

区域大气颗粒物干沉降采集及金属元素分析方法

潘月鹏¹, 王跃思^{1*}, 杨勇杰^{1,2}, 吴丹¹, 辛金元¹, 樊文雁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. 国家环境分析测试中心, 北京 100029; 3. 天津市气象局气象科学研究所, 天津 300074)

摘要:以颗粒物为载体,从大气向水体、土壤和植被沉降的金属元素污染日趋严重。为了解其在京津冀区域的污染程度和沉降规律,利用聚氨酯泡沫膜片(PUF膜)为代用面,在区域内布设10个站点同步采集大气颗粒物干沉降。选择HNO₃-H₂O₂-HF为消解酸体系,建立了微波消解-电感耦合/等离子体质谱(MAD-ICP/MS)测定其中20余种金属元素的方法,并通过分析2种国家标准物质的条件实验确定了优化的分析方案。结果表明,2007~2008年冬季京津冀地区大气颗粒物干沉降通量变化为85~912 mg·(m²·d)⁻¹,其中河北保定地区金属元素沉降通量最高,兴隆最低;北京、天津和唐山市区明显高于郊区站点。地壳元素(Al、Fe、Mn、K、Na、Ca、Mg)干沉降通量变化为151~16 034 μg·(m²·d)⁻¹,明显高于人为源元素(Cu、Pb、Cr、Ni、V、Zn、Ba)1~3个数量级[14~243 μg·(m²·d)⁻¹];Zn和Ca分别是区域内干沉降通量最高的重金属和地壳元素,Mo、Co、Cd、As、Be沉降量较少;Pb和Zn出现明显富集。

关键词:金属元素;干沉降;代用面;微波消解;ICP/MS;京津冀地区

中图分类号:X131;X513 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)03-0553-07

Determination of Trace Metals in Atmospheric Dry Deposition with a Heavy Matrix of PUF by Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy After Microwave Digestion

PAN Yue-peng¹, WANG Yue-si¹, YANG Yong-jie^{1,2}, WU Dan¹, XIN Jin-yuan¹, FAN Wen-yan³

(1. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing 100029, China; 3. Tianjin Meteorological Bureau, Tianjin 300074, China)

Abstract: Interest in atmospheric dry deposition results mostly from concerns about the effects of the deposited trace elements entering waterbody, soil and vegetation as well as their subsequent health effects. A microwave assisted digestion method followed by inductively coupled plasma mass spectrometric (MAD-ICP/MS) analysis was developed to determine the concentrations of a large number of trace metals in atmospheric dry deposition samples with a heavy matrix of polyurethane foam (PUF). A combination of HNO₃-H₂O₂-HF was used for digestion. The experimental protocol for the microwave assisted digestion was established using two different SRMs (GBW 07401, Soil and GBW 08401, Coal fly ash). Subsequently, blanks and limits of detection for total trace metal concentrations were determined for PUF filter which was used for dry deposition sampling. Finally, the optimized digestion method was applied to real world atmospheric dry deposition samples collected at 10 sites in Jingjinji area in winter from Dec. 2007 to Feb. 2008. The results showed that the area-averaged total mass fluxes ranged between 85 and 912 mg·(m²·d)⁻¹, and fluxes of most elements were highest at Baoding and lowest at Xinglong. In addition, the elemental fluxes in urban areas of Beijing, Tianjin and Tangshan were measured to be higher than that in suburb and rural sites. The average fluxes of crust elements (Al, Fe, Mn, K, Na, Ca and Mg) were one to three orders of magnitude higher than anthropogenic elements (Cu, Pb, Cr, Ni, V, Zn and Ba), varying from 151 to 16 034 μg·(m²·d)⁻¹ versus 14 to 243 μg·(m²·d)⁻¹. Zinc was the most abundant heavy metal and calcium the highest of the crust elements while the elements Mo, Co, Cd, As and Be deposited less or even could not be detected. The anthropogenic and crustal contributions were estimated by employing enrichment factors (EF) calculated relative to the average crustal composition. The EF values of all elements except Pb and Zn were below 10, suggesting that local soil and/or dust generally dominate in the dry deposition flux.

Key words: trace metals; atmospheric dry deposition; surrogate surface; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometric (ICP/MS); Jingjinji area

干沉降是大气颗粒物及其前体物和中间产物被清除的主要机制,这一过程降低了这些污染物在空气中的长期积累量,是维持大气成分相对稳定的重要因子^[1];同时干沉降又将其携带的金属元素输入到地表,深刻影响着陆地^[2]和水体^[3,4]生态系统

收稿日期 2009-04-08; 修订日期 2009-06-08

基金项目 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-YW-06-01); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407303); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A301)

作者简介 潘月鹏(1981~),男,博士研究生,主要研究方向为大气化学, E-mail: pyp@dq.cern.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

健康.

