

郴州市大气 PM_{2.5} 中无机元素污染特征及来源分析

杨麒^{1†}, 傅致严^{1,2}, 刘湛², 罗达通², 李晶¹, 陈翀宇^{1,2}, 李小明¹, 曾光明¹

(1. 湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 湖南省环境保护科学研究院, 湖南 长沙 410004)

摘要:利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定了郴州市 PM_{2.5} 中无机元素的质量浓度,并通过元素的富集特征和主成分解析了它们的来源.结果表明,研究区域在春、夏、秋、冬四个季节 PM_{2.5} 平均质量浓度分别为 28.7、30.7、41.4 和 58.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,无机元素的平均占比为 15.63%,其中 Al、Fe、Zn、Cu、Pb、Cr、Mn、As、Si 和 Ti 占无机元素总量的 90.6%.富集因子分析结果表明,Cd、Ag、Bi、Sb、As、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 和 V 主要来自于人为污染,特别是有色金属元素的富集程度较高,这与郴州市是著名的有色金属之乡,有色金属开采及冶炼发达是相关的.主成分分析结果说明郴州市 PM_{2.5} 中无机元素主要来源于煤和石油的燃烧、汽车尾气排放、有色金属的冶炼以及土壤扬尘.

关键词:PM_{2.5};无机元素;富集因子;主成分分析;郴州

中图分类号:X513

文献标志码:A

Characteristics and Sources of Inorganic Elements in Atmospheric PM_{2.5} at Chenzhou City

YANG Qi^{1†}, FU Zhiyan^{1,2}, LIU Zhan², LUO Datong², LI Jing¹, CHEN Chongyu^{1,2},
LI Xiaoming¹, ZENG Guangming¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Hunan Provincial Academy of Environmental Protection Sciences, Changsha 410004, China)

Abstract: In this study, the mass concentrations of inorganic elements in PM_{2.5} of Chenzhou city were determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS), and their sources were analyzed by the enrichment factor and principal component analysis. The results showed that the average mass concentration of PM_{2.5} in the study area were 28.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 30.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 41.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 58.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in the spring, summer, autumn and winter, respectively. The average proportion of inorganic elements was 15.63% of PM_{2.5}, of which Al, Fe, Zn, Cu, Pb, Cr, Mn, As, Si and Ti accounted for 90.6% of the total amount of inorganic elements. The enrichment factor analysis showed that Cd, Ag, Bi, Sb, As, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni and V were mainly originated from anthropogenic factor. Particularly, the enrichment degree of non-ferrous metals was higher, which was related to the fact that Chenzhou is a famous town of non-ferrous metals, and the exploitation and smelting of non-ferrous metals are well developed. Principal component analysis showed that the inorganic elements in PM_{2.5} of Chenzhou city were mainly derived from the combustion of coal and petroleum, automobile exhaust emissions, smelting of non-ferrous metals and soil dust.

Key words: PM_{2.5}; inorganic elements; enrichment factor; principal component analysis; Chenzhou

* 收稿日期:2018-12-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51779088), National Natural Science Foundation of China(51779088); 国家环境保护公益性行业科研专项资助项目(20150919), Special Research Projects for Public Welfare of Environmental Protection(20150919)

作者简介:杨麒(1974—),男,湖南安乡人,湖南大学教授,博士

† 通讯联系人, E-mail: yangqi@hnu.edu.cn

大气细颗粒物($PM_{2.5}$)是长期或者短期暴露于空气中且空气动力学粒径小于 $2.5 \mu m$ 的细颗粒物,对环境的影响非常显著,近年来已经成为社会和公众关注的焦点^[1].研究表明, $PM_{2.5}$ 能够吸附空气中的有毒有害物质,因此对生态环境和人体健康会产生潜在危害^[2];大量的研究表明 $PM_{2.5}$ 的主要化学组分包括可溶性离子、无机元素和含碳物质^[3].其中,无机元素是大气细颗粒物的重要组成部分之一,它的来源主要有有人为排放源(汽车尾气、化石燃料的燃烧和金属的冶炼等等)和地壳来源(土壤风沙)^[4-5].

大气细颗粒物中的无机元素主要包括 Mg、Al、K、Ca、Cd、Cu、Fe、Ag、Zn 等金属元素和 Si、P、S、Cl 等非金属元素.目前,已有广大学者在我国许多大城市(北京、上海、南京等)开展对大气 $PM_{2.5}$ 中无机元素的研究.杨复沫等^[6]通过北京市大气 $PM_{2.5}$ 中的 Pb 与 Br 的浓度对比分析以及 Pb 与 Se 的相关性分析,发现燃煤是北京市 $PM_{2.5}$ 的重要来源.刘忠马等^[7]检测出南昌市大气 $PM_{2.5}$ 中的主要无机元素是 S、Si、Ca、Al、Fe、Na 和 Mg,所以他们推测当地大气颗粒物的来源主要有城市扬尘、燃煤、建筑水泥等.对昆山市的研究表明当地大气 $PM_{2.5}$ 中含量最高的 5 种无机元素为 Ca、Fe、K、Zn、Pb,占总无机元素的 87.9%^[8].漆燕等^[9]研究发现长沙市 $PM_{2.5}$ 中的无机金属元素的质量浓度为 $100\sim 1\ 000 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,污染来源主要有燃煤及机动车燃油.

