

重金属在不同粒径 PM10 中的含量与形态

戴塔根¹, 罗莹华^{1,2}, 梁 凯^{1,2}

(1. 中南大学 地学与环境工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 韶关学院 旅游系, 广东 韶关 512005)

[摘要] 利用 WYX-402A 型原子吸收分光光度计和 Tessler 形态分类法研究了 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As 重金属在不同粒径 PM10 中的质量浓度与形态分布。结果表明 Cu、Pb、Cd、As 质量浓度随粒径增加而减少, Zn、Cr 质量浓度在 1.1~2.0 μm 粒径范围内有一峰值, 总体上仍表现为随粒径增加而减少。重金属的形态分布表现出各自的特征, 反映了其环境活性的不同。颗粒越细, Cu 的活性越大; Pb 的活性在各粒级中变化不大; Zn 的活性随粒径增加而变大; Cd 主要以碳酸盐结合态和氧化物结合态为主, 且在小颗粒中活性较大; Cr 以氧化物结合态和不溶物为主, 在各粒级中含量较稳定, 环境活性不大; As 主要以前 3 种形态存在, 在稳定环境下, 其活性随粒径增加而减小。

[关键词] 重金属; 质量浓度; 形态分布; 环境活性

[中图分类号] X132 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6561(2006)04-0087-05

Contents and Form of Heavy Metal in PM10 of Different Diameters

DAI Ta gen¹, LUO Ying hua^{1,2}, LIANG Kai^{1,2}

(1. School of Geology and Environment Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. Department of Tourism, Shaoguan University, Shaoguan 512005, Guangdong, China)

Abstract The WYX 402A atomic absorption spectrometry and Tessler scheme are used to study contents and activity of Cu, Pb, Zn, Cd, Cr and As in PM10 of different diameters. The results indicate that contents of Cu, Pb, Cd and As increase with the decrease of diameters; contents of Zn and Cr increase with decrease of diameters in despite of the maximum within the diameter range 1.1 μm to 2.0 μm . The activity of heavy metals is different in PM10 that is activity of Cu increase with the decrease of diameters, activity of Pb is stable activity of Zn fall when diameters decrease. The dominant form of Cd is carbonate and oxides and its activity is bigger in fine particles. The dominant form of Cr is oxides and residual, and its activity is stable in particles of different size. Soluble carbonate and oxides are the main form of As and its activity fall when diameters increase in the stable environment.

Key words heavy metal; mass consistency; form distribution; environment activity

0 引言

重金属污染是城市环境面临的重要问题之一。大气可吸入颗粒物(PM10)中的重金属可以通过呼吸进入人体肺部组织, 对人体健康产生危害。由于环境中的重金属具有不可降解性, 且不同化学形态

的重金属具有不同的环境活性和生物有效性^[1]。因此, 重金属对生物的危害性首先取决于其形态, 其次才取决于其质量浓度^[1]。近年来, 国内外学者对 PM10 中重金属元素的特征和质量浓度研究较多^[3-7], 而对 PM10 中重金属元素的形态研究较少^[8-9]。笔者运用 Tessler 形态分类法和 WYX-402A 型原子吸收分光光度计研究了 Cu、Pb、Zn、

[收稿日期] 2005 12 15

[基金项目] 广东省科技计划项目(2004B16001201)

[作者简介] 戴塔根(1952-), 男, 湖南涟源人, 教授, 博士生导师, 从事应用地球化学与成矿预测研究。

Cd、Cr、As 重金属在不同粒径 PM₁₀ 中的质量浓度和化学形态分配比例,探讨了在不同粒径 PM₁₀ 中元素的含量、形态分布的一般规律,为进一步研究其环境化学行为和生态效应打下基础。

1 实验过程

1.1 取样

选择市中心一环境监测点为采样位置,取样点距地面高约 8 m。用 DFJ-1 型五段分级采样器,49 型超细玻璃纤维滤膜,分 5 级: $\leq 1.1 \mu\text{m}$; $1.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$; $2.0 \sim 3.3 \mu\text{m}$; $3.3 \sim 7.0 \mu\text{m}$; $7.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 。2004 年 6 月 15~18 日,连续采样时长 96 h。

