

# 环境科学

# ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2020
Vol.41 No.5
第41卷 第5期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第5期
2020年5月15日

# 目 次

环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第5期 2020年5月
Vol.41, No.5 May, 2020

# 临沂市 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中元素分布特征及来源解析

陆平[1], 赵雪艳[2], 殷宝辉[2], 张楠[2], 王歆华[2], 余浩[2,3], 杨文[2*], 王晓丽[1*]
(1. 天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384; 2. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 3. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875)

**摘要**: 为探究临沂市 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中元素的污染特征及来源, 于 2016 年 12 月至 2017 年 10 月对临沂市环境空气中 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 进行了同步采样. 利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定了其中的 23 种元素, 并采用富集因子法和 PMF 法分析其来源. 结果表明, 采样期间临沂市 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中主要元素为 Si、Ca、Al、Fe、K、Na 和 Mg, 分别占所测元素的质量分数为 92.93% 和 94.61%. 18 种元素(除 Ti、Ni、Mo、Cd 和 Mg)的浓度水平在冬春季最高, 夏秋季最低. 其中 Si、Al、Ca、K 和 Na 表现为春季浓度最高, 主要分布在粗颗粒中; Cu、Zn、Pb 和 Sb 表现为冬季浓度最高, 主要分布在细颗粒中. 富集因子结果表明 Cd、Sb 和 Bi 元素富集程度显著, 主要受燃煤、工业生产、垃圾焚烧等人为源共同影响. PMF 源解析结果表明, 临沂市 $PM_{2.5}$ 中元素来源主要有燃煤和铜冶炼的混合源、市政垃圾焚烧源、扬尘源、机动车排放和工业源, 贡献率分别为 22.64%、7.49%、41.22%、14.71% 和 13.94%. $PM_{10}$ 中元素来源主要有扬尘源、燃煤和铜冶炼的混合源、机动车排放和工业源, 贡献率分别为 55.47%、19.80%、7.48% 和 12.83%. 由此可见, 扬尘源和燃煤与铜冶炼的混合源是临沂市颗粒物污染形成过程中的重要源类.

**关键词**: 临沂市; $PM_{2.5}$; $PM_{10}$; 元素; 源解析
**中图分类号**: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)05-2036-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201909237

# Distribution Characteristics and Source Apportionment of Elements Bonded with $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$ in Linyi

LU Ping[1], ZHAO Xue-yan[2], YIN Bao-hui[2], ZHANG Nan[2], WANG Xin-hua[2], YU Hao[2,3], YANG Wen[2*], WANG Xiao-li[1*]
(1. College of Environmental Science & Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract**: To investigate the pollution characteristics and sources of elements bonded with $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$ in Linyi, $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$ sample collections were carried out simultaneously in Linyi from December 2016 to October 2017, and 23 elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), with the enrichment factor method and PMF employed to determine the source apportionment. The results indicated that the dominant elements in $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$ were recognized as Si, Ca, Al, Fe, K, Na, and Mg, accounting for 92.93% and 94.61% of the total measured elements, respectively. The concentrations of 18 elements (excluding Ti, Ni, Mo, Cd, and Mg) were highest in winter and spring, and lowest in summer and autumn. Si, Al, Ca, K, and Na showed the highest levels in spring, mainly distributed in coarse particles; Cu, Zn, Pb, and Sb showed the highest levels in winter, mainly distributed in fine particles. The enrichment factor results showed that the enrichment of Cd, Sb, and Bi was significant, mainly originated by anthropogenic sources such as coal combustion, industrial production, and waste incineration. Based on the analysis results of PMF, coal, and copper smelting, municipal waste incineration, fugitive dust, vehicle emissions, and industrial sources were the main sources of elements in $PM_{2.5}$, accounting for 22.64%, 7.49%, 41.22%, 14.71%, and 13.94%, respectively. For $PM_{10}$, fugitive dust, coal and copper smelting, vehicle emissions, and industrial sources were the main sources of elements, contributing 55.47%, 19.80%, 7.48%, and 12.83%, respectively. Our results suggested that the main contributors to particulate matter pollution in Linyi during the sampling period were fugitive dust, and coal and copper smelting.

**Key words**: Linyi; $PM_{2.5}$; $PM_{10}$; elements; source apportionment

大气颗粒物粒径、形态和化学成分多样, 其中 $PM_{10}$(可吸入性颗粒物)和 $PM_{2.5}$(细颗粒物)是影响气候变化、生物地球化学循环和人体健康的主要污染物[1]. 一些金属元素虽然在颗粒物中含量较低, 但具有难以降解、高反应活性和毒性大等特点[2,3]. 细颗粒物载带的元素可通过呼吸和摄食等途径沉积在人体肺部, 对人体呼吸系统和心血管系统产生潜在负面影响[4]. 元素的粒径分布与其来源密切相关[5]. 因此, 研究颗粒物中元素的浓度水平、分布特

**收稿日期**: 2019-09-25; **修订日期**: 2019-10-23
**基金项目**: 北京市科委"首都蓝天行动培育"项目(Z191100009119011)
**作者简介**: 陆平(1994~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气颗粒物来源解析, E-mail: lupingtougao@163.com
* 通信作者, E-mail: yangwen@craes.org.cn; tjutwxl@163.com

征和来源对生态环境和人类健康具有重要意义.

国内已有关于大气颗粒物中元素污染特征的相关研究. 董世豪等[6]通过对比南京和上海等长三角城市,发现扬州市 Pb、Cr 和 Cd 污染水平重于上海,但 Pb、As 和 Ni 污染水平轻于南京. 杨毅红等[7]的研究发现,受沿海地区船舶尾气污染的影响,珠海市郊区 $PM_{2.5}$ 中的 Ni 和 V 浓度水平明显偏高. 主成分分析结果显示区域输送和船舶排放源是当地元素的主要来源. 王的等[8]的研究发现北京冬季 $PM_{2.5}$ 中 Cd、Cr 和 As 的浓度比春季浓度的增幅均超过 200%,远高于其在 $PM_{10}$ 中的增幅. 空间分布规律显示建材厂区的元素浓度显著高于教育区和休闲区,说明锅炉燃烧对人为元素的重要贡献. 可见,由于不同地区或城市的经济发展规模、能源结构、地理位置等因素存在差异,其对应的颗粒物中元素的污染特征也具有明显差异. 目前,有关临沂市大气颗粒物中元素的分布特征及来源解析的研究仍然空白.

