

广州市秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的污染水平与化学形态分析

冯茜丹¹, 党志^{1*}, 黄伟林²

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. Department of Environmental Sciences, Rutgers University, New Brunswick, New Jersey, 08901-8551, USA)

摘要: 采用消解法和连续提取法分析了广州市秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中 10 种重金属元素的总量和化学形态, 对广州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的污染水平和生物有效性进行了评价. 结果表明, 广州市 $\text{PM}_{2.5}$ 和重金属污染非常严重, 其中 $\text{PM}_{2.5}$ 日浓度高达 $0.083\ 3 \sim 0.190\ 0\ \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 为 1997 年美国 EPA 相应标准的 1.3~2.9 倍. $\text{PM}_{2.5}$ 中 Cd、Pb、Zn、Cu 和 Mo 的富集因子 $K > 10$, 是典型的污染元素; 而 Ni、Mn、Co 和 Fe 的 K 值为 1~10, 除部分来自人为活动外, 主要还是自然作用来源. 化学形态分析结果显示, 超过 80% 的 Al 和 Fe 分布在有机质、氧化物与硫化物结合态和残渣态, 而大部分 Zn、Pb、Cd 和 Cu 分布在可溶态、可交换态、碳酸盐态、可氧化态和可还原态. 生物有效性系数(k)分析结果说明, $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的生物有效性相对强弱顺序为: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Mo} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Al}$. 其中 Cd、Zn 和 Pb 的 $k > 0.8$, 为生物可利用性元素; Cu、Mn、Mo、Co 和 Ni 的 k 值在 0.5 左右, 为潜在生物可利用性元素; Fe 和 Al 的 $k < 0.2$, 为生物不可利用性元素.

关键词: $\text{PM}_{2.5}$; 重金属; 污染水平; 化学形态; 生物有效性

中图分类号: X131.1; X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0569-07

Pollution Level and Chemical Speciation of Heavy Metals in $\text{PM}_{2.5}$ During Autumn in Guangzhou City

FENG Xi-dan¹, DANG Zhi¹, HUANG Wei-lin²

(1. School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Department of Environmental Sciences, Rutgers University, New Brunswick, New Jersey, 08901-8551, USA)

Abstract: $\text{PM}_{2.5}$ samples were collected in Guangzhou city during autumn. Total concentration and chemical speciation of 10 heavy metals in $\text{PM}_{2.5}$ were quantified by acid digestion method and sequential extraction procedure. The pollution level and bioavailability of these metals were also evaluated. Results showed that $\text{PM}_{2.5}$ and heavy metal concentration were significantly high in Guangzhou city. Ranged from $0.083\ 3$ to $0.190\ 0\ \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}$ levels in the region were much higher than outdoor $\text{PM}_{2.5}$ standard recommended by US-EPA. High enrichment factor values ($K > 10$) were obtained for Cd, Pb, Zn, Cu and Mo, reflecting the importance of anthropogenic inputs. In contrast, K values of Ni, Mn, Co and Fe were among 1 to 10, suggested that they were mainly from natural sources except for human activities. According to the results of chemical speciation analysis, more than 80% of Al and Fe were found bound to organic matter, oxidisable and sulphidic fraction, and residual fraction. Meanwhile, most of Zn, Pb, Cd and Cu were distributed in soluble and exchangeable fraction and carbonate, oxide and reducible fraction. Bioavailable coefficients (k) revealed that the order of comparative mobility and bioavailability of heavy metals is: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Mo} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Al}$. With $k > 0.8$, Cd, Zn and Pb were classified as bioavailable elements, while Cu, Mn, Mo, Co and Ni ($k \approx 0.5$) were remarked as potential bioavailable elements, and Fe and Al ($k < 0.2$) as non-available elements.

Key words: $\text{PM}_{2.5}$; heavy metal; pollution level; chemical speciation; bioavailability

随着工业生产、汽车尾气等人为污染物排放量不断增加, 大气颗粒物污染也越来越严重. 直径 $< 2.5\ \mu\text{m}$ 的细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)已经成为广州市大气中的主要污染物之一. 这些细颗粒物粒径小, 在大气中滞留时间长, 通过呼吸作用进入人体后可以沉积在肺泡内, 从而危及人类健康. $\text{PM}_{2.5}$ 除本身有毒外, 还携带大量重金属、PAHs、诱变剂以及病菌等有毒有害物质, 比起粗颗粒物更容易对人体健康构成威胁^[1,2]. 研究表明, $\text{PM}_{2.5}$ 与人类呼吸道疾病、心肺疾

病引起的死亡率呈正相关关系^[3,4].

