

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.12.022

北京城区大气颗粒物中六价铬的污染特征及来源*

狄一安¹ 周 瑞¹ 于 跃¹ 闫 岩¹ 刘 岩¹ 马志强² 杨勇杰^{1**}

(1. 国家环境分析测试中心, 北京, 100029; 2. 北京城市气象工程技术研究中心, 北京, 100089)

摘 要 为研究北京城区大气颗粒物中六价铬污染特征及来源, 利用低流量采样器进行大气颗粒物采样, 利用离子色谱分离、柱后衍生紫外的方法分析其中六价铬的浓度, 优化了样品前处理方法. 结果表明, 采样期间北京城区大气颗粒物中六价铬浓度为 $200 \pm 86 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 晴天六价铬浓度均值为 $273 \pm 84 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$; 霾天其浓度均值为 $181 \pm 76 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$. 统计分析表明, 六价铬与 NO_x ($r=0.394$) 在 0.05 水平上显著相关, 六价铬与相对湿度 ($r=-0.534$) 在 0.01 水平上显著相关. 后向轨迹簇分析表明, 来自偏南方向的气团时, 六价铬浓度为 $181.0 \pm 83.4 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 而来自偏北方向气团时, 六价铬浓度为 $226.5 \pm 83.1 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$.

关键词 大气颗粒物, 六价铬, 来源分析.

Characteristic and source apportionment of hexavalent chromium in particulate matter in Beijing

DI Yian¹ ZHOU Rui¹ YU Yue¹ YAN Yan¹ LIU Yan¹
MA Zhiqiang² YANG Yongjie^{1**}

(1. National Research Center for Environmental Analysis and Measurement, Beijing, 100029, China;

2. Beijing Urban Meteorological Engineering Technology Research Center, Beijing, 100089, China)

Abstract: In order to investigate the characteristics and source of hexavalent chromium in particulate matter in Beijing, samples were collected by Thermo Fisher impactors at the urban site. Samples was analyzed by ion chromatography using a system comprised of a post-column derivatization module and a UV/VIS detector, and sample pretreatment method was optimized. The result showed concentration of hexavalent chromium was $200 \pm 86 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, those were $273 \pm 84 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ and $181 \pm 76 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ on clear days and hazy days in Beijing during the sampling days. It shows that the significant positive correlation ($r=0.394$) between hexavalent chromium and NO_x at 0.05 level, and the significant negative correlation ($r=-0.534$) between hexavalent chromium and relative humidity at 0.01 level. The backward air mass trajectory analysis suggested that concentration of hexavalent chromium was $181.0 \pm 83.4 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ when the air mass came from the south, and that was $226.5 \pm 83.1 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ when the air mass came from the other directions.

Keywords: particulate matter, hexavalent chromium, source apportionment.

大气颗粒物的健康效应取决于其浓度、组成和来源^[1]. 现场和实验室的研究表明, 过渡金属元素, 如镍和铬, 可以引起负面的健康效应^[2-3]. 在大气环境中, 铬主要以三价和六价的氧化态形式存在^[4]. 三价铬是人体所必需的微量元素, 六价铬则对人体健康存在严重影响, 是公认的致癌物质^[5-7]. 2004 年美国环保署将六价铬列为对人体危害最大的 18 种化学物质之一. 我国新颁布的环境空气质量标准 (GB 3095—2012) 中明确规定了六价铬的标准限值为 $0.025 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[8].

2014 年 8 月 18 日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (41105089); 北京市自然科学基金资助项目 (8121002); 环境发展中心立项科研项目 (重点预研项目) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: yyj800308@163.com