郴州市是全球著名的有色金属之乡,矿产资源极为丰富,已经发现的矿种就达到了 100 多种^[10],其中钨、锡、铋和钼的保有储量均居全国第一,是一个以有色金属加工为主导的新兴工业城市.目前,尚没有关于郴州市大气 $PM_{2.5}$ 中无机元素的污染特征和来源研究的报道.本研究以郴州市为研究区域,通过对大气 $PM_{2.5}$ 中无机元素的富集因子和主成分分析,探索无机元素的污染源,为郴州市以及相关城市的大气污染防治提供科学依据及对策,同时也填补了我国中小型工业城市 $PM_{2.5}$ 研究的空白.

1 实验部分

1.1 样品采集

根据《“十三五”湖南省城市环境空气质量监测点位设置方案》,为全面了解郴州市大气 $PM_{2.5}$ 中无机元素的污染特征和来源,本文设置了 6 个采样点位,其中 2 个采样点位位于环境空气质量的国控点上(北湖区市职中、苏仙区环保局),其他 4 个分别为

桂阳县环保局、宜章县一中、永兴县环保局和资兴县三中.采样点位基本情况见表 1,采样点周围的大型矿区和大型有色金属冶炼企业列于表 2 中.图 1 为研究区域的玫瑰风向图,由图 1 可知,2016 年研究区域在春季和夏季的主导风向是 SSE 方向,秋季和冬季的主导风向均是 N 方向.

采样周期为 2016 年 4 月到 2017 年 1 月,分春夏秋冬四季采集,每季度连续采样 10~15 d,每天采样的开始时间为上午 9 点,结束时间为次日的上午 8 点,采样持续时间为 23 h,每个采样点均设置在建筑物楼层平台上,采样高度近地面 12~19 m,周边没有明显污染源.采样仪器为青岛崂山应用技术研究生产的崂应 2050 型空气智能 TSP 综合采样器,流量为 $100 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,采样滤膜为直径 90 mm 的聚丙烯纤维滤膜.

表 1 采样点基本情况

Tab.1 Basic situation of sampling points

序号	采样点编号	采样点名称	采样点坐标	代表功能区
1	Z ₁	北湖区市职中	经度:113°00'42" 纬度:25°49'21"	商业交通混合区
2	Z ₂	苏仙区环保局	经度:113°02'05" 纬度:25°46'33"	行政交通混合区
3	Z ₃	桂阳县环保局	经度:112°43'52" 纬度:25°44'42"	综合区
4	Z ₄	宜章县一中	经度:112°57'04" 纬度:25°24'22"	文教区
5	Z ₅	永兴县环保局	经度:113°06'08" 纬度:26°06'44"	综合区
6	Z ₆	资兴县三中	经度:113°13'53" 纬度:25°58'38"	综合区

表 2 采样点周边大型矿区及冶炼企业基本情况

Tab.2 Basic situation of large mining areas and smelting enterprises around sampling points

序号	位置编号	位置名称	经纬度	代表功能区
1	W ₁	永兴县工业园	经度:113°05'58" 纬度:26°05'28"	有色金属冶炼
2	W ₂	柿竹园矿区	经度:113°10'31" 纬度:25°48'17"	有色金属开采及冶炼
3	W ₃	湖南有色新田岭钨业有限公司	经度:112°57'45" 纬度:25°41'07"	有色金属冶炼
4	W ₄	桂阳黄沙坪矿区	经度:112°42'40" 纬度:25°40'52"	有色金属开采
5	W ₅	资兴市西阳岭矿区	经度:113°20'56" 纬度:25°58'20"	水泥用灰岩开采

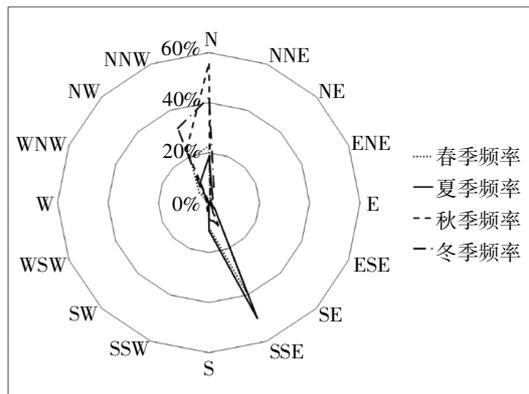


图1 研究区域玫瑰风向图

Fig.1 The rose wind map of the study area

1.2 质量保证/质量控制

首先将采样前后的聚丙烯纤维滤膜放入平衡干燥皿中进行平衡 48 h, 平衡室温度为 20~25 °C, 温度变化幅小于 ±3 °C, 相对湿度小于 50%, 变化小于 5%; 再进行称重, 称量天平的灵敏度为 0.1 mg (万分之一). 每张滤膜称量 3 次 (误差小于 0.5 mg), 最后的结果取平均值.

处理聚丙烯纤维滤膜所用的超纯水的电阻率为 18.2 MΩ·cm. 在进行样品检测前先测定已知质量浓度的标准溶液, 并绘制标准曲线, 保证标准曲线的相关系数达到 99.99% 以上. 实验中设置 3 组空白膜实验以除去滤膜本身含有的无机元素对研究结果的影响. 同时每测定 15 个样品后随机抽取一个样品进行第 2 次测定, 保证前后 2 次检测的误差不超过 10%.

