

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.12.005

大气颗粒物水溶性重金属元素研究进展*

郑乃嘉¹ 谭吉华^{1,2**} 段菁春³ 马永亮² 贺克斌²

(1. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京, 100049; 2. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京, 100084; 3. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京, 100012)

摘 要 以 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Mn、V、Pb 和 Zn 为研究对象, 总结历史及自身研究结果, 从大气颗粒物水溶性重金属的分析方法、浓度水平、化合物形态、水溶性及其影响因素等方面进行分析. 结果表明, 发展中国家大气颗粒物水溶性重金属浓度较高, 国内水溶性 Zn 和 As 污染严重, 特别是 As 已超过国家空气质量标准中的浓度限值; 大气中 Zn、Pb、Cd、As 和 V 的浓度和水溶性都较高 (37.69%—58.65%), 应受到广泛关注; 大气颗粒物中重金属的水溶性主要受颗粒物粒径大小、酸碱性、重金属与颗粒物结合方式、金属化合物形态和来源的影响. 研究结果可以为大气重金属污染控制和人体健康影响评估的开展提供理论基础.

关键词 水溶性重金属, 化合物形态, 水溶性能力, 颗粒物.

Research progress on water-soluble heavy metal in atmospheric particulate matters

ZHENG Naijia¹ TAN Jihua^{1,2**} DUAN Jingchun³ MA Yongliang² HE Kebin²

(1. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China)

Abstract: The analytical methods, characterization, speciation, water solubility and influence factors on the solubility of water-soluble heavy metals in atmospheric particulate matters including As, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, V, Pb and Zn are summarized. The results showed that the levels of water-soluble heavy metals in the developing countries are higher than other countries. Atmospheric water-soluble Zn and As contents are high in China, especially water-soluble As, which is over the limit of the national air quality standards. The total concentration and water-solubility (37.69%—58.65%) of Zn, Pb, Cd, As and V in atmospheric particle are relatively high, so more attention should be paid to these heavy metals. Influence factors of the water solubility of heavy metals, such as particle size, acid-base properties of the particles, binding modes of metal element and particle, chemical speciation and sources of the metal elements, are also discussed in this paper. The results may provide a theoretical basis for atmospheric heavy metal pollution control and human health impact assessment.

Keywords: water-soluble heavy metal, compound speciation, solubility of heavy metal, particles.

重金属具有不可降解性、毒性和生物富集性, 因而成为环境研究的关注热点. 目前我国大气颗粒物重金属浓度较高, 其中 As、Cd、Cr 和 Ni 超标严重, 部分城市 Pb 和 Mn 超标^[1-2]. 同时重金属的健康影响

2014 年 2 月 25 日收稿.

* 国家自然科学基金(41475116, 41275134), 国家自然科学基金重大项目(21190054)和国家环境保护大气复合污染源与控制重点实验室基金资助.

** 通讯联系人, Tel: 010-88256569; E-mail: Tanjh@ucas.ac.cn

不仅取决于元素的种类和浓度,还取决于其价态和化合物组成^[3].生物有效性是评价重金属健康效应的一个重要参数^[4],而其主要取决于重金属的生物可溶性,特别是水溶性^[5-7].大气颗粒物水溶性重金属具有较高的毒性和生物有效性^[8-9],可以从颗粒物中浸出进入人体损害人体机能,如肺毒性随水溶性重金属含量的增加而增大^[10].目前尚未对大气颗粒物中重金属的水溶性特征及影响机制进行系统的总结,而这些恰恰是我国进行环境空气质量基准和标准制定的重要基础.

本文归纳和总结了近年来国内外不同地区大气颗粒物中水溶性重金属的相关研究,针对水溶性高、对人体健康危害大的重金属进行讨论.对大气水溶性重金属的检测方法、质量浓度、来源、水溶性重金属的化学形态、颗粒物重金属水溶性及其影响因素等方面进行总结.旨在为大气重金属人体健康影响提供基础,并提出未来可能的研究方向.

1 数据来源及处理

笔者通过对48篇文献(其中SCI文章45篇,中文核心期刊3篇)的调研,选取含有效数据的文章24篇,进行数据统计分析.对于同一地区多个采样点的情况,取多个采样点的平均值代表该地的平均污染水平.

2 样品采集及预处理

大气颗粒物采集主要利用PM₁₀和PM_{2.5}采样器,也有学者对不同粒径颗粒物水溶性重金属元素进行研究.24篇水溶性重金属文献中有10篇采用石英纤维滤膜(10/24)收集样品,虽然石英滤膜中总Cr、Zn的本底值较高,但滤膜中水溶性重金属含量较低,不影响样品中元素的测定和结果分析^[11];其次是特氟龙滤膜(8/24),特氟龙滤膜本身金属含量低且在酸化高温下不会碳化或毁坏^[7,12];也有研究采用玻璃纤维滤膜(4/24)和聚碳酸酯滤膜(2/24)进行样品采集^[13-14].