近年来,国外学者愈来愈关注有关大气颗粒物中六价铬的研究.Boiano等^[9]比较研究了 OSHA Method ID-215、NIOSH Method 7605 和 NIOSH Method 76053 种方法,结果表明膜采样碱性溶液浸提,二苯卡巴肼显色后利用离子色谱法测定适用于环境空气中六价铬的测定,且3种方法的测定结果未出现明显的差异.Barnowski等^[10]研究了离子色谱结合电感耦合等离子质谱对三价铬和六价铬的测定,该方法采用离子色谱进行分离,高压液相雾化器提高雾化效率,电感耦合等离子质谱进行检测,液体样品的检出限为 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.Werner等^[11]采用 X 射线吸收近边结构谱研究了美国拉曼多谷大气细粒子中不同形态的铬,结果表明 X 射线吸收近边结构谱不仅可以区分三价铬与六价铬,还可识别三价铬的存在形式.Ashley等^[11]研究表明使用强酸可以提高六价铬的回收率,但同时也增加了三价铬与六价铬之间的转化.Khakhathi等^[12]采用电热原子吸收分光光度法对大气气溶胶中六价铬进行测定,方法检测限位 $0.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.Kristof等^[13]研究表明采用碳酸氢钠进行采样前滤膜的浸渍处理和采样后样品的浸提,可以有效防止三价铬的氧化,减少三价铬氧化对六价铬测定的影响.

目前,国内对于大气颗粒物中六价铬的研究开展很少,未见观测数据的报道.谢永洪等^[14]采用玻璃纤维滤膜采样,以硫酸铵-氨水溶液为淋洗液,二苯碳酰二肼为柱后显色剂,采用离子色谱-柱后衍生可见光检测环境空气中六价铬和废气中铬酸雾的含量.此方法未对采样膜进行预处理,无法有效阻止三价铬与六价铬之间的相互转化.此外,玻璃纤维滤膜只适合采集污染物含量较高的样品,其六价铬本底可达 50 ng ^[15].刁谓等^[16]使用经碱化处理的纤维素滤膜对大气颗粒物进行采样,采样后使用碳酸氢钠溶液超声提取,以离子色谱-柱后衍生-紫外可见检测的方法对六价铬含量进行测定,在采样量为 20 m^3 时,检出限为 $0.01 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

本研究的目的是利用膜采样结合柱后衍生离子色谱的测定方法,进行北京城区大气颗粒物中六价铬污染特征的研究,探讨其可能的来源,为全面探讨大气颗粒物的环境行为和健康效应提供基础数据,为我国大气颗粒物的防治提供科学依据.

1 材料与方 法

1.1 采样方法

(1) 采样地点: 国家环境分析测试中心(NERC)办公楼顶($116^{\circ}25'E$, $39^{\circ}59'N$),距地面高度约为 40 m ,周围 5 km 以内为 $30\text{—}60 \text{ m}$ 高度的建筑群,周围环境可基本代表大城市的典型环境.

(2) 仪器: 使用 Thermo Fisher 中流量采样器(流量: $15.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$)采集总悬浮颗粒物,粒径小于 $100 \mu\text{m}$,采样使用经过 $0.12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠溶液进行前处理的聚酯纤维膜(Whatman)^[13-16].将滤膜在碳酸氢钠溶液中浸渍 4 h ,干燥滤膜制备成采样滤膜,未使用的滤膜须密封冷冻保存.

(3) 采样时间: 2013 年 8 月 30 日至 2013 年 9 月 29 日,每次采样持续 24 h ,每日 $14:00$ 至次日 $14:00$,9 月 25 日缺测,共计得到 29 张膜样品.

(4) 采样期间同时进行 SO_2 、 NO_x 、 O_3 、 PM_{10} ^[17] 及气象因子^[18] 的观测.

1.2 分析方法

(1) 样品前处理: 采样后,样品置于冰箱中避光保存.样品采用 $10 \text{ mL } 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠溶液密闭振荡 1 h ,静置,经过 $0.45 \mu\text{m}$ 过滤膜后进入离子色谱仪进行分析.

(2) 样品分析: 使用 ICS2000 离子色谱(美国戴安公司)分析,色谱柱为 IonPac AS7 ($4 \text{ mm}\times 250 \text{ mm}$),保护柱为 IonPac NG1 ($4 \text{ mm}\times 50 \text{ mm}$),柱温 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$;检测器为 VWD,工作参数 UV 530 nm ;淋洗液由 $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合组成,流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,等度淋洗;柱后衍生试剂为 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ DPC(二苯卡巴肼)+10% 甲醇+ $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ,流速为 $0.33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样体积 $1000 \mu\text{L}$.

(3) 整个实验过程进行严格的质量控制,全过程空白膜样品的处理方式与样品相同,每 9 个膜样品增加一个空白膜样品.

