

山西大学

2014 届硕士学位论文

# 太原市大气颗粒物中重金属的污染特征 及来源解析

作者姓名	杨 弘
指导教师	张 勇 教 授
学科专业	分析化学
研究方向	环境分析
培养单位	化学与化工学院
学习年限	2011 年 9 月-2014 年 6 月

二〇一四年六月

**Thesis for Master's degree, Shanxi University, 2014**

**Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy  
Metals in Particulate Matters in Taiyuan**

Name	Hong Yang
Supervisor	Prof. Yong Zhang
Major	Analytical Chemistry
Field of Research	Environmental Analysis
Department	School of Chemistry and Chemical Engineering
Research Duration	2011.9–2014.6

June, 2014

## 承诺书

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是在导师指导下独立完成的，学位论文的知识产权属于山西大学。如果今后以其他单位名义发表与在读期间学位论文相关的内容，将承担法律责任。除文中已经注明引用的文献资料外，本学位论文不包括任何其他个人或集体已经发表或撰写过的成果。

作者签名：

20 年 月 日

## 学位论文使用授权声明

本人完全了解山西大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关机关或机构送交论文的复印件和电子文档，允许论文被查阅和借阅，可以采用影印、缩印或扫描等手段保存、汇编学位论文。同意山西大学可以用不同方式在不同媒体上发表、传播论文的全部或部分内容。

保密的学位论文在解密后遵守此协议。

作者签名：

导师签名：

20 年 月 日

# 目 录

中 文 摘 要.....	I
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>III</b>
<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
1.1 研究背景.....	1
1.2 大气颗粒物的简述.....	2
1.2.1 大气颗粒物的定义 .....	2
1.2.2 大气颗粒物的环境标准 .....	2
1.2.3 大气颗粒物的影响 .....	3
1.2.4 颗粒物的形貌分析技术.....	3
1.3 大气颗粒物中重金属的研究进展.....	4
1.3.1 大气颗粒物中重金属的危害 .....	4
1.3.2 大气颗粒物中重金属的检测方法 .....	4
1.3.3 重金属的环境空气质量标准限值 .....	5
1.3.4 大气颗粒物中重金属的分布 .....	5
1.3.5 大气颗粒物中重金属危害性研究 .....	7
1.3.6 大气颗粒物中重金属的来源分析 .....	8
1.4 课题研究的意义和内容.....	9
1.4.1 选题目的和意义 .....	9
1.4.2 研究内容 .....	9
参考文献.....	10
<b>第二章 太原市不同粒径大气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>,PM<sub>5</sub>,PM<sub>10</sub>,TSP) 的浓度变化特征 ...</b>	<b>17</b>
2.1 引言.....	17
2.2 采样与分析.....	17
2.2.1 样品采集 .....	17
2.2.2 质量浓度的测定 .....	18
2.3 结果与分析.....	18
2.3.1 颗粒物浓度的空间变化特征 .....	18
2.3.2 颗粒物浓度的时间变化特征 .....	19

2.3.3 PM <sub>2.5</sub> 和 PM <sub>10</sub> 相关性分析 .....	23
2.3.4 特殊天气对颗粒物浓度的影响 .....	23
2.4 结论.....	25
参考文献.....	25
<b>第三章 太原市不同粒径大气颗粒物中重金属的污染特征 .....</b>	<b>27</b>
3.1 引言.....	27
3.2 实验部分.....	27
3.2.1 实验仪器与试剂材料 .....	27
3.2.2 实验方法 .....	27
3.3 结果与讨论.....	28
3.3.1 太原市大气颗粒物中重金属的空间分布 .....	28
3.3.2 太原市大气颗粒物中重金属的时间分布 .....	29
3.3.3 重金属在大气颗粒物中的粒径分布 .....	31
3.3.4 不同气象条件下颗粒物中重金属的污染特征 .....	32
3.3.5 与国内外其他城市对比 .....	37
3.4 小结.....	38
参考文献.....	39
<b>第四章 太原市大气颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中重金属的化学形态分析 .....</b>	<b>41</b>
4.1 引言.....	41
4.2 实验部分.....	41
4.2.1 重金属的化学形态分析 .....	41
4.3 结果与讨论.....	42
4.3.1 冬春季各个重金属在粗细颗粒物中的形态分布 .....	42
4.3.2 重金属元素生物有效性的评价 .....	46
4.4 结论.....	47
参考文献.....	47
<b>第五章 太原市大气颗粒物中重金属的来源解析及颗粒物的形貌特征 .....</b>	<b>51</b>
5.1 引言.....	51
5.2 富集因子法.....	51

5.3 主成分分析.....	53
5.4 颗粒物的形貌.....	56
5.4.1 PM <sub>2.5</sub> 在 TEM 下的形貌.....	56
5.4.2 不同季节 PM <sub>2.5</sub> 在光学显微镜下的形貌 .....	59
5.5 小结.....	60
参考文献.....	60
攻读学位期间取得的研究成果 .....	63
致 谢 .....	65
个人简况及联系方式 .....	67
承 诺 书 .....	69
学位论文使用授权声明 .....	71



# Contents

<b>Chinese Abstract</b> .....	I
<b>Abstract</b> .....	III
<b>Chapter 1 Review</b> .....	1
1.1 Background and basis of the thesis .....	1
1.2 Description of atmospheric particulate matters .....	2
1.2.1 Definition of atmospheric particulate matters .....	2
1.2.2 Environmental standard of atmospheric particulate matters .....	2
1.2.3 Effects of atmospheric particulate matters .....	3
1.2.4 Morphology analysis technology of particulate matter .....	3
1.3 Progress of heavy metals in atmospheric particulate matters .....	4
1.3.1 The harms of heavy metals.....	4
1.3.2 Detection methods of heavy metals.....	4
1.3.3 Quality standard limits of heavy metals in ambient air.....	5
1.3.4 The distribution of heavy metals in atmospheric particles.....	5
1.3.5 Biological activity research of heavy metals.....	7
1.3.6 Source of heavy metals in atmospheric particles .....	8
1.4 The significance and contents of research.....	9
1.4.1 Significance .....	9
1.4.2 Contents.....	9
References.....	10
<b>Chapter 2 Concentration variation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>10</sub>, TSP in Taiyuan</b> .....	17
2.1 Introduction.....	17
2.2 Sampling and analysis.....	17
2.2.1 Sample collection .....	17
2.2.2 Determination.....	18
2.3 Results and analysis .....	18
2.3.1 Spatial variation characteristics of concentration of particles.....	18
2.3.2 Time variation of concentration of particles .....	19

2.3.3 Correlation analysis of PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> .....	23
2.3.4 Special weather effects on concentration of particles .....	23
2.4 Conclusion .....	25
References.....	25
<b>Chapter 3 Pollution characteristics of heavy metals in different size particles in Taiyuan .....</b>	<b>27</b>
3.1 Introduction.....	27
3.2 Experiment.....	27
3.2.1 Instruments and reagents .....	27
3.2.2 Experimental method .....	27
3.3 Results and discussion .....	28
3.3.1 Spatial distribution characteristics of heavy metals in atmospheric particles in Taiyuan .....	28
3.3.2 Time distribution characteristics of heavy metals in atmospheric particles in Taiyuan .....	29
3.3.3 Size distribution characteristics of heavy metals in atmospheric particles ....	31
3.3.4 Pollution characteristics of heavy metals in atmospheric particles under different meteorological conditions.....	32
3.3.5 Compared with other cities at home and abroad .....	37
3.4 Conclusion .....	38
References.....	39
<b>Chapter 4 Chemical speciation analysis of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Taiyuan .....</b>	<b>41</b>
4.1 Introduction.....	41
4.2 Experiment.....	41
4.2.1 Chemical speciation analysis of heavy metals .....	41
4.3 Results and discussion .....	42
4.3.1 Speciation distribution of heavy metals in PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> in winter and spring.....	42
4.3.2 Biological effectiveness evaluation of heavy metals .....	46

4.4 Conclusion .....	47
References.....	47
<b>Chapter 5 Source analysis of heavy metals in atmospheric particles and morphology characteristics of particles in Taiyuan .....</b>	<b>51</b>
5.1 Introduction.....	51
5.2 Enrichment factor method.....	51
5.3 Principal component analysis .....	53
5.4 The morphology of particles .....	56
5.4.1 The morphology of PM <sub>2.5</sub> under TEM.....	56
5.4.2 The morphology of PM <sub>2.5</sub> in different seasons under optical microscope .....	59
5.5 Conclusion .....	60
References.....	60
<b>Research achievements .....</b>	<b>63</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>65</b>
<b>Personal profiles .....</b>	<b>67</b>
<b>Letter of commitment .....</b>	<b>69</b>
<b>Authorization statement .....</b>	<b>71</b>



## 中 文 摘 要

太原是我国主要的能源重化工基地之一。近年来,城市化进程的不断推进、机动车辆的大量增加给城市空气质量带来了不良的影响,造成大气颗粒物严重污染。为掌握太原市不同粒径大气颗粒物的污染程度,了解不同粒径大气颗粒物中重金属的污染状况,本研究于2012年11月至2013年10月分别在太原工业区(太原钢铁集团股份有限公司)、商业区柳巷、教育与居民区(山西大学)设置采样点,采用配有多种切割器的大气采样器收集太原市 $PM_{2.5}$ 、 $PM_5$ 、 $PM_{10}$ 、TSP四种粒径范围的颗粒物。样品处理后,采用原子吸收分光光度法对3个功能区不同粒径大气颗粒物中重金属Fe、Pb、Cu、Ni、Cr、Cd、Mn、Zn的含量进行测定,用BCR提取法对其中的细颗粒物 $PM_{2.5}$ 和粗颗粒物 $PM_{10}$ 中八种重金属的形态进行分析。采用富集因子法和主成分分析法解析了太原市不同粒径颗粒物中重金属的主要来源,并用透射电子显微镜及光学显微镜对颗粒物的形貌进行观察,微观对其来源解析。结果表明:

(1) 太原市不同粒径大气颗粒物浓度的空间分布明显,表现为工业区>商业区>教育及居民区;时空分布差异也很大, $PM_{2.5}$ 、 $PM_5$ 、 $PM_{10}$ 、TSP的浓度表现为冬季最高,夏季最低,春秋次之。降雨降雪、沙尘暴、雾霾都会不同程度的影响颗粒物的浓度大小。

(2) 太原市不同粒径大气颗粒物中重金属的含量,从功能区分布来看,Fe、Cu、Ni、Cr、Cd、Mn在工业区含量最高,Pb、Zn在商业区的含量最高,在教育与居民区含量均较低。从时间分布来看,颗粒物中Fe、Zn、Cd、Cu春季含量最高,秋冬次之,夏季最低;Pb、Mn、Cr、Ni元素则冬季含量最高,春秋次之,夏季最低。从粒径分布来看,重金属Pb、Mn、Zn、Ni、Cd主要富集在 $PM_{2.5}$ 中;Cr主要富集在 $PM_{10}$ 中;Cu主要富集在 $PM_5$ ;Fe主要富集在粒径大于 $2.5\mu m$ 的粗粒子中。不同气象条件下颗粒物中重金属的含量也会相应发生变化。

(3) 大气颗粒物中重金属的形态分析表明:Pb、Mn、Ni、Zn主要以弱酸提取态和可还原态为主,表明其生物活性较高,对人体危害较大;Cd、Cr、粗颗粒物中Cu较均匀地分布在四种形态中,Cu在细颗粒物中主要以弱酸提取态和残渣态存在,表明一旦环境条件发生改变,其容易被释放,对人体造成危害;Fe主要分布在可氧化态和残渣态中,对人体危害最较小。

(4) 应用富集因子法分析表明Cd、Zn、Pb的富集因子较高,主要来自人为污染;Cr、Ni次之;Mn的富集因子较低,主要来自自然源。应用主成分分析法得出太原

市大气颗粒物中重金属主要来源于金属冶炼、有机合成工业尘，燃煤燃油尘、交通排放尘、土壤风沙尘。透射电子显微镜下观察得出，颗粒物的形貌大概有来自烟尘集合体、飞灰、硫酸盐颗粒、有机物集合体、矿物颗粒五种粒子。通过光学显微镜得出，冬季颗粒物成分复杂，污染严重，春秋季节次之，夏季成分明显减少。

关键词：太原市；大气颗粒物；重金属；污染特征；来源

## ABSTRACT

Taiyuan is one of the main energy and heavy chemical base city in China. In recent years, the advancement of urbanization and the increase number of motor vehicles have brought a bad influence to the air quality of Taiyuan and caused the atmospheric particulate matters pollution seriously. In order to master the different size atmospheric particulate matters pollution in Taiyuan, and know the pollution characteristics of heavy metals in different size particulates, the study took samples from November 2012 to October 2013 at three sites, which are TISCO of Taiyuan industrial district, Liuxiang of Taiyuan commercial district and Shanxi university of Taiyuan education and residential area, respectively.  $PM_{2.5}$ ,  $PM_5$ ,  $PM_{10}$ , TSP four size particles were obtained using sampler equipped with multistage cutter. The concentration of Fe, Pb, Cu, Ni, Cr, Cd, Mn, Zn in different size atmospheric particulates of three functional areas were determined by atomic absorption spectrophotometer, and the speciation distribution of heavy metals in  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  were analysed by BCR extraction method. The sources of heavy metals in the different diameter particles in Taiyuan were deduced by the method of enrichment factor and principal component analysis. Using transmission electron microscope and optical microscope to observe the morphology of particles and microscopic analyze its source.

The results are: (1)The spatial distribution of content of the  $PM_{2.5}$ ,  $PM_5$ ,  $PM_{10}$ , TSP characterized by: industrial zone > commercial area > education and residential district; The temporal distribution of content of  $PM_{2.5}$ ,  $PM_5$ ,  $PM_{10}$ , TSP were highest in winter, minimum in summer, and middle in spring and autumn. The rain, snow, sandstorm, fog have caused influences on the concentration level of different size particles.

(2) From the different sites, the highest concentration of Fe, Cu, Ni, Cr, Cd, Mn in atmospheric particulate matters in Taiyuan were at TISCO, the maximum content of Pb and Zn were at Liuxiang, the minimum content of

heavy metals were at Shanxi university. From different seasons, the highest content of Fe, Zn, Cd, Cu in different particulates were in spring, next in autumn and winter, lowest in summer. However, the highest levels of Pb, Mn, Cr, Ni were in winter, next in spring and autumn, lowest in summer. From different size particles, the heavy metal of Pb, Mn, Zn, Ni, Cd were mainly enriched in  $PM_{2.5}$ ; Cr enriched in  $PM_{10}$ ; Cu enriched in  $PM_5$ ; Fe mainly enriched in  $PM_{2.5-100}$ . Under the different circumstances, the content of heavy metals in particulates also had different changes accordingly.

(3) According to the result of chemical speciation analysis, Pb, Mn, Ni and Zn were mainly distributed in exchangeable fraction and reducible fraction, shows high biological activity, harm to human ; Cd and Cr were found abundantly in all four fractions, Cu mainly distributed in weak acid extraction and residual fraction in  $PM_{2.5}$ , while equably distributed in four kinds forms in  $PM_{10}$ , shows that once the environmental conditions change, they easy to release, also can harm to human; Fe was found bound to oxidizable fraction and residual fraction, the most less harm to the human .

(4) The enrichment factor analysis showed that the enrichment factor of Cd, Zn and Pb were higher, mainly from man-made pollution; Cr and Ni were next; Mn was low, mainly from natural sources. The principal component analysis showed that the main source of heavy metals in atmospheric particles were metal smelting and organic synthesis industrial dust, coal dust, traffic vehicle emission and soil dust. From transmission electron microscope, the particles have five kinds morphology, that are dust collection, fly ash, sulfate particles, organic aggregate, mineral grains. Through optical microscope, the composition of winter particles are complicated, pollution is serious, next are spring and autumn, summer components decreased significantly.

**Key words:** Taiyuan; Atmospheric particles; Heavy metals; Pollution Characteristics; Sources

## 第一章 绪论

### 1.1 研究背景

空气是人类赖以生存的环境介质，它无所不在，无时不在，它质量的好坏与人类的活动息息相关。随着我国工业化的发展，城市人口的增多，汽车尾气、工业粉尘、煤炭和石油燃料的排放迅猛增长，使得大气环境日趋恶化，颗粒物严重污染。大气颗粒物的污染已成为我国多数城市空气污染的首要因素，也是目前我国高度关注和急需解决的环境问题之一。可吸入颗粒物一旦被吸入人体内，就会不断地在呼吸系统内积累，进而引发人体各种呼吸疾病，危害人的身体健康。此外，这还能造成一系列的气候和环境问题。例如烟雾事件、酸雨腐蚀、臭氧层空洞等。2013年1月3日北京发布了灰霾天气的橙色警报，造成该灰霾天气的罪魁祸首就是PM<sub>2.5</sub>。再加上近年来重金属工业迅速发展，加工、冶炼等过程中都会将一些重金属及其化合物排放到水体、土壤、大气中，进而就会严重污染生态环境。由于重金属可通过呼吸随可吸入颗粒物进入生物体内，严重危害着人类健康，重金属污染的研究也成为目前环境研究的热点问题<sup>[1]</sup>。

鉴于环境污染的形势严峻，我国在二零一二年发布了《环境空气质量标准》(GB3095-2012)这一新标准，并将在二零一六年开始执行。该标准首次提出PM<sub>2.5</sub>的浓度限值 and 个别有害物质浓度。同时我国将采取“四步走”战略全面展开对PM<sub>2.5</sub>的监测。即2012年在京津冀、珠三角、长三角、直辖市、省会城市；2013年在113个重点模范城市 and 环境保护城市；2015年在所有地级以上城市；2016年全国范围实施在线监测，并向社会公布监测结果，说明我国已开始重视对PM<sub>2.5</sub>的监测 and 治理。这一系列举措与中国目前的国情相符合，并为更好地应对雾霾天气 and 光化学烟雾等环境问题提供参考依据。重金属中毒事件近年来也频频发生，《重金属污染综合防治“十二五”规划》于2011年的2月份得到了国务院的正式批复。这就说明国家十分关注重金属的污染防治。但长期以来，我国对大气不同粒径颗粒物中重金属污染的认识尚不够全面。在新的环境空气质量标准中仅仅把铅列入其中，无铜、镉、镍、铬等其它重金属的标准，因此，目前急需相应的标准 and 分析方法来指导和控制大气重金属的污染水平。

太原市是山西省的省会，是我国重要的煤炭重工业城市之一。近年来经济加速发展，城市建设和工业进程加快，机动车辆激增，再加上太原市的地理位置、工业因素等都比较特殊，使得其环境空气质量污染常处于较高水平，进入采暖期尤为严重，常发生灰霾天气。目前，对太原市大气不同粒径颗粒物中重金属的研究尚不全

面，大气颗粒物中重金属通过呼吸进入人体后对人体健康造成的危害未知，因此开展太原市不同粒径大气颗粒物及其重金属组分的研究可以为相关部门治理和改善太原市大气颗粒物的污染提供科学依据，并对北方城市的环境空气污染研究具有一定的指导意义

## 1.2 大气颗粒物的简述

### 1.2.1 大气颗粒物的定义

大气颗粒物的组分复杂，成分不单一，由自然源或人为污染排放的大量化学物质所构成，是大气中悬浮的各种固态和液态颗粒状物质的总称<sup>[2]</sup>。其粒径范围为1nm~100 $\mu$ m，根据粒径大小分类<sup>[3]</sup>见图 1.1。

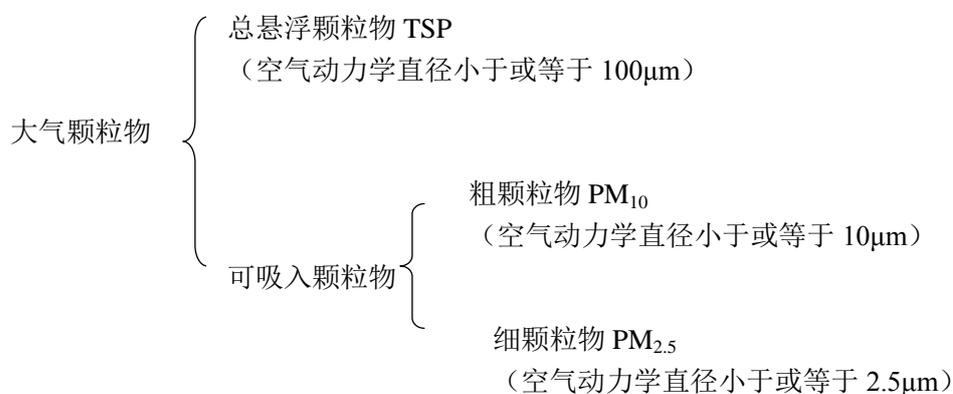


图 1.1 大气颗粒物的分类

Fig. 1.1 Classification of atmospheric particulate matter

### 1.2.2 大气颗粒物的环境标准

早在1987年美国EPA就将国家环境空气质量标准中关于TSP的标准改为关于PM<sub>10</sub>的标准；然后于1997年提出了关于PM<sub>2.5</sub>的空气质量标准，它是最早规定PM<sub>2.5</sub>的国家，之后又在2006年修正了更加严格的PM<sub>2.5</sub>空气质量标准。世界卫生组织（WHO）也于2005年发布了《空气质量准则》，规定了PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>的准则值。一旦浓度高于该准则值，死亡风险将会大大的增加。目前，日本、印度、墨西哥，以及欧盟一些国家，都已陆续将PM<sub>2.5</sub>纳入国家标准污染物，并进行强制性限制<sup>[4]</sup>。我国的空气质量标准最早于1996年制定，规定了PM<sub>10</sub>和TSP的限制浓度。在2012年发布的《环境空气质量标准》（GB3095-2012）中才首次提出PM<sub>2.5</sub>的浓度。其中澳大利亚的浓度最严格，低于WTO的标准值，美国和日本的次之，欧洲的规定较宽松，中国的要求则最低。各国的标准不尽相同，这不仅仅要考虑到人类健康所能承受的浓度值，还需考

虑到各国的污染现状和经济发展水平。因此，我国就在充分考虑了这些因素之后，制定出环境空气质量新标准值，该新标准与WTO过渡时期第三个阶段的标准相吻合。虽然现阶段我国的空气质量和国际上其他国家的标准还有一定的差距，但对于发展中的国家来说已是较难实现的目标，这也显示了我国空气质量的改善仍需一定的时间。表1.1列出了各国的不同粒径颗粒物的浓度标准。

表 1.1 国内外 PM<sub>2.5</sub> 及 PM<sub>10</sub> 浓度标准限值Table 1.1 The concentration limit of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in domestic and foreign

国家/组织	标准制定 时间/年	年均浓度限值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		日均浓度限值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
		PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>
		WHO	2005	10	20
欧盟	2008	25	20	-	50
美国	2006	15	50	35	150
澳大利亚	2003	8	-	25	50
中国	2012	35	100	75	150