近年来,以固体^[5]或液体^[6]为代用面,与干湿沉降自动观测仪等设备联用(目的是避免湿沉降过程从空气中冲刷颗粒物的干扰)成为大气颗粒物干沉降(降尘)样品采集的主要途径.集尘缸是收集降尘的常用方法之一,因固定降尘介质不同又分为干法和湿法采集.干法采样无法避免已经进入集尘缸降尘的“二次起尘”,收集到的降尘量约为湿法的70%^[7-9],集尘效率相对较低,湿法采样弥补了这一缺陷,但在获取降尘量时需要烘干处理,会影响降尘的物理和化学特征.PUF膜因成本较低且操作方便,广泛应用于气态有机物的被动采样^[10,11],其本身具有一定的孔隙度,亦能捕获大气中细颗粒物^[12,13],但能否用于干沉降样品采集还鲜见报道.使用PUF膜作为固定降尘的介质,颗粒物沉降后会落入其中的空隙,减少“二次起尘”,便于采集和化学成分分析,无疑在干沉降研究中具有明显的优势.

样品采集后,建立可靠的分析方法是理解干沉降在污染物去除中的作用及其生态效应的基础.微波消解污染少、效率高、且试剂用量少,是目前环境介质前处理普遍采用的方法,它结合低检出限、较宽的线性动态范围和同时分析多种元素的ICP/MS成为大气颗粒物痕量元素分析的最佳组合.完全消解采集到膜上的颗粒物并不容易,因为它含有大量的基质成分,如有机质、氧化物和硅酸盐,因此选择合适的消解酸体系是分析测试的关键环节.环境样品消解中使用的酸有多种,HCl、HClO₄和H₂SO₄.由于会引入干扰元素Cl和S进入ICP/MS系统,影响V、Cr、Se、As等元素以及Pb同位素比值的测定而避免应用于微波消解^[14-16].HNO₃-H₂O₂混合酸具有较理想的氧化性,且基体干扰少,是微波消解的首选酸.HF能破坏硅酸盐矿物,溶解出晶格中包裹的部分元素,获得较好的回收率^[17],但HF强烈的腐蚀性也会缩短ICP/MS炬管的使用寿命,引起信号漂移和污染.为解决这一问题,可加适量H₃BO₄络合过量的HF,然而这又会引入B元素的干扰^[16].为此,选择一种适合ICP/MS分析的消解体系对干沉降中多种元素测定非常重要.目前有研究人员倾向于使用少量HF(<0.5%)来保证样品的完全消解同时又不给仪器构成严重损伤^[15,18].

京津冀地区是我国政治、经济和文化中心,具有举足轻重的战略地位.伴随着区域社会经济的快速发展,京津都市圈大气污染呈现出明显的区域性和复合型特征,颗粒物已成为首要污染物^[19],然而对

其沉降总质量和重要组分沉降量的了解还十分有限.本研究的主要目标是评估PUF膜作为代用面采集大气颗粒物干沉降的可行性,建立MAD-ICP/MS分析其中金属元素的方法并应用于京津冀地区大气颗粒物干沉降通量研究.研究结果可为区域大气颗粒物干沉降观测及分析方法提供参考,同时也有利于深入理解京津冀地区大气颗粒物的污染特征.

1 材料与方 法

1.1 站点布 设与观测设备

在京津冀地区选择10个典型地点组成大气颗粒物干沉降通量观测网,其中北京和天津站代表超大城市,保定和唐山站代表中等工业城市,阳坊和沧州站代表城市郊区,禹城和栾城站代表农业生态系统,塘沽站代表近海,兴隆站代表区域背景.为避开局地污染源,尤其是地面扬尘的直接影响,观测点选在周围空旷的草地或楼顶,能够代表周围的大气环境.观测设备由APS-2B型干湿沉降自动观测仪(青岛崂山电子仪器总厂)和集尘缸(直径15 cm,高30 cm)组成,降雨开始10 s内干沉降采集自动停止,雨停5 min后自动开始.

1.2 样品采集与处理

干湿沉降仪器内设3个集尘缸,第1个放置PUF膜(直径15 cm,厚1.35 cm)采集干沉降,第2个放置PUF膜后将上口封闭采集空白样品,第3个放置乙二醇按国标法采集干沉降^[20],3个集尘缸同步放置,采样周期为1个月,观测时间为2007年12月~2008年2月.PUF膜在采样前后于50%湿度,25℃条件下恒温恒湿箱48 h,用十万分之一天平称重(精确至0.01 mg),差减法计算干沉降量,再根据采样面积和时间计算干沉降通量.

