

上海交通干道春季空气颗粒物中微量元素分布特征

施雪萍

(上海闸北区环境监测站, 上海 200072)

摘要:于 2011 年 3—5 月在交通干道区域(上海闸北区)采集了 18 个大气颗粒物(TSP-总悬浮性颗粒物)样品,分别采用超声水提和微波消解提取组分,用 ICP 和原子吸收法分析了样品中 14 种微量元素。结果表明,在微波消解样品中,Na、Ca、Fe、Si、Al 的含量较高,在水溶性组分中 Ca、Na、Si、K、Mg 的含量较高,2 种样品处理中 Cd 的含量都最低。Ca、Na、Mg、Ni、K 以水溶性化合物存在的比较大,水溶性都 > 50%;但其余元素则主要以非水溶性形态存在,特别是 Fe 和 Pb。采用富集因子法(EF)、主成分分析法(PCA)对颗粒物来源进行了分析,富集因子法表明,K、Mg、Fe、Mn、Ca、Cr、Ni 的富集因子 < 10,而 Na、Pb、Zn、Cu、Cd 的富集因子均 > 10,表明这些元素在大气颗粒物中有明显的富集。元素间相关性与主成分结果表明,土壤和建筑尘的二次扬尘是区域颗粒物的主要来源,其次是工业源、汽车尾气。HYSPLIT 反轨迹模型表明外来源输送是本地污染贡献之一,但本地源也是高颗粒物污染的重要原因。

关键词:颗粒物;元素组成;形态分布;交通干道;上海闸北区

中图分类号:X513 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2011)S₀-0024-10

Distribution of Trace Elements in Atmospheric Particles in Traffic Zone of Shanghai during the Spring

SHI Xue-ping

(Shanghai Zhabei Environmental Monitoring Station, Shanghai 200072, China)

Abstract: From March to May, 2011, eighteen atmospheric particle samples (TSP) were collected in traffic zone (Shanghai Zhabei District). Fourteen trace elements were extracted by ultrasound water-batch and microwave digestion and determined by ICP and AAS method. Results indicated that Na, Ca, Fe, Si, Al extracted by microwave digestion have higher concentration while Ca, Na, Si, K, Mg have higher content. Cd concentration was both lower in two methods. It was found that Ca, Na, Mg, Ni, K were inclined to exist as soluble state with over 50% water soluble part while other elements exist at non-soluble state. Elemental enrichment factor method and principal component analysis(PCA) method were adopted to identify the source contribution. EF results indicated that EFs of K, Mg, Fe, Mn, Ca, Cr, Ni were lower than 10 while EFs of Na, Pb, Zn, Cu, Cd were higher than 10 implying those elements were obviously concentrated on atmospheric particles. Correlation between elements and PCA results showed that secondary suspended dusts of soil particle and construction particle are main sources of atmospheric particle followed by industrial and traffic emission. HYSPLIT trajectory model demonstrated that local sources are important cause of high particle pollution though contribution of external source transportation is not neglected.

Key words: Particles; Elemental composition; Speciation; Traffic zone; Shanghai Zhabei

颗粒物是造成城市灰霾的主要污染物,一直受到人们的关注。金属成分是颗粒物中重要组成部分,各种人类活动如工业排放、燃料燃烧、垃圾焚烧以及冶炼等排放的重金属在大气中吸附或分配到

颗粒物中,可通过呼吸作用进入人体肺部组织,也

收稿日期:2011-11-10

作者简介:施雪萍(1962—),女,上海人,工程师,本科,从事环境监测管理工作。

可通过干湿沉降转移到地表土壤和水中,并经过一定的生物化学作用,形成生态风险^[1-3]。闸北区位于上海市中心城区的北部,是上海市重要的陆上交通枢纽之一,空气污染是典型的机动车尾气型污染,但又受到周边电厂和工业污染区域间输送的影响。

现研究了交通干道总悬浮颗粒物(TSP)中微量元素的分布特征,从水溶性和非水溶性角度分析其存在形态特征,对各元素质量浓度进行因子分析,对其主要来源进行初步解析。

1 研究方法

表 1 采样日期及气象参数

Table 1 The list of sampling days and weather conditions

编号	采样时间	样品质量 m/mg	温度 $\theta/^\circ\text{C}$	湿度/%	压力/kPa	风向	风速 $v/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	天气状况
1	3月5—6日	178.2	8.6	48.6	102.7	东南	2.3	晴到多云
2	3月10—11日	228.7	15.0	41.9	103.1	偏南	1.6	晴
3	3月15—16日	368.2	9.1	41.6	102.0	偏北	2.3	多云
4	3月20—21日	117.4	10.2	75.5	101.2	东北	4.3	阴转小雨
5	3月25—26日	141.4	12.4	27.0	103.3	偏东	2.5	晴到多云
6	3月30—31日	171.6	12.3	41.6	102.7	偏东	2.8	多云转晴
7	4月5—6日	104.3	14.5	57.5	103.5	东南	2.7	晴
8	4月10—11日	280.1	20.5	27.0	102.1	东南	1.9	晴
9	4月15—16日	380.8	23.3	56.0	100.6	东北	5.7	阴转多云
10	4月20—21日	205.4	18.7	45.2	102.0	偏南	2.6	多云转阴
11	4月25—26日	267.0	25.3	42.4	101.3	偏南	3.0	晴到多云
12	4月30—5月1日	281.3	27.2	53.9	101.0	偏南	3.2	晴
13	5月5—6日	151.3	21.7	52.6	101.4	东南	2.5	多云
14	5月10—11日	175.9	30.8	59.0	100.4	西北	3.2	晴到多云
15	5月15—16日	233.9	26.9	45.8	101.7	偏南	1.7	晴
16	5月20—21日	251.0	30.3	54.4	100.7	偏北	2.6	多云转阴
17	5月25—26日	244.9	23.3	59.4	101.3	偏北	2.8	阴
18	5月29—30日	207.2	26.3	40.5	101.5	偏北	2.3	多云

1.3 样品处理

采用水溶提取和微波消解 2 种方式处理^[4]。将 1/8 滤膜放置于 20 mL 超纯水中,用超声波萃取 60 min,移至 50 mL 容量瓶中;将另外 1/8 滤膜放入微波容器中,加入硝酸 10 mL、30% 过氧化氢 2 mL;微波消解器工作温度 155 $^\circ\text{C}$,功率 1 000 W,消解 20 min。待滤液冷却后,转移至 50 mL 容量瓶。