1.3 化学分析

膜样品具体处理方法.

1) Si 以外的无机元素分析: 将 1/8 膜样品剪碎放入白色聚四氟乙烯样品内罐中, 在样品中加入 10 mL 浓硝酸, 加盖放入电热板中逐渐升温至 180 °C, 使样品初步溶解. 然后继续加入 3 mL HClO₄, 摇匀后置于电热板加热至 200 °C 赶酸至近蒸干. 消解完后冷却 0.5 h, 用超纯水多次淋洗消解罐内壁和盖底, 将静提液转移到 50 mL 透明塑料小瓶中.

2) Si 的分析: 取 1/8 膜样品剪碎置于镍坩锅中, 再移入马弗炉中于 550 °C 进行样品灰化, 并保持 50 min 至灰化完全. 取出灰化好的样品, 冷却至室温后加入几滴无水乙醇润湿样品, 再加入 0.1~0.2 g 固体氢氧化钠, 放入马弗炉 500 °C 下熔融 10 min. 取出镍坩锅, 待冷却后加入 5 mL 热超纯水 (约 90 °C), 在电炉上煮沸提取, 将提取液移入预先盛有 2 mL 体积

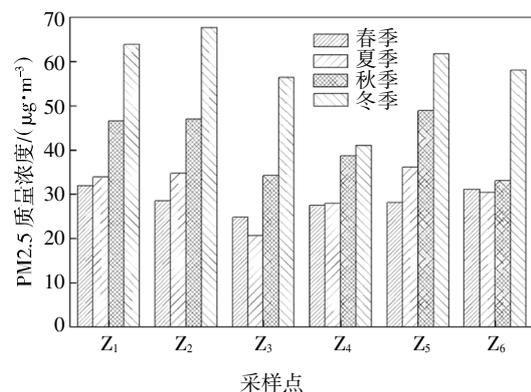
比为 50% 的盐酸溶液的塑料试管中, 用少量 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸溶液多次洗涤坩锅内壁, 将溶液洗入试管中并稀释至 50 mL, 摇匀待用.

无机元素的分析采用美国 PerkinElmer 公司的 NexION 300Q 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 分析的元素包括铝 (Al)、铁 (Fe)、锌 (Zn)、铜 (Cu)、铅 (Pb)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、镉 (Cd)、镍 (Ni)、钡 (Ba)、铋 (Bi)、砷 (As)、硅 (Si)、钛 (Ti)、锑 (Sb)、锶 (Sr)、钒 (V) 和银 (Ag).

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 中无机元素污染水平及特征

通过对采样前后的聚丙烯纤维滤膜进行称重, 可以计算得出样品中 PM_{2.5} 的质量浓度, 图 2 为采样期间郴州市 6 个采样点各个季节的 PM_{2.5} 平均质量浓度. 研究区域在春、夏、秋、冬四个季节的 PM_{2.5} 平均质量浓度分别为 28.7、30.7、41.4 和 58.1 μg·m⁻³. 此外, 从图 2 中可以看出, 研究区域的 PM_{2.5} 污染在秋冬季节相对于春夏季节要严重, 这是因为春夏季节太阳照射较强, 气流活动活跃, 而且这一时间段内郴州地区多降雨对颗粒物具有一定的湿沉降, 使研究区域的大气污染程度得到净化^[1]. 然而在秋冬季节, 大气气象条件相对稳定, 大气扩散条件差, 同时大量外源污染物的迁移对研究区域的影响也很大^[4]. 因为采样点 Z₄ 处于文教区, 大气污染来源较少, 因此 Z₄ 采样点的 PM_{2.5} 质量浓度最低. Z₁ 和 Z₂ 采样点四季的 PM_{2.5} 污染均较为严重, 这与采样点处于交通要道和周围商业活动较多有很大的关系.

图2 各采样点 PM_{2.5} 平均质量浓度变化Fig.2 Variation of PM_{2.5} mass concentration at each sampling point

研究区域内 PM_{2.5} 中无机元素的年平均占比约 15.63%, 其中 Al、Fe、Zn、Cu、Pb、Cr、Mn、As、Si 和 Ti 是无机元素的主要成分, 占全部元素总量的 90.6%.

这些元素中质量浓度最高的元素为 Si, 年平均质量浓度为 $1.431 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Si 是大气细颗粒物中的主要化学成分之一, 是公认的地壳元素, 主要来源于土壤和扬尘^[12]. Mn 和 Cr 主要来源于炼铁炼钢等过程^[13]; Pb 来源于汽车尾气的排放^[14]; Zn 来源于橡胶材质材料的磨损和镀锌材料^[15]; As、Cu 主要来源于二次有色金属冶炼的过程^[13]; Al、Fe 和 Ti 元素主要来自土壤和扬尘^[16]. 根据图 3, 在这些元素中, Ti、Cr、Fe、Zn、As、Pb 和 Si 元素的平均质量浓度在四季中变化较为明显, 这些元素在春夏季节的平均质量浓度都较低, 但是在秋冬季节它们的平均质量浓度达到较高 (特别是冬季), 体现出郴州市在冬季的大气污染防治工作更加严峻.

