

大气降尘及人工粉尘在缬氨酸中的溶解特性研究

张 凌¹, 董发勤², 贺小春²

(1. 徐州工业职业技术学院, 江苏 徐州 221000; 2. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010)

摘 要: 针对自然降尘、工业区降尘及人工粉尘进行的物相、成分、表面形貌、元素含量及粒度分析表明, 降尘均以石英、方解石、钠长石、绢云母为主要物相成分, SiO_2 、 CaO 含量较高, K_2O 、 Na_2O 含量低。降尘粒度在 $0.3\sim 5\ \mu\text{m}$ 内集中分布, 小于 $2\ \mu\text{m}$ 的粉尘比例均超过 85%。粉尘颗粒多为无规则的团块状, 且颗粒表面粗糙。在模拟人体温度 37°C 条件下, 对比研究了 32 h 内粉尘在缬氨酸水溶液中的溶出行为和电化学作用。不同性质的粉尘的 pH 值和电导率变化趋势不尽相同, 大体上前 4 h 前各粉尘样品的 pH 值、电导率随时间增加上升较快, 8 h 后反应基本达到平衡。反应前后, 溶液 pH 值改变较小, 缬氨酸对粉尘溶解有较大缓冲作用。粉尘中元素 K、Ca、Na、Mg 的离子溶出总量为 $31\sim 331\ \text{mg/L}$, 其中 Ca 元素的溶出量最大为 $15\sim 255\ \text{mg/L}$, 其次为元素 K、Mg、Na。重金属离子 Fe、Zn、Mn、Pb、Ba、Cr、Ni、V 的离子溶出总量为 $3.06\sim 20.60\ \text{mg/L}$, Al、Si 离子溶出总量为 $1.12\sim 22.80\ \text{mg/L}$ 。粉尘中各元素主要在前 8 h 溶出较快, 各粉尘在中性缬氨酸水溶液中的溶解程度由大到小为: 硅灰石 > 蛇纹石 > 海泡石; 水泥厂降尘 > 自然降尘 > 电厂降尘。CaO 含量高的水泥厂降尘和硅灰石人工粉尘溶解程度最大, 表明其在中性缬氨酸环境中耐蚀性较差, 表现出较低的生物持久性。 SiO_2 含量高的电厂降尘和海泡石人工粉尘溶解程度最小, 具有较强耐蚀能力和较高生物持久性。

关键词: 粉尘; 特征分析; 缬氨酸; 溶解; 电化学特性

中图分类号: X831; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0849-08

The dissolution of natural dusts and artificial dusts in valine acid

ZHANG Ling¹, DONG Fa-qin² and HE Xiao-chun²

(1. Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221000, China; 2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: This paper describes the characteristics of natural dusts, artificial dusts and industrial dusts in such aspects as mineral phases, chemical components, morphology and sizes. Quartz, calcite, albite and sericite constitute the main phases of natural dusts and industrial dusts with high SiO_2 , CaO and low K_2O , Na_2O in chemical composition. The fine particles are mainly in the range of 0.3 to $5\ \mu\text{m}$, of which the dusts of sizes less than $2\ \mu\text{m}$ are over 85%. SEM observations show that the dusts are mainly irregular in shape, and the surface is rough. The dissolution and electrochemical action of dusts in valine acid liquor at the simulated human body temperature (37°C) in 32 hours were investigated. pH and electric conductivity values of these different dusts varied somewhat differently, and increased rapidly in the first 4 hours generally, and chemical reaction reached the equilibrium in 8 hours. Before and after the reaction, the pH values of the solution changed insignificantly; valine had larger buffer function on powder. The total amounts of dissolved ions of K, Ca, Na, Mg were in the range of 31

收稿日期: 2013-08-27; 修订日期: 2013-10-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40072020, 41130746)

作者简介: 张 凌(1979-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为环境监测与评价, E-mail: xzhangling-gw@163.com; 通讯作者: 董发勤(1964-), 男, 教授(博士), 研究方向为环境矿物学和矿物材料, E-mail: fqdong@swust.edu.cn.

~331 mg/L, with the amount of Ca dissolved ions being the highest, reaching 15 to 255 mg/L, followed by K, Mg, Na. The total amounts of dissolved ions of Fe, Zn, Mn, Pb, Ba, Cr, Ni, V were in the range of 3.06 ~ 20.60 mg/L and those of Al, Si were 1.12 ~ 22.8 mg/L. Each element was dissolved relatively rapidly in the first 8 hours. The relative solubility of dusts in valine acid was in order of wollastonite > serpentine > sepiolite; the cement plant industrial dusts > natural dusts > power plant industrial dusts. The wollastonite and power plant industrial dusts, which have high content of CaO, showed highest solubility, suggesting a poorer corrosion-resisting capability and lower bio-resistibility. Sepiolite and cement plant industrial dusts, which have high content of SiO₂, showed lowest solubility, suggesting a higher corrosion-resisting capability and stronger bio-resistibility.

