

乌鲁木齐市大气 PM_{2.5} 中重金属元素含量和富集特征

王文全¹, 孙龙仁^{1,2}, 吐尔逊·吐尔洪¹, 艾克拜尔·伊拉洪¹

(1. 新疆农业大学草业与环境科学学院, 新疆 乌鲁木齐 830052;

2. 平顶山工业职业技术学院, 河南 平顶山 467001)

摘要: 利用 PM_{2.5}/PM₁₀ 便携式采样器采集了乌鲁木齐市 5 个功能区 PM_{2.5} 样品, 用 TAS-990 石墨炉原子吸收光谱仪检测了 PM_{2.5} 样品中 Cd、Cu、Ni、Pb、Mn 的含量。结果表明, 乌鲁木齐大气 PM_{2.5} 质量浓度变化趋势是冬季采暖盛期 > 秋季采暖初期 > 春季采暖初期 > 夏季停暖期。参照《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 中的二级标准, 采样期间卡子湾水泥厂区样品全部超标, 其余 4 个采样点样品在冬季采暖盛期也全部超标, 部分样品在非采暖期超标。富集因子法分析表明, 乌鲁木齐市 5 个采样区 PM_{2.5} 样品中 Ni、Cu、Cd、Pb 污染主要来自于人类活动, Mn 则来源于地壳物质。

关键词: 环境空气; 可入肺颗粒物; 重金属元素; 富集因子; 乌鲁木齐

中图分类号: X502 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)05-0023-05

Concentration and Enrichment Characteristic of Heavy Metal Elements in PM_{2.5} of Urumqi

WANG Wen-quan¹, SUN Long-ren^{1,2}, TUERXUN · Tuerhong¹, AIKEBAIER · Yilahong¹

(1. College of Grassland & Environmental Sciences, Xinjiang Agricultural University, Urumqi, Xinjiang 830052, China; 2. Pingdingshan Industrial College of Technology, Pingdingshan, Henan 467001, China)

Abstract: PM_{2.5} samples from five functional areas in Urumqi were collected with PM_{2.5}/PM₁₀ portable samplers and Cd, Cu, Ni, Pb and Mn element concentrations were tested by TAS-990 graphite atomic absorption spectrometer. Result showed variation trend of PM_{2.5} concentration in Urumqi was heating period in winter > early heating period in autumn > early non-heating period in spring > non-heating period in summer. Referring to the China National Standard "Ambient air quality standards GB 3095-2012" Level II, the PM_{2.5} concentration in Kazhwan Cement Plant area exceeded the permissible limit during the whole sampling period, and in the other four sampling sites all exceeded the standard during the heating period in winter, and partially exceeded the standard during non-heating period. The analytical result of enrichment factor method showed that the heavy metal air pollution with Ni, Cu, Cd and Pb in PM_{2.5} from those five sampling areas in Urumqi mainly come from human activities and Mn originated from crust matters of the earth.

Key words: Environmental air; Particulate Matter 2.5; Heavy metal element; Enrichment factor; Urumqi

PM_{2.5} 为空气动力学当量直径小于 2.5 μm 的颗粒物, 又称为细颗粒物, 是一种化学成分极为复杂的复合污染物, 由来自人为污染源或自然源的大量不同的化学物质构成。研究表明, 粒径 < 2.5 μm 的细颗粒可进入肺部, 并沉积于肺泡, 粒子越小, 越容易吸附一些对人类有害的重金属、有机物、细菌和病毒。PM_{2.5} 具有致突变性, 可增加死亡率, 损害呼吸系统, 破坏免疫系统, 因此对人体危害程

度最大^[1-2]。

1997 年美国首次颁布了 PM_{2.5} 的空气质量标准, 年均值为 15 μg/m³, 日均值为 65 μg/m³。2006

收稿日期: 2012-05-25; 修订日期: 2012-08-21

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金资助项目 (2011211A027); 新疆维吾尔自治区土壤学重点学科基金资助项目