图 3 为研究区域四个季节 PM_{2.5} 中无机元素浓度变化的情况. 郴州市 PM_{2.5} 中各无机元素的平均质量浓度从高到低依次为: Si>Fe>Ti>Zn>Cu>Cr>As>Al>Mn>Pb>V>Ni>Ba>Cd>Ag>Sr>Sb>Bi, 且秋冬季节各无机元素的质量浓度要高于春夏季节, 这与 PM_{2.5} 的平均质量浓度变化一致. 从图 3 中可以看出, 样品中质量浓度较高的无机元素包括有 Ti、Fe、Cu、Zn、Al 和 Si, 其来源可以解释为土壤扬尘和钢铁等冶金行业的大气排放. Z₅ 采样点的 Si 元素和 Fe 元素质量浓度相对较高, 这可能与 Z₅ 所处的永兴县的冶炼产业发达, 经济发展速度较快, 建设工程较多相关, 较高的 Si 和 Fe 元素应该来源于土壤扬尘. 从图 1 可知, 郴州市在秋冬季节的主导风向是北方向, 而 Z₆ 采样点所处的资兴市位于永兴县的南部, 因此在秋冬季节出现 Fe、Zn、Pb 和 Si 浓度偏高的现象, 说明来自于北部永兴县的颗粒物输送的影响较大. Z₁ 采样点的 Cu 元素质量浓度较高, Cu 是机动车刹车磨损和尾气排放的重要排放物之一^[17], 而 Z₁ 采样点正处于商业交通区, 道路交通尘较多.

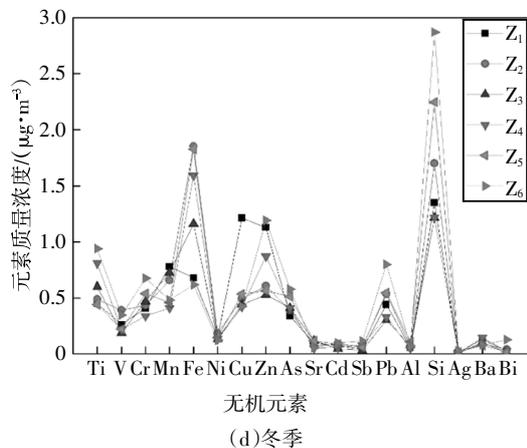
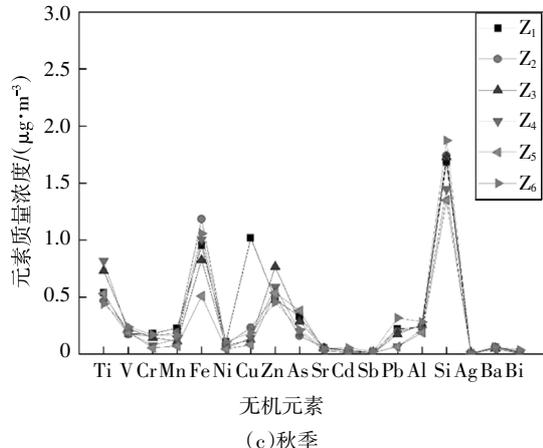
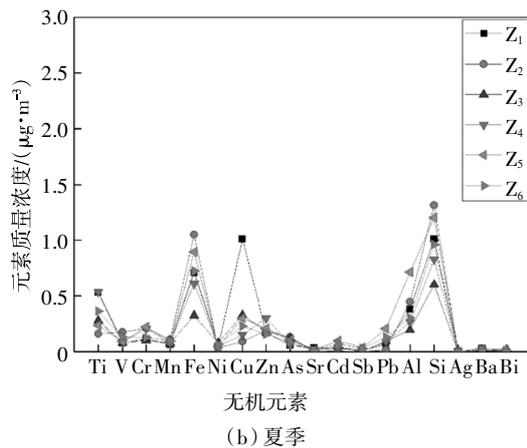
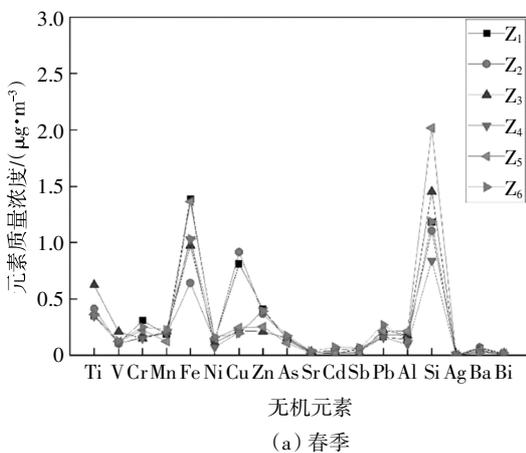


图 3 研究区域各个采样点不同季节 PM_{2.5} 中无机元素质量浓度
Fig.3 Concentration of inorganic elements in PM_{2.5} at each sampling point of the study area

图 4 为各季节无机元素在 PM_{2.5} 中的相对占比的变化情况, 从图 4 中可以看出, Si、Fe、Ti 和 Al 4 种代表土壤和扬尘的元素在春夏季节的占比更高, 这是因为春夏季节气流较活跃, 由于风力的原因导致地面的扬尘产生更多的细颗粒物进入大气; Cr、Mn、Cu 和 Pb 代表了钢铁冶金工业等来源的元素在