1.4 分析方法

采用 ICP 和原吸法对样品中的元素进行测定。

1.1 采样点

采样点位于闸北区环境监测站 6 楼平台,高度为 20 m 左右,紧邻上海市南北高架。

1.2 样品采集

TSP 样品使用大流量 TSP 采样仪(TH-1000C II),流量为 1.05 m^3/min ,选择玻璃纤维滤膜进行采集。采样前后滤膜均保存在恒温恒湿的干燥器中直到分析。采样时间为 2011 年 3 月—5 月,每月逢 5 日、10 日采样,共采集 18 个样品。气象仪同时记录温度、湿度、风速、风向等气象参数。样品及气象参数见表 1。

2 TSP 中微量元素含量

采用 ICP 和原吸法,分析了水溶样及微波消解样品,为 TSP 中 Ca、Na、Si、K、Mg、Cu、Al、Fe、Zn、Mn、Ni、Pb、Cr、Cd 等 14 种元素。

2.1 水溶性元素组分质量浓度

$S_1 \sim S_{18}$ 表示水溶样各元素质量浓度。颗粒物样品中水溶性元素质量浓度见表 2,样品中水溶性元素相对质量分数见图 1,颗粒物中元素水溶性形态质量浓度逐日变化见图 2。

表 2 颗粒物样品中水溶性元素质量浓度

$\mu\text{g}/\text{m}^3$

Table 2 Content of soluble elements in particle samples

$\mu\text{g}/\text{m}^3$

元素	Si	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni	Cr	K	Na	Ca	Mg
S ₁	0.797	0.086	0.080	0.041	0.002 3	0.146	0.100	0.000 74	0.009 1	0.001 1	0.648	4.73	5.22	0.580
S ₂	0.810	0.081	0.095	0.052	0.001 9	0.310	0.130	0.000 93	0.013 7	0.000 9	0.685	5.46	7.60	0.633
S ₃	0.983	0.086	0.074	0.040	0.002 4	0.063	0.067	0.000 37	0.008 4	0.001 0	1.176	4.29	7.01	0.735
S ₄	0.840	0.087	0.058	0.011	0.000 4	0.017	0.021	0.000 02	0.004 9	0.000 4	0.371	3.76	3.41	0.571
S ₅	1.292	0.074	0.047	0.005	0.000 6	0.021	0.023	0.000 01	0.005 7	0.000 4	0.268	1.87	1.90	0.268
S ₆	0.950	0.077	0.070	0.016	0.001 2	0.022	0.073	0.000 07	0.008 7	0.000 8	0.491	3.85	4.72	0.540
S ₇	0.794	0.072	0.032	0.005	0.000 9	0.031	0.042	0.000 02	0.007 9	0.000 2	0.199	5.34	1.52	0.378
S ₈	0.987	0.079	0.095	0.046	0.003 4	0.105	0.097	0.000 48	0.013 0	0.001 2	0.833	4.74	6.02	0.558
S ₉	0.915	0.114	0.128	0.071	0.005 5	0.181	0.122	0.001 30	0.011 8	0.002 2	1.333	6.78	10.45	0.914
S ₁₀	0.964	0.079	0.055	0.009	0.000 6	0.019	0.078	0.000 03	0.010 1	0.000 8	0.483	3.54	4.38	0.493
S ₁₁	0.957	0.083	0.092	0.034	0.002 7	0.067	0.108	0.000 37	0.014 7	0.001 7	0.809	4.25	7.40	0.603
S ₁₂	1.188	0.077	0.067	0.033	0.001 7	0.046	0.104	0.000 28	0.013 7	0.001 2	0.726	5.51	8.66	0.711
S ₁₃	1.064	0.107	0.066	0.012	0.000 5	0.023	0.057	0.000 01	0.010 0	0.000 4	0.328	3.00	3.11	0.359
S ₁₄	0.806	0.092	0.056	0.013	0.000 7	0.022	0.095	0.000 03	0.014 0	0.001 2	0.359	3.39	4.61	0.401
S ₁₅	0.756	0.098	0.078	0.033	0.001 8	0.033	0.324	0.000 17	0.014 5	0.001 1	0.576	4.03	5.45	0.454
S ₁₆	0.807	0.079	0.084	0.043	0.002 1	0.067	0.249	0.000 32	0.019 8	0.001 4	0.712	5.20	7.78	0.668
S ₁₇	0.913	0.079	0.101	0.053	0.003 4	0.124	0.237	0.000 53	0.017 5	0.002 0	1.292	4.54	6.78	0.623
S ₁₈	0.907	0.082	0.064	0.029	0.001 4	0.027	0.156	0.000 10	0.016 2	0.001 1	0.896	3.53	5.07	0.540
平均值	0.929	0.085	0.075	0.030	0.001 9	0.074	0.116	0.000 32	0.012 0	0.001 1	0.677	4.32	5.62	0.557

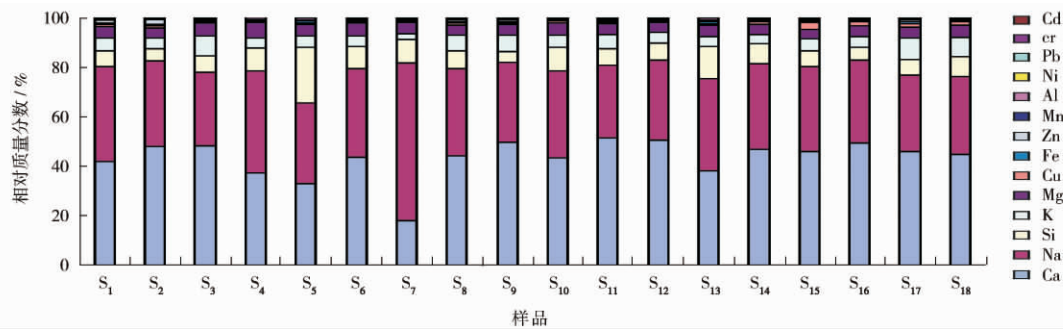


图 1 样品中水溶性元素相对质量分数

Fig. 1 Relative contents of soluble elements in particle samples

由表 2、图 1 可见,各元素按其质量浓度从高到低,依次为 $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Si} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Cu} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd}$, 平均质量浓度分别为 $5.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.929 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.677 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.557 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.116 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.085 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.075 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.074 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.030 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.012 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.001 9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.001 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.000 32 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 在颗粒物质量浓度中,14 种元素的总质量浓度为 $12.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 质量分数为 $6\% \sim 12\%$ (平均为 7.9%)。各元素平均质量浓度差异很大,元素 Ca 、 Na 的值很高,质