作为细颗粒物中主要的无机成分, 重金属蓄积性强、毒性大, 易通过呼吸作用随 $\text{PM}_{2.5}$ 进入人体. 在体液的作用下, 重金属在体内被溶解、吸收, 进而对心肺等有机体造成损害, 是近年来国内外研究的热

收稿日期: 2007-04-09; 修订日期: 2007-07-03

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环境污染及其危害, E-mail: fxd994@163.com

* 通讯联系人, E-mail: chzdang@scut.edu.cn

点^[5,6].近年来,国内外针对 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的研究主要集中在总量的测定^[7-9].总量分析结果可在一定程度上反映某个地区大气颗粒物中重金属的污染水平,也可识别重金属的来源与特性.但是,重金属元素在大气颗粒物中往往以多种化学形态存在,不同的形态在环境中的活动性、生物有效性及毒性会有很大差异.因此,重金属的化学形态分析对于研究重金属的环境地球化学行为有着非常重要的作用^[10-12].本实验通过对广州市秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的污染水平和化学形态分布研究,评价 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的生物有效性,不但有助于了解 $\text{PM}_{2.5}$ 和重金属对人体的潜在危害,同时还能对广州市大气环境管理和污染防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点设在广州市五山华南理工大学校园主干道旁,采样器大气入口高度为 1.5 m,与路人的呼吸区域保持一致.采样日期为 2006-10-29 ~ 2006-11-08,每天连续 24 h 采样.采样期间温度为 17 ~ 31℃,相对湿度为 26% ~ 77%.采样设备为大流量采样器 (Anderson Model GUV-16HBL),平均流量为 1.13 m^3/min .采样介质为石英纤维滤膜 (QM-Whatman, 20.3 cm × 25.4 cm),采样前后滤膜均恒温恒湿 24 h (温度 25℃,湿度 50%)并称量以确定 $\text{PM}_{2.5}$ 的重量,最后保存在干燥箱中至预处理.每张滤膜平分为 8 份,其中 1 份用于总量测定,1 份用于化学形态分析,另外 6 份留作其它实验用.

1.2 重金属总量分析

采用高压溶样-湿法消解溶解 $\text{PM}_{2.5}$ 样品.取 1/8 样品滤膜于 Teflon 内衬罐内,加入 3 mL 浓 HNO_3 ,加盖.内衬罐放入不锈钢外套中,旋紧外套螺盖,超声振荡 10 min.然后,放入烘箱中升温至 180℃ 后加热 8 h,直至滤膜中的颗粒完全溶解.取出过滤,用去离子水冲洗 3 遍,滤液全部收集在 100 mL Teflon 烧杯中.烧杯中滤液于电热板上加热至剩下 1 滴,趁热转移至 10 mL 容量瓶中,用 2% 稀硝酸冲洗烧杯 3 次,定容,4℃ 保存待测.为了保证分析结果的准确性,实验过程中取等量空白滤膜进行相关实验作为空白对照.

1.3 重金属化学形态分析

$\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的化学形态分析方法参考 Fernández 等的连续提取法进行^[13].该法将大气颗粒

物中的重金属分为 4 种化学形态: F1 为可溶态与可交换态; F2 为碳酸盐态、可氧化态与可还原态; F3 为有机质、氧化物与硫化物结合态; F4 为残渣态.取 1/8 样品滤膜于 50 mL 离心管中加入不同的提取剂进行连续提取,具体实验步骤如下.

(1) 可溶态与可交换态 (F1) 往样品中加入去离子水 15 mL,室温振荡 3 h,离心分离,洗涤后再次离心,合并上清液,加热至剩下 1 滴,转移至 10 mL 容量瓶中,用 2% 稀硝酸定容,4℃ 保存待测.

(2) 碳酸盐态、可氧化态与可还原态 (F2) 经过 (1) 处理的剩余物加入 0.25 mol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液 10 mL ($\text{pH} = 2.0$),室温振荡 5 h,离心分离,洗涤后再次离心,合并上清液,加热至剩下 1 滴,转移至 10 mL 容量瓶中,用 2% 稀硝酸定容,4℃ 保存待测.

(3) 有机质、氧化物与硫化物结合态 (F3) 经过 (2) 处理的剩余物加入 30% 的 H_2O_2 7.5 mL, 95℃ 振荡蒸发近干;再次加入 30% 的 H_2O_2 7.5 mL, 95℃ 振荡蒸发近干;冷却后加入 2.5 mol/L 的 NH_4AcO 溶液 15 mL ($\text{pH} = 3.0$),室温振荡 90 min,离心分离,洗涤后再次离心,合并上清液,加热至剩下 1 滴,转移至 10 mL 容量瓶中,用 2% 稀硝酸定容,4℃ 保存待测.

