

北京市城区冬季雾霾天气 $PM_{2.5}$ 中元素特征研究

王 秦, 陈 曦, 何公理, 林少彬, 刘 喆, 徐东群*

中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所, 北京 100021

摘 要 为了解北京市某城区 2013 年冬季雾霾天气细颗粒物($PM_{2.5}$)中元素浓度水平及污染特征, 连续采集 2013 年 1 月—2 月北京市某城区大气 $PM_{2.5}$, 采用滤膜称重法检测 $PM_{2.5}$ 浓度, 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析 $PM_{2.5}$ 中 36 种元素总量并采用富集因子法分析元素污染特征。结果表明: 与正常天气相比, 雾霾天气发生时 $PM_{2.5}$ 和其中的 27 种元素浓度均升高, 其中 As, Cr, Pb, Ti 和 V 等重金属是 $PM_{2.5}$ 中的主要无机污染物。元素富集特征表明, 雾霾天气 $PM_{2.5}$ 中的金属元素可被分为三组, 其中 As, Cr, Cu 及 Pb 的富集因子高于 10, 属于高度富集级别; Sb 和 Sn 等元素富集因子介于 1~10, 属于中度富集级别; Ti 和 V 富集因子接近于 1, 属于轻微富集级别。ICP-MS 用于大气 $PM_{2.5}$ 中多元素分析具有良好的精密度和准确性, 可满足同时检测 $PM_{2.5}$ 主、痕量金属元素的要求。雾霾天气发生时, As, Cr 和 Pb 等重金属元素的增加主要与人类活动如汽车尾气、化石燃料排放引起空气污染所致; 该研究为开展雾霾天气 $PM_{2.5}$ 中元素特征研究提供了准确、简便的方法, 可以为相关部门采取有效的措施减轻污染, 保护人群健康提供科学依据。

关键词 电感耦合等离子体质谱; 雾霾; $PM_{2.5}$; 元素特征

中图分类号: O657.3, X513 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2013)06-1441-05

引 言

雾霾是空气污染和气象因素共同作用的结果, 雾霾天气发生时, 大气能见度下降, 大气中的颗粒物特别是细颗粒物($PM_{2.5}$)是导致能见度降低的主要因素^[1], 城市大气 $PM_{2.5}$ 污染影响空气质量, 威胁人群健康, 是具有区域性特征、危害严重的大气污染物。随着社会经济的快速发展, 近年来在我国京津冀、华东等地区雾霾天气频发, 特别是在 2013 年 1 月, 多地遭遇大范围持续雾霾, 北京市有 26 天为雾霾天气, 为 1954 年以来同期最多, 已引起了国内外的广泛关注。

雾霾天气下大气颗粒物中重金属等污染物分布特征引起人们的广泛关注。作为颗粒物携带的无机成分, 重金属具有蓄积性毒性, 能够对人体呼吸、免疫和心脑血管系统产生急性或慢性损害^[2,3]。目前用于大气样品中元素分析方法主要有荧光分光光度法、原子吸收法、原子荧光法和 X 射线荧光光谱法等^[4-6], 但这些方法不能用于多元素同时测定, 且分析周期较长, 满足不了大气颗粒物中多元素快速分析检测的要求。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是近年快速发展和应用的无机元素分析技术之一, 具有高灵敏度、低检出

限、线性范围宽, 以及进样量少、分析速度快等优点, 针对大气颗粒物中元素种类多、浓度水平分布范围宽和影响因素复杂等特点, ICP-MS 能够满足多元素同时测定的要求。富集因子法是分析表征环境中污染物来源和污染程度的有效手段, 广泛应用于大气颗粒物、土壤、水系沉积物等介质的环境评价^[7-9], 国内用于雾霾天气下大气 $PM_{2.5}$ 污染特征的分析报道较少。本文结合国内外标准方法和研究结果^[10-13], 通过连续采集 2013 年 1 月—2 月北京雾霾和非雾霾天气 $PM_{2.5}$ 样品, 应用 ICP-MS 对其中的元素进行分析测试, 并采用富集因子法分析北京雾霾天气时大气 $PM_{2.5}$ 元素污染特征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