Key words: dust; characteristic analysis; valine acid; dissolution; electrochemistry characteristics

大气降尘是指在空气环境条件下,靠重力自然沉降的颗粒物。降尘的形成和来源不同,工业生产、交通运输、能源利用和生活起居均能排放出大量的颗粒物而成为降尘的一部分。这些粉尘颗粒可以吸附有害物质,通过人体的呼吸系统,伤害呼吸道、肺泡、血液循环和其他系统(Suwido *et al.*, 2007)。降尘中 Pb、Ni、As、Zn 等重金属元素多富集在粒径小于 2.5 μm 的颗粒物上,它们能使小鼠细胞免疫功能受到抑制(Donaldson *et al.*, 2003)。对工业粉尘石油飞灰中金属的毒理特性进行生物体内试验表明,金属 V 和 Ni 等的加入会导致受试老鼠的体温下降、心率失常,同时产生延迟效应(Campen *et al.*, 2000)。Aust 等(2002)研究发现细颗粒物中的过渡金属成分引起肺上皮细胞氧化应激以及炎症介质释放。粉尘在人体酸性环境下的潜在危害性(生物活性)大小和揭示粉尘对人体的毒理机理具有重要的意义(李国武等, 2000)。氨基酸是组成生物基本物质蛋白质的重要成分,是生物体内不可缺少的营养成分之一,与生物的生命活动密切相关。研究粉尘在人体常见氨基酸——缬氨酸水溶液中的溶解特征有助于揭示粉尘的潜在危害性(生物活性)和对人体的毒性机理。本文在模拟 37℃ 条件下,对自然降尘(绵阳、西宁、西安)、工业区降尘(电厂、水泥厂)和人工粉尘(硅灰石、海泡石、蛇纹石)在缬氨酸水溶液中的溶解特征以及溶解前后的粉尘的特征变化进行了实验研究。

1 材料和方法

1.1 样品采集

实验样品采集使用 BFC-35D 型粉尘采样器,分别采集对大气有较大粉尘污染的火电厂区域和水泥厂区域降尘为工业生产区大气降尘样品,采集地点

为绵阳火力发电厂内自然沉降(FC-2)和江油双马水泥厂距烟囱 50~100 m 处平台上自然沉降(FC-12),选择无工业污染且自然环境良好的四川绵阳涪城区青义镇(FC-15B)、青海西宁南川东路(FC-18)、全国知名文教区陕西西安雁塔区丈八东路(FC-19)自然降尘作为自然粉尘样品;选择常见矿物硅灰石(DJ96-4)、海泡石(DJ96-23)、蛇纹石(DJ96-29)的人工矿物粉尘作为对比样品,各矿物样品以 YMJ-II 型陶瓷研磨机研磨 40 min 至过 200 目。选用上海康达氨基酸厂生产的层析纯试剂分别配制浓度为 3% 的缬氨酸水溶液。

1.2 实验方法

各样品以 D/max-III B 型 X 射线粉晶衍射仪进行物相分析;采用激光粒度分析仪 Mastersizer 2000 进行除人工粉尘外各样品粒度分析;以 Philips PW1404 型 X 射线荧光光谱仪进行粉尘样品的化学成分分析;以 LeicaS440 型二次电子成像扫描显微镜进行样品形貌分析。

8 种样品除开展以上粒度、XRD、XRF、SEM 等分析外,还进行了缬氨酸水溶液中的电化学参数测定及粉尘溶出元素含量的测定。电化学参数测定方法为分别将 100 mL 质量分数为 0.5% 的缬氨酸水溶液和 100 mL 质量分数为 3% 的缬氨酸水溶液注入盛有各粉尘样品的玻璃反应器中,粉尘样量均为 0.500 0 g。将反应器皿放入水浴振荡器,水温恒定为 37℃,并以 160 r/m 的转速振荡,反应时间 32 h。并于反应时段(1、2、4、8、16、32 h)时测定反应液的电导率和 pH 值。溶液电导率及溶液 pH 值分别使用上海精科 DDB-303A 直读式电导仪和 pHS-3C 数显 pH 计测定。粉尘溶出元素含量的测定采用美国 TJA 公司的 Atomscan Advatage ICP-AES 测定 2、4、8、16、32 h 时反应上清液中各微量元素含量。

2 结果与讨论

2.1 粉尘的粒度和形貌特征

粉尘的分散度是评价粉尘污染的重要指标之一。粉尘的粒度分析表明,粉尘粒度主要分布在 $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ 区间内。其中 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 占的比例最高,达 62.46%,具体数据见表 1。这一部分颗粒物已达到亚微米级,粒径最小,比表面积最大,吸附的有毒重金属、无机盐和有机物最多,可以直接危害人体细胞核、抑制免疫功能,致突变、致癌和致畸能力最强(杨家豪, 2006; Chang *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 2007)。小于 $2 \mu\text{m}$ 的粉尘在样品中所占比例均超过 85%,最高者可达 99% 以上,而小于 $5 \mu\text{m}$ 的粉尘比例均超过 99%。有报道大气颗粒中的重金属更容易富集在 $\text{PM}_{2.5}$ 的颗粒物上(张志刚, 2009)。粉尘的粒度分布主要由尘源和粉尘性质共同决定,水泥厂降尘与绵阳降尘粒度小于 $0.3 \mu\text{m}$ 的尘粒分别占 14% 和

