

· 调查与评价 ·

## 遵义市 PM<sub>10</sub> 中元素污染特征、来源与生态风险评价

孙哲<sup>1</sup> 李金娟<sup>1\*</sup> 郭兴强<sup>1</sup> 赵晓韵<sup>1</sup> 王红宇<sup>1</sup> 袁旭<sup>2</sup> 刘应学<sup>3</sup>

(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550003; 2. 贵州省农产品质检中心, 贵州 贵阳 550004; 3. 遵义市环境监测中心站, 贵州 遵义 563000)

**摘要:** 采集2012年3月—2013年2月遵义市丁字口(市区点)、凤凰山(背景点)监测点的PM<sub>10</sub>样品,并对PM<sub>10</sub>中元素污染特征、来源和生态风险进行分析与评价。结果表明,遵义市PM<sub>10</sub>质量浓度季节变化为:冬季>春季>秋季>夏季,且市区点高于背景点,冬季超标率均为100%。PM<sub>10</sub>中As、Pb、Hg、Mn质量浓度市区点高于背景点,且均为冬季最高。富集因子分析表明,Pb、As、Cd、Hg、Mn、Cu、Zn来自人为污染,生态危害顺序为: Cd > Pb > As > Cu > Zn > Ni > Cr,其中Cd的潜在生态危害为极强。

**关键词:** PM<sub>10</sub>; 元素污染; 富集因子; 生态风险评价; 遵义市

中图分类号: X513 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2014)03-0025-05

### Pollution Characteristics Sources and Ecological Risk Assessment of Elements in PM<sub>10</sub> in Zunyi City

SUN Zhe<sup>1</sup> LI Jin-juan<sup>1\*</sup> GUO Xing-qiang<sup>1</sup> ZHAO Xiao-yun<sup>1</sup> WANG Hong-yu<sup>1</sup> YUAN Xu<sup>2</sup> LIU Ying-xue<sup>3</sup>

(1. College of Resources and Environmental Engineering & Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003, China; 2. Quality and Safety Supervision Inspection and Testing Center of Agricultural Products in Guizhou Province, Guiyang, Guizhou 550004, China; 3. Zunyi Environmental Monitoring Central Station, Zunyi, Guizhou 563000, China)

**Abstract:** PM<sub>10</sub> samples were simultaneously collected at Dingzikou sampling site(urban site) and Fenghuang mountain sampling site(background site) from March 2012 to February 2013 in Zunyi city, and the pollution characteristics, sources and ecological risk of elements in PM<sub>10</sub> were analyzed and assessed. The results indicated that the seasonal variations of average PM<sub>10</sub> concentrations ranked as: winter > spring > autumn > summer, urban site were higher than background site and compared with Ambient air quality standards, PM<sub>10</sub> at two sites exceeded the standard by 100% in winter. The concentration of As, Pb, Hg, Mn in PM<sub>10</sub> were higher in urban site than those of in background site and for which were highest for seasonal variation winter. The results of enrichment factor showed that Pb, As, Cd, Hg, Mn, Cu and Zn in PM<sub>10</sub> mainly sourced from anthropogenic pollution. The order of potential ecological risk indexes of elements in PM<sub>10</sub> was Cd > Pb > As > Cu > Zn > Ni > Cr, in which the potential ecological risk degree of Cd reached terribly strong.

**Key words:** PM<sub>10</sub>; Elements pollution; Enrichment factors; Ecological risk assessment; Zunyi city

大量研究表明,可吸入颗粒物(PM<sub>10</sub>)被人吸入后,会累积在呼吸系统中,引发许多疾病<sup>[1]</sup>,对粗颗粒物的暴露可侵害呼吸系统,诱发哮喘病,细颗粒物可能引发心脏病、肺病、呼吸道疾病,降低肺功能等<sup>[2]</sup>。有研究认为,大约75%~90%的重金

收稿日期:2014-01-22; 修订日期:2014-03-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41265008);贵州省环境保护厅环境科技基金资助项目(黔环科[2011]6号)