采样后滤膜加超纯水经超声或振荡萃取,萃取后的上清液加混合酸进行微波消解,混合酸通常由不同体积比的HCl、HNO₃和HF混合而成,HF能促进硅酸盐矿物的消解,可提高重金属的萃取率^[15],由于HCl会对ICP-MS的检测产生干扰,因此近几年多用氧化性强、相互作用小的H₂O₂和HNO₃的混合酸代替.硝化后定容置于4℃的冰箱中冷藏,待测.

检测仪器多采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)、火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收光谱仪.

ICP-MS是采用最多的分析方法,其检出限为0.1—1 ng·L⁻¹,具有多种元素同时检测、灵敏度高、干扰少且可预知等优点;ICP-AES的检出限为1—10 μg·L⁻¹,具有多元素同时测定、操作简单、耗样量少、准确度高等优点;石墨炉原子吸收光谱的检出限为0.1—1 μg·L⁻¹,具有重现性好、性能稳定、应用广、基体效应及记忆效应小等优点.以上所列检出限为大部分金属元素的检出限,同种方法不同元素的检出限略有差异,而且同种元素不同型号仪器的检出限也有所不同,需根据实际情况选择合适的分析方法.

采样膜及操作条件等多种因素会导致离线检测存在一定误差,因此重金属的在线检测也受到广泛关注.在线检测虽然可以减少离线分析中样品的污染风险和金属元素的再吸附过程,但在线检测多为单一金属元素的分析,例如可采用动态提取与火焰原子吸收光谱相结合的方法对大气颗粒物中的水溶性Zn进行在线检测^[16].

3 数据分析与讨论

3.1 水溶性重金属元素的污染特征

本文讨论对人体健康影响较大的As、Cd、Cr、Cu、Ni、Mn、V、Pb和Zn 9种重金属元素.As虽然是非金属元素,但有与金属元素相同的性质,对人类健康危害较大,所以通常将As与金属元素共同讨论.表1为水溶性重金属24 h平均浓度分布,表2为水溶性重金属在总金属含量中的比重,即重金属的水溶性.

As受自然源和人为源共同影响^[17],但其主要来自金属冶炼、汽车排放和矿物质燃烧等人为源^[18-19],土壤中As可进入大气加重污染^[20].从表1可以看出大气水溶性As浓度较高,平均为6.53 ng·m⁻³,接近WHO中As的浓度限值(6.6 ng·m⁻³).中国As污染更为严重,国内大气水溶性As平均浓度为10.54 ng·m⁻³,是国家空气质量标准As浓度限值(6 ng·m⁻³)的1.75倍,远高于发达国家新加

坡($1.03 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$).同时内陆城市水溶性 As 浓度($9.74 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)高于临海城市($1.86 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$).大气水溶性 As 比率临海城市($55.84\%\pm 22.30\%$)高于内陆城市($33.27\%\pm 7.83\%$);发达国家($57.62\%\pm 21.85\%$)高于发展中国家($32.45\%\pm 7.50\%$);细粒子($56.62\%\pm 16.87\%$)高于粗粒子($44.65\%\pm 19.97\%$),因此大气总 As 浓度和水溶性 As 污染应受到高度重视.

Pb 一直备受关注,水溶性 Pb 可以经远距离输送到极地地区,是一种全球性污染物^[21].尽管含铅汽油已经被禁用,但大气铅含量始终维持在较高水平,煤和化石燃料的燃烧是继含铅汽油后大气中 Pb 的主要来源^[22],数据显示拉合尔地区大气细粒子中水溶性 Pb 污染严重($828 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$),已超过 WHO 浓度限值($500 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$);除墨西哥外,其他发展中国家细颗粒物中水溶性 Pb 浓度在 $1.70\text{—}49.27 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间,与英国($0.75 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)和新加坡($3.38 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)相比有较大差距.受能源结构影响,不同地区 Pb 的水溶性差异较大($1.69\%\text{—}88\%$),平均值为 37.69% ,并且临海城市($43.55\%\pm 24.90\%$)高于内陆城市($16.25\%\pm 4.35\%$);发达国家($45.82\%\pm 24.03\%$)高于发展中国家($14.96\%\pm 4.99\%$),细粒子($46.21\%\pm 20.17\%$)高于粗粒子($27.09\%\pm 16.56\%$).

相比其他重金属,水溶性 Zn 浓度最高(平均 $1381.14 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)且变化幅度最大($3.60\text{—}6500 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$).我国内陆城市颗粒物水溶性 Zn 浓度范围为 $111.17\text{—}711.92 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,远高于伯明翰和新加坡($3.60 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $25.50 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$).大气 Zn 排放源较多,除受电镀、冶金、化工等工业影响外,还与机动车辆橡胶轮胎磨损、垃圾焚烧、含锌矿石的开采等多种因素有关^[23-24],多种来源使 Zn 有较高水溶性(58.65%),且发达国家($59.01\%\pm 16.17\%$)和发展中国家($57.54\%\pm 10.23\%$)、临海城市($57.76\%\pm 16.53\%$)和内陆城市($62.23\%\pm 1.82\%$)之间相差不大,但细粒子与粗粒子之间相差较大,分别为 $71.76\%\pm 8.84\%$ 和 $41.40\%\pm 8.81\%$.