(4) 残渣态 (F4) 经过 (3) 处理的剩余物转移至 Teflon 内衬罐内,按照总量分析方法进行消解,定容,样品于 4℃ 冰箱中保存待测.

1.4 重金属测定

待测样品中重金属元素的浓度采用 ICP-MS (Agilent 7500A) 测定,检测的元素包括 Al、Fe、Zn、Pb、Cu、Mn、Ni、Cd、Mo 和 Co. 其中 ^{27}Al 以 ^{45}Sc 作为内标, ^{55}Mn 、 ^{57}Fe 、 ^{59}Co 、 ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 和 ^{66}Zn 以 ^{72}Ge 作为内标, ^{95}Mo 和 ^{111}Cd 以 ^{115}In 作为内标, ^{208}Pb 以 ^{209}Bi 作为内标.

2 结果与分析

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度

采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 样品的质量浓度变化如图 1 所示, $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度范围为 0.083 3 ~ 0.190 0 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 均超过美国 EPA 关于 $\text{PM}_{2.5}$ 的 24h 空气质量标准 ($0.065 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)^[14].

2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的总量

图 2 给出的是 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属在采样期内的总平均含量.广州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 10 种金属元素的浓度顺序排列为: $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Mo}$

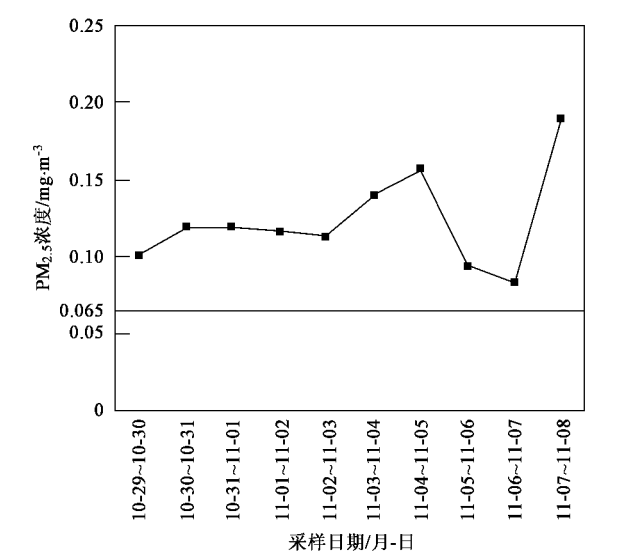


图 1 采样期间 PM_{2.5} 的质量浓度

Fig. 1 PM_{2.5} concentration during sampling period

> Co. 由图 2 可以看出, Al、Fe 和 Zn 的绝对含量很高, 平均浓度分别为 2 081、1 457 和 504.8 ng·m⁻³; Pb、Cu 和 Mn 的含量也较高, 平均浓度分别为 201.6、57.32 和 62.49 ng·m⁻³; Co、Ni、Cd 和 Mo 的绝对含量较低, 平均浓度分别为 0.943 1、6.454、4.431 和 2.046 ng·m⁻³.

2.3 PM_{2.5} 中重金属的化学形态分布

为了更好地了解大气颗粒物中重金属的生物有

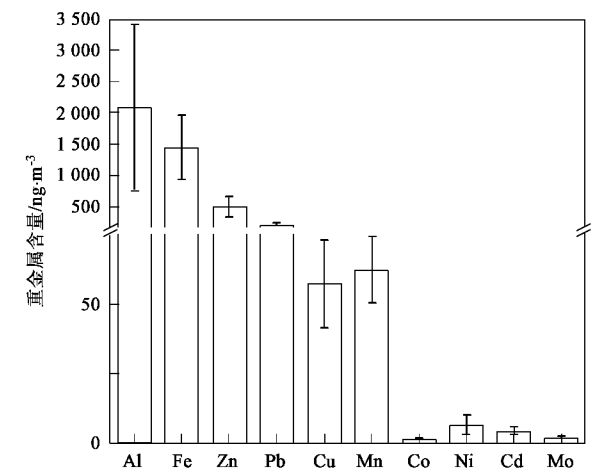


图 2 采样期内 PM_{2.5} 中重金属的平均含量

Fig. 2 Average concentration of heavy metal in PM_{2.5} during sampling period

效性及其对人类健康的潜在风险, 对所有 PM_{2.5} 样品均进行了化学形态分析, 结果以每一种形态在采样空气中所占体积含量的平均值表示, 根据元素的各种形态在 PM_{2.5} 中的含量同时计算出不同化学形态所占百分比(质量分数), 其结果见表 1 和图 3 所示. 重金属各形态含量之和与供试样品中该金属的总量比较吻合(相对误差 < ± 10%), 这说明形态分析结果是合理的.

