

# 成都市灰霾与正常天气下大气 $PM_{118}M_{2.5}$ 的化学元素特征\*

王启元<sup>1,2</sup> 曹军骥<sup>2,1\*\*</sup> 甘小凤<sup>3</sup> 涂夏明<sup>1</sup> 沈振兴<sup>1</sup> 郭旭<sup>2</sup> 陶俊<sup>4</sup>

(1 西安交通大学环境科学与工程系, 西安, 710049; 2 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安, 710075; 3 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安, 710049; 4 环境保护部华南环境科学研究所, 广州, 510655)

**摘 要** 为研究成都市灰霾期间  $PM_{2.5}$  中元素的特征, 于 2009 年 4 月和 5 月采集环境大气中  $PM_{2.5}$  样品, 用 X 射线荧光光谱法测定元素含量。研究结果表明, 成都市非灰霾与灰霾期间  $PM_{2.5}$  的质量浓度分别为  $124.9 \mu g \cdot m^{-3}$  和  $152.8 \mu g \cdot m^{-3}$ ; Na Mg Al Si 和 Ca 的质量浓度在非灰霾期间略高于灰霾期间, 其它元素则基本上是灰霾大于非灰霾期间。富集因子分析表明, Na Mg Al Si 和 Ca 在不同天气下主要是地壳来源, 而 Cu Zn Mn Pb Br S Cd As 和 Cl 在灰霾期间更容易富集, 与人类活动密切相关。因子分析显示, 灰霾期间重金属元素主要来源于机动车排放、地面扬尘、冶金化工。

**关键词**  $PM_{2.5}$ , 元素, 富集因子, 因子分析。

灰霾是指当相对湿度小于 80% 时, 大量细小灰尘、硫酸盐、硝酸盐、有机碳氢化合物等粒子悬浮在大气中, 使能见度小于 10km, 空气普遍出现混浊的天气现象<sup>[1]</sup>。近年来, 随着城市化进程的快速发展, 城市大气污染加剧, 灰霾天气也随之增多。由于灰霾条件下, 大气中细粒子的含量高, 不但能进入并沉积于呼吸道至肺部, 且其载带的各种物质特别是重金属元素会对人体诱发疾病, 甚至具有较强的致癌、致畸、致突变作用, 如 Ni As 和 Cr 等重金属就是较明确的致癌物质<sup>[2-3]</sup>。国内外有许多关于元素总量及其危害的研究<sup>[4-7]</sup>, 但是对灰霾期间  $PM_{2.5}$  中元素的研究尚不多见<sup>[8]</sup>。

成都市地处四川盆地, 风速小, 静风频率高, 且成都市又是典型的煤烟型大气污染城市, 大气中  $PM_{2.5}$  浓度长期居高不下, 灰霾天气逐渐增多。为制定有效污染控制措施, 有必要考察其污染来源。

本文通过  $PM_{2.5}$  中元素的分析, 了解成都市  $PM_{2.5}$  中各元素的污染状况、组成特征及其来源, 为其治理提供参考依据。

## 1 试验部分

### 1.1 大气 $PM_{2.5}$ 样品的采集

2009 年 4 月 18 日—5 月 18 日使用配有 2.5 $\mu m$  切割头的便携式微流量采样器 (Mini-vol Sampler, Airmetrics, USA) 采集成都市大气中  $PM_{2.5}$  样品, 采样器流量  $5L \cdot min^{-1}$ , 使用直径为 47mm 的 Teflon 滤膜。采样点设置在中国科学院成都分院内学生宿舍楼顶, 距离地面约 20m。每 24h 更换一次滤膜, 共获得样品 31 个。除采样期间有两天发生沙尘天气外, 根据浊度仪的观测数据将相对湿度 < 80% 且能见度小于 10 km 时划为灰霾天气, 能见度大于 10 km 时为非灰霾天气<sup>[1]</sup>。

### 1.2 样品分析

利用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 进行重金属元素分析, 本次实验共分析了 23 种元素, 包括: Na Mg Al Si P S Cl K Ca Ti Cr Mn Fe Co Ni Zn As Br Mo Cd Ba Pb 和 Cu

2009 年 7 月 22 日收稿。

\* 中国科学院西部之光联合学者项目 (0929011018), 国家自然科学基金项目 (40675081), 中国科学院百人计划项目 (KZCX2-YW-BR-10) 资助。

