

PM₁₀中重金属的分布及其在模拟酸雨中的释放

冯茜丹¹, 党志^{1*}, 王焕香², 鲁言波², 吕玄文¹, 黄伟林³

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东省环境保护监测中心站, 广州 510045; 3. Department of Environmental Sciences, Rutgers University, New Brunswick, New Jersey, 08901-8551, USA)

摘要:运用扫描电镜-X射线能谱分析方法(SEM-EDS)和电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES), 分析和测定了佛山市可吸入颗粒物(PM₁₀)及其中重金属的赋存状态和质量分布. 同时研究了模拟酸雨淋溶条件下 PM₁₀ 中重金属 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的释放过程. 结果表明, 颗粒物在大气中存在的形态各异, 主要以簇状集合体形式存在. PM₁₀ 日平均浓度为 0.19 mg/m³, 与国家二级标准(0.15 mg/m³)相比, 超标率为 79%. PM₁₀ 中含有一定量的 Zn、Pb、Cu 和 Cd, 其中 Zn、Pb 的含量要高于 Cd 和 Cu. 模拟酸雨淋溶实验显示, PM₁₀ 中 Cu、Pb、Zn、Cd 均有不同程度的释放, Cd 和 Zn 的释放率明显高于 Cu 和 Pb, 且释放速率较快; pH 值是影响 4 种重金属释放的主要因素, 随模拟淋溶液 pH 值降低, 重金属的释放强度显著提高.

关键词:可吸入颗粒物(PM₁₀); 模拟酸雨; 重金属; 释放

中图分类号:X131.1; X513 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2006)12-2386-06

Distribution of Heavy Metals in PM₁₀ and Its Release in the Simulated Acid Rain

FENG Xi-dan¹, DANG Zhi¹, WANG Huan-xiang², LU Yan-bo², LÜ Xuan-wen¹, Huang Wei-lin³

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Environmental Monitoring Center Station of Guangdong Province, Guangzhou 510045, China; 3. Department of Environmental Sciences, Rutgers University, New Brunswick, New Jersey, 08901-8551, USA)

Abstract: The distribution of heavy metals in inhalable particulate matter (PM₁₀), which were collected in Foshan during December of 2004, was characterized by scanning electron microscope-X-ray energy dispersive analysis technique (SEM-EDS) and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The releases of Cu, Pb, Zn and Cd were also examined for their potential releases in simulated acid rain, which were quantified with batch reactors. The results showed that the daily average concentration of PM₁₀ was 0.19 mg/m³, about 79% higher than the secondary standard of China. The relatively contents of Zn and Pb in PM₁₀ were much higher than Cd and Cu, whereas the releasing rates of Cd and Zn in simulated acid rain were greater than that of Cu and Pb. The releasing rates of heavy metals from PM₁₀ were increased as the pH of the acid rain decreased.

Key words: inhalable particulate (PM₁₀); simulated acid rain; heavy metal; release

悬浮颗粒物和酸雨污染是影响城市空气质量的 2 个主要环境问题. 悬浮颗粒物的沉积作用和酸雨的沉降过程, 不但会影响湖泊、河流的水质^[1-3], 玷污和损坏人文景观(纪念碑、雕像等)^[4], 对敏感的原始森林和农作物造成损害^[5-8], 还会耗竭土壤中的营养成分, 严重影响土壤中重金属的活动性、迁移和生物有效性^[9]. 在酸雨的淋溶作用下, 吸附在可吸入颗粒物(PM₁₀)中的重金属有可能释放出来, 进入环境, 造成二次污染. PM₁₀ 是大气悬浮颗粒物中能直接被吸入人体的部分, 除了本身具有一定的毒性外, PM₁₀ 大量吸附的一些重金属和有机物, 会对人体健康造成更大的毒害^[10]. 关于 PM₁₀ 中重金属的研究, 主要以研究其质量分布和时空变化规律等方面为主^[11-13], 应用扫描电镜-X射线能谱技术(SEM-EDS)观测单个颗粒物的大小和形貌, 并对其进行化学成分分析也是近年来研究的重点^[14-16]. 有关酸雨沉降与 PM₁₀ 中重金属之

间的相互作用及其影响, 国内仅有对重金属在酸雨中释放前后形态变化的少量研究^[17,18]. 对于酸雨淋溶作用下, PM₁₀ 中重金属释放的动力学特征以及释放机理尚未进行深入研究.

