

· 调查与评价 ·

## 天津市颗粒物中元素化学特征及来源

董海燕<sup>1\*</sup>, 古金霞<sup>2</sup>, 姜伟<sup>1</sup>, 白志鹏<sup>3</sup>

(1. 天津市环境监测中心, 天津 300191; 2. 天津城市建设学院, 天津 300384; 3. 南开大学, 天津 300071)

**摘要:** 2006年的8月—12月采集天津市PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>样品, 分析了Na、Al等17种元素质量浓度及月变化特征。PM<sub>2.5</sub>中元素平均质量浓度为17.2 μg/m<sup>3</sup>, 占PM<sub>2.5</sub>的10.3%。微量元素Zn、Pb在PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>中含量较高, Cr、V、Ni、As等则在细粒子中有明显分布。用富集因子法分析发现, PM<sub>2.5</sub>中元素富集程度高于PM<sub>10</sub>。地壳元素除Ca外, 均无明显富集, 微量元素则呈现不同程度的富集, 以Cd富集最为明显。颗粒物分析表明, 土壤尘、燃煤、机动车尾气及化工行业是PM<sub>2.5</sub>中无机元素的主要来源。

**关键词:** 可入肺颗粒物; 可吸入颗粒物; 颗粒物中元素; 富集因子; 天津

中图分类号: X513

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2012)01-0025-04

## Character and Source Analysis of Chemical Element in Particulate Matters in Tianjin

DONG Hai-yan<sup>1\*</sup>, GU Jin-xia<sup>2</sup>, JIANG Wei<sup>1</sup>, BAI Zhi-peng<sup>3</sup>

(1. Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China; 2. Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China; 3. Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** A serial sampling work of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> were made from Aug to Dec, 2006 in Tianjin. Concentration and monthly changes of 17 elements such as Na, Al etc were obtained. It showed that average element concentration of PM<sub>2.5</sub> was 17.2 μg/m<sup>3</sup> (10.3%). Trace elements such as Zn, Pb were high concentration both in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>, while Cr, V, Ni and As were existed mainly in PM<sub>2.5</sub>. Enrichment factor analysis indicated that enrichment of all elements were higher in PM<sub>2.5</sub> than that of PM<sub>10</sub>. All crustal elements except Ca were detected as non-enrichment, whereas the trace elements all showed a character of enrichment. Cd was obviously enriched in Tianjin particulate matters. The factor analysis also showed that soil dust, coal burning, engine exhaust and chemical industry were the major sources for inorganic elements of PM<sub>2.5</sub>.

**Key words:** PM<sub>2.5</sub>; PM<sub>10</sub>; Elements in particulate matters; Enrichment factor; Tianjin

大气气溶胶是由多种来源及复杂大气物理、化学过程产生的不同尺度粒子组成的群体, 对气候系统的辐射平衡有重要影响<sup>[1]</sup>。近年来, PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>对人体健康的负面影响愈来愈受到关注<sup>[2]</sup>。细粒子PM<sub>2.5</sub>容易富集有毒金属元素, 并可进入人体肺部, 危害性更大。分析气溶胶的化学组分及其变化可以评价城市空气污染状况及相关污染物来源。杨勇杰等<sup>[3]</sup>对北京市PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>的分析发现, 其中对人体有害的Cu、Zn、As和Pb的质量浓度处于较高水平, 这些元素主要来自人为源贡献。王淑兰等<sup>[4]</sup>利用不同污染元素在各种尺度颗粒物

中的富集因子, 确定了北京市大气颗粒物具有复合型污染的特征。赵承美等<sup>[5]</sup>对信阳市可吸入颗粒物中主要化学成分分析表明, 可吸入颗粒物中主要元素为Al、Si、K、Ca、P、Fe和S, 其来源主要有燃煤源、土壤类排放源、建筑施工源与垃圾焚烧源。

收稿日期: 2011-02-17; 修订日期: 2011-09-18

基金项目: 环保公益性行业科研专项基金资助项目(200909005); 天津市自然科学基金细粒子致霾城市能见度下降机理研究基金资助项目(11JCYBJC05200)