秋冬季节的占比更高,说明在秋冬季节由于冶金、汽车燃油和燃煤等的原因产生更多的细颗粒物进入大气。

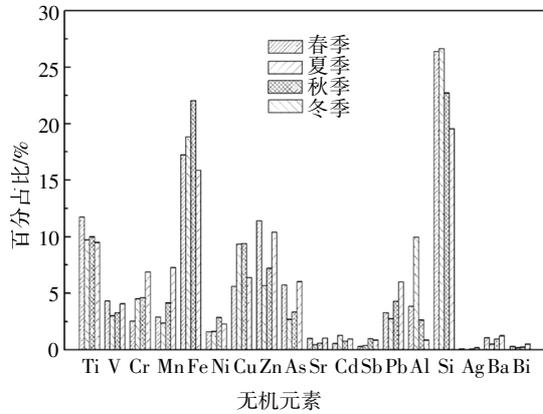


图 4 各季节单一无机元素平均质量浓度与总无机元素平均质量浓度比值

Fig.4 The ratio of average mass concentration of a single inorganic element to the total inorganic element in each season

研究区域 PM_{2.5} 中无机元素的年平均质量浓度与国内部分城市和国外城市对比见表 3. 跟外国

表 3 郴州市大气细颗粒物无机元素质量浓度与其他地区对比

Tab.3 Comparison of average concentrations of inorganic element in Chenzhou City with other reported values

元素名称	郴州市 (本研究)	沈阳市 ^[20]	天津市 ^[21]	乌鲁木齐 ^[22]	伯尔尼 (瑞士) ^[23]	大田 (韩国) ^[24]
Al	213.06	321.55	2 411.4	—	26	—
Fe	999.89	119.27	116.0	82.65	204	163
Zn	477.56	41.69	117.1	—	—	240
Cu	416.93	8.57	41.0	17.85	9	41.1
Pb	242.92	18.50	54.9	178.02	30	243
Cr	244.37	8.39	54.1	81.65	—	25.5
Mn	252.50	10.58	23.3	134.84	4	50.3
Cd	46.71	0.32	0.5	1.88	—	3.2
Ni	101.04	3.53	8.5	5.37	1	37.9
Ba	55.40	3.02	—	—	—	—
Bi	19.39	0.36	—	—	—	—
As	235.01	4.97	—	24.13	—	—
Si	1 421.76	—	9 394.7	—	—	—
Ti	492.02	45.97	—	—	—	—
Sb	34.93	—	—	—	—	—
Sr	43.31	3.17	—	1.70	—	—
V	176.68	1.30	1 050.3	19.54	2	—
Ag	5.78	—	—	—	—	—

发达国家相比,郴州市 PM_{2.5} 中所有无机元素的年平均质量浓度均偏高,说明郴州市在工业高速发展中面临着严峻的节能减排问题,大气污染防治依然任重道远;与国内其他城市相比,郴州市的大气中 PM_{2.5} 的冶金工业代表元素(Fe、Cu、Zn、Cr、Mn)的年平均质量浓度相对更高,这与郴州市发达的有色金属开采和冶炼是一致的.元素 Pb、Ni 和 As 的质量浓度都比国内其他城市的高,后续的研究表明这些元素的富集因子值均较大,说明郴州市的大气 PM_{2.5} 来自于燃煤和工业燃油的贡献较多^[4,9,18].此外,地壳代表元素(Al、Si)比北方城市天津要低,南方城市主要为红壤,北方城市主要为沙壤,因此风沙扬尘导致的 PM_{2.5} 在北方城市较南方城市更严重,Ti 元素的含量较其他城市要高是因为郴州市的土壤中元素 Ti 的背景值更高^[9].

2.2 来源分析

2.2.1 富集因子分析

为了定性地了解人为污染和自然因素对 PM_{2.5} 中无机元素的相对贡献,无机元素的富集因子(Enrichment Factor, EF)通常被用来研究大气细颗粒物中元素的富集程度^[4].EF 可以通过下述公式(1)计算得出:

$$EF = \frac{(C_i/C_n)_{\text{气溶胶}}}{(C_i/C_n)_{\text{地壳元素}}} \quad (1)$$

式中: C_i (气溶胶)是在 PM_{2.5} 中无机元素的质量浓度; C_n (气溶胶)是参比元素在 PM_{2.5} 中的质量浓度; C_i (地壳元素)是地壳中该无机元素的质量浓度; C_n (地壳元素)是参比元素在地壳中的质量浓度.根据式(1)计算出来富集因子的大小,可以判断出人为污染的影响程度大小.当元素的富集因子 $EF > 10$ 时,可以认为 PM_{2.5} 中元素主要来源于人为污染,当元素的富集因子 $EF \leq 10$ 时,可以认为该元素主要来源于地壳.

