

文章编号:1672-058X(2014)11-0093-05

重庆主城区 PM_{2.5} 中金属元素组分特征分析*

黄 翠¹, 翟崇治^{1,2}, 李 礼², 余家燕²

(1.重庆工商大学 环境与生物工程学院,重庆 400067;

2.重庆市环境监测中心 城市大气环境综合观测与污染防治重庆市重点实验室,重庆 401147)

摘 要:利用 Xact-625 大气多金属在线监测仪监测重庆市 2013 年春季 PM_{2.5} 中金属元素的含量,分析 PM_{2.5} 及金属元素的浓度分布特征与时间变化规律;结果发现,春季 PM_{2.5} 质量浓度变化范围为 15.6~157.3 μg·m⁻³,15 种金属元素平均总浓度为 2 481 ng·m⁻³,占 PM_{2.5} 总浓度的 3.86%;典型日分析中,Zn、Pb 的浓度从 5 点钟开始持续升高,在 10 点钟达到峰值;As 浓度在 1 点钟出现最小值;富集因子法分析结果表明 Zn、As、Se、Ag、Cd、Sn、Hg、Pb 的富集因子较大,为人为污染。

关键词:重庆;Xact-625 大气多金属在线监测仪;PM_{2.5};金属元素;富集因子

中图分类号:X062

文献标志码:A

随着大气污染形势的变化,以 PM_{2.5} 为主的细粒子污染受到越来越多的关注。灰霾条件下,大气中细粒子的含量较高,细粒子能进入人体呼吸道并沉积于肺部,其载带的各种物质特别是金属元素会诱发人体疾病,甚至具有一定的致癌、致畸、致突变作用,如 As、Cr、Ni 等金属就是较明确的致癌物质^[1,2]。分析 PM_{2.5} 中重金属元素的组分特征及其变化,可以评价城市空气污染状况及进行相关污染物来源解析研究。针对春季 PM_{2.5} 中金属元素的组分特征进行分析,以期了解重庆主城区大气中重金属浓度水平和污染状况,为大气污染防治提供新的科学依据。

1 研究方法

1.1 监测点位

研究设置监测点位为重庆大气超级站,站点位于重庆北部新区青枫北路 18 号凤凰 C 座楼顶,坐标为 106°29.857'E、29°36.950'N,海拔高度 326 m,采样高度 35 m。重庆大气超级站周边地势平坦开阔,不受工业污染源影响,点位具有较好的代表性,监测数据能够客观反映重庆主城区范围的大气环境质量水平和变化规律。

1.2 监测仪器

采用的监测仪器为 Xact-625 大气多金属在线监测仪,其原理为利用轴对轴(RTR)滤带采样方式,并透过非破坏性的 X-ray 荧光分析法(XRF),分析滤带上所采集颗粒物中的重金属含量^[3]。Xact-625 大气多金属在线监测仪的采样方式是利用采样泵提供抽力,将环境大气经过颗粒物粒径分离样头采样,而后将所吸入的样品捕集于滤带。滤带所采集的沉积物会由转轴输送至分析处,并使用 X-ray 荧光法分析此次采样的重金属浓度,同时空白滤带部份亦进行下一个样品的采集动作。Xact-625 大气多金属在线监测仪实现对大

收稿日期:2014-04-28;修回日期:2014-05-06.

* 基金项目:国家自然科学基金项目(41375123)

作者简介:黄翠(1987-),女,河南商丘市人,硕士研究生,从事环境污染研究.

气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 中 23 种金属元素进行实时在线监测^[3]。

1.3 监测数据选取

监测实验时段为 2013 年 3 至 5 月,分别选取各月 15 d 的金属组分数据,包括 K、Ca、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Se、Ag、Cd、Sn、Ba、Hg、Pb 等 15 种金属元素,并利用站点 3、4、5 月的 $PM_{2.5}$ 浓度值数据进行综合分析。

2 $PM_{2.5}$ 中金属元素组分浓度分析

2.1 $PM_{2.5}$ 的浓度水平分析

重庆市春季 $PM_{2.5}$ 质量浓度变化如图 1, $PM_{2.5}$ 平均质量浓度范围为 $15.6 \sim 157.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 部分超过了《环境空气质量标准》(GB3095—2012) 中规定的 $PM_{2.5}$ 二级日平均浓度限值 ($75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)。3 月份 $PM_{2.5}$ 浓度变化较大, 平均浓度为 $96.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。4、5 月份 $PM_{2.5}$ 浓度变化相对较为平缓, 平均浓度值分别为 59.0 、 $45.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

