

综述与专论

城市大气降尘中重金属的研究方法综述

陈家栋 程浚峰 赵静怡 夏锐 于欢欢 侯昕

(陕西科技大学 陕西 西安 710021)

摘要:大气降尘中的重金属是环境污染的一大来源。它一方面危害生态系统,对水生生物和土壤中的微生物产生各种有害作用;另一方面通过饮用水、皮肤接触、食物链途径直接或间接地影响人类健康。降尘监测是探索大气降尘中的重金属对环境的影响和生态效应评估不可缺少的手段之一。本文通过阅读文献,对大气降尘的研究方法进行了综述。其中包括对样品的采集、理化性质分析、源解析等技术方法的介绍。指出现阶段所存在的问题:没有形成系统的、完全定量的研究方法。提出在未来应逐步形成空间区域上的网络化监测分析,完善研究方法。

关键词:大气降尘;重金属;理化分析;源解析;样品采集

中图分类号:X831 文献标识码:B 文章编号:1006-8759(2017)04-0001-04

THE RESEARCH OF HEAVY METAL IN ATMOSPHERIC DUST FALL

CHEN Jia-dong CHENG Jun-feng ZHAO Jing-yi XIA Rui YU Huan-huan HOU Xin
(Shaanxi University of science & Technology Xi'an 710021)

Abstract:The pollution of heavy metal in the atmospheric dust fall is an important source of environmental pollution. On the one hand, it is bad for ecosystem and its perniciousness concrete embodiment in some respects, for instance, in the aspect of aquatic organism, the microorganism in the soil; on the other hand, it could affect human health directly or indirectly, by drinking water, skin exposure and food chain. The dust monitor is one of the necessary ways to explore the influence of the heavy metal in the atmospheric dust fall and the assessment for ecological efficiency. According to the relevant literatures, this paper reviewed the study of atmospheric dust fall including collecting specimens, analysis of physical and chemical property and the source apportionment. In addition to, at present stage the problems are that don't form a fully quantitative and systematic research methods. And putting forward the prospect is that forming the network monitoring and analysis on the space area gradually and improving the research methods in the future.

Key words: atmospheric dust fall; heavy metal; physical and chemical analysis; source apportionment; Sample collection

改革开放以来,经济技术快速发展,伴随而来的城市污染急剧加重。2012年,大范围雾霾开始在11月到来年2月席卷中国北方大中城市,我国

为雾霾治理也制定了一系列文件,如2013年国务院《关于印发大气污染防治行动计划的通知》;国发[2013]37号《大气污染防治行动计划》;中华人民共和国第十二届全国人民代表大会常务委员会第十六次会议于2015年8月29日修订通过《中华人民共和国大气污染防治法》,自2016年1月

收稿日期:2017-01-11

第一作者简介:陈家栋(1996.06-),男,本科生,陕西科技大学。

1日起施行等。本课题选取了大气降尘中重金属这个视角,以研究大气降尘中重金属污染程度及存在的健康风险。

大气降尘即为“落尘”,是指悬浮在大气中的空气动力学当量直径大于 $10\ \mu\text{m}$ 的固体颗粒物,大气中除了自然存在的气体以外,由于人类活动所产生的大量废弃物气体也进入了大气,使得大气质量下降,影响了人类的生存和经济发展。进入大气中的污染物首先通过风力、气流、沉积等因素作水平的或者竖直的物理迁移,这种物理迁移可以发生在本大气层内,也可以通过大气层的迁移转入到地表的水圈、土壤圈和生物圈中。为了确切地评价污染的程度,首先要确定空气质量标准,只有确定了环境空气质量标准,才能够进一步研究大气污染的状况,提出综合治理大气污染的有效措施。

现阶段研究认为,大气降尘中重金属主要包括Cu、Cd、Mn、Ni、Pb、Zn、Co、Al、Fe、Mo等元素。Cu为汽车的刹车系统以控制热量的传递以及汽车油泵材料的磨碎产生。Pb与汽车排放尾气有关,随着无铅汽油的逐步推广,其影响有所减弱,但汽车的急剧增加,汽车尾气仍然是pb的主要来源。Ni和Cr与金属冶炼相关。Zn来自于工业生产和汽车轮胎的磨损。燃煤是Cd的主要来源。而Fe、Mn为地壳组成元素,其主要由土壤颗粒贡献,来源比较稳定。

