

鼎湖山 $\text{PM}_{2.5}$ 中化学元素的组成及浓度特征和来源

杨勇杰¹, 王跃思^{1*}, 温天雪¹, 赵亚南¹, 李炯²

(1. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029; 2. 中国科学院华南植物园, 广州 510650)

摘要: 为研究珠江三角洲大气颗粒物的污染特征及其来源, 于 2006 年 6 ~ 12 月, 在鼎湖山利用大流量颗粒物采样仪进行 $\text{PM}_{2.5}$ 样品的采集, 并利用 ICP-MS 分析其中的元素浓度. 结果表明, Pb、V、Cu、As、Zn、Se 元素平均浓度为 216.24、15.40、60.56、31.81、432.06 和 $8.12 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 处于高污染浓度水平. 因子分析表明, 化石燃料的燃烧、金属冶炼工业、扬尘和海盐是该地区 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要来源.

关键词: 颗粒物; 元素; 因子分析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-0988-05

Element Characteristics and Sources of $\text{PM}_{2.5}$ at Mount Dinghu in 2006

YANG Yong-jie¹, WANG Yue-si¹, WEN Tian-xue¹, ZHAO Ya-nan¹, LI Jiong²

(1. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: To study the characteristics and sources of particles in Pearl River Delta Region, samples of $\text{PM}_{2.5}$ were collected by high volume sampler, and elements of the samples were determined by ICP-MS. The results showed that concentrations of Pb, V, Cu, As, Zn and Se were 216.24, 15.40, 60.56, 31.81, 432.06 and $8.12 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ respectively, those were in high level. Factor analysis on the chemical composition of $\text{PM}_{2.5}$ showed that fuel combustion, metal-working industry, ash and sea salt were the main sources of $\text{PM}_{2.5}$ in this region.

Key words: particles; element; factor analysis

大气气溶胶是指大气与悬浮在其中的固体和液体微粒共同组成的多相体系^[1], 是大气环境的前沿课题, 其中大气气溶胶的成分是影响能见度^[2]、云的形成^[3]和人类健康^[4,5]的重要因素之一.

近年来, $\text{PM}_{2.5}$ (空气动力学直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒) 由于其对人类健康的负面影响, 愈来愈受到人们的关注^[6~8]. $\text{PM}_{2.5}$ 容易富集有毒金属元素, 并可进入人体肺部, 对人体的危害性大^[9]. $\text{PM}_{2.5}$ 是颗粒物中的细粒子, 具有较长的寿命, 并可以通过水平输送传输到其它地区, 进而影响区域的大气环境^[10]. 珠江三角洲是我国乃至世界上最活跃的经济区之一. 随着珠江三角洲地区经济快速成长, 该地区城市规模不断扩大, 人口急剧增加, 大气环境污染已经达到相当严重的程度. 由于各种污染物都是与该区域城市的排放有关, 大气污染呈现区域性的特征.

针对珠江三角洲的大气颗粒物污染问题已经开展了很多研究^[11~15], 这些研究加深了对珠江三角洲污染机制等方面的认识. 但由于这些研究多针对城区大气颗粒物开展, 对于该区域本底大气颗粒物的研究目前还未见报道. 鼎湖山位于广东省肇庆地区境内, 位于珠江三角洲地区的西北, 属于国家级自然保护区, 其大气环境主要受珠江三角洲地区的影响,

是研究区域大气环境的理想观测点. 为研究珠江三角洲地区大气颗粒物的污染特征和来源, 于 2006 年 6 ~ 12 月对鼎湖山 $\text{PM}_{2.5}$ 中化学元素含量进行分析并对其来源进行探讨, 得到了区域本底大气颗粒物的宝贵数据, 以期有关部门进行该地区大气环境治理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样方法

(1) 采样地点 位于广东省肇庆市鼎湖山国家级自然保护区内的中国科学院鼎湖山森林生态系统定位研究站院内, 采样点据地面高度约 10 m.

(2) 仪器 使用 Andersen GUV-16HBL-1 型大流量采样器 (流量: 1000 L/min) 采集 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物, 采样使用滤膜为 Whatman41 纤维素膜.

(3) 采样时间 2006 年 6 ~ 12 月, 每周三 09:00 ~ 次日 09:00.