用塑料剪刀剪下约10 mg左右干沉降物质的PUF膜样品(3次重复),称重后转移到微波消解罐中,依次加入6 mL HNO₃(Merck)、2 mL H₂O₂(Merck)和0.2 mL HF(Merck),采用逐步升温的方式进行微波消解(CEM-MARS).消解完成后,将冷却至室温的消解液转移至Teflon烧杯中180℃赶酸至近干,用去离子水定容至50 mL后使用ICP/MS(Agilent 7500a)进行元素分析.

随机选取10个空白PUF膜样品,分别剪下约100 mg,使用上述方法进行消解和元素分析,取10次测试平均值作为PUF膜中元素的空白(包含酸空白和消解罐空白),3倍的标准差作为检出限.为减少实验过程带来的误差,样品元素沉降通量计算时

均扣除了 PUF 膜空白,取 3 次重复的平均值作为该样品的沉降通量。

2 结果与讨论

2.1 PUF 膜采集大气颗粒物干沉降的效率

为评价 PUF 膜采集大气颗粒物干沉降的效率,使用环境空气降尘监测国家标准方法(乙二醇法)进行了 17 次同步对比实验,图 1 给出了 PUF 膜和乙二醇 2 种方法的采样结果,可以看出 2 种方法具有显著的线性关系,PUF 膜采集到的干沉降量与乙二醇方法一致性较好。然而,大气颗粒物在自然的沉降过程中会被集尘缸壁吸附从而减少 PUF 膜采集到的沉降量;乙二醇法不存在这种误差,但在烘干处理时可能会有部分干沉降物质的损失,这两方面因素导致了图 1 所示的观测结果相对分散,而不是集中在回归方程 $y = 1.03x$ 附近。PUF 膜方法采集效率明显高于干法^[7-9],获得的结果具有较高的可信度,适用于大气颗粒物干沉降样品的采集。

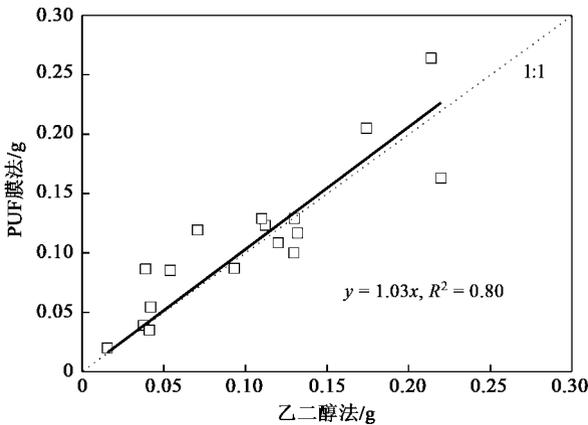


图 1 大气颗粒物干沉降采集方法对比

Fig. 1 Comparison of atmospheric dry deposition mass collected by different surrogate surface

图 2 给出了京津冀地区 10 个站点冬季大气颗粒物干沉降 PUF 膜法的观测结果(12~2 月干沉降量的平均值 \pm 标准差),可以看出区域内干沉降量变化于 $85 \sim 912 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,这个变化范围接近于国内外其它城市的观测结果^[21-23]。其中保定干沉降量最高,降尘样品中含有大量的飞灰成分,可能与市区大量燃煤排放的颗粒物沉降有关;工业发达的城市站点唐山、天津、北京和阳坊(郊区)明显高于以农业为主的沧州、栾城、禹城和兴隆。塘沽距离渤海较近,可能受到有利扩散条件的影响,干沉降量低于天津,但仍高于背景站兴隆。

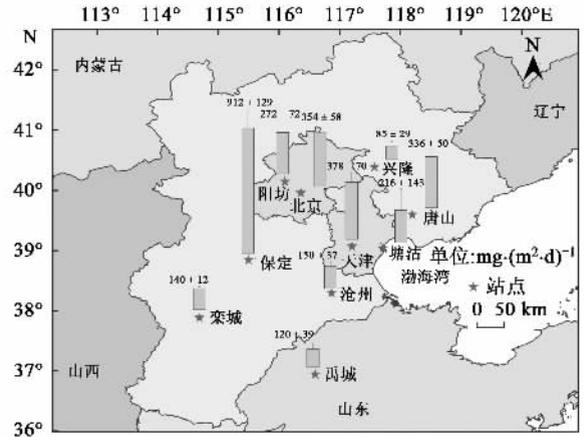


图 2 京津冀地区冬季大气颗粒物干沉降量

Fig. 2 Atmospheric dry deposition flux of particulate matter in winter in Jingjinji area