佛山市是我国酸雨污染严重地区之一, 具有范围广、强度大、频率高等特点, 被列入广东省内 17 个酸雨控制区之一^[19]; 随着工业迅速发展, 机动车辆增加, 排放的烟尘、粉尘等未能得到及时有效的处理, 可吸入颗粒物也已成为影响佛山市大气环境质量的突出问题^[20]. 为了解佛山市酸雨沉降对 PM₁₀ 中重金属迁移的影响, 本研究在分析佛山市 PM₁₀ 中重金属的赋存状态和质量分布的基础上, 研究 PM₁₀

收稿日期: 2005-12-15; 修订日期: 2006-03-15

基金项目: 广东省科技厅重大专项项目(2004A30308002)

作者简介: 冯茜丹(1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气悬浮颗粒物中重金属的生物有效性, E-mail: fxd994@163.com

* 通讯联系人, E-mail: chzdang@scut.edu.cn

中的重金属 Cu、Pb、Zn 和 Cd 在模拟酸雨中的释放情况. 探讨 PM₁₀ 中重金属在酸雨环境中可能的迁移规律, 对深入研究大气圈中重金属元素的循环、酸沉降-重金属复合污染的化学作用机制以及维护该地区的大气环境质量具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2004-11-16~2004-11-20 在佛山市白坭镇和丹灶镇内设置 6 个采样点, 使用 TH-1000CH 型大流量采样器和玻璃纤维滤膜进行 PM₁₀ 样品的采集. 采样期间气压 101.75kPa~102.90kPa, 温度 20.0℃~26.0℃, 风速 1.2 m/s~2.6 m/s, 主导风向为北风. 采样器每天连续 20 h 采样, 空气流量为 1.05 m³/min, 6 台采样器同时工作 5d, 共得样品 30 个.

1.2 模拟酸雨的配制

1993 年以来佛山市大气降水的 pH 值波动范围为 4.39~4.65. 据此并参照有关资料配制酸雨储备液^[21]. 用 1 mol/L H₂SO₄ 调成不同 pH 值的模拟酸雨试验溶液, pH 分别为: 5.00, 4.66, 3.17, 2.55.

1.3 实验设计

将滤膜平分为 8 份, 其中 1 份用于扫描电镜分析, 1 份用于重金属总量测定, 剩余 6 份用于模拟酸雨淋溶实验.

1.3.1 扫描电镜分析

选择密度适中的尘膜, 剪下 1 小块固定于碳锭上作喷碳处理, 用配有能谱的扫描电镜对样品进行分析. 仪器型号: SEM&EDS JSM6460LV/EDAX.

1.3.2 重金属总量测定

将尘膜剪碎, 放于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 1% 稀 HNO₃ 20mL, 放置过夜. 于电热板中低温加热至近干, 加入 14mL 浓 HNO₃ 和 6mL HClO₄, 加热蒸发至近干. 加入 5mL HF, 继续加热至近干. 用 20mL 1% 稀 HNO₃ 冲洗杯壁, 加热溶解残渣, 转移至 50mL 容量瓶中, 用去离子水冲洗烧杯多次, 定容, 摇匀后, 于 4℃ 冰箱保存待测.

1.3.3 模拟酸雨淋溶实验

将尘膜剪碎至 100mL 带塞锥形瓶中, 加入模拟酸雨淋溶液 50mL, 使尘膜全部浸泡在溶液内. 放入 25℃ 摇床中, 间隙振荡 (每 12h 振荡 15min). 浸泡一段时间后 (6h, 12h, 1d, 2d, 4d, 8d), 取出试验瓶, 真空过滤 (微孔滤膜孔径 0.45μm), 滤液于 4℃ 冰箱保存待测.

1.3.4 重金属含量的测定

利用 IRIS 1000ER 型原子发射光谱仪, 对上述待测液中重金属 (Cu、Pb、Zn、Cd) 的浓度进行测定. 实验用标准曲线的相关系数均达 0.999 9.