6%,粒度分布比其他尘样宽。

观察各粉尘样品的扫描电镜图可知,采集自工厂的工业粉尘以不规则的团、块状、圆球形颗粒为主,其形貌特征与工厂原料、产品、排放物成分以及采用的加工条件相关;采集自绵阳、西安、西宁的自然降尘主要以无规则形的团、块状为主,并含有少量球状、纺锤体,天然沉降大颗粒表面几乎都有微小颗粒团聚;单颗粒表面有蚀坑和孔洞(董发勤等, 2005)。绵阳地区部分降尘颗粒呈针状、片状等无规则型体。所有自然降尘的颗粒表面均表现粗糙,但不同尘源颗粒物其具体形态不同,这主要与其成分和粒度相关。矿物样品粉碎前硅灰石粉尘颗粒呈柱状、短柱状,含少量粒状细小颗粒;海泡石呈土状,纤维短;蛇纹石呈片状。

2.2 粉尘的表面特征

电镜观察发现各粉尘在与缬氨酸水溶液反应 32 h 后,均有不同程度的溶解现象。电厂自然降尘反应后其原始团聚颗粒变分散,较光滑颗粒表面粗糙度增加,部分颗粒表面出现蚀坑和孔洞,溶蚀现象明显(图 1)。水泥厂降尘的粗颗粒疏松化,强度降低,表面溶蚀为较细小颗粒。绵阳、西安、西宁自然降尘的样品颗粒中片状型体结晶较好,结合物相综合分析为石英,其具有明显的锐形轮廓,反应后因溶蚀现象明显,晶体锐形轮廓消失,表面粗糙度增加明显。绵阳粉尘颗粒形成由细小颗粒构成的皮壳状构造,粒度相对减小,强度降低(图 2a);北方城市西宁与西安粉尘粗大颗粒表面出现松散现象,与缬氨酸反应溶蚀出明显蚀坑与孔洞,粗大颗粒转变为细小颗粒

表 1 粉尘各粒度分布百分比 %

Table 1 Size distribution of several dusts

样号	粒度/ μm						
	<0.3	0.3~0.5	0.5~1	1~2	2~5	5~10	>10
FC-2	0	44.74	46.18	6.88	1.52	0.64	0.04
FC-12	14.32	61.01	21.93	2.24	0.41	0.08	0.01
FC-15B	6.09	55.36	29.66	6.92	1.74	0.19	0.04
FC-18	0	59.85	31.82	6.67	1.50	0.14	0.02
FC-19	0	55.65	35.84	6.83	1.48	0.16	0.04

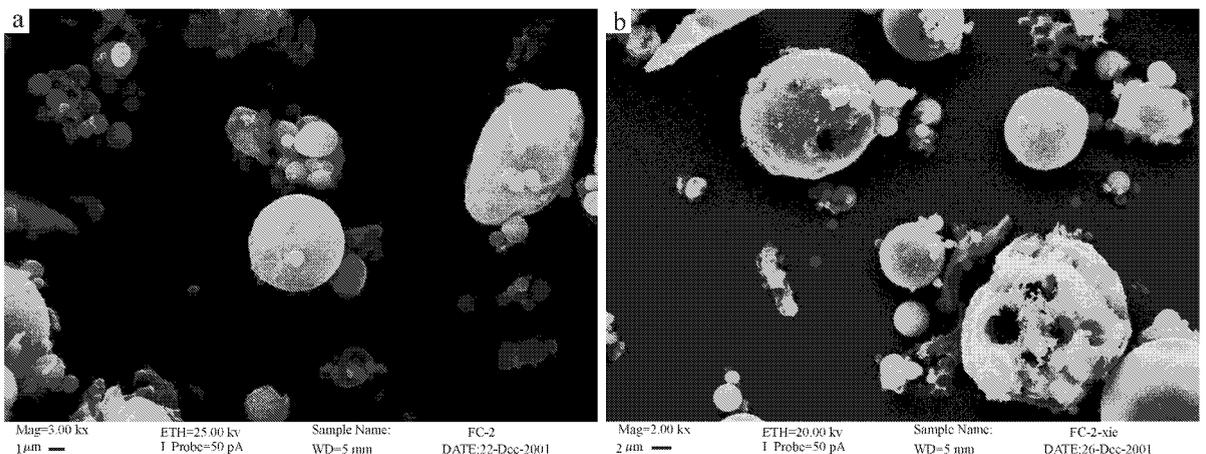


图 1 工业区降尘 FC-2 与缬氨酸反应前后 SEM 对比图

Fig. 1 SEM image of FC-2 industrial dust before and after reaction with valine acid