量分数为 $65\% \sim 83\%$; Si 、 K 、 Mg 的平均值属于第 2 层次,质量分数为 $13\% \sim 32\%$; Cu 、 Ni 、 Al 、 Fe 、 Mn 、 Zn 的值在第 3 个层次; Pb 、 Cr 、 Cd 的值比较低。

由图 2 可见,观测阶段,各元素质量浓度呈现逐日变化的态势,最高值出现在 4 月 15—16 日,当日 API 指数最高,为 122,为上海市污染严重的区域之一,该日 K 的值也最高,达到 $1.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$,表明闸北区也可能受到生物质燃烧的影响;最低值出现在 3 月 25 日—26 日,当日 API 指数也比较低,为 74,该日 Si 的值最高,为 $1.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

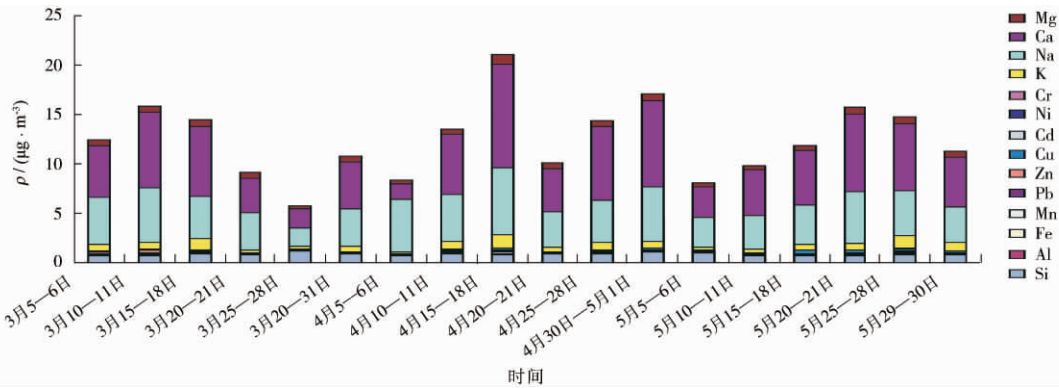


图 2 颗粒物中元素水溶性形态质量浓度逐日变化

Fig.2 The daily variation of soluble element concentration in particles

2.2 微波消解结果

$W_1 \sim W_{18}$ 表示微波消解样品微量元素质量浓度。微波消解样品中元素质量浓度见表 3

解样品中元素相对质量分数见图 3 颗粒物中微波消解后元素质量浓度逐日变化见图 4。

表 3 微波消解样品中元素质量浓度

Table 3 Content of elements after microwave digestion

元素	Si	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni	Cr	K	Na	Ca	Mg
W_1	1.29	1.71	3.56	0.104	0.114	0.326	0.286	0.002 0	0.013	0.019	0.814	10.22	6.04	1.087
W_2	0.88	1.93	3.49	0.111	0.105	0.373	0.313	0.001 3	0.014	0.010	1.049	9.05	5.91	0.751
W_3	1.77	4.27	9.08	0.213	0.182	0.565	0.373	0.002 5	0.020	0.028	1.500	10.59	9.52	1.401
W_4	2.69	2.09	3.50	0.094	0.064	0.164	0.203	0.000 9	0.018	0.016	1.188	4.40	3.70	0.470
W_5	4.30	2.24	3.05	0.082	0.052	0.161	0.313	0.000 5	0.015	0.017	0.820	10.31	5.76	1.182
W_6	2.46	1.77	2.61	0.074	0.061	0.191	0.237	0.000 9	0.012	0.016	0.525	7.37	4.60	0.892
W_7	3.83	1.54	1.42	0.049	0.106	0.098	0.298	0.001 0	0.009	0.003	0.825	12.00	5.03	1.134
W_8	1.37	3.11	5.41	0.134	0.151	0.466	0.368	0.002 0	0.020	0.016	0.967	4.52	4.98	0.903
W_9	1.71	4.24	6.82	0.178	0.216	0.618	0.494	0.004 7	0.022	0.025	1.508	9.52	8.79	1.229
W_{10}	3.55	2.50	4.28	0.110	0.078	0.228	0.551	0.001 1	0.014	0.011	0.580	3.37	4.20	0.474
W_{11}	1.98	3.05	4.75	0.143	0.135	0.495	0.498	0.002 5	0.021	0.020	0.788	7.23	6.14	0.691
W_{12}	1.83	3.15	5.20	0.147	0.137	0.505	0.424	0.002 5	0.019	0.018	0.853	9.91	6.55	0.708
W_{13}	2.52	2.69	3.18	0.077	0.056	0.309	0.369	0.000 8	0.015	0.010	0.835	9.42	4.61	1.093
W_{14}	2.49	2.39	3.40	0.093	0.086	0.354	0.589	0.001 2	0.017	0.017	0.305	9.51	6.17	0.793
W_{15}	1.72	2.45	3.32	0.099	0.091	0.270	2.425	0.001 2	0.016	0.012	1.163	5.50	5.72	0.472
W_{16}	1.55	2.85	5.34	0.145	0.110	0.465	0.767	0.001 8	0.024	0.027	0.599	9.76	7.11	1.026
W_{17}	1.51	2.52	5.27	0.128	0.125	0.466	0.667	0.001 8	0.020	0.023	1.989	11.49	8.08	1.195
W_{18}	2.29	2.60	6.09	0.151	0.107	0.391	0.686	0.001 4	0.018	0.022	0.875	8.68	5.80	0.966
平均值	2.21	2.62	4.43	0.118	0.110	0.358	0.548	0.001 7	0.017	0.017	0.954	8.49	6.04	0.915