大气 Cr 的水溶性和水溶性 Cr 浓度均较低,分别为 13.47% 和 $1.34 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.水溶性 Cr 浓度最大值出现在中国澳门,新加坡次之,这可能与城市环境有关,三价铬的有机络合物可提高 Cr 的水溶性^[25].研究表明,湖、海水及海湾陆地水中的有机铬含量相对较高,且与水溶性有机碳含量呈正相关关系^[26],因此受海洋气候影响,临海城市 Cr 的水溶性($14.96\%\pm 8.10\%$)高于内陆城市($7.89\%\pm 2.71\%$),进而沿海地区水溶性 Cr 含量相对较高.

Cd 主要来自冶炼、燃煤、石油和垃圾焚烧等产生的废气,自然源对总 Cd 贡献率较低(15%)^[10].从表 1 可知,拉合尔大气中水溶性 Cd 的浓度最高($48.29 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$),我国不同城市地区浓度变化不大($0.57\text{—}3.33 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$).大气 Cd 的水溶性较高(55.46%),且内陆城市($58.41\%\pm 16.08\%$)略高于临海城市($54.65\%\pm 26.58\%$).

表 1 大气颗粒物中水溶性金属元素的浓度($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 1 Concentrations of the water-soluble metal elements in atmospheric particulate matter($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)

地区	粒径	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn	文献
新加坡	PM ₁₀	1.40	0.12	1.90	3.97	1.80	2.90	3.90	17.90	17.90	[11]
	PM _{2.5}	0.90	0.19	3.50	3.10	0.97	2.18	3.38	8.17	28.03	
伯明翰	PM _{7.2}		0.01		1.30	0.85	0.08	0.75		3.60	[13]
塞维利亚	PM _{0.61}		0.05		2.53	2.42	0.57	1.70	2.06		[34]
巴基斯坦拉合尔	PM ₁₀	5.50	46.20	1.11	9.49	93.00	2.70	281.60	1.45	6380	[33]
	PM _{2.5}	6.48	50.37	1.15	5.85	59.20	1.67	828	1.25	6500	
中国广东	PM _{2.5}	7.913	1.73	0.50	11.78	18.91	1.78	24.6		233.60	[5]
中国北京	PM _{2.5}	8.42	3.18	1.99	7.84	30.82	0.30	49.27	1.43	412.81	[44]
中国南京	PM ₁₀	7.19		1.62	13.30	36.96	5.01	4.40	2.20	111.17	[14]
	PM _{2.5}	18.90		1.79	21.72	33.85	4.54	12.99	1.86	132.49	
中国贵阳	PM ₁₀		3.33		26.42			18.58	6.33	711.92	[45]
墨西哥	PM ₁₀			0.44	13.48	2.83	2.31	0.47	9.67	121.58	[46]
布宜诺斯艾利斯	PM _{2.5-10}			0.62	1.91	1.99		3.9		9.50	[27]
	PM _{2.5}			1.75	3.28	1.74		6.68		16.44	
中国澳门	PM ₁₀	2.69	0.57	4.68	74.09		3.34	2.91	1.88	431.86	[28]
南极	PM ₁₀		0.00064		0.12			0.0048			[10]
中国东海	TSP	0.74	0.36	0.24	28.00	5.50	0.27	5.60	1.70	38	[21]
平均值		6.53	24.41	1.34	8.57	20.15	2.17	116.55	5.70	1381.14	

城市大气环境颗粒物中水溶性 Cu 平均浓度为 $8.57 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 最大值出现在中国澳门 ($74.09 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), 最小值出现在英国伯明翰 ($1.30 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), 且在南极地区也有检出^[10]. 港口城市水溶性 Cu 浓度高有两个原因, 首先港口城市颗粒物中 Cu 含量较高^[27-31], 其次港口城市 Cu 的水溶性 ($39.58\% \pm 14.67\%$) 比内陆城市 ($13.47\% \pm 1.18\%$) 高, 如新加坡和爱丁堡 Cu 的水溶性分别为 29.11% 和 48% ^[11, 32]; 中国东海上空大气颗粒物中 Cu 的水溶性为 51% ^[21], 即海洋气候更有利于水溶性 Cu 的形成.

Mn 主要来自燃煤、工业排放和土壤的二次扬尘, 水溶性 Mn 主要来自化石燃料燃烧和工业排放^[33], 因此发展中国家大气水溶性 Mn 浓度 ($21.70 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 比发达国家 ($0.85 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 高; 内陆城市 ($38.71 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 比沿海城市 ($2.79 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 高. Mn 的水溶性也有相同的地域特征, 且细粒子 ($46.45\% \pm 15.04\%$) 高于粗粒子 ($34.78\% \pm 8.93\%$).

Ni 主要来自含镍矿石的精炼和含镍燃料的燃烧, 城市大气水溶性 Ni 的平均浓度为 $2.17 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 其最大值出现在南京 ($4.77 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$).

