

大气颗粒物浓度与重金属元素分析研究进展

葛良全¹, 刘合凡¹, 郭生良², 罗耀耀¹, 赵剑锟¹

1. 成都理工大学地学核技术四川省重点实验室, 成都 610059
2. 成都国辐科技有限公司, 成都 610000

摘要 综述了大气颗粒物浓度与重金属元素分析方面的研究进展, 阐述了大气颗粒物的界定、来源和组成、途径和危害、检测仪器和方法、相关技术标准等, 比较了国内外相关标准、检测仪器等的发展情况, 指出中国在法律法规、监测标准、测量仪器开发等方面仍存在一定差距, 开发自动、在线、连续监测大气颗粒物的浓度及所含重金属元素的种类、含量等一体化仪器是检测仪器的发展方向。

关键词 大气污染; 大气颗粒物; 重金属元素; 环境治理

中图分类号 X51

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.33.009

Progress in Analysis of Concentration and Contents of Heavy Metals in Atmosphere Particulate Matter

GE Liangquan¹, LIU Hefan¹, GUO Shengliang², LUO Yaoyao¹, ZHAO Jiankun¹

1. Nuclear Technology & Key Laboratory of Applied Nuclear Techniques in Geosciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China
2. Chengdu China Ray Technology Co., Ltd., Chengdu 610000, China

Abstract The research progress in analysis of concentration of particulate matter and contents of heavy metals in atmosphere at home and abroad is summarized, including the definition of particulate matter in atmosphere, its origin and composition, pathways and hazards, testing equipment and methods, technical standards and so on. The paper also compares the testing equipment and methods and the technical standards at home and abroad. It is shown that our country lags behind in these aspects. It is also pointed that instruments which can automatically and continuously do online testing should be developed at home and abroad.

Keywords air pollution; atmospheric particulate matter; heavy metal elements; environmental governance

颗粒物污染是大气环境污染的一种主要类型, 许多城市空气中的首要污染物就是颗粒物。颗粒物中含有酸性氧化物、重金属、有害有机物、细菌和病菌等多种有毒有害成分, 组分非常复杂, 对大气环境造成了诸多不良影响, 并危及人体健康。在中国, 随着近年工业强市战略实施和城市化进程加快, 机动车保有量急剧增加, 城市大气污染日趋严重, 特别

是PM_{2.5}和PM₁₀成为最主要的污染物。PM_{2.5}的粒径小、比表面积大, 更易于富集空气中的有毒有害物质, 并具有更强的穿透力, 可以随着人的呼吸进入体内, 甚至进入肺泡和血液中, 使致癌、致畸、致突变的机率明显升高。近年来, 中国对大气颗粒物污染越来越重视, 相应研究也较多, 尤其是京津冀(如北京^[1]、天津^[2]、河北^[3])、珠三角(如广州^[4]、深圳^[5]、珠海^[6]、佛山

收稿日期: 2014-08-13; 修回日期: 2014-09-15

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA061803); 国家自然科学基金项目(41074093); 四川省科技计划项目(2013CC0045)

作者简介: 葛良全, 教授, 研究方向为核地球物理学, 电子信箱: glq@cdut.edu.cn

引用格式: 葛良全, 刘合凡, 郭生良, 等. 大气颗粒物浓度与重金属元素分析研究进展[J]. 科技导报, 2014, 32(33): 67-74.

[7]、东莞^[8]）、长三角（如上海^[9]、南京^[10]、无锡^[11]、常州^[12]、杭州^[13]、宁波^[14]）、关中（如西安^[15]、宝鸡^[16]）等都有相当数量的观测结果发布。本文综述大气颗粒物浓度与重金属元素分析方面的研究进展。

1 大气颗粒物概述

大气颗粒物又称飘尘，是大气中的固体或液体颗粒状物质^[17]。而气溶胶是由固体或液体小质点分散并悬浮在气体介质中形成的胶体分散体系^[18]。颗粒物含液相和固相组分，气溶胶不仅含液相和固相组分，还含有气相组分。目前，颗粒物概念和气溶胶概念有混用趋势。广义上，大气颗粒物包含悬浮在大气环境中各类不同粒径尺寸的固相、液相、液固混合相等可见或不可见颗粒物。大气颗粒物可分为一次颗粒物和二次颗粒物：各种天然或人为的污染源释放到大气中形成一次颗粒物，比如道路扬尘、建筑施工扬尘、工业粉尘、厨房烟气、雾及漂浮在空气中的花粉、真菌孢子、细菌等；二次颗粒物由大气中的一次污染物如SO₂、NO_x等在大气中发生物理化学反应转化而形成，如硫酸盐颗粒物、硝酸盐颗粒物及光化学烟雾等^[19]。

由于颗粒物处处、时时影响着全球环境和人类生活，故研究颗粒物的文献也较多。常见的相关名词有：

TSP，即悬浮在空气中的空气动力学直径≤100 μm的颗粒物，又叫总悬浮颗粒物^[20]。

PM₁₀，即悬浮在空气中的空气动力学直径≤10 μm的颗粒物，又叫粗颗粒物、可吸入颗粒物^[20]。

PM_{2.5}，即悬浮在空气中的空气动力学直径≤2.5 μm的颗粒物，又叫细颗粒物、可吸入肺颗粒物^[20]。

从定义可知，TSP包含PM₁₀和PM_{2.5}，PM₁₀包含PM_{2.5}。

大气颗粒物的粒径尺寸范围^[21]为0.01~200.00 μm，相对于PM₁₀、PM_{2.5}因为具有更大的比表面积，更易成为化学物质、病毒、细菌等污染物的运载体和反应体^[22]。比如香烟烟雾颗粒，其空气动力学直径大多在0.1~1.0 μm，是典型的PM_{2.5}颗粒物。不同粒径大小的大气颗粒物与人类头发直径进行的直观比较见图1^[23]。