2 结果与讨论

2.1 方法的检出限

大气颗粒物六价铬测定方法的检出限和测定下限,按照以下公式计算^[13]:

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S$$

其中, n 是空白样品的平行测定次数, t 是自由度为 $n-1$,置信度为 99% 时的 t 分布(单侧), S 是 n 次平行测定的标准偏差.本文中空白样品为空白膜样品,平行测定次数是 9 次,处理后膜样品溶液中六价铬平均浓度为 $26.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,定容体积为 10 mL, t 取值是 2.896.采样体积按 21.6 m^3 计算,标准偏差是 $3.96 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,检出限为 $11.5 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$.

2.2 前处理方法的优化

大气颗粒物中六价铬采集与分析方法的效率取决于采样、前处理和分析过程中三价铬和六价铬的相互转化^[19].六价铬的分析方法已经比较成熟,制约其分析效率的因素主要来自样品的前处理.一般大气颗粒物的前处理采用碳酸氢钠溶液超声浸提的方法,此方法由于超声时间较长容易导致样品溶液温度的升高,可能引起三价铬和六价铬的相互转化,从而导致回收率的不稳定.本研究样品采用 10 mL $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠溶液密闭振荡 1 h 的前处理方法代替超声浸提^[13],以期解决上述问题.

选取 2 批次空白采样膜分别加入一定量六价铬和三价铬标准溶液,采用与实际样品相同的储存、前处理和分析方法进行实验.表 1 为三价铬和六价铬的相互转化实验结果,其中六价铬回收率为每张空白采样膜(共计 9 张),加入 6.04 ng 六价铬后的测定结果;六价铬浓度为每张空白采样膜(共计 9 张),加入 5.0 ng 三价铬后的六价铬的测定结果.六价铬回收率为 $100.1\% \pm 2.10\%$,采用超声浸提前处理方法的回收率范围为 $89.3\% \sim 111.4\%$ ^[16],采用密闭振荡前处理方法回收率的稳定性优于后者.

表 1 六价铬的加标回收率与三价铬加标时六价铬的浓度

Table 1 Spiked recovery of Cr(VI) and Cr(III) concentrations with the addition of Cr(III) in blank filters

样品编号	六价铬加标回收率/%	六价铬浓度/($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	100.8	36.2
2	96.3	26.4
3	99.2	48.5
4	101.9	24.6
5	100.9	14.5
6	101.3	17.0
7	98.9	22.9
8	98.0	33.4
9	103.7	24.9
平均值±标准差	100.1±2.10	27.6±9.82

另一批空白膜,加入其中的三价铬为 5.0 ng ,折合到样品溶液中三价铬浓度为 $500 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.采用与实际样品相同的储存、前处理和分析方法进行实验,所测得的样品溶液中六价铬的平均浓度为 $27.6 \pm 9.82 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,与空白膜样品溶液中六价铬平均浓度 $26.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 相近,表明采用 10 mL $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠溶液密闭振荡 1 h 的前处理方法可以有效阻止三价铬向六价铬的转化.综上,采用 10 mL $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠溶液密闭振荡 1 h 的前处理方法可以提高六价铬回收率的稳定性,同时有效防止三价铬和六价铬的相互转化.

2.3 北京城区大气颗粒物中六价铬的浓度水平

图 1 为研究期间北京城区大气颗粒物中六价铬及 SO_2 、 NO_x 、 O_3 、 PM_{10} 浓度的变化.北京城区大气颗粒物中六价铬平均浓度为 $200 \pm 86 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,变化范围为 $51.0 \sim 409.2 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,是国家标准参考浓度限值^[8] 的 8.0 倍.与 Meng 等^[5] 在 Paterson 测定平均值 $0.44 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和在 Chester 测定平均值 $0.40 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 相当,说明城区六价铬浓度维持在较高水平.根据其它污染物同步监测数据,分析六价铬浓度与 SO_2 、 NO_x 、 O_3 、

PM₁₀的关系,相关系数分别为0.127、0.394、-0.114和0.204,六价铬与NO_x的相关性在0.05水平(双侧)上显著相关,表明六价铬可能与NO_x具有相同的来源.北京城区NO_x主要来源于机动车尾气的排放^[20-21],机动车尾气成分中含有铬元素,安装催化器的车辆是未安装的3.9倍^[22-23],说明机动车是北京城区大气颗粒物中六价铬的主要来源.