\*\* 通讯联系人, E-mail: cao@bess.llq.ac.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 灰霾期 PM<sub>2.5</sub>中元素的浓度特征

表 1 给出了成都市非灰霾 (NHD) 与灰霾 (HD) 期间 PM<sub>2.5</sub> 的质量浓度和各元素的日平均质量浓度。NHD 与 HD 期间 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的变化范围分别为 55.1—235.3 μg·m<sup>-3</sup> 和 116.7—195.0 μg·m<sup>-3</sup>。从表 1 中可以看出, NHD 与 HD 的 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度分别是美国国家 PM<sub>2.5</sub> 日均质量浓度标准 (35 μg·m<sup>-3</sup>) 的 3.6 和 4.4 倍, 这说明成都市 PM<sub>2.5</sub> 污染比较严重。与国内其它城市研究结果相比, 成都市大气 PM<sub>2.5</sub> 的污染水平略低于西安市<sup>[9]</sup> 平均质量浓度 (159.9 μg·m<sup>-3</sup>) 而远高于广州市<sup>[10]</sup> 和杭州市<sup>[11]</sup> PM<sub>2.5</sub> 的质量浓度 (81.7 和 66 μg·m<sup>-3</sup>)。

表 1 成都市非灰霾天气和灰霾天气期间元素的质量浓度

Table 1 The mass concentrations of elements in PM<sub>2.5</sub> at different sampling days in Chengdu

元素	非灰霾天气 (NHD)		灰霾天气 (HD)		北京市 <sup>[12]</sup>	杭州市 <sup>[13]</sup>	瓦里关 <sup>[14]</sup>
	样品数	浓度 / ng·m <sup>-3</sup>	样品数	浓度 / ng·m <sup>-3</sup>	浓度 / ng·m <sup>-3</sup>	浓度 / ng·m <sup>-3</sup>	浓度 / ng·m <sup>-3</sup>
Na	13	605.4±283.0	16	524.5±232.6	390.0	1150	541—1150
Mg	13	512.9±434.9	16	340.2±361.6	220.0	500	1430—3230
Al	13	1582.0±1308.0	16	1148.0±1712.6	530.0	2730	2110—3410
Si	13	1185.4±945.1	16	1116.3±1559.6	—	8800	—
P	13	40.4±22.8	16	131.2±100.9	—	510	—
S	13	2597.4±651.7	16	6061.1±2419.1	5890	5740	—
Cl	13	400.2±393.3	16	1958.0±1749.1	—	—	436—867
K	13	2802.1±1668.5	16	3647.9±1851.5	—	4160	1190—2200
Ca	13	1306.9±1094.1	16	820.6±895.5	750.0	4170	2010—4280
Ti	13	121.6±83.8	16	121.7±105.7	30.0	170	106—220
Cr	13	7.2±4.1	16	14.7±6.5	20.0	20	—
Mn	13	74.8±35.6	16	97.1±40.7	30.0	130	27.5—52.9
Fe	13	1425.9±959.7	16	1570.1±1247.3	650.0	2190	1720—3910
Co	13	3.4±2.5	16	3.2±3.7	3.9	—	0.63—1.84
Ni	13	3.3±2.7	16	4.0±3.2	60.0	20	—
Zn	13	323.9±113.3	16	439.8±144.0	320.0	550	9.5—26.3
As	13	0.4±1.3	16	10.3±10.0	10.0	120	0.7—3.37
Br	13	9.0±7.1	16	30.1±17.7	—	70	1.07—2.67
Mo	13	7.1±6.1	16	6.1±6.7	—	—	—
Cd	13	5.7±9.5	16	7.3±10.4	3.4	10	—
Ba	13	27.0±23.5	16	17.3±24.4	—	480	21.3—45.3
Pb	13	132.9±42.8	16	222.3±72.9	110	370	—
Cu	13	23.8±6.5	16	33.5±8.6	40.0	130	—
PM <sub>2.5</sub> *	13	124.9±51.2	16	152.8±22.5	—	—	—