城市大气降尘中的重金属研究主要分为样品采集、理化分析、源解析,以下就三方面技术、方法展开介绍。

1 样品采集

样品收集主要包括采样方法,采样周期和采样点,通过采样收集加以分析可以做出全市大气降尘的污染分布;定位污染源,并分析污染源对周边环境的影响程度。

1.1 采样方法

根据采样点实际环境的不同,有以下几种采样方法:

1.1.1 降尘直接收集法

即使用塑料刷直接收集采样点已经降落的尘土,这种方法比较方便,采样周期短,但受天气及人为因素影响较大。可以在郊区人流量较小的地

方使用这种方法。谢玉静等^[1]在合肥市不同功能区分别布设采样点,使用此方法采集降尘样品。

1.1.2 使用采样仪器采集

采样仪器种类较多,可以根据实际需要选取,使用采样仪器可以做到实时监测,操作方便,无放射部件,安全可靠,数据存储时间长久。袁春欢^[2]、徐文哲等^[3]在对大气降尘的研究中所用的样品采集方法都是专业自动仪器采样。闫旭在西安市大气土壤降尘中重金属的污染特征研究中有使用^[4]TEOM系列RP-1 400 a环境颗粒物监测仪及ACCU(The Automatic Cartridge Collection Unit)系统

1.1.3 自制降尘缸收集

采样自制降尘缸放置于采样点收集,采用乙二醇(乙二醇可防止冰冻,杀菌及抑制微生物生长,保持缸底湿润防止缸内样品扬起。)作为收集介质,这种方法采样周期相对较长,但是采集所得样品含杂质少,更能客观反应采样点周边环境降尘特点,且运用灵活,受天气等因素影响也较少。杨丽萍、陈发虎^[5]、秦霏等^[6]、陈圆圆等^[7]在其各自的研究中所用的采样器均是简易集尘装置,收集大气中自然降尘。

1.2 采样点设置

采样点的选择对采样结果有较大影响^{[8][9]},采样点的设置首先要考虑人为因素影响较少的地方,对采样结果影响小,放置降尘缸时也不易损坏;还要考虑方便采样、方便更换降尘缸的地方。在城市中一般选取中层建筑物(不超过20m)的顶端,且周边无明显污染源的地点为固定采样点。

1.3 取样周期

采样周期的确定需考虑气象,如四季变化,雨雪雾霾等,以及位置等因素,一般连续采样5~7d或者隔日采样10~30d,同时保证采样时间24h以上,则可以满足检测要求。

降尘缸按一个月为周期进行更换,实际操作时可根据实际情况进行微调。在多雨时段,为防止积水溢出,可以增加更换频率,然后将采集的样品合并。更换降尘缸时要将换下来的降尘缸标注好,记录换取时间与次数,以及该地区交通状况和建筑布局等环境特征。盖好盖子,防止样品被污染。

1.4 采样点的划分与布置

采样区域可以依据社会环境进行划分。不同的地貌类型对城市建设和环境保护起着不同的制

约作用,因此采样点的划分还要考虑到地貌的影响。采样点的布置则要考虑气候的影响,根据气候选择采样点的具体高度等要素。

2 理化分析

2.1 样品的理化分析的意义

一般而言,根据粉尘颗粒的粒径,降尘属于大气污染物气溶胶中的较粗组分,可以依靠重力自然沉降,粒度一般在 $10\ \mu\text{m}$ 以上^[11]。近年来,大气问题日趋严重,大气降尘是空气污染的重要原因。由于大气降尘具有多源性,对生态系统和人体会造成严重危害,因此,越来越多的学者研究大气降尘中的重金属及其对生态、健康的影响。

降尘理化性质分析为源解析工作提供依据,结果将直接影响源解析的准确性。

2.2 样品理化分析技术

2.2.1 化学分析法

ICP-AES(电感耦合等离子体原子发射光谱)法具有分析速度快、选择性好、取样量少、高灵敏度等特点。李应硕(2007)采用(ICP-AES)方法对长春市降尘样品进行元素含量测定^[12]。

XRF(X射线荧光分析)法无需对样品进行消解、分析速度快、精度高、分析费用低等优点,但难做绝对分析,故定量分析需要标样。李晗(2015)采用 XRF 法测定了样品中几种金属元素的含量^[13]。