作者简介: 董海燕(1981—), 女, 河北沧州人, 工程师, 硕士, 从事大气颗粒物污染与防治研究。

\* E-mail: donghaiyan8558@126.com

现通过 2006 年 8 月—12 月在天津地区观测采样,并结合有关研究结果,对大气中细粒态气溶胶的元素成分及分布特征进行综合分析。

## 1 实验条件

采样点位于天津市大气边界层气象观测站,该站在城南部,北距快速路约 100 m,东临友谊路,友谊南路,西面和南面主要为住宅区。采样仪器置于站内观测铁塔 2 层,距地面约 10 m 处。

采样时间为 2006 年 8 月 4 日—2006 年 12 月 24 日。每隔 1 d 或 2 d 采样 1 次,除去雨雪日,各月采集有效样品 7 个~13 个,共 46 个有效样品。采样仪器为美国 ASTM-D3034 小流量采样器,流量为 5 L/min。用直径为 47 mm 聚丙烯滤膜采集 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub> 样品,采样时间持续 24 h。

采样前滤膜置于烘箱中 60 °C~80 °C 烘烤 0.5 h~1 h;样品称量前置置于 25 °C 相对湿度 50% 的恒温恒湿箱中平衡 24 h,然后低温保存。称量时空白滤膜和样品放入玻璃培养皿中,盖好盖,避免滤膜静电场干扰称量精度。每张滤膜称量 3 次,取 3 次称量的平均值。

元素分析采用 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 公司生产),测定 Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Ba、Pb 17 种元素的质量浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PM<sub>2.5</sub> 中各元素质量浓度

采样期间,PM<sub>2.5</sub> 平均质量浓度为 166.0 μg/m<sup>3</sup>,超过美国 EPA PM<sub>2.5</sub> 日均质量浓度标准(35 μg/m<sup>3</sup>) 3.7 倍,其中 12 月质量浓度最高,10 月份最低。Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Ba、Pb 等元素质量浓度之和在 6.5 μg/m<sup>3</sup>~20.5 μg/m<sup>3</sup> 之间,17 种元素平均质量浓度为 17.2 μg/m<sup>3</sup>。采样期间 PM<sub>2.5</sub> 及元素质量浓度月变化发现,元素占 PM<sub>2.5</sub> 含量为 6.5%~23.3%,平均为 10.3%,与 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度变化不同,元素质量浓度及占 PM<sub>2.5</sub> 比例均为 9 月最高,12 月次之,8 月最低,见图 1。

2006 年的 8 月—12 月天津市 PM<sub>2.5</sub> 中质量浓度较高的为 Ca、Fe、Al、K、Na、Mg 等地壳元素,质量浓度分别为 4 901 ng/m<sup>3</sup>、4 033 ng/m<sup>3</sup>、1 295 ng/m<sup>3</sup>、3 305 ng/m<sup>3</sup>、1 159 ng/m<sup>3</sup>、931.1 ng/m<sup>3</sup>,其值随不

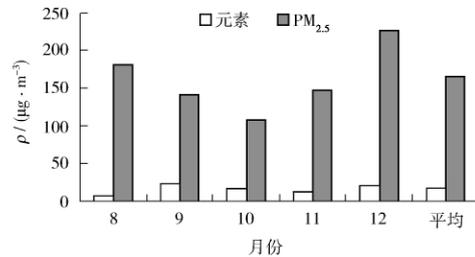


图 1 2006 年的 8 月—12 月 PM<sub>2.5</sub> 及各元素质量浓度月变化

Fig. 1 Monthly variation of PM<sub>2.5</sub> and elements concentration from Aug to Dec in 2006

同月份稍有差异,6 种元素占元素总量的 91.0%。其他元素大多来自人为排放,对元素总质量的贡献不足 10%,其中含量较高的元素有 Zn 和 Pb,质量浓度分别为 623.8 ng/m<sup>3</sup> 和 302.3 ng/m<sup>3</sup>,各占元素总量的 3.6% 和 1.8%,其他元素含量均 < 1%。Zn 和 Pb 等重金属质量浓度值与 2007 年张小玲等<sup>[6]</sup> 在北京城区测得的结果相比,其元素值为 829 ng/m<sup>3</sup> 和 250 ng/m<sup>3</sup>,表明天津大气细粒子中重金属质量浓度处于较高水平,并可能主要来自人为污染源的贡献,见表 1。