1.2 仪器与试剂

实验仪器采用离心机、超声振荡器、比色管、DFJ-1 型五段分级采样器、WYX-402A 型原子吸收分光光度计。NH₄Cl、NH₄OAc、NH₂OH、H₂O₂、HOAc 为分析纯;HNO₃、HClO₄、HCl 均为优级纯;水为亚沸蒸馏水。

1.3 试验方法

1.3.1 形态分类方法

鉴于大气颗粒物与土壤有相似的基体组成,本研究参照 Tessler 对土壤中微量金属元素存在形态的分类方法^[10],将大气颗粒物中重金属元素的存在形态分为可交换态、碳酸盐结合态、氧化物结合态、有机结合态、不溶物 5 种形态,并比较了不同提取剂的提取效果,建立了颗粒物中金属元素形态分布的逐级提取方法。实验步骤如下:

(1) 可交换态。往样品中加入 1 mol/L 的 NH₄Cl (pH=7.0) 溶液 10.0 mL 于室温下振荡提取 2 h,离心分离,将清液倒入 50 mL 比色管中,定容,待测。残渣加水洗涤后,弃去水相,留下残渣。

(2) 碳酸盐结合态。将经过(1)处理的剩余物用 10.0 mL NH₄OAc-HOAc (含 1 mol/L NH₄Cl, pH=5.0) 溶液于室温下振荡提取 2 h,离心分离,将清液倒入 50 mL 比色管中,定容,待测。残渣加水洗涤后,弃去水相,留下残渣。

(3) 氧化物结合态。将经过(2)处理的剩余物用 25% φ (HOAc) 内含 0.1 mol/L NH₂OH, HCl, pH=2.0 溶液 10.0 mL 于室温下振荡提取 5 h,离心分离,将清液倒入 50 mL 比色管中,定容,待测。残渣加水洗涤后,弃去水相,留下残渣。

(4) 有机结合态。将经过(3)处理的剩余物置

于 100 mL 烧杯中,加入 5.0 mL 0.1 mol/L φ (HNO₃) 和 5.0 mL 50% φ (H₂O₂),用 ρ (HNO₃) 调 pH=2.0 溶液于 85 °C 左右加热 2 h 后,再加入 3.0 mL 50% φ (H₂O₂) pH=2.0 溶液于 85 °C 左右加热 3 h,冷却后离心分离,将清液倒入 50 mL 比色管中,定容,待测。残渣加水洗涤后,弃去水相,留下残渣。

(5) 不溶物。将经过(4)处理的剩余物置于 100 mL 烧杯中,加入 5.0 mL φ (HNO₃) 和 5.0 mL φ (HClO₄) 缓慢加热近干,再加入 3.0 mL φ (HNO₃) 和 2.0 mL φ (HClO₄) 加热至冒白烟,用 1 mol/L 的 φ (HCl) 溶解残渣,过滤,将滤液转移至比色管中,定容,待测。

1.3.2 元素测定方法

用 WYX-402A 型原子吸收分光光度计分别测定 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As 金属在不同粒径颗粒物中及同级颗粒物中不同形态的金属含量。

