DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2014.03.025

贵阳市秋、冬季大气 $PM_{2.5}$ 中重金属元素的污染特征*

胡 菁[1] 杨成阁[1] 郭 军[1,2] 陈 卓[1,2**]

(1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳, 550001; 2. 贵阳市大气细粒子与大气污染化学重点实验室, 贵阳, 550001)

贵阳市是我国西部地区的重要省会城市,地处山间盆地,多微风、静风的气候条件,对大气污染物浓度的变化比较敏感.本研究按功能区选取贵阳市 10 个代表性点位,以 $PM_{2.5}$ 中重金属为研究对象,分秋、冬两个季节采样,深入讨论了大气 $PM_{2.5}$ 中重金属的浓度水平、污染特征以及可能的污染来源,以期为贵阳市大气 $PM_{2.5}$ 中重金属污染防治提供科学依据.

1 实验材料与方法

设置 10 个采样点,分别为云岩师大(文教区、交通干线)、云岩区检察院(行政区、交通干线)、合群路(商业综合区)、中国科学院地球化学研究所(居民区、交通干线)、太慈桥(居民区、交通干线)、白云师大(文教区、工业区)、小河瑞华社区(居民区、工业区)、乌当区检察院(行政区、交通干线)、金阳世纪城(居民区)和花溪一中(风景区).本次研究分秋、冬两季采样,秋季采样时间为 2012 年 9 月—11 月,冬季采样时间为 2012 年 12 月—2013 年 2 月.采样装置为武汉天虹 TH-150A型智能中流量采样器,气体流量 100 $L\cdot min^{-1}$,每个站点每个月采样 5 d,每个样品每天采集时间为 24 h.采样滤膜为进口石英滤膜(Whatman 公司,ϕ=90 mm).

采用湿法消解对 $PM_{2.5}$ 的样品进行预处理.用原子吸收分光光度计(美国 PE 公司 AAS800)分析 Cd、Cr、Pb、Zn、Cu 和 Mn 6 种元素的含量;原子荧光(北京普析通用公司 PF 6-2)分析 As 元素的含量.

2 结果与讨论

2.1 $PM_{2.5}$ 中重金属的浓度水平及主要污染物质的污染特征

表 1 为研究期间各个采样点位 $PM_{2.5}$ 中重金属秋、冬两季的浓度.从表 1 可以看出,贵阳市 $PM_{2.5}$ 中 7 种重金属的浓度大小顺序为:Zn>Cu>Mn>Cr>Pb>>As>Cd,其中 Zn、Cu、Mn 等重金属元素在 $PM_{2.5}$ 中含量相对较高.

最新的环境空气质量标准(GB 3095—2012)提出了部分重金属污染物的浓度限值(Pb 年平均浓度限值为 1000 $ng\cdot m^{-3}$)以及参考浓度限值(Cd 为 5 $ng\cdot m^{-3}$,As 为 6 $ng\cdot m^{-3}$,Cr^{6+} 为 0.025 $ng\cdot m^{-3}$).对比发现,Pb 在研究期间的浓度均值(60.25 $ng\cdot m^{-3}$)低于标准中给出的参考浓度限值,这主要得益于我国从 2000 年开始车用汽油的无铅化,使得 Pb 污染得到控制.工业废气、垃圾焚烧和燃煤等是造成大气 Cd 污染的主要来源,研究期间 Cd 的平均浓度是 1.08 $ng\cdot m^{-3}$,低于环境空气质量标准的限值,这主要是由于 2010 年起贵州水泥厂、贵阳发电厂等部分大型的工业企业陆续被搬迁出市区,且 2001 年投入使用高雁城市生活垃圾填埋厂,使得 Cd 元素污染源减少,降低了 Cd 的污染.冬季 $PM_{2.5}$ 中 As 的浓度均值(9.43 $ng\cdot m^{-3}$)超过了环境空气质量标准限值的 1.5 倍以上,表明贵阳市存在一定程度的 As 污染.煤燃烧是 As 非常重要的人为来源之一,贵阳市能源构成以煤为主,燃煤约占能源结构的 70%,而冬季的采暖更是加重了这种污染,因此贵阳市 $PM_{2.5}$ 中的 As 污染应引起足够重视,以煤为主的能源结构亟待改善.总 Cr 的浓度均值高达 83.75 $ng\cdot m^{-3}$,利用多个研究中大气颗粒物 Cr^{6+} 和总 Cr 平均比值(0.13)进行估算,Cr^{6+} 的平均浓度远高于 GB 3095—2012 的限值.从贵阳市的工业布局来看,主要以冶金、有色金属、化工、机械、电子、烟草、建材、电力工业为主,而 Cr 及其化合物在这些行业中有着广泛的应用,为大气环境中 Cr 的重要来源,同时煤和石油燃烧的废气也是 Cr 的重要排放源.