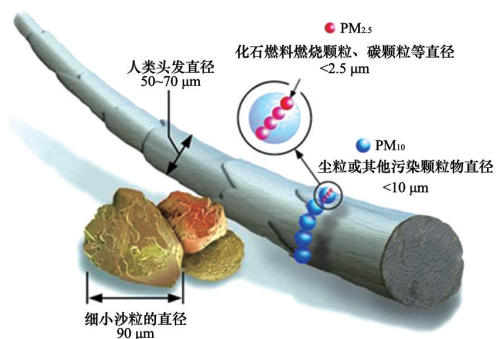


图1 大气颗粒物的粒径与人类头发直观比较

Fig. 1 Comparison chart of particle size between atmospheric particulate matter and intuitive human hair

2 来源和组成

大气颗粒物的来源非常广泛，既有源于自然的，也有人为的。自然来源包括扬尘、火山灰、森林火灾植物灰、花粉、细菌等，人为排放的主要有汽车尾气、厨房烟气、工业粉尘、道路扬尘、建筑施工扬尘、垃圾焚烧等。人为来源中，工业源、电厂源、机动车源等是大气颗粒物的主要贡献者^[24]。大气颗粒物不仅在空气中长期存在，而且可以随风迁移很长一段距离，然后通过沉降、附着等方式落到地面、水中、植物叶子上，甚至混杂在食物中。

大气颗粒物的组成成分非常复杂，主要成分是碳分子、有机碳化合物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐，还包括各种金属元素，例如钠、镁、钙、铝、铁等地壳中含量丰富的元素，铅、锌、砷、镉、铜等主要源自人类污染的重金属元素。

大气颗粒物中重金属元素的化学形态和粒径大小是影响生物有效性的重要因素^[25,27]，特别是人为污染来源的重金属元素更容易在细颗粒物PM_{2.5}中富集^[26]。大气颗粒物中的重金属元素往往以多种化学形态存在，形态不同，重金属的环境活性、生物有效性及毒性差异也较大^[28]。根据其化学形态，常被分为可溶态与可交换态(F₁)，碳酸盐态、氧化态与还原态(F₂)，有机质、氧化物与硫化物结合态(F₃)，残渣态(F₄)4种^[29,30]。根据含量大小，大气颗粒物中所含的重金属元素可分为主要元素、次主要元素、微量元素3类^[31]。主要元素有Al、Mg、Ca、Fe等，次主要元素有Ti、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Sb、Ba、Pb等，微量元素有Be、Sc、Co、Ga、Se、Zn、Mo、Ag、Cd、Sn、Tl等。其中，Hg、Cd、Pb、Cr、As不能被微生物降解，会在生物体内不断扩散、转移、分散、富集，对生物体的生物特性产生重大影响，故被称为“五毒”元素。

3 分布和危害

大气颗粒物通过吸收和散射太阳辐射能、改变云层厚度和反照率，影响地表-大气系统的能量交换，间接或直接影响全球气候变化^[32]。同时，通过影响大气能见度及酸沉降分布，PM₁₀和PM_{2.5}对空气质量产生一定影响^[33]。大气颗粒物浓度越高、成分越复杂，城市大气能见度越低，空气质量也越差，而生态环境也会不同程度遭受污染。图2为美国国家航空航天局(NASA)2010年9月公布的全球空气质量地图^[34]。图3展示了2006年中国PM₁₀、PM_{2.5}的浓度分布^[35]。

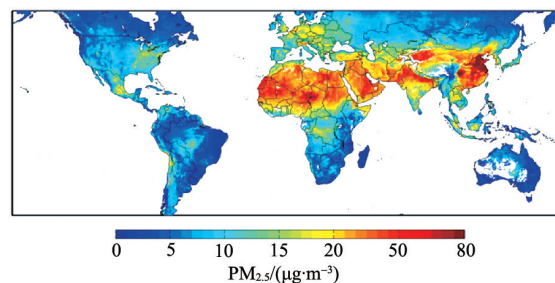


图2 全球空气PM_{2.5}浓度分布

Fig. 2 Global distribution of PM_{2.5} in atmosphere

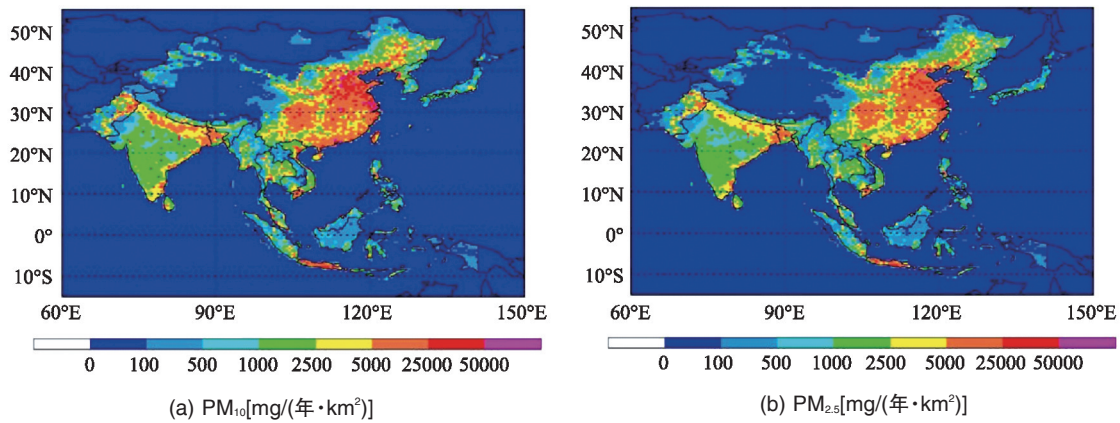


图3 2006年中国PM₁₀、PM_{2.5}浓度分布
Fig. 3 Distribution of PM₁₀ and PM_{2.5} in China

分析图2和图3可知,随地理位置的不同,PM_{2.5}浓度值存在明显差异。从全球来看,中国、西非等第三世界国家的PM_{2.5}浓度值明显高于欧美等发达国家;从中国来看,东部、西北部偏远地区PM_{2.5}浓度值明显较低,华北地区、长江三角洲地区、珠江三角洲地区PM_{2.5}浓度值明显偏高。