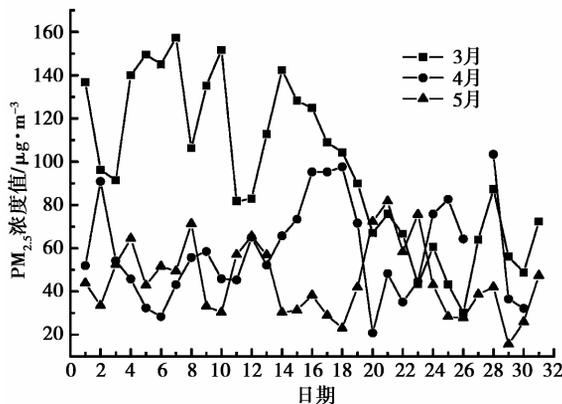


图 1 春季 $PM_{2.5}$ 质量浓度

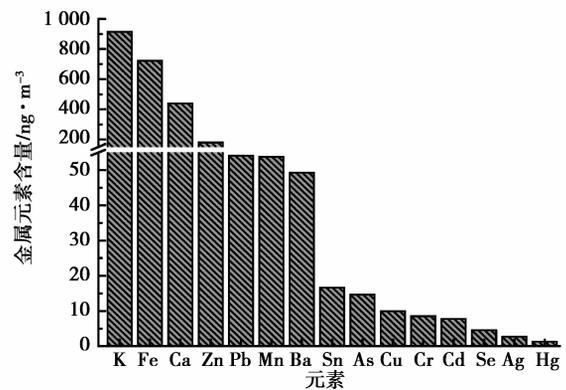


图 2 监测期间 $PM_{2.5}$ 中各金属元素的平均含量

2.2 金属元素组分浓度水平分析

2.2.1 金属元素的含量

监测期间 15 种金属元素平均总浓度为 $2481 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 占 $PM_{2.5}$ 平均总浓度的 3.86%。15 种金属元素的平均浓度排列顺序为: $K > Fe > Ca > Zn > Pb > Mn > Ba > Sn > As > Cu > Cr > Cd > Se > Ag > Hg$ 。图 2 为监测期间 $PM_{2.5}$ 中各金属元素的平均含量。可以看出, K、Fe、Ca、Zn 的绝对含量很高, 它们的平均总浓度为 $2257.58 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 占金属元素平均总浓度的 90.99%。Pb、Mn、Ba 的含量也较高, 三者的平均总浓度为 $157.22 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 占金属元素平均总浓度的 6.34%。Sn、As、Cu、Cr、Cd 的平均浓度较低, 分别为 16.64 、 14.67 、 9.97 、 8.60 、 $7.76 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; Se、Ag 和 Hg 的平均浓度分别为 4.55 、 2.70 和 $1.33 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

2.2.2 典型日 $PM_{2.5}$ 与金属元素的浓度变化

2013 年 3 月 14 日是 $PM_{2.5}$ 污染较严重的一天, 当日天气为多云转阴、微风, 是重庆常见天气之一, 故此 3 月 14 日的数据具有典型性。对当日数据进行分析(图 3)。

由图 3 可以看出, 典型日中 $PM_{2.5}$ 浓度变化范围为 $123 \sim 160 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度值为 $142 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 超过二级日均浓度限值, 超标率为 47.2%。金属元素平均总浓度为 $7521.81 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 占 $PM_{2.5}$ 浓度的 5.29%。

在 24 h 内 K、Ca、Fe 的浓度变化较大, 其变化范围分别为 $1837 \sim 2100$ 、 $1823 \sim 2660$ 、 $2543 \sim 3276 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。Zn、Mn、Ba、Pb 的浓度变化也较大, Zn、Pb 的最大与最小浓度差分别为 382.54 、 $66.32 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 且 Zn、Pb 的浓度从 5 点钟开始持续升高, 都在 10 点钟达到峰值, 分别为 468.72 、 $115.11 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。Mn、Ba 的最大最小浓度差值分别为 34.78 、 $37.71 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。As 浓度在 1 点钟出现最小值 $6.10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 之后持续平稳升高; Sn 波动较大, 浓度范围为 $4.443 \sim 27.125 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; 9 点钟 Cu 的浓度出现最大峰值 $15.78 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$; Cr 的浓度在 10 点钟出现最大值 $11.04 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。24 h 内 Se、Hg 浓度基本不变; Ag、Cd