2.2 PUF 膜中金属元素的微波消解方法

我国目前还没有大气颗粒物干沉降的标准物质,考虑到干沉降主要源自地壳土壤和工业生产等排放的烟尘^[15],选择在物质构成上与之类似的土壤(GBW 07401)和煤飞灰(GBW 08401)2 种国家标准物质进行消解方法验证和优化。

初次试验中参照国家标准物使用说明建议的取样量,准确称取 100 mg 标准物质用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$ 酸体系及不同酸用量消解,但消解后有明显沉淀,消解不彻底。对 GBW 07401 而言,仅 Cu、Pb、Cd、As、Mo、Ni、Ba、Tl、U 效果较好(85% ~ 115%),其它元素即使加入 1 mL HF,仍然达不到理想的回收率。而 GBW 08401 仅 Pb、Ba、Th、U 的回收率达到了理想效果,其他元素均在 50% 以下。

美国城市颗粒物 SRM1648 和城市灰尘 SRM1649a 这 2 种标准物质建议取样量也为 100 mg,但有研究认为 10 mg 左右的消解用量能使大部分元素得到较好的回收率,HF 使用量低于 0.5 mL^[16,18,24]。基于这些报道,在不增加混酸总体积(10 mL 左右)的前提下,将称样量减少至 10 mg 进行方法验证,而这与实际消解的干沉降物质在数量级上也比较一致。因为本研究期间 PUF 膜每月采集到的干沉降总质量为 0.2 g 左右,受微波消解仪器对样品消解量的限制,只能取 PUF 膜 1/20 左右进行消解,即实际消解的干沉降物质量在 10 mg 量级。称取 10 mg 标准物质进行方法验证,不仅可以减少 HF 使用量,还可以考察标准物质的均匀性。更重要的,这保证了消解酸总量在密闭消解罐的允许范围之内,从而避免增加酸用量、使用敞口消解而损失部分易

挥发的元素.

使用 6 mL HNO_3 + 2 mL H_2O_2 + 0 ~ 1 mL HF 混酸体系消解 10 mg GBW 07401 和 GBW 08401 后,多种元素的回收率优于取样量为 100 mg 时,且能达到理想效果(表 1).同时,HF 的加入提高了元素的回收率,尤其是 GBW 07401 中的地壳元素 Be、K、Na、Al、Fe 和 GBW 08401 中绝大部分元素.但 HF 加入

量高于 0.2 mL 以后,元素的回收率并没有明显的改善,部分元素甚至出现了降低,如 K、Ca、Mg 等. Se 元素较低的回收率可能是因为它在微波消解过程中形成了 SeF_6 逸出消解罐^[25].

基于以上分析,使用 6 mL HNO_3 + 2 mL H_2O_2 + 0.2 mL HF 的混酸体系完全消解 10 mg 大气颗粒物干沉降中的金属元素具有可行性.

表 1 不同 HF 用量下土壤和煤飞灰成分分析标准物质(GBW 07401 和 GBW 08401)中元素的回收率/%

Table 1 Analytical recovery of trace elements in GBW 07401 and GBW 08401 using different volumes of HF/%