大气颗粒物中流量采样器, TH-150 型(武汉天虹仪器仪表有限公司), 采样平均流量为 $100 L \cdot min^{-1}$ 。电感耦合等离子体质谱仪, ELAN DRCII 型(美国 Perkin-Elmer Sciex 公司)。仪器参数: 功率 1 500 W, 雾化气流速: $0.86 L \cdot min^{-1}$, 辅助气流速 $1.40 L \cdot min^{-1}$, 等离子体气流速 $15.0 L \cdot min^{-1}$, 采样锥(1.1 mm)/截取锥(0.9 mm): 铂锥, 分辨

收稿日期: 2013-03-05, 修订日期: 2013-04-24

基金项目: 卫生行业科技专项(201002001)资助

作者简介: 王 秦, 1976 年生, 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所助理研究员

e-mail: wangqinbj@163.com

* 通讯联系人 e-mail: dongqunxu@126.com

率(10%峰高): 0.6~0.7 amu, 检测器模式: 脉冲/模拟, 积分时间: 50 ms, 进样速度: 1.00 mL·min⁻¹, 重复测定次数: 3。微量分析天平, XP56 型(瑞士梅特勒托利多公司)。标准贮备溶液和内标贮备溶液购自美国 AccuStandard 公司。滤膜成分标准物质(GBW(E)08211 和 GBW(E)08212)购自国家标准物质中心。石英滤膜(QM-Whatman), 直径 90 mm。实验用水为高纯水, 电阻率≥18 MΩ·cm, 采用 Milli-Q 超纯水仪(法国 Millipore 公司)制备。实验用酸均为优级纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。实验用气纯度≥99.999%。

1.2 雾霾和非雾霾天气 PM_{2.5} 样品采集

大气 PM_{2.5} 采样点位于北京市东南二环某建筑物 5 层平台, 距地面 15 m, 采用中流量采样器石英滤膜采样。PM_{2.5} 采样日期为 2013 年 1 月 17 日—2 月 8 日, 每天采样 24 h, 同时准确记录实际采样时间、大气压力、平均气温等资料, 共获得雾霾天气 PM_{2.5} 样品 12 份, 非雾霾天气 PM_{2.5} 样品 11 份。根据北京市气象台发布的雾霾天气报告, 雾霾天气发生的时间分别为 1 月 18—19 日、21—23 日、26—31 日及 2 月 3 日, 共 12 天, 其余 11 天为非雾霾天气。

1.3 PM_{2.5} 质量浓度分析

采样前后将滤膜置于干燥器内恒重, 用重量法根据采样前后滤膜的质量差和标准状况采样体积, 计算 PM_{2.5} 的 24 h 平均质量浓度。

1.4 PM_{2.5} 样品中元素分析

1.4.1 样品前处理

滤膜样品制备采用 50 mL 聚丙烯塑料离心管, 其他所用容器均依次采用 0.1% EDTA 溶液和 10% HNO₃ 浸泡, 清洗后晾干使用。将采集的滤膜和滤膜标准品剪碎置于洁净的聚丙烯塑料离心管中, 准确加入 20.0 mL 10% HNO₃ 溶液浸没滤膜, 70 °C 超声浸提 3 h, 提取液冷却至室温, 经 3 000 r·min⁻¹ 离心后, 准确移取 1.00 mL 上清液直接稀释并用 1%

HNO₃ 定容至 10.0 mL。同样方法对空白滤膜进行分析, 作为实验空白。选择合适的内标元素, 采用 ICP-MS 测定溶液中元素总量。

1.4.2 标准曲线绘制及元素分析方法

大气 PM_{2.5} 及其附着的金属污染物主要来源于燃料燃烧过程、机械过程、扬尘和污染物的二次反应, 且不同区域、时期和天气条件下成分组成存在差异。为满足 PM_{2.5} 样品不同浓度水平各元素同时测定的需要, 通过 ICP-MS 的半定量分析, 首先确定样品中元素含量范围, 根据 36 种元素的含量范围分为主(A组)、痕(B组)量 2 组元素, A 组: Na, Mg, Al, K, Ca, B, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Ba, Pb, Bi, Ti, Sn, Sb; B 组: Li, Ag, Be, V, Co, Cd, In, Cs, Tl, Hg, U, Zr, Mo, W, Au, 采用内标法进行样品定量分析, 分别绘制不同线性范围的标准曲线, 各元素标准曲线的线性相关系数均优于 0.999 5, 选择 Ge, Rh 和 Th 作为内标元素克服基体效应和信号漂移对元素测定的影响。

