

文章编号:1673-0062(2016)03-0110-06

衡阳市中心城区冬季雾霾天 PM_{2.5} 中重金属污染初探

田 蓉,刘迎云*,熊 佩,陈 攀

(南华大学 环境保护与安全工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:为了解衡阳市中心城区雾霾天 PM_{2.5} 中重金属污染特征与来源,2014~2015 年连续 2 年对衡阳市城区冬季大气 PM_{2.5} 进行采集.通过滤膜称重法测量 PM_{2.5} 质量浓度,微波消解—原子吸收光谱法(AAS)测定 PM_{2.5} 中 Pb、Cd、Cu、Cr、Ni 和 Fe 等 6 种重金属元素质量浓度,结合富集因子法对衡阳城区大气 PM_{2.5} 进行来源解析.结果表明:采样期间,衡阳市中心城区冬季雾霾天 PM_{2.5} 平均质量浓度均超过国家二级标准,2014 和 2015 年冬季 PM_{2.5} 中重金属污染趋势基本相同,分别为 Cu>Fe>Pb>Cr>Ni>Cd 和 Cu>Fe>Cr>Pb>Ni>Cd,表明衡阳城区冬季重金属污染规律明显,富集因子法分析后发现 PM_{2.5} 中 Pb、Cd、Cu、Cr、Ni 和 Fe 元素的 EF 值均大于 10,明显来自于人为污染源,其中 Cd、Cu 为极强富集,污染可能来源于城区周围金属冶炼和工业燃煤烟尘.

关键词:大气 PM_{2.5};重金属;污染水平;富集因子

中图分类号:X51 文献标识码:B

Primary Study on Pollution of Heavy Metals in PM_{2.5} under Haze-fog Weather in Hengyang City During Winter

TIAN Rong, LIU Ying-yun*, XIONG Pei, CHEN Pan

(School of Environmental Protection and Safety Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract:To study pollution characteristics and sources of heavy metals in PM_{2.5} under haze-fog weather in Hengyang city, atmospheric particulate matters in Hengyang city were investigated during 2014~2015 winter. The concentration of PM_{2.5} were measured by filter membrane weighting method and microwave digestion and atomic absorption spectroscopy (AAS) method were used for analyzing 6 heavy metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni and Fe) in PM_{2.5}, pollution characteristics of heavy metals in PM_{2.5} were analyzed by enrichment factor

收稿日期:2016-03-24

基金项目:南华大学研究生科研创新基金资助项目(2015XCX29)

作者简介:田 蓉(1992-),女,湖南益阳人,南华大学环境保护与安全工程学院硕士研究生.主要研究方向:大气污染监测与控制.*通讯作者.

method. The results indicated that the concentrations of atmospheric PM_{2.5} under haze-fog weather were much higher than the 24 h mean value (75 μg/m³) in National Ambient Air Quality Standard during the sampling period. The pollution concentration of heavy metals in PM_{2.5} showed stable trend, which were Cu>Fe>Pb>Cr>Ni>Cd and Cu>Fe>Cr>Pb>Ni>Cd, respectively. The result of enrichment factor analysis showed that the EF values of Pb, Cd, Cu, Cr, Ni and Fe in PM_{2.5} were higher than 10, those elements came from man-made pollution sources obviously, and Cd and Cu were extremely enriched, the pollution may come from metal smelting or industrial coal combustion in urban area.

key words: atmospheric PM_{2.5}; heavy metals; pollution level; enrichment factor

近年来,我国空气污染问题日趋复杂,空气污染类型由煤烟型污染向燃煤燃油、机动车尾气复合型污染转变^[1],大气PM_{2.5}污染仍然是全国各地防控的重点。PM_{2.5}又称可入肺颗粒物,由于其粒径小、比表面积大等特点,表面极易吸附病菌、多环芳烃(PAHs)和重金属等污染物,长期暴露于高浓度环境下,容易引发健康危害。早在20世纪90年代,哈佛大学的六城市研究^[2]及美国癌症学会^[3]长期队列研究,就确证了大气污染导致暴露人群死亡率升高及肺癌死亡率升高的长期健康效应。为保障社会及人民长远利益,2013年国务院发布《大气污染防治行动计划》(简称“大气十条”),全国各地积极投入到大气污染防治行动中,衡阳市是湖南省主要工业城市,金属冶炼和化工企业较多,近两年受不利气象影响,加上其南高北低的盆地形势,冬季大气污染物难以扩散。衡阳市大气颗粒物以5 μm以下的粒径为主,其中PM_{2.5}占PM₁₀的比例达到99%以上^[4]。因此,对衡阳市近两年冬季雾霾天大气PM_{2.5}及重金属进行测定及分析,对于正确认识衡阳市空气污染水平有着重要科学意义。