### 1.2.3 大气颗粒物的影响

大气颗粒物可以对人类身体健康产生负面效应。近年来，不少学者研究表明：颗粒物污染与人类疾病的发病率及死亡率有很强的相关性，即颗粒物污染水平增加，医院访问人数相应增加，死亡率有增长趋势<sup>[5,6]</sup>。

大气颗粒物也可以对能见度造成很大影响。尤其是细颗粒物，它是导致能见度降低的主要因素。能见度的降低不仅影响城市的交通，还会影响人们的心理健康。王京丽<sup>[7]</sup>统计了不同季节细粒子对能见度的影响。洪盛茂等<sup>[8]</sup>研究表明气溶胶细粒子（PM<sub>2.5</sub>）是影响能见度的主要因子之一。

大气颗粒物还会影响生态系统。例如硫酸或硫酸氢铵，可以使土壤酸化，对作物的耕种及森林产生负面影响。硝酸沉淀可以加速湖泊和水库水体的富营养化，从而对水生态系统和水中生物产生负面影响。

### 1.2.4 颗粒物的形貌分析技术

大气颗粒物形貌分析方法一般有扫描电子显微镜（SEM）<sup>[9]</sup>、透射电子显微镜（TEM）<sup>[10]</sup>、原子力显微镜（AFM）等，其还可与微区成分分析仪如能谱仪（EDX）

及波谱仪 (WDX) 在内的电子微探针联用分析监测颗粒物中的元素成分。

### 1.3 大气颗粒物中重金属的研究进展

#### 1.3.1 大气颗粒物中重金属的危害

##### 1.3.1.1 对人体健康的影响

大气颗粒物中的金属元素因具有不可降解性,一旦通过呼吸进入体内,就会造成人体机能障碍,甚至引发疾病<sup>[11]</sup>。研究显示,颗粒物中重金属 Pb、Zn、Cr、Ti、Cu、V、As 和 Mn 等均可对人的身体健康造成危害<sup>[12-14]</sup>。As、Ni、Cd 具有一定的致癌能力,Pb 对胎儿有致畸作用,可阻碍儿童智力的发育,降低其智商,也可以使成年人患上外周神经病<sup>[15,16]</sup>。颗粒态汞长期在人体内蓄积可以损害神经系统、肾功能、生殖系统和免疫功能等<sup>[17-19]</sup>。胡伟等<sup>[20]</sup>研究发现,相比粗颗粒物,细颗粒物中对人体健康有害的元素含量较多,且细颗粒物中工业源污染元素对人体呼吸的危害比粗颗粒物要大。气喘、慢性咳嗽和支气管炎等的发病率与颗粒物中地壳元素含量成正比相关。

另外,金属离子是导致炎性损伤的主要组分。Aust 等<sup>[21]</sup>研究表明,PM<sub>2.5</sub> 中的过渡金属会引起肺上皮细胞释放氧化应激和炎症介质。Teres 等<sup>[22]</sup>研究发现,美国威尔士空气颗粒物中金属元素 Zn 可以对 DNA 的氧化损伤造成很大影响。Brew 等研究认为,颗粒物中的金属与巨噬细胞接触后会增强其活性,就使得促炎性因子的分泌,从而促进其对肺部的损伤<sup>[23]</sup>。

##### 1.3.1.2 对环境的影响

据研究表明,大气颗粒物附着的重金属的含量与土壤中累积的重金属量呈正相关,其是通过干湿沉降持续、大量地输入到地表环境中的。因此,对土壤及生态系统会造成持久性的负面影响和危害<sup>[24-26]</sup>。

#### 1.3.2 大气颗粒物中重金属的检测方法

大气颗粒物中重金属的分析方法有:中子活化分析 (INAA)、质子诱导 X 射线光谱分析 (PIXE)、原子吸收光谱分析(AAS)、X 射线荧光光谱(XRFS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)以及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)<sup>[27]</sup>等。

Antonio J<sup>[28]</sup>, 唐姣荣<sup>[29]</sup>等采用 ICP-AES 法分别分析了西班牙塞维利亚和南京市大气颗粒物中多种元素的含量。周震峰等<sup>[30]</sup>采用 X 射线荧光光谱(XRFS)法对苏南农村 PM<sub>2.5</sub> 中的元素进行了分析测定。Virag Szilagyi 等<sup>[31]</sup>用 XRFS 法分析了大气气溶胶中的金属元素 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr 等的含量。Qureshi 等<sup>[32]</sup>以纽约市皇后

区  $PM_{2.5}$  为研究对象, 采用 ICP-MS 法对  $PM_{2.5}$  中多种微量元素如 Cd、Sb、As、Se、Fe、Co 等进行了测定。陈曦等<sup>[33]</sup> 采用电感耦合等离子体质谱对北京市细颗粒物中 Pb 及其同位素的形态进行了测定和分析。叶谦辉等<sup>[34]</sup> 用 TEM 观察 TSP 的形貌, 并采用 FAAS 法对钾、镁、钙和钠 4 种元素进行了测定。Biegalski S. R. 等<sup>[35]</sup> 用 INAA 法测定气溶胶中 15 种金属元素的含量。张桂林<sup>[36]</sup> 采用质子微探针法测定了上海市冬季  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  中铅的浓度。

### 1.3.3 重金属的环境空气质量标准限值

国内外主要国家和地区环境空气中重金属的标准限值见表 1.2。早在 2000 年 WHO 公布的《空气质量导则》中规定了主要重金属元素值, 随后引起了世界各国对大气重金属污染的重视, 相继修改环境空气质量标准, 将重金属纳入。2004 年, 欧盟规定了 Cd、Ni、As 等多种重金属的目标浓度限值; 印度也于 2009 年修订了环境空气质量标准, 将 As 和 Ni 新增为污染物项目, 并加严了 Pb 的浓度限值<sup>[37]</sup>。而中国在 1996 年颁布的《环境空气质量标准》仅将 Pb 纳入了标准限值中, 在 2012 年的新标准中除加严了 Pb 的环境空气质量限值外, 并在附录 A 中列入 Cd、Hg、As、 $Cr^{6+}$  等的参考浓度限值, 供各级地方政府制定地方环境空气质量标准参考。说明我国也在逐步完善对重金属浓度的限定。

表 1.2 国内外主要国家和地区重金属环境空气质量标准限值( $ng/m^3$ )

Table 1.2 The domestic and foreign concentration limit of heavy metals in particulates ( $ng/m^3$ )

	Hg	Pb	V	As	Mn	Ni	Cr(VI)	Cd	发布时间
GB3095-1996		1000							1996
GB3095-2012	50	500		6			0.025	5	2012
WHO	1000	500	1000	6.6	150	25	0.25	5	2000
欧盟				6		20		5	2004
印度		500		6		20			2009

### 1.3.4 大气颗粒物中重金属的分布

#### 1.3.4.1 时空分布

不同季节、月份, 及同一天的不同时段, 大气颗粒物中的重金属浓度变化显著。不少学者对许多城市大气颗粒物中重金属的时间分布研究表明重金属在大气颗粒物

中具有明显的季节变化和日变化规律。因此，研究城市大气颗粒物中重金属的时间变化规律，可为城市污染的控制及治理提供一些依据，具有实际指导意义。

张志刚<sup>[38]</sup>研究了鞍山市环境空气颗粒物中重金属元素分布特征发现，重金属的季节变化特征明显， $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中金属含量均以1月份最高，7月份最低。即冬季明显高于其它季节。于扬<sup>[39]</sup>等研究发现，年份季节不同，北京市 $PM_{2.5}$ 中重金属元素含量也不同，元素的富集也差别较大，冬季颗粒物中元素As浓度最高。王晴晴等<sup>[40]</sup>研究发现佛山市冬季 $PM_{2.5}$ 中重金属元素Ti、Zn、V等在灰霾期浓度高于非灰霾期，其中的人为污染元素尤甚。伊丽米热·阿布达力木等<sup>[41]</sup>研究发现，乌鲁木齐市不管在 $PM_{2.5}$ 还是 $PM_{2.5-10}$ 中，除了Ni元素外，Mn、Cr、Pb、Ni、Cu、Hg、As的含量采暖期均高于非采暖期。黄丽坤等<sup>[42]</sup>也对哈尔滨市采暖与非采暖期大气颗粒物污染特性进行了研究，发现Ca、K、Mg、S、Pb和Zn等元素在采暖期明显高于非采暖期，而Al、Fe、Na、Si在采暖后高于采暖期，As、Cr等元素则呈现出一定差异，其采暖前8、9月份浓度最高，采暖期次之，采暖后最小。李晓等<sup>[43]</sup>研究表明，成都市TSP中重金属铅、镉、汞、砷的日浓度呈“双峰型”。Maher Elbayoumi等<sup>[44]</sup>对中东教室里大气 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 的研究发现，低楼层比高楼层的浓度高。刘艳秋等<sup>[45]</sup>研究发现，图们市大气颗粒物TSP和 $PM_{10}$ 中多数重金属冬季含量高于秋季，一天之内早晨浓度往往高于中午和晚上。Cheng M C等<sup>[46]</sup>对中国十四个主要城市大气气溶胶中水溶性微量元素进行分析得出：在冬季大部分元素含量较高，这主要是因为北方冬季采暖燃煤的缘故。

#### 1.3.4.2 空间分布

在不同区域和空间中，大气颗粒物中重金属元素的种类及其含量大小差异十分显著<sup>[47]</sup>。王嘉珺等<sup>[48]</sup>通过研究表明，抚顺市 $PM_{10}$ 中重金属Cu、Mn、Cr等13种金属的含量在各采样点有较大差别，K、Mn、Ca、Mg、Zn在望花采样点的浓度最高，Pb、Cu、Ni、Co在新华采样点浓度最高，Cr、Cd、Fe、V在胜利采样点浓度最高，除Cu和Cr外，其余元素均在清洁对照点水库采样点浓度最低。余涛等<sup>[49]</sup>研究发现，辽宁省锦州市 $PM_{2.5}$ 中重金属主要以Mn为主，其次为Cr和Pb；葫芦岛市以重金属Zn为主；沈阳市以重金属Zn为主，其次是Pb、Mn、Cr。Jun Wang等<sup>[50]</sup>对上海市宝山区和普陀区 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{10}$ 中的重金属污染特征进行了研究，发现Cr、Cu、Mn、Ni、Cd、Pb、Zn、Sr 8种重金属的总量在宝山区分别占 $PM_{2.5}$ 、 $PM_{10}$ 的3.07%、5.50%；在普陀区分别占 $PM_{2.5}$ 、 $PM_{10}$ 的2.77%、3.18%。表明工业区大气颗粒物中重金属的浓度大于居民区。袁媛<sup>[51]</sup>通过研究发现，大气颗粒物中重金属的垂直高度分布与元

素来源相关, Cr、Ni 等一般来自地面源, 近地面浓度就较高; Ca、Fe、Mg 为土壤中常见元素, 受地面扬尘影响较大, 一般近地面浓度也较高; Pb、Zn、Cu 来源复杂, 既有地面源又有远距离输送, 因此垂直分布规律不明显。而徐宏辉等<sup>[52]</sup>通过研究发现, 北京市 PM<sub>2.5</sub> 中元素按垂直分布相似性, 可分为垂直分布较均匀的元素、80m 处出现高值的元素、8m 处出现高值的元素三种。陈纯等<sup>[53]</sup>对北方某市中心和市郊空气颗粒物 TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 中重金属的污染状况进行研究, 发现 TSP 中 Pb、Mn、Cu、Ni、Se、V、Cr、Cd 的含量郊区明显比市中心高; 在 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中, 除了 Pb 其它元素也均表现为郊区高于市区。这说明不仅和颗粒物的浓度有关, 还和所处地域的具体情况有关。

#### 1.3.4.3 粒径分布

重金属组分在大气颗粒物中的粒径分布变化明显。许多研究者按颗粒物进入呼吸道的位置对重金属的粒径分布进行了研究, 表明颗粒物粒径越小, 其比表面越大, 越容易吸附重金属。据报道, 粒径越小, 颗粒物中重金属含量就越高, 约 75%~90% 的重金属分布在 PM<sub>10</sub> 中<sup>[54,55]</sup>。谢东海等<sup>[56]</sup>对海口市大气颗粒物 TSP 和 PM<sub>10</sub> 中重金属含量进行测定得出, 重金属在 PM<sub>10</sub> 中分布比重大于 TSP。Fang 等<sup>[57]</sup>对台中大气颗粒物 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>2.5-10</sub>、TSP 中的金属元素的分布进行研究, 表明 Pb、Zn、Cr、Ni 主要富集在 PM<sub>2.5</sub> 中与崔蓉等<sup>[58]</sup>研究得出的 Pb、Ni 在细粒子中富集较多一致; Fe、Cd 主要富集在 PM<sub>2.5-10</sub> 中; Mg、Cu、Mn 主要富集在 TSP 中。林治卿等<sup>[59]</sup>发现天津市采暖期细颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 对重金属的载带能力较 TSP 和 PM<sub>10</sub> 更强, 对人体健康危害更大。Canepari 等<sup>[60]</sup>, Kong S F 等<sup>[61]</sup>对无机元素粒径分布进行研究, 表明人为源元素主要细颗粒中富集, 如 As、Pb、S、Cd、V 等元素的质量浓度占 PM<sub>1.0</sub> 元素总量的 50% 以上。还有不少学者按元素谱分布和模态分布对重金属的粒径分布进行研究。Duan J C 等<sup>[62]</sup>研究认为, 地壳元素(铁、镁、铝、钙等)主要以粗粒子模态分布; 钴、锌等元素多源相关, 一般呈多模态分布; 铊、砷、硒等与燃烧相关元素主要以积聚模态分布。Lü S L 等<sup>[63]</sup>研究发现, 上海市大气颗粒物中地壳元素和人为源元素铜、砷、锌、铅有两个峰, 分布在 0.56-1.0 μm 范围、3.2-5.6 μm 范围之间; 铬和镍则有三个峰, 第一个在 0.018-0.032 μm 范围之间, 第二个在 0.56-1.0 μm 之间, 第三峰在 3.2-5.6 μm 之间。

#### 1.3.5 大气颗粒物中重金属危害性研究

大气颗粒物中重金属的危害不仅与颗粒物所含重金属含量有关, 还与重金属的存在形态密切相关<sup>[64]</sup>。然而重金属在颗粒物中往往以各种形态存在。重金属形态不

同，其生物有效性、环境活性和毒性不同，而且在生物体内、生态环境中的迁移转化过程也不同<sup>[65]</sup>。因此国内外学者对大气颗粒物中重金属的形态研究高度关注。

王文全等<sup>[66]</sup>对乌鲁木齐采暖期大气颗粒物PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>中的重金属Cd的形态进行了研究，表明Cd均以残渣态为主，但PM<sub>2.5</sub>中Cd的生物有效性相比PM<sub>10</sub>中较高。Schleicher N J等<sup>[67]</sup>对北京大气颗粒物PM<sub>2.5</sub>和TSP中元素形态进行研究，发现Rb、As、K、Mg主要以F1和F2存在，Ni、Cr、Ti、Al、Fe主要以F3和F4存在，Pb以F2形态存在为主，随着粒径的增大，其环境活性有减小的趋势。钱枫等<sup>[68]</sup>对北京市PM<sub>10</sub>中重金属的形态进行分析得出，锌、铜、镉主要以酸可提取态存在，元素铬和镍主要存在于有机结合态中，元素铅主要存在于酸可提取态和氧化物结合态中，Zn和Cd的生物有效性最高。陈琳等<sup>[69]</sup>通过对长沙市夏季大气颗粒物中重金属的形态分析，发现Cu主要存在于可氧化态，所占百分比为63.3%~89.0%，而Mn在这一态中分布最少。大约24%~43%的Pb存在于残渣态。元素Zn、Cd主要分布在弱酸提取态，分别占了70%和35%。

### 1.3.6 大气颗粒物中重金属的来源分析

大气颗粒物中重金属的来源复杂，可分为自然源和人为源。自然源一般来自土壤沙尘；人为源大多由人类活动造成，如煤燃烧、机动车尾气排放等<sup>[14]</sup>。

分析来源方法多种多样，一般有聚类分析(HCA)、化学质量平衡(CMB)、主成分分析法(PCA)、富集因子法(EF)等。其中EF法和PCA法分析简便，目前运用较多。

富集因子(EF)法可初步判断出大气颗粒物中重金属的来源性质，了解元素的富集程度<sup>[70]</sup>。甘小凤等<sup>[71]</sup>用富集因子法分析了西安市秋季PM<sub>2.5</sub>中重金属的来源，得出K、Ti、Ca、Fe、Cr和Mn主要来源于地壳或岩石风化等自然源，而Pb、S、Mo、Zn、Cl、Br、Cd和As主要受人为污染源的影响；又用因子法进一步分析表明，机动车尾气排放、冶金化工、燃煤、生物质燃烧、扬尘等是该区秋季PM<sub>2.5</sub>重金属的主要来源。杨卫芬等<sup>[72]</sup>采用富集因子法对南京市灰霾天气下PM<sub>2.5</sub>中金属元素的来源进行分析，发现Zn、As、Se、Ag、Pb、Cd、Bi、Hg和Cu等元素受人为污染影响较严重，尤其是Se、Cu、Hg和Bi等人为污染元素的EF值较高，并且在霾日的富集程度明显大于非霾日。董海燕等<sup>[73]</sup>应用主成分分析法得出土壤尘、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。Almeida等<sup>[74]</sup>，Viana等<sup>[75]</sup>也采用了因子分析法分析了颗粒物的来源。M. Mansha等<sup>[76]</sup>对卡拉奇市大气颗粒物PM<sub>2.5</sub>中元素采用正矩阵分解法(PFM)进行了来源分析，得出其主要来源是土壤/道路扬尘、工业废气、汽车排放、源于阿拉伯海的海盐和二次气溶胶。Samara等<sup>[77]</sup>应用CMB模型解析了希腊北部

PM<sub>10</sub>的来源, 得出PM<sub>10</sub>的主要来源是柴油汽车尾气, 其次是工业燃油。

## 1.4 课题研究的意义和内容

### 1.4.1 选题目的和意义

大气颗粒物中重金属元素有较强的富集性, 如 Cr、Cd、Pb、Ni、Mn, 即便是痕量, 对人体健康的危害和影响也较大, 一旦被吸入就会对人体组织产生很大的副作用, 且一定程度上是由其化学组成形态决定的。太原市地理位置特殊, 主要以煤炭资源为主, 空气质量常年处于低水平, 颗粒物污染比较严重。因此, 探讨太原市不同粒径大气颗粒物浓度的变化特征, 可为有效控制城市大气气溶胶污染提供科学依据。目前, 尚未发现对太原市大气不同粒径颗粒物中重金属全面系统的研究, 且对于不同气象条件下颗粒物中重金属含量变化、其形态分布的研究以及重金属的生物有效性更属空白。故系统地研究太原市不同粒径颗粒物中重金属含量的时空变化特征、富集规律, 重金属的存在形态, 还有其主要来源是十分必要的。这不仅为掌握太原市大气颗粒物中重金属的危害性与污染现状提供了科学依据, 并对确定污染治理重点及制定相应防治对策, 改善太原市大气环境, 最终实现“碧水蓝天”有重要的指导意义。

### 1.4.2 研究内容

本论文以太原市不同粒径大气颗粒物为研究对象, 通过合理布局采样, 测定其重金属组分含量、研究其污染特征及来源。主要包括以下几个方面:

(1)本研究在太原市三个功能区设置采样点, 分别为工业区(太原钢铁集团股份有限公司)、商业区柳巷、教育及居民区(山西大学)。于2012年10月-2013年10月期间进行采样, 同时记录气温、相对湿度、气压、风速。通过分析不同粒径颗粒物的质量浓度, 研究太原市大气颗粒物的时空分布, 粒径分布等污染特征及特殊天气对大气颗粒物浓度的影响。

(2)通过原子吸收分光光度法测定采集的样品PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP中重金属元素含量, 研究了其不同功能区、不同季节的变化特征, 在不同粒径颗粒物的富集规律及在不同气象条件下的污染特征。

(3)应用BCR提取法对太原市春季和冬季细颗粒物PM<sub>2.5</sub>和粗颗粒物PM<sub>10</sub>中重金属进行形态分析。

(4)通过富集因子法初步判断了太原市不同粒径大气颗粒物中的重金属元素的来源性质, 进一步应用主成分分析法对其来源进行了解析。并应用透射电子显微镜和

光学显微镜对颗粒物的形貌进行观察。

## 参考文献

- [1] Duan J. C., Tan J. H..Atmospheric heavy metals and arsenic in China: situation, source and control policies[J]. Atmospheric Environment, 2013, 74: 93-101.
- [2] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学(第二版) [M]. 北京:高等教育出版社, 2006.
- [3] 杨洪斌, 邹旭东, 汪宏宇,等. 大气环境中 PM<sub>2.5</sub> 的研究进展与展望[J].气象与环境学报,2012,28(3):77-82
- [4] 杨新兴,冯丽华,尉鹏. 大气颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 及其危害[J]. 前沿科学,2012,6(21)22-31.
- [5] Dominiei F'Peng R. D, et al. Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases[J]. Journal of the American Medical Association, 2006, 295:1127-1134.
- [6] Anderson H. R. Meta-analysis of time series studies and panel studies of particulate matter (PM) and ozone (O<sub>3</sub>). Report of WHO Task Group, Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 2004.
- [7] 王京丽, 刘旭林. 北京市大气细粒子质量浓度与能见度定量关系初探[J].气象学报,2006 ,64 (2): 221-228.
- [8] 洪盛茂, 焦荔, 何曦.杭州市大气能见度变化及其主要因子分析[J].中国粉体技术, 2009,15(2):56-61.
- [9] Shuichi Hasegawa, Sachio Ohta. Some measurements of the mixing state of soot-containing particles at urban and non-urban sites[J].Atmospheric Environment,2002,36(24):3899-3908.
- [10] Li J., James R., Anderson , Peter R..Buseck.TEM study of aerosol particles from clean and polluted marine boundary layers over the North Atlantic[J].Journal of Geophysical Research:Atmospheres,2003,108(D6),Doi:10.1029/2002JD002106.
- [11] 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.
- [12] 郭艳萍.气溶胶与人类健康[J]. 周口师范学院学报, 2006,23(5): 97-100.
- [13] 周友亚, 颜增光, 周光辉,等.制定场地土壤风险评价筛选值中关注污染物的预筛

- 选方法[J]. 环境工程技术学报, 2011,3(1): 264-269.
- [14] 郑志侠, 吴文, 汪家权. 大气颗粒物中重金属污染研究进展[J]. 现代农业科技, 2013,3:241-243.
- [15] Hetland R. B., Myhre O., Lag M., Hongve D., et al. Importance of Soluble Metals and Reactive Oxygen Species for Cytokine Release Induced by Mineral Particles[J]. *Toxicology*, 2001,165(2-3):133-144.
- [16] Donaldson K., Brown D., Clouter A., et al. The Pulmonary Toxicology of Ultrafine Particles[J]. *Journal of Aerosol Medicine*, 2002,15(2):213-220.
- [17] 崔留欣, 巴月, 张毅, 等. 低浓度空气汞污染对人群肾功能的影响[J]. 环境与健康, 1999, 16(3):157-159.
- [18] 许韞, 李积胜. 汞对人体健康的影响及其防治[J]. 国外医学:卫生学分册, 2005, 32(5):278-281.
- [19] 万双秀, 王俊东. 汞对人体神经的毒性极其危害[J]. 微量元素与健康研究, 2005, 22(2): 67-69.
- [20] 胡伟, 魏复盛. 儿童呼吸健康与颗粒物中元素浓度的关联分析[J]. 安全与环境学报, 2003,3(1): 8-12.
- [21] Aust A. E., Ball J. C., Hu A. A., et al. Particle characteristics responsible for effects on human lung epithelial cells [J]. *Res Rep Health Eff Inst*, 2002(110): 1-65, 67-76.
- [22] Moreno T., Merolla L., Gibbons W., et al. Variations in the source, metal content and bioreactivity of technogenic aerosols: a case study from Port Talbot, Wales, UK [J]. *Science of the Total Environment*, 2004,333(1-3):59-73.
- [23] Brew K., Dinakarpanthian D., Nagase H.. Tissue inhibitors of metalloproteinases: evolution, structure and function[J]. *Biochim Biophys Acta*, 2000, 1477(1-2): 267-283.
- [24] Nriagu J. O., Pacyna J. M.. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals [J]. *Nature*, 1988, 333:134-139.
- [25] Kelly J., Thornton I., Simpson P. R.. Urban geochemistry: a study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain [J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11: 363-370.
- [26] Wong C. S. C., Li X. D., Zhang G., et al. Atmospheric deposition of heavy metal in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 767-776.

