

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016051802

郑元铸, 葛琳琳, 郑旭军, 等. 温州市区 PM<sub>2.5</sub> 无机元素污染特征及来源分析[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 84-91.

ZHENG Yuanzhu, GE Linlin, ZHENG Xujun, et al. Characteristics and source apportionment of inorganic elements in PM<sub>2.5</sub> in Wenzhou, Zhejiang [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 84-91.

## 温州市区 PM<sub>2.5</sub> 无机元素污染特征及来源分析

郑元铸<sup>1</sup> 葛琳琳<sup>2,3</sup> 郑旭军<sup>1</sup> 朱 川<sup>1</sup> 阮芳芳<sup>1</sup> 涂圣锋<sup>1</sup>  
施松微<sup>1</sup> 李 伟<sup>2,3</sup> 李素静<sup>2\*</sup>

(1. 温州市环境监测中心站, 温州, 325003; 2. 浙江大学, 生物质化工教育部重点实验室  
工业生态与环境研究所, 杭州, 310027; 3. 浙江大学, 环境工程研究所, 杭州, 310058)

**摘 要** 为探究温州市区大气细颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 及其 19 种无机元素的污染特征和主要来源, 分别于 2015 年 1 月、4 月、7 月以及 10 月(代表 4 个季度)在温州市区选取 4 个监测点位采集环境空气 PM<sub>2.5</sub> 样品共 112 个, 并利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)和原子荧光光度计(AFS)分析样品中 19 种无机元素的含量. 结果表明, 温州市区环境空气 PM<sub>2.5</sub> 平均质量浓度为  $83.6 \pm 50.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 温州市不同季节 PM<sub>2.5</sub> 浓度最低的均为市站(SZ), 春冬季南浦(NP)采样点 PM<sub>2.5</sub> 浓度最高. 19 种无机元素占 PM<sub>2.5</sub> 总量的 9.90%. 样品中主要元素为 Na、K、Ca、Si、Zn、Al、Mg 和 Fe, 占所测元素总量的 96.7%. 龙湾(LW)采样点 PM<sub>2.5</sub> 中 Fe、Al 和 Ca 元素在多数季节里浓度较高, 可能与采样点附近的机械阀门铸造企业和混凝土企业有关. 本研究利用富集因子法和主成分分析法进行 PM<sub>2.5</sub> 的初步来源分析, 结果表明, 温州市区 PM<sub>2.5</sub> 污染主要来源于燃煤、交通污染、金属冶炼/加工、建筑扬尘和海盐粒子.

**关键词** 温州, 细颗粒物, 无机元素, 富集因子, 主成分分析.

## Characteristics and source apportionment of inorganic elements in PM<sub>2.5</sub> in Wenzhou, Zhejiang

ZHENG Yuanzhu<sup>1</sup> GE Linlin<sup>2,3</sup> ZHENG Xujun<sup>1</sup> ZHU Chuan<sup>1</sup> RUAN Fangfang<sup>1</sup>  
TU Shengfeng<sup>1</sup> SHI Songwei<sup>1</sup> LI Wei<sup>2,3</sup> LI Sujing<sup>2\*</sup>

(1. Wenzhou Environmental Monitoring Center, Wenzhou, 325003, China;

2. Biomass chemical industry ministry of education key laboratory, Institute of Industrial Ecology and Environment, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China; 3. Institute of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310058, China)

**Abstract:** One hundred and twelve PM<sub>2.5</sub> samples were collected at 4 locations in urban districts of Wenzhou, Zhejiang Province in January, April, July and October (representing the four seasons) of 2015. The concentrations of 19 inorganic elements bounded to PM<sub>2.5</sub> were analyzed by inductively coupling plasma emission spectrograph (ICP-AES) and atomic fluorescence spectrophotometer (AFS), to identify the pollution characteristics and source apportionment. Results showed that the average mass concentration of PM<sub>2.5</sub> during the sampling period was  $83.6 \pm 50.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . The mean mass concentrations of PM<sub>2.5</sub> in SZ were the lowest in all seasons, and the concentrations of PM<sub>2.5</sub> in NP were the highest in spring and winter. The 19 inorganic elements accounted for 9.90% of the total PM<sub>2.5</sub>. Na, K, Ca, Si, Zn, Al, Mg and Fe were the dominant elements in PM<sub>2.5</sub>, accounting for 96.7% of the measured elements. The concentrations of PM<sub>2.5</sub>-bound Fe, Al and Ca were higher in LW in most of the season, possibly because of the mechanical valve commercial foundries and concrete

2016 年 5 月 18 日收稿(Received: May 18, 2016).