1.5 统计分析

PM_{2.5} 中元素含量采取双人录入、核查的方法输入 Excel 建立数据库, 并采用 SPSS 13.0 统计软件进行统计学分析。

2 结果与讨论

2.1 雾霾天气 PM_{2.5} 质量浓度变化

本研究监测的 2013 年 1 月—2 月北京市东南二环城区 PM_{2.5} 质量浓度值见图 1, 可见雾霾天气下(1 月 18—19 日、21—23 日、26—31 日及 2 月 3 日)PM_{2.5} 24 h 浓度均值均超过《环境空气质量标准》(GB3095—2012)规定的二级标准值(24 h 均值 75 μg·m⁻³), 有的甚至超过二级标准值的 4 倍以上。大气 PM_{2.5} 受气象条件及污染源的影响, 在雾霾天气发生时浓度急剧升高, 其引起健康危害应当引起重视。

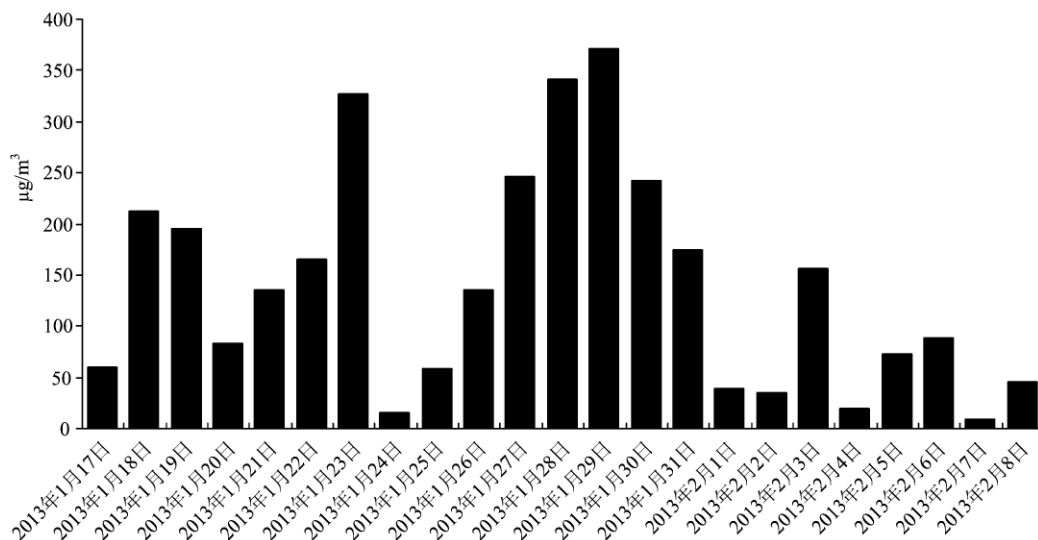


Fig 1 Change in mass concentrations of PM_{2.5} in January and February in Beijing

2.2 PM_{2.5} 样品中元素分析的准确度和精密度

(1) 采用 ICP-MS 测定了国家标准物质 GBW(E)08211

和 GBW(E)08212 中 Pb, Cd, Mn 和 Zn 的含量, 见表 1。结果表明测定误差在痕量分析允许范围内, 方法准确性良好。

Table 1 The accuracy of method

元素	GBW(E)08211		GBW(E)08212	
	测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{张}^{-1}$)	标准值及不确定 度/($\mu\text{g} \cdot \text{张}^{-1}$)	测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{张}^{-1}$)	标准值及不确定 度/($\mu\text{g} \cdot \text{张}^{-1}$)
Pb	4.7	4.8 ± 0.3	14.5	14.5 ± 0.8
Cd	5.5	5.6 ± 0.2	17.7	17.7 ± 1.0
Mn	23.7	23 ± 1	72.4	72 ± 4
Zn	111.1	110 ± 4	294.2	295 ± 11