作者简介: 王文全 (1968—), 女, 江苏南京人, 副教授, 硕士, 从事环境监测与污染防治教学与科研工作。

年,美国修订空气质量标准,对 PM_{2.5} 质量浓度提出了更为严格的限定标准,PM_{2.5} 日均质量浓度上限为 35 μg/m³。我国 2012 年 2 月 29 日发布的《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 中二级标准规定,PM_{2.5} 年均值为 35 μg/m³,日均值为 75 μg/m³。

乌鲁木齐市三面环山,大气扰动受阻,冬季易形成较厚的逆温层,采暖期大气污染十分严重^[3]。到目前为止,乌鲁木齐市大气颗粒物中 PM_{2.5} 的污染特征和源解析研究很少。现于 2007 年 7 月—2008 年 6 月在新疆乌鲁木齐市的 5 个功能区进行了大气 PM_{2.5} 的采样,分析了 PM_{2.5} 的质量浓度和其中的 Pb、Cu、Ni、Mn、Cd 金属元素的含量,以期能为制定科学的大气污染控制政策提供依据。

1 材料与方法

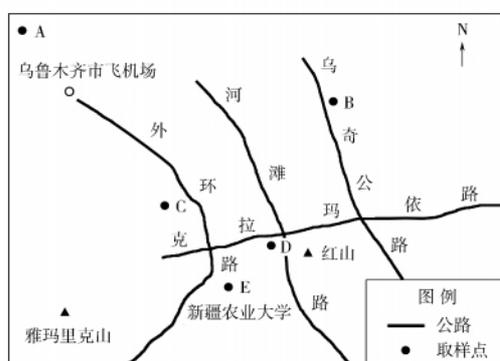
1.1 实验仪器和试剂

MiniVol PM_{2.5}/PM₁₀ 便携式采样器(北京桑翌科技发展有限公司);Teflon 滤膜(直径 47 mm,孔径 0.45 μm,天津津腾实验设备有限公司);CP225D 十万分之一精密微量电子天平(德国赛多利斯公司);TAS-990 石墨炉原子吸收装置(北京普析通用仪器有限责任公司)。

硝酸、高氯酸、氢氟酸(均为优级纯),去离子水等。

1.2 采样地点

结合乌鲁木齐功能区现状选取了 5 个采样点,使所采集的不同样品能够代表大气污染状况。各不同功能区的采样点分布见图 1。



A—安宁渠良种场区;B—卡子湾水泥厂;C—九家湾外环路;D—友好路;E—新疆农业大学生活区。

图 1 乌鲁木齐市 5 个采样点位置

Fig. 1 Five sampling sites in Urumqi

1.3 采样时间与方法

乌鲁木齐市的采暖期为每年的 10 月 15 日至次年的 4 月 14 日,非采暖期为 4 月 15 日至 10 月 14 日。在采暖期和非采暖期各采样两个批次,具体时间为:夏季(非采暖期)2007 年 7 月 24 日至 8 月 17 日;秋季(采暖初期)2007 年 10 月 16 日至 11 月 5 日;冬季(采暖盛期)2007 年 12 月 20 日至 2008 年 1 月 9 日;春季(停暖初期)2008 年 4 月 24 日至 5 月 12 日。在 5 个采样地点用 MiniVol PM_{2.5}/PM₁₀ 便携式采样器隔日采样,各批次每个采样点共获得 PM_{2.5} 样品 10 个,采样流量为 5 L/min, Teflon 滤膜,采样 12 h/d,时段为 10:00—22:00(雨雪天气除外)。

1.4 PM_{2.5} 质量浓度及重金属含量测定

采用重量法测定 PM_{2.5} 的质量浓度^[4]。样品的称量使用精密微量电子天平。

将称量后的 Teflon 滤膜剪碎,置于聚四氟乙烯消化罐内,加入 10 mL 硝酸和 5 mL 高氯酸,加盖,在可控温加热板上加热消化 4 h~5 h,冷却至室温,再加 3 mL 氢氟酸,打开盖继续加热消化,直到蒸至近干。冷却到室温后,加入去离子水定容至 50 mL,用石墨炉原子吸收光谱仪分析 Cd、Cu、Ni、Pb、Mn 元素的含量。各元素的分析参数见表 1。