由表 3、图 3 可见,各元素按其质量浓度从高到低,依次为: Na > Ca > Fe > Al > Si > K > Mg > Cu > Zn > Mn > Pb > Cr > Ni > Cd,平均质量浓度分别为 8.49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、6.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、4.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2.63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.954 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.915 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.548 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.358 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、

0.118 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.017 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 0.001 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。整体上微波消解的元素质量浓度比水溶性高,14 种元素的总质量浓度为 26.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,约为水溶性的 2 倍。与水溶性结果相似,Cd 的值最低;除了 Na、Ca 的值很高之外,Fe、Si、Al 的平均值也较高,14 种元素中,这 5

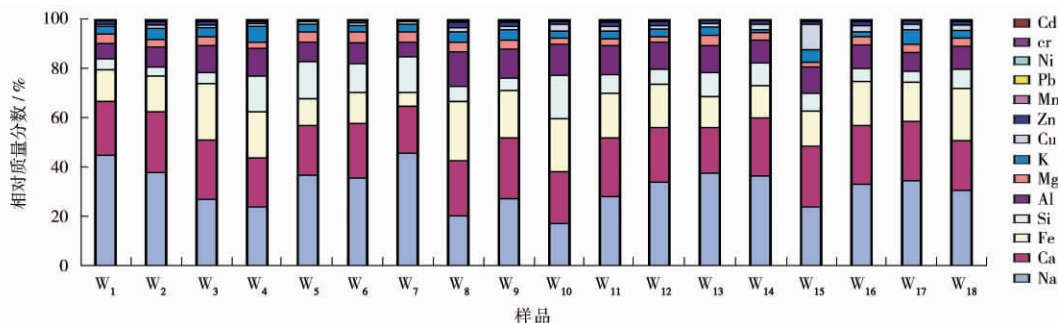


图 3 微波消解样品中元素相对质量分数

Fig. 3 Relative content of elements after microwave digestion

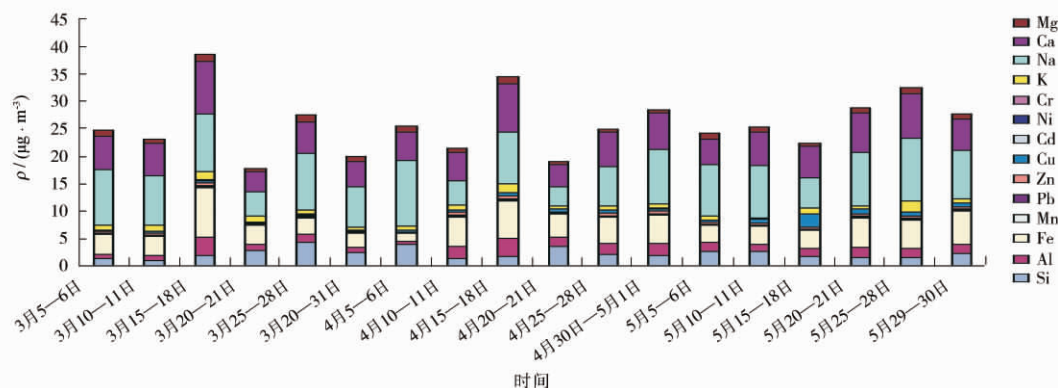


图 4 颗粒物中微波消解后元素质量浓度逐日变化

Fig. 4 The daily variation of elements in particles after microwave digestion

种元素的质量分数为 80% ~ 90%。Na 和 Ca 值处于前列,表明闸北区的颗粒物主要受到扬尘和海盐输送的贡献,Fe 的值较高与采样点北面的宝山钢铁厂的排放有关。K 的值无论是水溶性还是非水溶性,都占有较高的比例,说明该采样点空气还受到了生物质燃烧的贡献。

比较图 2 和图 4 元素的水溶性形态和微波消解结果逐日变化,两者有明显的不同,由图 4 可见,最高值出现在 3 月 15—16 日,而不是图 2 中 4 月 15—16 日;在 3 月 15—16 日发现 Fe、K、Na、Ca、Al、Mn 值较高,说明该日的颗粒物是钢铁工业污

染、机动车尾气与扬尘综合的贡献结果。

2.3 形态对比

水溶性与微波消解样品中各微量元素质量浓度比,见表 4。虽然 2 种提取方法不具有完全可比性,但从表 4 中仍可以看出, Ca、Na、Mg、Ni、K 以水溶性化合物存在的比较大,水溶性均 > 50%;但其余元素则主要以非水溶性形态存在,特别是 Fe 和 Pb。实验中发现, K、Na、Ca、Mg 元素的水溶性形态的值 > 微波消解结果的情况,这可能与实验方法差别有关,这也同样说明这几个元素更倾向于以水溶性形态存在。

表 4 水溶样与微波消解样品中元素质量浓度比

Table 4 Comparison of element concentrations in water-soluble and microwave-digested samples

元素	Si	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni	Cr	K	Na	Ca	Mg
S ₁ /W ₁	61.8	5.0	2.2	39.5	2.0	44.7	35.0	37.6	71.6	5.7	79.7	46.3	86.5	53.4
S ₂ /W ₂	92.2	4.2	2.7	47.1	1.8	83.0	41.6	72.4	97.1	8.8	65.3	60.3	128.6	84.2
S ₃ /W ₃	55.5	2.0	0.8	18.7	1.3	11.1	18.0	14.8	42.2	3.5	78.4	40.5	73.7	52.5
S ₄ /W ₄	31.3	4.1	1.7	12.0	0.7	10.6	10.6	2.0	27.1	2.8	31.2	85.6	92.3	121.5
S ₅ /W ₅	30.1	3.3	1.6	6.3	1.1	12.8	7.2	1.8	37.2	2.5	32.7	18.2	33.0	22.7