临沂市位于山东省东南部,以机械、冶金和建材等传统产业为支撑. 近年来对能源和工业化需求不断增加[9],一方面化石燃料的燃烧释放大量有毒有害元素[8]. 另一方面临沂三面群山环抱,空气流动性差,易导致污染物聚集. 污染加剧的同时又不具备好的扩散条件,从而进一步加重了临沂市大气中元素的污染水平. 为此,本研究于 2016 年 12 月 ~2017 年 10 月在临沂市 6 个采样点采集了 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 样品,分析了其中 23 种元素的浓度变化水平、分布特征和来源解析,以期为临沂市大气颗粒物中元素污染防治提供理论基础.

## 1　材料与方法

### 1.1　样品采集

综合考虑功能区分布、区域主导风向和人口密度等布点原则,本实验选取临沂大学(LU)、兰山区政府(LS)、高新区翠湖嘉园(GX)、汤庄办事处(TZ)、河东区政府(HD)和临沂经济开发区(LK)这 6 个监测点位,采样点位分布如图 1 所示,采样点周边情况如表 1 所示.

采样过程使用青岛恒远公司生产的颗粒物采样器(型号:ACAD-1111),流量设定为 16.7 $L\cdot min^{-1}$,每个样品采样时长 23 h(每天 10:00 至翌日 09:00),分四季进行采集. 具体时间为:2016-12-11 ~ 2017-01-09(冬季)、2017-04-10 ~ 2017-04-21(春季)、2017-08-15 ~ 2017-08-25(夏季)和 2017-10-09 ~ 2017-10-18(秋季). 样品采集所用滤膜为 Teflon 膜(美国 Whatman 公司,$\Phi$ = 47 mm). 采样前,空白 Teflon 膜在 60℃烘箱中烘烤 2 h,以消除滤膜中的挥发性组分和杂质对分析结果的影响. 采样前后将滤膜置于恒温(20 ± 1)℃恒湿(50 ± 5)% 天平室内平衡 24 h,使用百万分之一的自动称重天平系统(德国康姆德润达 型号:AWS-1)对其称重获得颗粒物的质量. 最后将样品膜放于 −4℃冰箱冷冻保存,待分析测定.

**表 1　临沂市采样点位周边情况**

Table 1　Information on the six sampling sites in Linyi

| 采样点位 | 经纬度 | 周边情况 |
|---|---|---|
| LU | 35°07′24.10″N, 118°17′54.95″E | 教育和交通区 |
| LS | 35°03′31.92″N, 118°21′13.92″E | 住宅区 |
| GX | 35°00′37.27″N, 118°16′06.67″E | 住宅区和交通区 |
| TZ | 34°51′34.50″N, 118°15′0.23″E | 交通区和工业区 |
| HD | 35°05′44.68″N, 118°24′34.77″E | 交通区和商业区 |
| LK | 35°01′45.72″N, 118°24′58.29″E | 交通区和工业区 |

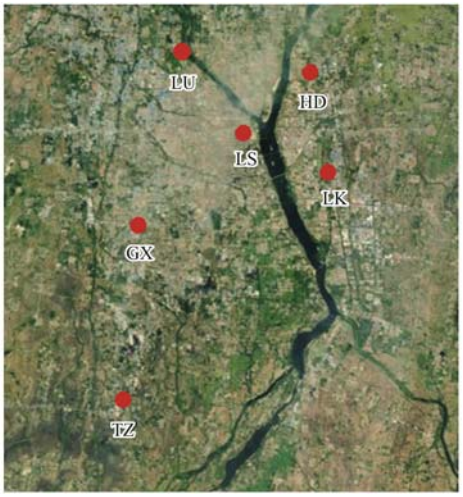


**图 1　临沂市采样点位分布示意**

Fig. 1　Locations of the sampling sites in Linyi

### 1.2　样品分析及质控措施

裁取 1/2 Teflon 样品膜置于聚四氟乙烯坩埚中,加入 5 mL 萃取溶液($HNO_3$、HCl 和超纯水体积比为 1:3:20)及 1 滴 HF,在 120℃恒温电热板上熔融 2 h,再用 10 mL 2% 的稀盐酸浸取,将其移入塑料比色管中,稀释摇匀后,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 Agilent 公司)测定样品中 15 种元素(Na、K、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Sb、Pb 和 Bi)含量. 将剩余 1/2 滤膜置于镍坩埚,放入马弗炉中. 首先由低温升至 300℃进行炭化,再逐渐升温至 530℃进行灰化,后恒温保持 40 ~60 min. 冷却后加入少量无水乙醇以及 0.1 ~0.2 g 固体氢氧化钠熔融 10 min. 取出坩埚,加少量热水在电热板上煮沸提取,移入装有 2 mL 50% 的稀盐酸塑料试管中,纯水稀释后,采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES,美国 Agilent 公司)对样品中 8 种元素(Al、Ba、Ca、Fe、Mg、Si、Sr 和 Ti)进行测定. 分析元素时,每 10 个样品测定一个空白膜,进行平行样品和标准样品分析. 平行样

分析需保证相对误差小于20%,标准样品回收率控制在80%~120%之间.具体元素分析方法和质控措施参考赵雪艳等[10]和付爱瑞等[11]的研究.

### 1.3 富集因子

富集因子法(enrichment factor, EF)是研究大气中元素富集程度的重要指标,其大小可定性判断元素的人为源和自然源属性.计算公式为:

$$EF_i = \frac{(c_i/c_n)_{atmosphere}}{(c_i/c_n)_{soil}}$$

式中,$(c_i/c_n)_{atmosphere}$和$(c_i/c_n)_{soil}$分别指大气和土壤中研究元素 $i$ 与参比元素 n 质量浓度的比值.本研究土壤中各元素含量参考山东省 A 层土壤元素背景值[12].Al 在土壤中含量丰富、化学性质稳定、与所测元素之间相关性好,因此选取 Al 作为本研究参比元素[13].有研究表明若所求元素 EF<5,表明自然源是主要来源;若 EF 在 5~10 之间,则该元素有一定富集,表明其来自于自然和人为混合源,若 EF>10,表明该元素受人为活动的影响较大,其主要来自人为源[14].