作者简介:孙哲(1986—),男,山东日照人,在读研究生,研究方向为环境污染控制工程。

\* 通讯作者:李金娟 E-mail: summy\_lee@163.com

属分布在 PM<sub>10</sub> 中,颗粒越小,重金属含量越高<sup>[3]</sup>。分析研究 PM<sub>10</sub> 污染水平及其中元素的来源和风险评价,对控制遵义市空气污染,提高环境空气质量水平有较大意义。

## 1 试验方法

### 1.1 采样点选取

选取遵义市丁字口和凤凰山 2 个环境空气采样点,分别代表市区点和背景点。市区采样点位于红花岗区大兴路旁的中国电信 3 楼平台(E106°55′20″,N27°41′13″),周边车流量大;背景点位于凤凰山山顶,电视塔附近(E106°55′27″,N27°42′07″),周边多为树木。遵义市属于中亚热带高原湿润季风区,全年气温在 -8℃~28℃之间,市区常年主导风向为东风,年平均风速 0.9 m/s~2.2 m/s,近地层全年静风频率为 53%,年均相对湿度达 80%<sup>[4]</sup>。

### 1.2 采样方法

采样日期为 2012 年 3 月—2013 年 2 月,分春、夏、秋、冬四季,每个季节采样 5 d,每次 24 h 连续

采样,遇雨雪天气停止采样,顺延。采样仪器为青岛崂山 KC-6120 型中流量采样器,石英滤膜(Whatman QM-A),流量 100 L/min。

### 1.3 样品测定

用重量法测定 PM<sub>10</sub> 质量浓度,样品称重使用十万分之一精密微量电子天平(瑞士梅特勒 XP205 型)。用陶瓷剪刀将石英滤膜剪碎置于聚四氟乙烯消解罐中,加 5 mL 浓硝酸(优级纯)、2 mL 过氧化氢(优级纯),消解后过滤定容至 50 mL 比色管,采用 ICP-MS X2 型(美国热电集团)仪器测定样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 遵义市 PM<sub>10</sub> 污染特征

#### 2.1.1 PM<sub>10</sub> 污染水平

依据《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)<sup>[5]</sup> 二级限值,PM<sub>10</sub> 质量浓度日均值 150 μg/m<sup>3</sup> 进行评价,遵义市市区点与背景点 PM<sub>10</sub> 质量浓度监测结果见表 1。

表 1 研究区 PM<sub>10</sub> 的质量浓度监测结果

Table 1 Monitoring results of PM<sub>10</sub> concentrations in study area

采样点	季节	范围 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	平均值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	超标率/%	超标倍数范围
市区点	春	97.77~198.30	147.53±18.85	60	0~0.32
	夏	60.39~113.83	87.11±18.89	0	0
	秋	103.88~183.16	136.63±16.10	10	0~0.22
	冬	193.81~320.04	274.23±24.00	100	0.29~1.13
	全年	60.39~320.04	161.38±79.70	40	0~1.13
背景点	春	85.55~183.26	133.05±19.10	40	0~0.22
	夏	29.10~55.66	45.93±7.32	0	0
	秋	72.82~112.87	93.99±9.73	0	0
	冬	190.35~249.78	214.05±13.85	100	0.27~0.67
	全年	29.10~249.78	121.76±71.10	35	0~0.67

由表 1 可知,PM<sub>10</sub> 质量浓度季节变化为冬、春季高,秋季次之,夏季最低,这与刘章现等<sup>[6]</sup> 结论一致。空间分布特征为市区点高于背景点,冬季市区点和背景点 PM<sub>10</sub> 质量浓度均超过国家二级标准限值,超标倍数分别为 0.29~1.13、0.27~0.67,这可能与冬季燃煤取暖增加,采样期间静风多,颗粒物难以扩散造成灰霾相关。夏季 PM<sub>10</sub> 质量浓度为四季最低,这和夏季降雨充沛,对颗粒物有一定的冲刷作用有关。

#### 2.1.2 PM<sub>10</sub> 中元素质量浓度水平

研究区 PM<sub>10</sub> 中元素质量浓度及与其他城市的比较见表 2。

由表 2 可知,与国内城市相比:①研究区(包括市区点与背景点) PM<sub>10</sub> 中除 Cu 质量浓度低于海口外,其余元素质量浓度明显高于海口;②研究区 PM<sub>10</sub> 中 Mn 质量浓度明显高于对比的国内城市,这可能与研究区存在天磁锰业等冶金化工企业相关;③研究区 PM<sub>10</sub> 中 Zn、Cr、Ni 等质量浓度均低于对比的除海口之外的其他国内城市。