\* 浓度单位为 μg·m<sup>-3</sup>。

分析的 23 种元素中, 在 NHD 期间浓度较高的元素有 Al、Si、S、K、Ca 和 Fe, 共占 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的 8.7%。这 6 种元素中浓度最高的是 K (2802.1 ng·m<sup>-3</sup>), 其次是 S、Al、Fe, 分别为 2597.4、1582.0 和 1425.9 ng·m<sup>-3</sup>。在 HD 期间浓度较高的元素有 Al、Si、S、Cl、K 和 Fe, 占 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的 10.1%, 其中浓度最高的是 S (6061.1 ng·m<sup>-3</sup>), 其次是 K、Cl、Fe, 分别为 3647.9、1958.0 和 1570.1 ng·m<sup>-3</sup>。从表 1 中还可以看出, Na、Mg、Al、Si、Ca 等地壳元素的质量浓度在 NHD 期间均高于 HD 期间, 这可能是由于 NHD 期间风速比 HD 期间大, 引起地面扬尘所造成。而其它元素的质量浓度基本上是 HD 大于 NHD 期间。与国内城市相比较<sup>[12-14]</sup>, HD 期间大多数元素的质量浓度都大

于北京市而小于杭州市. HD 期间 Na Mg Al Ca Fe等地壳元素的质量浓度比瓦里关小, 这可能是由于瓦里关通常风比较大, 土壤对大气气溶胶的贡献较大<sup>[13]</sup>, 而成都市静风频率高且雨量比较充足, 从而造成地壳元素比瓦里关低. 此外, 成都市 PM<sub>2.5</sub>中其它的污染元素的质量浓度基本上都大于瓦里关.

研究发现, HD 与 NHD 期间元素质量浓度比率的变化范围一般都在 0.6—4.9 之间. 其中浓度比率最大的是 As, 比值高达 28.3 其次是 Cl Br和 P等, 比值分别为 4.9 3.3和 3.2(图 1), 说明这 4 种元素在 HD 期间有所富集, 与人为活动密切相关. Si Ti Fe等元素在 HD 与 NHD 期间的质量浓度变化不大, 是相对稳定的元素, 这是因为大气中 Si Ti Fe主要来自土壤扬尘而受人为污染较少<sup>[15]</sup>.

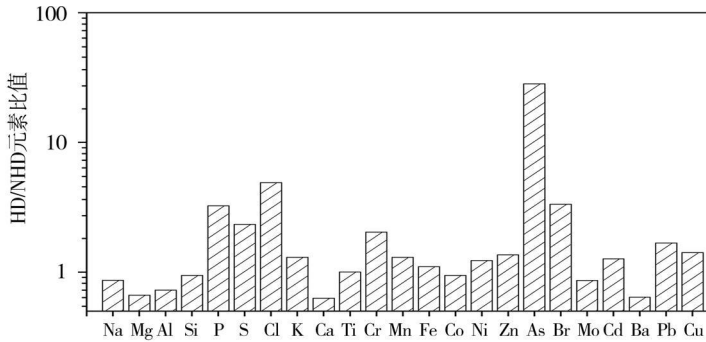


图 1 成都市灰霾 (HD) 与非灰霾 (NHD) 期间 PM<sub>2.5</sub>中各元素的质量浓度比

Fig 1 The ratio of elements in PM<sub>2.5</sub> between haze and normal days in Chengdu

2.2 灰霾期 PM<sub>2.5</sub>中元素的富集特征

富集因子主要是用来判断元素是地壳来源还是人为来源<sup>[16]</sup>. 取 Ti 为参比元素, 计算公式如下:

$$EF(Ti \text{ 为参比元素}) = \frac{(C_{\text{元素}} / C_{Ti})_{\text{气溶胶}}}{(C_{\text{元素}} / C_{Ti})_{\text{地壳}}}$$

式中, 各元素浓度背景值取四川省土壤背景平均值, Si P S Cl则取土壤丰度值<sup>[17-18]</sup>. 研究表明<sup>[16]</sup>, 当元素的富集因子 EF < 10 时, 则可认为是非富集的成分, 主要来源于土壤地壳或岩石风化等自然源; 当富集因子 EF > 10 时, 则认为被富集了, 主要来源于人为污染.