表 1 天津市 2006 年的 8 月—12 月<sup>①</sup>PM<sub>2.5</sub> 中无机元素质量浓度 ng/m<sup>3</sup>

Table 1 Concentration of inorganic elements in PM<sub>2.5</sub> samples from Aug and Dec in 2006 ng/m<sup>3</sup>

采样时间	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	平均
Na	483.7	1 055	727.4	1 086	1 925	1 159
Mg	384.4	1 246	787.4	733.4	1 188	931.1
Al	411.1	1 872	1 414	954.1	1 377	1 295
K	682.7	6 892	1 671	1 954	4 081	3 305
Ca	2 514	6 236	4 973	4 254	5 278	4 901
V	68.1	16.9	0.2	4.3	4.9	12.4
Cr	231.0	61.9	291.4	62.7	176.7	167.7
Mn	33.3	134.0	99.5	80.5	190.9	119.4
Fe	1 089	4 256	5 518	3 301	4 357	4 033
Co	6.6	3.8	0.5	0.2	1.2	1.9
Ni	6.1	3.6	226.0	11.5	87.9	76.4
Cu	84.1	215.3	82.7	104.9	239.1	154.9
Zn	229.2	772.4	468.6	443.6	945.1	623.8
As	133.1	44.8	12.7	13.2	43.4	39.2
Cd	1.3	7.2	3.0	3.6	10.2	5.7
Ba	22.4	63.8	40.0	29.8	51.2	43.7
Pb	73.7	381.6	164.5	189.5	541.1	302.3

①采样数 8 月为 5 个,9 月为 10 个,10 月为 11 个,11 月为 11 个,12 月为 13 个。

人为元素中 V、Cr、Co、As 等微量元素的质量浓度表现为夏季明显高于冬季, V 主要来源于化石燃料(如石油和煤)的燃烧, Cr 与工业排放有关, As 常作为煤炭燃烧的标识元素之一, 这些源是夏季 PM<sub>2.5</sub> 的重要来源; 而 Mn、Cu、Zn、Cd、Pb 的质量浓度则冬季远高于夏季, 可能来源于汽车尾气和燃煤; Ba、Ni 等的质量浓度则表现为 9 月份、10 月份较高, 可能与建筑业有关。

2.2 PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>中元素

与 PM<sub>2.5</sub> 中元素质量浓度状况类似, PM<sub>10</sub> 中元素质量浓度较高的主要为 Ca、Fe、Al、K、Na、Mg 等地壳元素, 质量浓度总和 29 431 ng/m<sup>3</sup>, 其含量在 PM<sub>10</sub> 中达 91.9%, 与 PM<sub>2.5</sub> 中百分含量(91.0%) 类似, 地壳元素分布差异不大。微量元素中, PM<sub>10</sub> 中含量最高的仍为 Zn 和 Pb, 质量浓度分别为 1 142 ng/m<sup>3</sup> 和 503.8 ng/m<sup>3</sup>。

从质量浓度分布判断, Na、Mg、Co 和 Ba 占 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的元素比例不足 50%, 其余 13 种元素在 PM<sub>2.5</sub> 中含量均占到半数以上。其中, Cr、V、Ni、As 等微量元素, 在细粒子中有明显分布。采样期间元素成分在 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中的分布情况见图 2 和图 3。不同元素分别在 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中质量浓度及元素在 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中含量的比见表 2。