表 2 研究区与其他城市 PM<sub>10</sub> 中元素质量浓度比较

Table 2 Concentrations of element in PM<sub>10</sub> in study area compared with some other cities

地区	Pb	Cu	Zn	Mn	Cr	Ni	Cd	Fe
市区点(研究区年均值)	256.55	22.77	228.93	605.59	13.77	2.63	3.37	1 025.80
背景点(研究区年均值)	151.40	16.65	130.97	347.37	10.05	4.39	3.04	688.77
天津 <sup>[7]</sup>	503.8	254.4	1 142	210.2	190.4	106.1	10.9	7 653
海口 <sup>[8]</sup>	35.6	23	124.6	28.2	3.12	2.43	0.27	228.5
成都 <sup>[9]</sup>	705	41	1 060	84	18	11	9	
哈尔滨 <sup>[10]</sup>	200	90	460	100	90	80		2 590
大连 <sup>[11]</sup>	265	32.1	273	74.5	36.8	10.2	1.94	
杭州 <sup>[12]</sup>	370	130	550	130	20	20	10	2 190
市区点(波兰 Zabrze) <sup>[13]</sup>	1 683	590		372	77	296		28 557
背景点(波兰 Zabrze) <sup>[13]</sup>	224	45		50	7	17		1 706
Gwangju(韩国) <sup>[14]</sup>	61.5		176	31.7	9.5	7.3	1.5	687
Helsinki(芬兰) <sup>[15]</sup>	20	6	8	9		0.8		500
Venice(意大利) <sup>[16]</sup>	161	73	387		57	74	170	828

与国外城市地区相比: ①研究区与 Zabrze 有基本相同的规律, 市区点 PM<sub>10</sub> 中元素质量浓度普遍比背景点高, 除研究区背景点 Ni 偏高外; ②研究区 Cu、Zn、Cr、Ni、Cd 等质量浓度均明显低于 Venice 地区; ③研究区 Pb、Cu、Mn、Cr、Cd、Fe 等质量浓度均高于 Gwangju 和 Helsinki 地区。

市区点与背景点 PM<sub>10</sub> 中元素平均质量浓度及其比值见图 1 (a) (b) (c) (d)。由图 1 可见, Al、Fe、Zn、Pb、Mn 等质量浓度较高, Hg 质量浓度最低; As、Cd、Pb、Hg、Mn 等冬季质量浓度最高; Cr 夏季质量浓度最高, 且背景点高于市区点。由市区与背景的比值可见, As、Zn、Pb、Hg、Mn 等质量浓度在市区点高于背景点, 说明这些元素在市区的污染水平高于背景点。

### 2.2 PM<sub>10</sub> 中元素来源分析

富集因子法<sup>[17]</sup>用于研究大气气溶胶粒子中元素的富集程度, 判断气溶胶粒子中元素的自然来源和人为来源。选取一种相对稳定的元素 R 作为参比元素, 将气溶胶粒子中待考察元素 i 与参比元素 R 的相对浓度  $(X_i/X_R)_{\text{气溶胶}}$  和地壳中由相对应元素 i 与 R 的平均丰度求得的相对浓度  $(X_i/X_R)_{\text{地壳}}$  按下式计算富集因子 (EF)<sub>地壳</sub>

$$(EF)_{\text{地壳}} = (X_i/X_R)_{\text{气溶胶}} / (X_i/X_R)_{\text{地壳}}$$

根据富集因子大小可将元素大体分为 2 类: ①如果元素富集因子接近于 1, 则认为该元素相对于土壤来源基本没有富集, 主要由土壤颗粒物组成; ②当富集因子大于 10 时, 可以认为该元素被富集, 属于人为污染源。