(2)取实际采样滤膜均匀剪取 8 份,其中 2 份直接测定,元素测定结果均值为 C_0 ,作为本底。取另外 6 份进行加标试验,每份滤膜上主量元素加标量为 $2.00 \mu\text{g}$ 、痕量元素加标量为 $0.20 \mu\text{g}$ 。按照 1.4.1 进行处理后测定,结果为 C_i ,计算样品中各元素加标回收率。结果显示,线性范围内样品溶液各元素测定的相对标准偏差,除 Hg、Se 外均 $<10\%$,各元素回收率在 $84.5\% \sim 116.7\%$ 之间。

考虑到颗粒物上化学成分复杂,元素之间存在影响,因此本研究采用了滤膜标准物质和实际样品加标回收试验,进行了元素分析准确度的测定,结果表明准确度良好,可以满足雾霾天气条件下空气颗粒物中主、痕量元素同时监测的要求。

2.3 雾霾天气 $\text{PM}_{2.5}$ 元素成分谱和富集特征

雾霾天气 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 36 种元素的成分谱及富集因子见表 2,其中有 27 种元素质量浓度均值高于非雾霾天气,部分元素浓度值也高于北京同期水平^[14]。根据《环境空气质量标准》(GB3095—2012)关于环境空气中 Cd 和 As 参考浓度限值评价,雾霾天气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Cd 的 24 h 浓度均值接近参考限值,As 均值是参考限值的 4.5 倍,因此雾霾天气下,As 等有毒重金属对人体健康危害更加值得关注。

Table 2 The elements spectrum and enrichment factors of $\text{PM}_{2.5}$ under haze weather conditions in Beijing

元素	元素分布 ($n=12, \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	富集因子 (Al)	元素	元素分布 ($n=12, \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	富集因子 (Al)
Na	4971.4 ± 834.4	3.0	Ti	655.6 ± 383.2	6.1
Mg	164.7 ± 70.6	400	Sn	14.9 ± 8.9	1.0
Al	177.5 ± 62.3	—	Sb	16.1 ± 8.3	0.5
K	1701.1 ± 552.8	17.2	Li	3.00 ± 0.34	1.2
Ca	457.9 ± 254.7	10.2	Be	0.28 ± 0.12	2.6
Cr	49.3 ± 37.2	52.7	V	5.19 ± 1.43	6.1
Mn	51.9 ± 10.1	6.0	Co	1.08 ± 0.13	5.4
Fe	740.5 ± 230.6	2.1	Ag	0.96 ± 0.33	2.2
Ni	18.3 ± 25.3	0.7	Cd	4.99 ± 2.98	8.2
Cu	52.5 ± 16.7	10.2	In	0.40 ± 0.21	3.1
Zn	423.7 ± 194.9	0.9	Cs	1.59 ± 0.75	0.6
As	28.0 ± 24.4	13.1	Tl	2.91 ± 0.89	1.0
Se	19.8 ± 7.4	2.6	Hg	0.57 ± 0.15	1.3
Sr	63.9 ± 48.0	6.1	U	0.12 ± 0.02	1.0
Ba	32.3 ± 13.8	5.4	Zr	2.12 ± 0.70	1.1
Pb	294.1 ± 119.3	17.2	Mo	2.67 ± 0.61	1.2
Bi	5.47 ± 2.49	8.2	W	3.96 ± 0.63	1.3
B	115.4 ± 33.0	3.1	Au	1.41 ± 0.24	0.8

富集因子法最早是用于研究南极上空大气颗粒物的化学元素来源而提出的^[15],经过近 40 年的发展完善,应用范围已经由大气颗粒物扩展到土壤、水系沉积物等环境介质,并在地球化学重金属污染评价中得到广泛应用。富集因子是分析表征环境中污染物来源和污染程度的有效手段,采用富集因子法研究 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素的富集过程,可以判别大气颗粒物中污染元素的人为成因和自然成因,通过计算大气颗粒物中重金属元素的富集程度,分析不同来源对 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素含量的贡献水平,表征颗粒物的来源,将富集因子值大于 10 的元素判定为人为污染元素。富集因子公式如下

$$E_f = (c_n/c_{ref})/(B_n/B_{ref})$$

式中, E_f 为富集因子, c_n 和 c_{ref} 分别为颗粒物中测量元素含量与参比元素的质量浓度, B_n 和 B_{ref} 分别为参比体系中测量元素含量与参比元素的质量浓度。