- [27] 彭艳梅,钟玉婷,何清,等. 大气气溶胶细粒子研究进展[J]. 沙漠与绿洲气象,2013,7(1):69-74.
- [28] Antonio J., Fernandez Espinosa, Miguel Ternero Rodriguez, Francisco J. Barragan de la Rosa, Juan C. Jimenez Sanchez. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain)[J]. Atmospheric Environment,2001,35: 2595-2601.
- [29] 唐姣荣, 陆建平, 童张法. ICP-AES测定南宁市大气颗粒物中重金属含量[J].环境科学与技术, 2010, 33(5):126-128.
- [30] 周震峰, 刘康, 孙英兰. 苏南农村地区大气  $PM_{2.5}$  元素组成特征及其来源分析[J]. 环境科学研究, 2006, 19(3): 24-25.
- [31] Virag Szilagyi, Zsuzsanna Hartyani. Development of an X-ray fluorescence spectrometric method for the analysis of atmospheric aerosol samples [J].Microchemical Journal, 2005, 79: 37-41.
- [32] Oureshi S., Dutkiewicz V.A., KHAN A.R., et al. Elemental composition of  $PM_{2.5}$  aerosols in Queens, New York: solubility and temporal trends. Atmospheric Environment, 2006, 40: 5238-525.
- [33] 陈曦, 王小燕, 刘洋等. ICP-MS用于北京市  $PM_{2.5}$  中铅及其同位素的形态分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009,29(2):515-515.
- [34] 叶谦辉, 张磺等.用透射电镜和火焰原子吸收法分析大气总悬浮颗粒物[J].化学分析计量, 2007, 16 (4):56-57.
- [35] Biegalski S. R., Villareal T. A. Correlations between atmospheric aerosol trace element concentrations and red tide at Port Aransas, Texas, on the Gulf of Mexico[J]. 2003, 6: 55-56.
- [36] 张桂林,谈明光,李晓林.上海市大气气溶胶中铅污染的综合研究[J].环境科学,2006,27(5): 831-836.
- [37] 谭吉华,段菁春.中国大气颗粒物重金属污染、来源及控制建议[J]. 中国科学院研究生院学报, 2013, 31(2): 145-155.
- [38] 张志刚.鞍山市环境空气颗粒物中重金属元素分布特征[J].中国环境监测,2009, 25(5)103-106.
- [39] 于扬, 岑况, Stefan Norra,等. 北京市  $PM_{2.5}$  中主要重金属元素污染特征及季节变化分析[J]. 现代地质, 2012, 26(5):975-982.

- [40] 王晴晴,谭吉华,马永亮,等.佛山市冬季  $PM_{2.5}$  中重金属元素的污染特征[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8):1384-1391.
- [41] 伊丽米热 阿布达力木,迪丽努尔 塔力甫,阿布力孜 伊米提.乌鲁木齐市大气颗粒物中重金属浓度的分布特征[J]. 环境科学与技术, 2012,35(8): 107-111.
- [42] 黄丽坤,王广智,王琨,等.哈尔滨市采暖与非采暖期大气颗粒物污染特性研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(1): 146-150.
- [43] 李晓,杨立中.成都市东郊 TSP 及 Pb、Cd、Hg、As 浓度日变化规律研究[J]. 地质灾害与环境保护, 2004, 15(3):35-38.
- [44] Maher E., Nor A. R., Noor Faizah Fitri Md Yusof, et al. Spatial and seasonal variation of particulate matter ( $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$ ) in Middle Eastern classrooms[J]. Atmospheric Environment, 2013,80: 389-397.
- [45] 刘艳秋, 韩成哲, 金丽灿, 等. 图们市大气颗粒物中重金属含量及分布特征[J]. 中国环境监测, 2009, 25(2):63-66.
- [46] Cheng M. C., You C. F., Cao J. J., et al. Spatial and seasonal variability of water-soluble ions in  $PM_{2.5}$  aerosols in 14 major cities in China[J]. Atmospheric Environment, 2012,60:182-192
- [47] 马艳华,宁平,黄小凤, 等.  $PM_{2.5}$  重金属元素组成特征研究进展[J].矿物学报,2013, 33(3): 375-381.
- [48] 王嘉璐, 赵雪艳, 姬亚芹, 等.抚顺市 $PM_{10}$ 中元素分布特征及来源分析[J].中国环境监测, 2012, 28 (4):107-113.
- [49] 余涛, 程新彬, 杨忠芳, 等. 辽宁省典型地区大气颗粒物重金属元素分布特征及对土地质量影响研究[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 146-154.
- [50] 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.
- [51] 袁媛.开封市近地层大气颗粒物垂直分布特征研究[D]. 开封: 河南大学,2010: 1-74.
- [52] 徐宏辉.北京及周边地区大气气溶胶的质量浓度和无机组分的特征及其来源研究[D].山东大学:徐宏辉, 2007.
- [53] 陈纯,彭国伟,路新燕,等.北方某市环境空气颗粒物中重金属污染状况研究[J]. 中国环境监测, 2013,29(4): 38-42.

- [54] Mohanral R., Azeez P., Priscilla T., et al. Heavy metal in airborne particulate matter of urban Coimbatore[J]. *Environmental Contamination and Toxicology*, 2004,47:162-167.
- [55] 李凤菊, 邵龙义, 杨书申. 大气颗粒物中重金属的化学特征和来源分析[J]. *中原工学院学报*, 2007, 18(1): 7-11.
- [56] 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.
- [57] Fang G. C., Chang C.N., Chu C. C., et al. Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5-10</sub> aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003,308:157-166.
- [58] 崔蓉, 郭新彪, 邓芙蓉, 刘红. 大气颗粒物 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子及元素分析[J]. *环境与健康杂志*, 2008, 25(4):291-294.
- [59] 林治卿, 裘著革, 杨丹凤, 等. 采暖期大气中不同粒径颗粒物污染及其重金属分布状况[J]. *环境与健康杂志*, 2005,22(1): 33-34.
- [60] Canepari S., Perrino C., Olivieri F., et al. Characterization of the traffic sources of PM through size-segregated sampling, sequential leaching and ICP analysis. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 8161-8175.
- [61] Kong S. F., Lu B., Ji Y. Q., et al. Risk assessment of heavy metals in road and soil dusts within PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and PM<sub>100</sub> fractions in Dongying city, Shandong Province, China[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(3): 791-803.
- [62] Duan J. C., Tan J. H., Wang S. L., et al. Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(1): 87-94.
- [63] Lü S. L., Zhang R., Yao Z. K., et al. Size distribution of chemical elements and their source apportionment in ambient coarse, fine, and ultrafine particles in Shanghai urban summer atmosphere [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(5): 882-890.
- [64] 李凤菊, 邵龙义, 杨书申, 等. 大气颗粒物中重金属的化学特征和来源分析[J]. *中原工学院学报*, 2007, 18(1): 7-11.
- [65] 葛杨, 梁淑轩, 孙汉文, 等. 大气气溶胶中重金属元素痕量分析及形态分析研究进展[J]. *环境监测管理与技术*, 2007, 19(6):9-14.

- [66] 王文全,朱新萍,郑春霞,等. 乌鲁木齐市采暖期大气PM<sub>10</sub>及PM<sub>2.5</sub>中Cd的形态分析. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(1):235-238.
- [67] Schleicher N. J., Norraa S., Chaic F., et al. Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing-A contribution to health impact assessments of aerosols [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(39): 7248-7265.
- [68] 钱枫,杨仪方,张慧峰. 北京交通环境 PM<sub>10</sub> 分布特征及重金属形态分析[J]. 环境科学研究,2011,24(6):608-61.
- [69] 陈琳, 翟云波, 杨 芳,等.长沙市夏季大气颗粒物中重金属的形态及其源解析[J]. 环境工程学报, 2010, 4(9):2083-2087.
- [70] 胡冬梅,张鹏九,彭林,等. 晋城市区空气中PM<sub>10</sub>的化学组成特征[J]. 环境化学, 2012, 31(3):390-391.
- [71] 甘小凤,曹军骥,王启元,等. 西安市秋季大气细粒子(PM<sub>2.5</sub>)中化学元素的浓度特征和来源[J]. 安徽农业科学, 2011, 39 (19): 11692-11694, 11697.
- [72] 杨卫芬, 银燕, 魏玉香,等.霾天气下南京 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素污染特征及来源分析 [J].中国环境科学.2010, 30(1): 12-17.
- [73] 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.
- [74] M. Mansha, Ghauri B., Rahman S., Amman A.. Characterization and source apportionment of ambient air particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in Karachi[J]. Science of the Total Environment, 2012, 425:176–183.
- [75] Almeida S. M., Pio C. A., Freitas M. C., et al. Approaching PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5-10</sub> Source Apportionment by mass balance analysis, Principal component analysis and particle size distribution [J]. Science of the Total Environment, 2006, 368(2-3): 663-674.
- [76] Viana M., Querol X., Alastuey A., et al. Identification of PM sources by principal component analysis coupled with wind direction data[J]. Chemosphere, 2006, 65(11):2411-2418.
- [77] Samara C., Kouimtzis Th., Tsitouridou R., et al.Chemical mass balance source apportionment of PM<sub>10</sub> in an industrialized urban area of Northern Greece[J].Atmospheric Environment, 2003,37:41-54.



## 第二章 太原市不同粒径大气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>10</sub>, TSP) 的浓度变化特征

### 2.1 引言

颗粒物是大气环境的重要组成部分,随着经济的发展,各种人类活动的加剧,大气颗粒物的污染变得越来越严重,这不仅影响人们正常的社会生活,还严重威胁到人类身体健康。目前,大气颗粒物已成为导致我国多数城市空气污染的首要因素<sup>[1]</sup>,同时也是大气环境变化及气候异常的重要因素之一<sup>[2]</sup>。一般说来,颗粒物的粒径越小,其比表面积越大,越易富集有害成分。粒径小于 10 $\mu\text{m}$  的大气颗粒物通过呼吸进入人体内,可导致机体呼吸系统、心脏及血液系统、生殖系统和内分泌系统等广泛损伤<sup>[3-6]</sup>,增加疾病的发病率和死亡率<sup>[7]</sup>。因此,对不同粒径大气颗粒物分布的研究是确定大气可吸入颗粒物对人体健康危害和环境效应的基础。

太原市地处山西省的中部,三面环山,由于地形环境和气象条件的影响,会造成污染物长时间滞留在空中,难于扩散。它又是我国重要的煤炭重工业城市之一,无论是人口密度还是机动车数量,在全省来说都是首屈一指的,而这些因素都与空气中大气颗粒物的质量浓度息息相关。本文研究了太原市三个功能区不同粒径颗粒物的空间分布特征及小店区大气颗粒物浓度的季节、月份等变化特征,并探讨了其采样期间各种特殊天气对其浓度的影响,可为太原市制定大气质量控制措施提供科学依据。

### 2.2 采样与分析

#### 2.2.1 样品采集

于2012年11月~2013年2月冬季采暖期分别在太原市太钢工业区、柳巷、山西大学三个地方对采暖期不同粒径的大气颗粒物PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP进行采集。采样点分布见图2.1。雨雪天不采样,每次连续采样一般为12h。特殊情况采样24h。根据大气颗粒物的采样原则<sup>[8]</sup>,按每月不少于5个日均浓度的统计原则,三个功能区共采集样品70个。

于2012年11月~2013年10月一年四季在山西大学进行采样,共采集样品78个。

太钢工业区位于太原市尖草坪区,是工业区的代表。采样点设在太钢钢研所办公楼楼前,进气口距离地面高度为1.5m;柳巷位于太原市迎泽区,是商业区的代表。采样点设在茂业商场的顶楼,离地面水平高度为20m;山西大学位于太原市小店区,

是教育及居民区的代表。采样点设在山西大学化学楼的五层平台，进气口距离地面高度为15m；周围均无较大的污染源。

采样装置为KC-120H多级颗粒物中流量大气采样器，采样流量设置为100L/min，采样头的入口速度为0.3m/s，并同时记录能见度、相对湿度、温度、气压、风速等气象条件。



图2.1 采样点分布图

Fig.2.1 The sampling sites

## 2.2.2 质量浓度的测定

在收集样品之前，先将用于采集大气颗粒物 $PM_{2.5}$ ， $PM_{2.5-5}$ ， $PM_{5-10}$ ， $PM_{10-100}$ 的玻璃纤维滤膜进行干燥，然后放其在恒温恒湿箱中平衡48h。用0.1mg的精密电子天平对空白滤膜的重量多次称量，求平均值，记录下来。同样，将采样后的滤膜也放入恒温恒湿箱内平衡48h，在同样的条件下用同一天平称重得其平均质量。根据采样膜前后质量差和采样体积（标准体积），用重量法<sup>[9]</sup>计算 $PM_{2.5}$ ， $PM_5$ ， $PM_{10}$ ，TSP的质量浓度。

## 2.3 结果与分析

### 2.3.1 颗粒物浓度的空间变化特征

对比分析采暖期太原市三个功能区不同粒径大气颗粒物的浓度（表 2.1）可知，不论在  $PM_{2.5}$ ， $PM_5$ ， $PM_{10}$  还是 TSP 中，颗粒物浓度从大到小的顺序依次是：太钢工业区 > 柳巷 > 山西大学。这可能是因为太钢生产过程中粉尘原料用量较大，是典型

的工业区代表；柳巷位于商业闹市区，人流量大，交通频繁，汽车尾气排放量大；而山西大学相比之下周围并没有大型的工业及拥堵的交通，因此浓度相比之下较低。即颗粒物的浓度大小为:工业区>商业区>教育及居民区。

表2.1 采暖期各采样点PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>和TSP的浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Table 2.1 The mean concentrations of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>10</sub> and TSP in different sampling sites during heating period ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

功能区	山西大学	太钢工厂	柳巷
PM <sub>2.5</sub>	256.2	334.5	296.3
PM <sub>5</sub>	301.5	376.2	342.7
PM <sub>10</sub>	347.7	418.0	389.1
TSP	400.1	470.1	448.5

### 2.3.2 颗粒物浓度的时间变化特征

#### 2.3.2.1 太原市颗粒物的浓度

图 2.2 为太原市小店区 2012.11~2013.10 不同粒径颗粒物的浓度变化图，可以看出，采样期间，TSP 的浓度变化范围为 76.3~934.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均浓度为 335.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，超过了环境空气质量标准（GB3095-2012）<sup>[10]</sup>中二级标准的 1.7 倍。

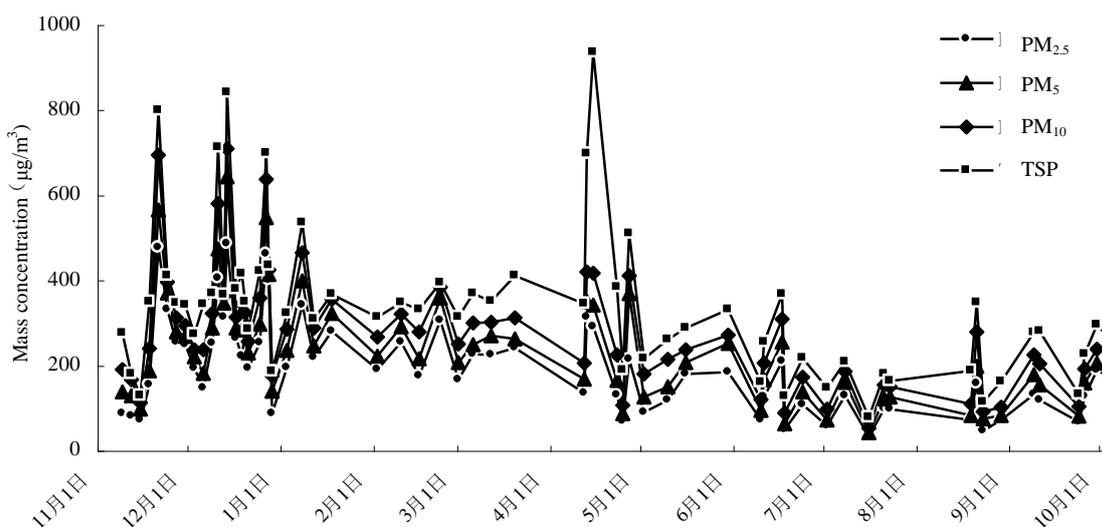


图 2.2 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP 在采样期间质量浓度的变化

Fig.2.2 The mass concentration variation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>10</sub>, TSP during sampling

PM<sub>10</sub> 为 50.9~708.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均浓度为 271.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，超过二级标准的 3.9 倍；PM<sub>5</sub> 为 41.1~563 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均浓度为 230.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；PM<sub>2.5</sub> 为 31.1~484 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均浓度为 191.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，超过二级标准的 5.5 倍。

由上可得出，太原市在采样期间到空气质量依然不容乐观，污染状况比较严重，还需要加大力度进一步治理。

### 2.3.2.2 颗粒物的月份变化特征

不同月份之间大气颗粒物浓度存在着明显的差异。表2.2列出了太原市小店区采样期间不同粒径大气颗粒物各个月份的浓度值。从表2.2可知，PM<sub>2.5</sub>的月浓度变化范围为81.6~281.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；PM<sub>5</sub>的月浓度范围为103.1~330.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，PM<sub>10</sub>的月浓度为126.4~375.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；TSP的月浓度为153.6~432.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

表2.2 各个月份不同粒径大气颗粒物的浓度值及PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>的比值

Table 2.2 Average monthly concentrations of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>10</sub>, TSP and PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> during sampling period

月份	PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>10</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	TSP( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub>
2012.11	212.0	252.6	299.1	352.9	0.71
2012.12	281.1	330.2	375.8	432.3	0.75
2013.1	257.6	299.1	346.7	381.7	0.74
2013.2	230.3	269.9	311.4	345.3	0.74
2013.3	213.6	246.0	289.3	359.5	0.74
2013.4	191.0	230.5	295.6	408.8	0.65
2013.5	142.1	181.9	224.1	272.8	0.63
2013.6	111.8	141.9	177.5	223.9	0.63
2013.7	81.6	108.1	126.4	153.6	0.65
2013.8	85.4	103.1	143.8	200.8	0.59
2013.9	125.26	154.1	190.8	240.5	0.66
2013.10	171.7	211.8	267.4	312.6	0.64

不同粒径颗粒物各个月份的浓度变化趋势见图2.3。从图2.3中可看出,PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>5</sub>的质量浓度变化趋势一致,只在12月处有一个峰,呈“单峰型”;而PM<sub>10</sub>和TSP的质量浓度曲线相似,出现了两个峰为“双峰型”。即在12月份出现大高峰,4月份出现小高峰。除PM<sub>5</sub>的峰谷出现在8月份,其他峰谷均出现在7月份。造成这一现象的主要原因是12月份正处于冬季采暖期,燃煤量较大,再加上冬季气温较低,大气层稳定,空气中污染物质不易扩散。因此,加重了空气污染,使得12月份的浓度最高。由于太原市每年春天都会经历较为频繁的扬沙浮尘天气,这种外源性输入是导致4月份PM<sub>10</sub>和TSP质量浓度较高的主要原因<sup>[11]</sup>。

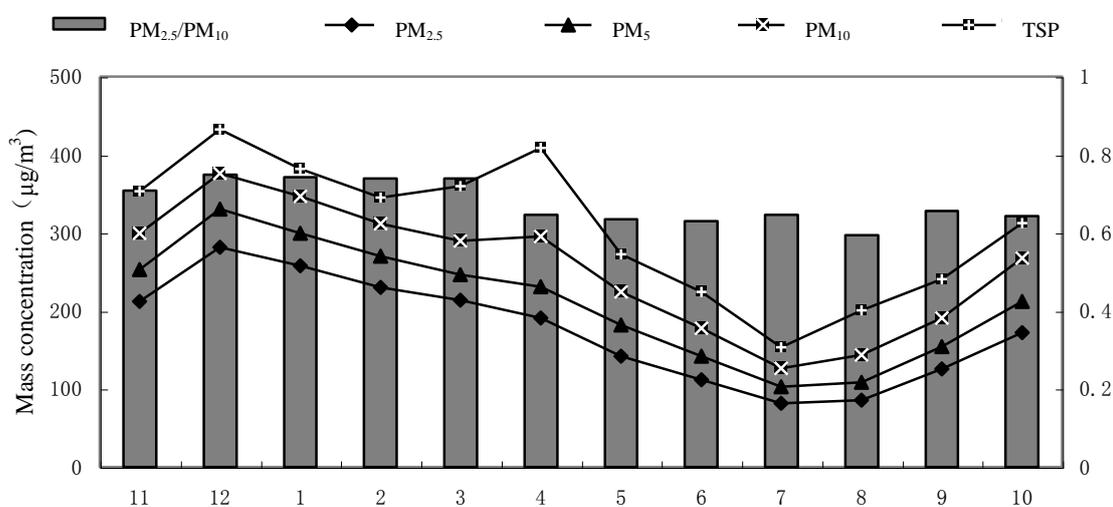


图2.3 各个粒径颗粒物质量浓度及PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>的月份变化

Fig.2.3 The mass concentration variation of each size particles every month and the change of PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> monthly