选取 Al 元素作为参比元素, 地壳中元素均

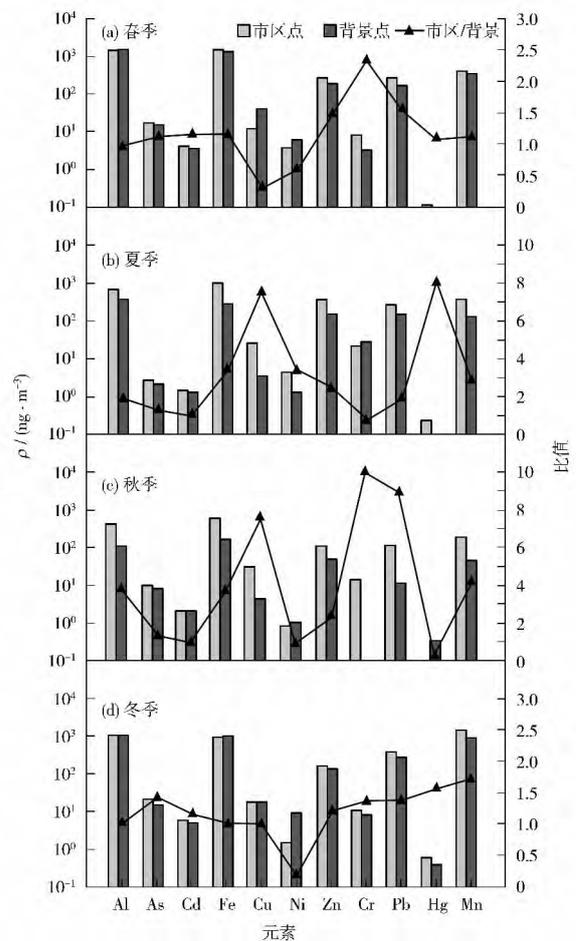


图 1 研究区 PM<sub>10</sub> 中元素平均质量浓度和比值

Fig. 1 Average concentrations of elements and their ratios in PM<sub>10</sub> in study area

取贵州省土壤背景值<sup>[18]</sup>。计算得研究区 PM<sub>10</sub> 中元素的富集因子, 见图 2 (a) (b)。由图 2 可见, 在

PM<sub>10</sub> 中 Fe 元素的富集因子在 1.06 ~ 2.12 之间, 平均值为 1.56, 表明 PM<sub>10</sub> 中 Fe 主要来源于土壤颗粒; 元素 Ni 与 Cr 的富集因子主要在 5 ~ 20 之间, 可能来源于叠加的工业污染; 元素 As、Cd、Cu、Zn、Pb、Hg、Mn 的富集因子较高, 平均值在 50 ~ 500 之间, 表明这些元素受到明显的人为污染。As、Hg、Cd 这 3 种易挥发元素富集因子平均值背景点高于市区点, 而 Cu、Zn、Pb、Mn 富集因子平均值市区点高于背景点。

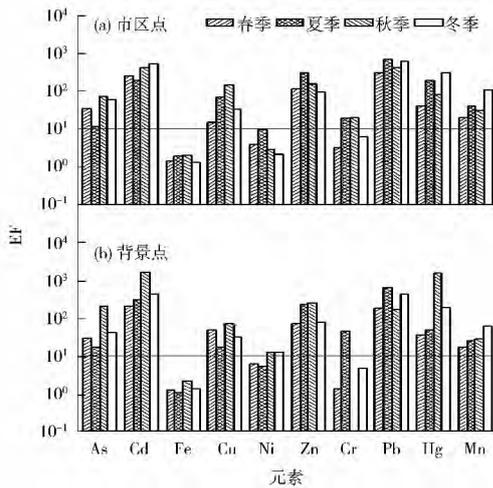


图 2 研究区 PM<sub>10</sub> 中元素的富集因子

Fig. 2 Enrichment factors of elements in PM<sub>10</sub> in study area

2.3 元素在 PM<sub>10</sub> 中的潜在生态危害特征

1980 年瑞典学者 Hakanson 基于元素丰度和释放能力的原则, 提出了潜在生态危害指数法<sup>[19-20]</sup>。

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i C_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i C_n^i / C_m^i$$