从元素的富集因子可以看出(图 2), 其变化范围比较大, 有的元素富集因子相差几个数量级. 根据计算结果可以把 NHD 和 HD 期间元素的富集情况分为三类: (1)为亏损元素, 富集因子小于 1, 包括 Si和 Al (2)Mg Fe Ba Ca Na Ni Co Mn Cr P和 K 等元素的富集因子均小于 10, 表明以上元素主要是地壳来源, 来自于地表土的风力起尘. (3)Cu Zn Mo Pb Br S和 Cd 等元素的富集因子均大于 10, 表明这些元素主要是受人为污染源的影响而受土壤扬尘等自然源的影响较小. 其中 Cd在 NHD和 HD期间最高, 分别为 4195.7和 6541.0

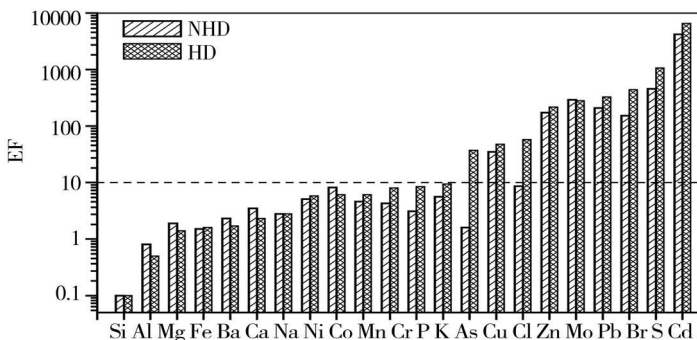


图 2 成都市非灰霾 (NHD) 与灰霾 (HD) 期间 PM<sub>2.5</sub>中各元素的富集因子

Fig 2 Enrichment factors of PM<sub>2.5</sub> elements in normal and haze days in Chengdu

从图 2 中还可以看出, As 和 Cl 在 NHD 期间富集因子均小于 10, 分别为 1.6 和 8.6, 而在 HD 期间富集因子均大于 10, 分别为 37.1 和 57.7. 燃煤是 As、Cl 的主要来源, 成都市是典型的煤烟型污染城市, 而且灰霾期间低风速和稳定的大气结构都会使得底层大气中 As 和 Cl 更容易积累富集, 因此造成了元素在灰霾期间富集因子较高. Sun 等<sup>[19]</sup>对北京灰霾和正常天气的气溶胶元素研究结果表明, As、Cl 在灰霾天气的浓度分别是正常天气的 6.4 和 7.3 倍, 本文的结果与 Sun 的研究结果一致.

### 2.3 灰霾期重金属元素的因子分析

受体模型是解析大气颗粒物中化学组分来源的一种重要方法. 本文应用 SPSS11.5 软件对样品的重金属元素浓度数据进行最大方差旋转因子分析, 计算结果列于表 2.

表 2 PM<sub>2.5</sub>中重金属元素浓度最大旋转因子分析

Table 2 Rotated component matrix of heavy metal mass concentration in PM<sub>2.5</sub>

元素	因子 1	因子 2	因子 3	元素	因子 1	因子 2	因子 3
Cr	0.496	0.474	0.618	As	0.852	0.084	-0.103
Mn	0.619	0.718	0.078	Cd	-0.430	-0.365	-0.024
Fe	0.185	0.962	0.106	Pb	0.820	0.063	0.327
Ni	0.027	-0.008	0.949	Cu	0.904	0.112	0.088
Zn	0.776	0.345	0.198	Ti	0.013	0.971	0.016

从表 2 可以看出, 因子分析共识别出三个主要因子, 解释了变量总方差贡献的 80.19%, 其中因子 1 占 51.16%, 因子 2 占 17.15%, 因子 3 占 11.88%. 因子 1 与元素 Zn、As、Pb、Cu 有很高的相关性. 大气中 Zn、Pb 和 Cu 污染含量较高主要是由于成都市的汽车密度在不断增加, 特别是机动车的机械磨损、橡胶轮胎的磨损以及汽油的燃烧<sup>[20-21]</sup>所造成. As 是燃煤排放的标识元素<sup>[22-23]</sup>, 富集于大量燃煤区域的 PM<sub>2.5</sub>中. 此外, 工业燃煤所产生的重金属颗粒物, 通过风的输送使得重金属物质从工厂区扩散至周围地区, 说明成都市大气受一定程度的局地污染, 这也是成都市灰霾频率较高的原因之一. 因此, 因子 1 主要代表了机动车排放和工业燃煤尘. 因子 2 与 Mn、Fe、Ti 有很高的相关性, 可以认为是代表了土壤及地面扬尘来源, 主要包括交通运输引起的道路扬尘、裸露土壤扬尘和建筑扬尘. 因子 3 与 Cr 和 Ni 有很高的相关性, 此因子可能代表金属冶炼工业<sup>[24]</sup>.