V 大部分来自矿物燃料的燃烧, 部分来自 V 冶炼厂、铁合金厂、热力发电厂等工业排放^[2], 大气 V 水溶性较高 (54.55%), 水溶性 V 浓度最大值出现在新加坡. V 的水溶性临海城市 ($61.94\% \pm 26.35\%$) 与内陆城市 ($17.19\% \pm 10.55\%$), 发达国家 ($65.02\% \pm 26.12\%$) 与发展中国家 ($16.78\% \pm 11.42\%$) 间差异较大.

综上所述, 大气颗粒物中以上 9 种元素, 除内陆城市 Cd 和 Zn 的水溶性略高于临海城市外, 其他元素的水溶性均表现为临海城市高于内陆城市; 发展中国家高于发达国家; 细粒子高于粗粒子.

表 2 水溶性金属元素在总金属含量中的比率 (%)

Table 2 Proportions of water-soluble metal elements in the total metal content (%)

地区	粒径	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn	文献
林茨	PM ₁₀			13.5	26.2	48.8	24.5				[8]
新加坡	PM ₁₀	17.72	7.19	3.24	54.38	17.31	22.14	25	29.78	44.2	[11]
	PM _{2.5}	12.60	45.13	15.96	20.68	12.88	24.99	15.17	24.45	61.15	
巴基斯坦拉合尔	PM ₁₀	25	60	3.7	13	31	15	6.4	6.9	58	[33]
	PM _{2.5}	36	73	9.6	13	37	38	23	19	65	
中国广东	PM _{2.5}	32.59	39.04	6.55	20.55	30.26	27.56	12.2		46.28	[5]
中国北京	PM _{2.5}	53.87	20.25	14.83	16.42	29.58	12.93	15.87	43.47	66.78	[44]
中国西安	PM _{2.5}	28.72	42.38	8.85				29.66			[47]
爱丁堡	PM ₁₀	60	74	14	46	40	10	40	66	38	[32]
	PM _{2.5}	64	75	28	50	45	45	50	80	75	
塞维利亚	PM _{0.61}		24.76		26.44	32.57	39.58	3.89	50.49		[34]
纽约	PM _{2.5}	84	12	5		84	64	88	88	90	[23]
中国澳门	PM ₁₀	24.06	10.73	12.30	19.70		18.77	5.50	34.12	29.40	[28]
东京	TSP	10.09	26.21	0.33	11.21	14.99		1.69	2.32	31.89	[48]
中国东海	TSP	86	87	7.8	51	49	26	45	55	84	[21]
平均值		50.98	55.46	13.47	33.79	42.46	31.55	37.69	54.55	58.65	

3.2 颗粒物重金属水溶性的影响因素

重金属水溶性可分为 3 类, 第一类水溶性 $\geq 50\%$, 包括 Zn、Cd、As 和 V, 第二类水溶性在 $10\%—40\%$ 之间, 包括 Mn、Cu、Pb 和 Ni, 第三类水溶性 $< 10\%$, 包括 Hg、Al、Sn、Ag、Fe、Pt 和 Ti^[13, 34]. 从表 2 中可以看出, 水溶性从大到小依次为 Zn、Cd、V、As、Mn、Pb、Cu、Ni 和 Cr. 不同地区及不同时间下重金属水溶性能力有较大差异, 如中国澳门中山公园采样点颗粒物中 Cr、Ni、Cu 和 Zn 水溶性小于澳门大学, 相差 $19\%—37\%$; 而同一地点冬、夏季相差 $1\%—14\%$ ^[28]. 大气颗粒物重金属水溶性受多种因素影响, 不仅与元素本身的化学性质有关, 同时还与颗粒物粒径大小、酸碱性、重金属与颗粒物的结合方式、重金属的来源等多种因素有关.

重金属水溶性与其来源密切相关. 人为源重金属通常比自然源水溶性高^[35], 如机动车、垃圾焚烧和植物燃烧排放的 Mn^[36-37]、垃圾焚烧产生的 Cu^[7, 34, 38]、燃烧和工业过程排放的 Ni^[39] 均比自然源相应元

素的水溶性高.不同人为源重金属水溶性也有较大差异,如煤燃烧排放的重金属的平均水溶性为 1%,其中 Cd、Cu 和 Zn 的水溶性最高可达 30%^[40-41];来自重油飞灰的重金属水溶性通常>70%^[42-43],且燃烧过程不同重金属水溶性也有差异,如高温燃烧排放的 Pb 和 Cd 的水溶性在伯明翰地区远高于塞维利亚^[13].研究表明重金属元素的水溶性与富集系数呈正相关,富集系数越高重金属水溶性越高:富集系数在 1 左右的重金属的水溶性约为 10%,包括 Al、Fe、Ti 和 Y;富集系数在 2—10 之间的重金属的水溶性在 10%—65%之间;富集系数在 10—100 之间的重金属的水溶性差异较大,Mo 和 Sn 水溶性为 10%—20%,Tl 则为 65%;富集系数 ≥ 100 的重金属的水溶性较高($\geq 70%$)^[10,21].