在参比元素的选择上,选择不同的参比元素会出现不同的评价结果,目前已有研究报道可用作参比元素的有 Al、Fe、Ti、Ca、Si、Zr 等.本文选择 Al、Fe、Ti、Si 进行研究,通过对这 4 种无机元素变异系数的比较,来选出最优的参比元素.通过计算得出 Al、Fe、Ti 和 Si 的变异系数分别为 0.91、0.73、0.72 和 0.84,因为 Ti 的变异系数最小,因此 Ti 元素被选为本研究的参比元素.

选取《中国土壤元素背景值》^[25]中无机元素的算术平均值作为地壳背景值,然后通过公式(1)计算研究区域内四个季节的富集因子,如表 4 所示. Cd、

Ag、Bi、Sb、As、Cu、Pb 和 Zn 元素的富集因子较大,均高于 100,其中 Cd 元素富集因子高于 1 000,充分说明这些无机元素的来源为人为污染. 研究表明 Cd 元素主要来源于金属的冶炼^[26],As、Cu、Zn 和 Pb 也与金属冶炼和机动车尾气的排放有关^[27]. Cr、Ni 和 V 的富集因子为 10~100,说明这些元素的来源也应该以人为污染为主,这 3 类元素主要来源于化石燃料煤、石油的燃烧^[4]. Mn、Sr 和 Ba 元素的富集因子为 1~10,它们的来源应该是人为污染和地壳源的综合结果. 来源于地壳的代表元素 Fe 和 Al 元素的富集因子均小于 1,它们的主要来源是土壤扬尘. 从时间上来看,大部分无机元素的富集因子在秋冬季节要高于春夏季节,这与 PM_{2.5} 的浓度变化趋势一致,主要是因为秋冬季节污染物排放量相对更大,而且环境条件也不利于污染物的净化和驱散. 结合表 1 和表 2,郴州市的有色金属开采和冶炼行业非常发达,各个采样点周围基本均有相应的污染来源,所以可以了解到郴州市 PM_{2.5} 中无机元素的主要来源有化石燃料的燃烧、有色金属的冶炼、机动车尾气和土

表 4 郴州市 PM_{2.5} 中无机元素富集因子Tab.4 Inorganic element enrichment factor of PM_{2.5} in Chenzhou City

无机元素	春季	夏季	秋季	冬季	全年平均
Cd	4 181.70	12 856.28	6 816.30	10 880.90	8 683.79
Ag	624.81	103.93	315.35	1 599.15	660.81
Bi	730.26	444.19	598.13	1 523.38	823.99
Sb	138.87	255.21	685.27	758.42	459.44
As	333.47	196.95	234.38	521.09	321.47
Cu	205.48	383.70	366.15	370.02	331.34
Pb	101.19	90.34	153.80	262.44	151.94
Zn	107.25	69.61	81.76	155.79	103.60
Cr	36.37	66.88	67.22	106.79	69.32
Ni	43.95	43.69	95.83	66.75	62.56
V	37.04	35.09	32.38	45.66	37.54
Mn	3.88	3.69	5.80	14.00	6.85
Sr	4.48	2.08	2.97	7.59	4.28
Ba	1.75	0.77	1.74	3.28	1.89
Ti	1	1	1	1	1
Fe	0.47	0.57	0.73	0.63	0.60
Al	0.06	0.15	0.03	0.02	0.06

壤扬尘. 郴州市是全国乃至世界著名的有色金属之乡,因为矿山的开采和金属的冶炼,导致了郴州市有色金属元素的富集因子值较高,所以由于郴州市的有色金属的开采和冶炼的原因形成的 PM_{2.5} 污染不容忽视.

2.2.2 主因子分析

本研究利用 SPSS 19.0 软件计算了各无机元素对 PM_{2.5} 的贡献率,进一步了解这些元素的来源并加以分类. Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb、Al 和 Si 10 种元素的主成分旋转因子矩阵见表 5. 其中,主成分 PC1 包括 Pb 和 Si 元素;PC2 包括 Cu 和 As 元素;PC3 包括 Cd;PC4 包括 Ni 和 Zn 元素.

表 5 主成分旋转因子荷载矩阵

Tab.5 Principal component rotation factor load matrix

元素	PC1	PC2	PC3	PC4
Mn	0.657	0.444	-0.320	0.134
Fe	0.701	0.016	-0.004	-0.032
Ni	0.204	0.490	0.331	0.698
Cu	0.328	0.627	-0.428	0.001
Zn	0.245	0.500	0.331	0.630
As	0.426	0.674	-0.244	0.165
Cd	0.582	-0.167	0.548	0.058
Pb	0.866	-0.007	0.250	0.059
Al	0.705	-0.309	-0.222	-0.259
Si	0.872	-0.141	-0.043	-0.058
累积贡献率/%	36.58	53.36	64.11	74.19

4 个主成分因子解释了总变量的 74.19%. 其中,主成分 PC1 的贡献率为 36.58%,根据以往的研究表明,煤燃烧是 Pb 元素的一个重要排放源^[9],Si 元素是典型的地壳元素,所以可以推断主成分 PC1 解释的是燃煤和扬尘源,郴州市的煤炭消费量占全社会消费量的 61.3%,所以燃煤对于郴州市的大气污染贡献较大. 主成分 PC2 和 PC3 包括 Cu、As 和 Cd 3 种元素,As 是燃煤的标识元素^[18],Cu 和 Cd 元素主要来源于钢铁和有色金属的冶炼^[26],据统计,2016 年郴州市的有色金属企业总共有 184 家,有色金属行业产值达到 1 052 亿元,行业总产值占全市规模工业经济的 32.8%,成为郴州工业经济增长的主要支撑,因此主成分 PC2 和 PC3 主要解析了燃煤和金属冶炼的来源. 主成分 PC4 中 Ni 元素主要来