表 1 金属元素的分析参数

Table 1 Analytical parameters of metal elements

元素	λ(入射) /nm	θ(干燥) /°C	θ(灰化) /°C	θ(原子化) /°C	θ(净化) /°C
Cd	228.8	90	450	1 700	1 800
Cu	324.8	110	600	2 100	2 200
Ni	232.0	110	800	2 000	2 100
Pb	283.3	110	450	1 800	1 900
Mn	279.5	110	600	2 200	2 300

2 结果与分析

2.1 大气 PM_{2.5} 质量浓度分析

乌鲁木齐大气 PM_{2.5} 含量有明显的季节变化,总体上为冬季采暖盛期 > 秋季采暖初期 > 春季停暖初期 > 夏季停暖期。

按照《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 中的二级标准规定,PM_{2.5} 日均值为 75 μg/m³。在采样期间,秋季采暖初期卡子湾水泥厂、友好路 100% 样品超标,其余 3 个点 90% 样品超标;冬季采暖盛期 5 个采样点样品全部超标;春季停暖初期

水泥厂、安宁渠、友好路、九家湾、农大分别有 100%、90%、90%、80%、30% 样品超标; 夏季停暖期卡子湾水泥厂 100% 样品超标, 友好路 50% 样品超标, 其余 3 个点样品均未超标。可见, 乌鲁木齐市大气 PM_{2.5} 在采暖期污染严重。

不同功能区, 卡子湾水泥厂(工业区) PM_{2.5} 污染最严重, 采样期间 100% 样品超标, 最大值出

现在 2007 年 12 月 28 日, 达 492 μg/m³, 为国家二级标准的 6.56 倍; 友好路(交通和商业混合区) PM_{2.5} 污染较为严重; 其余 3 个采样点空气有不同程度的污染, 但非采暖期的空气状况明显好于采暖期。最小值出现在 2007 年 8 月 1 日农大生活区采样点, 为 2.78 μg/m³。乌鲁木齐空气 PM_{2.5} 检测情况见表 2。

表 2 乌鲁木齐 PM_{2.5} 质量浓度
Table 2 Concentration of PM_{2.5} in Urumqi

功能区	地点	夏季停暖期		秋季采暖初期		冬季采暖盛期		春季停暖初期	
		测定值	平均值	测定值	平均值	测定值	平均值	测定值	平均值
农业区	安宁渠良种场	25.0 ~ 72.2	52.2	58.3 ~ 206	135	189 ~ 369	262	72.2 ~ 108	88.6
工业区	卡子湾水泥厂	88.9 ~ 150	120	194 ~ 317	258	256 ~ 492	356	150 ~ 267	198
交通区	九家湾外环路	25.0 ~ 63.9	45.0	69.4 ~ 203	135	122 ~ 247	186	52.8 ~ 114	88.9
生活区	新疆农业大学生活区	2.78 ~ 61.1	31.4	58.3 ~ 178	127	119 ~ 264	193	41.7 ~ 94.4	67.5
商业与交通混合区	友好路	47.2 ~ 83.3	69.4	83.3 ~ 208	133	178 ~ 350	269	72.2 ~ 136	99.4

2.2 PM_{2.5} 中重金属含量分析

用原子吸收光谱仪的石墨炉装置, 对上述 5 个功能区的 PM_{2.5} 样品进行了 Pb、Cu、Cd、Ni、Mn 等重金属含量分析。结果表明, 大气 PM_{2.5} 中重金属的含量在不同季节的质量浓度水平有较大差异, Pb、Cu、Cd、Mn 重金属元素在采暖期的质量浓度均值高于非采暖期; 重金属 Ni 在非采暖期的质量浓度均值多数高于采暖期。

重金属的质量浓度均值在不同地区的水平有较大的差异。卡子湾水泥厂为 Pb、Cd、Mn 质量浓

度年平均值最大的地区; 新疆农大生活区为 Cu 质量浓度平均值最大的地区; 友好路为 Ni 质量浓度平均值最大的地区。

卡子湾水泥厂由于自身的生产过程中粉尘的排放, 造成该地区 PM_{2.5} 和其中 Pb、Cd 等元素的质量浓度比其他地区高; 新疆农大生活区的 Cu 质量浓度较大可能与周边的电池厂、汽车修理厂和化工厂等有关。Ni 的质量浓度在非采暖期高于采暖期, 表明 Ni 可能主要来自于金属冶炼的排放, PM_{2.5} 中重金属质量浓度检测情况见表 3。