金属元素与颗粒物之间的结合方式对其水溶性也有较大影响.含碳气溶胶中的重金属比含硅铝混合物气溶胶中的更易溶于水.一般情况下,含硅铝酸盐气溶胶中重金属水溶性为 2%—30%;含碳气溶胶中重金属水溶性在 30%—100%之间^[49].这可能与大气颗粒物的吸附解吸过程有关^[50],人为源排放的非地壳金属元素易在颗粒物石墨碳表面形成吸附杂质或金属盐,从而提高含碳气溶胶中金属元素的水溶性.水溶性重金属的含量与颗粒物中元素碳的含量和化学组成有关^[14],因此富含黑碳的城市大气颗粒物比不含碳的工业颗粒物含有更高浓度的水溶性重金属^[51-52].

颗粒物粒径大小对重金属的水溶性有重要影响,一般粒径越大重金属水溶性越低,即不同粒径颗粒物重金属水溶性大小为:TSP<PM₁₀<PM_{2.5}^[9,53-54],因为小颗粒物比表面积大,可提供更多反应位点,如水溶性 As 主要存在于粒径小于 2.1 μm 的颗粒物中,最高可占总水溶性 As 的 80%^[55].粒径对不同重金属元素的影响不同:As、Cu、Cd、Pb、Mn 和 Zn 的水溶性在粒径 0.44—0.77 μm 达到最大值,但不同元素变化趋势不同:As、Cu、Cd 和 Pb 随着粒径的减小呈单峰型变化,即水溶性随粒径的减小先升高后降低;而 Mn 和 Zn 的水溶性则随粒径的减小而降低,呈线性变化^[13,44].颗粒物粒径大小对重金属水溶性的影响比较复杂,还需更深入的研究.

颗粒物酸碱性也会影响重金属的水溶性.研究表明大气水溶性重金属含量与 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的含量间有较好的相关性,即大气颗粒物的酸性会增强重金属的水溶性^[56],通常酸性颗粒物重金属的水溶性比碱性颗粒物大.在酸性颗粒物中 Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Pb 和 Zn 的水溶性随着酸性的减小而增大,As 的水溶性随着酸性减小而降低.颗粒物酸碱性对不同重金属水溶性的影响程度不同,由强到弱依次为 Cd、As、Fe、Zn、Cr、Mn、Pb 和 Cu^[44].但这种影响不是绝对的,例如向 Zn²⁺ 等溶液中加入氨水,先生成 Zn(OH)₂ 白色沉淀;一旦氨水过量,沉淀便开始溶解,生成络合物 Zn(NH₃)₄²⁺,Cd²⁺ 也有同样的现象,所以颗粒物重金属元素的水溶性在一定的酸碱性范围内可能与碱性呈正比或者与酸性呈正比.

除上述因素外,大气颗粒物的吸湿性、金属化合物种类对水溶性也有影响^[23],它们主要是通过影响重金属元素在大气颗粒物中的迁移转化和形态来影响重金属的水溶性,所以将其放在后文与化合物形态一同讨论.

3.3 颗粒物中水溶性重金属元素可能的化合物形态

重金属元素以单体和多种化合物形态共同存在于大气颗粒物中,不同化合物间水溶性差异较大,影响着该元素在大气颗粒物中的水溶性.

大气颗粒物中砷以三价和五价两种价态形式存在^[57],其中五价砷化物较多,占总砷含量的 81%—99%^[58-59],虽然三价砷占总砷比例不高,但其毒性大也不容忽视^[20,60-61].颗粒物 As 主要来自化石燃料的燃烧,且以微溶于水的剧毒物 As₂O₃ 为主,排放的 As₂O₃ 一方面可以被迅速氧化为 As₂O₅,As₂O₅ 在空气中吸潮、溶于水形成砷酸;另一方面,As₂O₃ 微溶于水可直接形成亚砷酸,砷酸和亚砷酸可与碱反应生成可溶性碱金属砷酸盐(Na₃AsO₄、KH₂AsO₄等)和碱金属亚砷酸盐(如 NaAsO₂、KAsO₂等),从而以水溶性盐形式存在于大气颗粒物中^[48].

大气颗粒物中 Pb 以二价铅形式存在,主要化合物有硫酸盐、碳酸盐、氧化物、硝酸盐、卤化物和有机含铅化合物等,其中硝酸盐和氯化物为水溶性组分.颗粒物水溶性铅化物主要由大气二次转化形成.尽管化石燃料燃烧和垃圾焚烧排放的 Pb 化物主要为 PbS、PbO、PbSO₄、PbCO₃ 和 PbCrO₄ 等^[62]不溶于水的化合物,但它们在大气中易被酸化形成可溶的硝酸盐和其他可溶性化合物;而汽车尾气排放的 PbBrCl 可与(NH₄)₂SO₄ 气溶胶迅速凝固形成可溶于水的 PbSO₄·(NH₄)₂SO₄^[48].经过复杂的大气化学反应过程,大气颗粒物中重金属 Pb 的水溶性较高,如上海地区大气颗粒物铅的主要化合物组成可能是 PbCl₂、

PbSO 和 PbO,其中水溶性 Pb 高达 $41\% \pm 4\%$ [63].