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析

2.1.1 尘膜的特征分析

图 1 和图 2 是 PM₁₀ 尘膜的 SEM 图像和 X 射线能谱图. 扫描电镜观察显示, 大量的颗粒主要以簇状集合体形式吸附在玻璃纤维滤膜上. 大多颗粒呈不规则形状, 也有部分呈球形, 椭圆形; 颗粒表面颜色有的暗淡, 有的发亮呈金属光泽. X 射线能谱分析显示主要含 O、Si、Al 元素, 一方面是因为玻璃纤维滤膜本身 O、Si 含量高; 另一方面, 颗粒物中硅铝酸盐 (Al₂Si₂O₇) 的计数也相对较高. 除这 3 种元素外, C、Na、Mg、S、Cl、K、Ca 等元素的检出率也较高, 表明 PM₁₀ 颗粒物主要来源于工业烟尘、土壤尘粒和建筑尘.

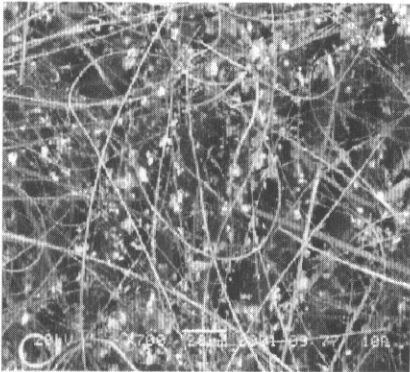


图 1 PM₁₀ 尘膜的 SEM 图像

Fig. 1 SEM image of PM₁₀ collected on membrane filter

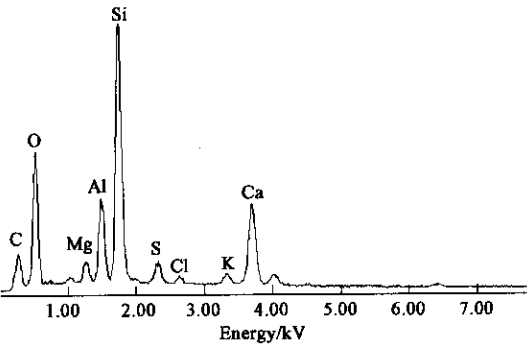


图 2 PM₁₀ 尘膜的 X 射线能谱图

Fig. 2 X-ray spectra of PM₁₀ collected on membrane filter

2.1.2 单个颗粒的特征分析

尽管大量颗粒物在大气中存在的形状各异, 通

过电镜观察和能谱分析可看出,单个颗粒中除图 2 所示常规出现的元素外,Fe、Pb、Ca、Zn 的检出率也较高,其次还有 As、Ba、Mo、Ni、Co、Pd 等.一般认为,含 Si、Al 较高的是土壤尘属于硅酸盐颗粒;含 Ca 较高的是建筑尘;而 S 含量高往往是由于汽车尾气造成的;Fe 含量源尘还需进一步分析^[22].Pb 的污染主要来自与 Pb 相关的工业、陶瓷制造业、工业烟尘

和汽车尾气等;Zn 的污染除受到电镀、冶金、化工等工业影响外,还与烟煤、橡胶轮胎的磨损等因素有关.佛山市是 1 个以建筑陶瓷产业和化学工业为主的经济发达城市,近年来机动车数量剧增,燃料消耗量逐年增加,所产生的废气和烟尘已成为大气颗粒物的主要来源,也是造成 PM₁₀ 中 Zn、Pb 含量高的主要原因.对单个发亮颗粒的分析结果如图 3 所示.