富集因子分析需要选择参比元素,通常参比元素应满足受其他元素和人类活动源影响较小,化学性质稳定、分析结果精确度高和不易挥发等条件,Al, Ti, Fe, Mn, Si, Sc, Zr, Ca, Cr 和 Se 等可以被选作参比元素。参比体系可以选择地壳或全球土壤元素平均含量,也可以采用当地背景值代替平均地壳含量作为参考。不同的参比元素计算的富集因子结果不同,所反映的污染信息就不同。

本研究以北京市主要土类(A 层土壤)的背景值作为参比系统,选择迁移率低、化学性质较稳定且为分析精度较高、最广泛使用的 Al 元素作为参比元素。研究结果显示在 2013 年 1 月监测的北京市雾霾天气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 As, Cr, Pb 和 Cu 等元素富集因子大于 10,认为这些元素富集级别高,主要是人类活动引起的各种污染所致;Ti 和 V 富集因子接近 1 的元素属于轻微富集级别,则可能主要是由土壤扬尘引起的;富集因子介于二者之间的元素为中度富集级别,主要有 Sb 和 Sn 等元素,为混合污染所致,与北京冬季汽车尾气、化石燃料排放增加引起空气污染有关,具体来源分析有待进一步研究证实。

3 结 论

对 2013 年 1 月—2 月北京市东南二环城区雾霾和非雾霾天气 $\text{PM}_{2.5}$ 进行了连续监测,用重量法计算 $\text{PM}_{2.5}$ 24 小时质量浓度。结果显示,雾霾天气下 $\text{PM}_{2.5}$ 24 h 浓度均值均超过《环境空气质量标准》(GB3095—2012)规定的二级标准值(24 h 均值 $75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),有的雾霾日 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度 24 小时均值甚至在二级标准值的 4 倍以上,雾霾天气下 $\text{PM}_{2.5}$ 的污染更应当引起关注。

采用电感耦合等离子体质谱法分析了 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中 36 种元素总量,并采用富集因子对元素浓度特征进行了分析。结果表明,电感耦合等离子体质谱法用于大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中多元素同时分析具有良好的精密度和准确性,可以满足雾霾天气下 $\text{PM}_{2.5}$ 主、痕量金属污染物同时监测的要求。雾霾天气发生时,As, Cr, Pb, Ti 和 V 等重金属是北京 $\text{PM}_{2.5}$ 中的主要无机污染物,36 种元素中有 27 种元素浓度均高于非雾霾天气。元素富集特征表明,雾霾天气发生时,Cr, Cu, Zn

和 Pb 的富集因子高于 10, 是污染较重的元素, 主要是人类活动引起的各种污染所致, 但具体来源有待进一步研究证实, 雾霾天气下 As 等有毒重金属元素对人体健康危害更加值得关注。本研究仅就北京某一城区样品进行了分析, 为雾

霾天气 $PM_{2.5}$ 中元素特征研究提供了有益尝试, 为开展全市综合分析与不同季节城市 $PM_{2.5}$ 中元素特征研究提供了准确、简便的方法, 同时可以为相关部门采取有效措施减轻污染, 保护人群健康提供科学依据。