重金属 Zn 来源较多,有时被认为是汽车轮胎和材料磨损的标志性元素 [64].Zn 的氧化物不可溶,但不溶的氧化物可经过硫酸化、硝化形成可溶性化合物 [47].单颗粒气溶胶质谱研究发现,含锌颗粒物中存在可溶性 ZnCl,同时含有硝酸、硫酸和大量的有机碳 [65].推测大气颗粒物中水溶性 Zn 可能主要是以氯化物、硫酸盐和硝酸盐的形式存在,也许还有少量的水溶性有机含锌化合物,具体的化合物种类还需要进一步研究确定.

颗粒物水溶性 Cd 有多种来源,一部分来自焚化炉排放的可溶性氯化物,一部分来自不溶性金属 Cd 在大气中的转化,如来自有色金属业、电镀业和电焊业排放的不溶性氧化镉可以与大气中的弱酸、氨水和其他物质(硫酸盐和硝酸盐等)反应生成水溶性 Cd 化物 [21].因此,城区水溶性 Cd 几乎全部来自远距离输送 [34,52].大气颗粒物中 Ni 主要以水溶性 NiSO₄ 的形式存在,其余为不溶的 NiO 和复杂的氧化物 [39]; Mn 在 PM_{2.5} 中可能只以一种氧化物(Mn₂O₇)形式存在;颗粒物中水溶性 V 主要是重油燃烧排放的水溶性相对较高的 V₂O₅ 和 VOSO₄ [66];大气的酸性较强(pH 1—5),六价铬主要以 HCrO₄⁻ 和 Cr₂O₇²⁻ 两种形式存在,多与一些金属离子如 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 形成难溶的铬酸盐,因此颗粒物中 Cr 的水溶性相对较小 [25,67].

综上所述,污染源排放的重金属多为氧化物,金属氧化物的结合键能对重金属的水溶性有一定的影响,结合键能大的氧化物不易发生大气化学反应,即重金属的水溶性与元素的氧化物键能呈反比 [49,68].目前对大气颗粒物水溶性重金属元素形态方面的研究相对较少,且主要为对无机化合物的研究,而大气中重金属的迁移转化是一个复杂的过程,它不仅与无机物反应同时也与有机物作用,且部分金属的有机化合物具有生物可利用性和毒性,会对人体造成危害.所以,不能忽视有机化合物参与的大气化学反应过程.

4 结论

通过文献调研,9 种水溶性重金属浓度均表现为发展中国家高于发达国家,其中 Zn 浓度最高,平均值达到 $1381.14 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$.我国水溶性 As 污染严重,平均浓度已超出空气质量的浓度限值;总 Pb 浓度接近 WHO 空气质量的限值.颗粒物重金属的水溶性受多种因素影响,通常重金属元素的水溶性为:人为源重金属水溶性高于自然源,含碳颗粒物重金属水溶性高于含硅铝酸盐颗粒物,细颗粒物高于粗颗粒物,酸性颗粒物高于碱性颗粒物,但酸碱性对不同重金属的水溶性影响程度不同.少部分水溶性重金属是由污染源直接排放到大气中,大部分则是由不溶或难溶的化合物通过复杂的大气化学反应过程形成的可溶性化合物.虽然颗粒物水溶性重金属的研究已取得部分进展,但其粒径分布及在大气中的转化机制还不明了,未来可以在该领域进行深入研究.

参 考 文 献

- [1] 方凤满.中国大气颗粒物中金属元素地球化学行为研究[J].生态环境学报,2010,19(4):979-984
- [2] 谭吉华,段菁春.中国大气颗粒物中重金属污染、来源及控制[J].中国科学院研究生院学报,2013,30(2):145-155
- [3] Gao X, Yu Q, Chen L. Health effects of airborne particulate matter trace elements[J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2005, 18(5):349-354
- [4] Niu J, Rasmussen P E, Hassan N M, et al. Concentration distribution and bioaccessibility of trace elements in nano and fine urban airborne particulate matter: Influence of particle size[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2010, 213(1/4):211-225
- [5] 冯茜丹,党志,黄伟林.广州市秋季 PM_{2.5} 中重金属的污染水平与化学形态分析[J].环境科学,2008,29(3):569-753
- [6] Adamson I, 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
- [7] Heal M R, Hibbs L R, Agius R M, et al. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(8):1417-1430
- [8] Limbeck A, Wagner C, Lendl B, et al. Determination of water soluble trace metals in airborne particulate matter using a dynamic extraction procedure with on-line inductively coupled plasma optical emission spectrometric detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 750:111-119
- [9] Sato K, Tamura T, Furuta N. Partitioning between soluble and insoluble fractions of major and trace elements in size-classified airborne particulate matter collected in Tokyo[J]. Journal of Environmental Management, 2008, 10(2):211-218
- [10] Annibaldi A, Truzzi C, Illuminati S, et al. Determination of water-soluble and insoluble (dilute-HCl-extractable) fractions of Cd, Pb and Cu