2.2 $PM_{2.5}$ 中重金属元素的季节分布特征

图 1 为秋季和冬季各重金属元素的质量浓度百分比.与秋季相比,冬季 As、Cr、Pb、Mn 和 Cu 元素浓度百分比均明显增加,尤其是 As、Pb 和 Cr 的浓度百分比增大较多,这是因为燃煤废气是 As、Pb 和 Cr 等重金属元素的主要来源,冬季用煤量增大,致使冬季贵阳市燃煤污染特征元素的浓度百分比明显增加;但是冬季 Zn 元素浓度百分比反而下降,而 Cd 元素浓度百分比变化不大.燃煤时重金属 Cd 和 Zn 元素易在高温下和飞灰颗粒物形成 $ZnO\cdot Al_2O_3$、$CdO\cdot Al_2O_3$ 等稳定化合物而减少排出,从而抑制了这两种元素的显著增加[1].此外,部分研究也表明 Zn 元素的沉降通量易受降雨影响,主要表现为 Zn 元素的沉降通量在秋季往往最高.

2013 年 10 月 20 日收稿.

* 贵阳市科技重大专项计划(筑科合同[2011401]社 6-3 号);贵阳市科技创新平台计划(筑科合同[2012303]14 号)资助.

* * 通讯联系人, E-mail:chenzhuo19@163.com

表 1　秋、冬季贵阳市大气 $PM_{2.5}$ 中重金属浓度均值($ng\cdot m^{-3}$)

	白云师大		小河瑞华社区		乌当检察院		金阳世纪城		花溪一中		宝山师大		中科院地化所		云岩区检察院		合群路		太慈桥		秋季均值	冬季均值
	秋季	冬季	秋季	冬季	秋季	冬季	秋季	冬季	秋季	冬季	秋季	冬季	秋季	冬季	秋季	冬季	秋季	冬季	秋季	冬季		
As	1.19	11.15	1.29	13.37	0.64	6.84	2.7	6.78	1.3	8.18	2.79	5.67	1.06	10.1	1.22	8.04	0.9	5.16	0.96	19	1.41	9.43
Cd	0.78	1.06	0.86	1.68	0.89	1.11	0.41	0.98	0.63	1.12	0.67	2.58	0.7	1.96	1.17	0.73	1.07	1.91	0.74	0.54	0.79	1.37
Cr	46.3	90.1	75.7	91.3	79.6	121.7	36.3	87	63	105	36.6	98.3	38.3	104.1	90.6	112	131	109.6	74.3	84.0	67.2	100.3
Pb	31.9	77.3	94.9	85.8	50.4	75.1	25.8	102.3	45	74.3	32.5	72.4	77.1	95.6	33	43.4	33.5	95.2	16.9	42.7	44.1	76.4
Zn	384.9	370.6	434.7	440.2	279.2	245.1	278.5	370.1	226.1	133	264.9	213.6	254.2	268.8	261.1	265.3	484.1	458.1	242.4	299.3	311	306.4
Cu	105.3	146.5	25.6	84	59	79.2	61.5	64.4	44.5	28.6	117	122.1	106	94.2	94	111.4	243.3	340	82.7	105.1	93.9	117.6
Mn	118.4	139.9	102.8	166.7	108.4	130.9	77.9	129.4	95.6	95.8	104.9	177.6	59.1	135.5	58.4	71.5	85	90.6	77.4	112.5	88.8	115

2.3　$PM_{2.5}$ 中重金属总浓度的空间分布特征

图 2 为秋、冬两季各采样点重金属总浓度分布情况.秋季重金属总浓度最大值出现在合群路(978.87 $ng\cdot m^{-3}$),最小值出现在花溪一中(476.13 $ng\cdot m^{-3}$).合群路位于贵阳市中心,是贵阳市最主要的夜市之一,人口密度大,每天晚上大量的夜市烧烤摊点都会使用煤炭烧烤,产生大量的油烟和煤烟,人为污染明显比其它采样点严重;而花溪一中位于风景旅游区,地势开阔使得污染易扩散,检测出相对低的重金属浓度;其它各采样点位中,附近有小型工业企业的白云师大和小河瑞华社区重金属浓度次高,分别达到了 688.77 $ng\cdot m^{-3}$ 和 735.85 $ng\cdot m^{-3}$;位于行政、文教及交通干线混合区的乌当区检察院、云岩区检察院、云岩师大和位于居民及交通干线混合区的金阳世纪城、中科院地化所和太慈桥的重金属总浓度相差不大,分布在 483.16 $ng\cdot m^{-3}$ 到 578.13 $ng\cdot m^{-3}$ 之间.