### 1.4 PMF 源解析

正定矩阵因子法(PMF)是一种基于多因子分析的受体模型,广泛应用于大气颗粒物源解析中.该方法无需源成分谱,同时可保证分解的因子成分谱矩阵和因子贡献矩阵均为非负[15],并利用不确定度优化源解析结果.本研究选用美国环保署(US EPA)开发的 EPA PMF5.0 对样品中元素进行来源解析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $PM_{2.5}$和$PM_{10}$及其元素浓度水平变化

采样期间临沂市大气中 $PM_{2.5}$和 $PM_{10}$及其元素的质量浓度如表2和表3所示.$PM_{2.5}$和 $PM_{10}$的日均浓度为 94.73 μg·m$^{-3}$和 154.47 μg·m$^{-3}$,均超过《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中的日均浓度限值75 μg·m$^{-3}$和150 μg·m$^{-3}$,分别超标1.26和1.03倍.根据大气颗粒物中元素的来源差异,方凤满[16]将其分为地壳元素(Si、Al、Ca、Fe、K 和 Na 等)和人为污染元素(Cu、Pb、Cr、As、Zn 和 Pb 等)两大类.本研究 $PM_{2.5}$和 $PM_{10}$中23种元素总质量浓度分别为9.79 μg·m$^{-3}$和22.00 μg·m$^{-3}$,分别占 $PM_{2.5}$和 $PM_{10}$质量浓度的13.20%和15.85%.在 $PM_{2.5}$中,7种地壳元素占所测元素总浓度的92.93%,其中,Si 浓度最高(2 143.96±1 067.51)ng·m$^{-3}$,其次是 Ca、Al、Fe、K、Mg 和 Na(>500 ng·m$^{-3}$).人为污染元素中 Zn、Pb 和 Mn 浓度较高,分别为236.53、81.83和44.75 ng·m$^{-3}$,而 Sb、Bi 和 Cd 的浓度偏低,不足5 ng·m$^{-3}$.$PM_{10}$中7种地壳元素(Si、Ca、Al、Fe、K、Na 和 Mg)占元素总浓度的94.61%,其中 Si 和 Ca 的浓度水平(4 989.00 ng·m$^{-3}$和4 399.49 ng·m$^{-3}$)远远

**表2 $PM_{2.5}$及载带元素在四季的质量浓度水平1)**

Table 2 Mass concentration and elemental concentrations of $PM_{2.5}$ in four seasons

| 项目 | 春季 | 夏季 | 秋季 | 冬季 | 均值±标准差 | 变化范围 | 浓度占比/% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $PM_{2.5}$ | 62.90 | 41.01 | 50.77 | 145.18 | 94.73±76.20 | 14.96~401.70 | |
| Na | 1 457.54 | 273.12 | 684.98 | 525.99 | 689.71±525.95 | 53.06~7 379.05 | 1.000 |
| K | 1 426.54 | 485.77 | 874.13 | 1 208.53 | 1 066.27±575.36 | 29.73~5 889.33 | 1.377 |
| V | 15.70 | 7.59 | 7.54 | 14.55 | 12.37±5.15 | 1.16~36.13 | 0.017 |
| Cr | 22.46 | 10.74 | 16.38 | 18.10 | 17.35±7.15 | 1.54~96.10 | 0.025 |
| Mn | 52.40 | 14.83 | 32.78 | 57.51 | 44.75±32.74 | 0.81~420.20 | 0.054 |
| Co | 0.70 | 0.18 | 0.37 | 0.47 | 0.45±0.29 | 0.03~2.20 | 0.001 |
| Ni | 6.61 | 4.54 | 4.69 | 4.69 | 5.04±3.57 | 0.40~41.98 | 0.007 |
| Cu | 41.24 | 6.68 | 11.23 | 50.82 | 34.49±37.35 | 1.25~470.43 | 0.037 |
| Zn | 227.55 | 105.91 | 206.74 | 302.33 | 236.53±148.98 | 4.63~1 520.96 | 0.293 |
| As | 9.28 | 4.60 | 8.29 | 9.25 | 8.26±4.61 | 0.31~102.33 | 0.011 |
| Mo | 0.89 | 2.01 | 3.08 | 1.18 | 1.58±1.13 | 0.03~23.33 | 0.003 |
| Cd | 1.58 | 2.33 | 2.85 | 2.20 | 2.21±1.22 | 0.01~11.34 | 0.003 |
| Sb | 5.65 | 1.25 | 2.65 | 5.86 | 4.46±3.86 | 0.07~40.36 | 0.005 |
| Pb | 95.80 | 38.62 | 73.02 | 95.97 | 81.83±56.76 | 1.83~1 367.61 | 0.103 |
| Bi | 3.50 | 0.61 | 1.52 | 3.19 | 2.51±3.01 | 0.02~108.81 | 0.003 |
| Al | 1 988.32 | 1 102.08 | 1 633.02 | 1 859.85 | 1 711.29±774.61 | 236.31~7 535.09 | 2.366 |
| Sr | 4.59 | 3.61 | 3.64 | 5.50 | 4.68±2.51 | 0.35~27.94 | 0.006 |
| Mg | 774.95 | 632.74 | 836.40 | 636.26 | 695.72±271.84 | 43.79~3 244.02 | 1.057 |
| Ti | 167.50 | 215.73 | 159.74 | 264.09 | 219.26±95.10 | 4.29~812.19 | 0.306 |
| Ca | 1 387.06 | 739.52 | 865.64 | 1 282.11 | 1 136.64±651.93 | 51.09~7 494.48 | 1.520 |
| Fe | 1 401.44 | 1 197.60 | 1 078.26 | 2 137.07 | 1 649.37±1 232.45 | 50.71~26 103.66 | 2.062 |
| Ba | 17.38 | 16.33 | 16.33 | 16.32 | 16.53±7.97 | 0.79~95.06 | 0.024 |
| Si | 2 622.22 | 1 285.82 | 1 874.54 | 2 372.35 | 2 143.96±1 067.51 | 208.94~9 243.99 | 2.921 |