1 实验部分

1.1 采样

1.1.1 采样设置

根据国家《环境空气质量监测规范(试行)》中采样要求,结合衡阳市中心城区人口及建成区面积,将采样点设于南华大学城市建设学院6号楼楼顶(112°58' E, 26°91' N),距离地面约15 m,该点位于市中心,几乎不受邻近工业污染源影响,其东部和北部有较多繁华商业区,西部和南部靠近交通主干道,人流量和车流量均很大,将其作为衡阳市中心城区大气颗粒物监测点具有代表意义。连续2年对冬季雾霾天大气PM_{2.5}进行24 h连续

采样,采样工具为TH-1000C型智能大容量空气总悬浮颗粒采样器(装载大气PM_{2.5}采样切割器),抽气流量设为1.05 m³/min,采样气压设为101.325 kPa。

1.1.2 采样前后滤膜预处理

采样滤膜为玻璃纤维滤膜,采样前滤膜在马弗炉中400℃灼烧4 h,然后将其放入60℃电热恒温鼓风干燥箱中稳定24 h,用电子天平称重,滤膜质量记为W₁,采样后将滤膜置入60℃电热恒温鼓风干燥箱中稳定6 h后称重,滤膜质量记为W₂。采样过程中,记录好标准状况条件下的采样体积V以及相关气象参数,文中提及的气象参数来自中国气象局网站。

1.2 PM_{2.5}质量浓度测定

PM_{2.5}质量浓度的测定方法按《环境空气PM₁₀和PM_{2.5}的测定重量法》(HJ618—2011)进行。衡阳市冬季大气PM_{2.5}质量浓度按下式计算:

$$\rho = \frac{W_2 - W_1}{V} \times 1000 \quad (1)$$

式中:ρ——PM_{2.5}质量浓度,μg/m³; W₁——采样前的滤膜重量,mg; W₂——采样后的滤膜重量,mg; V——已换算成标准状(101.325 kPa, 273 K)下的采样体积,m³。

1.3 重金属质量浓度测定

1.3.1 仪器和试剂

微波消解仪:购于美国CEM公司,型号为MARS6,配置12个100 mL聚四氟乙烯消解罐;

原子吸收光谱仪:购于PerkinElmer公司,型号为PinAAcle—900 Series;

恒温加热器:型号为BHW—09C(12位),购于上海博通化学科技有限公司;

电子天平:实际分度值0.000 1 g;

硝酸、盐酸、氢氟酸和高氯酸:优级纯;

超纯水:电阻率≥18 Ω;

1.3.2 样品预处理

采用微波消解法处理样品滤膜及空白滤膜,分别裁剪 1/8 张滤膜,用陶瓷剪刀剪成碎片置于消解罐中,根据滤膜材质,分别加入 10 mL HNO₃+HF+HClO₄(体积比 6:3:1)混合消解液,使滤膜淹没其中,加盖后放置于消解仪转盘上,最后设定程序,具体消解步骤见表 1.消解结束后,置于温度为 150 ℃ 的恒温加热器中赶酸至近干,赶酸完成后将消解液经 0.22 μm 微孔滤膜抽滤,再用 5% 的硝酸定容至 100 mL 容量瓶.实验所需容器均用 10% 的硝酸浸泡 24 h,并烘干使用.

表 1 微波消解步骤

Table 1 Microwave digestion procedure

消解步骤	加热时间/min	保持时间/min	温度/℃
1	15	5	110
2	10	5	150
3	10	10	180

1.3.3 仪器分析

原子吸收光谱仪经过不断调试,使其达到最佳工作状态,具体测量条件见表 2.