续表

元素	Si	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni	Cr	K	Na	Ca	Mg
S ₆ /W ₆	38.7	4.4	2.7	22.3	2.0	11.4	30.9	8.3	71.9	5.0	93.5	52.2	102.8	60.5
S ₇ /W ₇	20.7	4.7	2.2	9.5	0.9	31.0	14.2	1.8	89.2	7.3	24.1	44.5	30.3	33.4
S ₈ /W ₈	71.9	2.5	1.8	34.6	2.3	22.5	26.3	23.8	66.2	7.6	86.1	105.0	120.8	61.8
S ₉ /W ₉	53.7	2.7	1.9	40.0	2.5	29.3	24.6	27.5	53.6	8.5	88.4	71.2	118.9	74.4
S ₁₀ /W ₁₀	27.2	3.1	1.3	7.9	0.8	8.4	14.2	2.7	71.3	6.9	83.3	105.0	104.5	104.0
S ₁₁ /W ₁₁	48.3	2.7	1.9	23.4	2.0	13.6	21.6	14.8	71.3	8.5	102.7	58.8	120.5	87.4
S ₁₂ /W ₁₂	65.1	2.5	1.3	22.4	1.3	9.2	24.5	11.2	74.0	6.8	85.1	55.6	132.4	100.3
S ₁₃ /W ₁₃	42.3	4.0	2.1	16.0	0.9	7.6	15.6	0.8	66.7	3.7	39.3	31.8	67.6	32.8
S ₁₄ /W ₁₄	32.4	3.9	1.6	13.7	0.8	6.1	16.1	2.9	83.2	6.8	118.0	35.6	74.8	50.5
S ₁₅ /W ₁₅	44.0	4.0	2.3	33.2	2.0	12.3	13.4	14.2	91.7	8.9	49.6	73.2	95.3	96.2
S ₁₆ /W ₁₆	52.1	2.8	1.6	29.9	1.9	14.4	32.4	17.5	82.2	5.3	119.0	53.3	109.4	65.1
S ₁₇ /W ₁₇	60.5	3.1	1.9	40.9	2.8	26.6	35.5	29.3	89.1	9.0	65.0	39.5	83.9	52.1
S ₁₈ /W ₁₈	39.6	3.1	1.0	19.2	1.3	6.8	22.7	7.1	91.1	5.1	102.5	40.7	87.4	55.9
均值	48.2	5.0	1.8	24.3	1.6	20.1	22.5	16.1	70.9	6.3	74.7	56.5	92.4	67.2

2.4 TSP 中 PM₁₀ 和元素 SUM 的质量分数 分数见表 5。TSP 中 PM₁₀、水溶样和微波消解总量的质量表 5 TSP 中 PM₁₀、水溶样和微波消解总量的质量分数Table 5 The percentage of PM₁₀ mass, water-soluble elements and elements by microwave-digestion in TSP

编号	$\rho(\text{TSP})$ /(mg·m ⁻³)	$\rho(\text{PM}_{10})$ /(mg·m ⁻³)	$\omega^{\textcircled{2}}/\%$	水溶样(WSUM)		微波消解总量(SUM ^①)	
				$\rho/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\omega^{\textcircled{3}}/\%$	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\omega^{\textcircled{4}}/\%$
1	0.120	0.053	43.92	0.011 8	9.8	0.024 7	20.6
2	0.157	0.066	41.83	0.015 2	9.7	0.022 8	14.5
3	0.250	0.100	40.17	0.013 4	5.3	0.037 8	15.1
4	0.081	0.051	62.60	0.008 8	10.8	0.017 3	21.4
5	0.096	0.037	38.19	0.005 5	5.7	0.027 4	28.6
6	0.117	0.033	27.92	0.010 3	8.8	0.020 2	17.3
7	0.071	0.035	49.24	0.008 2	11.6	0.025 4	35.8
8	0.198	0.117	59.07	0.012 7	6.4	0.021 3	10.8
9	0.275	0.137	49.97	0.019 7	7.2	0.033 7	12.2
10	0.144	0.065	45.37	0.009 6	6.7	0.019 3	13.4
11	0.193	0.101	52.44	0.013 6	7.1	0.025 0	13.0
12	0.205	0.107	51.99	0.016 4	8.0	0.028 5	13.9
13	0.108	0.060	55.94	0.007 8	7.2	0.024 3	22.5
14	0.131	0.061	46.76	0.009 5	7.3	0.025 8	19.7
15	0.169	0.082	48.42	0.011 3	6.7	0.022 0	13.0
16	0.186	0.088	47.24	0.015 0	8.1	0.029 1	15.6
17	0.176	0.089	50.47	0.013 5	7.7	0.031 4	17.8
18	0.150	0.079	52.75	0.010 4	6.9	0.027 7	18.5
平均值	0.157	0.076	48.02	0.011 8	7.8	0.025 8	18.0

①SUM 指颗粒物中测得的元素质量之和; ② $\rho(\text{PM}_{10})/\rho(\text{TSP})$; ③ $\rho(\text{WSUM})/\rho(\text{TSP})$; ④ $\rho(\text{SUM})/\rho(\text{TSP})$ 。

由表 5 可见, TSP 中 PM₁₀ 的质量分数为 48.0%, 低于上海市的平均水平^[5-6], 即闸北区颗粒物中粗颗粒所占比例较大, 可能与扬尘的贡献大有关。

微波消解后样品各元素质量浓度之和的质量分数为 10.8% ~ 35.8% (平均 18.0%), 水溶性形态占 5.3% ~ 11.6% (平均 7.8%)。

3 元素之间以及与颗粒物的相关性

颗粒物样品中各元素的质量浓度进行分析, 探讨每 2 种元素之间的关系密切程度^[7]。结果见表 6。

3.1 元素间相关性

使用 SPSS17 软件计算相关系数矩阵, 对大气

表 6 TSP 样品中各元素质量浓度相关系数矩阵

Table 6 Correlation coefficient matrix between elements mass concentration in TSP

元素	Si	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni	Cr	K	Na	Ca	Mg
Si	1.00													
Al	0.77	1.00												
Fe	0.08	0.46	1.00											
Mn	0.24	0.49	0.92	1.00										
Pb	0.41	0.14	-0.12	0.08	1.00									
Zn	-0.59	-0.18	0.26	0.15	-0.18	1.00								
Cu	0.02	-0.08	-0.28	-0.26	-0.15	-0.31	1.00							
Cd	-0.18	-0.21	-0.04	0.08	0.65	0.25	-0.31	1.00						
Ni	0.60	0.80	0.56	0.69	0.05	-0.07	-0.04	-0.18	1.00					
Cr	0.12	0.32	0.69	0.72	-0.28	0.20	-0.21	-0.09	0.64	1.00				
K	0.53	0.55	0.34	0.45	0.44	-0.25	0.04	0.06	0.62	0.19	1.00			
Na	0.76	0.47	-0.13	0.05	0.63	-0.21	-0.05	0.08	0.33	0.01	0.47	1.00		
Ca	0.78	0.51	0.03	0.22	0.58	-0.25	0.00	0.05	0.47	0.22	0.57	0.95	1.00	
Mg	0.78	0.55	-0.02	0.09	0.56	-0.23	-0.14	0.02	0.36	0.09	0.48	0.95	0.91	1.00