### 2.3.2.3 颗粒物的季节变化特征

把小店区2012.11月-2013年10月期间的数据按季节归类:3、4和5月为春季,6、7和8月为夏季,9、10和11月份为秋季,12、1和2月为冬季。

图2.4是不同粒径大气颗粒物的季节变化图,从图可看出,无论是PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP,其质量浓度均呈现明显的季节变化特征。表现为冬季颗粒物浓度明显高于其他季节,夏季浓度最低,春季、秋季浓度次之。这主要是由于冬季进入取暖期,大量燃煤,使得燃煤尘排放增加<sup>[12]</sup>,就造成颗粒物浓度增加,再加上冬季降水较少、气候干燥,且温度较低,大气对流不活跃等不利于空气中污染物质扩散的因素较多,导致大气颗粒物污染严重。太原市的降雨量80%都集中在6、7、8三个月份,其对颗

颗粒物有明显的清除作用，再加上夏季太阳辐射强，湿度大，气温高，大气边界层厚，对流旺盛，使得大气稳定度比较差，污染物容易扩散，使大气污染程度明显减少<sup>[13]</sup>。秋季，正值收获季节，太原市周边秸秆燃烧，而春季又多发沙尘天气，所以使得春秋季节颗粒物的浓度高于夏季。

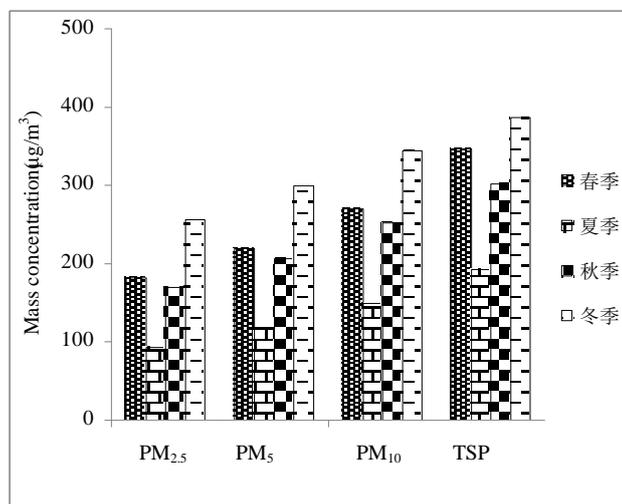


图 2.4 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP 浓度的季节变化

Fig.2.4 The season variation of mass concentration of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>10</sub>, TSP

#### 2.3.2.4 不同粒径颗粒物质量浓度的昼夜分布

图 2.5 是不同粒径颗粒物质量浓度的昼夜分布。由图 2.5 可以看出:PM<sub>2.5</sub>，PM<sub>5</sub>，PM<sub>10</sub>，TSP 的质量浓度白天均大于夜晚，这可能是白天车流量大，污染源排放量多较夜晚多，且人类和生产活动频繁的原因造成的。

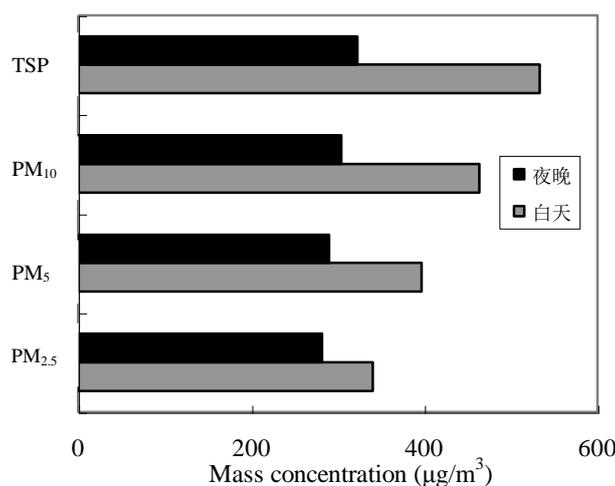


图 2.5 不同粒径颗粒物质量浓度的昼夜分布

Fig.2.5 The circadian distribution of mass concentration of each size particles

### 2.3.3 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 相关性分析

对 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的浓度进行相关性分析见图 2.6，其线性方程为： $y=1.2458x+29.622$ ，相关系数为 0.96，这就表明了 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 具有较好的相关性。

PM<sub>2.5</sub> 与 PM<sub>10</sub> 是反映空气污染程度和污染物颗粒组成的一个重要指标。污染越重的地区 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 也越大，污染较轻的城市 PM<sub>2.5</sub> 与 PM<sub>10</sub> 比值在 0.3~0.4 之间，污染较重的在 0.5~0.7 之间<sup>[14]</sup>。由图 2.3 可知，各个月的 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 值均大于 0.5，说明太原市污染较重，在 12 月份 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 值最大，说明 12 月份颗粒物的污染最严重。

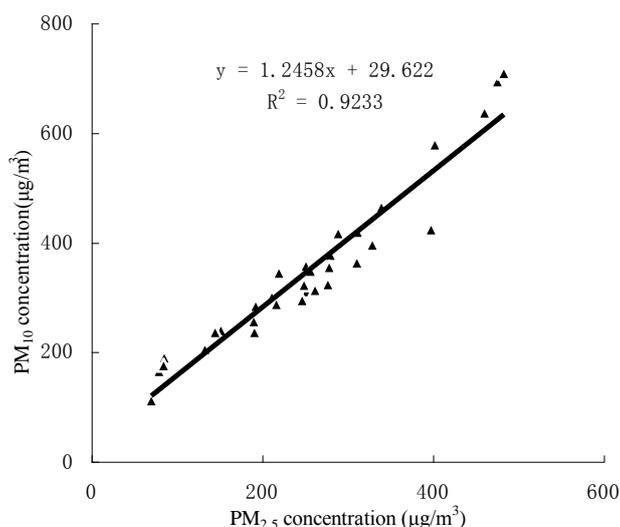


图 2.6 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的相关性拟合曲线

Fig.2.6 The correlation of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in sampling duration

### 2.3.4 特殊天气对颗粒物浓度的影响

#### 2.3.4.1 降雨降雪对 PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>10</sub>, TSP 浓度的影响

夏季是太原市降雨量最多的季节，该季节的颗粒物的浓度均较低。是由于雨雪天气有利于空气颗粒污染物的凝聚沉降，对其起着有效清除和冲刷作用<sup>[15]</sup>。

在 2013 年 6 月 17 日晚下中雨，对比下雨前后大气颗粒物的浓度见表 2.3 可知，各个粒径颗粒物的浓度均大幅度降低，空气质量明显好转，且达到标准。相比之下，降雨前后 PM<sub>2.5</sub> 的浓度相差 4.4 倍，PM<sub>5</sub> 相差 4.1 倍，PM<sub>10</sub> 相差 3.5 倍，TSP 相差 2.9 倍，

冬季降雪也可以起到对大气颗粒物的去除作用。在 2012 年 12 月 28 日晚间开始大大雪，因此降雪前后颗粒物的浓度变化较大，降雪后 PM<sub>2.5</sub> 的浓度降低了 3.7 倍，PM<sub>5</sub> 降低了 2.0 倍，PM<sub>10</sub> 降低了 1.4 倍，TSP 降低了 1.3 倍。

综上还可得出降雨降雪的过程对粒径较小的颗粒物去除作用较明显。

表 2.3 降雪降雨前后颗粒物质量浓度的变化 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Table 2.3 The change of mass concentration after snowfall and rainfall ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

颗粒物	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>5</sub>	PM <sub>10</sub>	TSP
降雨前	209.1	253.5	307.2	366.4
降雨后	47.6	62.1	86.9	126.2
降雪前	398.4	413	423	432.8
降雪后	85	138	174.2	184.9

#### 2.3.4.2 沙尘天气对PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>10</sub>, TSP浓度的影响

沙尘天气主要发生在干旱降水少的春天，因地表异常干燥松散，抗风蚀能力很弱，在有大风刮过时，就会将大量沙尘卷入空中，形成沙尘天气。比如2013年4月13日风速达到4级，对比4月12日颗粒物的浓度如图2.7，沙尘天气下PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP浓度均增加。

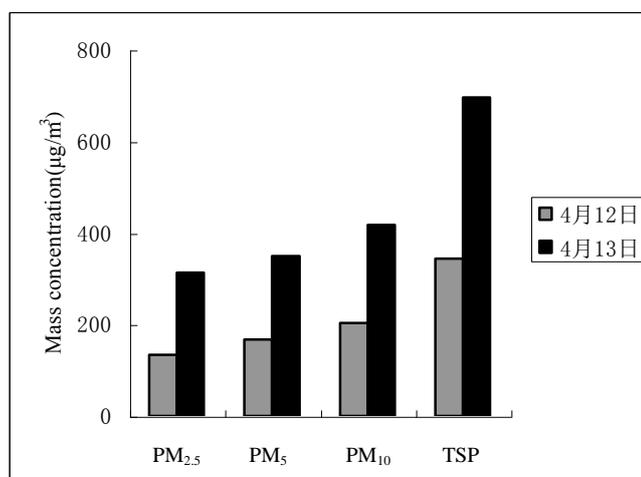


图 2.7 沙尘天气前后不同粒径颗粒物的浓度对比图

Fig.2.7 The concentration of the different diameter particles before and after the dust weather

#### 2.3.4.3 灰霾天气对PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>10</sub>, TSP浓度的影响

灰霾天气一般多发生在冬季，在 2012 年的冬季灰霾期颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 的日平均浓度为  $410.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，超过了国家规定的二级标准 5.5 倍，PM<sub>10</sub> 的日平均浓度为  $551.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，超过了国家规定的二级标准 3.7 倍，TSP 的日平均浓度为  $625.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，超过了国家规定的二级标准 2.1 倍，明显高于非灰霾天的浓度。这主要是因为灰霾天气下，相对湿

度较大,对流速度弱,大气处于稳定状态,易形成逆温,不利于空气中颗粒物扩散,所以灰霾天气会使颗粒物浓度增加。

## 2.4 结论

(1) 太原市大气颗粒物浓度的空间分布明显,颗粒物(PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>10</sub>和TSP)浓度的大小均为:工业区>商业区>教育及居民区。

(2) 太原市小店区一年监测结果表明,环境空气中PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP的年均浓度均超过环境空气质量标准(GB3095-2012)中的二级标准,说明该区环境空气质量不容乐观。

(3) 在采样期间,大气不同粒径颗粒物的浓度随时间变化明显,月均浓度变化与季节变化趋势相吻合,冬季最高、夏季最低,春秋次之。这是因为冬季进入采暖期,除了汽车尾气这一排放源外,大量燃煤造成了颗粒物的浓度增加,夏季降雨多,大大降低了颗粒物的浓度。不同粒径颗粒物的浓度均是白天大于晚上。

(4) 特殊天气如降雨降雪、沙尘暴、雾霾都会不同程度的影响颗粒物的浓度大小。

## 参考文献

- [1] Laden F., Neas L. M., Dockery D. W., et al. Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six US cities[J]. Environmental Health Perspectives, 2000, 108(10): 941-946.
- [2] Mitchell J. M. The effect of atmospheric aerosols on climate with special reference to temperature near the earth's surface[J]. J Appl Met, 1971, 10: 703-714.
- [3] 陈仁杰,陈秉衡,阚海东.我国 113 个城市大气颗粒物污染的健康经济学评价[J]. 中国环境科学, 2010,30(3):410-415.
- [4] 刘芳盈,王菲菲,丁明玉,等.燃煤细颗粒物对血管内皮细胞 E A.H Y 9 2 6 的细胞毒性[J]. 中国环境科学, 2012,32(1):156-160.
- [5] 胡星明,王丽平,毕建洪.城市大气重金属污染分析[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(1): 302- 3031
- [6] 王平利,戴春雷,张成江.城市大气中颗粒物的研究现状及健康效应[J]. 中国环境监测, 2005, 21(1): 84- 881.
- [7] Chao B., Chuang L. F.. Water resources constraint force on urbanization in water

- deficient regions: A case study of the Hexi Corridor, arid area of NW China[J]. Ecological Economics, 2007, 62( 3) : 507- 517.
- [8] 奚旦立,孙裕生,刘秀英等.环境监测(第三版)[M].北京:高等教育出版社,2009: 156-157.
- [9] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. GB3095-2012 环境空气质量标准[S]. 北京:中国环境科学出版社,2012.
- [10] 环境保护部. 环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定 重量法[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2011.
- [11] 杨复沫,贺克斌,马永亮,等. 北京 PM<sub>2.5</sub> 浓度的变化特征及其与 PM<sub>10</sub>、TSP 的关系[J]. 中国环境科学 2002,22(6): 506~510.
- [12] 张国文,陈义珍,刘厚凤,等. 北京 PM<sub>2.5</sub> 污染特征的分析[J]. 江西农业学报, 2012, 24( 8) : 121-124
- [13] 荆俊山,傅刚,陈栋. 北京市大气悬浮颗粒物 TSP 和 PM<sub>10</sub> 的季节变化特征[J]. 中国海洋大学学报,2008,38(4): 539-541.
- [14] 徐敬, 丁国安, 颜鹏, 等. 北京地区PM<sub>2.5</sub>的成分特征及来源分析[J]. 应用气象学报, 2007, 18(5): 645-654.
- [15] 胡敏,刘尚,吴志军,等.北京夏季高温高湿和降水过程对大气颗粒物谱分布的影响[J].环境科学, 2006 ,27(11): 2293-2298.

## 第三章 太原市不同粒径大气颗粒物中重金属的污染特征

### 3.1 引言

大气颗粒物的组分十分复杂多样,重金属作为其主要的污染成分之一<sup>[1]</sup>具有很强的生物富集性和不可降解性。一些痕量的重金属如 Cu、Zn、Mn 等是生物生长不可缺少的微量元素,但大部分重金属如 Pb、Cd 等并非生命活动所必须,当其在生物体内富集超过一定浓度时,就会对人类身体健康有极大的潜在威胁<sup>[2]</sup>。过量的 Zn 可能会导致急性 Zn 中毒,常出现腹泻和呕吐等症状<sup>[3]</sup>; Ni、Cd、As 等金属摄入过量,就会引发心脑血管等疾病<sup>[4]</sup>; Pb 对幼儿的神经系统危害较大,影响其大脑发育,使智力下降。总之,大气颗粒物中重金属组分的含量虽然已是微量甚至是痕量的,但对人体健康的危害依然很大<sup>[5]</sup>。因此,研究大气颗粒物中重金属的污染特征和分布是非常有意义的。

本章应用原子吸收分光光度法对所采集的不同粒径颗粒物中重金属 Fe、Pb、Cu、Ni、Cr、Cd、Mn、Zn 的含量进行了分析测定,并探讨了不同功能区颗粒物中重金属的分布和重金属在不同粒径颗粒物中的富集规律,针对重金属的四季含量变化特征进行了分析,研究了不同气象条件下重金属的含量变化。最后,与国内外部分城市进行了分析对比。

### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 实验仪器与试剂材料

实验仪器:原子吸收分光光度计(日本岛津公司 AA6650); KC-120H 多级颗粒物中流量采样器(青岛崂山电子);超纯水器;电子天平;电热板等。

试剂:浓硝酸(优级纯)、高氯酸(优级纯)、浓度为 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 Fe、Pb、Cu、Ni、Cr、Cd、Mn、Zn 标准溶液(北京有色金属研究总院)、去离子水等。

材料:玻璃纤维滤膜(青岛崂山电子);镊子;剪刀;容量瓶;比色管;玻璃棒;漏斗;滤纸。

#### 3.2.2 实验方法

##### 3.2.2.1 颗粒物中重金属的全量分析

取采集有样品的玻璃纤维圆形滤膜、环形滤膜各 1/2,用不锈钢剪刀剪碎,放入锥形瓶(50mL)中,加入 6mL 浓硝酸,3mL 高氯酸,加玻璃盖,静置过夜。之后在电板上加热至近干,取下盖子,直至  $\text{HClO}_4$  白烟冒尽。样品冷却后,加入 10mL 1%稀

硝酸，加热到微沸，10 分钟后，取下冷却、过滤。最后用 1% 稀硝酸定容到 25 mL 比色管，摇匀待测<sup>[6]</sup>。空白滤膜按样品的消解过程消解，测定其空白值。

### 3.2.2.2 样品的测定

消解液中 Fe、Pb、Zn 元素采用火焰原子吸收分光光度计测定，Cu、Ni、Cr、Cd、Mn 用石墨炉原子吸收法测定。

### 3.2.2.3 颗粒物中重金属的浓度计算

颗粒物中重金属的浓度计算公式： $C (\mu\text{g}/\text{m}^3) = 2 \times C_0 V_0 / V$

式中：2：取采样面积为膜的 1/2 时，要乘以倍数 2； $C_0$ ：所测消解样品浓度  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ； $V_0$ ：定容体积 ml； $V$ ：颗粒物的采样体积  $\text{m}^3$ 。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 太原市大气颗粒物中重金属的空间分布

太原市采暖期不同功能区  $\text{PM}_{2.5}$ ， $\text{PM}_5$ ， $\text{PM}_{10}$ ，TSP 中重金属的含量（表 3.1），可知 Fe、Cu、Ni、Cr、Cd、Mn 六种元素的含量在太钢工业区含量最高，山西大学区含量最低，这正反映了钢铁工业污染的特征。

表 3.1 采暖期不同功能区大气颗粒物中重金属的含量( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Table 3.1 Metal element levels in different diameter particles in different function areas ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

功能区	粒径	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Cr	Zn
商业区	$\text{PM}_{2.5}$	0.0075	0.0736	1.4568	0.6502	0.2367	0.0687	0.0943	0.5013
	$\text{PM}_5$	0.0093	0.1024	2.3697	0.7023	0.2592	0.0856	0.1247	0.5587
	$\text{PM}_{10}$	0.0128	0.1285	3.9650	0.7495	0.3015	0.0963	0.1668	0.6018
	TSP	0.0137	0.1452	4.6825	0.7864	0.3389	0.1082	0.1904	0.6471
教育及居民住宅区	$\text{PM}_{2.5}$	0.0034	0.0283	1.3505	0.4891	0.2133	0.0383	0.0904	0.1896
	$\text{PM}_5$	0.0038	0.0560	2.6941	0.5213	0.2364	0.0444	0.1144	0.2767
	$\text{PM}_{10}$	0.0038	0.0723	3.8676	0.5599	0.2578	0.0460	0.1476	0.2859
	TSP	0.0041	0.0795	4.6442	0.5889	0.2733	0.0460	0.2046	0.2859
工业区	$\text{PM}_{2.5}$	0.0108	0.1003	1.8760	0.6291	0.2632	0.0825	0.1201	0.4782
	$\text{PM}_5$	0.0125	0.1734	4.5729	0.6827	0.3017	0.1027	0.1544	0.5243
	$\text{PM}_{10}$	0.0156	0.1952	6.5218	0.7262	0.3258	0.1154	0.1789	0.5861
	TSP	0.0192	0.2100	9.8721	0.7589	0.3557	0.1208	0.2305	0.6015

然而 Pb、Zn 元素在商业区的含量最高，在教育及居民住宅区的含量最低。这主要是由于柳巷商业区人流量大、餐馆等服务业众多，交通频繁，扬尘较多，再加上街道狭窄，两旁建筑物密集，使得空气流通不利，污染物不容易扩散，而 Pb 主要来源于机动车辆和燃煤排放，Zn 来源于橡胶轮胎的磨损及烟煤等。因此，就导致了该区的 Pb、Zn 含量较高。相比之下山西大学元素含量较低的主要原因是其处于小店居民文化区，附近没有强污染源，且靠近南郊平原，污染物易扩散。

### 3.3.2 太原市大气颗粒物中重金属的时间分布

#### 3.3.2.1 采样期间不同粒径颗粒物中重金属的浓度

表 3.2 列出了小店区采样期间 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>2.5-5</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>5-10</sub>、PM<sub>10</sub>、PM<sub>10-100</sub>、TSP 中重金属的平均浓度。从表 3.2 可得出，八种重金属的含量从高到低依次是 Fe > Zn > Pb > Cu > Mn > Ni > Cr > Cd，其中 Fe、Pb、Mn、Zn、Cu 五种重金属浓度的浓度都超过了 100ng/m<sup>3</sup>，污染比较严重，重金属 Ni、Cr 浓度次之，Cd 的浓度较低。据我国环境空气质量标准(GB3095-2012)<sup>[7]</sup>规定 Pb 在 TSP 中的年均值为 0.5μg/m<sup>3</sup> 可知，Pb 含量不超标。

表 3.2 各粒径颗粒物中重金属的年平均浓度 (μg/m<sup>3</sup>)

Table 3.2 The annual average concentration of heavy metal in PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-5</sub>, PM<sub>5</sub>, PM<sub>5-10</sub>, PM<sub>10-100</sub> and TSP (μg/m<sup>3</sup>).