收稿日期: 2008-04-26; 修订日期: 2008-07-04

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2007CB407303, 2006CB403701); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2006AA06A301); 国家杰出青年科学基金项目 (40525016)

作者简介: 杨勇杰 (1980 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: yyj800308@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

1.2 分析方法

(1)样品前处理 采样后,样品置于冰箱中避光保存.样品的消解使用 MARS(CEM 公司)微波消解仪,加入浓硝酸(65%,分析纯)5 mL,盐酸(37%,分析纯)2 mL,氢氟酸(40%,分析纯)1 mL 在 210℃下消解 45 min,消解后的溶液在电热板 200℃条件下赶酸,然后稀释定容.

(2)样品分析 处理好的样品使用 ICP-MS(美国 Agilent 公司 7500a 型)分析样品中 Na、Mg、K、Al、V、Ca、Fe、Mn、Ni、Cu、Co、Sb、Se、Ba、Zn、As、Pb、Mo、Ag、Cd、Tl 共 21 种元素的含量,再跟据采样体积核算出每种元素在大气中的体积浓度.

(3)质量控制 整个实验过程进行严格的质量控制,并采用屏蔽炬和干扰方程以保证测定元素的准确性.进行空白膜试验,结果表明空白膜对所测元素的影响均小于 5%,其中 Cu、Zn、Pb 均小于 3%.

2 结果与讨论

2.1 化学元素的浓度水平

表 1 给出了 2006 年鼎湖山 PM_{2.5}中所测元素浓

度值, K 元素平均浓度值最大, 浓度变化范围为 420.88~3 900.12 ng•m⁻³, 与广州城区相比 K 元素浓度为城区所观测浓度的 1/2 以下. K 在细粒子中的主要来源为生物质的燃烧, 采样点周围无明显的燃烧源, 主要来源于区域生物质燃烧所引起的 K 的输送. Pb 元素浓度变化范围为 24.09~530.44 ng•m⁻³, 其平均浓度虽然低于广州城区, 但是北京城区浓度的近 2 倍, 说明整个珠江三角洲地区的 Pb 污染比较严重. 随着我国全面实施汽油无铅化, 汽车尾气不再是 Pb 的主要来源, 被污染的土壤颗粒重新进入大气^[19], 水泥工业、矿物燃烧和冶金工业也是其来源之一^[20]. V、Fe、Cu、As、Zn、Se 元素浓度分别为 15.40、569.76、60.56、31.81、432.06 和 8.12 ng•m⁻³, 略低于广州城区的浓度, Cu、As、Zn 高于北京城区的浓度, 其中 As 是北京城区浓度的 3 倍以上. 与我国内陆洁净地区瓦里关的大气颗粒物元素浓度的比较可以看出, 地壳元素 Al、Fe 浓度水平相当, 而 Zn、As 污染元素的浓度水平为瓦里关的百倍以上. 可以看出, PM_{2.5}中对人体有害 V、Cu、As、Zn、Se 元素浓度在该地区仍处于较高水平.

表 1 2006 年鼎湖山 PM_{2.5}中化学元素的浓度水平/ng•m⁻³

Table 1 Element concentrations of PM_{2.5} at Mount Dinghu in 2006/ng•m⁻³

元素	平均值	标准差	最小值	最大值	广州 ^[16]	北京 ^[17]	瓦里关 ^[18]
Na	562.05	386.71	98.77	1 607.36		390.0	103~219
Mg	164.39	90.31	30.62	328.98		220.00	
Al	914.08	663.57	116.88	2 145.67	634.5	530	464~750
K	1 364.81	912.27	420.88	3 900.12	3 872.4		321~594
Ca	833.52	504.65	109.52	2 046.09	817.0	750	
V	15.40	13.40	1.16	45.50	18.7	19	0.7~1.4
Mn	33.08	20.56	5.24	81.08	75.1	30	6~12
Fe	569.76	327.83	126.03	1 392.14	873.1	650	310~704
Co	0.41	0.22	0.11	0.88		4	
Ni	6.49	4.38	0.78	16.02		60	
Cu	60.56	47.37	4.90	162.11	62.6	40	
Zn	432.06	241.31	30.39	943.71	644.8	320	4~11
As	31.81	26.49	2.56	92.76	40.4	10	0.2~1.2
Se	8.12	6.15	0.00	20.18	10.8		
Mo	1.41	0.82	0.35	3.17			
Ag	0.54	0.40	0.05	1.50			
Cd	6.96	4.98	0.36	16.00		4	
Sb	8.40	6.91	0.00	31.26			
Ba	14.19	9.29	2.44	33.09			
Tl	1.17	0.62	0.21	2.42			
Pb	216.24	180.83	24.09	530.44	476.3	110	