由表 6 可见, 微波消解后样品 Si、Al、Na、Ca、Mg 5 种元素的相关性很好, 相关性系数接近 0.8, 表明其来源的共同性, Si 是地壳中含量很高的元素, 而 Na 是海盐的特征物, Ca 还是建材的重要污染物, 可以推断 TSP 中这些元素的主要来源可能是二次扬尘造成的。Al 与 Ni 的相关性系数为 0.8, 其主要来源于自然源, 但 Ni 不排除来自人为污染的可能性。Fe 和 Mn 的相关性系数为 0.92 显著相关, Mn 与 Ni、Cr 的相关性系数同为 0.7, 与钢铁厂的贡献有关。Pb 与 Cd 的相关性系数为 0.65, 主要是人为源。Na 与 Ca、Mg 的相关性系数同为 0.95, Ca 和 Mg 的相关性系数也达到 0.91, 均为显著相关, 这有海洋自然源的贡献, 也有人为建筑尘的排放。

3.2 与颗粒物之间的关系

各元素的水溶性形态浓度和微波消解浓度与颗粒物质量浓度的关系见表 7。

由表 7 可见, Si、Cu、Na 与颗粒物质量浓度没有显著的相关性, 元素水溶性形态的浓度与颗粒物质量浓度的相关性总体上要比微波消解浓度的相关性差一些。特别是 Si 与颗粒物浓度的相关性比较差, 说明扬尘不是该采样点颗粒物的决定性来源。K、Ca、Na 则是水溶性形态与颗粒物相关性好。

表 7 各元素的不同形态与颗粒物的相关性

Table 7 The correlation of particle mass to different extraction species

元素	水溶性	微波消解
Si	0.073	-0.598
Al	0.325	0.888
Fe	0.751	0.851
Mn	0.799	0.901
Pb	0.803	0.874
Zn	0.375	0.923
Cu	0.372	0.180
Cd	0.247	0.786
Ni	0.456	0.737
Cr	0.738	0.662
K	0.855	0.446
Na	0.564	0.045
Ca	0.893	0.775
Mg	0.809	0.227

4 来源分析

4.1 富集因子法

富集因子法常用于探讨大气颗粒物中元素的富集程度, 判断自然与人为污染来源, 表示大气分析中元素的分布、传输和分析大气污染状况。富集因子数值的大小可为探索大气颗粒物中元素来源提供重要的信息^[8]。

现以 Al 元素作为归一化元素^[9-11],先求出大气颗粒物 X 元素的相对值,即 $(X/Al)_{\text{大气}}$,后求出地壳中相对元素的相对平均丰度 $(X/Al)_{\text{地壳}}$,再求出 X 元素的富集因子 EF。

$$EF = (X/Al)_{\text{大气}} / (X/Al)_{\text{地壳}}$$

根据以上公式,计算得到相应元素的富集因子,见表 8。

表 8 大气颗粒物中元素的富集因子

Table 8 The enrichment factor of elements in atmospheric particles

被测元素	Si	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni	Cr	K	Na	Ca	Mg
$w_{\text{日均}} / (\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	17.67	17.44	28.46	0.77	0.72	2.24	3.60	0.010	0.116	0.113	6.60	61.89	41.05	6.57
EF	0.296	1.00	2.40	3.82	270.0	150.7	308.6	244.2	7.30	5.34	1.49	12.37	4.67	1.33

由表 8 可见,微波消解后样品中 Si、Al 的富集因子 < 1,没有富集,表现为自然来源特征,可以认为其在大气颗粒物中分布主要来自于土壤扬尘; Fe、Mn、Ni、Cr、Ca、K 和 Mg 的富集因子 < 10,说明土壤源对其贡献还是非常重要的; Na 的富集因子为 12.37,其主要来自于海洋源的贡献, Pb、Zn、Cu、Cd 的富集因子为 150.7 ~ 308.6,表示这些元素在大气颗粒物中有明显的富集,可以认为人为因素对这几种元素有重要影响,这与闸北区的地域环境有很大的关联。

闸北区与宝山区相邻,与宝山钢铁总厂和石洞口电厂相距 30 km 左右。全球排放清单表明^[12], Cu 和 Cd 主要来自冶炼厂和二次有色金属厂, Mn 和 Cr 主要来自制铁、炼钢和铁合金的工厂, Mn、Zn 和 Fe 来自铁锰炼制过程,炼钢过程产生的 Cr 蒸气可以氧化物的形式沉积在各种大气颗粒物的表面。

(1) 由表 5 可见, > 0.03 mg/m³ 的共有 3 d (3 月 15 日、4 月 15 日、5 月 25 日), 风向均为北风或东北风, 见表 1。因此本地区空气中元素的富集, 宝钢的冶炼可能是其原因之一。

(2) 闸北区原来是上海市电镀工业主要区域之一, 最繁荣时区域内聚集着上百家电镀企业, 因此区域土壤中可能仍富集各种元素, 并对区域空气环境产生影响。

(3) 南北高架是上海的主要交通干道, 该采样点紧邻高架, Pb 来自于汽油的燃烧, 随着无铅汽油的使用, Pb 其他主要来源有燃煤和钢铁企业, Zn 来自于润滑油、刹车片和轮胎。

(4) 闸北区正在进行较大规模的城区建设, 工地较多, 是建筑尘标识物 Ca 元素的主要来源。

4.2 因子分析法

因子分析法是把许多相关的因子经过处理和

简化, 结果减少了因子个数。集中化简后, 由少数几个独立的因子能尽可能多的综合反映出原来因子所反映的信息^[12]。将微波消解后样品的数据, 用 SPSS17 软件进行 TSP 中各元素的主因子分析, 选择 14 个变量和方差旋转因子法, 得到表 9。