References

- [1] DAI Shu-gui(戴树桂). Advances in Environmental Chemistry(环境化学进展). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 50.
- [2] Norbert Englert. Toxicology Letters, 2004, 149: 235.
- [3] Ariana Zeka, James R Sullivan, Pantel S Vokonas. International Journal of Epidemiology, 2006, 35: 1347.
- [4] JI Ya-qin, ZHU Tan, BAI Zhi-peng, et al(姬亚芹, 朱 坦, 白志鹏, 等). Ecology and Environment(生态与环境), 2005, 14(4): 518.
- [5] PENG Rong-fei, HOU Jian-rong, HUANG Cong (彭荣飞, 侯建荣, 黄 聪). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 2010, 20(12): 3166.
- [6] LI Bing, HU Jing-yu, ZHAO Mo-tian(李 冰, 胡静宇, 赵墨田). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society(质谱学报), 2010, 31(1): 2.
- [7] Duce R A, Hoffmann G L, Zoller W H. Science, 1975, 187: 59.
- [8] Woitke P, Wellmit z J, H elm D, et al. Chemosphere, 2003, 51: 633.
- [9] ZHANG Xiu-zhi, BAO Zheng-yu, TANG Jun-hong(张秀芝, 鲍征宇, 唐俊红). Geological Science and Technology Information, 2006, (25): 65.
- [10] FENG Xi-dan, DANG Zhi, HUANG Wei-lin(冯茜丹, 党 志, 黄伟林). Environmental Science, 2008, 29(3): 569.
- [11] China National Environmental Monitoring Centre(中国环境监测总站). China's Soil Element Background Values(中国土壤元素背景值). Beijing: China Environmental Science Press(中国环境科学出版社), 1990.
- [12] CHEN Xi, DING Liang, HE Gong-li, et al(陈 曦, 丁 亮, 何公理, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2011, 31(7): 1942.
- [13] JI Ya-qin, ZHU Tan, FENG Yin-chang, et al(姬亚芹, 朱 坦, 冯银厂, 等). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis(南开大学学报·自然科学版), 2006, 39(2): 94.
- [14] ZHANG Ren-jian, WANG Ming-xing, HU Fei, et al(张仁健, 王明星, 胡 非, 等). Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences(中国科学院研究生院学报), 2002, 19(1): 75.
- [15] Zoll er W H, Gladn ey E S, Duce R A. Science, 1974, 183: 199.

Study on Characteristics of Elements in $PM_{2.5}$ during Haze-Fog Weather in Winter in Urban Beijing

WANG Qin, CHEN Xi, HE Gong-li, LIN Shao-bin, LIU Zhe, XU Dong-qun*

Institute of Environmental Health and Related Product Safety, Chinese Center for Disease and Prevention, Beijing 100021, China

Abstract The concentrations and pollution characteristics of metal elements in fine particulate matter ($PM_{2.5}$) during haze-fog days in winter in the urban area of Beijing were investigated. Aerosol samples of $PM_{2.5}$ were collected in Beijing for 23 consecutive days from January to February, 2013. The concentrations of $PM_{2.5}$ were measured by filter membrane weighting method. The samples were treated by ultrasound exacting procedures and the total amounts of the 36 metal elements were determined by inductively couple plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The pollution characteristics of metal elements were analyzed by enrichment factor (EFs) method. The concentrations of $PM_{2.5}$ significantly increased in haze-fog days, which were much higher than the 24 h mean value ($75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) in National Ambient Air Quality Standard issued by Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Among the 36 metal elements, the concentrations of 27 metal elements in $PM_{2.5}$ were higher in haze-fog days than those in normal days. As, Cr, Pb, Ti and V were the principal inorganic components of $PM_{2.5}$ in winter in the urban area of Beijing. In haze-fog days, the metal elements could be roughly divided into 3 groups by EFs, including high-enrichment group (EFs were higher than 10, including As, Cr, Cu, and Pb), medium-enrichment group (EFs were between 10 to 1, including Sb, Sn, etc) and low-enrichment group (EFs were close to 1, including Ti, V, etc). It was concluded that ICP-MS

has good precision and accuracy in determining multi elements in atmospheric particulate samples, and can meet the requirements of monitoring principal and trace elements of pollutants simultaneously. In haze-fog days, the increase of As, Cr, Pb were strongly correlated with the pollutions caused by anthropogenic activities, such as vehicle exhaust emissions, and oil and coal combustions in winter. This study can probably provide a useful analytical method for the elements characteristic detection of $PM_{2.5}$ in haze-fog days, and provide scientific basis for decreasing air pollution in Beijing and protecting the people's health.

Keywords ICP-MS; Haze-fog; $PM_{2.5}$; Characteristics of elements

(Received Mar. 5, 2013; accepted Apr. 24, 2013)

* Corresponding author