	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Cr	Zn
PM <sub>2.5</sub>	0.0032	0.1448	0.8267	0.2987	0.1230	0.0663	0.0486	0.5214
PM <sub>2.5-5</sub>	0.0007	0.1909	1.2563	0.0572	0.0278	0.0093	0.0267	0.1246
PM <sub>5</sub>	0.0039	0.3357	2.0830	0.3559	0.1508	0.0756	0.0753	0.6460
PM <sub>5-10</sub>	0.0004	0.0134	1.6710	0.0468	0.0196	0.0037	0.0176	0.7720
PM <sub>10</sub>	0.0043	0.3491	3.7540	0.4027	0.1704	0.0793	0.0929	0.7232
PM <sub>10-100</sub>	0.0006	0.0130	1.3245	0.0318	0.0009	0.0025	0.0166	0.3720
TSP	0.0049	0.3621	5.0785	0.4345	0.1794	0.0818	0.1095	0.7604

#### 3.3.2.2 重金属的季节变化

不同季节，大气颗粒物中的重金属组分会因自然或人为的因素而产生差异。表 3.3 是太原市不同季节各个粒径颗粒物中重金属的含量。从中可知，太原市 PM<sub>2.5</sub>、

PM<sub>2.5~5</sub>、PM<sub>5~10</sub>、PM<sub>10~100</sub> 中的重金属元素的季节变化明显，且平均浓度差异较大。PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP 中重金属的季节分布规律是一致的。表现为 Fe、Zn、Cd、Cu 四种金属春季含量最高，夏季最低，秋冬次之。据文献，铜主要来自钢铁厂熔炉的废气、焦炭的粉尘、自然粉尘等的贡献<sup>[8]</sup>；锌主要来源于汽车轮胎磨损，以及煤、腐殖质等燃烧的排放尘。附近的房地产项目带来的建筑尘中含一定的 Zn。所以，可能的原因是一方面采暖期大量燃煤一直持续到春季初，太原市春季又多风，常发生沙尘天气，这使得地面的污染物进入空气中增加了其浓度，一方面是春季秸秆、生物质燃烧也导致其浓度增加。

表 3.3 不同季节各个粒径颗粒物中重金属的含量 (μg/m<sup>3</sup>)

Table3.3 The content of heavy metals in each size particulate matters in different seasons (μg/m<sup>3</sup>)

季节	粒径	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Cr	Zn
夏季	PM <sub>2.5</sub>	-	-	0.2036	0.1414	0.0507	0.0165	0.0282	0.1588
	PM <sub>5</sub>	-	-	0.8499	0.1682	0.0598	0.0232	0.0520	0.1905
	PM <sub>10</sub>	-	-	1.1196	0.2070	0.0598	0.0232	0.0520	0.2022
	TSP	-	-	1.2140	0.2184	0.0603	0.0232	0.0520	0.2159
春季	PM <sub>2.5</sub>	0.0109	0.4786	1.4973	0.2322	0.1015	0.0327	0.0320	1.1122
	PM <sub>5</sub>	0.0150	1.1790	4.2088	0.3043	0.1369	0.0389	0.0704	1.395
	PM <sub>10</sub>	0.0182	1.2077	7.9635	0.3541	0.1641	0.0405	0.0881	1.6075
	TSP	0.0192	1.2447	10.7987	0.3852	0.1746	0.0436	0.0975	1.6881
冬季	PM <sub>2.5</sub>	0.0052	0.0583	1.1322	0.5362	0.1971	0.0529	0.0825	0.3363
	PM <sub>5</sub>	0.0068	0.0918	2.0018	0.5971	0.2201	0.0575	0.1000	0.3959
	PM <sub>10</sub>	0.0072	0.1062	3.6786	0.6478	0.2427	0.0623	0.1323	0.4048
	TSP	0.0078	0.1159	4.5943	0.6885	0.2550	0.0661	0.1506	0.4110
秋季	PM <sub>2.5</sub>	0.0041	0.0423	0.4736	0.2850	0.1426	0.0430	0.0520	0.4782
	PM <sub>5</sub>	0.0052	0.0721	1.2717	0.3540	0.1863	0.0486	0.0790	0.6025
	PM <sub>10</sub>	0.0061	0.0823	2.2542	0.4020	0.2148	0.0532	0.0990	0.6781
	TSP	0.0065	0.0879	3.7070	0.4260	0.2277	0.0551	0.1040	0.7205

注“-”未检出

而 Pb、Mn、Cr、Ni 冬季含量最高，春秋次之，夏季最低。这主要是因为太原

市是典型的北方城市，冬季干燥且寒冷，从每年的 11 月初到次年的 3 月末有历时 4 个月的供暖期，供暖期燃煤剧增、机动车冷启动产生的更多尾气以及由于低温所造成汽车燃料的不完全燃烧等多种因素都是造成冬天重金属 Pb、Cr、Mn、Ni 浓度高的原因。另外太原市三面环山，大气扰动受阻，经常出现逆温天气，又由于城市建筑使得静风增加，不利于污染物稀释扩散，寒冷的天气下行程的稳定的气象条件如逆温等更有利于颗粒污染物的聚积，从而使重金属的浓度增加。

此外有报道称，近年含铅汽油的禁止使用，大气中铅的主要贡献者已从汽车尾气污染变成燃煤尘。燃煤尘中含铅组分约占 20%，三分之一会排放大气形成飘尘<sup>[9]</sup>。夏季元素含量均最低，是因为高温、大气对流强运动强烈、降水等气象条件稀释了颗粒物的浓度，其中重金属浓度也随之降低。

综上所述，颗粒物中的重金属随季节变化而变化，但颗粒物中元素浓度的季节变化并不与颗粒物的质量浓度变化相对应。这可能是由于不同的重金属，其来源不同，来源受气候影响和人为排放的影响亦不同。

### 3.3.3 重金属在大气颗粒物中的粒径分布

随着颗粒物粒径不同，重金属在颗粒物的分布也不同。因此了解不同金属元素在不同粒径颗粒物中的分布特征对掌握大气污染有重要意义。

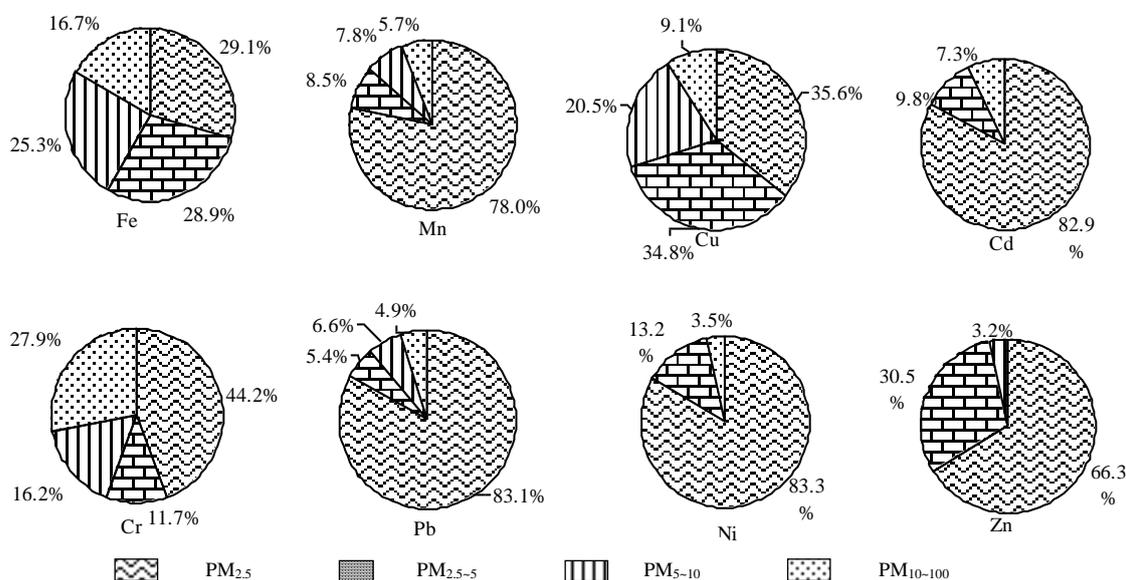


图3.1 不同粒径颗粒物中重金属占TSP的百分数

Fig.3.1 The concentration of heavy metals in different size particle accounted for TSP

图3.1是不同粒径区间颗粒物中重金属占总颗粒物的分布图，从图3.1中可以看

出, 重金属Pb、Ni、Cd、Mn、Zn在PM<sub>2.5</sub>中的浓度明显高于其在PM<sub>2.5-5</sub>, PM<sub>5-10</sub>, PM<sub>10-100</sub>中的浓度, 说明了这五种重金属主要富集在小于2.5 μm的细颗粒物中, 其分别占到了TSP中重金属总含量的83.1%、83.3%、82.9%、78.0%、66.3%。Cu在PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-5</sub>中的分布比较均匀, 分别占到了35.6%, 34.8%, 在PM<sub>5-10</sub>占了20.5%, 这就说明了Cu主要集中在PM<sub>5</sub>的颗粒物中, 达到了70.4%; Cr在PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub>, PM<sub>10-100</sub>中的浓度含量分别达到了44.2%, 11.7%, 16.2%, 其在PM<sub>10</sub>中的浓度超过了70%, 说明其主要富集在PM<sub>10</sub>中; 重金属Fe在>2.5 μm的粗粒子中的含量达到了70.9%, 说明其主要富集在粗粒子中。

因此, 随着粒径越来越小, 其表面积就会越大, 就更易吸附来自人为污染的重金属, 该类重金属属于亲气元素, 表明亲气元素主要富集在较小的颗粒物上。而Fe一般来源于风沙、土壤, 是地面扬尘的典型特征标识物, 属于亲石元素, 主要富集在粗粒子中<sup>[10]</sup>。

### 3.3.4 不同气象条件下颗粒物中重金属的污染特征

#### 3.3.4.1 春季沙尘天与非沙尘天重金属的变化

表 3.4、3.5 分别是沙尘天和非沙尘天不同粒径中重金属的含量。从表 3.4 可知, 沙尘天颗粒物中重金属的浓度从大到小依次是: Fe>Zn>Cu>Pb>Mn>Cr>Ni>Cd 或 Fe>Cu>Zn>Pb>Mn>Cr>Ni>Cd; 从表 3.5 可知, 非沙尘天颗粒物中重金属的浓度 Zn>Fe>Pb>Ni>Cu>Mn>Cr>Cd 或 Fe>Zn>Pb>Ni>Cu>Mn>Cr>Cd。

表 3.4 沙尘天颗粒物中重金属的含量 (μg/m<sup>3</sup>)

	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Cr	Zn
PM <sub>2.5</sub>	0.0171	1.1082	3.2283	0.2875	0.1776	0.0432	0.0550	1.3042
PM <sub>5</sub>	0.0283	2.7584	8.8405	0.3892	0.2154	0.0623	0.0723	1.5874
PM <sub>10</sub>	0.0344	2.8002	15.1764	0.4493	0.2503	0.0622	0.0955	1.6942
TSP	0.0585	2.8831	18.1943	0.4757	0.3110	0.0701	0.1307	1.8341

表 3.5 非沙尘天颗粒物中重金属的含量 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Table3.5 The concentration of heavy metals in particulates in non-dust days ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Cr	Zn
PM <sub>2.5</sub>	0.0071	0.0595	0.3433	0.1964	0.0517	0.1843	0.0251	0.9842
PM <sub>5</sub>	0.0113	0.1273	1.1212	0.2483	0.0856	0.2013	0.0592	1.2673
PM <sub>10</sub>	0.0124	0.1462	3.1551	0.2912	0.1074	0.2030	0.0654	1.5505
TSP	0.0130	0.1521	5.8933	0.3280	0.1403	0.2072	0.0877	1.6439

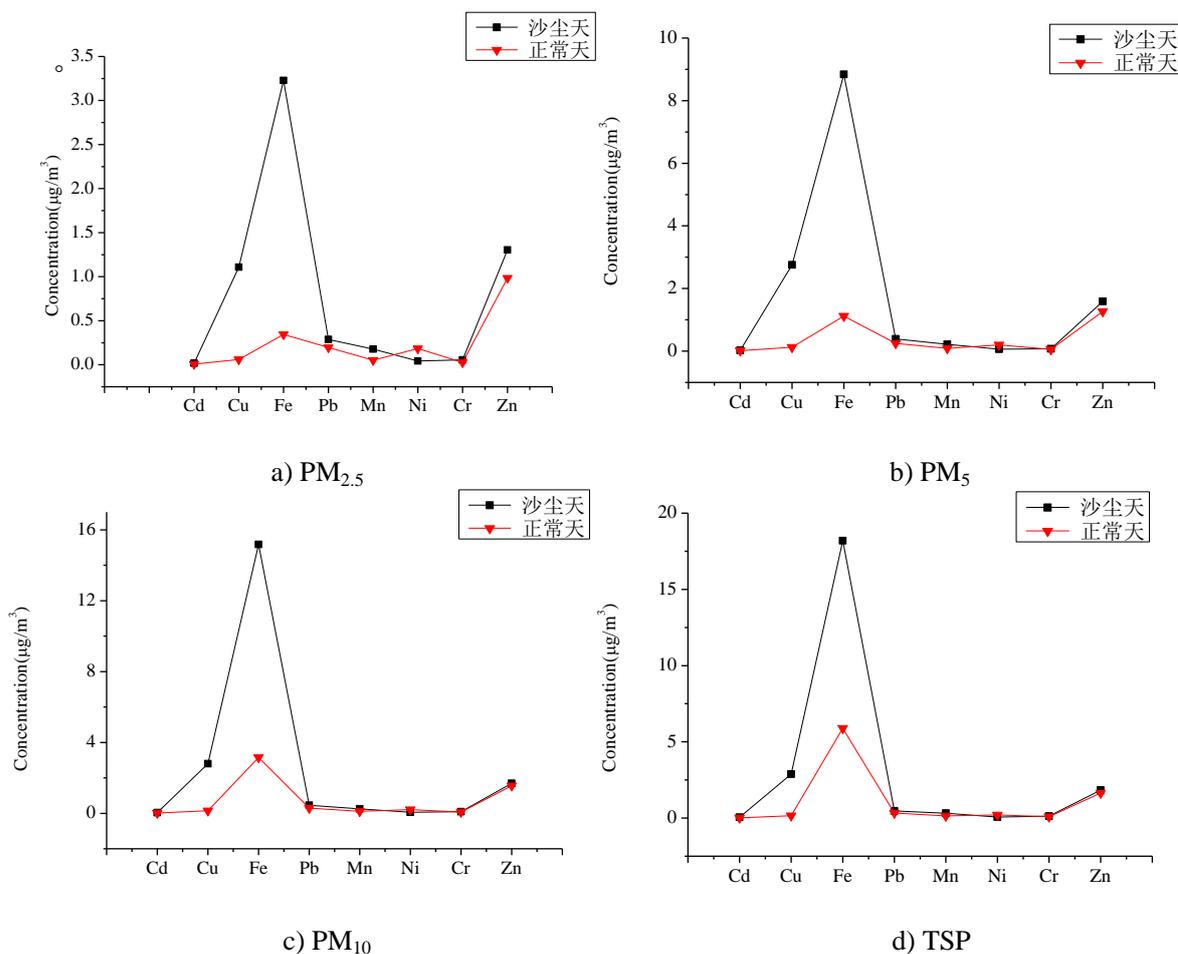


图 3.2 沙尘天和正常天大气颗粒物中重金属的含量变化

Fig.3.2 The content change of heavy metals in atmospheric particulate matters in dust days and non-dust days

沙尘天相比非沙尘天不同粒径大气颗粒物的浓度均显著增加，其中重金属组分的浓度如何变化可见图 3.2。由图 3.2 可知，除 Ni 元素外，其他元素均在沙尘天有不同程度的增加。其中颗粒物中 Cu、Fe 元素的浓度变化较大，在沙尘天的浓度分别达

到了非沙尘天的 18.8~21.7 倍, 3.1~9.4 倍。说明 Fe、Cu 元素主要来自于土壤尘、风沙尘、自然粉尘; Mn、Cd 变化次之, Mn 的浓度在沙尘天是非沙尘天的 2.2~3.5 倍; Cd 的浓度沙尘天是非沙尘天的 2.4~4.5 倍。Zn、Pb、Cr 变化较小, 沙尘天浓度分别是非沙尘天的 1.1~1.3 倍、1.5~1.6 倍、1.5~2.2 倍。说明这些元素主要来源于人为污染。

Ni 元素的变化和其他元素相反, 其在非沙尘天的浓度较高, 是沙尘天浓度的 3.0~4.2 倍。这可能是因为扬起的土壤尘中不含有 Ni 元素, 且大风天气稀释了空气中 Ni 元素的浓度, 才使得 Ni 元素在非沙尘天中浓度较高。

### 3.3.4.2 采暖期前、采暖期、灰霾期重金属的变化

采暖期前、采暖期、灰霾期大气颗粒物中重金属的含量见表3.6、3.7、3.8。由表3.7可知, 采暖期不论在PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>还是TSP中, 重金属浓度从大到小的顺序依次是: Fe>Pb>Mn>Zn>Cr>Cu>Ni>Cd; 由表3.8可知, 采暖期前重金属含量从大到小依次为: Fe>Zn>Pb>Mn>Cr>Ni>Cu>Cd; 由表3.9可知, 灰霾期重金属的浓度从大到小依次为: Fe>Pb>Zn>Mn>Cr>Ni>Cu>Cd。对比可得, 不同条件下, 大气颗粒物中重金属含量的顺序会有所不同。

表 3.6 采暖期不同粒径颗粒物中重金属的含量 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Table3.6 The concentration of heavy metals in particulates during the heating period ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Cr	Zn
PM <sub>2.5</sub>	0.0034	0.0283	1.3505	0.4891	0.2133	0.0383	0.0904	0.1896
PM <sub>5</sub>	0.0038	0.0560	2.6941	0.5213	0.2364	0.0444	0.1144	0.2767
PM <sub>10</sub>	0.0038	0.0723	3.8676	0.5599	0.2578	0.0460	0.1476	0.2859
TSP	0.0041	0.0795	4.6442	0.5889	0.2733	0.0460	0.2046	0.2859

表 3.7 采暖期前不同粒径颗粒物中重金属的含量 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Table3.7 The concentration of heavy metals in particulates before the heating period ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Cr	Zn
PM <sub>2.5</sub>	0.0023	0.0231	0.5543	0.2414	0.1262	0.0532	0.0683	0.5326
PM <sub>5</sub>	0.0026	0.0452	1.0532	0.2837	0.1425	0.0563	0.0791	0.5584
PM <sub>10</sub>	0.0032	0.0510	1.8965	0.3026	0.1583	0.0613	0.0873	0.6023
TSP	0.0038	0.0594	2.7831	0.3393	0.1632	0.0687	0.0952	0.6391

表 3.8 灰霾期不同粒径颗粒物中重金属的含量 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )Table 3.8 The concentration of heavy metals in particulates in haze days ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Cr	Zn
PM <sub>2.5</sub>	0.0061	0.0603	1.4901	0.5577	0.2551	0.0624	0.1253	0.4898
PM <sub>5</sub>	0.0083	0.0785	3.1785	0.6024	0.2803	0.0695	0.1472	0.5235
PM <sub>10</sub>	0.0086	0.0894	4.4946	0.6459	0.3045	0.1183	0.1713	0.5693
TSP	0.0086	0.1007	5.2432	0.6700	0.3167	0.1262	0.2449	0.6101

由第二章可知,不同粒径的颗粒物在采暖期、灰霾期的浓度相比采暖期前均显著增加,其中重金属组分也会相应的发生变化,其浓度变化特征见图3.3。从图3.3可看出,除元素Zn之外,Fe, Pb, Cu, Ni, Cr, Cd, Mn的浓度在灰霾期和采暖期相比采暖期前有所增加,表现为灰霾期>采暖期>采暖期前,这和颗粒物的质量浓度在时间上的分布规律一致,即颗粒物的浓度越高,重金属的浓度也相应增高,就表明颗粒物的质量浓度影响重金属的浓度;这一结果与多数研究相似,于燕<sup>[11]</sup>等、林治卿<sup>[12]</sup>等分别在采暖期和非采暖期对西安市和天津市中心某区大气颗粒物样品进行分析,发现重金属的质量浓度在采暖期明显高于非采暖期。

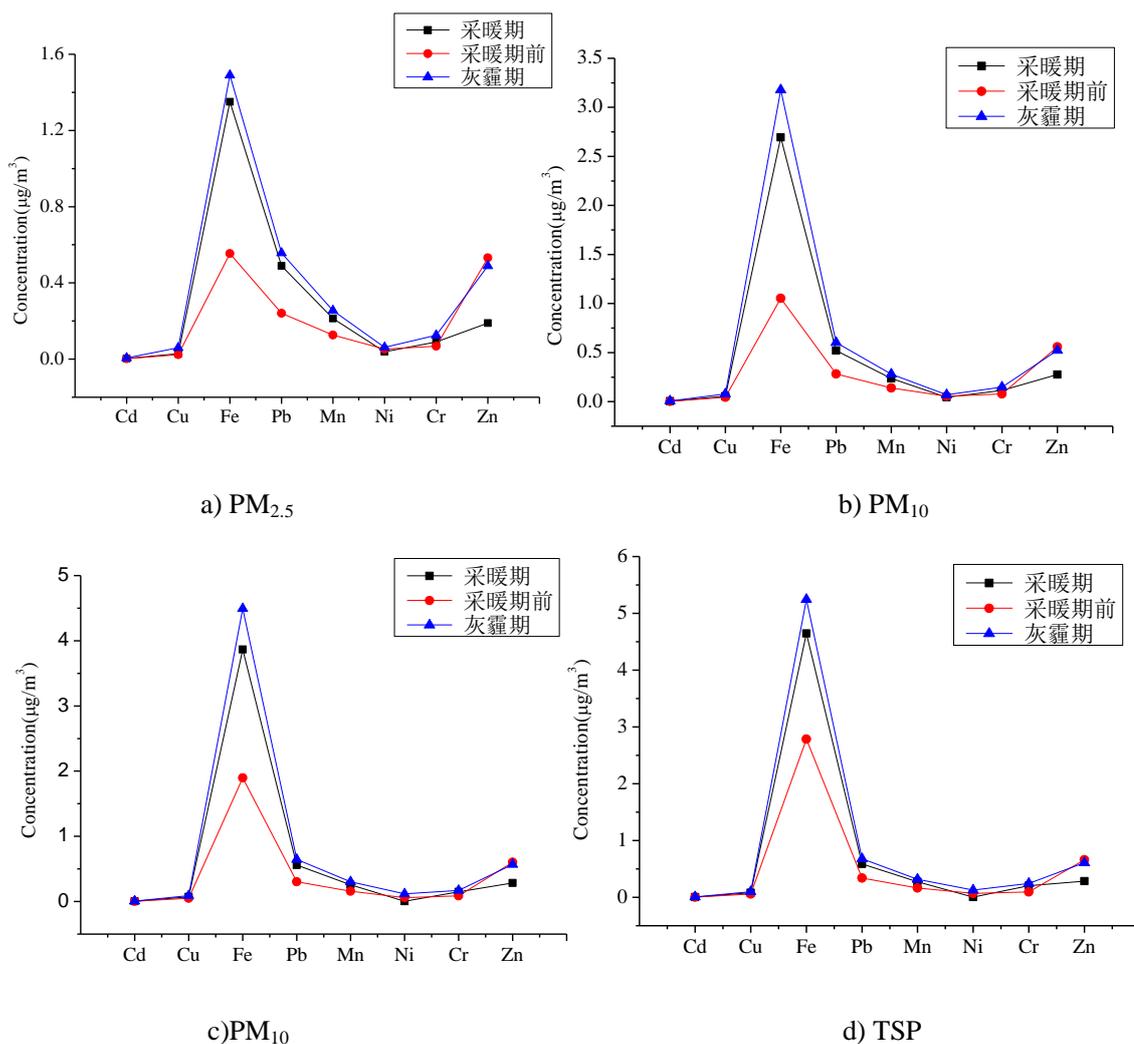


图 3.3 采暖期前和采暖期大气颗粒物中重金属的浓度变化

Fig.3.3 The content change of heavy metals in atmospheric particulate matters during heating period and before heating period

但 Zn 元素则表现为采暖前 > 灰霾期 > 采暖期，这可能是由于采暖前正处于收割的季节，太原市周边有秸秆等生物质燃烧，其是 Zn 的主要来源，因此 Zn 元素的浓度在采暖期前高于灰霾期、采暖期。这和 Zn 的来源密切相关。

综上所述，颗粒物 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP 中重金属的浓度不仅和颗粒物的浓度有关，还和元素的主要来源有关。

### 3.3.4.3 降雨降雪对颗粒物中重金属的浓度影响

在下雨下雪天收集雨水和雪，测定收集的雨雪中的重金属含量见表3.9，可见下雨和下雪天对颗粒物中重金属有着很大的去除作用。

表3.9 降雨降雪中重金属的含量 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )Table 3.9 The content of heavy metals in rain and snow ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .

	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Cr	Zn
雨水	0.0071	0.0594	0.3432	0.1961	0.0513	0.1843	0.0256	0.9840
雪水	0.0113	0.1273	1.1215	0.2484	0.0855	0.2014	0.0843	1.2671

### 3.3.5 与国内外其他城市对比

样品中重金属元素总量的测定可以在一定程度上反映一个地区的污染水平。作为比较，表 3.10 列出了国内外 7 个城市  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  中这八种元素的平均浓度，对比发现：

Cd 元素浓度从大到小顺序：西安 > 南京 > 北京 > 天津 > 太原 > 香港 > 多伦多 > 包头；Cu 元素浓度从大到小顺序：天津 > 太原 > 北京 > 南京 > 包头 > 香港 > 多伦多；Fe 元素浓度从大到小顺序：天津 > 包头 > 西安 > 南京 > 北京 > 太原 > 香港 > 多伦多；Pb 元素浓度从大到小顺序：北京 > 天津 > 太原 > 西安 > 南京 > 香港 > 包头 > 多伦多；Mn 元素浓度从大到小顺序：南京 > 太原 > 天津 > 北京 > 包头 > 香港 > 多伦多；Ni 元素浓度从大到小顺序：天津 > 太原 > 北京 > 南京 > 香港 > 包头 > 多伦多；Cr 元素浓度从大到小顺序：天津 > 北京 > 西安 > 太原 > 南京 > 包头；Zn 元素浓度从大到小顺序：南京 > 天津 > 太原 > 北京 > 香港 > 包头 > 多伦多；

总体看来，太原市大气颗粒物中重金属 Pb、Mn、Ni、Zn 污染较其他国内外城市严重，需加强控制。

表 3.10 国内外各城市颗粒物中重金属的平均含量 (ng/m<sup>3</sup>)

Table 3.10 The heavy metals average concentration of particulate matter in other city

城市	粒径	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Cr	Zn
太原	PM <sub>2.5</sub>	3.2	144.8	826.7	298.7	123.0	66.3	48.6	521.4
(本文)	PM <sub>10</sub>	4.3	349.1	3754	402.7	170.4	79.3	92.9	723.2
南京 <sup>[13]</sup>	PM <sub>2.5</sub>	8.2	71.29	1537	138	186.5	10.68	17.44	771.5
西安 <sup>[14]</sup>	PM <sub>2.5</sub>	8.5	-	1865.4	262.3	-	-	118.1	-
北京 <sup>[15]</sup>	PM <sub>2.1</sub>	6.3	76.0	1309.1	305.0	95.2	16.8	120.2	452
天津 <sup>[16]</sup>	PM <sub>2.5</sub>	5.7	154.9	4033	302.3	119.4	76.4	167.7	623.8
包头 <sup>[17]</sup>	PM <sub>2.5</sub>	0.23	18.3	1900	55.4	17.5	2.7	7.5	165.1
	PM <sub>10</sub>	0.29	115.1	5100	104.6	33.99	4.1	16.2	242.9
香港 <sup>[18]</sup>	PM <sub>2.5</sub>	2.3	8.9	188	71.8	12	5.4	-	173.9
多伦多 <sup>[19]</sup>	PM <sub>2.5</sub>	0.3	2.5	55	34	10.6	0.8	-	16

注：“-”表示该元素未被监测

### 3.4 小结

(1)太原市不同功能区颗粒物中重金属的含量分布不同，Fe、Cu、Ni、Cr、Cd、Mn六种元素在工业区含量最高，Pb、Zn在商业区的含量最高，其在教育及住宅区的含量均较低。大气颗粒物中的重金属季节分布明显，表现为Fe、Zn、Cd、Cu春季含量最高，秋冬次之，夏季最低；Pb、Mn、Cr、Ni元素则冬季含量最高，春秋次之，夏季最低。

(2)重金属Pb、Mn、Zn、Ni、Cd主要富集在PM<sub>2.5</sub>中；Cr主要富集在PM<sub>10</sub>中；Cu主要富集在PM<sub>5</sub>；Fe主要富集在粒径大于2.5μm的粗粒子中。

(3)不同气象条件下颗粒物中重金属的含量也会相应发生变化。除Zn外，不论在PM<sub>2.5</sub>，PM<sub>5</sub>，PM<sub>10</sub>还是TSP中，Fe、Pb、Cu、Ni、Cr、Cd、Mn均表现为灰霾期>采暖期>采暖期前；除Ni元素外，其他元素均在沙尘天有不同程度的增加。其中颗粒物中Cu、Fe元素的浓度变化较大。下雨和下雪天对重金属有着很大的去除作用。

(4)和其他国内外城市相比，太原市大气颗粒物中重金属Pb、Mn、Ni、Zn的污染较严重，需加强控制。

## 参考文献

- [1] 葛杨, 梁淑轩, 孙汉文. 大气气溶胶中重金属元素痕量分析及形态分析研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 6(19): 9-14
- [2] 郑志侠, 吴文, 汪家权. 大气颗粒物中重金属污染研究进展[J]. 现代农业科技, 2013, 3: 241-243.
- [3] Adamson I. Y. R., Prieditis H., Hedgecock C., et al. Zinc is the Toxic Factor in the Lung Rcsponse to an Armospheric Particulate Sample[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2000, 166: 111-119.
- [4] Manalis N., Grivas G., Protonotarios V., et al. Toxic Metal Content of Particulate Matter (PM<sub>10</sub>), within the Greater Area of Athens[J]. Chemosphere, 2005, 60: 557-566.
- [5] 牛桂昂, 张金生, 李丽华. 大气颗粒物PM<sub>2.5</sub>中重金属的研究进展[J]. 当代化工, 2013, 42(19): 1234-1236, 1242.
- [6] 娄涛, 吕鸡, 谭亚翎, 等. 原子吸收光谱法测定大气颗粒物中的重金属[J]. 仪器仪表与分析监测, 2006, (2): 36-39.
- [7] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. GB3095-2012 环境空气质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [8] 陈兴茂, 冯丽娟, 李先国. 青岛地区大气气溶胶中微量金属的时空分布[J]. 环境化学, 2004, 3(23) 334-340.
- [9] 廖自基等. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科学社, 1992. 1-366.
- [10] 谢华林, 张萍, 贺惠, 等. 大气颗粒物中重金属元素在不同粒径上的形态分[J]. 环境工程, 2002, 20(6): 55-57
- [11] 林治卿, 裘著革, 杨丹凤, 等. 采暖期大气中不同粒径颗粒物污染及其重金属分布状况[J]. 环境与健康杂志, 2005, 2(1): 33-34.
- [12] 于燕, 张振军, 李义平. 西安市大气颗粒物污染现状及其金属特征研究[J]. 环境与健康杂志, 2003, 20(6): 359-360.
- [13] 杨卫芬, 银燕, 魏玉香, 陈魁. 霾天气下南京 PM<sub>2.5</sub>中金属元素污染特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2010, 30(1): 12-17.
- [14] 段国霞, 张承中, 周变红等. 西安市南郊冬季PM<sub>2.5</sub>中重金属污染与危害分析[J]. 农业灾害研究, 2012, 2(2): 27-29.
- [15] 杨勇杰, 王跃思, 温天雪, 等. 采暖期开始前后北京大气颗粒物中化学元素特征及

- 来源[J]. 环境科学, 2008, 29(11):6722-6726.
- [16] 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.
- [17] 张保生, 张婉婷. 包头市采暖期大气颗粒物PM<sub>10</sub>与PM<sub>2.5</sub>污染水平研究[J]. 现代农业科技, 2012,12:181-184.
- [18] Louie P. K. K., Chow J. C., Chen L. W. A., et al . PM<sub>2.5</sub> chemical composition in Hong Kong: urban and regional variations[J]. Science of the Total Environment, 2005, 338(3): 267-281.
- [19] Lee P. K. H., Brook J. R., Dabek-Zlot orzynska E., et al. Identification of the major sources contributing to PM<sub>2.5</sub> observed in Toronto[J].Environmental Science and Technology, 2003, 37(21): 4831-4840.

## 第四章 太原市大气颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中重金属 的化学形态分析

### 4.1 引言

目前,国内外学者们关于大气颗粒物中重金属的研究,着重放在对其总量的测定上<sup>[1-3]</sup>。重金属总量虽然在一定程度上可反映某地区大气颗粒物中重金属的污染水平,也可辨别重金属的来源。但大气颗粒物中重金属不同,其形态分布不同,对人体和环境造成的危害亦不尽相同<sup>[4-6]</sup>。现阶段对大气气溶胶中重金属的形态分布研究仍很缺乏,仅仅对一些大城市颗粒物中重金属的形态进行了研究<sup>[7-13]</sup>,太原市 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中重金属形态分析的研究还是一个空白。因此,研究太原市颗粒物中重金属的形态是十分必要的。由于大气颗粒物中的重金属都是微量甚至痕量的,而且大部分重金属都较容易富集在细颗粒物中,所以将颗粒物分为细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)和粗颗粒物(PM<sub>10</sub>)对其含有的重金属元素进行形态分析。

本章对春季和冬季太原市大气颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中重金属元素(Pb、Cu、Cd、Fe、Zn、Mn、Ni、Cr)的化学形态进行研究,进而了解了粗细颗粒物中重金属元素的形态分布和其生物有效性,这不仅可以让人们认识到重金属存在的潜在危害,同时还可为太原市大气环境的污染和治理提供一些依据。

### 4.2 实验部分

#### 4.2.1 重金属的化学形态分析

目前,最常用分析重金属形态的方法有两种:Tessier法和BCR法。由于BCR法可以提供和人体肺部相似的沉积环境,各个溶液条件又可使各形态重金属近完全提取出来,因此本文采用BCR法。

结合实际样品,实验步骤如下图4.1.

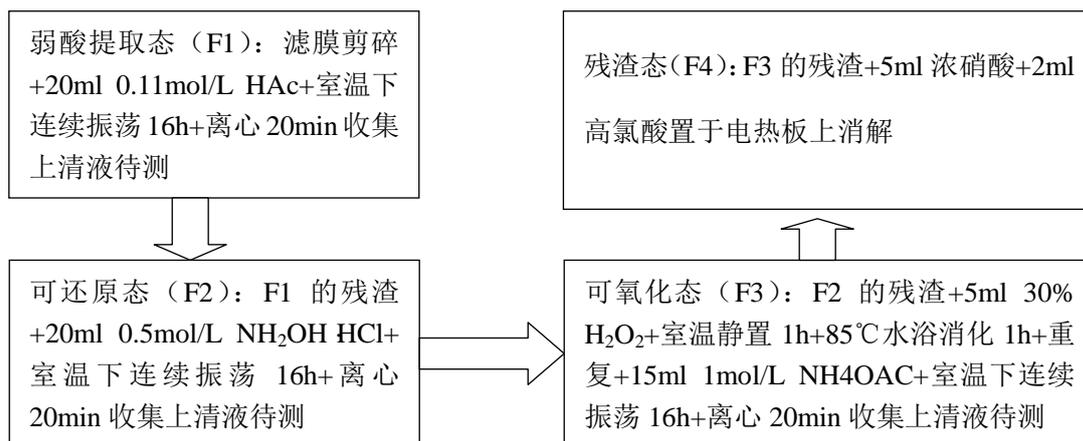


图 4.1 BCR 法提取步骤

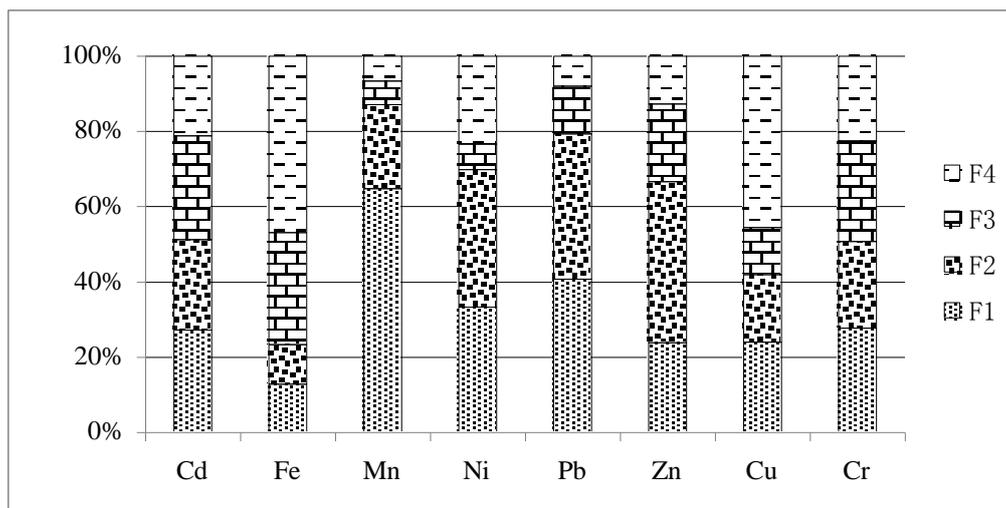
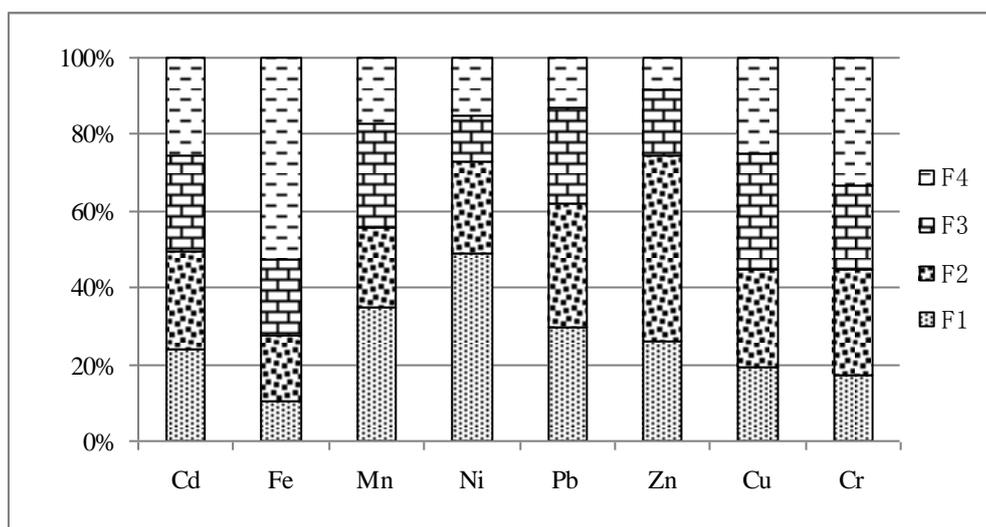
Fig.4.1 The extraction steps of BCR method

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 冬春季各个重金属在粗细颗粒物中的形态分布

根据第三章分析发现冬春两季颗粒物中的重金属含量较高，因此对冬春两季  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  中重金属进行了形态分布分析。图 4.2、4.3 分别是冬季各种重金属元素在粗细颗粒物中的形态分布图。图 4.4、4.5 分别是春季各种重金属元素在粗细颗粒物中的形态分布图。

这四种形态中，弱酸提取态 (F1) 一般情况下是以较弱的静电作用吸附在颗粒物表面上，可通过交换作用进入环境中，具有很高的迁移活性，并易于被生物体吸收，对人体和环境的危害最大；可还原态 (F2) 和可氧化态 (F3) 较为稳定，其与重金属螯合而成，在外界条件发生变化时才可以将结合的金属离子释放出来，对环境有一定程度的危害；残渣态 (F4) 在自然界正常条件下非常稳定，基本上是不被生物体所用，因此对环境的影响最小。

图 4.2 冬季重金属元素在细颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 的形态分布Fig.4.2 Percentage of each heavy metal fraction in PM<sub>2.5</sub> in winter图 4.3 冬季重金属元素在粗颗粒物 PM<sub>10</sub> 的形态分布Fig.4.3 Percentage of each heavy metal fraction in PM<sub>10</sub> in winter

不同季节不同重金属元素之间的化学形态分布特征存在较大差异。对比图 4.2、4.3、4.4、4.5 可知，无论春季还是冬季，Pb 在粗细颗粒物中均主要分布在弱酸提取态和还原态中，两者之和都占到了颗粒物中 Pb 总含量的 60% 以上，在春季细颗粒物所占比例最高，达到了 91.8%。可见颗粒物中的 Pb 的可迁移性较高，对人体和环境危害较大。冬季和春季相比，春季颗粒物中的 Pb 则危害更大。随着颗粒物粒径减小，Pb 的 F1 和 F2 比例有增加趋势，F3 和 F4 比例减小，F1 和 F2 总和甚至达到 80% 以上，说明 Pb 的存在形态与颗粒粒径大小关系明显，颗粒粒径是影响 Pb 毒性大小的

因素之一，即 Pb 在细颗粒物  $PM_{2.5}$  中活性更大，对人体和环境的危害也更大。

不管季节，Fe 在粗细颗粒物中均主要以可氧化态和残渣态为主，两者之和都达到 75% 以上，这和其他研究者的成果很相符<sup>[14]</sup>，在春季 F3 和 F4 之和甚至达到 90%。而 Fe 在弱酸提取态的分布较低，不超过 15%，尤其在春季粗颗粒物中 F1 的百分比最低，仅有 2.5%。这可能是与春季多风沙，较干燥，且 Fe 属于地壳元素，主要来源于风沙、土壤等密切相关。结果表明了重金属 Fe 的可迁移性小，较为稳定，对环境空气以及人体危害的影响也较小。这也正好与 Fe 是地面扬尘典型元素的特征相吻合。

在不同季节不同粒径颗粒物中 Mn 元素的形态分布差异显著。在冬季细颗粒物  $PM_{2.5}$  中，Mn 主要富集在 F1 形态中，达到了 60% 以上。在春季细颗粒物  $PM_{2.5}$  中，F1 的比例也接近 60%，说明不论冬季还是春季，Mn 在细颗粒物中均较活泼，容易迁移，危害较大。而在粗颗粒物  $PM_{10}$  中，F1 形态的比例明显减小，F2、F3、F4 均增加，表明随着颗粒物粒径的增大，Mn 的活性降低，危害程度也随着降低。

冬季 Cu 在细颗粒物中主要存在于 F4 中，占总量的 45.4%，其他三种形态分别为 24.0%、17.9%、12.6%；在粗粒子中四种形态比例差距不大，分别占 19.5%、25.5%、30.2%、24.8%。春季 Cu 在粗细颗粒物中的形态分布和冬季相似，在细粒子中，F4 占 48.4%，其他三种形态均不超过 20%；在粗颗粒物中四种形态分别为 17.2%、21.0%、35.7%、26.1%。说明了季节变化对 Cu 的形态分布影响不大。由于颗粒物中 Cu 的 F1 形态比例均较低，因此其环境活性较低，对人体危害较小。

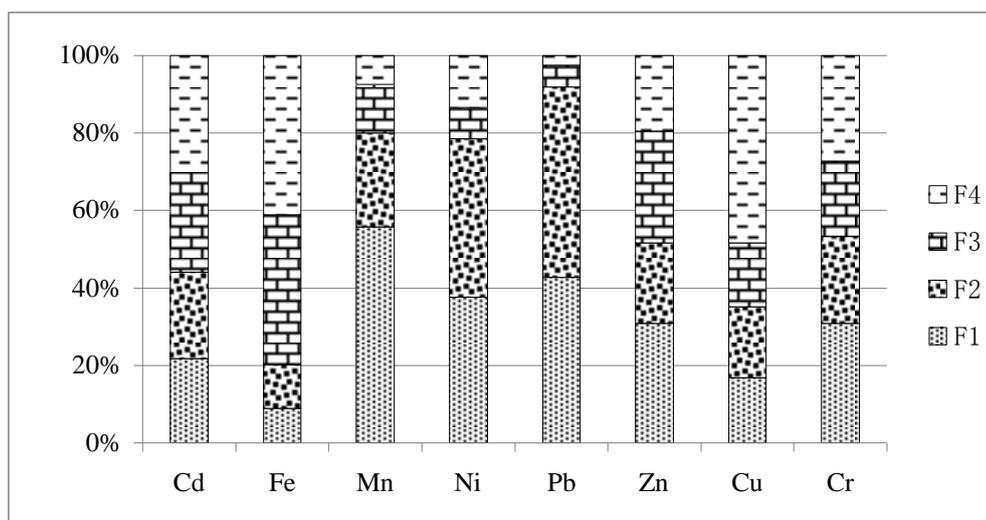
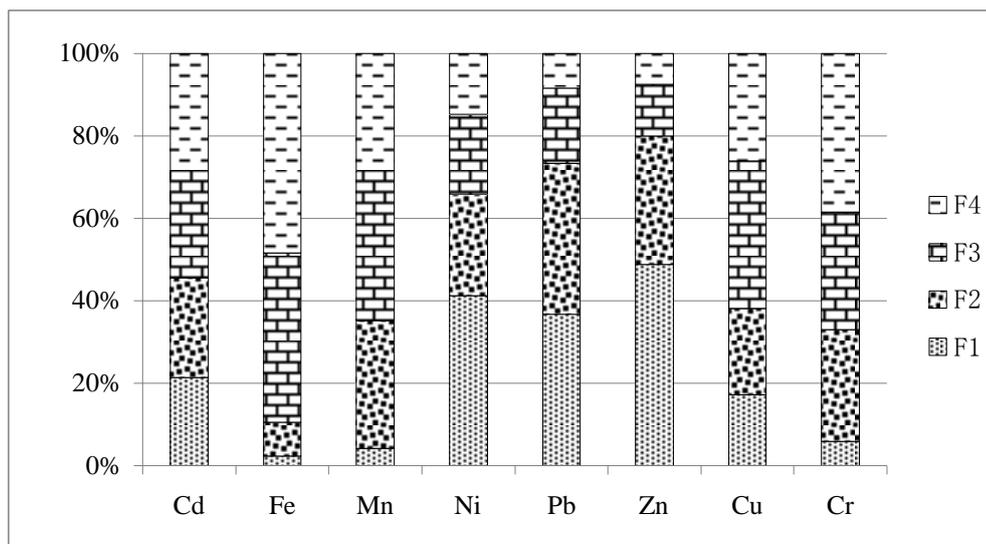


图 4.4 春季重金属元素在细颗粒物  $PM_{2.5}$  的形态分布

Fig.4.4 Percentage of each heavy metal fraction in  $PM_{2.5}$  in spring

图 4.5 春季重金属元素在粗颗粒物 PM<sub>10</sub> 的形态分布Fig.4.5 Percentage of each heavy metal fraction in PM<sub>10</sub> in spring