图4展示了1850—2000年全球各地区大气污染物PM_{2.5}浓度变化和致死人数情况^[36]。

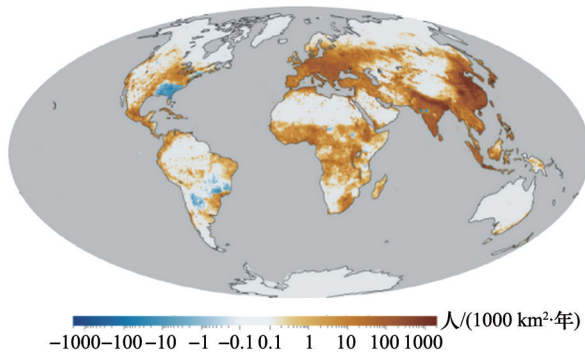


图4 全球各地区PM_{2.5}致死人数分布
Fig. 4 Global distribution of deaths due to PM_{2.5}

大气颗粒物中大约有75%~90%的重金属富集在PM₁₀上,而PM_{2.5}中的重金属含量总体上高于PM₁₀^[37]。由于PM_{2.5}的粒径太小,更容易提供比表面积从而成为病毒、细菌的良好载体,而且不能被鼻孔、咽喉所阻挡,可通过呼吸系统被吸入到肺泡,甚至通过肺换气进入其他器官,从而造成比PM₁₀更大的健康威胁^[38]。

颗粒物的粒径越小,巨大的比表面积越可能吸附更多的有害物质,而且其化学成分越复杂,毒性越大,并且有更高的反应和溶解速度^[39]。而流行病学资料显示,呼吸系统疾病、心血管疾病的发病率及死亡率与PM_{2.5}密切相关^[40]。一般情况下,大气颗粒物主要通过呼吸系统和胃肠道系统对生物机体产生影响^[41],其进入人体的途径主要有呼吸作用、吞食作用、皮肤接触3种方式^[42]。通过呼吸作用或者皮肤接触,重金属

元素进入并富集在人体内;而重金属元素还会随着颗粒物的沉降作用进入水体及植物生态系统,并在食物链中逐渐富集,人类通过吞食作用使得部分大气颗粒物中的重金属最终进入人体,危害人体器官。不同粒径的大气颗粒物在人体呼吸道不同部位的对应沉积和阻留位置见图5^[43]。

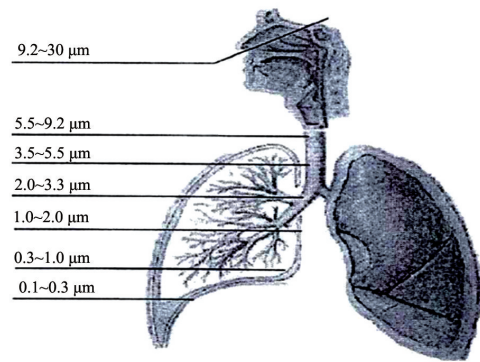


图5 不同粒径大气颗粒物在人体呼吸系统中的沉积位置
Fig. 5 Deposited positions of different sizes of particulate matter in human's respiratory system

颗粒物中的重金属对人体健康的危害首先取决于其化学活性,其次才取决于其含量大小^[44],所以颗粒物中不同种类、不同含量的重金属对人体的作用部位和危害程度也不同。以颗粒物中的重金属元素为例,Pb通过呼吸、摄取、皮肤接触^[41]及胎盘传输^[45]等方式富集在人体的内脏组织、骨路组织等部位,不仅能危害人体正常的新陈代谢,抑制酶的活性,还能导致脑损伤等;Cd主要富集在肾脏皮层、肝脏、胰腺、甲状腺、胆囊、睾丸等部位,容易引起肺气肿和蛋白尿^[46];Cr不仅能引起呕吐和持续的腹泻,还能引起刺激性皮炎、发鼻穿孔、过敏性湿疹、皮肤溃烂等症状,3g的富集量就能对成人致死^[47]。As被国际癌症研究机构LARC归为一类致癌物,很少量就能引发皮肤损伤、角化症、肺癌和膀胱癌等病变^[48],同时,As对人体也有潜在致畸作用^[49]。Zn过量可能引起急性中毒,发生呕吐、腹泻等胃肠道症状^[50],会破坏人类及动物的呼吸道等器官^[51]。V是一种能被全身吸收的毒性物质,能影响胃肠、

神经系统和心脏,中毒时肾、脾、肠道出现严重的血管痉挛、胃肠蠕动亢进等症状,可引起呼吸系统、神经系统、肠胃系统、造血系统的损害及新陈代谢的改变,甚至有生命危险^[52]。

4 检测仪器和方法

大气颗粒物检测的方法有许多种,涉及的测量仪器也各不相同。一般来讲,检测大气颗粒物TSP、PM₁₀、PM_{2.5}浓度的方法主要有滤膜称重法、光散射式测量法、压电晶体法、β射线吸收法、微量振荡天平法、电荷法等;测量大气颗粒物中重金属元素种类和含量的方法有质子诱导X射线发射法(PIXE)^[53]、原子荧光光谱法(AFS)^[54]、能量色散X射线荧光光谱法(EDXRF)^[55,56]、中子活化分析法(INAA)^[57]、离子色谱法