元素	10 mg GBW 07401 + 6 mL HNO_3 + 2 mL H_2O_2 ($n=3$)					10 mg GBW 08401 ²⁾ + 6 mL HNO_3 + 2 mL H_2O_2 ($n=3$)				
	HF 0 mL	HF 0.1 mL	HF 0.2 mL	HF 0.5 mL	HF 1 mL	HF 0 mL	HF 0.1 mL	HF 0.2 mL	HF 0.5 mL	HF 1 mL
Cu	96 ± 1	102 ± 4	107 ± 5	112 ± 7	102 ± 4	55 ± 7	85 ± 11	88 ± 7	86 ± 5	87 ± 5
Pb	99 ± 2	109 ± 5	104 ± 7	111 ± 1	106 ± 3	29 ± 3	104 ± 6	115 ± 11	111 ± 5	118 ± 9
Zn	91 ± 1	91 ± 8	92 ± 4	96 ± 3	93 ± 6	35 ± 3	82 ± 2	97 ± 5	84 ± 2	95 ± 9
Cd	106 ± 1	112 ± 9	115 ± 6	117 ± 4	116 ± 4					
As	95 ± 1	102 ± 7	98 ± 6	101 ± 2	98 ± 1	84 ± 9	86 ± 4	95 ± 7	88 ± 4	95 ± 5
Be	56 ± 4	80 ± 4	82 ± 4	78 ± 1	73 ± 2					
K	35 ± 1	98 ± 5	96 ± 4	90 ± 1	83 ± 1	14 ± 1	93 ± 4	101 ± 8	91 ± 3	86 ± 3
Na	41 ± 1	102 ± 6	108 ± 4	103 ± 1	113 ± 3					
Ca	79 ± 4	99 ± 5	97 ± 4	95 ± 6	84 ± 2	83 ± 8	86 ± 2	92 ± 6	83 ± 2	81 ± 4
Mg	87 ± 4	94 ± 5	92 ± 4	76 ± 1	69 ± 7	60 ± 5	90 ± 2	97 ± 7	87 ± 1	73 ± 5
Al ¹⁾	50 ± 1	81 ± 4	90 ± 3	97 ± 1	96 ± 3	49 ± 1	82 ± 2	87 ± 7	91 ± 3	97 ± 3
Mn ¹⁾	77 ± 3	79 ± 5	88 ± 3	92 ± 4	99 ± 1	60 ± 7	92 ± 1	85 ± 5	98 ± 1	97 ± 4
Fe ¹⁾	58 ± 2	70 ± 3	89 ± 3	90 ± 3	92 ± 5	54 ± 7	79 ± 1	93 ± 6	97 ± 1	95 ± 3
Co	89 ± 5	91 ± 2	89 ± 4	100 ± 15	81 ± 3	63 ± 4	87 ± 3	89 ± 6	86 ± 3	83 ± 3
Ni	105 ± 7	104 ± 5	110 ± 5	115 ± 10	120 ± 5					
V	73 ± 1	86 ± 5	85 ± 4	77 ± 8	75 ± 1	50 ± 3	81 ± 2	86 ± 7	89 ± 2	98 ± 3
Cr	90 ± 8	104 ± 7	103 ± 9	104 ± 9	109 ± 5	64 ± 3	82 ± 7	102 ± 6	96 ± 10	113 ± 3
Se	42 ± 3	67 ± 4	72 ± 8	67 ± 5	61 ± 6	37 ± 3	56 ± 2	71 ± 8	63 ± 4	71 ± 5
Mo	107 ± 4	113 ± 6	110 ± 5	120 ± 8	107 ± 10					
Ba	44 ± 1	106 ± 7	106 ± 5	106 ± 2	106 ± 1	75 ± 7	110 ± 9	108 ± 9	114 ± 6	110 ± 3

1) 稀释 100 倍后测定; 2) GBW 08401 中无 Be、Na、Ni、Mo 等元素的参考值, Cd 的回收率因不可靠而未给出

2.3 京津冀地区大气颗粒物中金属元素的干沉降通量

利用优化的消解方案对空白 PUF 膜和实际样品进行了分析,计算了京津冀地区冬季大气颗粒物中 20 余种金属元素的干沉降通量,结果见表 2.从中可以看出,相比于实际样品,PUF 膜对应元素的空白值较低,检出限较理想. Cd、As、Be 沉降通量在所有站点低于检出限;天津、保定和栾城 Co 沉降通量分别为 11、14 和 16 $\mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,其它站点未检出;Mo 在多数站点有检出,但除保定沉降通量较高外[13 $\mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$],其他站点均低于 4 $\mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$;以上这些元素的干沉降通量数据未列于表 2 中.

由表 2 可见,京津冀地区 Al、Fe、Mn、K、Na、Ca、Mg 等地壳元素干沉降通量(10 个站点平均值)变化

于 151 ~ 16 034 $\mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,明显高于人为源元素 Cu、Pb、Cr、Ni、V、Zn、Ba 等 1 ~ 3 个数量级[14 ~ 243 $\mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$],这些观测结果与国内外其它地区元素干沉降通量的变化范围一致.就平均值而言,Zn 和 Ca 分别是区域内干沉降通量最高的重金属和地壳元素. Cu、Pb 和 Zn 是所有站点沉降通量较高的 3 种污染元素,其顺序为 Zn > Pb > Cu,唯有北京 Pb 的沉降通量低于 Cu,位于第 3 位.