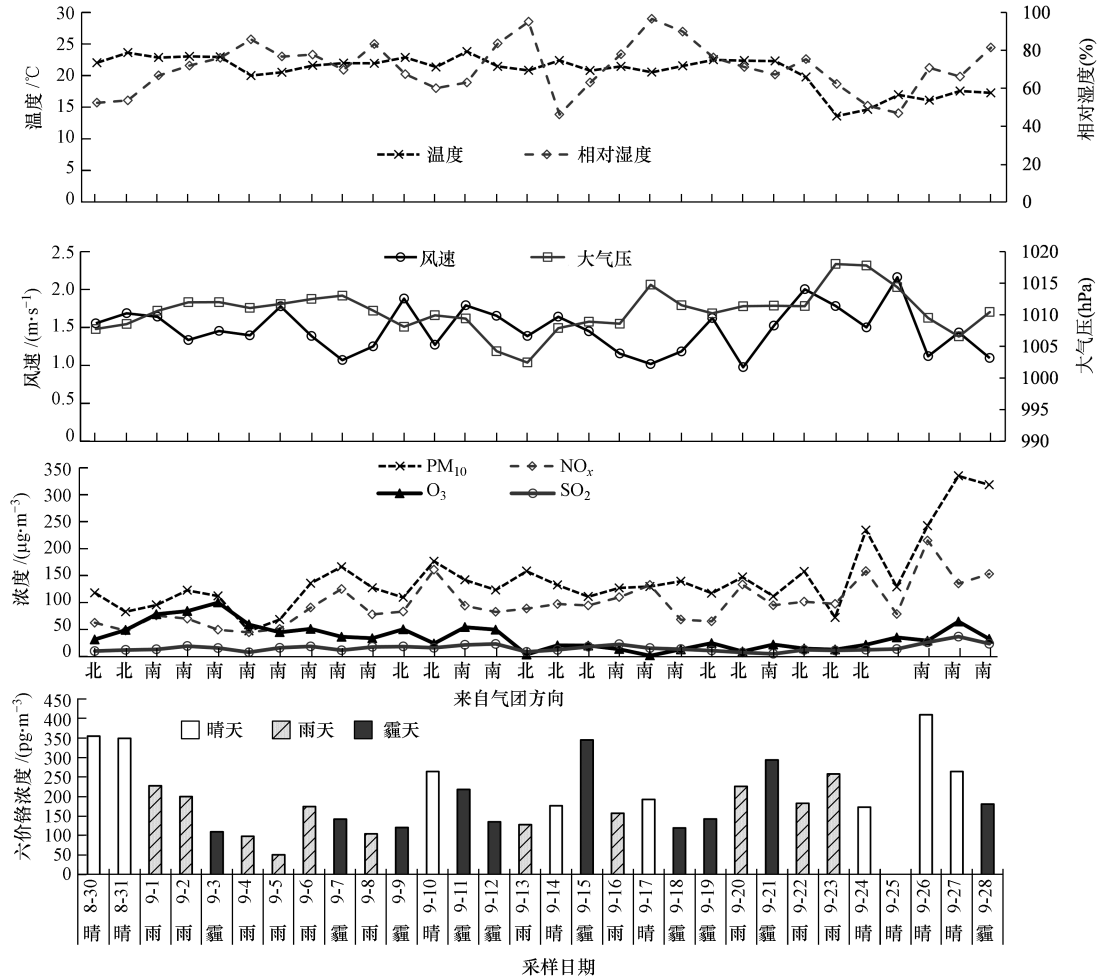


图1 六价铬与SO₂、NO_x、O₃、PM₁₀及气象因子的逐日变化

Fig.1 Daily variation of SO₂, NO_x, O₃, PM₁₀, meteorological factors and Cr(VI)

2.4 六价铬浓度与气象因子的关系

根据气象因子同步监测数据,分析六价铬浓度与气象因子的关系,见图1.统计分析表明,六价铬日平均浓度与日平均相对湿度($r=-0.534$)在0.01水平(双侧)上显著相关,而与温度($r=-0.175$)、大气压($r=-0.062$)、风速($r=-0.044$)的相关性不显著.根据采样期间的气象条件,将采样天气分为晴天、霾天和雨天,考虑到雨天由于雨水的物理冲刷作用容易导致大气颗粒物的浓度明显下降,故文中不涉及雨天的讨论^[24].晴天条件下,六价铬浓度均值为 $273\pm 84\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$;霾天条件下,其浓度均值为 $181\pm 76\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$.六价铬浓度晴天是霾天的1.5倍,这与其它污染元素在霾天和晴天的变化特征明显不同^[24],这可能由于在晴天条件下,太阳辐射更强,更利于三价铬向六价铬转化反应的发生.