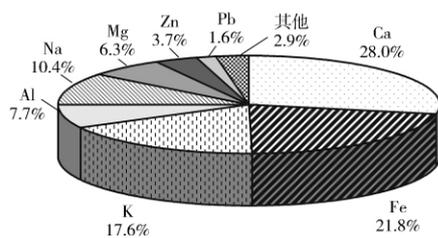


图 2 2006 年的 8 月—12 月 PM<sub>10</sub> 中各元素分布

Fig.2 Elements distribution in PM<sub>10</sub> from Aug to Dec in 2006

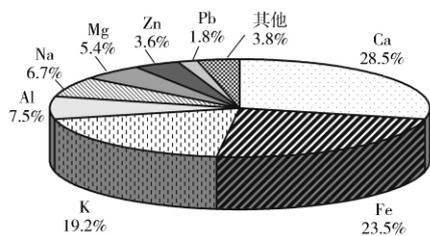


图 3 2006 年 8 月—12 月 PM<sub>2.5</sub> 中各元素分布

Fig.3 Elements distribution in PM<sub>2.5</sub> from Aug to Dec in 2006

表 2 不同组分在 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中分布

Table 2 Elements distribution in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>

元素名称	$\rho(\text{PM}_{2.5})$ /(ng · m <sup>-3</sup> )	$\rho(\text{PM}_{10})$ /(ng · m <sup>-3</sup> )	$\rho(\text{PM}_{2.5})$ / $\rho(\text{PM}_{10})$
Na	1 159	3 166	0.366
Mg	931.1	1 977	0.471
Al	1 296	2 564	0.505
K	3 305	5 518	0.599
Ca	4 901	8 553	0.573
V	12.4	18.5	0.672
Cr	167.7	190.4	0.881
Mn	119.4	210.2	0.568
Fe	4 033	7 653	0.527
Co	1.9	19.6	0.97
Ni	76.4	106.1	0.720
Cu	154.9	254.4	0.609
Zn	623.8	1 142	0.546
As	39.2	59.4	0.660
Cd	5.7	10.9	0.523
Ba	43.7	88.6	0.493
Pb	302.3	503.8	0.600

2.3 元素的富集状况分析

通常应用富集因子研究颗粒物中元素的富集程度, 进行大气污染状况的分析, 判断自然与人为污染源对大气污染的贡献<sup>[7]</sup>。富集因子( EF ) 定义为:

$$EF_i = [(C_i/C_r)_{\text{环境}}] / [(C_i/C_r)_{\text{背景}}]$$

式中: C<sub>i</sub> 为研究元素 i 的质量浓度; C<sub>r</sub> 为参比元素的质量浓度; 下标“环境”表示颗粒物“背景”表示土壤。参比元素有 Ti、Si、Al 和 Fe, 采用 Al 作为参比元素, 主要元素的富集因子( EF ) 值, 见表 3。

若大气中元素的富集因子值 > 10, 即认定该元素由于污染而明显富集于气溶胶粒子中, 也就是说该元素相对于地壳元素有了富集<sup>[8]</sup>。无论是 PM<sub>2.5</sub> 或是 PM<sub>10</sub>, 地壳元素中除 Ca 以外, Na、Mg、K、Fe、Ba 等元素的富集因子均 < 10, 相对于地壳来源没有富集。Ca 在 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中富集因子分别为 12.8 和 11.9, 均略高于 10, 呈现一定程度的富集, 说明土壤矿物质并不是 Ca 的主要来源, 部分 Ca 可能来源于建筑尘。

表 3 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub> 中元素富集因子

Table 3 Enrichment factors of elements in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>

元素	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>
Na	5.1	4.7
Mg	5.0	5.5
K	8.2	7.2
Ca	12.8	11.9
V	42.1	21.2
Cr	325.6	154.4
Mn	11.8	10.8
Fe	7.9	7.1
Co	59.9	46.3
Ni	189.3	95.4
Cu	473.5	329.0
Zn	621.8	616.8
As	627.4	401.0
Cd	3 154	3 083
Ba	5.1	5.3
Pb	797.1	671.8

微量元素均呈现不同程度富集,且 PM<sub>2.5</sub> 中元素富集程度均高于 PM<sub>10</sub>,说明污染物更容易富集在细粒子中。PM<sub>2.5</sub> 中 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb、Cd 富集较为明显,表明天津市颗粒物中人为源污染严重。Cd 富集程度最严重,富集因子为 3 154,可能与化工厂排放与垃圾焚烧有关。