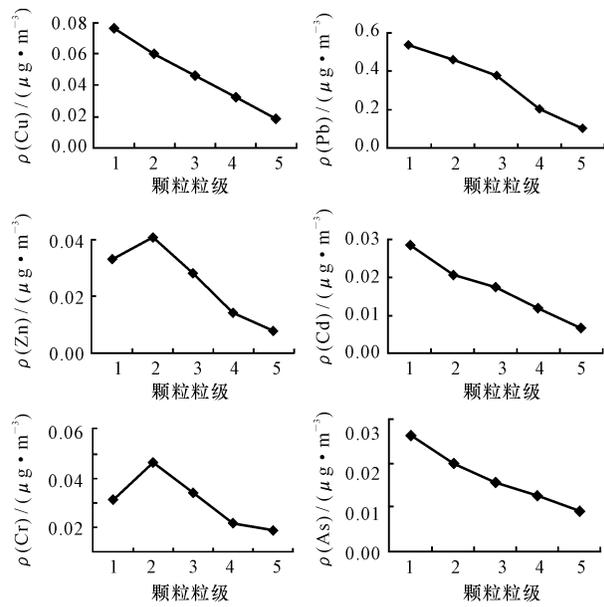
2 结果与讨论

2.1 元素浓度分布与粒径的关系

颗粒物大小影响重金属的分布,从本次研究结果来看,在总体上,重金属质量浓度随颗粒粒径增加而降低。但是,从单个元素来看,重金属质量浓度分布存在独自规律。

图 1 为 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As 重金属质量浓度分布随粒径变化的情况。可以看出, Cu、Pb、Cd、As 重金属质量浓度分布随粒径增加而减少,表明其在细颗粒中相对富集。Zn、Cr 在 1.1~2.0 μm 粒径范围内有一峰值,总体上仍表现为元素质量浓度在细颗粒中高、在粗颗粒中低的特点。重金属在各粒径中的分布特征,与颗粒物的来源有关。不同污染源产生的颗粒物存在粒径大小和重金属浓度上的差别。如钢铁厂排放的颗粒物大小为 0.29~8.5 μm , 小于 2 μm 的颗粒物占 69%, 燃煤电厂排放的颗粒物为 0.6~18 μm , 小于 2 μm 的颗粒物占 50%, 且前者排放的颗粒物中 Zn、Cr 含量明显高于后者^[9]。小颗粒金属质量浓度高,是因为颗粒越小、表面自由能越大、越容易吸附重金属的缘故。大部分重金属元素,主要是由冶金、化工、涂料等工业直接产生,或由这些工业的高温蒸汽凝聚而成,它们的粒径较小。一般而言, Pb 来源广泛,主要来源于汽车废气和冶炼、制造以及使用铅制品的工矿

企业。Cd 最主要的来源是有色金属矿产开发和冶炼排出的废气、废水和废渣以及煤和石油燃烧排出的烟气等。As 不仅有毒, 而且是一种致癌物质, 可以导致皮肤癌^[11]。它在采矿、金属冶炼、煤炭燃烧、含砷工业品(如陶瓷制革、玻璃等)和含砷农药的各种砷化合物中以粉尘、烟尘、废气的形式排放。Cu、Zn、Cr 多源于高温燃烧和工业冶炼的排放产物。



1级: $\leq 1.1 \mu\text{m}$; 2级: $1.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$; 3级: $2.0 \sim 3.3 \mu\text{m}$; 4级: $3.3 \sim 7.0 \mu\text{m}$; 5级: $7.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$

图 1 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As 重金属质量浓度与颗粒物粒径关系

Fig. 1 Relationship Between Particles Grade and Cu Pb Zn Cd Cr As density

2.2 元素形态分布与粒径的关系

测定了不同粒径中 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As 元素在 5 种形态中的质量浓度和分配比例, 结果见表 1。图 2 是 6 种重金属在不同粒径中的形态分配百分比堆积柱状图, 比较直观地反映了各金属形态在不同粒径中的分配情况。

在 5 种不同的化学形态中, 可交换态和碳酸盐结合态金属对人体和环境的危害最大; 氧化物结合态和有机结合态较为稳定, 在外界条件发生变化时可以释放出来, 对环境有一定程度的危害; 不溶物非常稳定, 其对环境的危害主要在颗粒物本身。表 1 和图 2 表明, Cu 在粒径 $\leq 1.1 \mu\text{m}$ 的颗粒物中, 主要以可交换态和碳酸盐结合态的形式存在, 两者相加占总量的 60%, 随着颗粒粒径的增加, 可交换态和碳酸盐结合态明显减少, 从约占总量的 60% 降到 7%, 但后 3 种形态明显增加, 以氧化物结合态和有