各元素干沉降通量在 10 个站点间的标准偏差较大,与平均值接近(表 2),这表明大气颗粒物中元素的干沉降在京津冀地区具有明显的空间分异.通过聚类分析发现 10 个站点可分为三类,其中保定单独一类,北京、天津和唐山一类,其余站点一类.这种分类结果反映了京津冀地区元素的干沉降特征.由于受局地燃煤排放的影响,保定元素的干沉降明显

表 2 京津冀地区冬季大气颗粒物中元素的干沉降通量比较/ $\mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ Table 2 Summary of average dry deposition fluxes of trace elements in winter in Jingjinji area/ $\mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$

站点	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	V	K	Na	Ca	Mg	Al	Mn	Fe	Ba
空白	1	1	9	1	16	26	54	154	304	69	126	2	116	4
检出限	2	1	14	2	10	26	28	116	228	69	123	2	95	3
兴隆 ¹⁾	6	11	35	3	/	/	1 319	1 253	3 404	1 613	4 115	56	3 827	46
禹城	12	21	37	5	/	/	1 752	1 425	5 130	1 193	4 847	57	3 463	52
栾城	18	59	222	9	13	/	1 993	3 126	9 762	2 021	7 664	99	6 026	150
沧州	15	18	52	7	/	/	1 842	1 896	6 479	1 922	7 283	78	4 074	87
阳坊	16	22	51	10	11	/	3 704	3 945	12 692	4 732	11 916	152	7 328	178
塘沽	29	65	153	23	25	/	2 599	3 297	15 300	5 265	10 088	170	8 053	150
北京	66	40	99	19	22	/	4 956	4 933	20 770	6 198	15 811	187	9 162	439
天津	44	54	269	18	28	29	4 364	5 225	26 093	7 041	17 544	216	11 296	464
唐山	59	74	160	18	32	28	3 479	3 625	27 786	6 898	12 410	252	23 634	273
保定	85	169	262	26	35	85	5 660	4 335	32 926	6 474	56 593	242	18 324	594
京津冀 Avg ²⁾	35	53	134	14	19	/	3 167	3 306	16 034	4 336	14 827	151	9 519	243
京津冀 SD ³⁾	27	46	93	8	11	/	1 495	1 401	10 370	2 390	15 319	75	6 649	192
福建 ^[26]	8	11	40	22	32			1 833			2 174		1 890	
珠三角 ^[14]	52	35	289	23	18	6			475	209		25	1 542	
Seoul, S. Korea ^[27]		200	200	110				6 300						
Izmir, Turkey ^[28]	124	220	1 910	129	16				43 100	3 100		135	12 090	
Chicago, USA ^[29]	190	127	730		53				6 988	2 499		110		

1) 站点数据为 12~2 月干沉降通量的平均值; 2) 10 个站点 12~2 月干沉降通量的平均值; 3) 10 个站点 12~2 月干沉降通量的标准差

高于其它站点,被单独分为一类;超大城市北京、天津和工业城市唐山大气颗粒物污染呈现明显的区域性,被分在第二类;第三类站点多为城郊站点,元素的干沉降相对较少。

为定性区分干沉降中元素的主要来源,以 Al 为参比,计算了各元素相对于地壳中元素含量的富集因子 $EF^{[30,31]}$ 。结果表明 10 站点多数元素的 EF 均小于 10 (Pb、Zn 除外),未出现明显富集,这表明局地土壤和沙尘是这些元素的主要来源^[32],EF 较小的元素 (Cr、V、Mn 除外) 之间显著的相关性 ($r > 0.65$, $p < 0.05$) 也验证了这一结论。尽管没有出现明显的富集,但多数站点 Cu、Cr、Ni、V 等重金属干沉降通量明显高于背景站兴隆,尤其是大城市和工业城市大气颗粒物的重金属污染不容忽视。

10 个站点 Pb 的 EF 均大于 10,最低值和最高值分别出现在阳坊 (EF = 12) 和栾城 (EF = 48),表明 Pb 的富集呈现区域性,大气颗粒物中 Pb 也有类似的区域性污染特征^[33,34];Zn 的 EF 在兴隆、唐山、天津、塘沽和栾城等 5 个站点较高,其值分别为 10、15、18、18 和 34,其余站点 < 10 ,表明 Zn 仅在局地发生富集。除了受污染源排放的影响,Pb 和 Zn 的这种富集特征与它们在大气颗粒物中的粒径分布有一定关系,因为 Pb 主要存在于细粒子中,容易随细粒子在区域大气中迁移^[35];而 Zn 同时分布于细粒子和粗粒子中^[36],有时在粗粒子中更为集中^[37],因此比

Pb 更容易发生局地沉降。栾城站位于农业区,但 Zn 和 Pb 的沉降量仍高于京津冀地区的平均值,这可能是由于冬季盛行偏北风,栾城站受到了位于其西北方向石家庄地区工业源的影响,从而导致这 2 种元素出现明显富集。