1) $PM_{2.5}$浓度单位:μg·m$^{-3}$,元素浓度单位:ng·m$^{-3}$

**表 3　$PM_{10}$ 及载带元素在四季的质量浓度水平[1)]**

Table 3　Mass concentration and elemental concentrations of $PM_{10}$ in four seasons

| 项目 | 春季 | 夏季 | 秋季 | 冬季 | 均值 ± 标准差 | 变化范围 | 浓度占比/% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $PM_{10}$ | 153.17 | 71.13 | 102.42 | 206.13 | 154.47 ± 98.86 | 24.65 ~ 504.65 | |
| Na | 3 390.38 | 591.50 | 1 475.68 | 1 091.67 | 1 520.28 ± 1 319.47 | 196.66 ~ 18 870.59 | 1.100 |
| K | 2 905.02 | 787.09 | 1 312.73 | 1 928.93 | 1 817.23 ± 1 045.26 | 235.83 ~ 7 293.58 | 1.234 |
| V | 22.27 | 11.09 | 11.88 | 18.28 | 16.75 ± 6.63 | 2.37 ~ 43.85 | 0.013 |
| Cr | 40.18 | 22.05 | 25.15 | 33.33 | 31.37 ± 14.42 | 4.51 ~ 261.10 | 0.023 |
| Mn | 126.36 | 30.37 | 55.18 | 104.29 | 87.39 ± 60.13 | 9.78 ~ 622.25 | 0.056 |
| Co | 2.12 | 0.52 | 0.76 | 1.38 | 1.27 ± 0.88 | 0.16 ~ 6.08 | 0.001 |
| Ni | 13.53 | 18.97 | 13.20 | 10.78 | 13.23 ± 7.37 | 0.99 ~ 92.31 | 0.011 |
| Cu | 59.60 | 11.44 | 16.64 | 81.15 | 53.81 ± 60.70 | 3.30 ~ 731.09 | 0.030 |
| Zn | 301.99 | 180.69 | 325.01 | 443.72 | 349.82 ± 206.29 | 49.70 ~ 1 951.71 | 0.242 |
| As | 11.50 | 8.03 | 11.48 | 13.55 | 11.84 ± 6.66 | 1.34 ~ 156.78 | 0.009 |
| Mo | 1.37 | 3.10 | 5.65 | 1.85 | 2.62 ± 2.01 | 0.16 ~ 39.76 | 0.002 |
| Cd | 2.03 | 3.84 | 4.16 | 3.42 | 3.35 ± 1.88 | 0.36 ~ 15.80 | 0.003 |
| Sb | 7.63 | 2.10 | 3.90 | 9.71 | 6.98 ± 6.63 | 0.09 ~ 55.22 | 0.004 |
| Pb | 121.56 | 63.12 | 106.26 | 150.69 | 122.15 ± 75.40 | 9.94 ~ 1 405.66 | 0.084 |
| Bi | 4.12 | 0.95 | 2.05 | 4.36 | 3.32 ± 3.49 | 0.19 ~ 120.63 | 0.002 |
| Al | 6 066.98 | 2 480.68 | 3 233.40 | 3 596.30 | 3 830.20 ± 2 145.72 | 712.23 ~ 16 124.11 | 2.779 |
| Sr | 29.05 | 11.14 | 10.43 | 14.56 | 16.14 ± 11.61 | 1.31 ~ 101.15 | 0.011 |
| Mg | 1 867.55 | 1 126.70 | 1 352.24 | 895.93 | 1 207.25 ± 608 | 254.30 ~ 10 447.63 | 0.971 |
| Ti | 293.11 | 572.21 | 343.67 | 445.05 | 422.34 ± 193.13 | 14.51 ~ 3173.77 | 0.352 |
| Ca | 7 633.74 | 3 023.61 | 3 187.50 | 3 970.21 | 4 399.49 ± 2 867.66 | 326.53 ~ 19 829.65 | 3.114 |
| Fe | 3 172.98 | 2 555.81 | 2 093.47 | 3 533.08 | 3 055.78 ± 1 785.33 | 185.20 ~ 43 026.29 | 2.236 |
| Ba | 67.98 | 44.82 | 32.55 | 36.89 | 43.81 ± 27.17 | 2.01 ~ 440.64 | 0.034 |
| Si | 9 051.18 | 2 863.20 | 3 840.32 | 4 472.25 | 4 989.00 ± 4 005.26 | 559.11 ~ 44 666.78 | 3.495 |

1) $PM_{10}$ 浓度单位：$\mu g \cdot m^{-3}$，元素浓度单位：$ng \cdot m^{-3}$

超过其他元素. 受到不同季节的环境因素与污染源的影响，18 中元素(除 Ti、Ni、Mo、Cd 和 Mg)的浓度水平呈现出冬春季高于夏秋季的特点，这与颗粒物的变化特征一致. $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$ 中地壳元素 Na、K、Al、Ca 和 Si 表现出明显的季节变化趋势，均为春季含量最高，这与临沂市春季气候干燥(相对湿度 48.68%)且易受风沙(风速 1.38 $m \cdot s^{-1}$)影响有关. $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中人为污染元素 Cu、Zn、Pb 和 Sb 在冬季的浓度最高，主要与冬季燃煤取暖以及季节性的工业生产活动有密切联系[17,18].

## 2.2　粒径分布特征

为了便于比较元素在 $PM_{2.5\sim10}$ 和 $PM_{2.5}$ 两种粒径上的分布特征，用不同粒径中元素的质量浓度占比表示其分布比例(图 2). Ca、Sr、Co、Ba、Ni、Si、Al 和 Na 在 $PM_{2.5\sim10}$ 中占比高于 50%. 其中 Ca、Si、Al 和 Na 占比分别为 74.16%、57.03%、55.32% 和 54.63%，这些元素是地壳材料和土壤等自然源中主要成分[16]，表明这些地壳元素主要分布在粗粒子中. Sr 与建筑施工中水泥的排放有关[19]，Ba 是交通排放的示踪剂[20]，因此 Sr 和 Ba 在粗颗粒物中的高占比(分别为 71.03% 和 62.27%)主要与建筑尘和道路尘有关. Ni 通常富集在细粒径中，而本研究中 Ni 在粗颗粒中的高百分比(61.90%)说明了土壤风沙的重要影响[21]. Sb、Cu、Cd、Pb、Zn、As 和 V 等元