- in Antarctic aerosol by square wave anodic stripping voltammetry: Distribution and summer seasonal evolution at Terra Nova Bay (Victoria Land)[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*,2007,387(3):977-998
- [11] 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]. *Analytica Chimica Acta*,2006,576(1):23-30
- [12] Dick C, Stone V, Brown D, et al. Toxic and inflammatory effects of filters frequently used for the collection of airborne particulate matter[J]. *Atmospheric Environment*,2000,34(16):2587-2592
- [13] Birmili W, Allen A G, Bary F, et al. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic[J]. *Environmental Science and Technology*,2006,40:1144-1153
- [14] Wang G H, Huang L M, Gao S X, et al. Characterization of water-soluble species of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in urban area in Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*,2002,36(8):1299-1307
- [15] Wang C F, Yang J Y, Ke C H. Multi-element analysis of airborne particulate matter by various spectrometric methods after microwave digestion[J]. *Analytica Chimica Acta*,1996,320(2):207-216
- [16] Mukhtar A, Limbeck A. On-line determination of water-soluble zinc in airborne particulate matter using a dynamic extraction procedure coupled to flame atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,2010,25(7):1056-1062
- [17] Campa A M, Rosa J D, Rodas D, et al. Arsenic speciation study of PM_{2.5} in an urban area near a copper smelter [J]. *Atmospheric Environment*,2008,42(26):6487-6495
- [18] Wang S, Mulligan C N. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution [J]. *Science of the Total Environment*,2006,366(2/3):701-721
- [19] Hedberg E, Gidhagen L, Johansson C. Source contributions to PM₁₀ and arsenic concentrations in Central Chile using positive matrix factorization[J]. *Atmospheric Environment*,2005,39(3):549-561
- [20] 贺婷婷.北京市石景山区大气颗粒物中总砷及形态研究[D].湖南:南华大学硕士学位论文,2011
- [21] Hsu S C, Wong G T F, Gong G C, et al. Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea [J]. *Marine Chemistry*,2010,120(1/4):116-127
- [22] Wang J, Guo P, Li X, et al. Source identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai City by analyzing single aerosol particles (SAP) [J]. *Environmental Science and Technology*,2000,34(10):1900-1905
- [23] Qureshi S, Dutkiewicz V A, Khan A R, et al. Elemental composition of PM_{2.5} aerosols in Queens, New York: Solubility and temporal trends [J]. *Atmospheric Environment*,2006,40:238-251
- [24] Berg T, Røyset 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
- [25] 王兆慧,徐蕾,肖冬雪.铬污染物的环境化学行为综述[EB/OL].[2013-11-21].<http://www.paper.edu.cn>
- [26] Kaczynski S E, Kieber R J. Hydrophobic C18 bound organic complexes of chromium and their potential impact on the geochemistry of Cr in natural waters [J]. *Environmental Science and Technology*,1994,28(5):799-804
- [27] Dos Santos M, Gómez D, Dawidowski L, et al. Determination of water-soluble and insoluble compounds in size classified airborne particulate matter [J]. *Microchemical Journal*,2009,91(1):133-139
- [28] 邵龙义,沈蓉蓉,王静,等.澳门可吸入颗粒物的氧化性损伤能力及原因探讨[J]. *中国科学:地球科学*,2013,56(6):1037-1043
- [29] 赵金平,谭吉华,毕新慧,等.广州市灰霾期间大气颗粒物中无机元素的质量浓度[J]. *环境化学*,2008,27(3):322-326
- [30] 涛余,程新彬,杨忠芳,等.辽宁省典型地区大气颗粒物重金属元素分布特征及对土地质量影响研究[J]. *地学前缘*,2008,15(5):146-154
- [31] 姬亚芹,朱坦,冯银厂,等.天津市 PM₁₀ 中元素的浓度特征和富集特征研究[J]. *环境科学与技术*,2006,7:49-51
- [32] Mukhtar A, Limbeck A. Recent developments in assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter: A review [J]. *Analytica Chimica Acta*,2013,774:11-25
- [33] Schneidmesser E, Stone E A, Quraishi T A, et al. Toxic metals in the atmosphere in Lahore, Pakistan [J]. *Science of the Total Environment*,2010,408(7):1640-1648
- [34] Espinosa A J, Rodríguez M, Rosa F J, et al. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles [J]. *Atmospheric Environment*,2002,36(5):773-780
- [35] Guieu C, Chester R, Nimmo M, et al. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*,1997,44(3):655-674
- [36] Sandron V, Migon C. Atmospheric deposition of metallic pollutants over the Ligurian Sea labile and residual inputs [J]. *Chemosphere*,2002,47:753-764
- [37] Herut B, Nimmo M, Medway A, et al. Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean) sources and fluxes [J]. *Atmospheric Environment*,2001,35:803-813
- [38] Chow J C. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*,1995,45(5):320-382
- [39] Svenes K, Andersen I. Distribution of nickel in lungs from former nickel workers [J]. *International Archives of Occupational and*