机结合态为主, 其变化幅度从 33% 上升到 80%, 这种情况说明了颗粒越小, Cu 的活性越高, 对环境的危害程度越大。Pb 主要以可交换态、氧化物结合态和不溶物 3 种形式存在, 各种形态所占比例在 5 个粒径中的分配比较稳定, 说明 Pb 的存在形态与颗粒大小关系不明显, 颗粒粒径不是影响 Pb 毒性大小的主要因素。Zn 在不同粒径中均以前 3 种形态为主, 其中可交换态质量浓度最大, 约占总量的 30%, 说明 Zn 的活性较高, 可交换态+碳酸盐结合态随着颗粒粒径的增加呈明显上升趋势, 变化范围从 56.20% 上升到 78.44%, 说明颗粒越大, Zn 活性越高, 对环境的危害程度越大。Cd 的主要形态是氧化物结合态, 约占总量的 34%, 在粗颗粒中其质量浓度偏高, 其次是碳酸盐结合态, 两者之和约占总量的 50%。可交换态 $\text{Cd} \leq 1.1 \mu\text{m}$ 的粒径中明显高于其他粒径中的浓度, 且随着颗粒增大其质

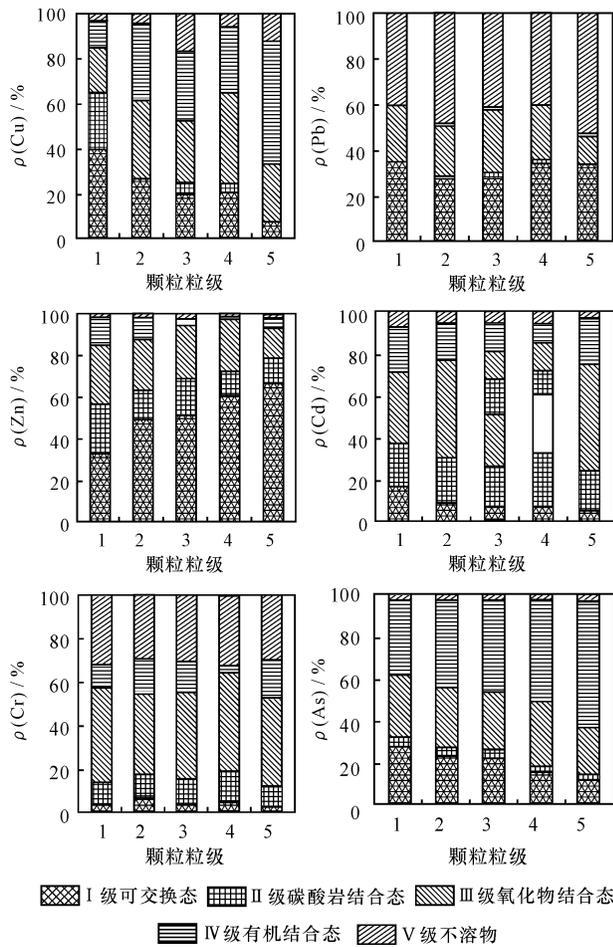


图 2 重金属在不同粒径 PM10 中形态质量浓度分配比堆积柱状图

Fig. 2 Forms Percent Accumulation Bar Chart of Heavy Metal in PM10 of Different Diameters

量浓度呈下降趋势。从各个粒径中 Cd 的形态分布来看,前 3 种形态是 Cd 的主要存在形式,说明 Cd 的活性较高。Cr 的主要存在形态是氧化物结合态和不溶物,其中氧化物结合态质量浓度最高,约占总量的 37%。可交换态 Cr 质量浓度较低,说明 Cr

的环境活性不高。As 的主要存在形式是可交换态、氧化物结合态和有机结合态,粒径增加,有机结合态呈上升趋势,可交换态和碳酸盐结合态呈下降趋势,说明 As 在稳定环境下,其活性随粒径增加而降低。

表 1 不同粒径 PM10 中 5 种形态的 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As 的质量浓度及形态分配比例

Tab. 1 Contents and Percent of Different Forms of Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, As in PM10 of Different Diameters