表 1 PM_{2.5} 中重金属在不同化学形态中的含量/ng·m⁻³

Table 1 Concentration of heavy metal in each fraction in PM_{2.5}/ng·m⁻³

元素	F1	F2	F3	F4	$\sum_{i=1}^4 F_i$	总量	相对误差/%
Al	27.32 ± 21.31	162.0 ± 81.07	454.8 ± 274.7	1 226 ± 874.2	1 871 ± 1 222	2 081 ± 1 333	10
Fe	24.23 ± 14.54	203.8 ± 97.45	564.4 ± 258.2	602.5 ± 162.6	1 395 ± 498.5	1 457 ± 518.7	4.3
Zn	233.6 ± 95.43	237.6 ± 102.6	32.49 ± 14.61	22.19 ± 15.78	525.9 ± 166.6	504.8 ± 168.1	(4.2)
Pb	24.60 ± 14.55	157.8 ± 28.24	26.84 ± 7.520	4.256 ± 1.371	213.5 ± 37.45	201.6 ± 35.43	(5.9)
Cu	11.78 ± 4.261	23.89 ± 7.913	19.32 ± 4.473	1.324 ± 0.550 5	56.32 ± 14.12	57.32 ± 15.90	1.7
Mn	18.91 ± 8.521	18.25 ± 3.317	14.82 ± 4.522	6.872 ± 1.855	58.85 ± 11.78	62.49 ± 12.05	5.8
Ni	1.779 ± 0.9521	0.561 1 ± 0.336 7	2.346 ± 1.308	0.973 7 ± 0.721 7	5.660 ± 3.184	6.454 ± 3.703	12.3
Cd	1.730 ± 0.598 5	2.252 ± 0.9256	0.320 1 ± 0.125 5	0.057 1 ± 0.047 0	4.359 ± 1.082	4.431 ± 1.113	1.6
Mo	0.905 9 ± 0.282 3	0.175 2 ± 0.107 7	0.690 2 ± 0.158 8	0.234 5 ± 0.101 0	2.006 ± 0.434 4	2.046 ± 0.503 7	2.0
Co	0.246 6 ± 0.209 1	0.204 7 ± 0.131 4	0.320 7 ± 0.192 8	0.148 2 ± 0.797	0.920 2 ± 0.572 4	0.943 1 ± 0.601 3	2.4

3 讨论

3.1 PM_{2.5} 和重金属总的污染水平

3.1.1 含量分析

大气中的 PM_{2.5} 受气象条件、污染源等因素影响, 随着时间推移会有不同程度的质变和量变, 但整个采样期内 PM_{2.5} 的浓度均超过了美国 EPA 的相应标准, 超标倍数高达 1.3 ~ 2.9 倍. PM_{2.5} 中重金属的

含量也较高, 其中 Al、Fe 和 Zn、Pb 的含量显著高于其它元素. Al 和 Fe 是典型的地壳元素, 主要来源于土壤、建筑尘和海盐粒等; 而 Zn 和 Pb 常作为人为来源元素的代表, Pb 的污染主要来自与 Pb 相关的工业和汽车尾气等; 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^[15, 16]. 近年来, 广州机动车辆数量剧增, 已从 1999 年的 43 万辆增加到了 2006 年的 180 万辆, 汽车尾气

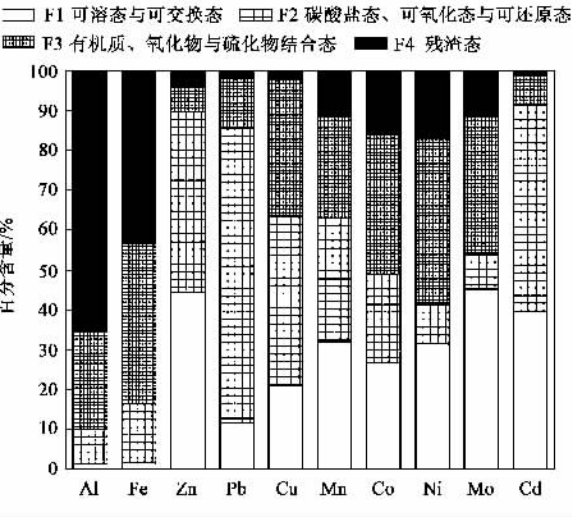


图3 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的化学形态百分含量

Fig.3 Chemical speciation distribution of heavy metal as percentage of the elemental concentration in $\text{PM}_{2.5}$