- Environmental Health, 1998, 71(6):424-428
- [40] Praharaja T, Powell M A, Hartb B R, et al. Leachability of elements from sub-bituminous coal fly ash from India [J]. Environment International, 2002, 27:609-615
- [41] Vassilev S V, Menendez R, Somoano M D, et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates [J]. Fuel, 2004, 83(4/5):585-603
- [42] Liu A, Wong J L. Chemical speciation of nickel in fly ash by phase separation and carbon paste electrode voltammetry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 74(1):25-35
- [43] Vitolo S, Seggiani M, Falaschi F. Recovery of vanadium from a previously burned heavy oil fly ash [J]. Hydrometallurgy, 2001, 62(3):145-150
- [44] 王晴晴. 北京市冬季 PM_{2.5} 中水溶性重金属污染特征 [D]. 北京: 中国科学院大学硕士学位论文, 2013
- [45] 俞相阳, 李金娟, 杨荣师. 贵阳市大气 PM₁₀ 中水溶性金属元素的污染特征 [J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2011, 28(3):137-140
- [46] Castillo M E, Ortiz M, Ruiz A, et al. Chemical characterization of extractable water soluble matter associated with PM₁₀ from Mexico City during 2000 [J]. Chemosphere, 2005, 61(5):701-710
- [47] 段国霞, 周变红. 西安市南郊冬季 PM_{2.5} 中重金属污染与危害分析 [J]. 农业灾害研究, 2012, 2(2):27-29
- [48] Hlavay J Z, Polyák K R, Molnár A G, et al. Determination of the distribution of elements as a function of particle size in aerosol samples by sequential leaching [J]. The Analyst, 1998, 123(5):859-863
- [49] Desboeufs K V, Sofikitis A, Losno R, et al. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter [J]. Chemosphere, 2005, 58(2):195-203
- [50] Lim B, Jickells T, Colin J, et al. Solubilities of Al, Pb, Cu, and Zn in rain sampled in the marine environment over the North Atlantic Ocean and Mediterranean Sea [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1994, 8(3):349-362
- [51] Fernández A J, Ternero 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
- [52] Voutsas D, Samara C. Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(22):3583-3590
- [53] Jin Y, Yuan C, Jiang W, et al. Evaluation of bioaccessible arsenic in fly ash by an *in vitro* method and influence of particle-size fraction on arsenic distribution [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2013, 15(4):516-521
- [54] 梁淑轩, 吴虹, 齐学先, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定大气颗粒物中的砷形态 [J]. 河北大学学报(自然科学版), 2011, 31(1):42-47
- [55] 王明仕, 钦凡, 刘克武, 等. 焦作市大气颗粒物中水溶性砷的分布特征 [J]. 城市环境与城市生态, 2012, 25(4):12-14
- [56] Li W, Shao L, Wang Z, et al. Size, composition, and mixing state of individual aerosol particles in a South China coastal city [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(4):561-569
- [57] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: A review [J]. Talanta, 2002, 58(1):201-235
- [58] Fang G C, Huang Y L, Huang J H, et al. Optimum particle size for prediction of ambient air arsenic dry deposition in central Taiwan [J]. Atmospheric Research, 2012, 104:255-263
- [59] 梁淑轩, 吴虹, 孙汉文. 氢化物发生原子荧光结合算法测定大气颗粒物中砷的形态 [J]. 分析实验室, 2012, 31(5):86-89
- [60] Oliveira V, Ariza J L, Rodas D. Extraction procedures for chemical speciation of arsenic in atmospheric total suspended particles [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 382(2):335-340
- [61] Yang G, Ma L, Xu D, et al. Levels and speciation of arsenic in the atmosphere in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2012, 87(8):845-850
- [62] Wichmann H, Sprenger R, Wobst M, et al. Combustion induced transport of heavy metals in the gas phase - A review [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2000, 9(1):72-125
- [63] 张桂林, 谈明光, 李晓林, 等. 上海市大气气溶胶中铅污染的综合研究 [J]. 环境科学, 2006, 27(5):831-836
- [64] Weckwerth G. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany) [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(32):5525-5536
- [65] 张雅萍, 帆杨, 汪明明, 等. 运用单颗粒气溶胶质谱技术研究上海大气重金属 (Zn, Cu) 污染 [J]. 复旦学报(自然科学版), 2010, 1:51-59
- [66] Aurisicchio C, Bardi G, Colligiani A, et al. Characterization of fossil oil fly ash and the enrichment of the contained vanadium as V₄C₃ by high-temperature treatment [J]. Chemistry of Materials, 1995, 7(5):865-870
- [67] Palmer C D, Wittbrodt P R. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites [J]. Environmental Health Perspectives, 1991, 92:25-40
- [68] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th edn, 2005—2006 [M]. Boca Raton: CRC Press, 2005