利用NOAA的HYSPLIT轨迹模型进行后向气团轨迹分析,推测采样点大气颗粒物的可能来源,采样点后向轨迹线起始高度为当地地面高度以上500m,每条后向轨迹时间间隔为6h,后向轨迹时间设定为48h^[25-26].轨迹簇的统计分析先采用层次分析法得出主要的轨迹类别,然后用K均值法得到各类中心的经纬度^[27].由图2可以看出,采样期间气团的后向轨迹可分为4类,主要来自3个方向,其中以来自偏南方的气团为主,为70.0%,来自偏西北方向的气团共2簇,其中移动距离较长的为3.3%和相对较短的为18.3%,来自偏东北方向为8.3%.结合六价铬逐日变化可以发现(图1),来自偏南方向的气团时,六

价铬浓度为 $181.0 \pm 83.4 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 而来自偏北方向气团时, 六价铬浓度为 $226.5 \pm 83.1 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 是来自南方的 1.2 倍. 这与大气颗粒物中其它元素, 受到偏南气团区域传输的影响, 导致浓度升高的特点不同^[28]. 采样点北邻北京市北四环, 其是交通最繁忙的道路之一, 来自偏北方的气团受到局地交通源的影响导致六价铬浓度的升高.

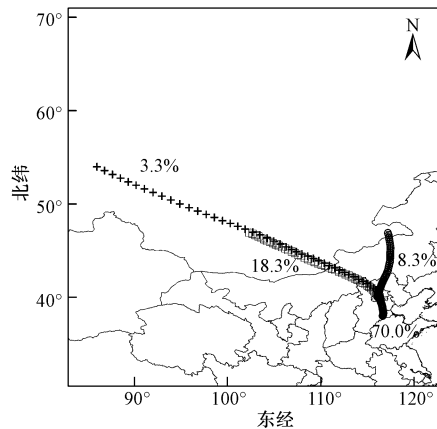


图 2 采样期间采样点气团的后向轨迹

Fig.2 Air mass backward trajectories for sampling site during the sampling period

3 结论

(1) 采用 $10 \text{ mL } 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠溶液密闭振荡浸提 1 h 的前处理方法, 可以有效提高样品回收率的稳定性, 同时有效阻止三价铬与六价铬之间的相互转化.

(2) 北京城区大气颗粒物中六价铬浓度与国外城市相当, 处在较高的浓度水平. 六价铬与 NO_x 显著正相关, 且机动车尾气中含有铬元素成分, 表明机动车尾气可能是其的主要来源.

(3) 六价铬浓度与气象因子的统计分析表明, 六价铬浓度在晴天高于霾天, 说明在晴天条件下, 可能更利于三价铬向六价铬的转化.

(4) 后向轨迹簇分析表明, 来自偏北方向气团时六价铬浓度升高, 局地机动车尾气影响是导致浓度升高的主要原因.