源于汽油的燃烧,Zn元素主要来源于机动车的尾气,据郴州市2016年统计局数据,郴州市汽车保有量34.6万辆,较上年增长14.3%,汽车数量的增长必然会带来污染的加重,所以主成分PC4主要来源于交通源.综合以上主成分分析的结果可知,郴州市大气PM_{2.5}中的无机元素主要来源有煤和石油的燃烧、交通污染源、有色金属的冶炼以及土壤扬尘.

3 结论

1)郴州市PM_{2.5}呈现秋冬季节的浓度高,春夏季节的浓度低的趋势.宜章县一中(Z₄)采样点的浓度最低,北湖区市职中(Z₁)和苏仙区环保局(Z₂)的PM_{2.5}污染较为严重.

2)研究区域内大气细颗粒物中无机元素占PM_{2.5}质量浓度的15.63%,所测元素中Si的含量最为丰富,平均质量浓度为1.431 μg·m⁻³.无机元素的浓度在时间分布规律PM_{2.5}一致,秋冬季节浓度高,春夏季节浓度低.Cu、Zn元素的质量浓度较高,这是因为郴州市有色金属冶金行业较多.同时春夏季节的扬尘对大气污染的相对贡献更大,而在秋冬季节则冶金、汽车燃油和燃煤对大气污染的相对贡献更大.

3)通过富集因子表明,Cd、Ag、Bi、Sb、As、Cu、Pb和Zn元素为极强富集,Cr、Ni和V元素为显著富集,结合主成分分析可以推测郴州市大气PM_{2.5}中的无机元素来源有煤和石油的燃烧、交通污染源、钢铁及有色金属的冶炼以及土壤扬尘.

参考文献

- [1] RAASCHOU-NIELSEN O, ANDERSEN Z J, BEELEN R, *et al.* Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: prospective analyses from the European Study of Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE)[J]. *Lancet Oncology*, 2013, 14(9): 813—822.
- [2] 郭新彪, 魏红英. 大气PM_{2.5}对健康影响的研究进展[J]. *科学通报*, 2013, 58(13): 1171—1177.
GUO X B, WEI H Y. Progress on the health effects of ambient PM_{2.5} pollution [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(13): 1171—1177. (In Chinese)
- [3] 杨复沫, 段凤魁, 贺克斌. PM_{2.5}的化学物种采样与分析方法[J]. *中国环境监测*, 2004, 20(5): 14—20.
YANG F M, DUAN F K, HE K B. PM_{2.5} speciation sampling and analysis methods [J]. *Environmental Monitoring of China*, 2004, 20(5): 14—20. (In Chinese)
- [4] 郑元铸, 葛琳琳, 郑旭军, 等. 温州市区PM_{2.5}无机元素污染特征及来源分析[J]. *环境化学*, 2017, 36(1): 84—91.
ZHENG Y Z, GE L L, ZHENG X J, *et al.* Characteristics and source apportionment of inorganic elements in PM_{2.5} in Wenzhou, Zhejiang [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(1): 84—91. (In Chinese)
- [5] 丁俊男, 王帅, 王瑞斌, 等. 河南省典型城市PM_{2.5}无机元素污染特征及来源分析[J]. *中国环境监测*, 2017, 33(6): 25—32.
DING J N, WANG S, WANG R B, *et al.* Characteristics and sources analysis of inorganic elements in PM_{2.5} in typical cities of Henan Province [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, 33(6): 25—32. (In Chinese)
- [6] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京大气PM_{2.5}中微量元素的浓度变化特征与来源[J]. *环境科学*, 2003, 24(6): 33—37.
YANG F M, HE K B, MA Y L, *et al.* Characteristics and sources of trace elements in ambient PM_{2.5} in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2003, 24(6): 33—37. (In Chinese)
- [7] 刘忠马, 徐义邦, 樊孝俊, 等. 南昌市秋季大气PM_{2.5}浓度及化学组分特征分析[J]. *环境污染与防治*, 2015, 37(9): 55—59.
LIU Z M, XU Y B, FAN X J, *et al.* Content and chemical composition characteristics of PM_{2.5} in autumn in Nanchang [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2015, 37(9): 55—59. (In Chinese)
- [8] 俞梁敏, 金哲维, 邱亮, 等. 昆山市大气PM_{2.5}中无机元素污染特征研究[J]. *环境科学与管理*, 2015, 40(6): 22—25.
YU L M, JIN Z W, QIU L, *et al.* Research on pollution characteristics of inorganic elements in PM_{2.5} in Kunshan [J]. *Environmental Science and Management*, 2015, 40(6): 22—25. (In Chinese)
- [9] 漆燕, 刘湛, 尤翔宇, 等. 长沙市城南地区PM_{2.5}中微量元素的污染特征[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(S2): 26—31.
QI Y, LIU Z, YOU X Y, *et al.* The pollution characteristics of the trace elements in PM_{2.5} in south area of Changsha [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(S2): 26—31. (In Chinese)
- [10] 唐璨. 郴州年鉴[M]. 郴州: 中州古籍出版社, 2016: 79—80.
TANG C. The yearbook of Chenzhou [M]. Chenzhou: Zhongzhou Ancient Books Press, 2016: 79—80. (In Chinese)
- [11] 尹振东. 气象条件对可吸入颗粒物浓度的影响[J]. *环境科学与管理*, 2005, 30(3): 46—47.
YI Z D. The influence of the meteorological condition on the inhalable particles [J]. *Environmental Science and Management*, 2005, 30(3): 46—47. (In Chinese)
- [12] 李伟芳, 白志鹏, 史建武, 等. 天津市环境空气中细粒子的污染特征与来源[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(4): 394—400.
LI W F, BAI Z P, SHI J W, *et al.* Pollution characteristics and sources of fine particulate matter in ambient air in Tianjin City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(4): 394—400. (In Chinese)