(IC)^[58]、石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)^[59]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[60]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[61]、穆斯堡尔谱仪分析法^[62]、X射线吸收近边结构光谱仪分析法(XANES)^[63]、飞行时间质谱法(TOF)^[64]等。

表1比较了常用大气颗粒物浓度的检测方法^[65]。表2给出了目前全球部分厂家生产的大气颗粒物测量仪器的指标情况。从表1和表2可知,目前主流的大气颗粒物浓度检测方法已经基本实现自动、在线、连续测量,但对颗粒物中重金属元素的测量仍基本处于实验室取样分析阶段。而实验室取样分析的方法对样本质量要求非常高,检测过程繁琐费时,不仅无法实现污染现状和趋势实时感知的预警功用,而且分析成本很高。

表1 常用大气颗粒物浓度检测方法的特点

Table 1 Characteristics of common detection methods for particulate matter concentration

检测方法	利用原理	测量方式	灵敏度/(mg·m ⁻³)	特点	应用
滤膜称重法	重力	人工、捕集、周期	与天平有关	原理简单,数据可靠,操作较复杂	基本方法,膜捕集后可进行其他分析
光散射法	光学	自动、在线、连续	0.01	结果与颗粒物粒径颜色成分有关,须标定	大气颗粒物、粉尘浓度的自动检测
β射线吸收法	光学	自动、在线、连续	0.01	结果与颗粒物粒径颜色成分无关	大气颗粒物、粉尘浓度的自动检测
压电晶体法	力学	自动、在线、连续	0.005	结果与颗粒物粒径颜色成分无关,晶体须清洗	大气颗粒物、粉尘浓度的自动检测
微量振荡天平法	力学	自动、在线、连续	0.001	结果与颗粒物粒径颜色成分无关,受湿度影响大	大气颗粒物、粉尘浓度的自动检测
电荷法	电学	自动、在线、连续	0.002	结果与颗粒物粒径颜色成分有关,须标定	主要用于烟尘浓度的检测

表2 部分用于大气颗粒物测量的光谱类仪器的指标

Table 2 Indicators of measuring instruments for measuring the concentration of particulate matter

仪器型号	公司	国家	激发源 源强	滤纸带	β探测器	测量范围/ (mg·m ⁻³)	能否测量颗 粒物浓度	能否测 量重金 属元素
Xact™620	Cooper Environmental Services LLC (CES)	美国	X光管	PTFE	无	0~10	否	是
FH62C14	Thermo Fisher Scientific, Inc.	美国	C-14 <100 μCi	玻璃纤维	盖革管	0~5 0~10	是	否
BAM1020	Met One Instruments, Inc.	美国	C-14 60±15 μCi	玻璃纤维	塑料 闪烁体	0~10 可选	是	否
F701-20	DURAG, Inc.	德国	C-14 12.5 μCi	玻璃纤维	盖革管	0~10 可选	是	否
5030i (SHARP)	Thermo Fisher Scientific, Inc.	美国	C-14 <100 μCi	PTFE	塑料 闪烁体	0~10 可选	是	否
XH2000	河北先河环保科技股份有限公司	中国	C-14 10 μCi	玻璃纤维	盖革管	0~5	是	否
TH2000PM	武汉市天虹仪表 有限责任公司	中国	C-14 <100 μCi	玻璃纤维	盖革管	0~5	是	否
工程样机	聚光科技(杭州)股份 有限公司	中国	X光管	PTFE	无	0~10	否	是
工程样机	江苏天瑞仪器股份有限公司	中国	X光管	PTFE	无	不详	否	是

对颗粒物源解析、非均相和多相物理化学过程分析、细颗粒物化学成分分析、粒径和光学性质综合测量等方面,多使用质谱分析类仪器,如美国TSI的ATOFMS-3800型气溶胶飞行时间质谱仪、美国Aerodyne的AMS气溶胶质谱仪、广州禾信分析仪器有限公司SPAM0516型气溶胶飞行时间质谱仪等。但这类仪器价格昂贵,仪器使用成本远高于Xact™ 620型大气金属监测仪等光谱类仪器。对应用于大气颗粒物检测的光谱类仪器,国外仅有Cooper Environmental Services LLC公司生产的Xact™ 620型大气金属监测仪(AMM)可实现在线测定颗粒物中的重金属元素,而国内也只有江苏天瑞仪器股份有限公司^[66]、聚光科技(杭州)股份有限公司^[67]2家生产出了可在线测量颗粒物中重金属元素的工程样机,在部分技术指标上与国外仪器有一定的差距,且没有实现产业化。对于大气颗粒物浓度测量,虽然有在线监测系统,但这类设备的功能单一,仅能监测颗粒物浓度,无法监测颗粒物浓度中的重金属污染物含量,更无法实现颗粒物与重金属污染物的同步监测。对于能够同时测量大气颗粒物浓度和重金属元素含量的自动、在线、连续测量仪器,在国内外仍属于空白。

5 相关技术标准

对于大气颗粒物监测,一些国际组织和国家发布了相关标准,世界卫生组织(WHO)、美国和中国的相关标准见表3。

对大气颗粒物中重金属元素检测相关标准,中国仍然处

于尝试研究阶段。以2012年国家环境保护部第3次修订的《GB 3095—2012环境空气质量标准》为例,虽然新标准重点增设了PM_{2.5}的浓度限值,但是仅对其中所含的部分污染物浓度(如SO₂、NO₂、BaP、Pb、Cd、Hg、As等)有限值规定,对Se、Br、Te、Sb、Co、Pd、Tl、Sc、Mo、V等相关重金属元素的含量限值都没有涉及。中国关于环境空气、大气固定污染源等方面的现行相关标准(表4)中,仅对很少一部分重金属元素(如Pb、As、Hg、Sn、Cd、Ni等)的监测标准和检测方法做了规定。可见,对于中国大气颗粒物中的重金属元素分析,无论是浓度限值还是分析技术方法、标准等均处于不成熟、不完善状态。