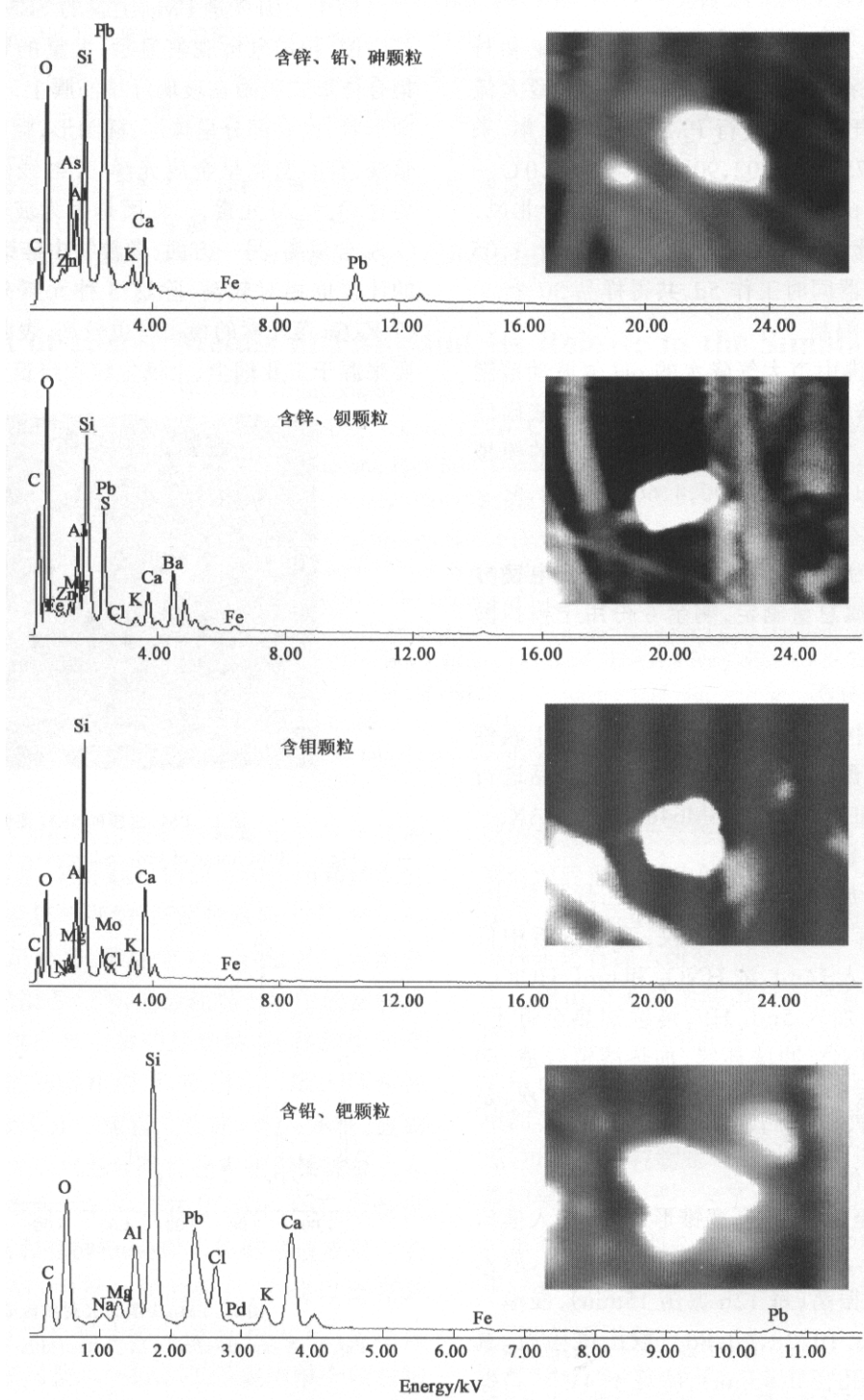


图 3 单个颗粒的 SEM 图像及其 X 射线能谱图
Fig.3 SEM image and X-ray spectra of single particle

2.2 PM₁₀质量浓度及其中重金属的含量

空白滤膜和采样后的尘膜均在恒温恒湿箱中平衡 24h 后称量,平衡温度 25℃,湿度 50%。滤膜采样前后的质量差即为 PM₁₀的质量。30 个样品中,PM₁₀的质量浓度为 0.10~0.29 mg/m³,平均质量浓度为 0.19 mg/m³,与国家二级标准(0.15 mg/m³)相比,超标率高达 79%,说明采样期间佛山市 PM₁₀污染比较严重。以重金属(Cu、Zn、Pb、Cd)的质量与 PM₁₀总量之比作为重金属在 PM₁₀中的相对含量(μg/mg),由表 1 可知,Zn、Pb 的相对含量明显要比 Cd 和 Cu 高得多,这点与扫描电镜分析结果一致。

2.3 模拟酸雨淋溶实验

表 1 PM₁₀中重金属元素的浓度平均值

Table 1 Average concentration of heavy metals in PM ₁₀		
元素	质量浓度/μg·m ⁻³	相对含量/μg·mg ⁻¹
Cu	0.01	0.06
Pb	0.58	0.73
Zn	0.70	0.88
Cd	0.01	0.02