排放对大气颗粒物中重金属的贡献越来越大. 尽管无铅汽油的使用一定程度上降低了广州大气中铅的

表 2 世界各大城市 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属总含量的比较/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Comparison of total metal concentration in $\text{PM}_{2.5}$ at different big cities around the world/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

国家	城市	Al	Fe	Zn	Pb	Cu	Mn	Ni	Cd
中国	广州(本研究)	2 402	1 682	537.6	207	55.4	67.3	6.4	4.6
	香港 ^[19]	116	188	173.9	71.8	8.9	12	5.4	2.3
墨西哥	墨西哥城 ^[20]	470	560	260	100	20	20	0	0
加拿大	多伦多 ^[21]	35	55	16	3.4	2.5	3.8	0.8	0.3
美国	新泽西 ^[22]	39	160	29	7.9	17.0	—	10	0.4
	洛杉矶 ^[23]	66.68	295.58	35.2	10.75	13.1	10.6	4.4	—
新西兰	奥克兰 ^[24]	87	84	36	8	5	3	5	—

3.1.3 富集因子分析

元素的富集因子 K 可用于研究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: $K = \frac{[c_i/c_n]_{\text{环境}}}{[c_i/c_n]_{\text{背景}}}$,式中, 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”是本研究的 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素与参比元素浓度的比值;“背景”是土壤中相应元素平均含量与参比元素平均含量的比值.本研究选择 Al 作为参比元素,“背景”中元素均取自中国土壤背景值^[25].广州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属元素的富集因子值计算结果如图 4 所示.

如果某元素 $K > 10$,说明该元素主要来源于人为污染;如果某元素 $K \leq 10$,说明颗粒物中该元素主要来源于土壤和自然尘^[26].由图 4 可以看出,广州市空气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Cd、Pb、Zn、Cu 和 Mo 等元素的 K 值

直接来源,但由于铅在环境中不能被降解且排放污染源仍然存在,使得其在环境中的浓度居高不下并不断进行着循环转化^[17]. $\text{PM}_{2.5}$ 的粒径较小,在大气中的滞留时间较长,且主要来源于汽车尾气、燃料燃烧、工业废气排放等人为污染^[18]. $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属(如 Zn、Pb、Cd 等)的广泛存在,说明广州大气 $\text{PM}_{2.5}$ 对环境和人体健康存在较大的潜在危害.

3.1.2 与其它大城市结果的比较

样品中重金属元素总量的测定可以在一定程度上反映一个地区的污染水平.作为比较,表 2 列出了国内外其它大城市 $\text{PM}_{2.5}$ 中微量元素的平均浓度.与其它大城市相比,广州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的浓度要普遍高于其它城市.广州和香港虽然地理位置比较接近,气候条件也相似,但广州 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的浓度都要比香港高,一方面是由于广州的燃煤、燃油及化工等当地污染排放源所占比例相对高于香港^[7],另一方面可能与 2 个地区环境管理重视程度和政策的落实程度不同有关系.

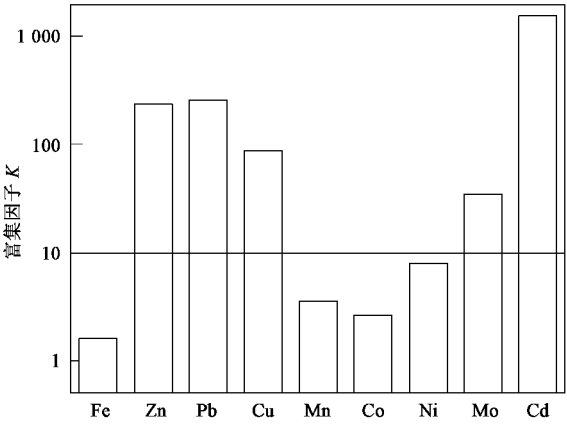


图4 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属的富集因子

Fig.4 Enrichment factors of heavy metals in $\text{PM}_{2.5}$

均显著大于 10,说明这些元素主要是人为源贡献,受土壤扬尘的影响较少,是典型的污染元素;而 Ni、

Mn、Co 和 Fe 等元素在 1 ~ 10 之间,说明它们主要来自自然来源. PM_{2.5} 中 Fe 的浓度值很高 (> 1 500 ng·m⁻³),但 *K* 值很低 (< 10),说明其基本来源于地壳,对人体健康影响较小. 相反,Cd 的浓度值虽然较低(约 5 ng·m⁻³),但 *K* 值却很高 (> 1 000),说明 Cd 的人为污染严重并且能对人类健康构成很大的威胁. 重金属元素的浓度虽然能在一定程度上反映出该地区的污染水平,但要用来评价其对环境 and 人体健康的风险还是远远不够的.