项 目 元素形态	1 级 $\leq 1.1 \mu\text{m}$		2 级 $1.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$		3 级 $2.0 \sim 3.3 \mu\text{m}$		4 级 $3.3 \sim 7.0 \mu\text{m}$		5 级 $7.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$		
	$\rho_B /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	分配比 / %	$\rho_B /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	分配比 / %	$\rho_B /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	分配比 / %	$\rho_B /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	分配比 / %	$\rho_B /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	分配比 / %	
Cu	I	0.029 8	39.01	0.013 8	22.96	0.009 8	21.12	0.006 7	20.43	0.001 2	6.63
	II	0.019 3	25.26	0.001 2	2.00	0.001 1	2.37	0.000 8	2.44	0.000 1	0.55
	III	0.015 5	20.29	0.019 8	32.95	0.012 6	27.16	0.013 7	41.77	0.004 7	25.97
	IV	0.009 7	12.70	0.019 3	32.11	0.014 6	31.47	0.009 8	29.88	0.009 8	54.14
	V	0.002 1	2.75	0.002 4	3.99	0.007 6	16.38	0.001 8	5.49	0.002 3	12.71
Pb	I	0.187 7	35.04	0.127 8	28.22	0.107 4	29.33	0.072 4	35.09	0.036 7	33.84
	II	0.187 7	35.04	0.127 8	28.22	0.107 4	29.33	0.072 4	35.09	0.036 7	33.84
	III	0.130 7	24.40	0.098 9	21.84	0.098 9	27.01	0.048 9	23.70	0.012 9	11.89
	IV	0.005 3	0.99	0.007 3	1.61	0.007 6	2.08	0.001 8	0.87	0.001 3	1.20
	V	0.209 1	39.04	0.215 6	47.60	0.148 4	40.52	0.080 6	39.07	0.056 7	52.24
Zn	I	0.109 8	32.67	0.198 2	49.01	0.146 7	50.60	0.087 3	60.51	0.049 7	66.53
	II	0.079 4	23.62	0.056 4	13.95	0.052 1	17.97	0.016 7	11.58	0.008 9	11.91
	III	0.093 7	27.88	0.099 4	24.58	0.075 2	25.94	0.036 4	25.21	0.010 8	14.46
	IV	0.049 5	14.73	0.043 6	10.78	0.008 5	2.93	0.002 5	1.73	0.003 8	5.09
	V	0.003 7	1.10	0.006 8	1.68	0.007 4	2.55	0.001 4	0.97	0.001 5	2.01
Cd	I	0.004 7	16.61	0.001 7	8.29	0.001 1	6.18	0.000 8	6.40	0.000 3	4.76
	II	0.005 8	20.49	0.004 5	21.95	0.003 6	20.22	0.003 3	26.40	0.001 2	19.05
	III	0.009 7	34.28	0.009 5	46.34	0.009 7	54.49	0.006 6	52.80	0.003 2	50.79
	IV	0.006 2	21.91	0.003 7	18.05	0.002 5	14.04	0.001 2	9.60	0.001 4	22.22
	V	0.001 9	6.71	0.001 1	5.37	0.000 9	5.06	0.000 6	4.80	0.000 2	3.17
Cr	I	0.001 3	4.15	0.003 6	7.73	0.001 6	4.43	0.001 1	5.24	0.000 6	3.30
	II	0.003 3	10.54	0.004 7	10.09	0.004 2	11.63	0.003 1	14.76	0.001 8	9.89
	III	0.013 5	43.13	0.017 3	37.12	0.014 2	39.34	0.009 3	44.29	0.007 3	40.11
	IV	0.003 5	11.18	0.007 8	16.74	0.005 3	14.68	0.000 8	3.81	0.003 3	18.13
	V	0.009 7	30.99	0.013 2	28.33	0.010 8	29.92	0.006 7	31.90	0.005 2	28.57
As	I	0.007 7	28.84	0.004 8	23.76	0.003 4	21.79	0.001 9	15.20	0.001 1	11.83
	II	0.001 2	4.49	0.000 7	3.47	0.000 5	3.21	0.000 4	3.20	0.000 2	2.15
	III	0.007 8	29.21	0.005 8	28.71	0.004 5	28.85	0.003 9	31.20	0.002 1	22.58
	IV	0.009 8	36.70	0.008 6	42.57	0.006 9	44.23	0.006 2	49.60	0.005 8	62.37
	V	0.000 2	0.75	0.000 3	1.49	0.000 3	1.92	0.000 1	0.80	0.000 1	1.08

注: I 为可交换态; II 为碳酸盐结合态; III 为氧化物结合态; IV 为有机结合态; V 为不溶物

3 结论

(1) Cu、Pb、Cd、As 金属质量浓度随粒径增加而减少, Zn、Cr 金属在 1.1~2.0 μm 粒径范围内有一峰值, 总体上仍表现为金属质量浓度在细颗粒中高、在粗颗粒中低的特点。