2.4 因子分析

用主成分分析法(PCA)定性识别 PM<sub>2.5</sub> 中无机元素的主要贡献源,共解析出 3 个因子。这 3 个因子解释了变量 94.1%,概括了主要污染源的信息。主因子 1 中 Mg、Al、Ca、Fe、Ba 等地壳元素存在很好的相关性,可以代表土壤尘的贡献;主因子 2 中 Mn、Ni、Pb 等代表燃煤、机动车的贡献;主因子 3 中 V、Cr、Co 代表冶金等化工行业贡献,见表 4。

表 4 天津市无机元素正交旋转后因子负载矩阵

Table 4 Orthogonal rotation-Varimax matrix of elements in Tianjin

元素	因子 1	因子 2	因子 3
Na	0.504	0.811	0.042
Mg	0.926	0.328	-0.131
Al	0.906	0.301	-0.261
K	0.708	0.402	-0.326
Ca	0.937	0.223	-0.134
V	-0.359	-0.187	0.899
Cr	-0.289	0.002	0.954
Mn	0.453	0.860	-0.147

续表

元素	因子 1	因子 2	因子 3
Fe	0.838	0.423	-0.245
Co	0.183	0.036	0.953
Ni	-0.083	0.891	0.379
Cu	0.316	0.793	-0.239
Zn	0.734	0.648	-0.126
As	-0.379	-0.105	0.893
Cd	0.553	0.796	-0.202
Ba	0.942	0.222	-0.135
Pb	0.548	0.807	-0.206
方差贡献率/%	39.7	30.7	23.8
累计贡献率/%	39.7	70.3	94.1

3 结论

天津市 PM<sub>2.5</sub> 中元素平均为 17.2 μg/m<sup>3</sup>,PM<sub>2.5</sub> 占 6.5%~23.3%,平均为 10.3%,质量浓度较高的有 Ca、Fe、Al、K、Na、Mg 等地壳元素。Zn、Pb 在 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中含量较高。Na、Mg、Co、Ba 在 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中不足 50%,Cr、V、Ni、As 等在细粒子中有明显分布。地壳元素除 Ca 外,均无明显富集,而微量元素均呈现不同程度富集,PM<sub>2.5</sub> 中元素富集程度高于 PM<sub>10</sub>。Cd 富集程度最严重,PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的富集因子分别为 3 083 和 3 154。PM<sub>2.5</sub> 成分表明,土壤尘、燃煤、机动车尾气及化工行业是 PM<sub>2.5</sub> 中无机元素的主要来源。

[参考文献]

[1] 张仁健,王明星,胡非,等.采暖期前和采暖期北京大气颗粒物的化学成分研究[J].中国科学院研究生院学报,2002,19(1):75-81.

[2] 董海燕,古金霞,陈魁,等.一次连续在线观测分析天津市细颗粒物污染特征[J].环境监测管理与技术,2010,22(6):42-50.

[3] 杨勇杰,王跃思,温天雪,等.北京市大气颗粒物中 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度及其化学组分的特征分析[J].环境化学,2008,27(1):117-118.

[4] 王淑兰,柴发合,杨天行.北京市不同尺度大气颗粒物元素组成的特征分析[J].环境科学研究,2002,15(4):10-12.

[5] 赵承美,施新程,余国忠,等.信阳市冬季大气可吸入颗粒物中化学元素组成特征及来源解析[J].信阳师范学院学报(自然科学版),2009,22(4):541-543.

[6] 张小玲,赵秀娟,蒲维维,等.北京城区和远郊区大气细颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 元素特征对比分析[J].中国粉体技术,2010,12(1):28-34.

[7] 姬亚芹,朱坦,冯银厂,等.用富集因子法评价我国城市土壤风沙尘元素的污染[J].南开大学学报(自然科学版),2006,29(2):94-99.

[8] 唐孝炎,李金龙,栗欣,等.大气环境化学[M].北京:高等教育出版社,1990:32-98.