2.2 化学元素浓度的月变化

从图 1 PM_{2.5}中元素浓度的月变化可以看出, Na 元素浓度在 7 月出现最大值, 其值为 858.36 ng•m⁻³, Al、Zn、As、Cu 元素浓度在 10 月出现最大

值, 其值分别为 1 405.25、665.84、71.44 和 107.02 ng•m⁻³, Fe、K、Ca 元素浓度在 11 月出现最大值, 其值分别为 816.33、2 193.28和1 204.04 ng•m⁻³, Pb 和 Mn 元素浓度在 12 月出现最大值, 其值分别为

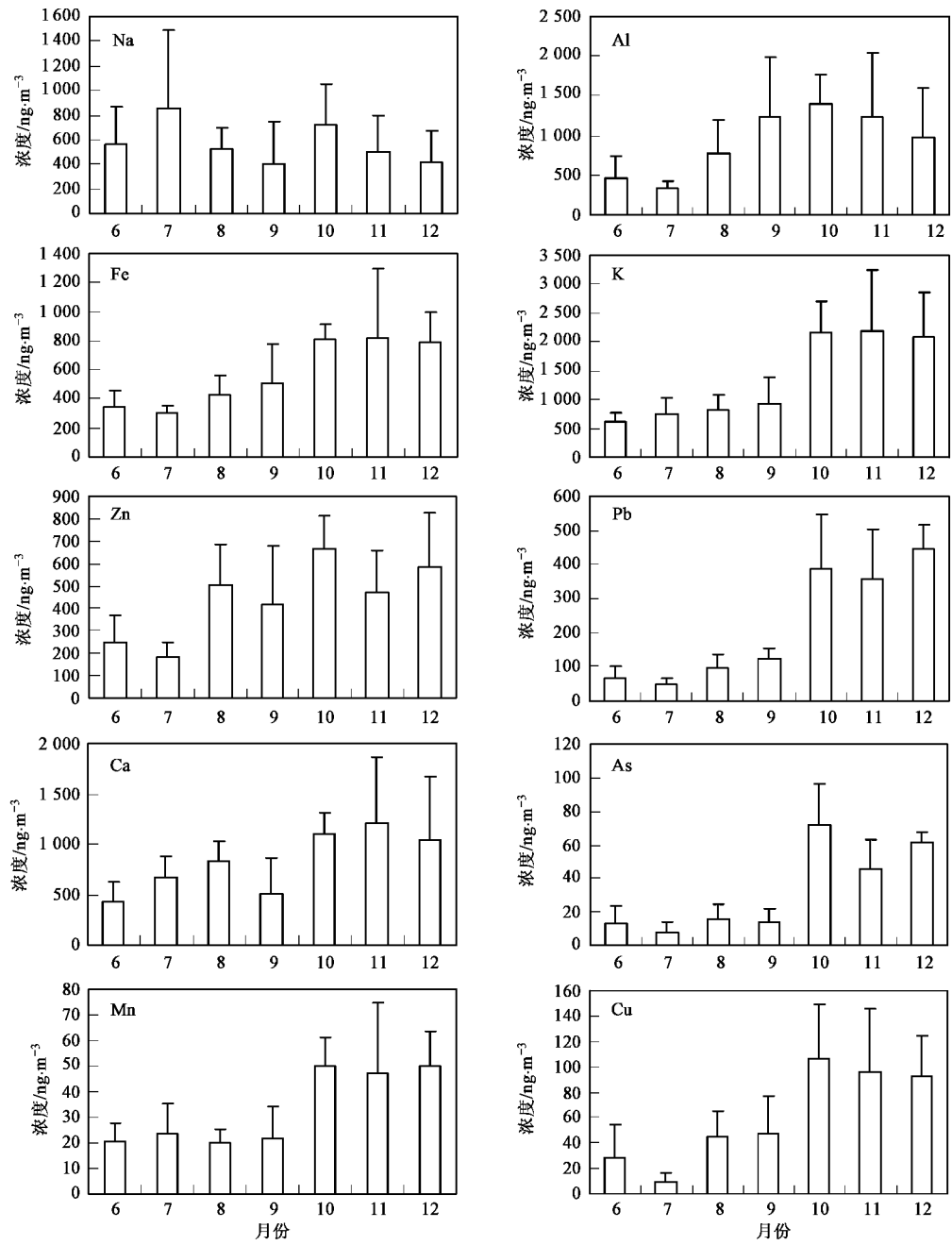


图 1 2006 年鼎湖山 $PM_{2.5}$ 中化学元素浓度的月变化

Fig. 1 Monthly deviation of element concentrations of $PM_{2.5}$ in 2006

445.32 和 $49.99\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Na 元素浓度在 9 月出现最小值,其值为 $404.01\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Al、Fe、Zn、Pb、As 和 Cu 元素浓度最小值出现在 7 月,其值分别为 337.97、303.60、178.94、46.91、8.03 和 $10.05\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, K 和 Ca 元素浓度最小值出现在 6 月,其值分别为 626.95 和 $436.55\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Mn 元素浓度最小值出现在 8 月,其值为 $19.78\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 除 Na 元素,其它元素浓度最大值均出现在 10~12 月,最下值均出现在 6~9 月.

从元素月均浓度变化趋势可以看出,除 Na 元素,其它元素在 10~12 月浓度较 6~9 月出现大幅增加. 鼎湖山地区属亚热带季风湿润型气候, 4~9 月为主要降水季节^[21]. 从表 2 鼎湖山采样点 2006 年 6~12 月气象资料(其中所列均为气象因子的月平均值)可以看出,在采样期间月均风速变化不大,而月降水量在 6~9 月均超过 100 mm,明显地高于 10~12 月降水量, 6~9 月为采样期间的多雨期, 10~12