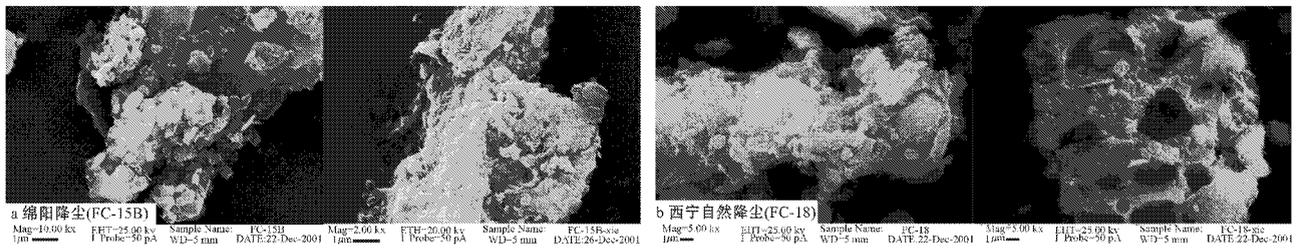


图 2 自然降尘与缬氨酸反应前后 SEM 对比图

Fig. 2 SEM image of natural dust before and after reaction with valine acid

(图 2b) 强度降低, 表面粗糙度明显增加。

人工粉尘经缬氨酸溶解后, 硅灰石短粗柱状颗粒部分呈现出松散纤维状, 反应前大颗粒上吸附有细小纤维也明显减少(图 3a)。纤维状海泡石反应后

表面溶蚀明显, 细小纤维溶解成由细小颗粒组成的串珠状, 柔性减弱, 且纤维端部变圆。片状蛇纹石反应后部分出现大量细小颗粒, 纤维溶解为串珠状, 纤维顶端变圆、变钝, 大颗粒表面粗糙度增加明显(图 3b)。

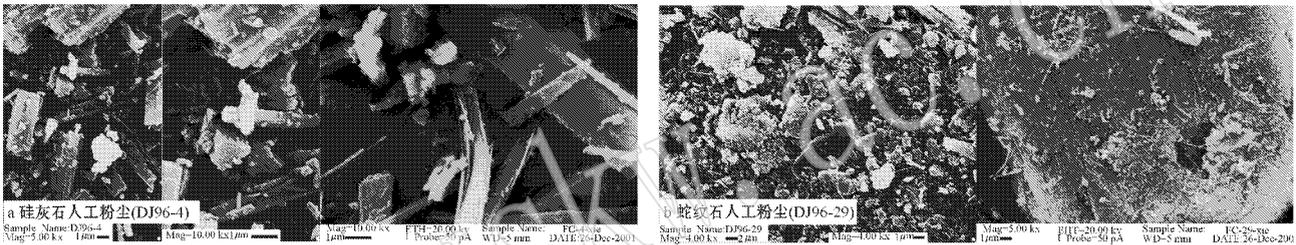


图 3 人工粉尘与缬氨酸反应前后 SEM 对比图

Fig. 3 SEM image of artificial dust before and after reaction with valine acid

2.3 粉尘的化学成分与物相成分特征分析

尘样 XRD 物相分析表明, 自然降尘的主要物相完全相同, 主要为石英、方解石、钠长石、绢云母, 这可能与沙尘源区一致, 来自西安的粉尘还含有少量钠蒙脱石, 可能的原因是自然降尘的风化作用较弱,

其它细小物相没有沉降而使其物相趋于一致。工业区降尘的物相主要由工厂采用的原料、制品决定, 但同时也受自然元素的影响。本次采集的电厂和水泥厂粉尘物相基本相同。不同采集地点的大气尘样品物相类别见表 2。

表 2 大气降尘中的主要物相
Table 2 Major phases of atmospheric dusts

编号	FC-2	FC-12	FC-15B	FC-18	FC-19
所含物质 (由多到少)	石英 莫来石 角闪石 蛇纹石 沸石	方解石 石英 硅酸三钙 钠蒙脱石 角闪石 金云母	石英 方解石 白云母(绢云母) 钠长石	石英 方解石 钠长石 白云母(绢云母)	石英 方解石 白云母(绢云母) 钠长石 钠蒙脱石

自然降尘中都含有质量分数较高的 SiO_2 , Al_2O_3 、 MgO 含量较少。工业区降尘成分随生产不同而产生较大差异, 除 MgO 含量相似外, SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 均差别明显。人工粉尘的化学成分含量差别最为明显。各粉尘化学成分具体数据见表 3。

在天然和工业区降尘中检出的微量元素中主要有 Zn 、 Zr 、 Sr 、 Cr 、 Co 、 Pb 、 Ba 等, 各微量元素的分布有较大差异, 主要与其粉尘采集地有关。大气降尘中的部分重金属元素如 Pb 、 Zn 、等对人体危害极大(周卫静 2009)。携带有重金属和有机污染物的颗粒物

严重影响了城市大气环境质量和居民健康情况。工业区降尘的平均 Pb 含量(78.05 mg/L)高于自然降尘的平均 Pb 含量(37.23 mg/L)。值得注意的是 3 处城市自然降尘中的平均含量 Ba(1 119.50 mg/L)、Zr(686.80 mg/L)、Cr(104.13 mg/L)均大于 2 处工

业区降尘的平均含量 Ba(507.32 mg/L)、Zr(227.55 mg/L)、Cr(80.34 mg/L)。这表明城市降尘不仅受到短期高浓度污染物暴露影响,同时又受到长期低浓度污染物暴露影响;既受到本城市的颗粒物污染影响,又受到周边城市的颗粒物污染影响。

表 3 各粉尘样品化学成分含量表

$w_B/\%$

Table 3 Percentage of chemical compositions of dust samples

样号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	SUM
FC-2	53.09	1.26	23.16	5.36	0.03	2.91	1.51	0.22	2.78	0.23	9.61	100.15
FC-12	16.84	0.20	5.20	3.33	0.02	44.71	1.46	0.11	3.33	0.03	25.17	100.40
FC-15B	41.36	0.56	10.75	5.65	0.11	14.73	2.22	0.63	2.13	0.23	21.59	99.94
FC-18	54.77	0.52	10.52	4.58	0.09	10.09	2.79	1.40	1.92	0.19	13.58	100.44
FC-19	49.70	0.64	12.31	4.37	0.12	10.67	2.31	1.53	2.18	0.29	15.37	99.48
DJ96-4	50.83	0.05	0.40	0.23	0.03	44.27	0.46	0.05	0.08	0.07	3.49	99.96
DJ96-23	70.15	0.25	4.82	1.91	0.17	1.00	13.45	0.41	0.51	0.13	7.37	100.17
DJ96-29	40.33	0.09	2.21	7.82	0.12	1.26	36.91	0.10	0.06	0.06	11.26	100.22