与发达国家比较成熟的监测标准相比,中国相关标准中涉及大气颗粒物中重金属元素的监测方法不仅数量很少,且部分方法较为落后。以Hg元素检测为例,中国标准中需要用到巯基棉等有毒的化学试剂,这对监测人员的身体健康是一大威胁。因此,无论是法律法规、监测标准方面,还是测量仪器设备开发方面,中国在大气颗粒物重金属元素检测领域与发达国家仍存在较大差距。

中国《重金属污染综合防治“十二五”规划》在2011年4月发布,这标志着中国在“五毒”重金属元素Pb、Hg、Cd、Cr、As及类金属的整治力度进一步加大。若中国要在2016年1月1日正式实行环境空气质量标准GB 3095—2012,不仅需要继续完善相关法律法规及检测标准,也必须配套检测领域的成熟仪器方能满足环境空气质量评价的相关要求。

表3 WHO、美国与中国的大气颗粒物检测标准比较
Table 3 Comparison testing standards of WHO, USA and China

国别或组织	标准名称	具体限值/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	发布年份
WHO	空气质量准则 ^[48]	PM ₁₀ 年平均浓度:10;日平均浓度:25 PM _{2.5} 年平均浓度:20;日平均浓度:50	2005
美国	国家环境空气质量标准 ^[68]	TSP一级年平均浓度:75;一级日平均浓度:260 二级日平均浓度:150	1971
		PM ₁₀ 年平均浓度:50;日平均浓度:150	1984
		PM _{2.5} 年平均浓度:15;日平均浓度:65	1997
		PM _{2.5} 日平均浓度:35	2006
	环境空气质量标准 ^[69]	PM ₁₀ 年平均浓度:100	1996
中国	环境空气质量标准 ^[70]	TSP一级年平均浓度:80;一级日平均浓度:120 二级年平均浓度:200;二级日平均浓度:300 PM ₁₀ 一级年平均浓度:40;一级日平均浓度:50 二级年平均浓度:70;二级日平均浓度:150 PM _{2.5} 一级年平均浓度:15;一级日平均浓度:35 二级年平均浓度:35;二级日平均浓度:75	2012

表4 中国现行重金属相关检测标准

Table 4 Current heavy metal testing standards from China

编号	标准名称和检测方法
GB/T 15264—94	环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法
H 538—2009	环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法(暂行)
HJ 539—2009	环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
HJ 542—2009	环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法(暂行)
HJ 540—2009	环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)
HJ/T 65—2001	大气固定污染源 锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
HJ/T 64.3—2001	大气固定污染源 镉的测定 对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸吸收分光光度法
HJ/T 64.2—2001	大气固定污染源 镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
HJ/T 64.1—2001	大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法
HJ/T 63.3—2001	大气固定污染源 镍的测定 丁二酮肟-正丁醇萃取分光光度法
HJ/T 63.2—2001	大气固定污染源 镍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
HJ/T 63.1—2001	大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法

6 结论

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护和改善生活环境、生态环境，保障人民身体健康，国家环境保护部、国家质量监督检验检疫总局于2012年2月29日发布了第3次修订的《GB 3095—2012环境空气质量标准》。但是，对于中国大气颗粒物中的污染物尤其是重金属元素污染物的监测，无论是浓度限值还是分析技术方法、标准等，均处于不成熟、不完善状态。大气环境中各种污染物的组成、时空分布、源解析等相关研究凸显出紧迫性和必要性。集中研究大气颗粒物，可为全面开展TSP、PM₁₀、PM_{2.5}监测打下详实的资料基础，也可为大气污染防治和改善城市大气环境提供理论依据和科技支撑，而研究测量方法、技术标准和设计相关检测仪器，尤其是自动、在线、连续监测大气颗粒物的浓度及其所含重金属元素的种类及含量等一体化仪器更显迫切。

参考文献(References)