## 3 结论

(1) 成都市 PM<sub>2.5</sub> 污染比较严重, 尤其是在灰霾 (HD) 期间. NHD 和 HD 期间质量浓度最高的元素分别为 K 和 S. Na、Mg、Al、Si 和 Ca 等地壳元素的质量浓度在 NHD 期间均高于 HD 期间, 其它元素则基本上是 HD 大于 NHD 期间. NHD 与 HD 期间元素质量浓度比值的变化范围一般都在 0.6—4.9 之间. 其中浓度变化最大的是 As, 其次是 Cl、Br 和 P 等.

(2) 富集因子表明, Cu、Zn、Mn、Pb、Br、S、Cd 主要是来自人为污染源. As 和 Cl 在 HD 期间富集而 NHD 期间不富集. Mg、Fe、Ba、Ca、Na、Ni、Co、Mn、Cr、P、K 主要是来自土壤扬尘.

(3) 重金属的因子分析表明, 成都市 PM<sub>2.5</sub> 中重金属元素主要来自土壤扬尘, 机动车排放以及一些冶金工厂的废气排放.

### 参 考 文 献

- [1] 吴兑. 关于霾与雾的区别和灰霾天气预警的讨论 [J]. 广东气象, 2005, 31 (4): 3—7
- [2] Heland R B, Myhre O, Lag M et al., Importance of Soluble Metals and Reactive Oxygen Species for Cytokine Release Induced by Mineral Particles [J]. *Toxicology*, 2001, 15: 133—144
- [3] Donaldson K, Brown D, C buter A et al., The Pulmonary Toxicology of Ultrafine Particles [J]. *Journal of Aerosol Medicine*, 2002, 15 (2): 213—220
- [4] 冯茜丹, 党志, 黄伟林. 广州市秋季 PM<sub>2.5</sub> 中重金属的污染水平与化学形态分析 [J]. 环境科学, 2008, 29 (3): 569—575
- [5] 罗莹华, 梁凯, 刘明等. 大气颗粒物重金属环境地球化学研究进展 [J]. 广东微量元素科学, 2006, 13 (2): 1—6