表 9 TSP 中各元素最大方差旋转因子分析结果

Table 9 The maximum variance factor of elements in TSP

元素	F1	F2	F3	F4
Si	0.844	0.257	-0.043	0.352
Al	0.585	0.599	-0.155	0.163
Fe	-0.110	0.911	0.002	-0.196
Mn	0.036	0.939	0.148	-0.118
Pb	0.515	-0.080	0.821	0.060
Zn	-0.292	0.109	0.034	-0.768
Cu	-0.123	-0.161	-0.181	0.734
Cd	-0.063	-0.058	0.887	-0.292
Ni	0.404	0.810	-0.124	0.133
Cr	0.057	0.770	-0.245	-0.297
K	0.441	0.530	0.348	0.374
Na	0.966	-0.038	0.159	-0.008
Ca	0.921	0.157	0.147	0.052
Mg	0.967	0.040	0.087	-0.049
方差贡献率/%	39.49	22.94	14.12	7.17

由表 9 可见, 识别出 4 个主要因子 F1、F2、F3、F4, 占方差总贡献的 83.72%。

F1 与 Si、Na、Ca、Mg 4 种元素相关性高。Si 的富集因子 < 1, 主要来源于地表扬尘; Ca、Mg 的富集因子略高于其他地壳元素, 这 2 种元素是水泥、石灰的特征元素, 因此其主要来源是建筑尘^[13]; Na 的富集因子 > 10, 主要来源于海洋气溶胶。可以认为, F1 代表自然来源的二次扬尘, 对方差的贡献率为 39.49%, 是 TSP 的最主要来源。

F2 与 Fe、Mn、Ni、Cr 4 种元素相关性较高。结

合 Fe、Mn、Ni 和 Cr 的富集因子 < 10, 这些元素有非人为来源的特征, 可以认为, F2 代表冶金工业源, 对方差的贡献率为 22.94%。

F3 与 Pb、Cd 元素相关性较高, 结合 Pb、Cd 的富集因子均 > 10, Pb 是汽车尾气排放的标识物, 但随着无铅汽油的使用, 不能完全归因于汽车排放, 大气中的 Pb 可能来源于冶金化工及生物质燃烧^[12]; Cd 主要来源于冶金化工工业。可以认为, F3 代表汽车尾气、燃煤及冶金工业来源, 对方差的贡献率为 14.12%。

F4 与 Cu 元素相关性较高, Cu 被认为是金属冶炼排放的主要标识物, 且 Cu 的富集因子 > 10。

可以认为, F4 代表冶炼工业来源, 对方差的贡献率为 7.17%。

从主因子分析结果可以看出, 闸北区大气颗粒物有一定的多源性, 自然来源占主导, 此外还有汽车尾气、燃煤及冶金工业来源。

4.3 外源输送分析

采用 HYSPLIT 轨迹反演模型 (<http://ready.arl.noaa.gov/>) 对典型日 3 月 25—26 日 (TSP 较低、水溶性形态最低、微波消解形态中等)、4 月 15—16 日 (TSP 最高、水溶性形态最高、微波消解形态次高值) 进行了轨迹反演分析, 结果见图 5 (a) (b)。

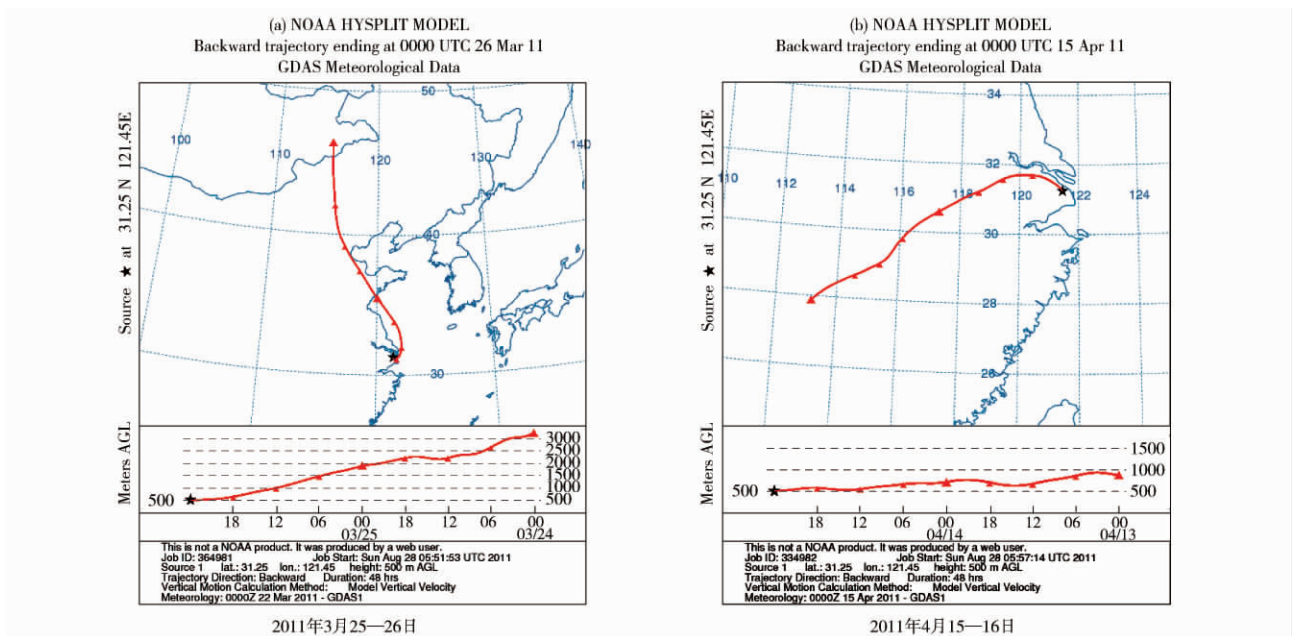


图 5 典型日的 HYSPLIT 轨迹反演结果

Fig. 5 The results of air mass in typical sampling days by HYSPLIT back-trajectory model

由图 5 可见, 上海市外来源的输送是不可忽视的来源, 但本地源的贡献是其重污染的主要原因。

5 结论

(1) 在颗粒物中微量元素质量分数为 10.8% ~ 35.8% (平均 18.0%), 其中水溶性形态为 5.3% ~ 11.6% (平均 7.8%)。Na、Ca、Fe、Si、Al 的含量较高, 而在水溶部分样品中 Ca、Na、Si、K、Mg 的含量较高。