表 3 PM_{2.5}中元素间的主要相关系数¹⁾

	Al	Fe	Zn	Pb	Cu	Mn	Co	Ni	Mo	Cd
Al	1.000 0									
Fe	0.961 5 * *	1.000 0								
Zn	-0.211 7	-0.134 4	1.000 0							
Pb	-0.054 2	0.144 3	0.395 5	1.000 0						
Cu	-0.376 2	-0.300 8	0.480 9	0.049 2	1.000 0					
Mn	0.648 5 *	0.801 8 * *	-0.037 8	0.314 1	-0.300 2	1.000 0				
Co	-0.316 1	-0.228 2	-0.214 6	-0.099 2	0.262 6	-0.142 3	1.000 0			
Ni	0.598 0	0.559 5	0.317 1	-0.117 1	-0.029 0	0.464 7	-0.663 4 *	1.000 0		
Mo	0.033 5	0.236 2	-0.153 0	0.538 7	-0.414 8	0.682 0 *	0.100 4	-0.168 9	1.000 0	
Cd	0.147 7	0.356 1	0.286 9	0.924 4 * *	0.122 8	0.439 2	0.016 5	-0.013 5	0.501 5	1.000 0

1) * * 表示相关性显著(*p* < 0.01), * 表示相关性显著(*p* < 0.05)

3.2 重金属的化学形态分布及生物有效性

3.2.1 重金属的化学形态分布

多级提取法的 4 种化学形态中,F1 形态的重金属主要以相对较弱的静电作用吸附在颗粒物的晶格体表面上,很容易通过离子交换作用进入到环境中,被植物和人体吸收;F2 和 F3 形态的重金属相对稳定,但在外界条件发生改变时(如 pH 的降低、氧化还原条件的改变),易发生转化,活动性增加,从而增加重金属的生物可利用性;F4 形态的重金属非常稳定,沉降到地表后不易进行迁移和转化,对环境的影响较小. PM_{2.5} 中各重金属元素之间的化学形态分布差异较大,超过 80% 的 Al 和 Fe 分布在 F3(有机质、氧化物与硫化物结合态)与 F4(残渣态)中,且主要来源于地表土壤,因此它们对环境和人类健康的潜在危害性相对较小. 超过 50% 的 Zn、Pb、Cd 和 Cu 分布在 F1(可溶态与可交换态)和 F2(碳酸盐态、可氧化态与可还原态)中,而残渣态的含量很低,表明它们在大气环境中的化学性质很活泼,具有很强的毒性. 广州大气 PM_{2.5} 中重金属元素大多数分布在前 3 种化学形态,当环境 pH 发生变化,尤其是降水形成酸雨时,F2 和 F3 容易向 F1 转化,使得重金属的活动性增强,从而对环境和人类健康造成威胁.

3.1.4 元素相关性特征

为了解 PM_{2.5} 中重金属元素的相关性,本研究计算了各金属元素间的相关系数,结果见表 3. Al、Fe 和 Mn 间的显著相关性表明风沙、土壤等是它们在大气中存在的主要来源,作为地壳中主要元素,Al 可以作为 PM_{2.5} 中地壳来源元素的标识元素. PM_{2.5} 中 Pb 和 Cd 存在高度的相关性,从另一个角度证明了它们相同的人为污染来源. 元素相关性分析结果与富集因子分析结果比较一致.

3.2.2 重金属的生物有效性评价

生物有效性是指重金属对生物产生毒性效应或能被生物吸收的部分,包括生物毒性和生物可利用性,可由间接的毒性数据或生物体浓度数据评价^[27]. 已报道的毒理学实验结果证明,重金属在环境和生物体内的溶解、吸收很大程度上取决于它的生物有效性,而生物有效性主要决定于它的可溶性(尤其是水溶性)^[28-30].