以上分析了运用本研究的采样与消解方法获得的金属元素沉降通量特征,在一定程度上反映了京津冀地区大气颗粒物污染状况。本研究测定的 20 余种金属元素占干沉降总质量的 18.3% (10 站点 3 个月平均值),其中 Ca (5.6%)、Al (4.7%)、Fe (3.6%) 等地壳元素含量较高;Cu、Pb、Zn 等人为源元素共占 0.2%,超过 80% 的物质 (如硅酸盐、硫酸盐、硝酸盐和有机碳等) 有待进一步的分析。加强不同季节大气颗粒物干沉降的观测和其它重要组分沉降量的研究对深入理解大气颗粒物的污染特征、定量研究污染物来源及其生态环境效应具有非常重要的意义。

3 结论

(1) 以 PUF 膜作为代用面,联合干湿沉降自动观测设备可有效采集大气颗粒物的干沉降,采集效率与环境空气降尘监测国家标准方法具有很好的一致性。采样方法简单、方便、可靠,适用于区域大气颗粒物干沉降的观测与研究。

(2) HNO_3 - H_2O_2 -HF 混酸体系适用于大气颗粒

物干沉降(PUF 膜)样品的消解和 ICP/MS 分析 , Cu、Pb、Zn、Ca 等 20 余种金属元素的回收率能够达到本研究的要求。

(3)京津冀地区冬季大气颗粒物干沉降通量变化于 $85 \sim 912 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,地区差异明显 ,由高到低排序为保定 > 天津 > 北京 > 唐山 > 阳坊 > 塘沽 > 沧州 > 栾城 > 禹城 > 兴隆。区域内地壳元素干沉降通量明显高于人为源元素 ,Zn 和 Ca 分别是干沉降通量最高的重金属和地壳元素。

(4)京津冀地区干沉降通量较高的 3 种污染元素依次为 Zn > Pb > Cu ,唯有北京 Pb 的沉降通量低于 Cu ,位于第 3 位。Pb 在京津冀地区出现明显富集 ,富集系数最低值和最高值分别为 12(阳坊)和 48(栾城)。Zn 在兴隆、唐山、天津、塘沽和栾城等地发生富集 ,富集系数分别为 10、15、18、18 和 34。

致谢 :感谢沧州站刘伟、叶霞、王剑 ,塘沽站宋国辉、王万筠 ,保定站常云霞、李浩东 ,栾城站程一松、杨军旗 ,兴隆站付国宏、柴文海 ,天津站张长春、孙玫玲、姚青、黄鹤 ,唐山站封孝信、孙景卫、胡晨光和禹城站刘振民等工作人员在本研究中给予的帮助。

参考文献 :

[1] 王明星. 大气化学 [M]. 北京 :气象出版社 ,1999. 67-87.

[2] Grantz D A ,Garner J H B ,Johnson D W. Ecological effects of particulate matter [J]. Environ Int 2003 **29**(2-3) :213-239.

[3] Sweet C W ,Weiss A ,Vermette S J. Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the Great Lakes [J]. Water Air Soil Pollut ,1998 **103**(1) :423-439.

[4] Jickells T. Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans : their magnitude and effects [J]. Mar Chem ,1995 **48**(3-4) :199-214.

[5] Paode R D ,Sofuoglu S C ,Sivadachathap J ,et al. Dry deposition fluxes and mass size distributions of Pb , Cu , and Zn measured in southern Lake Michigan during AEOLOS [J]. Environ Sci Technol ,1998 **32**(11) :1629-1635.

[6] Sakata M ,Marumoto K. Dry deposition fluxes and deposition velocities of trace metals in the Tokyo metropolitan area measured with a water surface sampler [J]. Environ Sci Technol ,2004 **38**(7) :2190-2197.

[7] 胡智新. 3 种降尘收集方法及下垫面降尘量的对比观测研究 [D]. 兰州 :中国科学院寒区旱区环境与工程研究所 ,2002.

[8] 王赞红. 大气降尘监测研究 [J]. 干旱区资源与环境 ,2003 **17**(1) :54-59.

[9] McTainsh G H ,Nickling W G ,Lynch A W. Dust deposition and particle size in Mali , West Africa [J]. Catena ,1997 **29**(3-4) :307-322.

[10] 刘向 ,张干 ,李军 ,等. 利用 PUF 大气被动采样技术监测中国城市大气中的多环芳烃 [J]. 环境科学 ,2007 **28**(1) :26-31.

[11] Shoeib M ,Harner T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants [J]. Environ Sci Technol 2002 **36**(19) :4142-4151.