- [1] Wang H L, Zhou Y M, Zhuang Y H, et al. Characterization of PM_{2.5}/PM_{2.5-10} and source tracking in the juncture belt between urban and rural areas of Beijing, Chinese[J]. Science Bulletin, 2009, 14: 2506-2510.
- [2] 姚青, 韩素芹, 蔡子颖. 2011年冬季天津PM_{2.5}及其二次组分的污染特征分析[J]. 环境化学, 2013(2): 313-317.
Yao Qing, Han Suqin, Cai Ziyong. Pollution characteristics of PM_{2.5} and secondary components in the winter in Tianjin[J]. Environmental Chemistry, 2013(2): 313-317.
- [3] Xin J Y, Wang Y S, Wang L L, et al. Reductions of PM_{2.5} in Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomerations during the 2008 Olympic Games[J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2012(6): 1330-1343.
- [4] Lee S C. Characteristics of indoor/outdoor PM_{2.5} and elemental components in generic urban, roadside and industrial plant areas of Guangzhou City, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007(1): 35-41.
- [5] Dai W, Gao J Q, Ouyang F. Characterization and source identification of inorganic water-soluble ions in summer and winter PM_{2.5} in the suburb of Shenzhen[C]. International Conference on Environmental Pollution and Public Health (EPPH 2012), Shanghai, May 17-20, 2012.
- [6] 胡俊, 陈斌, 赵博成, 等. 珠海西区空气中颗粒物(PM_{2.5})污染水平的初步研究[J]. 环境卫生学杂志, 2012, 2(3): 108-112.
Hu Jun, Chen Bin, Zhao Bocheng, et al. Preliminary study of the airborne particulate matter 2.5 in western region of Zhuhai[J]. Journal of Environmental Hygiene, 2012, 2(3): 108-112.
- [7] 王晴晴, 谭吉华, 马永亮, 等. 佛山市冬季PM_{2.5}中重金属元素的污染特征[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8): 1384-1391.
Wang Qingqing, Tan Jihua, Ma Yongliang, et al. Characteristics of heavy metals in PM_{2.5} during winter in Foshan City[J]. China Environmental Science, 2012, 32(8): 1384-1391.
- [8] 赖以坚. 东莞市环境空气PM_{2.5}污染现状及防治对策浅析[J]. 东莞理工学院学报, 2012, 19(5): 83-88.
Lai Yijian. The analysis of pollution situation and control measures of PM_{2.5} in atmospheric environment in Dongguan City[J]. Journal of Dongguan Institute of Technology, 2012, 19(5): 83-88.
- [9] 胡子梅, 王军, 陶征楷, 等. 上海市PM_{2.5}重金属污染水平与健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2013, 33(12): 3400-3408.
Hu Zimei, Wang Jun, Tao Zhengkai, et al. Pollution level and health risk assessment of heavy metals in PM_{2.5}, Shanghai[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(12): 3400-3408.
- [10] 杨卫芬, 银燕, 魏玉香, 等. 霾天气下南京PM_{2.5}中金属元素污染特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2010, 30(1): 12-17.
Yang Weifen, Yin Yan, Wei Yuxiang, et al. Characteristics and sources of metal elements in PM_{2.5} during hazy days in Nanjing[J]. China Environmental Science, 2010, 30(1): 12-17.
- [11] 古琳, 王成, 王晓磊, 等. 无锡惠山三种城市游憩林内细颗粒物(PM_{2.5})浓度变化特征[J]. 应用生态学报, 2013, 24(9): 2485-2493.
Gu Lin, Wang Cheng, Wang Xiaolei, et al. Variation characteristics of fine particulate matter PM_{2.5} concentration in three urban recreational forests in Huishan of Wuxi City, Jiangsu Province of East China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2013, 24(9): 2485-2493.
- [12] 孙南. 常州市区空气PM_{2.5}污染分布和气象因素影响初探[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(10): 166-170.
Sun Nan. Study on PM_{2.5} distribution and meteorological factors in Changzhou[J]. Environmental Science and Management, 2013, 38(10): 166-170.
- [13] Liu G, Zhang X X, Teng W L, et al. Isotopic composition of organic