INAA 法不必对试样进行预处理,灵敏度高,可进行多元素测定,但操作复杂,检测费用比较高。黄春锋(2010)采用 INAA 法研究大气颗粒物污染^[14]。

2.2.2 显微分析法

显微分析法主要为光学显微镜分析和扫描电子显微镜分析。光学显微镜能在微米尺度初步观察样品,扫描电镜能在纳米尺度观察样品并且具有高分辨率、景深大、可直接观察(不必复制样品,只要把样品放入样品台即可观察)、放大倍数连续可调等优势。

殷汉琴(2006)利用偏光显微镜观察颗粒形貌容波^[15]。李华等(2007)也使用扫描电镜观察了降尘颗粒的形貌,并分析了元素组成。^[16]

3 污染源解析

3.1 源解析的意义

通过对市区的大气颗粒物进行研究分析,探

讨不同粒径下的重金属元素的含量及其在环境中的分布特征,研究调查并分析大气颗粒物中不同重金属元素的存在状态,以及研究不同城市功能区大气污染特征与源分析,为评价城市不同区域的大气重金属污染水平提供依据,并对降低重金属对人体器官、人体神经系统等危害以及城市大气环境保护与治理具有现实意义。

3.2 源解析的方法

3.2.1 显微法

显微分析可用于分析降尘中重金属粒子的大小、形貌、颜色等特征。通过对单个粒子的形态参数可以对样品进行定性分析并鉴别其来源。董树屏^[17]、刘咸德^[18]等已成功运用扫描电子显微镜研究城市大气颗粒物的来源^[19]。

3.2.2 统计学方法

3.2.2.1 化学质量平衡法(CMB)

化学质量平衡法(The chemical mass balance method),简称 CMB,是根据质量守恒原理,对大气颗粒物中某种元素的质量是各类污染源对其贡献量的线性相加之和。

在 2007 年房春生等人系统的介绍了该方法的理论基础^[19]。CMB 模型的具体算法如下:在采样时间长度为 D ,源为 J ,排放率为常数 E ,由 J 源贡献给受体的大气污染物质量浓度是:

$$S_j = D_j E_j \quad (3-1)$$

$$D = \int_0^T d[u(t), \partial(t), x_i] dt \quad (3-2)$$

如果存在 J 个大气污染源,假设其中各类污染物排放源排放的大气污染物互相之间不反应、不影响,即受体所测定到的大气污染物质量浓度是各类源的集体贡献所致,则由下列公式计算得

$$C = \sum_{j=1}^J D_j * E_j = \sum_{j=1}^J S_j \quad (3-3)$$

某种化学元素对受体质量的浓度的贡献由下列式子表示:

$$C_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} * S_j \quad (i = 1, 2, 3 \dots \dots) \quad (3-4)$$

3.2.2.2 富集因子法(Enrichment Factor, EF)

元素富集因子(elemental enrichment factor method)又称富集因子法,是用以表示大气颗粒物中元素的富集程度,判断和评价颗粒物中元素来源的方法。此法郭顿于 1974 年首先用于大气颗粒物的研究。1975 年杜斯等人在研究大西洋以北 30° 高空中的物质组成时,也用到了佐勒等人提出的富集因子计算方法,得到了较好的研究成果。

元素的富集因子是以定量评价污染程度与污染来源的重要指标,它选择一定条件的元素作为参比元素,样品中污染元素的比值与背景区中二者浓度比值的比率即为富集因子,计算公式为:

$$EF=(C_i/C_n)_{\text{样品}}/(C_i/C_n)_{\text{土壤背景}}$$

C_i 表示重金属元素的质量浓度; C_n 表示参比元素的浓度。 $(C_i/C_n)_{\text{样品}}$ 为样品中元素与参比元素的比值; $(C_i/C_n)_{\text{土壤背景}}$ 为地壳中相应元素的平均含量与参比元素的平均含量比值。

汪林(2007)利用富集因子法判定大气中颗粒物来源^[20]。选用 Al 作为参比元素,计算某市两个采样点 PM10 中,各无机元素的富集因子值。进而判断各采样点化学元素的来源,定性分子确定各源类的贡献情况。

表 1 地壳元素的丰度

元素	地壳丰度	元素	地壳丰度	元素	地壳丰度
Si	281500	Al	82300	Fe	56300
K	20900	Na	23600	Ca	41500
Mn	1300	P	1200	Ti	5700
Cr	100	Ba	390	Co	25
Ni	75	Cu	70	Mo	1.3
V	140	Pb	13	Sr	480
Si	0.07	Zn	70	As	2

