 Fe≤20%;20%<Cr、Mn 和 Ni≤50%;50%≤V、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb)结果类似,与在新加坡开展的研究^[27]也近似(20%<Cu、Co、Fe 和 V≤35% 和 50%≤Ni、Mn 和 Zn)。图 2 中 Zn 浓度为 618.13 ng/m³,其水溶性比例高达 66.8%,Zn 和水溶性 Zn 的浓度都很高,且变化趋势非常接近,水溶性 Zn/Zn 的最高值出现在 11 月 16 日(88.0%),此时 PM_{2.5} 浓度出现峰值(215.5 μg/m³)。高比例的水溶性重金属标志着该元素主要来自于人为源,人为源中的重金属主要来自于金属的磨损、金属蒸汽的冷凝颗粒。

或者冷凝后附着在其他颗粒物表面,这些重金属成分比地壳内的重金属更加活跃^[8],且 Zn 属剧毒型重金属^[11],因此 Zn 将来也应成为重点研究对象。此外图 2 中,虽然 Pb 的平均浓度不超季平均浓度限值,但是在重污染期间 Pb、As 和 Cd 的浓度超年平均浓度限值^[33]的概率较高,所以重污染情况下大气中有害重金属的含量对人体健康的危害依然很大。

2.3 不同期间水溶性重金属的污染特征

结合“Weather Underground”网站(<http://www.wunderground.com/>)公布的北京市后海观测站的气象数据资料,根据灰霾^[34]定义划分出灰霾天和非灰霾天,其中 11 月 9 日、12 日、13 日、18 日、19 日、20 日、22 日和 23 日为非灰霾天(共 8d),其他为灰霾天(共 12d)。北京 2011 年冬季 11 月 15 日正式开始集中供暖,且主要为燃煤采暖,以 15 日为界限,划分出取暖期(共 6d)和非取暖期(共 14d)。对收集的样品进行不同污染期平均浓度对比得出图 3。

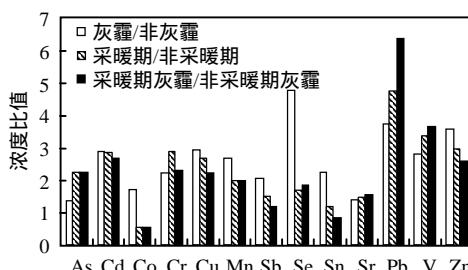


图3 水溶性重金属灰霾天/非灰霾天、采暖期/非采暖期和采暖期灰霾/非采暖期灰霾浓度比值

Fig.3 Concentration Ratios of water-soluble heavy metals between haze days and non-haze days, heating period and non-heating days, haze days during heating period and non-haze days during heating period, respectively

重污染期间重金属浓度有浓度富集的趋势^[35],从图3可以看出,灰霾天相对于非灰霾天水溶性重金属浓度都有增加的趋势,水溶性 As、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Sb、Se、Sn、Sr、Pb、V 和 Zn 依次增加了 0.39、1.90、0.73、1.21、1.93、1.66、1.07、3.78、1.24、0.41、2.75、1.81、2.59 倍;除 Co 外,采暖期相对于非采暖期的水溶性重金属浓度都有增加的趋势,水溶性 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Sb、Se、Sn、Sr、Pb、V 和 Zn 依次增加了 1.24、1.86、1.88、1.66、0.99、0.50、0.71、0.18、0.47、3.75、2.36、1.97 倍.从整个采样期来看,水溶性 V、Cr、As 和 Pb 在采暖期放大的倍数比灰霾期要大,增大幅度依次为 0.20、0.30、0.61 和 0.27,石油和煤燃烧是 V、Cr、As 和 Pb 的主要排放源^[36-37],因此采暖期燃煤排放对它们的影响较大;水溶性 Cu、Zn、Sr 和 Cd 在两种典型污染过程中放大的倍数几乎持平,它们的主要来源有机动车排放、轮胎磨损、钢铁冶炼^[38-40],所以采暖期对它们的影响较小.除 Co 和 Sn 外,采暖期的灰霾天(共 5d)比非采暖期的灰霾天(共 3d)水溶性重金属污染水平更高,水溶性 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Sb、Se、Sr、Pb、V 和 Zn 依次增加了 1.24、1.69、1.31、1.23、1.00、0.19、0.87、0.58、5.35、2.63、1.61 倍,即采暖期灰霾天的水溶性 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Pb、V 和 Zn 是非采暖期灰霾天污染水平的二倍以上.此外,各水溶性重金属水溶性百分比的灰霾天/非灰霾天(括号内左边值)和采暖期/非采暖期(括号内

右边值):Cd(1.2,1.7)、Cr(1.1,1.8)、Mn(1.1,1.1)、Pb(1.0, 1.3)、V(1.8, 3.3)、Zn(1.2,1.3)、Co(0.6,0.5)、Sr(0.8, 1.0)、Sn(0.4,0.5)、Sb(0.6,1.1),表明大部分重金属水溶性能力在重污染过程中会增强,尤其是大气颗粒物中浓度较高的重金属组分.