式中:  $C_r^i$  为第  $i$  种元素的污染系数;  $C_n^i$  为样品中第  $i$  种元素的实测值, mg/kg;  $C_m^i$  为第  $i$  种元素的背景值, mg/kg;  $E_r^i$  为第  $i$  种元素的潜在生态危害系数;  $T_r^i$  为第  $i$  种元素的毒性系数; RI 为多种元素潜在生态危害系数的总和, 称为潜在生态风险指数<sup>[19]</sup>。元素 Cd、As、Pb、Cu、Cr、Zn、Ni 的毒性系数分别为 30、10、5、5、2、1、5。潜在生态风险评价指标的分级见表 3。研究区 PM<sub>10</sub> 中元素潜在生态危害系数及生态风险指数见表 4。

表 3 潜在生态风险评价指标分级<sup>[19]</sup>

Table 3 Classification criteria of the potential ecological risk index<sup>[19]</sup>

$E_r^i$	潜在生态危害程度	RI	潜在生态风险程度
< 40	轻微	< 150	轻微
40 ~ 80	中等	150 ~ 300	中等
80 ~ 160	较强	300 ~ 600	强
160 ~ 320	强	> 600	极强
> 320	极强		

由表 4 可知, Ni、Cr 的潜在生态危害程度为轻微, As、Cu、Zn 处于轻微 ~ 中等, Pb 的潜在生态危害程度处于较强 ~ 极强, Cd 处于极强; Cr、Zn、Pb 在夏季的生态危害程度最高。按潜在生态危害程度排序, 遵义市 PM<sub>10</sub> 中元素的生态危害顺序为: Cd > Pb > As > Cu > Zn > Ni > Cr。PM<sub>10</sub> 的元素潜在生态风险程度为极强, 主要的贡献因子是 Cd, 贡献率为 56.58% ~ 93.17%。背景点大气颗粒物中元素潜在生态风险指数要大于市区点(除冬季略低于市区点), 这和林海鹏等<sup>[20]</sup> 研究相近。

表 4 研究区 PM<sub>10</sub> 中元素潜在生态危害系数及生态风险指数

Table 4 The potential ecological harm coefficients and potential ecological risk indexes of elements in PM<sub>10</sub> in study area

采样点	季节	潜在生态危害系数 $E_r^i$							潜在生态风险指数 RI
		As	Cd	Cu	Ni	Zn	Cr	Pb	
市区点	春	49.30	1 176.15	12.51	3.24	18.55	0.71	148.43	1 408.89
	夏	15.74	743.69	47.67	6.51	41.96	5.30	453.59	1 314.48
	秋	34.02	592.46	34.17	0.71	7.38	1.91	98.79	769.44
	冬	46.30	1 177.85	12.50	0.81	7.20	0.99	234.34	1 479.99
	全年	36.34	922.53	26.71	2.81	18.77	2.23	233.79	1 243.20
背景点	春	56.28	1 208.01	47.20	5.97	13.96	0.51	177.90	1 509.82
	夏	23.44	1 319.77	12.12	3.66	33.20	13.05	460.32	1 865.55
	秋	44.42	1 063.17	7.45	1.37	5.30		18.39	1 140.10
	冬	37.11	1 151.79	14.17	5.70	6.84	0.85	195.26	1 411.71
	全年	40.31	1 185.68	20.24	4.18	14.83	3.60	212.97	1 481.80

### 3 结论

(1) 遵义市研究区 PM<sub>10</sub> 质量浓度季节变化规律为: 冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季, 且市区点高于背景点。

(2) As、Pb、Hg、Mn 质量浓度冬季最高, 且市区点也高于背景点, 说明这些元素在市区的污染水平要高于背景点; 与其他城市相比, 研究区 PM<sub>10</sub> 中 Mn 质量浓度较高。

(3) 富集因子分析表明, 研究区 PM<sub>10</sub> 中 As、Cd、Cu、Zn、Pb、Hg、Mn 的富集因子在 50 ~ 500 之间, 表明这些元素受到明显的人为污染。

(4) 遵义市研究区 PM<sub>10</sub> 中元素的生态危害顺序为: Cd > Pb > As > Cu > Zn > Ni > Cr, 其中 Cd 的潜在生态危害为极强, 背景点年平均潜在风险指数高于市区点。