重金属的活动性和生物有效性与它的可溶性及化学形态有很大关系. 随着提取的进行呈逐渐下降趋势,即各形态的活动性 F1 > F2 > F3 > F4. 研究者们通常根据多步提取法中可交换态、碳酸盐结合态与全量之间的比值来评价土壤中重金属的生物有效性,并用系数 *k* 表示^[31]. 应用到本研究,可得到 PM_{2.5} 中重金属的生物有效性系数 *k* 的计算公式为:

$$k = \frac{F1 + F2}{\sum_{i=1}^4 F_i}$$

生物有效性系数分析结果(图 5)表明,PM_{2.5} 中重金属的生物有效性相对强弱顺序为: Cd > Zn > Pb > Cu > Mn > Mo > Co > Ni > Fe > Al. 根据生物有效性的强弱,可以把 PM_{2.5} 中金属元素分为 3 组. 第 1 组为生物可利用性元素 Cd、Zn 和 Pb(*k* > 0.8),它们在

环境中的活动性要明显高于其它元素,通过呼吸进入人体后也很容易释放出来,从而对人体健康造成危害;第2组为潜在生物可利用性元素 Cu、Mn、Mo、Co 和 Ni(k 值在 0.5 左右),它们在环境中比较稳定,但当条件改变时也可能释放出来,从而污染环境并对人体健康造成威胁;第3组是生物不可利用性元素 Fe 和 Al($k < 0.2$),它们在环境中稳定存在,对环境和人体健康的影响很小.从 10 种重金属对人体危害程度来看,Cd、Zn 和 Pb 属剧毒型,Cu、Mn、Mo、Co 和 Ni 属微毒型,Al 和 Fe 属无毒型.

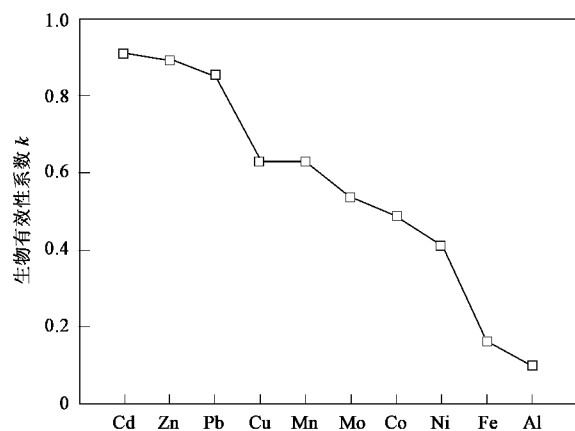


图5 $PM_{2.5}$ 中重金属的生物有效性比较

Fig.5 Comparison of bioavailability of heavy metals in $PM_{2.5}$

4 结论

(1)广州市 $PM_{2.5}$ 和重金属污染非常严重,广州市空气 $PM_{2.5}$ 中 Cd、Pb、Zn、Cu 和 Mo 主要来源于人类活动污染,Ni、Mn、Co 和 Fe 除部分来自人为活动外,则主要还是自然活动来源.

(2)不同元素在 $PM_{2.5}$ 中的化学形态分布差异较大.绝大多数 Al 和 Fe 分布在有机质、氧化物、硫化物结合态和残渣态,对环境和人类健康的潜在危害性相对较小.而大部分 Zn、Pb、Cd 和 Cu 分布在可溶态、可交换态、碳酸盐态、可氧化态和可还原态,它们在大气环境中的化学性质很活泼,具有很强的毒性.

(3)Cd、Zn 和 Pb 为生物可利用性元素,在环境中的活动性要明显高于其它元素;Cu、Mn、Mo、Co 和 Ni 为潜在生物可利用性元素,在环境中比较稳定,但当条件改变时也可能释放出来;Fe 和 Al 为生物不可利用性元素,对环境和人体健康的影响很小.从 10 种重金属对人体危害程度来看,Cd、Zn 和 Pb 属剧毒型,Cu、Mn、Mo、Co 和 Ni 属微毒型,Al 和 Fe 属无

毒型.

致谢:感谢广州地球化学研究所的盛国英研究员和谭吉华博士在采样过程中提供的许多支持和帮助;感谢广州分析测试中心陈建平老师在样品分析过程中给予的帮助.