参 考 文 献

- [1] Werner M L, Nico P S, Marcus M A, et al. Use of micro-XANES to speciate chromium in airborne fine particles in the Sacramento Valley [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 (14): 4919-4924
- [2] Jacques B, Herman P. *Environmental analytical and physical chemistry series. Vol. 1, Chapter 4* [M]. Boca Raton, Florida, USA: The Chemical Rubber Company Press, 1992: 145-186
- [3] Stern R M. Indicators of matrix dependent variation in effective dose for chromium and nickel aerosol exposures[J]. *The Science of the Total Environment*, 1988, 71: 301-307
- [4] Kimbrough D E, Cohen Y, Winer A M, et al. A critical assessment of chromium in the environment[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1999, 29: 1-46
- [5] Meng Q, Fan Z, Brian B, et al. Development and evaluation of a method for hexavalent chromium in ambient air using IC-ICP-MS[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45: 2021-2027
- [6] Goldoni M, Caglieiri A, Poli D, et al. Determination of hexavalent chromium in exhaled breath condensate and environmental air among chrome plating workers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 562: 229-235
- [7] Caglieiri A, Goldoni M, Acampa O, et al. The effect of inhaled chromium on different exhaled breath condensate biomarkers among chrome-plating workers[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114(4): 542-546
- [8] 《环境空气质量标准》GB 3095-2012[S]. 2012
- [9] Boiano J M, Wallace M E, Sieber, W K, et al. Comparison of three sampling and analytical methods for the determination of airborne hexavalent chromium[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, 2 (4): 329-333
- [10] Barnowski C, Jakubowski N, Stuewer D, et al. Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively

- coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12 (10): 1155-1161
- [11] Ashley K, Howe A M, Demange M, et al. Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, 5: 707-716
- [12] Khakhathi L, Mandiwana, Nikolay P, et al. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of total and hexavalent chromium in atmospheric aerosols[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 136:379-382
- [13] Kristof T, Geert S, Nico B, et al. Determination of hexavalent chromium in ambient air: A story of method induced Cr(Ⅲ) oxidation[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45: 5332-5341
- [14] 谢永洪, 王华清, 姚欢, 等. 离子色谱-柱后衍生可见光检测环境空气中六价铬和废气中铬酸雾[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(6): 128-133
- [15] 赵起越, 赵靓, 徐子优, 等. 大气颗粒物中六价铬的采样分析[J]. *分析实验室*, 2014, 33(4): 440-444
- [16] 刀谱, 张霖琳, 李丽和, 等. 离子色谱-柱后衍生-紫外可见检测法测定大气颗粒物(PM_{2.5}、PM₁₀)中的六价铬[J]. *环境化学*, 2014, 33(7): 1194-1200
- [17] An J L, Wang Y S, Li X, et al. Measurement on the atmospheric SO₂, NO_x, CO and O₃ concentrations in Beijing[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(6): 1585-1589
- [18] 狄一安, 杨勇杰, 马志强, 等. 北京市城区北部大气气态汞的特征分析[J]. *环境化学*, 2012, 31(10): 1656-1657
- [19] Pettine M, Capri S. Digestion treatments and risks of Cr(Ⅲ)-Cr(Ⅵ) interconversions during Cr(Ⅵ) determination in soils and sediments e-A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 540: 231-238
- [20] 刘洁, 张小玲, 徐晓峰, 等. 北京地区 SO₂、NO_x、O₃ 和 PM_{2.5} 变化特征的城郊对比分析[J]. *环境科学*, 2008, 29(4): 1059-1065
- [21] 曾静, 廖晓兰, 任玉芬, 等. 奥运期间北京 PM_{2.5}、NO_x、CO 的动态特征及影响因素[J]. *生态学报*, 2010, 30(22): 6227-6233
- [22] Constantini Samara. Chemical mass balance source apportionment of TSP in a lignite-burning area of Western Macedonia, Greece[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39: 6430-6443
- [23] 孔少飞, 白志鹏. 大气颗粒物来源解析中机动车尾气成分谱研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(10): 26-33
- [24] Yang Y, Wang Y, Huang W, et al. Size distributions and elemental compositions of particulate matter on clear, hazy and foggy days in Beijing, China[J]. *Advances in Atmospheric Science*, 2010, 27(3): 663-675
- [25] Draxler R R, Rolph G D. HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website [EB/OL]. [2014-07-20]. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- [26] Rolph GD. Real-time Environmental Applications and Display system (READY) Website [EB/OL] [2014-07-20]. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. <http://ready.arl.noaa.gov>
- [27] 狄一安, 杨勇杰, 周瑞, 等. 北京春季城区与远郊区不同大气粒径颗粒物中水溶性离子的分布特征[J]. *环境化学*, 2013, 32(9): 1604-1610
- [28] 杨勇杰, 王跃思, 温天雪, 等. 北京市大气颗粒物中 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 质量浓度及其化学组分的特征分析[J]. *环境化学*, 2008, 27(1): 117-118