2.3.1 重金属的释放特征

图 4 为 Cu、Pb、Zn、Cd 4 种元素在不同 pH 值模拟酸雨淋溶液中释放率的变化曲线。释放率为淋溶一段时间后重金属在溶出液中的释放量与其在尘膜中的总量之比。

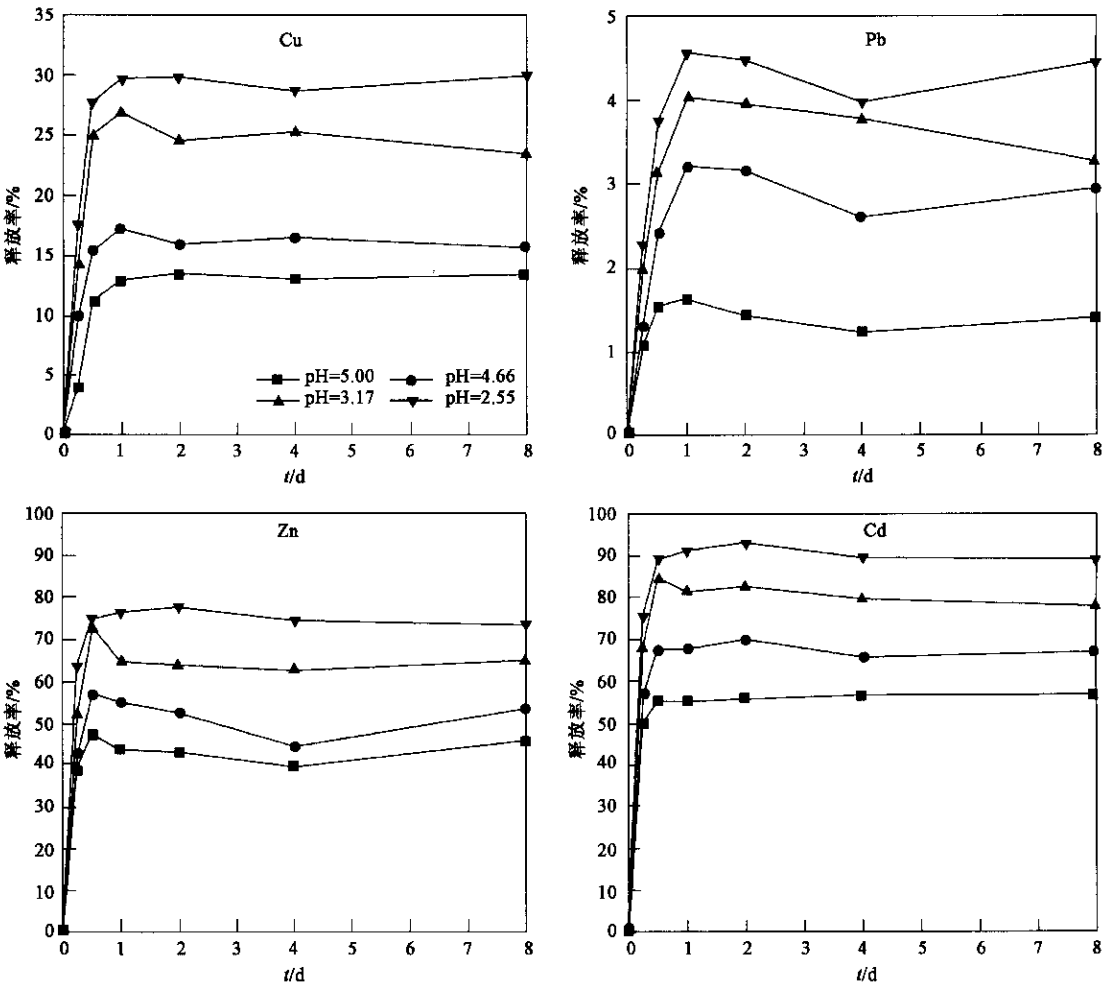


图 4 Cu、Pb、Zn、Cd 在不同 pH 模拟酸雨中的释放

Fig. 4 Releasing of Cu, Pb, Zn, and Cd in simulated acid rain with different pH

从图 4 可以看出:①在模拟酸雨淋溶条件下,PM₁₀中 Cu、Pb、Zn、Cd 均有释放现象,尽管释放的量有些波动,但 Cd 和 Zn 在 1d 内已基本达到平衡,其释放率明显高于 Cu 和 Pb,释放速度也比较快。而