不论冬季还是春季，重金属 Ni 和 Zn 的形态分布与 Pb、Mn 相似，在粗细颗粒物中均主要以 F1 和 F2 形态存在。说明 Zn 和 Ni 有较高的生物活性，对人体和环境危害较大。从图中还可以看出 Zn、Ni 中 F1 所占百分比随着粒径的增大而有上升的趋势，表明了 Zn、Ni 的环境活性随粒径的增加而增高。这与戴塔根学者<sup>[15]</sup>的研究相似。

细颗粒物中的重金属 Cd、Cr 在冬、春季都较均匀的以四种形态存在。Cd 随着粒径的变化，其形态分布没有明显变化。而粒径越小，Cr 的 F1 比例越大，说明粒径大小对 Cd 不明显，对 Cr 有一定影响。

综上所述，季节变化对颗粒物中重金属的形态分布影响不大。除元素 Cd，粒径的大小均是影响其他重金属元素的活性的因素之一。其中 Fe、Pb、Mn、Cr 的活性随着粒径的增加而降低；有研究<sup>[16]</sup>表明，当环境 pH 发生变化时，弱酸提取态的重金属容易被释放出来，即环境的酸度会影响大气颗粒物中重金属的形态分布。而大气环境的酸度主要由 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等离子决定。还有研究<sup>[17]</sup>表明 PM<sub>10</sub> 中含有的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的总质量占 PM<sub>10</sub> 的百分数比 PM<sub>2.5</sub> 中含有 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的总质量占 PM<sub>2.5</sub> 的比重小，说明大气颗粒物的粒径越小，其中影响大气酸度的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子含量越高。因此颗粒物粒径越小，pH 越小，重金属会更多的向活泼态转移，活性增加。而 Zn、Ni 的活性则随着粒径的增加而升高，这可能是由于元素本身的性质不同造成的，还有待研究。

#### 4.3.2 重金属元素生物有效性的评价

生物有效性是指重金属可以被生物体利用的程度以及对生物体的潜在毒性效应，即能够被有效吸收或吸收后在生物体内可以产生有效毒性作用的特性<sup>[18]</sup>。毒理学研究结果认为，水溶态及交换态重金属的活性和毒性最大，残留态的活性和毒性最小，因此重金属的生物有效性重金属的存在形态直接相关<sup>[19-21]</sup>。

应用 BCR 提取法可得出重金属离子形态的水溶性难易程度，弱酸提取态水溶性较强，可还原态和可氧化态次之，残渣态最弱。通常用系数  $k$  来评价重金属的生物有效性，其值为可交换态、碳酸盐结合态与总量的比值<sup>[22]</sup>。由于本研究中可交换态和碳酸盐结合态包括在弱酸提取态（F1）中，因此，大气颗粒物中重金属的生物有效性系数  $k$  值即为弱酸提取态与总量的比值。

冬季和春季粗细颗粒物中重金属的生物有效性系数分析结果(图 4.6) 表明，各个重金属在不同季节不同粒径的颗粒物中生物有效性差异很大。

冬季细颗粒物  $PM_{2.5}$  中重金属的生物有效性相对强弱顺序为： $Mn > Pb > Ni > Cr > Cd > Cu > Zn > Fe$ ；冬季粗颗粒物  $PM_{10}$  中重金属的生物有效性相对强弱顺序为： $Ni > Mn > Pb > Zn > Cd > Cu > Cr > Fe$ 。

春季细颗粒物  $PM_{2.5}$  中重金属的生物有效性相对强弱顺序为： $Mn > Pb > Ni > Zn = Cr > Cd > Cu > Fe$ ；春季粗颗粒物  $PM_{10}$  中重金属的生物有效性相对强弱顺序为： $Zn > Ni > Pb > Cd > Cu > Cr > Mn > Fe$ 。

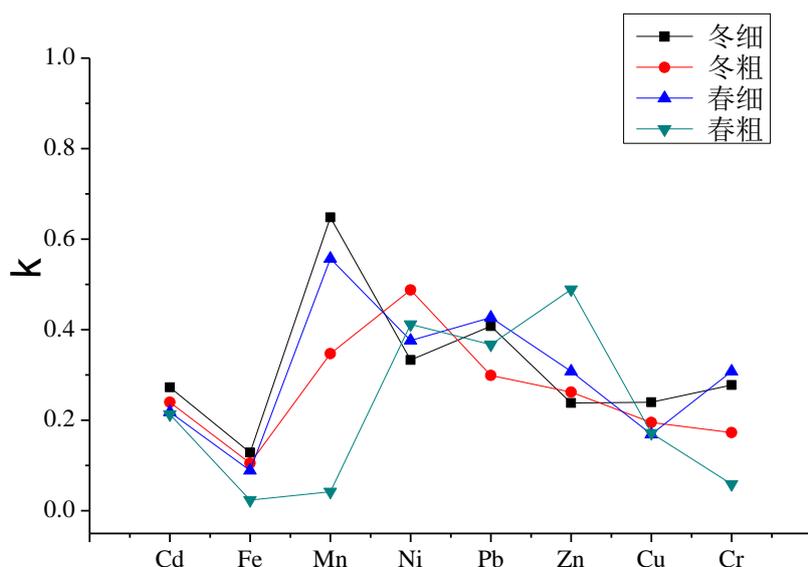


图 4.6 春冬季不同粒径颗粒物中重金属的生物有效性比较

Fig.4.6 The bioavailability of heavy metals in different size particles in spring and winter

k 值越接近 1, 说明重金属的生物有效性越强, 对环境的危害也越大。通常, 系数 k 较大的元素称为可利用元素, 如细颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 中 Mn, 其在环境中的生物活性明显要高于其它元素, 可对人体健康造成非常大的危害; 系数 k 在 0.2~0.6 之间的, 一般为潜在生物可利用性元素, 如冬春粗细颗粒物中的 Pb、Cd、Ni、Zn, 冬季粗细颗粒物中的 Cu, 冬春 PM<sub>2.5</sub> 中的 Cr, 它们在环境中较稳定, 但当环境条件一旦改变时就可能被释放出来, 从而对人体健康和环境造成威胁; 系数 (k≈0.1) 一般被称为生物不可利用性元素, 如颗粒物中的 Fe、春季 PM<sub>10</sub> 中的 Mn 的生物有效性系数最低, 它们在环境中稳定存在, 对环境和人体健康的影响很小。综上即可判断出在春季和冬季不同颗粒物中重金属的毒性大小。

#### 4.4 结论

(1) Pb、Mn、Ni、Zn 主要以弱酸提取态和可还原态为主; Cd、Cr 均匀分布在四种形态中; Fe 主要分布在可氧化态和残渣态; Cu 在细颗粒物中以弱酸提取态和残渣态为主, 在粗颗粒物中分布均匀。重金属的形态分布随季节变化不明显, 除 Cd 外, 粒径变化是其他重金属的形态的一个影响因素。

(2) 细颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 中 Mn 为生物可利用性元素, 在环境中的活动性要明显高于其它元素; 冬春粗细颗粒物中的 Pb、Cd、Ni、Zn, 冬季粗细颗粒物中的 Cu, 冬春 PM<sub>2.5</sub> 中的 Cr 为潜在生物可利用性元素, 比较稳定地存在于环境中, 一旦条件改变就可能被释放出来; 颗粒物中的 Fe、春季 PM<sub>10</sub> 中的 Mn 为生物不可利用性元素, 对环境和人体健康的影响很小。

#### 参考文献

- [1] Wong C. S. C., Li X. D., Zhang G., et al. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(6): 767-776.
- [2] Hsu S. C., Liu S. C., Jeng W. L., et al. Variations of Cd/Pb and Zn/Pb ratios in Taipei aerosols reflecting long-range transport or local pollution emissions [J]. Science of the Total Environment, 2005, 347 (1-3): 111- 121.
- [3] Wang X. L., Sat o T., Xing B. S., et al. Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan [J]. Journal of Aerosol Science, 2005, 36(2):197-210.

- [4] Fernndez A J, Rodrguez M T, Barragn F J, et al . A chemical speciation of trace metals for fine urban particles [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(5): 773-780.
- [5] 党志, 刘丛强, 尚爱安. 矿区土壤中重金属活动性评估方法的研究进展[J].地球科学进展, 2001, 16( 1): 86-92.
- [6] 谢华林, 张萍, 贺惠, 等. 大气颗粒物中重金属元素在不同粒径上的形态分布[J]. 环境工程, 2002, 20(6): 55-57.
- [7] 姬亚芹, 朱坦, 白志鹏, 等.天津市土壤风沙尘元素的分布特征和来源研究[J]. 生态环境, 2005, 14(4): 518- 522.
- [8] 方凤满. 中国大气颗粒物中金属元素地球化学行为研究[J]. 生态环境学报.2010, 19(4): 979-984.
- [9] Wang X. L, Sato T, Xing B. S.,et al. Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan[J]. Journal of Aerosol Science, 2005, 36(2): 197-210
- [10] 冯素萍, 赵祥峰, 唐厚全, 等. 大气颗粒物中元素 Cu, Pb, Zn, Cr, Ni 和 Mn 的形态分析[J]. 山东大学学报:理学版, 2006, 41(4): 137-141.
- [11] 冯茜丹, 党志, 吕玄文. 大气 PM<sub>2.5</sub> 中重金属的化学形态分布[J]. 生态环境学报, 2011, 20(6-7): 1048-1052.
- [12] 冯茜丹, 刘艳, 党志, 等. 应用化学提取法评价大气颗粒物中重金属的生物有效性[J]. 环境工程学报, 2008, 2(2): 243- 248.
- [13] Feng X. D., Dang Z., Huang W. L., et al. Chemical speciation of find particle bound trace metals[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2009, 6(3): 337-346.
- [14] 冯茜丹, 党志, 黄伟林. 广州市秋季 PM<sub>2.5</sub> 中重金属的污染水平与化学形态分析 [J]. 环境科学, 2008, 29(3): 569- 575.
- [15] 戴塔根,罗莹华,梁凯.重金属在不同粒径 PM<sub>10</sub> 中的含量与形态[J]. 地球科学与环境学报,2006, 28(4):87- 91.
- [16] 赵详峰, 济南市近郊大气颗粒物中重金属形态分析及污染特征研究[D].山东:山东大学环境科学, 2006.
- [17] 宋燕, 徐殿斗, 柴之芳.北京大气颗粒物 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性阴离子的组成及特征[J].分析实验室, 25(2), 80-55.
- [18] Vangronsveld J, Cunningham S D. Introduction to the concepts [A].In: Vangronsveld

- J, Cunningham S D (eds.). Metal Contaminated Soils: in situ Inactivation and Phytoremediation [C]. New York: Springer, 1998.1-15.
- [19] Morel JL. Bioavailability of trace elements to terrestrial plants [A].In: Tarradellas J, Bitton G, Rossel D (eds.). Soil Ecotoxicology [C].Lewis, Boca Raton, 1997. 141-178.
- [20] Adamson I Y R, Prieditis H, Hedgecock C, et al. Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2000, 166(2): 111-119.
- [21] Mathew R H, Leon R H, Raymond M A, et al. Total and water soluble trace metal content of urban background PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and black smoke in Edinburgh, UK [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(8): 1417-1430.
- [22] Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals [M]. (2<sup>nd</sup> ed) .New York: Springer-Verlag, 2001. 1-30.



## 第五章 太原市大气颗粒物中重金属的来源解析 及颗粒物的形貌特征

### 5.1 引言

大气颗粒物中重金属的来源广泛，包括自然源和人为源。自然源主要包括土壤、风沙等；人为源则主要来自冶炼工业排放尘、机动车排放尾气、化石燃料燃烧等。不同国家，不同地区由于其经济水平、能源结构以及管理方式的不同，使得大气颗粒物及其中重金属的来源差异明显。通常，铅元素主要来自燃煤排放和机动车尾气排放，锌元素主要来源于轮胎的磨损、镀锌材料和橡胶产品的使用排放，铜元素的主要来源则是冶金工业尘，镉元素是燃煤或燃油飞灰中的典型元素<sup>[1]</sup>，Ni 主要源于工业污染和矿山开采<sup>[2]</sup>。因此，重金属不同，其来源也不同。

了解了太原市大气颗粒物中重金属的污染程度以及特征后，分析颗粒物中重金属的来源是非常必要的。分析其来源的方法有：聚类分析(HCA)、化学质量平衡(CMB)、主成分分析法(PCA)、富集因子法(EF)、多重线性回归分析(MLR)等。

对颗粒物形貌的观察有助于对大气颗粒物的来源进行判断。本章采用了富集因子法(EF)和主成分分析法(PCA)对太原市不同粒径大气颗粒物中重金属元素的来源进行解析，并用透射电子显微镜和光学显微镜对颗粒物的形貌进行观察，大致判断其来源。

### 5.2 富集因子法

为研究大气颗粒物中元素的富集程度，通常情况下采用富集因子法。该法可初步推断出大气颗粒物中重金属元素的来源性质，即来自自然源还是由人为源贡献，还可了解元素的富集程度<sup>[3-5]</sup>。

EF 值越大，富集程度越大。当元素的 EF 值较大，一般  $EF > 10$  时，表明该种元素在大气中被富集，主要是由人为活动污染贡献的；当元素的 EF 值较小，一般  $EF \leq 1$  时，表明岩石风化或土壤的天然尘埃是该元素的主要来源；当元素的 EF 值在 1 和 10 中间时，表明两种源均有贡献<sup>[6-9]</sup>。

富集因子(EF)的计算公式如下： $EF = (C_i/C_r)_{\text{颗粒物}} / (C_i/C_r)_{\text{地壳}}$ ，其中  $C_i$  为元素  $i$  浓度； $C_r$  为参比元素浓度； $(C_i/C_r)_{\text{颗粒物}}$ ：所测颗粒物中某元素浓度比上参比元素浓度； $(C_i/C_r)_{\text{地壳}}$ ：地壳中元素浓度比上参比元素的含量<sup>[10,11]</sup>。

通常，参比元素多选用硅、铝和铁，是因为其化学性质稳定，受人为污染较小，

且不易挥发<sup>[8]</sup>。本文选 Fe 作为参比元素。

表 5.1 冬季不同粒径颗粒物中各元素的富集因子

Table 5.1 Enrich factors of elements in winter

元素	Fe	Pb	Cu	Ni	Cr	Cd	Mn	Zn
背景值(μg/g)	50000	20	21.5	28.2	65.1	0.1	1000	61.6
PM <sub>2.5</sub>	1	1183.7	120.0	82.9	56.0	2296.8	8.7	241.1
PM <sub>5</sub>	1	745.5	106.6	69.1	38.4	1698.3	5.5	160.5
PM <sub>10</sub>	1	440.2	67.1	42.9	27.6	978.5	3.3	89.3
TSP	1	374.7	58.7	37.1	25.2	848.9	2.8	72.6

表 5.2 春季不同粒径颗粒物中各元素的富集因子

Table 5.2 Enrich factors of elements in spring

元素	Fe	Pb	Cu	Ni	Cr	Cd	Mn	Zn
背景值(μg/g)	50000	20	21.5	28.2	65.1	0.1	1000	61.6
PM <sub>2.5</sub>	1	387.7	743.5	38.7	16.4	3640.6	3.4	603.0
PM <sub>5</sub>	1	180.7	651.4	18.2	12.8	1781.9	1.6	269.0
PM <sub>10</sub>	1	111.2	353.1	11.1	8.5	1142.7	1.0	163.8
TSP	1	89.2	268.1	9.5	6.9	889.0	0.8	126.9

表 5.3 夏季不同粒径颗粒物中各元素的富集因子

Table 5.3 Enrich factors of elements in summer

元素	Fe	Pb	Cu	Ni	Cr	Cd	Mn	Zn
背景值(μg/g)	50000	20	21.5	28.2	65.1	0.1	1000	61.6
PM <sub>2.5</sub>	1	1736.2	0	143.7	106.4	0	12.5	633.1
PM <sub>5</sub>	1	494.8	0	48.4	47.0	0	3.5	172.2
PM <sub>10</sub>	1	462.2	0	36.7	35.7	0	2.7	146.6
TSP	1	449.8	0	33.9	32.9	0	2.5	144.4

表5.4 秋季不同粒径颗粒物中各元素的富集因子

Table 5.4 Enrich factors of elements in autumn

元素	Fe	Pb	Cu	Ni	Cr	Cd	Mn	Zn
背景值 ( $\mu\text{g/g}$ )	50000	20	21.5	28.2	65.1	0.1	1000	61.6
PM <sub>2.5</sub>	1	1504.4	207.7	161.0	84.3	4328.5	15.1	819.6
PM <sub>5</sub>	1	695.9	131.9	81.4	47.7	2044.5	7.3	384.6
PM <sub>10</sub>	1	445.8	84.9	53.5	33.7	1353.0	4.8	244.2
TSP	1	287.3	55.1	38.7	21.5	876.7	3.1	157.8

从表5.1可知,除Mn元素以外,其他七种元素在冬季不同粒径颗粒物中的富集因子都大于10,EF的范围从25.2到3640.6不等。其中Cd、Pb、Zn、Cu的富集因子较大,具有较强的富集能力,Ni、Cr次之,表明这些元素大多来自人为源贡献。Mn元素的EF介于1-10之间,说明颗粒物中的Mn除了人为来源,还有自然来源。由于锰是煤烟尘的代表元素之一,因此元素锰可能一部分来源于岩石风化或土壤尘的贡献,另一部分来源于工厂锅炉燃煤的排放尘贡献。

由表5.2可知,春季PM<sub>10</sub>中Cr, TSP中Ni、Cr, PM<sub>2.5</sub>中Mn和PM<sub>5</sub>中Mn的EF值介于1-10之间,表明既有自然来源又有人为来源。PM<sub>10</sub>和TSP中的Mn的EF值小于等于1,说明只有自然来源。颗粒物中其他元素EF均远大于10,说明主要来源于人为污染。

从表5.3可知,由于夏季Cu、Cd的含量低于检出限,含量未检测出,因此其富集因子为0。除PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP中Mn元素,其他元素的EF值均大于10。

秋季不同粒径颗粒物中元素的富集因子见表5.4,元素的富集情况也是除PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP中Mn元素外,其他元素EF均大于10,和夏季相似。

对比春、夏、秋、冬四个季节不同粒径颗粒物中元素的EF可知,重金属在不同季节的EF值与元素在不同季节的含量分布大小不一致。如Pb在冬季颗粒物中的含量最高,但是其EF则在夏季最高。还可看出,大气颗粒物中的Pb、Cu、Ni、Cd、Mn、Zn元素富集因子均随着粒径的减小而增大,在PM<sub>2.5</sub>中的富集因子明显高于在PM<sub>5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP中的富集因子,表明这些元素更容易在粒径较小的颗粒物中富集。即在PM<sub>2.5</sub>中的浓度最高。

### 5.3 主成分分析

主因子分析(PCA)是一种用于识别环境污染物来源的主要方法之一<sup>[12]</sup>,也是最常用的统计来源的分析方法<sup>[13]</sup>。因子分析法通过计算各元素之间的相关性,然后再

确定出能解释系统主要方差的最小因子个数，最后按照各因子中相关性较高的元素判断该因子所代表的主要来源<sup>[14]</sup>。应用软件SPSS11.5对太原市不同粒径大气颗粒物中的重金属浓度数据进行最大方差旋转因子分析，结果如表5.5、5.6、5.7、5.8。

表5.5 太原市PM<sub>2.5</sub>中重金属元素的因子负荷矩阵

Table 5.5 Component matrix of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> in Taiyuan

PM <sub>2.5</sub>	因子 1	因子2	因子3	因子4
Cd	0.409	0.698	0.262	-0.038
Cu	0.477	0.722	-0.109	0.127
Fe	0.881	0.253	0.010	-0.223
Pb	0.207	-0.461	0.468	0.666
Mn	0.608	-0.165	0.699	-0.150
Ni	0.711	-0.301	-0.485	0.090
Cr	0.681	-0.521	-0.276	0.170
Zn	-0.131	0.677	-0.141	0.576
方差百分率%	32.129	26.658	15.323	11.274
累积负荷%	32.129	58.786	74.109	85.384

表5.6 太原市PM<sub>5</sub>中重金属元素的因子负荷矩阵

Table 5.6 Component matrix of heavy metals in PM<sub>5</sub> in Taiyuan

PM <sub>5</sub>	因子1	因子2	因子3	因子4
Cd	0.854	-0.047	0.029	0.085
Cu	0.824	0.170	0.225	0.009
Fe	0.789	0.474	-0.029	-0.227
Pb	-0.139	0.448	-0.546	0.613
Mn	0.238	0.627	-0.617	-0.231
Ni	-0.130	0.633	0.686	0.108
Cr	-0.291	0.778	0.279	0.197
Zn	0.569	-0.443	0.095	0.546
方差百分率 %	31.655	25.658	16.106	10.456
累积负荷 %	31.655	57.313	73.419	83.873

从表5.5可知, 太原市大气细颗粒物PM<sub>2.5</sub>中的重金属主要有4个因子贡献, 这4个因子的方差占整组数据方差的85.384%。第一个因子Fe、Ni、Cr、Mn的相关度很高, 可能代表冶炼、金属制造、有机合成等化工行业, 其贡献率为32.129%;第二个因子Cu、Cd和Zn的相关度高, 表明来自煤燃烧、塑料焚烧的生成物、汽车润滑油等贡献<sup>[15]</sup>, 贡献率为26.658%;第三个因子Mn的相关度高, 再结合Mn的富集因子较小, 可能代表自然来源, 如土壤尘;第四个因子, Pb和Zn的相关系数较高, 代表交通源<sup>[16]</sup>, 即来自汽车尾气, 轮胎的磨损、地面扬尘等, 其贡献率为11.274%。

在PM<sub>5</sub>中, 有四个主成分贡献, 第一个主成分贡献了总方差的31.655%, 其中元素Cd、Cu、Fe有较高的因子负荷, 文献研究表明Fe、Cu是冶金化工尘释放的主要元素<sup>[17,18]</sup>, 代表金属冶炼、制造加工工业的贡献, 因此因子一可能来自冶金化工尘;第二个主成分对Cr、Ni、Mn有较高的载荷值, 贡献率为25.658%, 代表燃煤燃油尘、生物燃烧尘、钢铁加工尘;主成分3贡献了总方差的16.106%, Ni、Mn之间的相关系数较高, 代表了土壤扬尘;第四个因子中Pb、Zn的因子负荷较高, 表明来自交通源的污染。

表5.7 太原市PM<sub>10</sub>中重金属元素的因子负荷矩阵Table 5.7 Component matrix of heavy metals in PM<sub>10</sub> in Taiyuan

PM <sub>10</sub>	因子1	因子2	因子3	因子4
Cd	0.881	-0.005	-0.014	0.151
Cu	0.816	0.274	0.282	-0.064
Fe	0.813	0.476	0.123	-0.184
Pb	-0.148	0.575	-0.426	0.546
Mn	0.142	0.748	-0.440	-0.251
Ni	-0.198	0.318	0.839	0.196
Cr	-0.448	0.631	0.210	0.219
Zn	0.640	-0.439	-0.090	0.504
方差百分率 %	34.941	23.543	15.338	9.525
累积负荷 %	34.941	58.484	73.822	83.347