表 2 各类污染源排放的主要元素

来源	主要元素
土壤	Si, Al, Fe, Ti, K, Ca, Na, Mg, Mn, Cr, Se, Co, Eu, Yb, Rb, La, Ce, Lu, Sm, Th, Cl
燃煤	As, S, Se, Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mn, Cr, Co, Cu, Pb, Zn, Hg, Ni, V, I, Br, La, Ce, Th
燃油	V, Ni, Co, Cu
垃圾焚烧	Zn, Cd, Sb, Cu
汽车尾气	Pb, Ba, Br, Cl, Ni
海盐	Na, Cl
金属冶炼	Cr, Cu, Zn, Fe

3.2.2.3 同位素示踪法(isotopic tracer method)

同位素示踪法(isotopic tracer method)是利用放射性核素作为示踪剂对研究对象进行标记的微量分析的方法,广泛应用于化学类、生物类等各项试验中。同位素示踪法具备灵敏度高、方法简便、定位定量准确、符合生理条件等特点。失踪实验的创建者是匈牙利化学家赫维西。他在 1923 年首先用天然放射性 ^{212}Pb 来研究铅盐在豆科植物内的分布和转移情况。后来 Joliot 和 Curie 在 1934 年发现了人工放射性,而后同位素示踪法快速发展并推广,凭借其简单快捷的特性一直沿用至今。

利用放射性同位素不断放出特征射线的核物理性质,就可以用核探测仪随时追踪它在体内或

体外的位置、数量及其转变等。

郎赞超等人^[21](2002)在《喀斯特地下水文系统物质循环的地球化学特征》中阐述了近年来用硼同位素示踪水体的污染物来源、程度和范围等方面新的研究成果。

4 大气降尘的研究成果、不足、展望及结语

4.1 研究成果

随着社会和经济的发展,人们的生活水平有所提高但对环境的破坏也显而易见,如今随着人们环境意识的提高,大气环境质量也越来越受到人们的关注。由于大气降尘的最终污染对象是与人类密切相关的土壤、水和沉积物,对人类的健康有极大的危害,国内外学者对大气降尘做了大量的科学研究。

早在 3000 年前我国就有关于大气降尘的记录,但对污染因子的测量开始于 20 世纪。当时许多国家都采用容器承接法获取大气降尘的样品,也是一种比较简单的方法。

在分析方法上随科技的发展也有很大的进展,主要有化学分析法和显微分析法。化学分析法又主要包括 ICP-AES (电感耦合等离子体原子发射光谱)法、XRF(X 射线荧光分析)、INAA 法。

随着研究的深入,大气降尘的源解析也越来越具体,源解析的方法主要包括显微法、统计学法、化学质量平衡法(CMB)、富集因子(Enrichment Factor, EF)、同位素跟踪法。

4.2 问题与展望

近年来国内的研究大都集中于城市,而且是在特定的区域、时间段,对大气降尘重金属的研究较为简单,多注重于某一单一元素的沉降特性。对城市大气降尘分布规律的研究大多只是分析城市不同区域大气降尘的分布规律,对其源解析也只是停留在定性和半定量的污染源确定上,没有形成系统的,完全的,定量的源解析方法^[22]。在未来大气降尘的研究上应该逐步形成空间区域上的网络化监测分析,完善源解析技术。

4.3 结语

目前大气降尘研究主要在环境科学领域,随着对大气降尘的深入研究各种领域的参与度逐渐增强,各个领域间的交集必不可少,所以综合各学科的新型方法是未来大气降尘研究的主流。

(下转第 14 页)

gas-phase elemental mercury by nano-Fe₂O₃. Journal of Environmental Science, 2011, 23(4): 699-704.

[23] 何胜. 燃煤烟气汞催化氧化的实验和机理研究. 浙江大学, 2009.

[24] 李俊华, 常化振, 万奇, 杨士建, 郝吉明. 燃煤烟气脱硝协同除汞控制原理. 清华大学环境学院, 2012.

[25] L.Jia, R.Dureau, V.Ko, and E.J.Anthony. Oxidation of Mercury under

Ultraviolet (UV) Irradiation. Energy Fuels, 2010, 24, 4351-4356.

[26] 张国英. 光氧化反应脱汞技术发展综述. 环境科学与技术, 2012, 35(12): 126-129.

[27] 晏乃强, 吴忠标, 贾金平, 徐华新, 汪大翠. 强化施法烟气脱汞系统除汞作用的方法. 中国专利: CN1895745, 2006.