Cu 和 Pb 在 2d 后才基本达到平衡,其中 Pb 的释放率随时间的变化波动较大。在众多重金属中,Cd 属于极毒且较易被生物吸收的那一类,可溶态镉对环境变化最敏感,易被生物吸收和利用,对生态系统的

危害最大. 吸附在颗粒物上的镉主要以 CdO 的形式存在, CdO 在酸性条件下容易从颗粒物中解吸出来, 以无机盐游离态形式存在, 因此在酸性氧化条件下, Cd 的释放量远高于其他重金属的释放量, 这就解释了为什么 Cd 在颗粒物中所占比例不大但释放率却最高. 一般铅盐都难溶或不溶于水, 而且铅在酸性环境中还容易生成一层难溶的铅盐覆盖于表面, 因此 Pb 的含量虽高但释放率却较低. ②随着 pH 的增加, 酸度降低, 4 种重金属的释放率均下降. 酸性条件是碳酸盐结合态、有机质及硫化物结合态释放的有利因素. 环境体系中 pH 值的降低、酸性增强, 可导致碳酸盐和其它结合态的重金属溶解, 释放到环境体系中的重金属量也就相应增加.

2.3.2 重金属释放过程中溶液的 pH 变化

酸雨沉降导致重金属的释放过程主要是重金属离子与酸雨中 H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ 之间的离子交换以及在低 pH 值下矿物的酸性水解, 环境 pH 是影响重金属化学行为的主要因素^[23]. PM_{10} 中重金属在模拟酸雨溶液中释放过程的 pH 变化如图 5 所示, 尽管溶液初始 pH 值各不相同, 但是变化趋势基本上一致. 释放过程的 pH 值变化可分为不稳定阶段和稳定阶段: 第 1 阶段属解吸未达到平衡阶段(时间 $t < 48\text{h}$), pH 随释放时间不断变化, 有上升也有下降. 一方面颗粒物中吸附的酸性氧化物很快从颗粒物中解吸出来造成 pH 值的下降, 另一方面重金属的释放造成溶液中质子的消耗使得 pH 有所上升. 当释放 48h 后, 解吸达到平衡阶段, 随着释放时间的增加, 溶液 pH 变化不大. 溶液 pH 值的变化从另一个角度反映了重金属释放的动力学过程, 说明 PM_{10} 中重金属的化学行为受环境 pH 的影响较大.

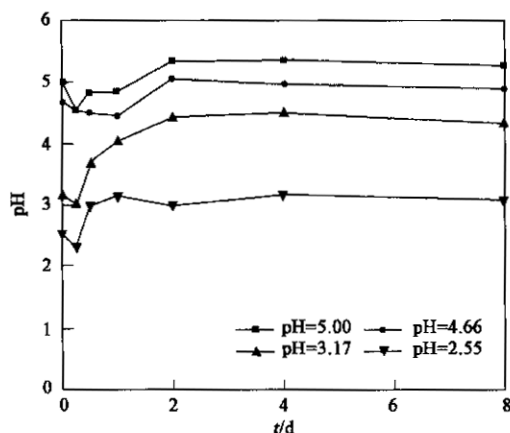


图 5 溶液 pH 的变化

Fig. 5 Variation of pH values during leaching experiment

3 结论

(1) 采样时空状况下, 佛山市 PM_{10} 日平均浓度为 0.19 mg/m^3 , 与国家二级标准相比, 超标率为 79%. 大量颗粒物在大气中存在的形态各异, 主要以簇状集合体形式存在. PM_{10} 中含有一定的 Zn 、 Pb 、 Cu 和 Cd , 其中 Zn 、 Pb 的含量高于 Cu 和 Cd .

(2) 在模拟酸雨淋溶条件下, 可吸入颗粒物中 Cu 、 Pb 、 Zn 、 Cd 均有不同程度的释放, 且能在 2d 内达到平衡. Cd 和 Zn 的释放率明显要高于 Cu 和 Pb , 释放速率也较快. pH 值是影响 4 种重金属的释放率的主要因素, 随着 pH 值的降低, 重金属的释放率增加.