- carbon and elemental carbon in $PM_{2.5}$ in Hangzhou, China[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(17): 2435–2437.
- [14] 翁燕波, 李应群, 钱飞中, 等. 宁波市 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机阴离子浓度水平及分布特征[J]. 中国环境监测, 2007, 23(2): 32–35.
Weng Yanbo, Li Yingqun, Qian Feizhong, et al. The concentration and size distribution of soluble inorganic ion in PM_{10} , $PM_{2.5}$, in Ningbo[J]. Environmental Monitoring in China, 2007, 23(2): 32–35.
- [15] 杜新黎, 李扬扬, 白慧莉, 等. 西安市环境空气 $PM_{2.5}$ 污染现状及对策初探[J]. 中国环境监测, 2013, 29(6): 44–49.
Du Xinli, Li Yangyang, Bai Huili, et al. Preliminary study on current situation and countermeasure of $PM_{2.5}$ pollution in Xi'an[J]. Environmental Monitoring in China, 2013, 29(6): 44–49.
- [16] 徐衡, 罗俊玲, 张掌权. 集中供暖区大气 $PM_{2.5}$ 季节动态及其影响因素——以陕西省宝鸡市为例[J]. 宝鸡文理学院学报: 自然科学版, 2013, 33(4): 40–43.
Xu Heng, Luo Junling, Zhang Zhangquan, et al. Analysis of the seasonal dynamics and influence factors of $PM_{2.5}$ in the traditional regions of centralized heat supply: Taking Baoji City in Shaanxi Province as example[J]. Journal of Baoji University of Arts and Sciences: Natural Science Edition, 2013, 33(4): 40–43.
- [17] 李娜. 指数破表: $PM_{2.5}$ 挺进公众视野[J]. 科技导报, 2013, 29(33): 9–10.
Li Na. Broken table: $PM_{2.5}$ is into the public media[J]. Science & Technology Review, 2013, 29(33): 9–10.
- [18] 毛节泰, 张军华, 王美华. 中国大气气溶胶研究综述[J]. 气象学报, 2002, 60(5): 625–634.
Mao Jietai, Zhang Junhua, Wang Meihua. Summary comment on research of atmospheric aerosol in china[J]. Acta Meteorologica Sinica, 2002, 60(5): 625–634.
- [19] 刘秋欣. 二次颗粒物源成分谱的建立与在尘源解析中的作用[J]. 环境科学导刊, 2007, 26(3): 73–76.
Liu Qiuxin. Study on role of establishment of secondary particle source component spectrum on analytical particle source[J]. Environmental Science Survey, 2007, 26(3): 73–76.
- [20] 国家环境保护局. GB 3095—2012 环境空气质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
National Environmental Protection Agency. GB 3095—2012 Ambient air quality standards[S]. Beijing: Chinese Environment Science Press, 2012.
- [21] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 148.
Xi Danli, Sun Yusheng, Liu Xiuying. Environmental monitoring[M]. Beijing: Higher Education Press, 2004: 148.
- [22] Chan Y, Simpson R W, McTainsh G H, et al. Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia[J]. Atmospheric Environment, 1997, 31: 3773–3785.
- [23] 山东派力迪环保工程有限公司. $PM_{2.5}$ 的来源和构成[N/OL]. (2014–09–11). <http://www.hbsb-z.com/z1485009/threestyle/companynews/688157.html>.
Shandong Paidi Environmental Protection Engineering Co, Ltd. Sources and constitute of $PM_{2.5}$ [N/OL]. (2014–09–11). <http://www.hbsb-z.com/z1485009/threestyle/companynews/688157.html>.
- [24] Cheng S. Heavy metal pollution in China: Origin, pattern and control[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2003, 10(3): 192–198.
- [25] Zereini F, Alt F, Messerschmidt J, et al. Concentration and distribution of heavy metals in urban airborne particulate matter in Frankfurt am Main, Germany[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(9): 2983–2989.
- [26] Kong S F, Lu B, Ji Y Q, et al. Risk assessment of heavy metals in road and soil dusts within $PM_{2.5}$, PM_{10} and PM_{100} fractions in Dongying City, Shandong Province, China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(3): 791–803.
- [27] Sam A, Vincent R, Mathieu M, et al. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France)[J]. Science of the Total Environment, 2005, 337: 223–239.
- [28] Fernández A J, Rodríguez M T, Barragán F J, et al. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(5): 773–780.
- [29] Fernández A J, Ternero M, Barragán F J, et al. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation[J]. Chemosphere—Global Change Science, 2002, 2(2): 123–136.
- [30] 冯茜丹, 党志, 吕玄文, 等. 大气 $PM_{2.5}$ 中重金属的化学形态分布[J]. 生态环境学报, 2011, 20(6/7): 1048–1052.
Feng Xidan, Dang Zhi, Lü Xuanwen, et al. Chemical speciation distribution of $PM_{2.5}$ -bound heavy metals in the air[J]. Ecology and Environment, 2011, 20(6/7): 1048–1052.
- [31] Duan J C, Tan J H, Wang S L, et al. Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(1): 87–94.
- [32] Susan S, Dahe Q, Martin M, et al. Climate change 2007: The physical science basis[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007: 1–996.
- [33] Harrison R M, Jones A M, Lawrence R G. Major component composition of PM_{10} and $PM_{2.5}$ from roadside and urban background sites[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 4531–4538.
- [34] NASA. New map offers a global view of health-sapping air pollution [N/OL]. (2010–09–22). <http://www.nasa.gov/topics/earth/features/health-sapping.html>.
- [35] Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, et al. Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(14): 5131–5153.
- [36] 全球各地区 $PM_{2.5}$ 浓度和致死人数分布图[N/OL]. (2013–11–06). <http://tech.huanqiu.com/discovery/2013-11/4536455.html>.
Global regions of $PM_{2.5}$'s concentration and the number of deaths distribution map[N/OL]. (2013–11–06). <http://tech.huanqiu.com/discovery/2013-11/4536455.html>.
- [37] Duan J C, Tan J H, Wang S L, et al. Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing[J]. Journal of Environment Science—China, 2012, 24(1): 87–94.
- [38] Manalis N, Grivas G, Protonotarios V, et al. Toxic metal content of particulate matter (PM_{10}), within the Greater Area of Athens[J]. Chemosphere, 2005, 60: 557–566.
- [39] 向英, 柯儒杰. 空中杀手——大气污染[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1998: 27–29.
Xiang Ying, Ke Rujie. Air killer: Air pollution[M]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 1998: 27–29.
- [40] Dockery D W, Pope C A, Xu X. An association between air pollution and mortality in six US cities[J]. New England Journal of Medicine, 1993, 329: 1753–1759.
- [41] Healy M A, Harrison P G, Assam M, et al. Lead supplied and traditional preparations: Routes for ingestion, solubility and reactions in gastric fluid [J]. Journal of Clinical and Hospital Pharmacy, 1982(7): 169–173.
- [42] 朱石麟, 冯茜丹, 党志. 大气颗粒物中重金属的污染特性及生物有效性研究进展[J]. 地球与环境, 2008, 36(1): 26–33.
Zhu Shilin, Feng Xidan, Dang Zhi. Advances in the study of polluting characteristics and bioavailability of heavy metals in atmospheric particles[J]. Earth and Environment, 2008, 36(1): 26–33.
- [43] 复旦研究称 $PM_{0.5}$ 危害大比 $PM_{2.5}$ 大[N/OL]. (2013–10–30). <http://www.>