(2) Cu、As 的环境活性随粒径增加而降低, Zn 的环境活性随粒径增加而升高, Pb 的环境活性与粒径的关系不明显, Cd、Cr 在各粒径中环境活性无明显变化, 表现为较为稳定的特点。总体上看, Cu、Pb、Zn、As 环境活性较高, Cd、Cr 环境活性较低。

(3) 从各重金属形态分布与粒径的关系来看, 颗粒物大小不是影响重金属形态分布的主要因素。

[参 考 文 献]

- [1] 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析[J]. 环境工程, 2002, 20(6): 55-57.
- [2] 钱嫦萍, 陈振楼, 毕春娟, 等. 潮滩沉积物重金属生物地球化学研究进展[J]. 环境科学研究, 2002, 15(5): 49-51.
- [3] Qin Y, Chan C K, Chan L Y. Characteristics of Chemical Compositions of Atmospheric Aerosols in Hong Kong: Spatial and Seasonal Distributions[J]. Science of the Total Envi-

- ronment, 1997, 206(4): 25-37.
- [4] Yuan Chung Shin, Lin Hsun Yu, Wu Chun Hsin, et al. Partition and Size Distribution of Heavy Metals in the Flue Gas from Municipal Solid Waste Incinerators in Taiwan[J]. Chemosphere, 2005, 59(1): 135-145.
- [5] Omar A, Khashman A. Heavy Metal Distribution in Street Dust and Soils from the Work Place in Karak Industrial Estate, Jordan[J]. Atmospheric Environment, 2004, 2038(3): 6803-6812.
- [6] 王淑兰, 柴发合, 杨天行. 北京市不同尺度大气颗粒物元素组成的特征分析[J]. 环境科学研究, 2002, 15(4): 10-15.
- [7] Mateu J, Bauzá F, Forteza R, et al. Heavy Metals in the Aerosols Collected at Two Stations in Mallorca (Spain)[J]. Water Air and Soil Pollution, 1999, 112(3/4): 349-363.
- [8] 高连存, 冯素萍, 何桂华, 等. 不同粒径降尘中痕量金属元素 Cu、Pb、Zn、Cr 的形态分析[J]. 环境科学研究, 1995, 8(4): 35-39.
- [9] 吕玄文, 陈春瑜, 党志等. 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, 2005, 33(1): 75-78.
- [10] Tessler A. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals[J]. Anal Chem, 1979, 51(7): 844-851.
- [11] 杨胜利, 王文科, 张威, 等. 砷污染生态效应及水土体系中砷的治理对策研究[J]. 地球科学与环境学报, 2004, 26(3): 69-73.

《中国地质》2007 年征订启事

《中国地质》是国土资源部主管、中国地质调查局主办的综合性地质学术刊物, 是全国自然科学核心期刊。本刊以基础性、公益性、学术性为特色, 倾力展示国家层次、高水平的学术科研成果, 着重反映地质大调查和国家级科研项目(如国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、973 和 863 计划项目等)中具有创新性、前沿性、综合性、导向性的研究成果。内容涉及基础地质(包括地层、古生物、构造地质、岩石、矿物、区域地质等)、矿床地质、能源地质、海洋地质、水文地质、环境地质(含生态地质和灾害地质)、遥感地质、地球物理、地球化学、地质信息等研究成果。原《中国区域地质》的内容也将在《中国地质》上反映。

《中国地质》为双月刊, 大 16 开本, 逢双月 25 日出版。每期定价 30 元, 全年 180 元。国内外公开发行, 欢迎广大读者到当地邮局订阅, 国内邮发代号: 2-112; 国外发行代号: BM6075。如误时漏订, 请直接与本刊编辑部联系。

同时, 热忱欢迎各路地质精英踊跃投稿!

地 址: 北京市西城区阜外大街 45 号中国地质调查局发展研究中心《中国地质》编辑部

传 真: (010)68326889

电 话: 68999880 68326446

邮 政 编 码: 100037

电子信箱: zhgdzh@vip.sina.com; wxueming@mail.cgs.gov.cn