2.4 水溶性重金属与气溶胶酸碱性的关系

酸雨淋溶条件下 PM₁₀ 中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 均有不同程度释放^[41],Cd 和 Zn 的释放率明显高于 Cu 和 Pb,随模拟酸雨 pH 值降低,重金属的释放强度显著提高.本研究对 PM_{2.5} 中无机离子进行测定,根据气溶胶酸碱性计算公式估算大气颗粒物的酸碱性,探讨气溶胶酸碱性与水溶性重金属之间的关系.采样期间 NR 范围为 0.77~1.26,这与 2008~2009 年北京城区冬季 PM_{2.5} 样品相似^[42].

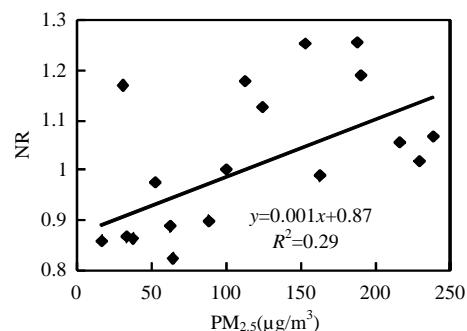


图4 PM_{2.5} 浓度和 NR 逐日变化趋势相关性

Fig.4 Correlation of neutralization ratio (NR) vs. PM_{2.5}

从 PM_{2.5} 和 NR 变化趋势相关性(图4)可以看出,PM_{2.5} 较高时颗粒物碱性较强.通常颗粒物粒径越小酸性越强^[43],NR 变小可能跟颗粒物浓度较低时含小粒径颗粒物的百分比更高有关.颗粒物的来源不同,则粒径组成和 NR 值等也会发生变化,若已知颗粒物来源、重金属的粒径分配规律、颗粒物粒径与 NR 之间的关系以及和 NR 与重金属水溶性的关系,就能推算出水溶性重金属的浓度水平.所以,探索水溶性重金属与气溶胶酸碱性之间的关系很有意义.

由图 5 可见,水溶性 Cd、Cr、Cu、Mn、Pb 和 Zn 百分比与 NR 值呈正相关,即其水溶性随着 NR 变大而增强.水溶性 As 百分比与 NR 值呈负相关,即其水溶性随着 NR 变大而减弱.与 NR 值相关系数由高到低依次为 Cd、As、Zn、Cr、Mn、Pb、Cu,表明

气溶胶酸碱性对水溶性的影响逐渐减弱。已知向 Zn²⁺ 等离子溶液中滴加氨水,生成 Zn(OH)₂ 白色沉淀;氨水过量时,沉淀又溶解,生成了络合物 Zn(NH₃)₄²⁺,对于 Cd²⁺ 也有同样的现象发生,所以

颗粒物中重金属的水溶性能力在一定的酸碱性范围内可能与碱性呈正比而在另外的酸碱性范围内与酸性呈正比,特定重金属水溶性随酸碱性增加或者减小的界限需要更加细致的研究。

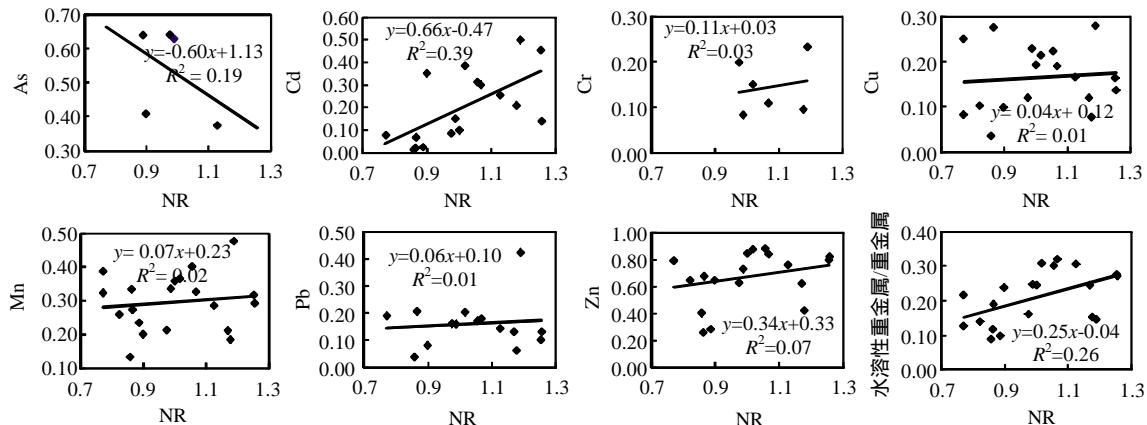


图 5 水溶性重金属浓度百分比与 NR 的线性相关性

Fig.5 Correlations of water-soluble heavy metals concentration percentages vs. NR