表 3 PM_{2.5} 中重金属的含量^①
Table 3 Concentrations of heavy metals in PM_{2.5}^①

地点	时间	Pb		Cu		Cd		Ni		Mn	
		测定值	平均值	测定值	平均值	测定值	平均值	测定值	平均值	测定值	平均值
新疆农业 大学生活区	夏季	A ~ 176	29.4	A ~ 126	61.0	A ~ 0.80	0.16	A ~ 133	48.2	A ~ 0.36	0.04
	秋季	47.2 ~ 141	95.3	247 ~ 843	449	A ~ 29.0	4.74	142 ~ 500	321	46.7 ~ 125	90.0
	冬季	44.0 ~ 224	131	138 ~ 427	260	A ~ 30.6	7.75	162 ~ 455	298	48.3 ~ 211	127
	春季	A ~ 64.7	12.4	60.6 ~ 142	92.0	A ~ 0.65	0.12	89.0 ~ 306	187	55.9 ~ 186	90.5
卡子湾 水泥厂	夏季	A ~ 94.1	31.3	A ~ 327	102	A ~ 13.8	2.58	35.6 ~ 852	340	11.2 ~ 107	63.3
	秋季	76.7 ~ 292	180	204 ~ 373	284	A ~ 22.4	7.44	311 ~ 600	439	122 ~ 309	204
	冬季	137 ~ 341	238	84.8 ~ 232	155	A ~ 29.0	9.11	31.7 ~ 159	110	156 ~ 312	238
安宁渠良 种场	春季	A ~ 87.1	20.0	44.0 ~ 186	106	A ~ 16.7	2.58	98.6 ~ 266	174	44.1 ~ 180	92.0
	夏季	6.46 ~ 83.9	35.6	75.4 ~ 245	140	A ~ 3.57	0.70	223 ~ 803	530	7.64 ~ 118	51.0
	秋季	41.9 ~ 272	136	54.6 ~ 281	132	A ~ 5.68	2.26	149 ~ 549	286	95.1 ~ 291	158
友好路	冬季	A ~ 123	78.9	95.7 ~ 243	172	0.22 ~ 14.2	3.13	A ~ 48.1	23.3	147 ~ 293	202
	春季	A ~ 73.8	18.8	38.8 ~ 163	83.7	A ~ 9.18	0.93	126 ~ 466	283	30.5 ~ 92.5	65.0
	夏季	A ~ 107	26.0	A ~ 270	67.1	A ~ 0.68	0.15	367 ~ 1 032	746	33.7 ~ 119	66.0
	秋季	40.4 ~ 190	111	39.7 ~ 289	133	A ~ 9.14	3.45	123 ~ 421	242	78.9 ~ 338	166
	冬季	88.0 ~ 349	175	54.8 ~ 797	228	A ~ 28.2	6.75	70.5 ~ 198	129	142 ~ 265	201

续表

地点	时间	Pb		Cu		Cd		Ni		Mn	
		测定值	平均值	测定值	平均值	测定值	平均值	测定值	平均值	测定值	平均值
友好路	春季	A ~ 66.6	11.9	71.5 ~ 169	115	A ~ 2.28	0.43	92.8 ~ 271	185	71.1 ~ 141	107
九家湾	夏季	1.11 ~ 66.4	21.1	67.7 ~ 188	126	A ~ 0.83	0.08	346 ~ 827	578	A ~ 33.4	17.9
外环路	秋季	32.0 ~ 199	101	62.5 ~ 382	129	A ~ 30.8	3.76	58.1 ~ 195	137	108 ~ 246	158
	冬季	A ~ 619	156	34.8 ~ 158	106	A ~ 15.53	4.82	A ~ 116	36.2	127 ~ 228	174
	春季	A ~ 27.8	9.82	72.2 ~ 209	120	A ~ 6.11	0.93	181 ~ 440	288	29.8 ~ 128	74.5