参考文献:

- [1] Heidi O. Suspended particulate matter in indoor air: adjuvants and allergen carriers[J]. *Toxicology*, 2000, **152**(1-3): 53-68.
- [2] 刘阳生,沈兴兴,毛小苓,等.北京市冬季公共场所室内空气中 TSP, PM_{10} , $PM_{2.5}$ 和 PM_1 污染研究[J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(2): 190-196.
- [3] Berico M, Luciani A, Formignani M. Atmospheric aerosol in urban area-measurements of TSP and PM_{10} standards and pulmonary deposition assessments[J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(21): 3659-3665.
- [4] Peters A, Dockery D W, Muller J E, *et al.* Increased particulate air pollution and the triggering of myocardial infarction[J]. *Circulation*, 2001, **103**(23): 2810-2815.
- [5] Landis M S, Norris G A, Williams R W, *et al.* Personal exposures to $PM_{2.5}$ mass and trace elements in Baltimore, MD, USA[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(36): 6511-6524.
- [6] 杨复沫,贺克斌,马永亮,等.北京大气 $PM_{2.5}$ 中微量元素的浓度变化特征与来源[J]. *环境科学*, 2003, **24**(6): 33-37.
- [7] 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.
- [8] Hsu S C, Liu S C, Jeng W L, *et al.* Variations of Cd/Pb and Zn/Pb ratios in Taipei aerosols reflecting long-range transport or local pollution emissions[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **347**(1-3): 111-121.
- [9] Wang X L, Sato T, Xing B S, *et al.* Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2005, **36**(2): 197-210.
- [10] Fernández A J, Rodríguez M T, Barragán F J, *et al.* A chemical speciation of trace metals for fine urban particles[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(5): 773-780.
- [11] 党志,刘从强,尚爱安.矿区土壤中重金属活动性评估方法的研究进展[J]. *地球科学进展*, 2001, **16**(1): 86-92.
- [12] 谢华林,张萍,贺惠,等.大气颗粒物中重金属元素在不同粒径上的形态分布[J]. *环境工程*, 2002, **20**(6): 55-57.
- [13] Fernández A J, Temero M, Barragán F J, *et al.* An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation[J]. *Chemosphere-Global Change Science*, 2000, **2**(2): 123-136.
- [14] United States Environmental Protection Agency. Office of Air and Radiation, Office of Air Quality Planning and Standards, Fact Sheet [S]. EPA's Revised Particulate Matter Standards, 1997.
- [15] Berg T, Royset O, Steinnes E. Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**(21): 3519-3536.

- [16] Huang X, Olmez I, Aras N K. Emissions of trace elements from motor vehicles: Potential marker elements and source composition profile[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**(8): 1385-1391.
- [17] Lee C S L, Li X D, Zhang G, *et al.* Heavy metals and Pb isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China—Evidence of the long-range transport of air contaminants[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(2): 432-447.
- [18] Heidi O, Gaarder P I, Johansen B V. Quantification and characterization of suspended particulate matter in indoor air[J]. *Science of the Total Environment*, 1997, **193**(3): 185-196.
- [19] Louie P K K, Chow J C, Chen L W A, *et al.* $\text{PM}_{2.5}$ chemical composition in Hong Kong: urban and regional variations[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **338**(3): 267-281.
- [20] Chow J C, Watson J G, Edgerton S A, *et al.* Chemical composition of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} in Mexico City during winter 1997[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **287**(3): 177-201.
- [21] Lee P K H, Brook J R, Dabek-Zlotorzynska E, *et al.* Identification of the major sources contributing to $\text{PM}_{2.5}$ observed in Toronto[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(21): 4831-4840.
- [22] Gao Y, Nelson E D, Field M P, *et al.* Characterization of atmospheric trace metals on $\text{PM}_{2.5}$ particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(6): 1077-1086.
- [23] Singh M, Jaques P A, Sioutas C. Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(10): 1675-1689.
- [24] Senaratne I, Shooter D. Elemental composition in source identification of brown haze in Auckland, New Zealand[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(19): 3049-3059.
- [25] 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. 87-90.
- [26] 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.
- [27] Vangronsveld J, Cunningham S D. Introduction to the concepts[A]. In: Vangronsveld J, Cunningham S D (eds.). *Metal Contaminated Soils in situ Inactivation and Phytoremediation* [C]. New York: Springer, 1998. 1-15.
- [28] Morel J L. Bioavailability of trace elements to terrestrial plants[A]. In: Tarradellas J, Bitton G, Rossel D (eds.). *Soil Ecotoxicology* [C]. Lewis, Boca Raton, 1997. 141-178.
- [29] Adamson I Y R, 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.
- [30] Mathew R H, Leon R H, Raymond M A, *et al.* Total and water-soluble trace metal content of urban background PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ and black smoke in Edinburgh, UK[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(8): 1417-1430.
- [31] Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals[M]. (2nd ed). New York: Springer-Verlag, 2001. 1-30.