3 结论

3.1 水溶性重金属与重金属、PM_{2.5} 的浓度逐日变化趋势一致。灰霾天各水溶性重金属浓度都有增加的趋势;除 Co 外,采暖期水溶性重金属都有增加的趋势。除 Co、Sn 外,采暖期的灰霾天比非采暖期的灰霾天水溶性重金属污染水平更高。

3.2 北京市水溶性重金属污染水平较高。水溶性重金属在重金属的比重为 50%≤Zn、As,20%<V、Mn、Se、Sr、Cd、Sb≤50%,其他元素≤20%.Cd 和水溶性 As 已超过《环境空气质量标准》建议浓度限值,剧毒型重金属 Zn 水溶性比例高达 66.8%,对 Cd、As、Zn 的研究和控制应该加强。

3.3 北京市冬季 PM_{2.5} 中各重金属的水溶性能力受 NR 值的影响不同。Cd、Cr、Cu、Mn、Pb、Zn 的水溶性随着 NR 的变大而增强,As 的水溶性随着 NR 的变大而减弱。Cd、As、Zn、Cr、Mn、Pb、Cu 的水溶性与 NR 的相关性依次减弱。水溶性重金属的总浓度受气溶胶酸碱度的影响,且随着气溶胶碱性的增加而缓慢增加。

参考文献 :

- [1] 吴 兑.近十年中国灰霾天气研究综述 [J].环境科学学报, 1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>
- [2] 吴 兑.灰霾天气的形成与演化 [J].环境科学与技术, 2011, 34(3):157-161.
- [3] 周志军,严 珍.在线大气颗粒物中水溶性重金属离子分析方法研究 [C]//第六届全国环境化学大会暨环境科学仪器与分析仪器展览会摘要集, 2011.
- [4] Gao X, Yu Q, Chen L. Health effects of airborne particulate matter trace elements [J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2005,18(5):349-355.
- [5] Li W, Shi Z, Yan C, et al. Individual metal-bearing particles in a regional haze caused by firecracker and firework emissions [J]. Science of the Total Environment, 2013,443:464-469.
- [6] Li W, Wang Y, Collett J L, et al. Microscopic evaluation of trace metals in cloud droplets in an acid precipitation region [J]. Environmental Science and Technology, 2013,47(9):4172-4180.
- [7] Birmili W, Allen A G, Bary F, et al. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic [J]. Environ. Sci. Technol., 2006,40(4): 1144-1153.
- [8] Heal M R, Hibbs L R, Agius R M, et al. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK [J]. Atmos. Environ., 2005,39(8):1417-1430.
- [9] Costa D L, Dreher K L. Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animal models [J]. Environmental Health Perspectives, 1997,105(5):1053-1060.
- [10] Niu J, Rasmussen P E, Hassan N M, et al. Concentration

2012,32(2):257-269.