[12] 王俊 ,张干 ,李向东 ,等. 利用 PUF 被动采样技术监测珠江三角洲地区大气中多氯联苯分布 [J]. 环境科学 ,2007 **28**(3) :478-481.

[13] Harner T ,Shoeib M ,Diamond M ,et al. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides [J]. Environ Sci Technol 2004 **38**(17) :4474-4483.

[14] Wong C S C ,Li X D ,Zhang G ,et al. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta , China [J]. Atmos Environ 2003 **37**(6) :767-776.

[15] Pekney N J ,Davidson C I. Determination of trace elements in ambient aerosol samples [J]. Anal Chim Acta ,2005 **540**(2) :269-277.

[16] Yang K X ,Swami K ,Husain L. Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrochim Acta B 2002 **57**(1) :73-84.

[17] Wang C F ,Yang J Y ,Ke C H. Multi-element analysis of airborne particulate matter by various spectrometric methods after microwave digestion [J]. Anal Chim Acta ,1996 **320**(2-3) :207-216.

[18] 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]. Anal Chim Acta 2006 **576**(1) :23-30.

[19] 任海海 ,万本太 ,苏福庆 ,等. 当前我国大气环境质量的几个特征 [J]. 环境科学研究 2004 **17**(1) :1-6.

[20] GB/T 15265-1994 ,环境空气降尘的测定重量法 [S].

[21] 吴庆龙 ,杨太保 ,陈发虎. 兰州地区冬季非尘暴降尘通量初步观测 [J]. 第四纪研究 2003 **23**(4) :457-457.

[22] Moon H B ,Lee S J ,Choi H G ,et al. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in urban and suburban areas of Korea [J]. Chemosphere 2005 **58**(11) :1525-1534.

[23] 倪刘建 ,张甘霖 ,阮心玲 ,等. 南京市不同功能区大气降尘的沉降通量及污染特征 [J]. 中国环境科学 2007 **27**(1) :2-6.

[24] Karanasiou A A ,Thomaidis N S ,Eleftheriadis K ,et al. Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Talanta 2005 **65**(5) :1196-1202.

[25] Swami K ,Judd C D ,Orsini J ,et al. Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements [J]. Fresenius' Anal Chem 2001 **369**(1) :63-70.

[26] 吴辰熙 ,祁士华 ,苏秋克 ,等. 福建省兴化湾大气沉降中重金属的测定 [J]. 环境化学 2006 **25**(6) :781-784.

[27] Yi S M ,Lee E Y ,Holsen T M. Dry deposition fluxes and size distributions of heavy metals in Seoul , Korea during Yellow-Sand events [J]. Aerosol Sci Technol 2001 **35**(1) :569-576.

- [28] Odabasi M ,Muezzinoglu A ,Bozlaker A. Ambient concentrations and dry deposition fluxes of trace elements in Izmir ,Turkey[J]. Atmos Environ 2002 **36**(38) 5841-5851.
- [29] Fang G C. A Study of mass size distributions and particle deposition velocities in ambient air[D]. Chicago : Illinois Institute of Technology ,1992.
- [30] Duce R ,Hoffman G ,Zoller W. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites : Pollution or natural? [J]. Science ,1975 **187**(4171) 59-61.
- [31] Mason B ,Moore C B. Principles of geochemistry [M]. New York : Wiley ,1982. 45-48.
- [32] Tasdemir Y ,Kural C. Atmospheric dry deposition fluxes of trace elements measured in Bursa , Turkey[J]. Environ Pollut ,2005 , **138**(3) 462-472.
- [33] 肖锐 ,李冰 ,杨红霞 ,等. 北京市大气颗粒物及其铅的来源识别和解析[J]. 环境科学研究 2008 **21**(6) :148-155.
- [34] 李玉武 ,刘咸德 ,李冰 ,等. 绝对主因子分析法解析北京大气颗粒物中铅来源[J]. 环境科学 2008 **29**(12) 3310-3319.
- [35] 李显芳 ,刘咸德 ,李冰 ,等. 北京大气 PM_{2.5} 中铅的同位素测定和来源研究[J]. 环境科学 2006 **27**(3) 401-407.
- [36] 徐宏辉 ,王跃思 ,温天雪 ,等. 北京市大气气溶胶中金属元素的粒径分布和垂直分布[J]. 环境化学 ,2007 **26**(5) : 675-679.
- [37] Karanasiou A ,Sitaras I ,Siskos P ,*et al.* Size distribution and sources of trace metals and n-alkanes in the Athens urban aerosol during summer[J]. Atmos Environ 2007 **41**(11) 2368-2381.