月为少雨期.降水的冲刷作用造成大气颗粒物的浓度降低,化学元素的浓度也随之下降,而由于雨水的湿润,也使得来自土壤和地面的扬尘减少,这也是造成 Ca、Al、Fe 等地壳元素的浓度下降的另一个原因.

表 2 鼎湖山采样点 2006 年的气象资料

Table 2 Meteorological information at Mount Dinghu in 2006					
月份	温度/℃	相对湿度	气压/mPa	风速/m•s ⁻¹	降水量/mm
6	27.4	85	994.5	1.5	231.4
7	28.9	80	991.4	1.6	323.2
8	28.3	80	993.4	1.5	388.6
9	26.3	73	998.3	1.5	119.6
10	26.0	70	1 003.0	1.4	23.4
11	21.2	66	1 004.3	1.4	69.6
12	15.9	59	1 009.8	1.7	28.2

2.3 因子分析

因子分析方法是颗粒物源解析的重要方法.应用 SPSS 软件对鼎湖山 2006 年 6~12 月 PM_{2.5} 中的化学元素浓度数据进行最大方差旋转因子分析,计算结果分别列于表 3 中.其中的数据表示元素与和其对应因子的相关系数.结果表明,第 1~4 个因子的方差占整个数据组方差的 89.1%.其中第 1 个因子与 K、Mn、Cu、Zn、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb、Tl、Pb 等元素有很高的相关度,可以认为是代表煤炭、生物质燃烧及金属冶炼工业有关的排放源;第 2 个因子与元素 Ba、Al、Fe 元素的相关程度很高,此因子可能是与土壤尘和地面尘有关的排放源;第 3 个因子与元素 Ni、

V 的相关性很高,此因子可能代表石油燃料燃烧有关的排放源;第 4 个因子与元素 Na、Mg 的相关性很高,此因子可能代表海盐.

3 结论

- (1)鼎湖山 PM_{2.5} 中对人体健康有害的 Pb、V、Cu、As、Zn、Se 元素浓度处于较高水平,As 元素浓度高于北京城区 3 倍以上,表明珠江三角洲区域大气环境污染的严重性.
- (2)多雨期由于降水的冲刷作用和对地表的湿润作用是造成鼎湖山 PM_{2.5} 化学元素的浓度降低的主要原因.
- (3)因子分析结果表明,化石燃料的燃烧、金属冶炼工业、扬尘和海盐是该地区 PM_{2.5} 的主要来源.