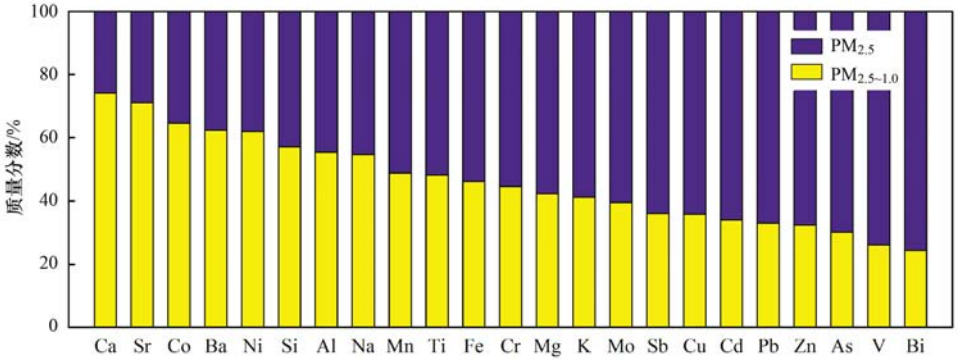


**图 2　元素在不同粒径中的分布比例**

Fig. 2　Mean distributions of elements in different particle sizes

素主要积累在 $PM_{2.5}$ 中,比例均超过 60%,说明在细粒子中,地壳元素的存在减少, 对环境和人体健康有负面影响的污染元素增加[22],高温工艺如煤燃烧和冶炼工业等人为源是主要来源[5]. Mn、Ti 和 Fe 在两种粒径颗粒物的尺寸分布比较均匀,说明他们是自然源和人为源共同作用的结果. 除地壳来源,Mn 可通过垃圾焚烧和化石燃料的燃烧释放[23]. Fe 主要与炼钢厂排放有关.

## 2.3 富集因子分析

图 3 所示为临沂市 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中元素的富集因子. 从全年来看,$PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中的 Na、K、Sr、Mg、Ti、Ca、Fe、Ba、Mn 和 Co 的 EF < 5,表明这类元素主要来自自然源. Cr、Ni 和 Mo 的 EF 接近 10,说明其来自人为活动和自然的混合源. Cu、Zn、As 和 Pb 在 $PM_{10}$ 和 $PM_{2.5}$(除 Zn 和 Pb)中的 EF 介于 10 ~ 100 之间,受人为源影响更为明显. Cd、Sb 和 Bi 在 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中的 EF > 100,说明这些元素受人为污染程度非常高. Sb 主要源于燃煤排放[24],Cd 是废弃物焚烧的标识物[25],同时也来自于工业废气[8]. Bi 主要与陶瓷、橡胶和玻璃等工业生产有关[10]. 说明临沂市大气主要受燃煤、工业生产和垃圾焚烧排放等共同影响.

从季节特点来看,Ni 在夏季的富集程度最高

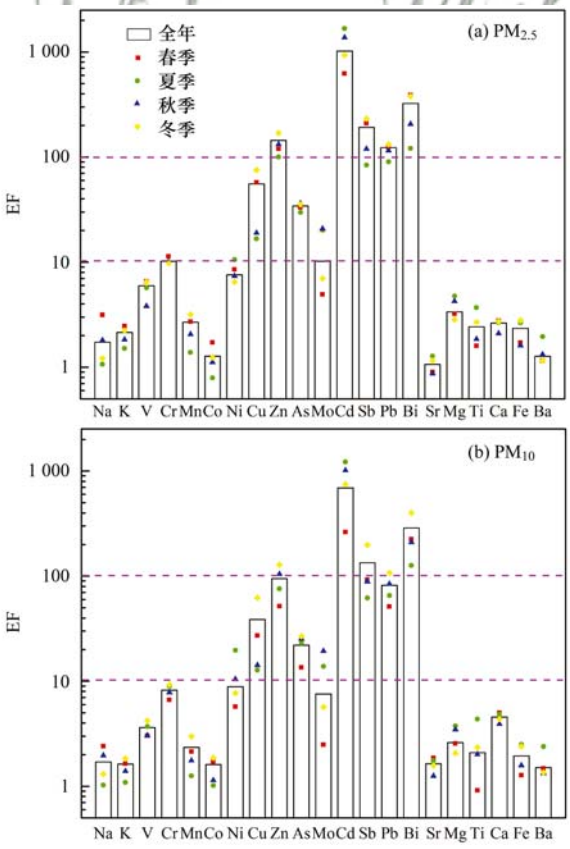


**图 3 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中元素的富集因子**

Fig. 3 Enrichment factors of elements for $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$

($PM_{2.5}$: 19.62, $PM_{10}$: 10.58),则表明在夏季人为活动对临沂市细颗粒物中 Ni 的贡献更大. 临沂市属于旅游城市,夏季暑期正是旅游高峰期,机动车辆较其他季节增多,因此 $PM_{2.5}$ 中 Ni 的富集主要归因于汽油发动机的排放[26]. Cd 在夏秋季的富集程度显著高于冬春季并在夏季达到最大($PM_{2.5}$: 1 667.15, $PM_{10}$: 1 221.05),可能是夏季垃圾焚烧和冶炼等工业活动更为频繁. 另外,Cu、Zn、Sb 和 Pb 均表现出冬季的富集程度高于其他 3 个季节,这主要与冬季采暖燃煤量增加有关[8,24],同时也受天气条件(如逆温现象)等因素影响[17].

## 2.4 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中元素来源解析

利用 PMF 对 $PM_{2.5}$ 中的元素组分进行来源解析,经过多次分析比较,最终确定 5 个因子,如图 4(a)所示. 因子 1 成分谱中 Sb 和 Cu 占比较高,Pb、Zn 和 As 次之. 煤燃烧是 Sb 和 As 的主要来源[24]. 有研究表明 Cu、Zn、Cd 和 Pb 等元素作为冶炼剂或金属矿石原料中的杂质从铜冶炼过程中排放[27]. 因此,因子 1 可能为燃煤和铜冶炼的混合源,占 $PM_{2.5}$ 元素总质量浓度的 22.64%.

因子 2 中载荷较高的是 Cd 和 Ni,其次是 Pb、Mn 和 Cr. Cd 是市政焚烧的标志元素[25]. Tian 等[28]的研究表明中国城市固体废物焚烧炉可排放大量 Cd、Ni、Cr 和 Pb 等污染物. 因此该污染源可判定为市政垃圾焚烧源,占 $PM_{2.5}$ 中元素总质量浓度的 7.49%. 该因子中,Zn/Pb 比率为 1.65,接近之前报道的市政焚烧炉排放(1.80)[19],说明市政焚烧是除了燃煤与铜冶炼源外 Pb 的重要来源.