2.4 粉尘在缬氨酸溶液中的溶解性研究

可通过测定在 37℃ 条件下,缬氨酸溶液反应前后的 pH 值和电导率变化,同时运用 ICP 手段检测粉尘与缬氨酸在不同反应时间下溶液中各离子含量变化,综合分析各粉尘在缬氨酸溶液中的溶解特性,并通过各样品的不同溶解特性来综合分析其在生物体内的耐久性。

2.4.1 粉尘的电化学特性

粉尘与缬氨酸溶液作用 32 h 过程中 pH 值和电导率随时间变化见图 4、图 5。不同粉尘在中性缬氨酸水溶液中 pH 值偏离中性点愈多,其在溶液中的离子浓度就越大。粉尘在缬氨酸溶液中的电离与水解

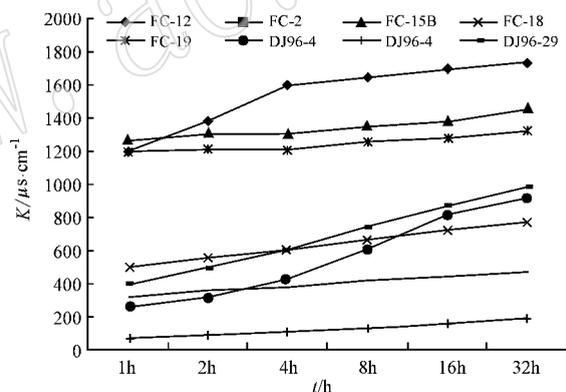


图 5 粉尘在缬氨酸溶液中电导率变化图

Fig. 5 Variation of conductivity in the process of dusts/valine acid interaction

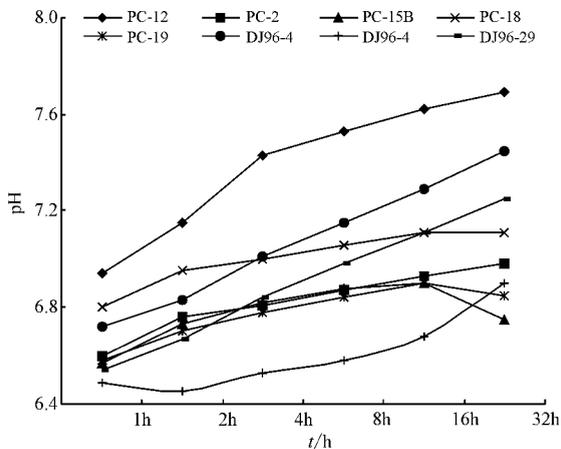


图 4 粉尘在缬氨酸溶液中的 pH 值变化图

Fig. 4 Variation of pH in the process of dusts/valine acid interaction

离子引起电导率的变化,因此粉尘在缬氨酸水溶液中的溶解性能可用电导率大小和 pH 值变化来表征。不同来源粉尘在缬氨酸溶液中 pH 值和电导率的变化特征及变化趋势基本相同,均随反应时间的增加而增大。

在中性缬氨酸溶液中,37℃ 反应条件下各粉尘反应前后的 pH 增加值为 0.18~0.75 个单位,整体变化差异较小。除自然降尘在反应 16 h 后 pH 值略有下降外,其余样品 pH 值均缓慢上升,2 h 到 4 h 间 pH 值上升速度较快。自然降尘的 pH 增加值较小,为 0.18~0.31 个单位,含 Ca、Mg 离子较多的水泥厂降尘与人工粉尘硅灰石、蛇纹石 pH 增值最大,变化范围为 0.71~0.75 个单位。缬氨酸溶液中 pH 值

变化反映出粉尘在溶液中的溶解、电离以及水解过程。缬氨酸的羧基脱氢情况由氢离子变化体现。因粉尘在缬氨酸溶液中 pH 值变化与其在水溶液中变化趋势一致,可知缬氨酸溶液中的 pH 值主要取决于粉尘样品中粉尘的 pH 值。

随时间增加,大多数粉尘溶液电导率在前 4 h 内上升较快,8 h 后各粉尘的变化特征相似,作用结果为缬氨酸发生明显的分解现象。尘样与缬氨酸反应液的电导率数值表征粉尘中金属离子在缬氨酸溶液中的电离与溶出过程。与 pH 值变化相类似,水泥厂降尘与人工粉尘硅灰石、蛇纹石的电导率增加值较大,为 529~652 $\mu\text{S}/\text{cm}$,表明其化学活性较强,溶解能力较其他样品更大;自然粉尘的电导率增加值较小,为 130~277 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。来源不同的粉尘的电导率有较大的差异,除与离子浓度及其电荷有关外,可能与粉尘中离子水解及各离子与缬氨酸形成配合物差异有关。不同粉尘在缬氨酸水溶液中的溶解趋势大体一致,除人工粉尘硅灰石样液电导率在 4~16 h 内反应速度加快外,其余粉尘均在反应前 4 h 内电导率上升最快。不同来源的粉尘在溶液中电导率相差较大可能是受不同污染源的影响,同时也受粉尘颗粒粒径的影响还与粉尘的成分、粒度和吸附作用等因素有关。各粉尘在缬氨酸溶液里作用强弱顺序为:水泥厂降尘>绵阳降尘>西安降尘>蛇纹石人工粉尘>硅灰石人工粉尘>西宁降尘>电厂降尘>海泡石人工粉尘。