①A 表示未检出。

2.3 重金属富集程度

准确地测定乌鲁木齐大气 PM_{2.5} 中元素的质量浓度,对于 PM_{2.5} 的源解析研究是必不可少的。为了了解重金属元素在颗粒物中的分布特征,对颗粒物中重金属元素的富集因子进行计算。

富集因子法是一种双重归一化的方法。选择一种相对稳定的元素 R 作参比元素,将大气颗粒物中待考查元素 i 与参比元素 R 的相对浓度(X_i/X_R)_{气溶胶}和地壳中相对元素 i 和 R 的平均丰度比求

得相对浓度(X_i/X_R)_{地壳},按下式求得富集因子(EF):

$$EF = (X_i/X_R)_{\text{气溶胶}} / (X_i/X_R)_{\text{地壳}}$$

其中取 Fe 作为参比元素,这几种重金属取乌鲁木齐市土壤背景平均值,其分别为 Pb 19.40、Cu 26.70、Cd 0.10、Ni 28.95、Mn 688.00(单位为 mg/kg),Fe 3.60(质量比)^[5-7]为中国土壤背景平均值,各采样点 PM_{2.5} 中 Fe 的浓度由原子吸收光谱仪测得。乌鲁木齐市 PM_{2.5} 富集因子见表 4。

表 4 乌鲁木齐市 PM_{2.5} 富集因子(EF)分析
Table 4 Analysis of the enrichment factors (EF) of PM_{2.5} in Urumqi

地点	项目	Pb	Cu	Cd	Ni	Mn
新疆农业大学生活区	夏季	13.4	20.2	14.0	14.7	0.0
	秋季	43.3	148	418	97.9	1.2
	冬季	59.8	85.9	684	90.8	1.6
	春季	5.6	30.4	11.0	57.1	1.2
卡子湾水泥厂	夏季	16.6	39.2	266	121	0.9
	秋季	95.6	109	766	156	3.1
	冬季	126	59.7	939	39.2	3.6
	春季	10.6	40.7	266	61.9	1.4
安宁渠良种场	夏季	20.8	59.7	79.0	208	0.8
	秋季	79.5	56.2	257	112	2.6
	冬季	46.2	73.1	356	9.2	3.3
	春季	11.0	35.6	106	111	1.1
友好路	夏季	19.2	35.9	22.0	368	1.4
	秋季	81.9	71.3	494	120	3.5
	冬季	129	122	965	63.6	4.2
	春季	8.7	61.5	61.6	91.2	2.2
九家湾外环路	夏季	9.3	40.5	7.1	171	0.2
	秋季	44.4	41.3	322	40.6	2.0
	冬季	68.7	34.0	412	10.7	2.2
	春季	4.3	38.6	79.6	85.1	0.9

某元素的 EF 值 < 10 则可以认为相对于地壳(或表土)来源,没有富集,其主要是土壤或岩石风

化的尘刮入大气中造成的。如果 EF 值 > 10,如几十到几万,则可认为该元素被富集了,它不仅来源

于地壳物质的贡献,也可能与人类的各种活动的不同贡献有关^[8]。

由表4可见,除了Mn以外,5个采样区大气PM_{2.5}中重金属在各采样时段都有明显富集。从季节变化判断,Pb、Cu、Cd、Mn的富集因子在采暖期>非采暖期,而Ni元素的富集因子在非采暖期>采暖期。

Pb、Cu、Cd的来源主要与工业燃煤及冬季取暖供热排放的颗粒物及相关的金属冶炼、机械制造等人类活动有关,但亦有来自地壳物质(如土壤扬尘);重金属Mn则主要来自地壳物质等自然因素。另外由于气候的原因,乌鲁木齐市采暖期有半年之久,燃煤量剧增,大量污染物排放增加;市区三面环山,大气扰动受阻,经常出现逆温天气,不利于空气流通,更不利于污染物稀释扩散。

在不同元素中,Cd的富集因子最大,采暖期的富集因子甚至>900,最大值达到939,出现在冬季的卡子湾水泥厂,同时期PM₁₀中的Cd富集因子也很大^[9],说明Cd的污染与人类的各种活动有关。