因子 3 中特征元素为 Ca、Sr、Si 和 Ba,还有少量 Al、Mg 和 Ti. Ca、Si、Ti 和 Ba 是空气中悬浮的土壤颗粒和道路尘的主要成分[16,20]. 研究表明 Ca 和 Sr 两个元素的高负载不仅来自于土壤,也受到其他人为活动的影响,如建筑施工、混凝土搅拌、水泥生产[29,30]. Ca 是建筑扬尘的标志元素[31]. 因此,可判断该因子为扬尘源,占元素总质量浓度的 41.22%,为 $PM_{2.5}$ 中元素的主要来源.

因子 4 中 As、V、Cr、Mg 和 Al 的载荷较高. 除燃煤排放,As 也存在于金属加工等相关工业中[8]. V 是燃料油燃烧的标志,燃油发电厂和工业燃油锅炉排放是主要来源[32]. Cr 主要来自于制铁炼钢,该过程中产生的 Cr 蒸气以氧化物形式沉积在大气颗粒物表面[33]. Mg、Al 和 Ca 是工业过程产生的冶炼尘[34]. 采样点汤庄办事处位于罗庄区,罗庄区是临沂重要的工业基地,以钢铁、化工、建材等产业为主,因此,该因子可代表工业源,占元素总质量浓度的 13.94%.

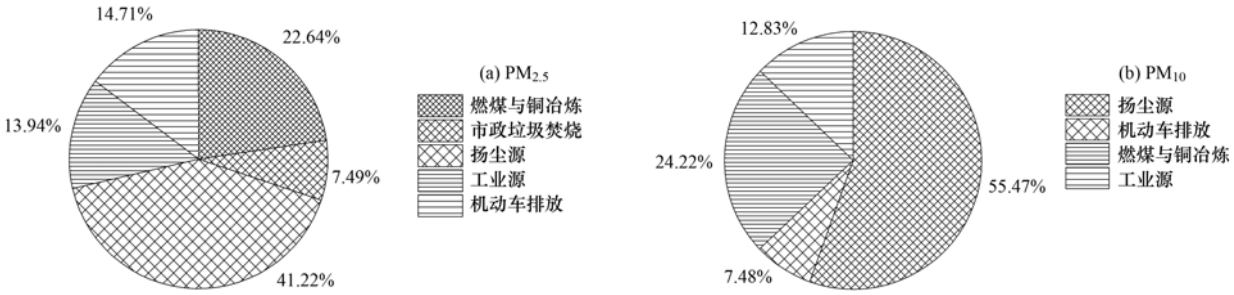


**图 4　$PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中元素不同来源的贡献**

Fig. 4　Contributions of different sources to elements in $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$

因子 5 中 Ti、Fe 和 Zn 所占比例较高，其次是 Pb、V 和 Cu. Zn 元素作为重要添加剂存在于发动机的润滑油中，另外，有研究[35]表明 Zn 以氧化物形式添加到轮胎生产过程中，因此 Zn 主要通过机动车尾气和轮胎磨损释放到大气中. 近年来无铅汽油的使用减少了机动车尾气中 Pb 的排放. Pb 和 Cu 主要来源于制动器磨损的排放[36]. 因此，该因子可代表机动车排放，占元素总质量浓度的 14.71%. 地壳元素 Fe、Ba、Ti 主要来自于交通相关的道路尘再悬浮[5,20].

5 种污染源对 $PM_{2.5}$ 中元素的贡献率如图 5(a) 所示. 地壳元素 Si、Ca、Sr 和 Ba 主要来自于扬尘源(贡献率 > 60%). Fe 和 Ti 受扬尘源(44.41% 和 38.35%)和机动车排放(44.02% 和 57.90%)的共同影响，可以看出与交通相关的道路尘再悬浮是 Ti 的主要来源. 扬尘源是 $PM_{2.5}$ 中 Mg(39.09%)和 Al (43.43%)的主要贡献源，工业源次之. 燃煤与铜冶炼混合源对 Pb 的贡献率为 49.18%，As 和 Pb 都是燃煤的标志元素，但 As 的来源更加复杂，主要是燃煤与铜冶炼混合源(37.78%)、工业源(36.81%)和少量的城市垃圾焚烧源(13.29%). Zn 主要来源于燃煤及铜冶炼混合源(47.81%)，另外，机动车排放对 Zn 的贡献也比较高(31.19%). V 的主要来源是工业源(39.82%)、扬尘源(29.38%)和机动车排放源(16.03%)，这与 Hao 等[5]的研究结果一致.

由 PMF 法对 $PM_{10}$ 中元素组分进行来源解析，最终确定 4 个因子，如图 4(b) 所示. 因子 1 中 Ca、Sr 和 Si 载荷较高，确定其为扬尘源. 结合 $PM_{10}$ 中元素的来源分布图 4(b)，相比于 $PM_{2.5}$，扬尘源对 $PM_{10}$ 中 Al 和 Mg 的贡献率要明显偏高，而工业源对 Al 和 Mg 的贡献显著降低. 有研究认为沙尘主要增加大气中粒径大于 8 μm 的粗颗粒的浓度，而小于 2 μm 的细颗粒几乎不受影响[37]，表明 $PM_{10}$ 中的 Mg 和 Al 主要受沙尘天气的影响较大. 因子 2 中 Mo 和 Zn 占比较大，Mo 是汽油发动机排放的标志物，同时也与发动机的磨损有关[38]，因此该因子可判为机动车源. 因子 3 中 Cu 和 Sb 的载荷较大，因此可作为燃煤与铜冶炼源. 因子 4 中 V 和 Cr 的占比较高，可判断