- kaiwind.com/jk/rd/201310/30/20131030_1176115.htm.
The study from Fudan University shows that PM_{0.5} is larger than PM_{2.5} harm[N/OL]. (2013-10-30). http://www.kaiwind.com/jk/rd/201310/30/20131030_1176115.htm.
- [44] Ke R H. A European survey of atmospheric heavy metal deposition in 2000—2001[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 120: 23-25.
- [45] Hu Z J, Shi Y L, Niu H Y, et al. Synthetic musk fragrances and heavy metals in snow samples of Beijing urban area, China[J]. *Atmospheric Research*, 2012, 104: 302-305.
- [46] WHO. *Environmental Health Criteria for Cadmium*[R]. Geneva: WHO, 1974.
- [47] National Research Council. *Measuring lead exposure in infants, children and other sensitive population*[M]. Washington DC: National Academy Press, 1993: 1-337.
- [48] WHO. Arsenic and arsenic compounds[J]. *Environmental Health Criteria*, 2005, 24(13): 5940-5948.
- [49] Hu X, Zhang Y, Ding Z H, et al. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 57(1): 146-152.
- [50] Adamson I Y R, Prieditis H, Hedgecock C, et al. Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2000, 166: 111-119.
- [51] 方凤满. 中国大气颗粒物中金属元素地球化学行为研究[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(4): 979-984.
Fang Fengman. Research on environmental geochemistry of metal elements in atmospheric particles in China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(4): 979-984.
- [52] Harrison R M, Tilling R, Callen Romero M S, et al. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 2391-2402.
- [53] Perry K D, Cahill T A, Schnell R C, et al. Long-range transport of anthropogenic aerosols to the National Oceanic and Atmospheric Administration baseline station at Mauna Loa Observatory, Hawaii[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(D15): 18521-18533.
- [54] Komarnicki G J K. Lead and cadmium in indoor air and the urban environment[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 136: 47-61.
- [55] 姬亚芹, 冯银厂, 吴建会, 等. 天津市TSP中元素分布特征及其来源分析[J]. *中国环境监测*, 2006(3): 75-79.
Ji Yaqin, Feng Yinchang, Wu Jianhui, et al. Characteristics analysis of elements contained in TSP and their apportionment in Tianjin[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2006(3): 75-79.
- [56] Virag S, Zsuzsanna H. Development of an X-ray fluorescence spectrometric method for the analysis of atmospheric aerosol samples[J]. *Microchemical Journal*, 2005, 79: 37-41.
- [57] 罗崇富, 黄允文. 乌鲁木齐市大气TSP中28种元素的测定与变化规律的研究[J]. *干旱环境监测*, 1995(1): 7-10.
Luo Chongfu, Huang Yunwen. Determination for 28 elements in TSP of atmosphere and its change law[J]. *Arid Environmental Monitoring*, 1995 (1): 7-10.
- [58] Fang G C, Chang C N, Chu C C, et al. Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 308: 157-166.
- [59] 谢华林, 张萍, 贺惠, 等. 大气颗粒物中重金属元素在不同粒径上的形态分布[J]. *环境工程*, 2002, 20(6): 55-58.
Xie Hualin, Zhang Ping, He Hui, et al. Distribution of heavy metal elements in the different diametral atmospheric particulate matters[J]. *Environmental Engineering*, 2002, 20(6): 55-58.
- [60] Wang C X, Zhu W, Peng An, et al. Comparative studies on the concentration of rare earth elements and heavy metals in the atmospheric particulate matter in Beijing, China, and in Delft, the Netherlands[J]. *Environment International*, 2001, 26: 309-313.
- [61] Kuvarega A T, Taru P. Ambient dust speciation and metal content variation and PM in urban atmospheric air in TSP, PM₁₀ and PM_{2.5} of Harare (Zimbabwe)[J]. *Environ Monit Assess*, 2008, 144: 1-14.
- [62] 金婵, 张桂林, 李爱国, 等. 上海地区PM₁₀和PM_{2.5}中铁元素的种态研究[J]. *核技术*, 2006, 29(6): 410-415.
Jin Chan, Zhang Guilin, Li Aiguo, et al. M(O)ssbauer study of iron in atmospheric aerosols from three representative areas of Shanghai[J]. *Nuclear Techniques*, 2006, 29(6): 410-415.
- [63] Godelitsas A, Nastos P, Mertzimekis T J, et al. A microscopic and Synchrotron-based characterization of urban particulate matter (PM₁₀-PM_{2.5} and PM_{2.5}) from Athens atmosphere, Greece[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2011, 269(24): 3077-3081.
- [64] 郭晓勇, 方黎, 赵文武, 等. 基于模糊聚类算法的大气粒子激光电离质谱数据分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(8): 1713-1717.
Guo Xiaoyong, Fang Li, Zhao Wenwu, et al. Data analysis of laser desorption/ionization mass spectrum of atmospheric aerosol particles using fuzzy clustering algorithms[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(8): 1713-1717.
- [65] 杨书申, 邵龙义, 龚铁强, 等. 大气颗粒物浓度检测技术及其发展[J]. *北京工业职业技术学院学报*, 2005, 1(4): 36-39.
Yang Shushen, Shao Longyi, Gong Tieqiang, et al. An overview of the monitoring technology for airborne particulate concentrations[J]. *Journal of Beijing Vocational & Technical Institute of Industry*, 2005, 1(4): 36-39.
- [66] 何文权, 叶伯明. 能量色散X射线荧光光谱分析大气颗粒中多种元素[J]. *岩矿测试*, 2002, 21(4): 301-303.
He Wenquan, Ye Boming. The analysis of multi-elements in airborne particles by EDXRF[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2002, 21(4): 301-303.
- [67] 叶华俊, 郭生良, 姜雪娇, 等. 基于XRF技术的大气重金属在线分析仪的研制[J]. *仪器仪表学报*, 2012, 33(529): 1161-1165.
Ye Huajun, Guo Shengliang, Jiang Xuejiao, et al. Development of an atmospheric heavy metal analyzer based on X-ray fluorescence spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2012, 33(529): 1161-1165.
- [68] 回顾标准发展历程探寻国际管理经验之美国篇: 颗粒物(TSP、PM₁₀、PM_{2.5})指标缘何几经周折[J]. *中国环境科学*, 2011(12): 2017.
Review of the development process of international management standard in USA: Why the evaluation index of particulate matter (TSP, PM₁₀, PM_{2.5}) is twists and turns[J]. *China Environmental Science*, 2011 (12): 2017.
- [69] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB 3095—1996 环境空气质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
National Environmental Protection Agency, State Bureau of Technical Supervision. GB 3095—1996 ambient air quality standards[S]. Beijing: Chinese Environment Science Press, 1996.
- [70] 国家环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3095—2012 环境空气质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
The Ministry of Environmental Protection, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB 3095—2012 ambient air quality standards[S]. Beijing: Chinese Environment Science Press, 2012.

(责任编辑 陈广仁)