- distribution and bioaccessibility of trace elements in nano and fine urban airborne particulate matter: Influence of particle size [J]. Water, Air and Soil Pollution, 2010,213(1-4):211-225.
- [11] 冯茜丹,党志,黄伟林.广州市秋季PM_{2.5}中重金属的污染水平与化学形态分析 [J]. 环境科学, 2008,29(3):569-575.
- [12] Adamson I, Prieditis H, Hedgecock C, et al. Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2000,166(2):111-119.
- [13] Dreher K L. Particulate matter physicochemistry and toxicology: In search of causality-a critical perspective [J]. Inhalation Toxicology, 2000,12(3):45-57.
- [14] Jimenez L, Thompson J, Brown D, et al. Activation of nf- κ b by PM₁₀ occurs via an iron-mediated mechanism in the absence of ikB degradation [J]. Toxicol. Appl. Pharmacol., 2000,166(2):101-110.
- [15] Shi T, Schins R P, Knaapen A M, et al. Hydroxyl radical generation by electron paramagnetic resonance as a new method to monitor ambient particulate matter composition [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003,5(4):550-556.
- [16] 邵龙义,沈蓉蓉,王静,等.澳门可吸入颗粒物的氧化性损伤能力及原因探讨 [J]. 中国科学:地球科学, 2013,43(7):824-830.
- [17] 杨欣,陈义珍,刘厚风,等.北京2013年1月连续强霾过程的污染特征及成因分析 [J]. 中国环境科学, 2014,34(2):282-288.
- [18] 余学春,贺克斌,马永亮,等.气溶胶水溶性无机物及有机物的离子色谱测定 [J]. 环境化学, 2004,23(2):218-222.
- [19] Wei B, Yang L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China [J]. Microchemical Journal, 2010,94(2):99-107.
- [20] 潘月鹏,王跃思,杨勇杰,等.区域大气颗粒物干沉降采集及金属元素分析方法 [J]. 环境科学, 2010,31(3):553-559.
- [21] 滕恩江,胡伟,吴国平,等.中国四城市空气中粗细颗粒物元素组成特征 [J]. 中国环境科学, 1999,19(3):238-242.
- [22] 叶华俊,郭生良,姜雪娇,等.基于XRF技术的大气重金属在线分析仪的研制 [J]. 仪器仪表学报, 2012,33(5):1161-1166.
- [23] Colbeck I, Harrison R M. Ozone-secondary aerosol-visibility relationships in north-west England [J]. Sci. Total Environ., 1984,34(1):87-100.
- [24] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. Atmos. Environ., 1990,24(4): 815-822.
- [25] 吕文英,徐海娟,王新明.广州城区秋季大气PM_{2.5}中主要水溶性无机离子分析 [J]. 环境科学与技术, 2010,33(1):145-146.
- [26] Lindberg S, Harriss R. Water and acid soluble trace metals in atmospheric particles [J]. Journal of Geophysical Research: Oceans (1978-2012), 1983,88(C9):5091-5100.
- [27] Karthikeyan S, Joshi U M, Balasubramanian R. Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban airborne particulate matter: Evaluation of bioavailability [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 576(1):23-30.
- [28] 朱石麟,冯茜丹,党志.大气颗粒物中重金属的污染特性及生物有效性研究进展 [J]. 地球与环境, 2008,36(1):26-32.
- [29] Younas M, Shahzad F, Afzal S, et al. Assessment of cd, ni, cu, and pb pollution in Lahore, Pakistan [J]. Environ. Inter., 1998,24(7): 761-766.
- [30] 李凤菊,邵龙义,杨书申.大气颗粒物中重金属的化学特征和来源分析 [J]. 中原工学院学报, 2007,18(2):7-10.
- [31] Hu X, Zhang Y, Ding Z, et al. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China [J]. Atmos. Environ., 2012,57: 146-152.
- [32] Hu Z, Shi Y, Niu H, et al. Synthetic musk fragrances and heavy metals in snow samples of Beijing urban area, China [J]. Atmos. Res., 2012,104:302-305.
- [33] GB3095-2012 环境空气质量标准 [S].
- [34] QX/T133-2010 霾的观测和预报等级 [S].
- [35] 王晴晴,谭吉华,马永亮,等.佛山市冬季PM_{2.5}中重金属元素的污染特征 [J]. 中国环境科学, 2012,32(8):1384-1391.
- [36] Tian H, Wang Y, Xue Z, et al. Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980-2007 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010,10(23):11905-11919.
- [37] Lin C C, Chen S J, Huang K L, et al. Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road [J]. Environ. Sci. Technol., 2005,39(21):8113-8122.
- [38] 谭吉华,段菁春.中国大气颗粒物重金属污染、来源及控制建议 [J]. 中国科学院研究生院学报, 2013,30(2):145-155.
- [39] Chow J C, Watson J G, Kuhns H, et al. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the big bend regional aerosol visibility and observational study [J]. Chemosphere, 2004,54(2):185-208.
- [40] Khare P, Baruah B. Elemental characterization and source identification of PM_{2.5} using multivariate analysis at the suburban site of north-east India [J]. Atmos. Res., 2010,98(1):148-162.
- [41] 冯茜丹,党志,王焕香,等.PM₁₀中重金属的分布及其在模拟酸雨中的释放 [J]. 环境科学, 2006,27(12):2386-2391.
- [42] 邓利群,李红,柴发合,等.北京东北部城区大气细粒子与相关气体污染特征研究 [J]. 中国环境科学, 2011,31(7):1064-1070.
- [43] 王文兴,许鹏举.中国大气降水化学研究进展 [J]. 化学进展, 2009,21(2):266-281.

致谢:感谢于小君在实验过程中的PM_{2.5}样品采集工作。

作者简介:王晴晴(1988-),女,山东济宁人,中国科学院大气物理研究所博士研究生,主要研究方向为大气环境,发表论文2篇。