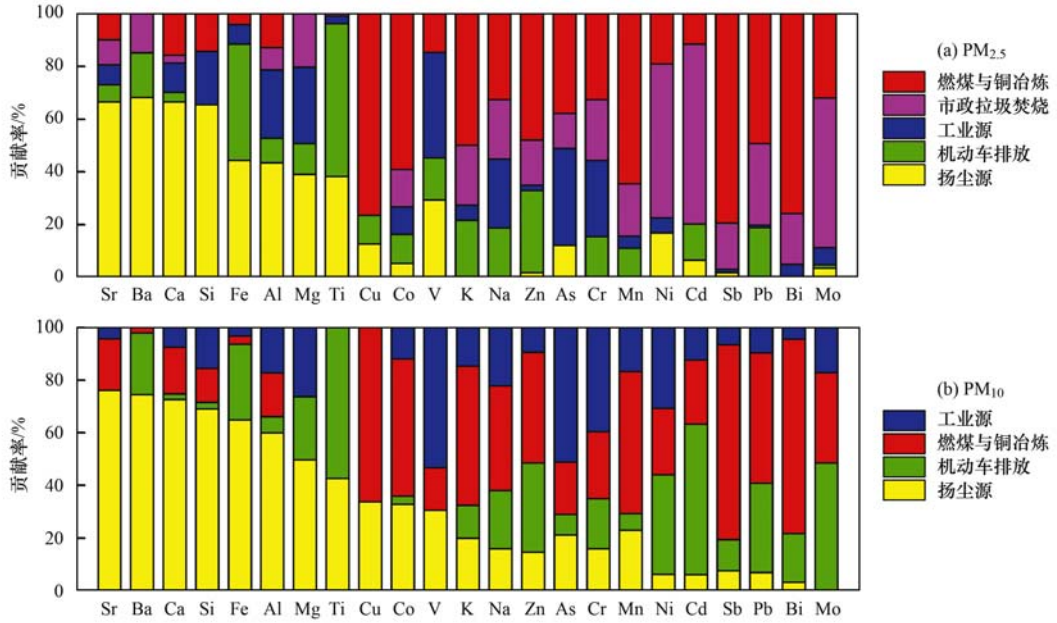


**图 5　$PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中元素污染源贡献率**

Fig. 5　Source contribution ratios of elements in $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$

为工业源. 另外,不同于 $PM_{2.5}$,$PM_{10}$中的 As 主要来自于工业源,该源对 As 的贡献率高达 51.22%,其次是扬尘源.

## 3 结论

(1)采样期间临沂市 $PM_{2.5}$和 $PM_{10}$中所测元素质量浓度分别为 9.79 $\mu g \cdot m^{-3}$和 22.00 $\mu g \cdot m^{-3}$. Si、Ca、Al、Fe、K、Na 和 Mg 是主要元素,分别占 $PM_{2.5}$和 $PM_{10}$中元素总浓度的 92.93% 和 94.61%. 18 种元素(除 Ti、Ni、Mo、Cd 和 Mg)的浓度水平呈现冬春季高于夏秋季的特点. 其中 Si、Al、Ca、K 和 Na 均表现为春季浓度最高,Cu、Zn、Pb 和 Sb 表现为冬季浓度最高.

(2)Ca、Sr、Ba、Si、Al 和 Na 等自然源元素主要分布在粗颗粒中,Sb、Cu、Cd、Pb、Zn 和 As 等人为源元素主要分布在细颗粒中. 富集因子结果表明,$PM_{2.5}$和 $PM_{10}$中 Na、K、Sr、Mg 和 Ca 等主要受地壳源影响(EF < 5);Cu、Zn、As、Pb、Cd 和 Sb 的富集程度较高(EF > 10),尤其是 Cd、Sb 和 Bi(EF > 100),3 种元素主要来自于燃煤、工业生产、垃圾焚烧等人为源.

(3)PMF 解析结果显示,扬尘源(41.22%)、燃煤与铜冶炼的混合源(22.64%)是 $PM_{2.5}$中元素的主要来源,其次为机动车排放(14.71%)和工业源(13.94%),而市政垃圾焚烧源(7.49%)的贡献最小. $PM_{10}$中元素的首要来源是扬尘源(55.47%),其次是燃煤与铜冶炼的混合源(19.80%)、机动车排放(7.48%)和工业源(12.83%). 由此可见,扬尘源和燃煤与铜冶炼的混合源是临沂市大气污染的主要来源.

**参考文献:**


[1] Ye Z L, Liu J S, Gu A J, *et al*. Chemical characterization of fine particulate matter in Changzhou, China, and source apportionment with offline aerosol mass spectrometry [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, **17**(4): 2573-2592.

[2] 赵小宁, 席冬冬, 席奔野, 等. 新乡市冬、春季节 $PM_{2.5}$中水溶性离子及重金属的污染特征与源解析[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(8): 3210-3219.
Zhao X N, Xi D D, Xi B Y, *et al*. The pollutant character and source apportionment of water-soluble ions and heavy metals in $PM_{2.5}$ in winter-spring time of Xinxiang [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(8): 3210-3219.

[3] Betha R, Behera S N, Balasubramanian R. 2013 southeast asian smoke haze: fractionation of particulate-bound elements and associated health risk[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(8): 4327-4335.

[4] Peng R D, Bell M L, Geyh A S, *et al*. Emergency admissions for cardiovascular and respiratory diseases and the chemical Composition of Fine Particle Air Pollution [J]. Environmental Health Perspectives, 2009, **117**(6): 957-963.

[5] Hao Y F, Meng X P, Yu X P, *et al*. Characteristics of trace elements in $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$ of Chifeng, northeast China: insights into spatiotemporal variations and sources [J]. Atmospheric Research, 2018, **213**: 550-561.

[6] 董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 等. 扬州市 $PM_{2.5}$中重金属来源及潜在健康风险评估[J]. 环境科学, 2019, **40**(2): 540-547.
Dong S H, Xie Y, Huangfu Y Q, *et al*. Source apportionment and health risk quantification of heavy metals in $PM_{2.5}$ in Yangzhou, China[J]. Environmental Science, 2019, **40**(2): 540-547.

[7] 杨毅红, 贾燕, 卞国建, 等. 珠海市郊区大气 $PM_{2.5}$中元素特征及重金属健康风险评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1553-1561.
Yang Y H, Jia Y, Bian G J, *et al*. Elemental characteristics and health risk assessment of heavy metals in atmospheric $PM_{2.5}$ in a suburb of Zhuhai City [J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1553-1561.

[8] 王的, 冯海艳, 景慧敏. 北京市冬季、春季 $PM_{10}$和 $PM_{2.5}$中元素地球化学特征[J]. 地球科学进展, 2017, **32**(8): 850-858.
Wang D, Feng H Y, Jing H M. Elements' geochemical characteristics of $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$ in Beijing during winter and spring[J]. Advances in Earth Science, 2017, **32**(8): 850-858.

[9] 临沂市统计局. 临沂统计年鉴-2016[M]. 临沂: 临沂市统计局, 2016.

[10] 赵雪艳, 谷超, 杨焕明, 等. 新疆奎独乌区域冬季大气重污染过程 $PM_{2.5}$组成特征及来源解析[J]. 环境科学研究, 2017, **30**(10): 1515-1523.
Zhao X Y, Gu C, Yang H M, *et al*. Chemical composition and source apportionment of $PM_{2.5}$ during a winter air pollution episode in the Kui-Du-Wu area of Xinjiang Uygur autonomous region [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, **30**(10): 1515-1523.