[28] Xu Fei, Luo Z, Cao W, Wang P, Wei B, Gao X, Fang M, Cen K.

Simultaneous oxidation of NO, SO₂ and Hg⁰ from flue gas by pulsed corona discharge. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(3): 328-332.

[29] 沃静静. 烟气脱硫液中汞离子还原释放机制及二次污染控制研究. 杭州: 浙江大学, 2010.

[30] Y.S. Liu, S.D.Xie, Y.Q.Li. Novel Mercury Control Technology For Solid Waste Incineration: Sodium Tetrasulfide (STS) as Mercury Capturing Agent. Environmental Science and Technology, 41(5): 1735-1739.

[31] 武成利. 燃煤烟气中汞再析出及抑制研究. 安徽理工大学, 2010.

[32] 池桂龙, 沈伯雄, 朱少文, 等. 改性 SCR 催化剂对单质汞氧化性能的研究[J]. 燃料化学学报, 2016(6).

.....

(上接第 4 页)

参考文献:

[1] 谢玉静, 朱继业, 王腊春. 合肥市大气降尘粒度特征及污染物来源[J]. 城市环境与城市生态, 2008, 21(1): 30-33.

[2] 袁春欢. 哈尔滨市大气可吸入颗粒物组分及来源研究[D]. 哈尔滨: 2006.

[3] 徐文哲, 魏钢. 唐山市大气降尘污染趋势[J]. 黑龙江科技信息·生态与环境, 2009, 01: 212.

[4] 闫旭. 西安市大气、土壤、降水中重金属的污染特征研究[D]. 西安: 2013.

[5] 杨丽萍, 陈发虎. 兰州市大气降尘污染物来源研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(4): 499-502.

[6] 秦霏, 刘迎新, 鲁安怀等. 北京市中关村地区大气降尘的来源与垂向分布特征[J]. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(6): 591-596.

[7] 陈圆圆, 孙小静, 王军等. 上海市宝山区大气降尘污染时空变化特征[J]. 环境化学, 2009, 28(6): 859-862.

[8] 国家环境保护局. GB/T15265-94. 环境空气降尘的测定-重量法. 最新中国环境保护标准汇编——大气环境分册. 北京: 中国环境科学出版社, 1994. 147-150.

[9] Clough W S. The deposition of particles on moss and grass surfaces. Atmospheric Environment, 1975, 9(12): 1113-1119.

[10] 方文稳. 安庆市大气降尘重金属污染及其风险评价[D]. 兰州: 2016.

[11] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社.

[12] 李应硕. 长春市城区大气降尘特征及来源研究 [D]. 长春: 2007.

[13] 李晗. 焦作市大气降尘重金属分布特征及健康风险评价[D]. 焦作: 2015.

[14] 黄春锋. 中子活化分析在成都城东区大气颗粒物污染研究中的应用[D]. 成都: 2010

[15] 殷汉琴. 铜陵市大气降尘源解析及其对土壤重金属累积的影响[D]. 合肥. 环境科学. 2006

[16] 容波, 李华, 胡塔峰, 董俊刚. 秦俑馆室内降尘的扫描电镜分析研究[A]. 中国文物保护技术协会 故宫博物院文保科技部, 中国文物保护技术协会第五次学术年会论文集[C]. 中国江苏南京: 中国文物保护技术协会第五次学术年会. 2007. 244-249.

[17] 刘咸德, 贾红, 齐建兵, 等. 青岛大气颗粒物的扫描电镜研究和污染源识别[J]. 环境科学研究, 1994, 7(3): 10-17.

[18] 董树屏, 刘涛, 孙大勇, 等. 用扫描电镜技术识别广州市大气颗粒物主要种类[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 202-207.

[19] 房春生, 王菊, 张子宜, 钟宇红, 董德明. 化学质量平衡法在环境空气总悬浮颗粒物源解析中的应用 [J]. 科技咨询导报, 2007, 19: 67.

[20] 汪林. 富集因子法判定大气中颗粒物来源[A]. 中国环境科学学会, 中国环境科学学会学术年会优秀论文集[C]. 中国重庆: 中国环境科学学会学术年会. 2008: 941-943.

[21] 郎赞超, 刘丛强, 赵志琦. 喀斯特地下水文系统物质循环的地球化学特征[D]. 贵阳: 2002.

[22] 高峰, 张树扎, 郭二果. 城市大气研究方法综述[J]. 北方环境,