2009年冬季采暖盛期对新疆农业大学大气PM₁₀和PM_{2.5}中的Cd进行形态分析^[10]表明,Cd的形态均以残渣态为主,且PM_{2.5}中Cd的生物有效性高于PM₁₀中Cd的生物有效性。

易治伍等^[11]对乌鲁木齐市农田土壤重金属含量监测与评价结果表明,乌鲁木齐市土壤重金属Cd的超标比较严重,为乌鲁木齐市土壤背景值的8.22倍,为全国土壤背景值的5.46倍。郑春霞等^[12]对乌鲁木齐市城郊农田土壤的质量状况调查结果显示,乌鲁木齐市北郊、南郊农田Cd含量超标的土地面积分别占所普查面积的46.6%和28.4%。

乌鲁木齐市城郊农田土壤Cd的污染来源比较复杂,大气沉降仅是土壤Cd的来源之一,土壤Cd更可能的来源是污水灌溉、垃圾施肥、工业活动等,污染具有复合型特征。所以应将Cd污染作为今后大气、土壤重金属污染控制的重点。

3 结论

(1) 乌鲁木齐大气PM_{2.5}质量浓度季节差异明显,总体上冬季采暖盛期>秋季采暖初期>春季停暖初期>夏季停暖期。

根据《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中的二级标准,PM_{2.5}日均值为75 μg/m³,卡子湾水泥厂区采样期间样品全部超标,其余4个采样点在冬季采暖盛期也全部超标,部分样品在非采暖期超标。

(2) 大气PM_{2.5}中重金属含量的均值不同季节的质量浓度水平有较大的差异,Pb、Cu、Cd、Mn在采暖期的质量浓度均值高于非采暖期;Ni在非采暖期的质量浓度均值多数高于采暖期。

卡子湾水泥厂是Pb、Cd、Mn质量浓度年平均最大的地区;新疆农大生活区是Cu质量浓度年平均最大的地区;友好路是Ni质量浓度年平均最大的地区。

(3) 除了Mn以外,5个采样区大气PM_{2.5}中重金属在各采样时段都有富集,其中Cd的富集因子最大。

[参考文献]

- [1] 董海燕,古金霞,姜伟,等.天津市颗粒物中元素化学特征及来源[J].环境监测管理与技术,2012,24(1):25-28.
- [2] 刘章现,袁英贤,张江石,等.平顶山市大气PM₁₀、PM_{2.5}污染调查[J].环境监测管理与技术,2007,19(2):26-29.
- [3] 钱翌,巴雅尔塔.乌鲁木齐市大气污染物时空分布特征研究[J].新疆农业大学学报,2004,27(4):51-55.
- [4] 崔九思,王钦源,王汉平.大气污染检测方法[M].北京:化学工业出版社,1997:69-71.
- [5] 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,1990:329-492.
- [6] 李健,郑春江.环境背景值数据手册[M].北京:中国环境科学出版社,1989:220-221.
- [7] 国家环境保护局.中华人民共和国土壤环境背景值图集[M].北京:中国环境科学出版社,1994:129-132.
- [8] 陶俊,陈刚才,赵琦,等.重庆市大气TSP中重金属分布特征[J].重庆环境科学,2003,25(12):16.
- [9] 孙龙仁,郑春霞,王文全,等.乌鲁木齐市大气PM₁₀中重金属元素的浓度和富集特征[J].新疆农业科学,2009,46(3):582-588.
- [10] 王文全,朱新萍,郑春霞,等.乌鲁木齐市采暖期大气PM₁₀及PM_{2.5}中Cd的形态分析[J].光谱与光谱分析,2012,32(1):235-238.
- [11] 易治伍,王灵,钱翌,等.乌鲁木齐市农田土壤重金属含量及评价[J].干旱区资源与环境,2009,23(2):150-154.
- [12] 郑春霞,武红旗,朱新萍,等.新疆乌鲁木齐市城郊典型农田土壤镉污染及空间变异特征分析[J].光谱与光谱分析,2012,32(2):537-540.