[11] 付爱瑞, 陈庆芝, 罗治定, 等. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定大气颗粒物样品中无机元素[J]. 岩矿测试, 2011, **30**(6): 751-755.
Fu A R, Chen Q Z, Luo Z D, *et al*. Quantification of inorganic elements in aerosol samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with alkali melting[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, **30**(6): 751-755.

[12] 代杰瑞, 喻超, 张明杰, 等. 淄博市区大气颗粒物重金属元素分布特征及其来源分析[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2018, **48**(4): 1201-1211.
Dai J R, Yu C, Zhang M J, *et al*. Distribution characteristics and sources of heavy metals in urban atmospheric particulate matter in Zibo City [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2018, **48**(4): 1201-1211.

[13] 王士宝, 姬亚芹, 李树立, 等. 天津市春季道路降尘 $PM_{2.5}$和 $PM_{10}$中的元素特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(3): 990-996.
Wang S B, Ji Y Q, Li S L, *et al*. Characteristics of elements in $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$ in road dust fall during spring in Tianjin[J]. Environmental Science, 2019, **39**(3): 990-996.

[14] 虎彩娇, 成海容, 李锦伦, 等. 黄石市大气 $PM_{10}$和 $PM_{2.5}$中元素特征及重金属生态风险评价[J]. 环境化学, 2018, **37**(1): 138-145.
Hu C J, Cheng H R, Li J L, *et al*. Characteristics of elements and ecological risk assessment of heavy metals in $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$ in Huangshi[J]. Environmental Chemistry, 2018, **37**(1): 138-145.

[15] Khan M F, Latif M T, Lim C H, *et al*. Seasonal effect and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in

$PM_{2.5}$[J]. Atmospheric Environment, 2015, **106**: 178-190.

[16] 方凤满. 中国大气颗粒物中金属元素环境地球化学行为研究[J]. 生态环境学报, 2010, **19**(4): 979-984.
Fang F M. Research on environmental geochemistry of metal elements in atmospheric particles in China[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, **19**(4): 979-984.

[17] Wang J, Hu Z M, Chen Y Y, *et al*. Contamination characteristics and possible sources of $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$ in different functional areas of Shanghai, China[J]. Atmospheric Environment, 2013, **68**: 221-229.

[18] Tian H Z, Zhu C Y, Gao J J, *et al*. Quantitative assessment of atmospheric emissions of toxic heavy metals from anthropogenic sources in China: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and control policies[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(17): 10127-10147.

[19] Zhang J Z, Zhou X H, Wang Z, *et al*. Trace elements in $PM_{2.5}$ in Shandong province: source identification and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2018, **621**: 558-577.

[20] Amato F, Viana M, Richard A, *et al*. Size and time-resolved roadside enrichment of atmospheric particulate pollutants[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(6): 2917-2931.

[21] Masri S, Kang C M, Koutrakis P. Composition and sources of fine and coarse particles collected during 2002-2010 in Boston, MA[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2015, **65**(3): 287-297.

[22] Voutsa D, Samara C. Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(22): 3583-3590.

[23] Zhou J Z, Wu S M, Pan Y, *et al*. Enrichment of heavy metals in fine particles of Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI) fly ash and associated health risk[J]. Waste Management, 2015, **43**: 239-246.

[24] Hsu C Y, Chiang H C, Chen M J, *et al*. Ambient $PM_{2.5}$ in the residential area near industrial complexes: spatiotemporal variation, source apportionment, and health impact[J]. Science of the Total Environment, 2017, **590-591**: 204-214.

[25] Kidwell C B, Ondov J M. Elemental analysis of sub-hourly ambient aerosol collections[J]. Aerosol Science and Technology, 2004, **38**(3): 205-218.

[26] Wang Y G, Hopke P K. A ten-year source apportionment study of ambient fine particulate matter in San Jose, California[J]. Atmospheric Pollution Research, 2013, **4**(4): 398-404.

[27] Kabala C, Singh B R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter[J]. Journal of Environment Quality, 2001, **30**(2): 485-492.

[28] Tian H Z, Gao J J, Lu L, *et al*. Temporal trends and spatial variation characteristics of hazardous air pollutant emission Inventory from municipal solid waste incineration in China[J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(18): 10364-10371.

[29] Yatkin S, Bayram A. Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey[J]. Chemosphere, 2008, **71**(4): 685-696.

[30] Widory D, Liu X D, Dong S P. Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & $PM_{2.5}$) in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(30): 3679-3687.

[31] Zhang D Z, Iwasaka Y. Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in Spring of 1995 and 1996[J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(19): 3213-3223.

[32] Chen Y, Xie S D, Luo B, *et al*. Particulate pollution in urban Chongqing of southwest China: historical trends of variation, chemical characteristics and source apportionment[J]. Science of the Total Environment, 2017, **584-585**: 523-534.

[33] Lv W W, Wang Y X, Querol X, *et al*. Geochemical and statistical analysis of trace metals in atmospheric particulates in Wuhan, central China[J]. Environmental Geology, 2006, **51**(1): 121-132.

[34] Duan J C, Tan J H. Atmospheric heavy metals and Arsenic in China: situation, sources and control policies[J]. Atmospheric Environment, 2013, **74**: 93-101.

[35] Fomba K W, Van Pinxteren D, Müller K, *et al*. Assessment of trace metal levels in size-resolved particulate matter in the area of Leipzig[J]. Atmospheric Environment, 2017, **176**: 60-70.

[36] Lin Y C, Tsai C J, Wu Y C, *et al*. Characteristics of trace metals in traffic-derived particles in Hsuehshan tunnel, Taiwan: size distribution, potential source, and fingerprinting metal ratio[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(8): 4117-4130.

[37] Zhang D Z, Shi G Y, Iwasaka Y, *et al*. Anthropogenic calcium particles observed in Beijing and Qingdao, China[J]. Water, Air, & Soil Pollution: Focus, 2005, **5**(3-6): 261-276.

[38] Crilley L R, Lucarelli F, Bloss W J, *et al*. Source apportionment of fine and coarse particles at a roadside and urban background site in London during the 2012 summer Clearflo campaign[J]. Environmental Pollution, 2017, **220**: 766-778.

**HUANJING K0EXUE** Vol. 41 No. 5
Environmental Science (monthly) May 15, 2020

# CONTENTS