(2) Ca、Na、Mg、Ni、K 以水溶性化合物存在的比较大, 水溶性都 > 50%; 但其余元素则主要以非

水溶性形态存在, 特别是 Fe 和 Pb。

(3) 各元素之间存在较好的相关性, 其中 Si、Na、Al、Ca、Mg 5 种元素的相关性很好, Al 和 Fe 的中等相关, Fe 和 Mn 的显著相关, 表明海盐、建材和土壤尘的贡献比较大。K 元素的质量浓度比较高, 表明生物质燃烧是颗粒物污染的重要来源之一。

(4) 富集因子法对闸北区大气颗粒物来源分析表明, Si、Al 的富集因子 < 1, Fe、Mn、Ni、Cr、Ca、K 和 Mg 的富集因子 < 10, 这些元素没有富集, 来自于土壤扬尘贡献; Na 的富集因子 > 10, 主要来自于海洋的贡献; Pb、Zn、Cu、Cd 的富集因子均 > 10,

这些元素在大气颗粒物中有明显的富集。

(5) 对各元素质量浓度进行方差旋转因子分析。结果表明: 闸北区大气颗粒物的主要来源是土壤尘、海盐以及建筑尘的二次扬尘, 此外还有汽车尾气、燃煤及冶金工业来源。

(6) HYSPLIT 反轨迹模型表明外来源输送是本地污染贡献之一, 但本地源也是高颗粒物污染的重要原因。

致谢: 华东理工大学资源和环境工程学院修光利教授、上海市环境监测中心韩中豪高级工程师、上海市闸北区环境监测站贺沫珺工程师给予本文的指导和帮助。

[参考文献]

- [1] 陈琳, 翟云波, 杨芳, 等. 长沙市夏季大气颗粒物中元素的形态及其源解析[J]. 环境工程学报, 2010, 4(9): 2083-2087.
- [2] 杨菊, 倪师军, 彭景. 成都市大气气溶胶颗粒物(TSP)和PM₁₀中元素含量及分布特征[J]. 环境化学, 2010, 29(1): 143-144.
- [3] 刘艳秋, 韩成哲, 金丽灿, 等. 贵阳市大气颗粒物中元素含量及分布特征[J]. 中国环境监测, 2009, 25(2): 63-66.
- [4] 牛红亚, 邵龙义, 刘君霞, 等. 北京灰霾天气PM₁₀中微量元素的分布特征[J]. 中国环境监测, 2011, 27(1): 72-77.
- [5] 陈明华, 陈静森, 李德. 上海市大气颗粒物高浓度区污染物的源解析[J]. 上海环境科学, 1997, 16(10): 15-17.
- [6] 张菊, 邓焕广, 陈振楼, 等. 上海市区街道灰尘元素污染研究[J]. 土壤通报, 2007, 38(4): 727-731.
- [7] 文字博, 杨忠芳, 夏学齐, 等. 黑龙江省松嫩平原南部大气颗粒物地球化学特征及来源解析[J]. 现代地质, 2010, 24(4): 807-815.
- [8] 解宇. 抚顺市TSP中的金属元素分布特征[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(4): 79-80.
- [9] 李东升, 程温莹, 汪模辉. 成都市大气颗粒物的特性研究[J]. 广东微量元素科学, 2005, 12(12): 47-51.
- [10] 李晓燕, 吕述萍. 富集因子判定大气可吸入颗粒物元素污染来源研究方法初探[J]. 内蒙古石油化工, 2010(24): 24-25.
- [11] 黄辉军, 刘红年, 蒋维楣, 等. 南京市主城区大气颗粒物来源探讨[J]. 气象科学, 2007, 27(2): 162-168.
- [12] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 328-330.
- [13] 杭维琦, 黄世鸿. 南京市城区环境空气中总悬浮颗粒物的源解析[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(4): 18-21.

· 简讯 ·

日本年度CO₂排放量增加4.4%

人民网消息 日本贸易部上周宣布, 因经济复苏和异常炎热的夏季带动的能源消耗, 日本于2010年3月至2011年3月间因化石燃料燃烧造成的CO₂排放量上升了4.4%, 达到11.22亿t。

这是日本自2007/08年度以来首次年度排放量增加。日本07/08年度的排放量和前一年度相比增长了2.8%, 达到创纪录的12.18亿t。预计未来几周内, 日本环境部会根据周五的数据公布2010/11年度温室气体总排放量的初步数据。

今年3月11日的地震和海啸只对今年的CO₂排放量有轻微影响。但分析师表示, 福岛核电站的辐射泄漏给日本严重依赖核电的减排计划蒙上了一层阴影。

日本贸易部门负责能源供需的官员称, 如果算上CO₂抵消额, 日本所有的温室气体排放在过去3年里大致实现了《京都议定书》规定的目标。

这位官员说“考虑到核问题, 我们能否在剩下的两年里实现《京都议定书》的目标依然不确定。此外, 经济复苏的程度也尚未明确。”

在福岛危机粉碎了公众对核电的信心后, 身为世界第五大排放国的日本正在大幅修改其能源政策。公众对安全的担忧也阻碍了重启因维护检修而关闭的反应堆。与此同时, 日本对昂贵又导致污染的石油和天然气的进口量猛增。

日本在《京都议定书》里承诺, 至2013年3月的5年内, 将温室气体排放量从1990/91年的水平削减6%至平均每年11.86亿t。

化石燃料燃烧产生的CO₂通常占日本温室气体排放量约90%, 所以基于上周五发布的初步CO₂数据, 2010/2011年日本的年度排放量将约为12.47亿t。

化学反应和其他活动产生的CO₂只占日本排放量5%左右, 剩下的其他温室气体包括冰箱和空调使用的氢氟碳化物。

算上2008/09年度的12.81亿t和2009/10年度的12.09亿t的温室气体排放, 意味着《京都议定书》履约的前3年, 日本平均每年的排放量约为12.46亿t CO₂当量。

为达到6%的减排目标, 日本计划每年植树以抵消约4800万t CO₂当量, 并计划由政府和企业从国外购买联合国碳信用额度。2008年至2012年期间, 日本的政府和公司至少购买了《京都议定书》规定标准的4亿t CO₂抵消额。

摘自 www.jshb.gov.cn 2011-11-28