2.4.2 粉尘的元素溶出特性分析

粉尘在缬氨酸水溶液中共溶出 Ca、K、Mg、Si、Ni、Na、Zn、Al、Fe、Ba、Mn 等 15 种元素,其溶出微量元素种类的多少及其含量能充分表明粉尘与缬氨酸作用的强弱。图 6 为粉尘离子溶出总量图,图 7 为一般金属元素 K、Ca、Na、Mg 离子溶出总量图,图 8 为重金属元素 Fe、Zn、Mn、Pb、Ba、Ni、V 离子溶出总量图,图 9 为元素 Al、Si 离子溶出总量图。

分析图 6 可知除绵阳降尘中离子溶出总量随反应时间增加而小幅度减小外,多数粉尘样品中离子溶出总量均随反应时间延长而明显增加,呈上升趋势。离子溶出总量最大的为 350 mg/L 的水泥厂自然降尘;离子溶出总量最小的为 43 mg/L 海泡石人工粉尘。综合分析图 6 与图 7,各尘样的 14 种离子溶出总量与 K、Ca、Na、Mg 这 4 种离子溶出总量相比较,不仅溶出趋势相同,数值也十分接近,这表明粉尘溶于缬氨酸溶液中的离子主要是 K、Ca、Na、Mg 4

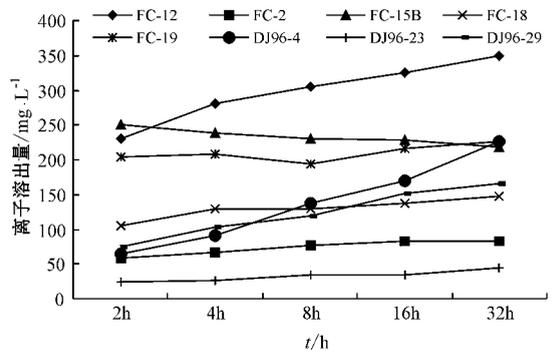


图 6 粉尘离子溶出总量

Fig. 6 Total amount of dust ions dissolved

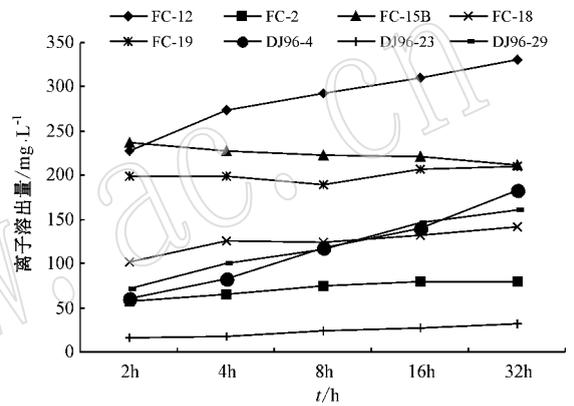


图 7 K、Ca、Na、Mg 离子溶出总量

Fig. 7 Total amount of ions of K, Ca, Na, Mg dissolved

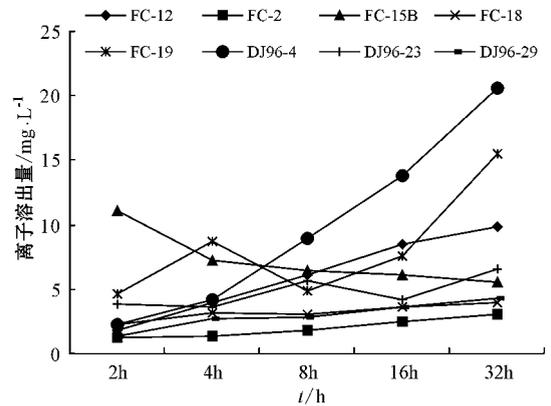


图 8 Fe、Zn、Mn、Pb、Ba、Cr、Ni、V 离子溶出总量

Fig. 8 Total amount of ions of Fe, Zn, Mn, Pb, Ba, Cr, Ni, V dissolved

种离子溶出总量为 31~331 mg/L,其中 Ca 元素的溶出量最大为 15~255 mg/L,是主要溶出元素。根据各粉尘的化学成分数据,CaO 含量高达 44.71% 的水泥厂降尘离子溶出最快,而 SiO₂ 含量高达 70.15%