在PM<sub>10</sub>中, 也有四个主成分, 这四个因子解释了变量83.347%, 概括了主要污染

源的信息。主成分1中Cd、Cu、Fe的相关系数较高，和PM<sub>5</sub>的因子一相同，可能来自冶金工业尘；主成分2，Mn、Cr的载荷较高，表明来自地面扬尘；主成分3中，Ni的相关系数较高，Ni是石油类燃烧尘的特征元素，通过燃烧排放到大气中<sup>[19]</sup>，因此因子3代表燃油尘；主成分4中Pb和Zn代表交通尘。

表5.8 太原市TSP中重金属元素的因子负荷矩阵

Table 5.8 Component matrix of heavy metals in TSP in Taiyuan

TSP	因子1	因子2	因子3	因子4
Cd	0.946	0.010	-0.011	-0.004
Cu	0.905	0.107	0.186	0.095
Fe	0.906	0.256	0.124	-0.023
Pb	-0.118	0.519	-0.321	0.779
Mn	0.289	0.798	-0.326	-0.229
Ni	-0.058	0.195	0.914	0.219
Cr	-0.269	0.783	0.091	-0.312
Zn	0.557	-0.514	-0.244	0.047
方差百分率 %	37.731	23.721	14.531	10.195
累积负荷 %	37.731	61.452	75.983	86.178

在TSP中，同样有四个主成分，因子1中Cd、Cu、Fe代表来自冶金化工尘的贡献，其贡献率为37.731%；因子2与Mn、Cr有较高的相关性，可能是自然来源土壤尘，可能是人为来源钢铁加工尘，贡献率为23.721%；因子3中，Ni代表燃油尘，其贡献率为14.531%；因子4与Pb的相关性显著，代表来自燃煤、机动车尾气的排放，贡献率为10.195%。

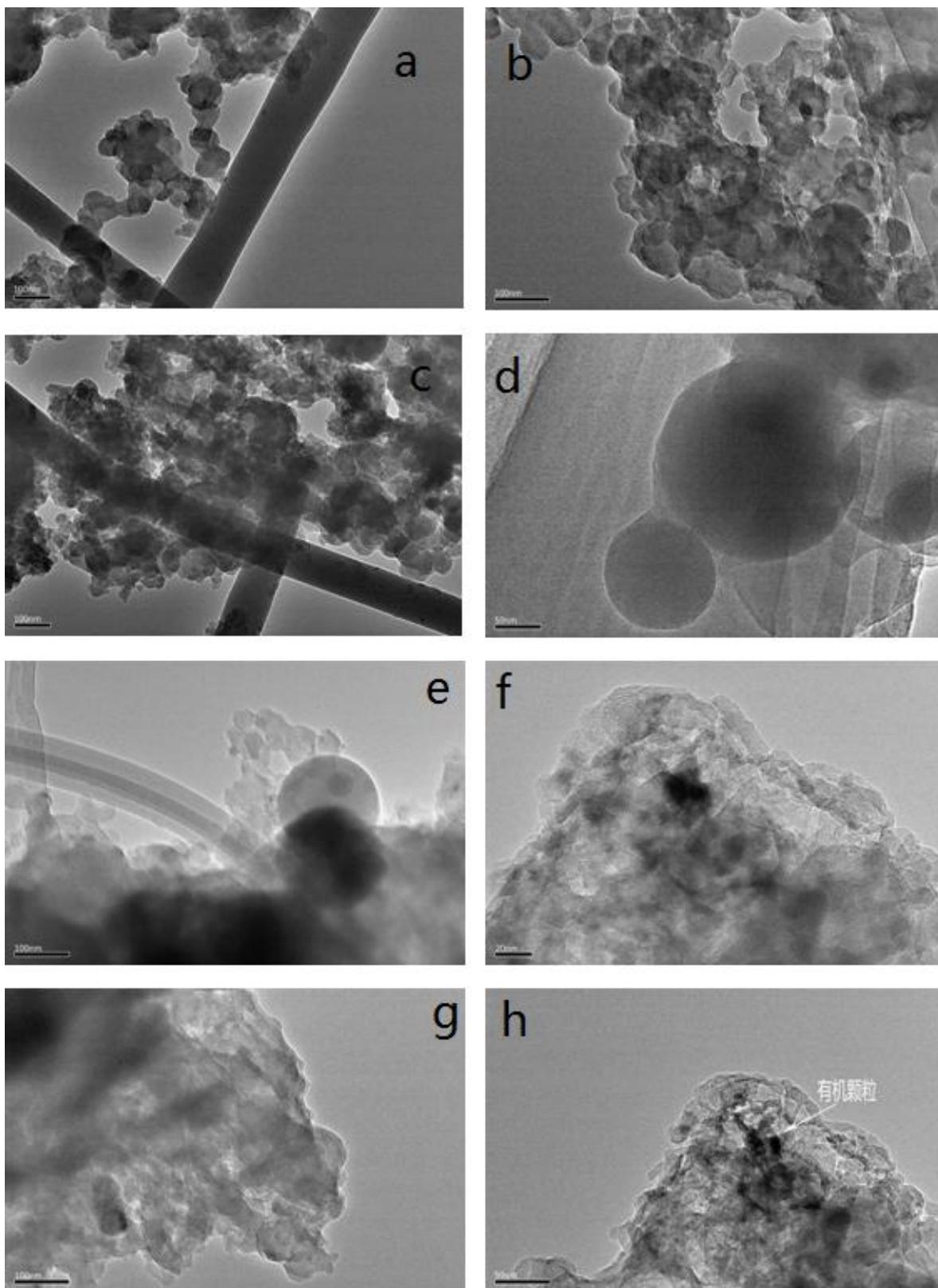
综上所述，太原市大气颗粒物中重金属主要来源于金属冶炼、有机合成工业尘，燃煤燃油尘、交通排放尘、土壤风沙尘等。

## 5.4 颗粒物的形貌

### 5.4.1 PM<sub>2.5</sub> 在 TEM 下的形貌

颗粒物在透射电镜下可呈现出不同形貌特征，一般可将其大致分为5类：人为源（生物质燃烧）的链状或蓬松状烟尘集合体、人为源（燃煤）的圆形飞灰、泡沫状的硫酸

盐颗粒、形状未定的有机物集合体、地壳源的不规则和二次生成规则矿物颗粒。



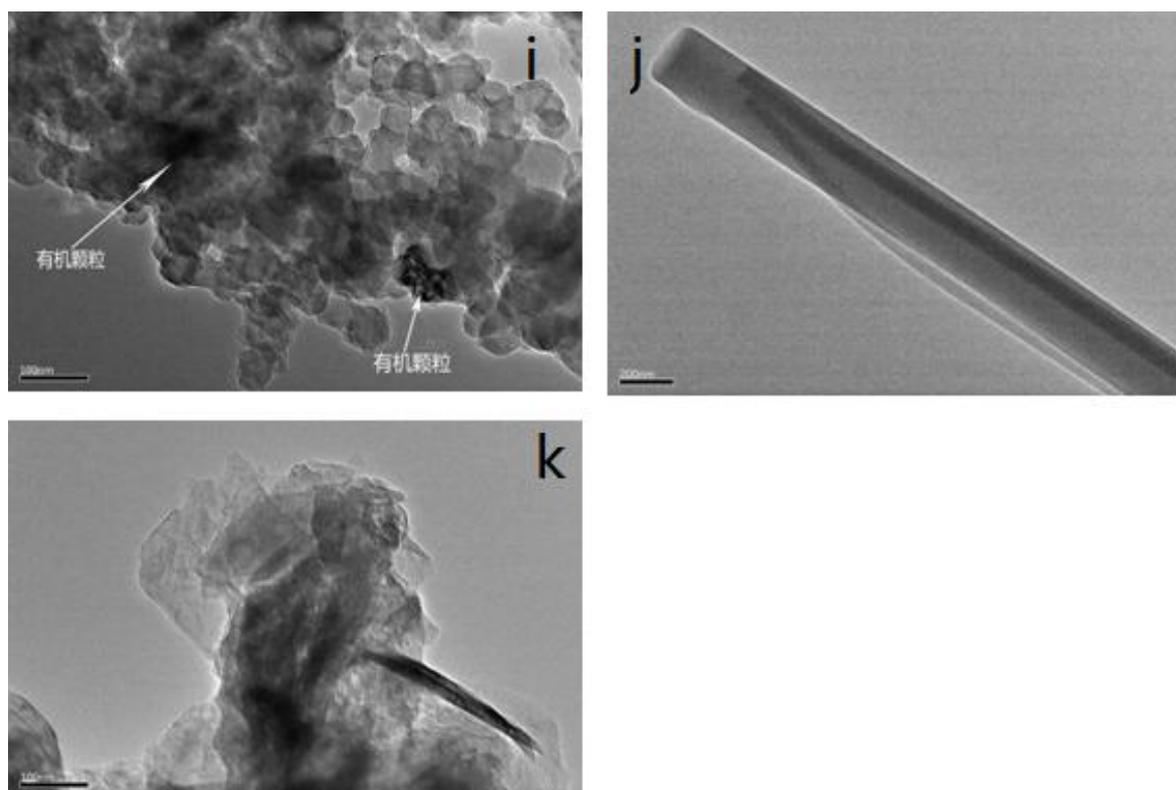
图 5.1  $PM_{2.5}$  的 TEM 图Fig.5.1 The TEM of  $PM_{2.5}$ 

图 5.1 为太原市  $PM_{2.5}$  所特有的 11 种形貌图。其中 a、b、c 为烟尘集合体，主要来自煤炭、生物质等不完全燃烧排放及汽车尾气排放<sup>[20]</sup>，Fernandes 等研究表明，燃油生成的烟尘集合体表面由很小的碳球体组成的串珠状聚合体，其球粒很小，主要有蓬松状、链状、较“粗大”的烟尘集合体等<sup>[21]</sup>；不同来源的烟尘集合体的形态各不相同<sup>[22]</sup>。

d 为燃煤飞灰，其一般呈球形状，主要来源于燃煤，形貌特征明显，e 是燃煤飞灰颗粒被少量石膏或超细烟尘包裹图。

f、g 为硫酸盐颗粒(包括硫酸铵或硫酸钠等)在透射电镜下的形貌图，其在电子束的照射下迅速分解，留下了泡沫状的残留<sup>[23]</sup>，表现为泡沫状。硫酸盐主要是由空气中的  $SO_2$  和其它物质发生二次反应生成的，它的存在一定程度上反映了  $SO_2$  的污染程度。

有机颗粒在透射电镜下没有特定的形貌<sup>[23]</sup>，有机颗粒主要来自生物质燃烧、汽车排放、燃煤排放及工业生产等过程。有机颗粒通常不单独存在，一般附着在硫酸盐颗粒周围形成表面有机层见 h，或与烟尘颗粒粘合在一起见 i。

矿物颗粒主要的来源包括风沙以及道路、建筑灰尘。j、k 是其在透射电镜下的形貌图，有规则长条状和不规则状两类，其中规则的矿物颗粒一般为石膏，不规则

矿物一般为地壳尘。

细颗粒和超细颗粒之间很容易发生集聚，透射电镜分析可以很清晰地显示出它们之间的集聚状态。

#### 5.4.2 不同季节 $PM_{2.5}$ 在光学显微镜下的形貌

图 5.2 分别是冬、春、秋、夏不同季节  $PM_{2.5}$  在光学显微镜下的形貌。从图 5.2 (a) 可看出，冬季不同形貌的颗粒物所占的比例都较多，污染最严重。与图 5.2 (b)，5.2 (c) 对比发现，春季和秋季相比冬季颗粒物的含量减少，主要以矿物粒子为主。图 5.2(d) 所示夏季颗粒物最少，相应的污染也最小。这与第二章的数据分析结果是一致的。

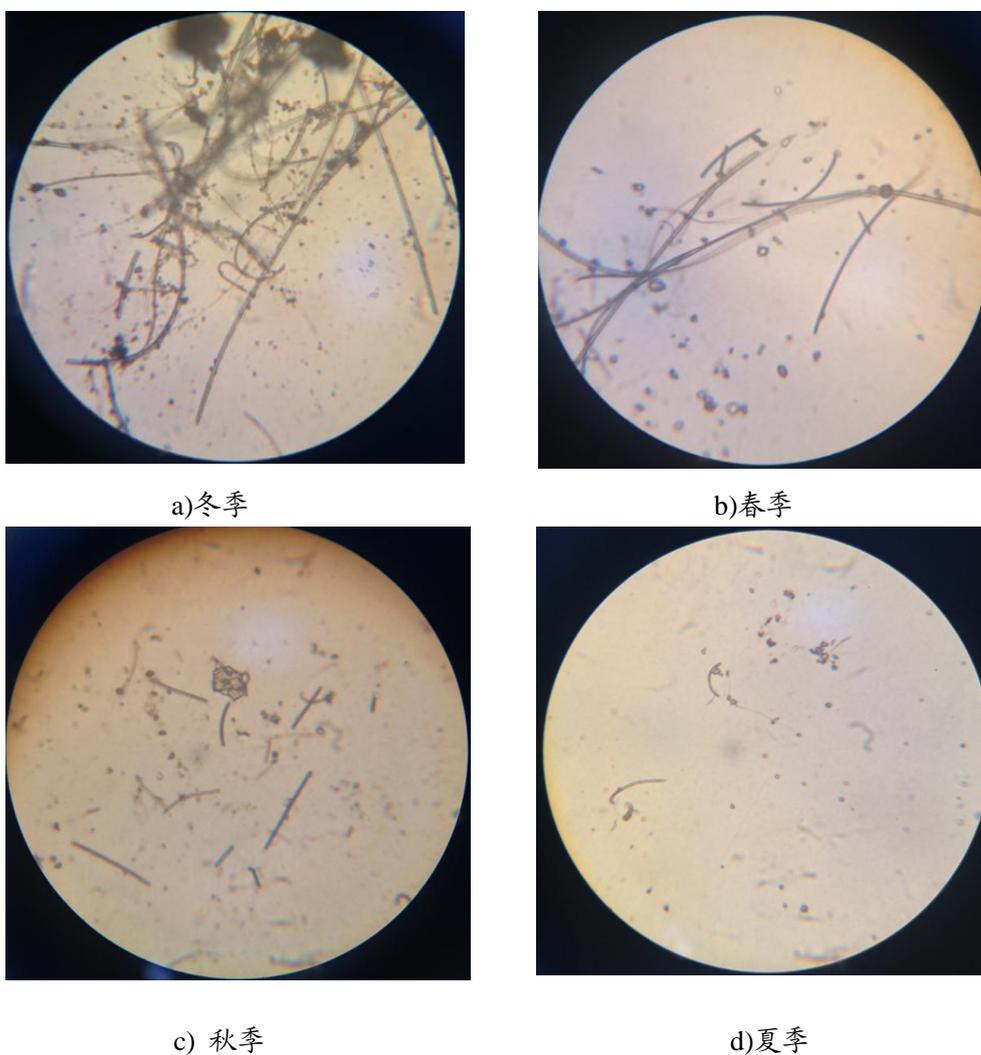


图5.2 不同季节 $PM_{2.5}$ 在光学显微镜下的形貌

Fig.5.2 The  $PM_{2.5}$  morphology of different seasons under light microscope

## 5.5 小结

应用富集因子法对春、夏、秋、冬四个季节不同粒径颗粒物中重金属的来源进行分析,发现在不同的季节,元素的富集因子差异明显。其中Cd、Zn、Pb的富集因子较高,主要来自人为污染;Cr、Ni次之;Mn的富集因子较低,主要来自自然源。随着颗粒物粒径的增大,重金属在颗粒物中的富集因子均减小。

应用主成分分析法表明太原市大气颗粒物中重金属主要来源于金属冶炼、有机合成工业尘,燃煤燃油尘、交通排放尘、土壤风沙尘等。

通过透射电子显微镜下观察得出,颗粒物有烟尘集合体、飞灰、硫酸盐颗粒、有机物集合体、矿物颗粒五种形貌。由光学显微镜得出,冬季颗粒物成分复杂,污染严重,春秋季节次之,夏季成分明显减少。

## 参考文献

- [1] 古金霞,董海燕,吴丽萍.天津市PM<sub>2.5</sub>中无机元素污染特征及来源分析[J].大气及水污染防治技术,2010(10):495-500.
- [2] 姚琳,廖欣峰,张海洋.中国大气重金属污染研究进展与趋势[J].环境科学与管理,2012,37,(9):41-44.
- [3] Weinstein J P, Hedges S R, Kimbrough S. Characterization and aerosol mass balance of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> collected in Conakry, Guinea during the 2004 Harmattan period[J]. Chemosphere, 2010, 78: 980-988.
- [4] Gao Y, Nelson E D, Fielda M P, et al. Characterization of atmospheric trace elements on PM<sub>2.5</sub> particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36:1077-1086.
- [5] Lin C W, Yeh J F, Kao T C. Source characterization of total suspended particulate matter near a riverbed in Central Taiwan [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157: 418-422.
- [6] 唐孝炎.大气环境化学[M].北京:高等教育出版社,1990:185-208.
- [7] Marcazzan G M, Vaccaro S, Valli G, et al. Characterization of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in the ambient air of Milan (Italy)[J]. Atmospheric Environment, 2001,35: 4639-4650.

- [8] 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,2006,39(2):94-99.
- [9] Petaloti C, Triantafyllou A, Kouimtzis T. Trace elements in atmospheric particulate matter over a coal burning power production area of western Macedonia, Greece [J]. Chemosphere 2006, 65: 2233-2243.
- [10] Caggiano R, Macchiato M, Trippetta S. Levels, chemical composition and sources of fine aerosol particles (  $PM_{10}$ ) in an area of the Mediterranean basin[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408:884-895.
- [11] Quiterio S L, Arbilla G, Silva C R S, et al. Metals in airborne particulate matter in the Industrial District of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 321-331.
- [12] Vallius M, Janssen N A H, Heinrich J, et al. Sources and elemental composition of ambient  $PM_{2.5}$  in three European cities[J]. Science of the Total Environment, 2005, 337: 147-162.
- [13] Ragosta M, Caggiano R, Macchiato M, et al, Trace elements in daily collected aerosol: Level characterization and source identification in a four-year study[J]. Atmospheric Research, 2008, 89: 206-217.
- [14] 栾文楼,宋泽峰,崔邢涛,等.唐海县农田土壤重金属元素来源解析[J].土壤通报,2010(5): 1170-1174.
- [15] 陶俊,陈刚才,赵琦,等.重庆市大气TSP中重金属的分布特征[J].重庆环境科学,2003,25(12):15-19.
- [16] Yatkin S, Bayram A. Elemental composition and sources of particulate matter in the ambient air of a Metropolitan City[J]. Atmospheric Research, 2007, 85(1): 126-139.
- [17] 袁媛.开封市近地层大气颗粒物垂直分布特征研究[D].河南大学,2010.
- [18] 李湘凌,周涛发,殷汉琴,等.基于层次聚类法和主成分分析法的铜陵市大气降尘污染元素来源解析研究[J].地质论评,2010 (2): 283-288.
- [19] 李尉卿,毛晓明,李舒,等.郑州市近地层1.5和40米处大气气溶胶中微量元素及晶体物质的分布[J].现代科学仪器, 2007 (1): 92- 95.
- [20] 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.

- [21] Fernandes M B, Skjemstad J O, Johnson B B, et al. Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features[J]. Chemosphere , 2003, 51:785-795.
- [22] Colbeck I, Atkinson B, Johar Y. The morphology and optical properties of soot produced by different fuels[J]. Journal of Aerosol Sciences, 1997, 28: 715-723.
- [23] 杨书申,邵龙义.大气细颗粒物的透射电子显微镜研究[J].环境科学学报,2007,27( 2) :185-189.

## 攻读学位期间取得的研究成果

杨弘,王英特,王维,张勇.太原市大气颗粒物中重金属的污染特征及来源解析[J].中国环境监测, 已被接收, 正在排版中。

杨弘,王英特,陈莉,张勇.太原市小店区不同粒径颗粒物( $PM_{2.5}$ , $PM_5$ , $PM_{10}$ ,TSP)浓度变化特征.太原师院学院学报(自然科学版),2013,13(4):165-168.

王维,王英特,杨弘,陈莉,张勇.TAPP与过渡金属Ni的相互作用及光谱行为[J].光谱实验室,2014,31(1):61-63.



## 致 谢

光阴荏苒，时间飞逝，转眼间三年的研究生生活就要接近尾声了。回首往昔，所有的回忆和往事都历历在目，欢笑和汗水都封存在心中。在这三年里，让我懂得了许多道理，成长了很多，在同学们和老师们的帮助下，也使我收获了很多。在此，我谨向所有关心、帮助我的老师、同学、朋友呈上我最诚挚的谢意和最美好的祝福。

首先，我要衷心感谢我的导师张勇教授在学习、工作、生活上无微不至的关怀和教导。生活中，您为人谦和，平易近人。工作上，您治学态度严谨，学术水平高，在我的论文完成中提出了许多中肯的指导意见。您对事业的孜孜追求将影响和激励我的一生，您对我的关心和教诲我将永远铭记。能师从于您，我为自己感到十分的荣幸。借此机会，我要向我的导师致以崇高的敬意和深深的谢意。

其次，我还要衷心感谢王老师、陈老师给我的指导、关怀和帮助。在每次开组会时，都会指出我的一些不足之处，并耐心指引我沿着正确的方向思考和努力，并给了我前进的动力和信心，才让我在求学的道路上能满载而归。

同时，也要感谢我已经毕业的张静娴师姐和王婧师姐，她们给予了我在生活和实验上大量的帮助，在相处的两年时间里，有帮助，有鼓励，有欢笑，并建立了深厚的友谊。也要感谢和我形影不离的小伙伴王维，我们在生活中相互包容、相互帮助，一起研究问题，并一起解决问题，共同进步，共同成长，点点滴滴都是我今后巨大的精神财富。此外，还要感谢我的师妹陈静霞、杜慧琳、闫菊萍，她们也给予了我不少实验支持和帮助，才使得我顺利克服了科研和生活中遇到的困难。和你们在一起的日子真的很开心快乐，祝愿大家在今后的日子里一切顺利。

最后，感谢我的父母和朋友们，是你们的鼓励和支持伴随我走到今天，是你们给了我一个安稳的学习环境和舒适的生活氛围，最终使我圆满的完成了我的学业。

杨弘

2014年6月



## 个人简况及联系方式

姓名：杨弘

性别：女

籍贯：山西省临汾市洪洞县

个人简历：2007.9-2011.7 中北大学 环境工程 本科

2011.9-2014.7 山西大学 分析化学 硕士

联系电话：18635722629

电子邮箱：520054055@qq.com