表 3 2006 年鼎湖山 PM_{2.5} 元素浓度的最大方差旋转因子分析

Table 3 Rotational maximum variance factor analysis of element concentrations of PM _{2.5} in 2006				
元素	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
Na	-0.233 0	0.180 7	0.421 2	0.700 3
Mg	0.152 3	0.552 7	0.050 8	0.771 0
Al	0.297 0	0.901 4	0.181 3	0.156 0
K	0.799 5	0.423 7	-0.067 2	0.345 0
Ca	0.541 5	0.521 7	0.069 9	0.529 1
V	-0.015 3	0.379 1	0.870 5	0.201 3
Mn	0.724 2	0.405 3	-0.109 9	0.446 2
Fe	0.581 2	0.703 1	-0.003 3	0.366 8
Co	0.496 4	0.645 3	0.272 4	0.417 6
Ni	-0.014 3	0.270 3	0.872 0	0.303 1
Cu	0.800 5	0.212 7	0.346 8	-0.138 4
Zn	0.733 6	0.369 2	0.388 6	0.031 1
As	0.913 6	0.235 8	-0.110 9	0.086 1
Se	0.687 5	0.523 1	0.414 5	0.142 2
Mo	0.769 7	0.378 0	0.159 3	0.167 4
Ag	0.813 3	0.500 9	-0.112 4	0.044 0
Cd	0.855 1	0.358 3	0.147 4	0.106 8
Sb	0.842 0	0.055 3	0.064 8	0.038 4
Ba	0.477 6	0.802 4	0.218 5	0.163 4
Tl	0.866 1	0.307 5	0.200 3	0.203 0
Pb	0.883 0	0.191 0	-0.293 8	0.026 9
方差百分率/%	38.7	26.3	12.8	11.3

参考文献:

[1] 王明星.大气化学[M].(第二版).北京:气象出版社,1999.166.

[2] Tsai Y I, Lin Y H, Lee S Z. Visibility variation with air qualities in the metropolitan area in southern Taiwan[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2003, 144(2):19-40.

[3] Nho-Kim E Y, Michou M, Peuch V H. Parameterization of size-dependent particle dry deposition velocities for global modeling[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(13):1933-1942.

[4] Berico M, Luciani A, Formignani M. Atmospheric aerosol in an urban aero-measurement of TSP and PM₁₀ standards and pulmonary deposition assessments[J]. Atmospheric Environment, 1997, 31(21):3659-3665.

[5] Campbell A, Oldham A, Becaria S C, *et al.* Particulate Matter in Polluted Air May Increase Biomarkers of Inflammation in Mouse Brain[J]. Neuro Toxicology, 2005, 26(1): 133-140.

[6] Lee J T, Kim H, Hong Y C, *et al.* Air pollution and daily mortality in seven major cities of Korea, 1991-1997 [J]. Environment Research, 2000, 84(3):247-254.

[7] 徐宏辉,王跃思,杨勇杰,等.泰山顶夏季大气气溶胶中水溶性离子的浓度及其粒径分布研究[J].环境科学,2008,29(2):

- 305-309.
- [8] 徐宏辉,王跃思,温天雪,等.北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布[J].环境科学, 2007, **28**(1):14-19.
- [9] Auger F, Gendron C, Chamot F, *et al.* Responses of well-differentiated nasal epithelial cells exposed to particles: Role of the epithelium in airway inflammation [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2006, **215**(3): 285-294.
- [10] Allen, A G, Nemitz J P, Harrison J C. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(27): 4581-4591.
- [11] Wang X, Carmichael G, Chen D. Impacts of different emission sources on air quality during March 2001 in the Pearl River Delta (PRD) region [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(29): 5227-5241.
- [12] Lee Y L, Sequeira R. Visibility degradation across Hong Kong: Its components and their relative contributions [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(34):5861-5872.
- [13] Wang T, Ding A J, Blake D R, *et al.* Chemical characterization of the boundary layer outflow of air pollution to Hong Kong during February-April 2001[J]. Journal of Geophysics Research, 2003, **108**(20): 8787-8801.
- [14] Wu D, Tie X, Li C, *et al.* An extremely low visibility event over the Guangzhou region: A case study [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(35): 6568-6577.
- [15] Feng Y, Wang A, Wu D, *et al.* The influence of tropical cyclone Melor on PM₁₀ concentrations during an aerosol episode over the Pearl River Delta region of China: Numerical modeling versus observational analysis[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(21): 4349-4365.
- [16] 陈 ,邢琪,陆春霞,等.广州市空气可吸入性颗粒物化学元素组成特征[J].环境科学研究, 1999, **12**(4):1-5.
- [17] Sun Y L, Zhuang G S, Wang Y, *et al.* The air-borne particulate pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and sources[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(35):5991-6004.
- [18] 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.
- [19] Young T M, Heeraman D A, Sirin G, *et al.* Re-suspension of soil as a source of airborne lead near industrial facilities and highways[J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**(17):2484-2490.
- [20] Wang J, Guo P, Li X, *et al.* Source identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai city by analyzing single aerosol particles (SAP)[J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**(12): 1900-1905.
- [21] 闫俊华,周国逸,张德强,等.鼎湖山顶级森林生态系统水文要素时空规律[J].生态学报, 2003, **23**(11):2359-2366.