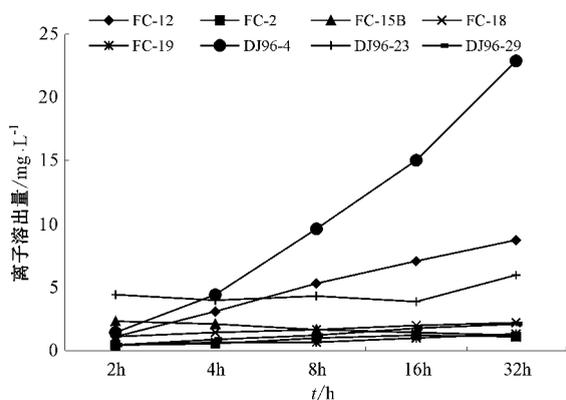


图 9 Al、Si 离子溶出总量

Fig. 9 Total amount of ions of Al, Si dissolved

海泡石人工粉尘的离子溶出最慢。各粉尘溶出离子总量由大到小顺序为:水泥厂降尘>西安降尘>硅灰石人工粉尘>绵阳降尘>蛇纹石人工粉尘>西宁降尘>电厂降尘>海泡石人工粉尘,其排列顺序与各粉尘电导率变化顺序基本相同。

各粉尘样品均在缬氨酸溶液中溶出了重金属离子 Fe、Zn、Mn、Pb、Ba、Cr、Ni、V,离子总量为 3.06~20.60 mg/L 之间,明显小于 K、Ca、Na、Mg 的离子总量 31~331 mg/L,综合比较图 6、图 7、图 8,发现重金属离子的溶出趋势有明显不同。如图 8 所示,硅灰石人工粉尘重金属离子总量均随时间上升最快,西安和西宁自然降尘的重金属离子总量在反应 4 h 后缓慢下降而后再持续上升,其余尘样的重金属离子总量随反应缓慢上升,在 8 h 后在基本保持平衡。重金属离子溶出时部分元素可能受其它元素的竞争性溶出等原因出现溶出总量减小,或受溶出元素与缬氨酸结合状态影响而表现出缓慢的下降趋势。依据前人对大气颗粒物中重金属来源的分析,Fe 和 Mn 元素源于土壤颗粒,Zn、Ni、Pb、Cr 元素除土壤来源外,可能与人类活动有关,受到一定叠加工业污染的影响(谢东海等,2012;刘齐等,2012)。粉尘中各重金属溶出数据表明,Fe、Zn、Mn、Pb、Ba、Cr、Ni、V 元素的溶出量分别为 0.01~0.86、0.74~8.70、0.02~1.32、0.01~0.13、0.02~0.24、0.02~0.19、0.80~19.25 和 0.04~0.79 mg/L,各尘样中含量较高的元素是 Zn、Ni。因此,除人工粉尘外的自然降尘均存在一定重金属污染情况。各尘样 Al、Si 离子溶出总量为 1.12~22.8 mg/L(图 9),在数值上与重金属离子总量接近,在反应趋势上与一般金属元素的溶出趋势相似,Al、Si 离子溶出总量与反应时间成正

比。硅灰石人工粉尘的 Al、Si 离子溶出总量为最高为 22.88 mg/L,反应速率最快,其中 Si 离子溶出含量为 22.84 mg/L,这表明硅灰石与缬氨酸反应后其化学活性降低,Si—O 四面体结构中的 Si 能较轻易地溶解出来。各粉尘中离子溶出顺序与元素性质、含量、元素的结合状态及粉尘粒径有关。

粉尘-缬氨酸-水组成的多相体系中,粉尘在缬氨酸中的溶解作用是一个包含微粒、胶粒、络合离子和离子化的复杂过程,粉尘的成分、结构、粒度、表面活性等是影响粉尘中各物质元素溶解和络合的重要因素。缬氨酸与粉尘作用后可使矿物阳离子从粉尘中溶出,并与缬氨酸发生配合反应。人工粉尘中的硅灰石、蛇纹石由于表面羟基化较强,在缬氨酸水溶液中有较高的溶解度,溶解以配合作用为主,而海泡石表面羟基化作用较弱,与氨基酸的作用为配合作用和吸附作用并存,且以后者为主,溶出离子总量最小溶解度低。海泡石在缬氨酸中的电导率和离子溶出总量均为最小,这表明缬氨酸对海泡石的溶解能力最弱,海泡石具有较强的耐蚀能力,生物持久性较高。粉尘中各元素主要在前 8 h 溶出较快,此后溶出速度减缓。大部分元素的溶出均呈上升趋势。

3 结论

(1) 各粉尘在缬氨酸水溶液中的溶解特性与粉尘的粒度、化学成分、物相、电化学特性等密切相关。降尘粒度分布在 0.3~5 μm 区间内,小于 2 μm 的粉尘在样品中所占比例均超 85% 以上,粉尘的粒度分布主要由尘源和粉尘性质共同决定。自然降尘主要以地壳元素 Si、Al、Ca 为主,以石英、方解石、钠长石、绢云母矿物相为主。

(2) 电镜分析表明,反应前自然降尘颗粒呈无规则的团、块状和大小颗粒的相互团聚现象,且颗粒表面粗糙。在与缬氨酸水溶液反应 32 h 后,降尘与人工粉尘均表现出明显的溶蚀现象:团块状颗粒的粗大颗粒疏松塌陷,表面溶蚀为较细小颗粒,表面疏松化,强度降低,粗糙度增加;纤维状粉尘的细小纤维溶解成由细小颗粒组成的串珠状,柔性减弱,且纤维端部变圆、变钝。