- [13] 汤莉莉,汤蕾,花艳,等. 苏南三市秋冬季 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子和元素特征及源解析 [J]. 大气科学学报, 2015, 38(5):686—693.
TANG L L, TANG L, HUA Y, *et al.* Characteristics and source apportionment of water-soluble ions and elements in $PM_{2.5}$ in three cities of South Jiangsu in autumn and winter [J]. Transactions of Atmospheric Science, 2015, 38(5):686—693. (In Chinese)
- [14] 王丹璐,张有贤,牛武江. 兰州市冬季细颗粒中微量金属元素及无机可溶性离子来源分析 [J]. 环境工程学报, 2015, 9(8):3944—3954.
WANG D L, ZHANG Y X, NIU W J. Source analysis of trace metal elements and inorganic water-soluble ions in atmospheric fine particles in Lanzhou during winter [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(8):3944—3954. (In Chinese)
- [15] SRIMURUGANANDAM B, SHIVA NAGENDRA S M. Chemical characterization of PM_{10} , and $PM_{2.5}$, mass concentrations emitted by heterogeneous traffic [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(17):3144—3157.
- [16] 郑永杰,吕键. $PM_{2.5}$ 中无机元素的污染特征和来源分析[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(30):58—62.
ZHENG Y J, LV J. Pollution characteristics and source analysis of inorganic elements in $PM_{2.5}$ [J]. Science Technology and Engineering, 2015, 15(30):58—62. (In Chinese)
- [17] HUANG S, TU J, LIU H, *et al.* Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(36):5781—5790.
- [18] LI X, ZHANG Y, TAN M, *et al.* Atmospheric lead pollution in fine particulate matter in Shanghai, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(8):1118—1124.
- [19] 王素芳,贺铭. 我国土壤中钛、锆、钆和钍的环境背景值及分布规律[J]. 干旱环境监测, 1991(3):135—139.
WANG S F, HE M. Environmental background values and distribution of titanium, zirconium, hafnium and thorium in soils of China [J]. Arid Environmental Monitoring, 1991(3):135—139. (In Chinese)
- [20] 洪也,周德平,马雁军,等. 沈阳市夏秋季节大气细颗粒物元素浓度及分布特征[J]. 中国环境科学, 2010, 30(7):972—979.
HONG Y, ZHOU D P, MA Y J, *et al.* Trace element concentrations and distribution of atmospheric fine particles in the summer-fall in Shenyang [J]. China Environmental Science, 2010, 30(7):972—979. (In Chinese)
- [21] 古金霞,董海燕,吴丽萍,等. 天津市 $PM_{2.5}$ 中无机元素污染特征及来源分析[J]. 公路交通科技(应用技术版), 2010, 6(10):495—500.
GU J X, DONG H Y, WU L P, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of inorganic elements in $PM_{2.5}$ in Tianjin [J]. Highway Transportation Technology (Applied Technology Edition), 2010, 6(10):495—500. (In Chinese)
- [22] 纪元,康宏,李刚. 乌鲁木齐市冬季重污染天气下 $PM_{2.5}$ 中重金属污染特征及来源解析[J]. 干旱环境监测, 2016, 30(3):127—131.
JI Y, KANG H, LI G. The heavy metal pollution characteristics and source apportionment of $PM_{2.5}$ under the heavy pollution of Urumqi winter weather [J]. Arid Environmental Monitoring, 2016, 30(3):127—131. (In Chinese)
- [23] HUEGLIN C, GEHRIG R, BALTENSPERGER U, *et al.* Chemical characterisation of $PM_{2.5}$, PM_{10} and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(4):637—651.
- [24] KIM K H, LEE J H, JANG M S. Metals in airborne particulate matter from the first and second industrial complex area of Taejeon city, Korea [J]. Environmental Pollution, 2002, 118(1):41—51.
- [25] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990:87—90.
Environmental Monitoring of China. Background values of soil elements in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990:87—90. (In Chinese)
- [26] TIAN H Z, LU L, CHENG K, *et al.* Anthropogenic atmospheric nickel emissions and its distribution characteristics in China [J]. Science of the Total Environment, 2012, 417/418:148—157.
- [27] ZHANG R, JING J, TAO J, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of $PM_{2.5}$ in Beijing seasonal perspective [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(14):7053—7074.