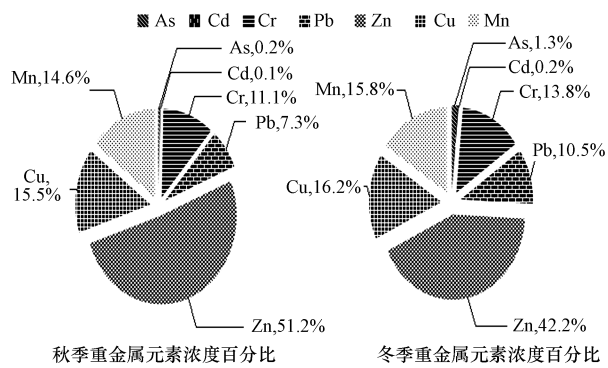

图 1　秋、冬季重金属元素质量浓度百分比

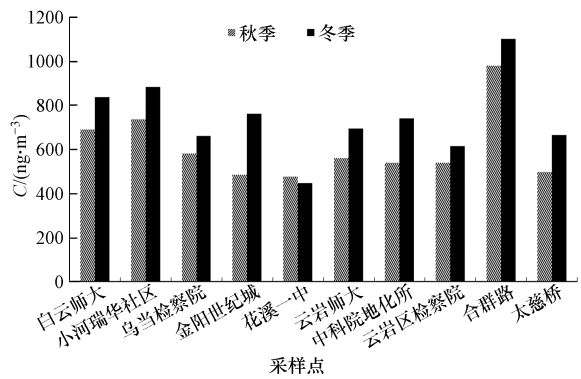

图 2　贵阳市 $PM_{2.5}$ 中重金属的季节和空间分布特征

冬季重金属浓度最大值仍是人为活动明显且有特殊排放源的合群路,达到了 1100.57 $ng\cdot m^{-3}$;重金属浓度最小值仍在位于风景区的花溪一中,但与秋季相比重金属浓度反而略有下降,为 446.00 $ng\cdot m^{-3}$,这是因为冬季气温降低,到风景区游玩的人流量大大减少,周围的交通、商业和餐饮等人为活动也有所减少,使其污染降低;白云师大和小河瑞华社区重金属浓度分别增加到 836.61 $ng\cdot m^{-3}$ 和 883.05 $ng\cdot m^{-3}$;而金阳世纪城、中科院地化所和太慈桥的社区居民在冬季有燃煤取暖和锅炉烧暖气的情况,重金属浓度与秋季相比显著增加,分别达到了 760.96 $ng\cdot m^{-3}$、710.26 $ng\cdot m^{-3}$ 和 663.14 $ng\cdot m^{-3}$.总之,除花溪一中以外,其余各采样点位冬季重金属浓度都高于秋季,而位于居民区的采样点位在两季浓度变化相对较大,也说明燃煤是冬季 $PM_{2.5}$ 中重金属的重要来源.

3　结论

贵阳市 $PM_{2.5}$ 中 7 种重金属的浓度大小顺序为:Zn>Cu>Mn>Cr>Pb>>As>Cd.冬季 $PM_{2.5}$ 中 As 的浓度均值超过了 GB3095—2012 的限值 1.5 倍以上,As 污染应引起足够重视.因燃煤污染加重及沉降通量季节性的不同,除 Zn 元素以外,冬季 $PM_{2.5}$ 中大部分重金属元素浓度百分比均有所增加.除花溪一中外,各采样点位冬季重金属浓度普遍高于秋季,而位于居民区的采样点位在两季浓度变化特征明显,也说明燃煤是冬季 $PM_{2.5}$ 中重金属的重要来源.

关键词: 贵阳, $PM_{2.5}$, 重金属, 污染水平, 季节变化.

参　考　文　献

[1]　刘晶、郑楚光,陆继东,等.烟气中重金属浓度的在线测量[J].化工学报,2006,57(9)2185-2188