有一定的波动,浓度变化不大。

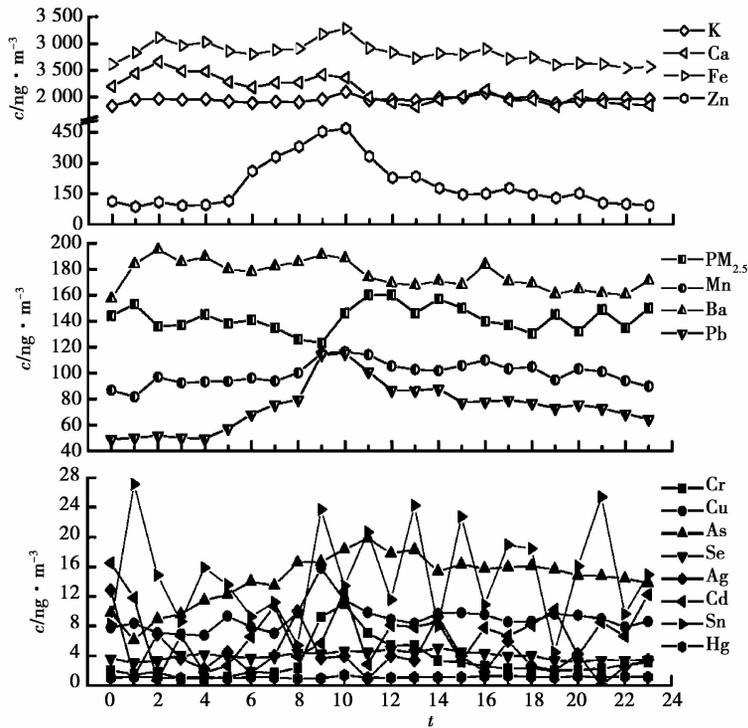


图 3 同时间 PM_{2.5}与重金属的浓度比对

3 金属元素的富集因子分析

富集因子 EF 常用于衡量大气颗粒物中元素的富集程度,判断和评价大气颗粒物中元素的自然来源和人为来源。富集因子的计算公式为

$$EF = ([C_i/C_n]_{\text{环境}}) / [C_i/C_n]_{\text{背景}}$$

C_i 为研究元素的浓度; C_n 为选定的参比元素的浓度;下标“环境”是研究的重金属元素与参比元素浓度的比值;研究选择 Fe 作为参比元素,“背景”中元素均取自黎彤的化学元素的地球丰度^[4]。如果某元素 $EF > 10$,说明该元素主要来自于人为污染;如果某元素 $EF \leq 10$,说明该元素主要来自于土壤和自然尘^[5]。国内外学者对不同来源的颗粒物做了大量的研究^[6],区分出不同污染源的主要排放元素^[7]。

表 1 为 PM_{2.5}中金属元素的富集因子值。

表 1 PM_{2.5}中金属元素的富集因子值

元素	春季日均浓度 值/ng · m ⁻³	EF 值	地壳元素 丰度	元素	春季日均浓度 值/ng · m ⁻³	EF 值	地壳元素 丰度
K	914.67	4.32	17 000	Se	4.55	4 562.41	0.08
Ca	440.07	0.68	52 000	Ag	2.70	2 704.75	0.08
Cr	8.60	6.27	110	Cd	7.76	3 113.59	0.2
Mn	53.81	3.32	1 300	Sn	16.64	785.79	1.7
Cu	9.97	12.71	63	Ba	49.27	10.14	390
Zn	180.43	154.11	94	Hg	1.33	1 330.94	0.08
As	14.67	535.45	2.2	Pb	54.14	362.24	12

由表 1 可以看出 Ca 的浓度值较高(约 440),但 EF 值很低(<1),说明 Ca 主要来源于地面土壤风沙扬尘。K、Cr、Mn 元素的 EF 在 1~10 之间,说明影响这些元素的既有天然因素又有人为因素,但元素在大气颗粒物中没有被富集,对人体健康影响较小。Zn、As、Se、Ag、Cd、Sn、Hg、Pb 等元素的 EF 远大于 10,说明这些元素受人类活动的影响较大,是典型的污染元素。Cd、Se、Ag 的浓度值较低, EF 值较高。Cd 是垃圾燃烧的标识元素^[7], EF 值约为 3 114;Se 的 EF 值则高达 4 562,是燃煤的标识元素^[7];Ag 的 EF 值也很高,约为 2 705,可能跟矿山开采、金属冶炼及尾矿扬尘有关。Zn、Pb、Cu、Ba、As、Hg 分别是垃圾染烧、燃煤、金属冶炼、汽车尾气^[8]等的标识元素^[7]。

4 结 论

(1) 2013 年重庆市春季 $PM_{2.5}$ 质量浓度变化范围为 15.6~157.3 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。监测期间 15 种金属元素的浓度大小排列顺序为:K>Fe>Ca>Zn>Pb>Mn>Ba>Sn>As>Cu>Cr>Cd>Se>Ag>Hg。金属元素平均总浓度为 2 481 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$,占 $PM_{2.5}$ 总浓度的 3.86%。

(2) 典型日分析中, $PM_{2.5}$ 浓度变化范围为 123~160 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。金属元素平均总浓度为 7 521.81 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$,占 $PM_{2.5}$ 浓度的 5.29%。Zn、Pb 的浓度从 5 点钟开始持续升高,都在 10 点钟达到峰值。Mn、Ba 的最大最小浓度差值分别为 34.78、37.71 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。As 浓度在 1 点钟出现最小值 6.10 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