表 2 仪器测量条件

Table 2 Measurement conditions of instrument

元素	波长/nm	狭缝/nm	灯电流/mA	助燃比(空气:乙炔)	燃烧器高度/mm
Pb	283.3	0.7	12	4:1	7
Cd	228.8	0.7	8	4:1	7
Cu	324.7	0.5	6	4:1	7
Cr	357.9	0.5	10	4:1	9
Ni	232.0	0.2	15	4:1	7
Fe	248.3	0.2	15	4:1	7

1.3.4 精密度和准确度实验

为检验仪器测量的精密度,对每种样品溶液连续测量 3 次,计算各元素的相对标准偏差(RSD),同时为检验样品预处理效果及方法可靠性,进行加标回收实验,将采集样品分为 4 份,其中一份样品加标后和其余 3 份按同样方法进行微波消解和分析,计算加标回收率,结果如表 3 所示.

表 3 样品相对标准偏差及加标回收率(n=3)

Table 3 Relative standard deviation and recovery of standard addition of samples(n=3)

元素	2014 年冬季		2015 年冬季	
	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%
Pb	1.58	106.8	2.68	104.5
Cd	2.09	106.4	2.88	101.5
Cu	3.21	104.6	1.82	95.2
Cr	1.45	94	1.74	95.5
Ni	2.47	99.2	2.73	108.5
Fe	1.06	100.7	1.36	99.5

1.4 富集因子法

富集因子是评价表生环境中重金属污染来源和污染程度的有效指标,用以判断自然源与人为源对颗粒物中元素含量的贡献水平,表征颗粒物的来源.通过富集因子法对污染源进行源解析,可以初步判断环境的污染程度以及污染来源^[6-7].其计算公式为:

$$EF = \frac{C_n/C_{ref}}{B_n/B_{ref}} \quad (2)$$

式中 EF 为元素富集因子; C_n 、 C_{ref} 为颗粒物中元素的测量浓度和选定的参比元素浓度; B_n 、 B_{ref} 为地壳中测量元素和参比元素浓度.一般选择全球平均地壳物质中或当地土壤中 Al、Ti、Fe、Si 等作为参比元素^[8].当某种元素的 $EF < 10$ 时,则可以认为是非富集的成分,来源于地壳,它们主要是土壤或岩石风化的尘刮入大气中造成的.当 EF 增大到 $10 \sim 10^4$ 时,则可以认为被富集,来源于人为污染源^[9].

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 质量浓度及其与气象因素的关系

衡阳市中心城区 2014 和 2015 年冬季雾霾天大气 PM_{2.5} 平均质量浓度分别为 157.74 μg/m³ 和 79.13 μg/m³, 根据《环境空气质量标准》(GB3095—2012) 中的浓度限值规定, 2014 和 2015 年冬季雾霾天大气 PM_{2.5} 均浓度值分别超过我国二级标准限值的 2.10 倍和 1.06 倍, 采样期间 PM_{2.5} 质量浓度见图 1.

将采样期间 PM_{2.5} 质量浓度与各气象因素(表 4) 进行相关性分析后发现, PM_{2.5} 质量浓度与温度和湿度呈正相关, 与风速呈负相关, 但相关性均不太明显, 这与贾小花等人^[10] 的研究结果相似, 故初步推断城区气温上升, 地表气压减小, 空气湿度

越大,空气中细颗粒物凝聚性能越好,在不受雨冲刷条件下,污染物将不断积聚并悬浮于空气中,同时风速小则大气对流运动减弱,将不利于大气细颗粒悬浮物的稀释和扩散,因此容易导致雾霾天气.由于本研究的样本量有限,所以相关性研究有待进一步完善.

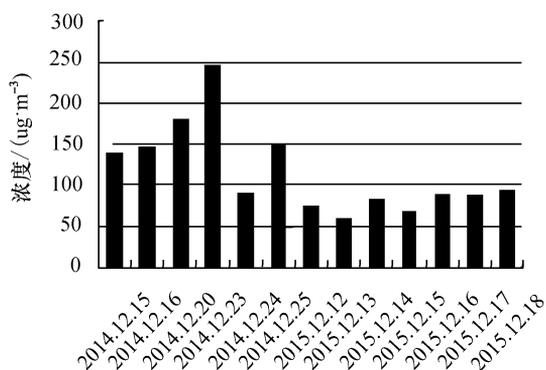


图 1 近两年衡阳市冬季雾霾天 PM_{2.5} 质量浓度

Fig.1 The mass concentration of PM_{2.5} under Haze-fog weather in winter of Hengyang 2014~2015