(3) 各粉尘含有质量分数差别较大的 SiO₂ (70.15%~16.84%) 和 CaO (44.71%~0.4%)。缬氨酸水溶液中粉尘溶出离子基本是 K、Ca、Na、Mg,粉尘中各元素主要在前 8 h 溶出较快,其中 Ca 元素

溶出量最大,含量为 15~255 mg/L。

(4) 各粉尘与缬氨酸反应 32 h 后 pH 值在 6.75~7.69 间,粉尘对中性缬氨酸 pH 值影响较小。反应液的 pH 值和电导率随时间变化大体趋势相似,均与反应时间成正比,前 4 h 前各粉尘样品的 pH 值电导率随时间增加上升较快,8 h 后反应基本达到平衡。各尘样反应液电导率数值大小排列顺序与粉尘在缬氨酸水溶液中离子溶出总量大小排序基本相同。

(5) 结合溶出离子总量综合分析,粉尘的溶解程度由大到小为:硅灰石>蛇纹石>海泡石;水泥厂降尘>自然降尘>电厂降尘。CaO 含量高的水泥厂降尘和硅灰石人工粉尘溶解程度最大,表明其在酸性缬氨酸环境中耐腐蚀性较差,表现出较低的生物持久性。SiO₂ 含量高的电厂降尘和海泡石人工粉尘溶解程度最小,表明其与缬氨酸作用较弱,在模拟人体环境中具有较强耐蚀能力,生物持久性较高;自然降尘样的溶解程度居中。

致谢 感谢西南科技大学的固体废物处理与资源化教育部重点实验室副主任谌书博士及其他各位老师,在样品测定过程中给予的协助与支持!

References

- Aust A E, Ball J G, Hu A A, *et al.* 2002. Particle characteristics responsible for effects on human lung epithelial cells[J]. *Res. Rep. Health Eff. Inst.*, 12: 1~65.
- Bell M L, Dominici F and Ebisu K. 2007. Spatial and temporal variation in PM_{2.5} chemical composition in the United States for health effects studies[J]. *Environmental Health Perspectives*, 115(7): 989~995.
- Campen M J. 2000. Cardiopulmonary Toxicity of Particulate Matter Air Pollution - Associated Transition Metals Rodents[D]. Doctoral Dissertation, the University of North Carolina, American.
- Chang L T, Tang C S, Pan Y Z, *et al.* 2007. Association of heart rate variability of the elderly with personal exposure to PM₁, PM_{1-2.5}, and PM_{2.5}[J]. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 79(7): 552~556.
- Donaldson K, Stone V, Borm P J A, *et al.* 2003. Oxidative stress and calcium signaling in the adverse effects of environmental particles (PM₁₀ I J]. *Free Rad. Bio. Med.*, 34: 1369~1382.
- Dong Faqin, He Xiaochun and Li Guwu. 2005. Study on the basic characteristics of several atmospheric dusts in the norther China[J]. *Mineral Petrol.*, 25(3): 114~117(in Chinese).
- GB/T15265-1994. Ambient Air, Determination of dust[S](in Chinese).
- Li Guowu, Dong Faqin, Feng Qiming, *et al.* 2000. Dissolubility and bio-resistibility of porous fibrous minerals in amino acid[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 19(3): 220~225(in Chinese with English abstract).
- Liu Qi, Xiong Shasha and Liu Wenjun. 2012. An analysis of pollution characteristics of the heavy metal in inhalable particulate matters in liuzhou city[J]. *Environmental Science Survey*, 31(1): 76~79(in Chinese).
- Suwido H L, Hidenori T, Aswin D U, *et al.* 2007. Impacts of haze in 2002 on social activity and human health in Palangka Raya[J]. *Tropics*, 16(3): 275~282.
- Xie Donghai, Chen Nan, Xue Yin, *et al.* 2012. Study on concentration of atmospheric particles and heavy metals in Spring in Haikou[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 40(4): 2172~2175(in Chinese).
- Zhang Zhigang. 2009. Anshan city ambient air particles in the distribution of heavy metals[J]. *Environmental Monitoring in China*, 25(5): 103~106(in Chinese).
- Zhou Weijing. 2009. Study of Trace Metals in Airborne Particles[R]. Hebei University(in Chinese).

附中文参考文献

- 董发勤, 贺小春, 李国武. 2005. 我国北方部分地区大气粉尘的特征研究[J]. *矿物岩石*, 25(3): 114~117.
- GB/T15265-1994. 环境空气, 降尘的测定[S].
- 李国武, 董发勤, 冯启明等. 2000. 多孔纤维矿物在氨基酸水溶液中的溶解性及其生物持久性研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 19(3): 220~225.
- 刘齐, 熊莎莎, 刘文军. 2012. 柳州市空气可吸入颗粒物中重金属污染特征分析[J]. *环境科学导刊*, 31(1): 76~79.
- 谢东海, 陈楠, 薛英, 等. 2012. 海口市春季大气颗粒物浓度及重金属元素分析[J]. *安徽农业科学*, 40(4): 2172~2175.
- 张志刚. 2009. 鞍山市环境空气颗粒物中重金属元素分布特征[J]. *中国环境监测*, 25(5): 103~106.
- 周卫静. 2009. 大气颗粒物中重金属元素的测定研究[R]. 河北大学.