(3) 富集因子法分析,结果表明重庆市 $PM_{2.5}$ 中的金属元素污染受到人为源和天然源及气候条件等综合作用的影响。Zn、As、Se、Ag、Cd、Sn、Hg、Pb 等金属元素的富集因子较大,富集现象较为显著。其中 Cd 是垃圾燃烧的标识元素, EF 值约 3 114;Se 的 EF 值则高达 4 562,是燃煤的标识元素。根据不同金属元素的源排放不同,污染源的标识元素对金属元素的污染源普查能够起到一定的帮助。

参考文献:

- [1] DONALDOSN K, BROWN D, CLOUTER A, et al. The Pulmonary Toxicology of Ultrafine Particles [J]. Journal of Aerosol Medicine, 2002,15(2):213-220
- [2] 韦友欢,黄秋婵,苏秀芳,镍对人体健康的危害效应及其机理研究[J].环境科学与管理,2008,33(9):45-48
- [3] 李礼,向洪.Xact-625 型环境空气多金属在线分析仪的应用[J].三峡环境与生态,2012,34(5):36-38
- [4] 黎彤.化学元素的地球丰度[J].地球化学,1976,5(3):167-174
- [5] CHESTER R, NIMMO M, SAYDAM C, et al. Defining the chemical character of aerosols from the atmosphere of the Mediterranean Sea and surrounding regions [J]. Oceanologica Acta, 1993,16(3):231-246
- [6] 涂光炽.分散元素地球化学及成矿机制[M].北京:地质出版社,2004
- [7] 汪林.富集因子法判定大气中颗粒物来源[A].中国环境科学学会.中国环境科学学会学术年会优秀论文集[C].北京:中国环境科学出版社,2008:941-943
- [8] 白建军,殷钟意,杨国彬.重庆市机动车尾气污染现状及控制对策[J].重庆工商大学学报:自然科学版,2007,24(4):403-406

Analysis of the Features of Metal Elements in $PM_{2.5}$ of Chongqing Main Districts

HUANG Cui¹, ZHAI Chong-zhi^{1,2}, LI Li², YU Jia-yan²

(1. School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. Key Laboratory for Urban Atmospheric Integrated Environment Observation and Pollution Prevention and Control of Chongqing, Chongqing Environment Monitoring Center, Chongqing 401147, China)

Abstract: Xact-625 automatic multi-metal online monitor was used to monitor the contents of metal elements in $PM_{2.5}$ in Spring in Chongqing in 2013 to analyze the concentration distribution feature and change law with time

of PM_{2.5} and the metal elements, and the results show that PM_{2.5} mass concentration change range in Spring was 15.6~157.3 ug/m³, that the average total concentration of 15 metal elements was 2481 ng/m³ which accounted for 3.86 percent of PM_{2.5} total concentration, that in typical day analysis, the total concentration of Zn and Pb started to rise since 5 o'clock and reached the peak at 10 o'clock, and that the concentration of As amounted to the minimum value at 1 o'clock. Enrichment factor method analysis result showed that the enrichment factor of Zn, As, Se, Cd, Sn, Hg and Pb was relatively bigger, thus, the pollution was man-made.

Key words: Chongqing; Xact-625 atmospheric multi-metal online monitor; PM_{2.5}; metal element; enrichment factor

责任编辑:田 静

(上接第 92 页)

[16] 郑淑云, 徐应明, 孙国红, 等, 可溶性有机物和 pH 值对铅的毒性和生物可利用性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(6):1413-1418

Experiment on Electrokinetic and Flushing Jointed Ex-situ Remediation of Pb-contaminated Soil

TAN Xue-ying, LI Dong, LI Yang, WU Xin-da, FAN Min

(Department of Environmental Science, School of Resources and Environment Science, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The electrokinetic remediation (EKR) is a promising technique which is effective on the metal-contaminated soil. This research combined the EKR with a flushing method to remediate the lead-contaminated soil excavated from a factory site. This experiment used a high potential gradient direct electric field (40.3V/cm) to raise the soil temperature to promote the desorption and migration of lead ions. The desorbed lead ions migrated from top to bottom under the direct electric field and flew into the collection bottle with the eluent in a condition of slight negative pressure. The power consumption was 337 kWh/m³ in 80 minutes. The soil lead concentration decreased from 410±16 mg/kg to 252±10 mg/kg, below the Chongqing soil health risk assessment threshold, meeting the remediation demand. Meanwhile, the experiment result also shows that flushing method also effectively eliminated the focusing girdle accumulated and formed in the soil near the cathode to improve the remediation effect

Key words: soil-contamination; heavy metal; lead; electrokinetic remediation; flushing

责任编辑:田 静