表 4 采样期间各气象参数

Table 4 Meteorological parameters during the sampling period

采样时间	温度/℃	相对湿度/%	风速/(m · s ⁻¹)
2014-12-15	8.74	93.12	0.69
2014-12-16	6.96	91.04	0.55
2014-12-20	12.03	89.21	0.78
2014-12-23	12.57	87.33	0.72
2014-12-24	13.88	85.46	1.26
2014-12-25	10.76	90.5	1.19
2015-12-12	10.23	91.31	0.73
2015-12-13	8.14	94.6	1.14
2015-12-14	7.06	91.77	0.57
2015-12-15	8.72	71.74	0.76
2015-12-16	7.81	59.86	1.83
2015-12-17	6.94	57.12	2.01
2015-12-18	6.78	55.75	2.36

2.2 大气 PM_{2.5} 中重金属元素质量浓度变化

近两年冬季雾霾天 PM_{2.5} 中重金属污染浓度分别排序为 Cu>Fe>Pb>Cr>Ni>Cd 和 Cu>Fe>Cr>Pb>Ni>Cd,表明衡阳市冬季大气 PM_{2.5} 中重金属污染趋势基本稳定.相比于 2014 年,2015 年大气 PM_{2.5} 中 Pb、Cd、Cr、Ni 和 Fe 元素质量浓度分别下降了 5.93%、75.54%、16.04%、53.69% 和 45.05%, Cu 元素质量浓度上升 8.25%,重金属污染浓度虽

有下降,但仍呈现较高趋势(图 2).对比我国其他城市如天津^[11]、南京^[12]、兰州^[13]等的研究结果发现,衡阳城区大气 PM_{2.5} 中重金属元素尤其是 Cd、Fe 和 Cu 质量浓度较高.此外,PM_{2.5} 中其他无机元素组分、水溶性离子和碳组分等未在本次研究中涉及到,可在后续的工作中进一步开展研究.

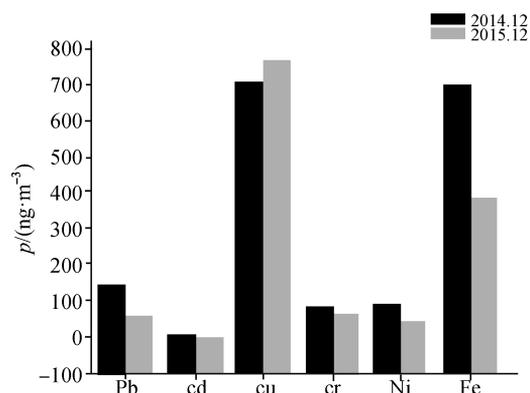


图 2 近两年衡阳市冬季 PM_{2.5} 中重金属质量浓度对比

Fig.2 The comparison of heavy metals mass concentrations of PM_{2.5} in winter of Hengyang 2014~2015

2.3 来源初探

大气细颗粒物中元素的富集因子可用于判断和评价元素的自然来源和人为污染源.本研究选用 Fe 作为参比元素,并参考湖南省土壤背景值(A 层)算术平均值作对比,土壤背景值来源于《中国土壤元素背景值》^[14],各元素富集因子如表 5 所示.

表 5 衡阳市近两年冬季重金属元素的富集因子

Table 5 Enrichment factors of heavy metal elements in winter of Hengyang 2014~2015

元素	重金属含量 / (ng · m ⁻³)		背景值 / (mg · kg ⁻¹)	富集因子	
	2014 年	2015 年		2014 年	2015 年
Pb	141.27	60.84	29.7	269.51	211.23
Cd	8.83	2.16	0.126	3970.73	1767.67
Cu	705.35	763.55	27.3	1463.94	2883.99
Cr	80.96	67.97	71.4	64.25	98.16
Ni	90.98	42.13	31.9	161.60	136.18
Fe	698.90	384.04	39600	/	/

近两年冬季大气 PM_{2.5} 中所测元素富集因子均大于 10,明显来自于人为污染源.2014 和 2015 年冬季雾霾天 PM_{2.5} 中各元素富集程度分别为:

Cd>Cu>Pb>Ni>Cr 和 Cu>Cd>Pb>Ni>Cr.其中 Cd 和 Cu 元素富集程度较高.根据各元素富集因子和不同污染源的特征元素(表 6)推断,由于衡阳市中心城区周围分布着华菱衡钢集团、冶金机械厂、水泥厂等企业,衡阳城区大气 PM_{2.5}中重金属污染可能与周围企业金属冶炼、工业燃煤烟尘等有关.目前我国虽然使用无 Pb 汽油,但原油中仍含有少量 Pb,近两年衡阳城区大气 PM_{2.5}中 Pb 含量有下降趋势,可能与衡阳市近两年淘汰近万辆黄标车等机动车污染控制行动有关.

表 6 各金属元素污染来源

Table 6 Pollution sources of different metal elements

元素	污染来源	参考文献
Zn	工业生产(发动机润滑油等)	[15]
Pb	机动车尾气、轮胎磨损	[16]
Fe	工业粉尘、土壤尘	[17]
Cu	金属冶炼、燃煤	[18]
Cd	燃煤	[19]
Cr	工业废气排放	[20]
Ni	化工企业生产排放	[17]

3 结 论

采用微波消解—原子吸收光谱法对大气 PM_{2.5}中的 Pb、Cd、Cu、Cr、Ni 和 Fe 等 6 种重金属元素进行测定,经过反复调试,确定仪器的最佳操作条件,仪器测量显示各元素标准曲线的线性相关系数均在 0.9995 及以上,实验相对标准偏差(RSD)范围为 1.06%~3.21%,加标回收率范围为 94%~108.5%,实验结果具有较高可靠性.

衡阳市中心城区 2014 和 2015 年冬季雾霾天大气 PM_{2.5}均浓度值超过国家二级标准限值的 2.10 倍和 1.06 倍,近两年大气 PM_{2.5}中重金属污染浓度虽有下降,但相较于我国其他城市仍呈现较高污染水平.近两年 6 种重金属元素污染水平分别为 Cu>Fe>Pb>Cr>Ni>Cd 和 Cu>Fe>Cr>Pb>Ni>Cd,浓度排序基本一致,表明衡阳市冬季大气颗粒物中重金属污染规律明显.

富集因子分析结果表明元素 Pb、Cd、Cu、Cr、Ni 和 Fe 的富集因子均大于 10,说明这 6 类元素明显来于人为污染源,2014 和 2015 年冬季雾霾天 PM_{2.5}中各元素富集程度分别为: Cd>Cu>Pb>Ni>Cr 和 Cu>Cd>Pb>Ni>Cr,且 Cd 和 Cu 元素富集程度较高.推测城区大气 PM_{2.5}中重金属污染可

能与周围企业金属冶炼、工业燃煤烟尘等有关,后期可进一步对衡阳市大气 PM_{2.5}中其他化学组分展开研究并构建衡阳市细颗粒物污染源排放清单,深入解析衡阳市大气 PM_{2.5}的污染来源.

参考文献:

- [1] 潘小川,李国星,高婷.危险的呼吸:PM_{2.5}的健康危害和经济损失评估研究[M].北京:中国环境科学出版社,2012:1-2.
- [2] Douglas W D, Pope C A, Xu Xiping, et al. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities[J]. The New England Journal of Medicine, 1993, 329(24): 1753-1759.
- [3] Pope C A, III, Thun M J, Namboodiri M M, et al. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults[J]. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 1995, 151(3): 669-674.
- [4] 杨蓉,叶勇军,蒋复量,等.衡阳市夏秋季大气颗粒物污染特征[J].南华大学学报(自然科学版),2014,28(3):103-107.
- [5] 刘嘉林,刘迎云,熊佩.衡阳市区空气颗粒物的污染特征研究[J].南华大学学报(自然科学版),2014,28(4):107-112.
- [6] 姚振坤,冯满,吕森林,等.上海城区和临安本底站 PM_{2.5}的物化特征及来源解析[J].中国环境科学,2010,30(3):289-295.
- [7] Bourennane H, Douay F, Sterckeman T, et al. Mapping of anthropogenic trace elements inputs in agricultural topsoil from Northern France using enrichment factors[J]. Geoderma, 2010, 157(3/4): 165-174.
- [8] 王秦,陈曦,何公理,等.北京市城区冬季雾霾天气 PM_{2.5}中元素特征研究[J].光谱学与光谱分析,2013,33(6):1441-1445.
- [9] 姬亚芹,朱坦,冯银厂,等.用富集因子法评价我国城市土壤风沙尘元素的污染[J].南开大学学报(自然科学版),2006,39(2):94-99.
- [10] 贾小花,解静芳,马翔,等.太原市冬季 PM_{2.5}水溶性组分污染特征分析[J].中国环境科学,2013,33(4):599-604.
- [11] 古金霞.天津市区 PM_{2.5}污染特征及灰霾等级评价方法研究[D].南京:南开大学,2010.
- [12] 刘凤玲,卢霞,吴梦龙,等.南京大气细粒子中重金属污染特征及来源解析[J].环境工程学报,2014,8(2):652-658.
- [13] 王丹璐,张有贤,牛武江.兰州市冬季细颗粒中微量金属元素及无机可溶性离子来源分析[J].环境工程学报,2015,9(8):3944-3954. (下转第 118 页)

原由地急切要回到几百年或者几千年以前去,最不能容忍的,是无视或曲解传统建筑的形式与比例,画虎类犬地劣质抄袭,在传承的名义下玷污传统建筑文化。

参考文献:

- [1] 沈福煦.符号·符号学和建筑符号[J].同济大学学报(人文·社科版),1992,3(1):6-7.
- [2] 马泰·卡林内斯库.现代性的五副面孔[M].顾爱彬,李瑞华,译.北京:商务印书馆,2002.
- [3] 王颖.“式样”与“中国风格”的创造[J].建筑师,2011(3):89-94.
- [4] 文一峰.建筑符号学与原型思考——对当代中国建筑符号创作的反思[J].建筑学报,2012(5):87-92.
- [5] 弗兰姆普敦.现代建筑——一部批判的历史[M].张钦楠,译.北京:三联书店出版社,2004.
- [6] 张春晓.根植本土——以苏州博物馆新馆为例谈中国地域性建筑设计[J].现代装饰(理论),2012(9):108,110.
- [7] 孙文清.符号的转译——以象山校区为例谈王澍建筑的地域性特征[J].山东工业技术,2013(7):114-116.
- [8] 王瑞云,杨茂川.研究建筑符号学对地域性建筑设计的意义[J].山西建筑,2009(1):33-34.
- [9] Vidler A. Troubles in theory part 2: picturesque to post-modernism[J]. Architectural Review, 2012(1):78-83.
- [10] Macarthur J P, Aitchison M H. Pevsner's Townscape[M]. Mathew Aitchison, Nikolaus Pevsner, Visual Planning and the Picturesque. Los Angeles, CA: Getty research Institute, 2010:22.
- [11] Frampton K. Rappel l'Ordre, the Case for the Tectonic[J]. Architectural Design, 1990, 60, 3-4:19-23.
- [14] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.
- [15] Begum B A, Kim E, Biswas S K, et al. Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bagladesh [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(19):3025-3038.
- [16] Sternbeck J, Sjodin A, Andreasson K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension results from two tunnel studies[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(30):4735-4744.
- [17] Yang Lingxiao, Cheng Shuhui, Wang Xinfeng, et al. Source Identification and health impact of PM_{2.5} in a heavily polluted urban atmosphere in China[J]. Atmospheric Environment, 2013, 75(4):265-269.
- [18] Yao Lan, Yang Lingxiao, Yuan Qi, et al. Sources apportionment of PM_{2.5} in a background site in the North China plain [J]. Science of the Total Environment, 2016, 541:590-598.
- [19] Wu Guangjian, Xu Baiqing, Yao Tandong, et al. Heavy metals in aerosol samples from the eastern pamirs collected 2004-2006[J]. Atmospheric Research, 2009, 93(4):784-792.
- [20] Cesari D, Genga A, Ielpo D, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in the harbor-industrial area of Brindisi (Italy): Identification and estimation of the contribution of in-port ship emissions[J]. Science of the Total Environment, 2014, 497/498:392-400.

(上接第114页)