#### [参考文献]

- [1] 曹守仁, 陈秉衡, 洪传洁. 煤烟污染与健康[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [2] 白志鹏, 蔡斌彬, 董海燕, 等. 灰霾的健康效应[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(3): 198-201.
- [3] MOHANRAL R, AZEEZ P A, PRISCILLA T. Heavy metals in airborne particulate matter of urban Coimbatore [J]. Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 47(2): 162-167.
- [4] 谢尊修. 2006年遵义市概况及地理概况[R]. 遵义: 遵义市地方志办公室, 2007: 1-2.
- [5] 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.
- [6] 刘章现, 袁英贤, 张江石, 等. 平顶山市大气 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 污染调查[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 26-29.
- [7] 董海燕, 古金霞, 姜伟, 等. 天津市颗粒物中元素化学特征及来源[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(1): 25-28.
- [8] 谢东海, 陈楠, 薛英, 等. 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, 2012, 40(4): 2172-2175.
- [9] 杨菊, 倪师军, 彭景. 成都市大气总悬浮颗粒物(TSP)和PM<sub>10</sub>中重金属含量及分布特征[J]. 环境化学, 2010, 29(1): 143-144.
- [10] 袁春欢, 王琨, 师传兴, 等. 哈尔滨市空气中PM<sub>10</sub>的元素组成特征分析[J]. 环境保护科学, 2009, 35(1): 1-3.
- [11] 杜刚. 辽宁省大气可吸入颗粒物中重金属及多环芳烃污染特征研究[J]. 环境保护科学, 2007, 33(2): 1-3.
- [12] 祁国伟, 曹军骥, 卓里欣, 等. 杭州市空气中PM<sub>10</sub>的化学组成特征[J]. 环境化学, 2005, 24(5): 603-608.
- [13] PASTUSZKA J S, ROGULA-KOZLOWSKA W, ZAJUSZ-ZUBEK E. Characterization of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> and associated heavy metals at the crossroads and urban background site in Zabrze, Upper Silesia, Poland, during the smog episodes[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010(168): 613-627.
- [14] PARK K, DAM H D. Characterization of metal aerosols in PM<sub>10</sub> from urban, industrial and Asian Dust sources [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010(160): 289-300.
- [15] PAKKANEN T A, LOUKKOLA K, KORHONEN C H et al. Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in Helsinki area [J]. Atmos Environ, 2001, 35: 5381-5391.
- [16] ROSSINI P, MATTEUCCI G, GUERZONI S. Atmospheric fall-out of metals around the Murano glass-making district (Venice, Italy) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2010, 17: 40-48.
- [17] MO-KEUN K, WAN-KUEN J. Elemental composition and source characterization of airborne PM<sub>10</sub> at residences with relative proximities to metal-industrial complex [J]. International Archives of Occupational and Environmental Health, 2006, 80(1): 40-50.
- [18] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [19] 徐争启, 倪师军, 虞先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 112-115.
- [20] 林海鹏, 武晓燕, 战景明, 等. 兰州市某城区冬夏季大气颗粒物及重金属的污染特征[J]. 中国环境科学, 2012, 32(5): 810-815.

#### • 简讯 •

### 世界气象组织称4月份北半球二氧化碳浓度创新高

新华网消息 世界气象组织26日发布新闻公报称, 今年4月北半球大气中月均二氧化碳浓度首次超过  $400 \times 10^{-6}$ 。

世界气象组织总干事米歇尔·雅罗表示, 这一现象可视为温室气体水平不断升高的另一警告, 必须采取紧急行动遏制新增温室气体排放。

公报表示, 自2012年以来, 加拿大、美国、挪威和芬兰位于北极圈内观测站的记录显示春季月平均二氧化碳浓度已超  $400 \times 10^{-6}$ , 但目前北半球更低纬度的观测站记录也显示出该趋势。

世界气象组织位于佛得角、德国、爱尔兰、日本、西班牙与瑞士的观测站均报告说, 今年3月—4月记录的月均二氧化碳浓度超过  $400 \times 10^{-6}$ 。今年4月, 世界气象组织全球大气观测网中, 所有位于北半球的观测站监测到的二氧化碳浓度均创当地春季最高值。

世界气象组织此前发布的年度温室气体公报显示, 2012年全球年均大气二氧化碳浓度为  $393.1 \times 10^{-6}$ , 而工业化以前是  $278 \times 10^{-6}$ 。

摘自 www.jshb.gov.cn 2014-06-03