(3) 酸雨和大气悬浮颗粒物是造成空气污染的 2 个主要环境问题. 大气颗粒物多数为偏酸性的烟尘, 会加剧酸雨的形成; 酸雨的沉降又会使颗粒物中的有毒有害重金属释放出来, 加重酸雨污染.

致谢: 感谢在样品采集和分析过程中广东省环境保护监测中心站给予的帮助.

参考文献:

- [1] Pelley J. Adirondack lakes recovering from acid rain[J]. *Environmental Science and Technology (A-Pages)*, 2003, 37(11): 202A~203A.
- [2] Rose N L, Monteith D T. Temporal trends in spheroidal carbonaceous particle deposition derived from annual sediment traps and lake sediment cores and their relationship with non-marine sulphate[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 137(1): 151~163.
- [3] Rose N L, Rippey B. The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 117(1): 121~132.
- [4] Xie S D, Qi L, Zhou D. Investigation of the effects of acid rain on the deterioration of cement concrete using accelerated tests established in laboratory[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(27): 4457~4466.
- [5] Zeng G M, Zhang G, Huang G H, et al. Exchange of Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ and uptake of H^+ , NH_4^+ for the subtropical forest canopies influenced by acid rain in Shaoshan forest located in Central South China[J]. *Plant Science*, 2005, 168(1): 259~266.
- [6] Osan J. Physiological effect of accidental fly ash deposition on plants and chemical study of the dusted plant leaves by XRF and EPMA[J]. *X-Ray Spectrometry*, 1996, 25(4): 167~172.
- [7] Liu H Y, Probst A, Liao B H. Metal contamination in soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China)[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 339(1~3): 153~166.

- [8] Liao B H, Liu H Y, Lu S Q, *et al.* Combined toxic effects of cadmium and acid rain on *Vicia faba* L [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, **71**(5): 998~1004.
- [9] Hernandez L, Probst A, Probst J L, *et al.* Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **312**(1~3): 195~219.
- [10] Brunekreef B, Holgate S T. Air pollution and health [J]. *Lancet*, 2002, **360**(9341): 1233~1242.
- [11] Wong C S C, Li X D, Zhang G, *et al.* Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(6): 767~776.
- [12] Shevchenko V, Lisitzin A, Vinogradova A, *et al.* Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **306**(1~3): 11~25.
- [13] Lee B K, Jun N Y, Lee H K. Comparison of particulate matter characteristics before, during, and after Asian dust events in Incheon and Ulsan, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(11): 1535~1545.
- [14] Piña A A, Villaseñor G T, Fernández M M, *et al.* Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(24): 4103~4112.
- [15] 邵龙义, 时宗波. 北京西北城区与清洁对照点夏季大气 PM₁₀ 的微观特征及粒度分布 [J]. *环境科学*, 2003, **24**(5): 11~16.
- [16] Liu X D, Dong S P, Li Y W, *et al.* Characterization of atmospheric aerosol: single particle analysis with scanning electron microscope [J]. *环境化学* (in English), 2003, **22**(3): 223~226.
- [17] 高连存, 何桂华, 冯素萍, 等. 模拟酸雨条件下降尘中 Cu, Pb, Zn, Cr 各形态的溶出和转化研究 [J]. *环境化学*, 1994, **13**(5): 448~452.
- [18] 吕玄文, 陈春瑜, 黄如秋, 等. 大气颗粒物中重金属的形态分析与迁移 [J]. *华南理工大学学报 (自然科学版)*, 2005, **33**(1): 75~78.
- [19] 刘孜. 酸雨控制区划分方案 [J]. *油气田环境保护*, 1998, **8**(2): 45.
- [20] 关共凑. 佛山禅城区大气可吸入颗粒物污染特征及其影响因素分析 [J]. *广州化工*, 2005, **33**(4): 61~63.
- [21] 黄金国. 佛山市区大气降水 pH 值的时空分布及酸雨成因 [J]. *城市环境与城市生态*, 2003, **16**(6): 228~230.
- [22] 周巧琴, 蔡传荣, 李耕. 大气悬浮颗粒物的电镜观察 [J]. *电子显微学*, 2002, **21**(5): 804~805.
- [23] Liao B H, Guo Z H, Probst A, *et al.* Soil heavy metal contamination and acid deposition: experimental approach on two forest soils in Hunan, Southern China [J]. *Geoderma*, 2005, **127**(1~2): 91~103.