- [ 6 ] Fernandez A J, Temero M, Rosa F J et al, A Chemical Speciation of Trace Metals for Fine Urban Particles [ J ] . *Atmospheric Environment* 2002, **36** ( 5 ) : 773—780
- [ 7 ] Mohanraj R, Azeez P A, Priscilla T, Heavy Metal in Airborne Particulate Matter of Urban Coimbatore [ J ] . *Environment and Toxicology*, 2004, **47**, 162—167
- [ 8 ] 赵金平, 谭吉华, 毕新慧等, 广州市灰霾期间大气颗粒物中无机元素的质量浓度 [ J ] . *环境化学*, 2008, **27** ( 3 ) : 322—326
- [ 9 ] 沈振兴, 李丽珍, 杜娜等, 西安市春季大气细粒子的质量浓度及其水溶性组分的特征 [ J ] . *生态环境*, 2007, **16** ( 4 ) : 1193—1198
- [ 10 ] 陈慧娟, 刘君峰, 张静玉等, 广州市  $PM_{2.5}$  和  $PM_{1.0}$  质量浓度变化特征 [ J ] . *环境科学与技术*, 2008, **31** ( 10 ) : 87—91
- [ 11 ] 朱丽瑾, 肖芸, 陈钧强等, 杭州市大气  $PM_{2.5}$  污染状况及其细胞毒性 [ J ] . *环境与健康杂志*, 2009, **26** ( 2 ) : 147—148
- [ 12 ] Sun Yek, Zhuang Guoshun, Wang Ying et al, The Air-borne Particulate Pollution in Beijing—Concentration, Composition, Distribution and Source [ J ] . *Atmospheric Environment* 2004, **38** ( 35 ) : 5991—6004
- [ 13 ] Cao Junji, Shen Zhenxing, Chow Judith C et al, Seasonal Variations and Sources of Mass and Chemical Composition for  $PM_{10}$  Aerosol in Hangzhou, China [ J ] . *Particology*, 2009, **7** ( 3 ) : 161—168
- [ 14 ] 温玉璞, 徐晓斌, 汤洁等, 青海瓦里关大气气溶胶元素富集特征及其来源 [ J ] . *应用气象学报*, 2001, **12** ( 4 ) : 400—408
- [ 15 ] 郭璇华, 高瑞英, 黄瑞毅等, 大气颗粒物中无机元素特征的研究 [ J ] . *环境科学与技术*, 2006, **29** ( 6 ) : 49—51
- [ 16 ] Taylor S R, McLennan S M, The Continental Crust: Its Composition and Evolution [ M ] . New York: Oxford, 1985
- [ 17 ] 国家环境保护局, 中国土壤元素背景值 [ M ] . 北京: 中国环境科学出版社, 1990, 347—379
- [ 18 ] 迟清华, 鄢明才, 应用地球化学元素丰度数据手册 [ M ] . 北京: 地质出版社, 2007, 101—102
- [ 19 ] Sun Yek, Zhuang Guoshun, Tang Aohan et al, Chemical Characteristics of  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  in Haze—Fog Episodes in Beijing [ J ] . *Environment Science and Technology*, 2006, **40** ( 10 ) : 3148—3155
- [ 20 ] Jiries A G, Hussein H H, Hahsh Z, The Quality of Water and Sediments of Street Runoff in Amman, Jordan [ J ] . *Hydrological Processes* 2001, **15** ( 5 ) : 15—24
- [ 21 ] Ellis J B, Revitt D M, Incidence of Heavy Metals in Street Surface Sediments: Solubility and Grain Size Studies [ J ] . *Water Air Soil Pollution*, 1982, **17**: 15—24
- [ 22 ] 刘菁, 张建强, 吴香尧等, 成都市十里店地区大气气溶胶元素组成及来源解析 [ J ] . *成都理工大学学报 (自然科学版)*, 2006, **33** ( 1 ) : 99—102
- [ 23 ] 杨勇杰, 王跃思, 温天雪等, 北京市大气颗粒物中  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  质量浓度及其化学组成的特征分析 [ J ] . *环境化学*, 2008, **27** ( 1 ) : 117—118
- [ 24 ] Wu Guangjian, Xu Baiqing, Yao Tandong et al, Heavy Metals in Aerosol Samples from the Eastern Plains Collected 2004—2006 [ J ] . *Atmospheric Research*, 2009, **93** ( 4 ) : 784—792

## CHARACTERISTICS OF ELEMENTS IN $PM_{2.5}$ DURING NORMAL AND HAZE PERIOD IN CHENGDU

WANG Qi-yuan<sup>1, 2</sup>    CAO Jun-ji<sup>2, 1</sup>    GAN Xiao-feng<sup>3</sup>    TU Xia-ming<sup>1</sup>  
SHEN Zhen-xing<sup>1</sup>    GUO Xu<sup>2</sup>    TAO Jun<sup>4</sup>

( 1 Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

2 State key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China

3 School of Human Settlement and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

4 South China Institute of Environmental Sciences, Guangzhou, 510655, China)

### ABSTRACT

The ambient  $PM_{2.5}$  samples were collected during April and May at a site in Chengdu to compare the pollution levels of elements in fine particles between haze days and normal days. The concentrations of 23 elements were determined by X-ray fluorescence. The results indicated that the  $PM_{2.5}$  concentrations for non-haze and haze episodes were  $124.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  and  $152.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . The mean concentrations of Na, Mg, Al, Si and Ca in haze days were higher than those in normal days, but the other elements were reverse. Calculation of the elemental enrichment factor revealed that Cu, Zn, Mo, Pb, Br, S, Cd, As and Cl were mainly from anthropogenic origins and highly enriched in haze days. In addition, factor analysis demonstrated that the main sources of heavy metals were vehicle emission, re-suspended dust, and metallurgy industry.

**Keywords**  $PM_{2.5}$ , elements, enrichment factor, factor analysis