\* 通讯联系人, E-mail: sujing-li@zju.edu.cn

Corresponding author, E-mail: sujing-li@zju.edu.cn

companies nearby. The results of enrichment factor method and Principal Component Analysis (PCA) indicated that coal consumption, transportation source, metal smelting and processing, construction dust and sea salt were the main sources of PM<sub>2.5</sub> in Wenzhou.

**Keywords:** Wenzhou, fine particles, inorganic elements, enrichment factor, principal component analysis.

温州市地处浙江省东南部沿海地区,近年来经济发展迅速,具有独特的行业特征,以服装、制鞋、电器、汽摩配、泵阀和印刷包装等产业为主,是浙江省的经济中心之一.在其特有的行业结构下工业迅速发展,但同时雾霾、酸雨和臭氧等大气污染问题频频出现,尤其是在城区.为了有效地控制灰霾等大气污染问题,识别 PM<sub>2.5</sub>等污染物排放源显得至关重要.国内外研究表明,短期或长期暴露于空气动力学直径小于 2.5 μm 颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 的环境中,会引发支气管炎和哮喘,增加肺癌死亡率<sup>[1-2]</sup>;PM<sub>2.5</sub>的化学特性会影响云的形成、太阳辐射强度、降水以及大气能见度<sup>[3]</sup>.无机元素是 PM<sub>2.5</sub>的重要组成部分,主要来源于人为污染源(机动车尾气排放、燃料燃烧、金属冶炼和加工等)和地壳源(土壤风沙和海盐粒子等).

无机元素是环境空气中 PM<sub>2.5</sub>的重要组成部分,主要包括 Na、Si、Al 和 Ti 等地壳元素以及 Pb、Cr、Zn 和 Fe 等重金属元素.胡鸣<sup>[4]</sup>等对上海市冬季 PM<sub>2.5</sub>中无机元素进行分析时发现,Na、K、Fe 和 S 等 19 种无机元素占 PM<sub>2.5</sub>质量百分比的 9.2% ± 2.1%.张霖琳<sup>[5]</sup>等在研究 APEC 会议期间北京、天津、石家庄、保定和济南这 5 个城市大气 PM<sub>2.5</sub>中 10 种无机元素 (Al、Fe、Zn 和 Pb 等) 时发现,Al、Fe、Zn、Pb 浓度较高,在 102—103 ng·m<sup>-3</sup>的水平;Cu、Ba、Mn、As、Se 在 10—102 ng·m<sup>-3</sup>的水平;Ni 浓度较低,在 1—10 ng·m<sup>-3</sup>的水平.俞梁敏<sup>[6]</sup>等在研究昆山市大气 PM<sub>2.5</sub>中 22 种无机元素 (K、Ca、Fe、Cu、Ni 和 Mn 等) 时发现,大气 PM<sub>2.5</sub>中 22 种元素总量占比为 5.22%;刘忠马<sup>[7]</sup>等在研究南昌市大气 PM<sub>2.5</sub>中 Na、K、Si、S 和 Ca 等 23 种无机元素时,发现南昌市大气 PM<sub>2.5</sub>测定的元素中 S、Si、Ca、Al、K、Fe、Na 和 Mg 的质量分数分别为 4.6%、2.9%、2.8%、1.7%、1.7%、1.2%、1.2% 和 1.1%,其余 15 种元素占比均不足 1%.不同研究中分析的元素数量和种类不同,因此元素总含量也会有所差异.

重金属对人体健康危害很大,PM<sub>2.5</sub>中铁离子会促进羟基自由基的生成,破坏人体内的膜蛋白和 DNA,改变呼吸系统免疫反应使细胞坏死,从而导致肺部疾病<sup>[8]</sup>;利用动物模型研究吸入毒理学时发现,Zn 与人类肺部炎症有关<sup>[9]</sup>,进入体内会引发动脉硬化、心脏病以及高血压等疾病<sup>[3]</sup>;Cr、Ni、Pb 和 Cd 等有毒重金属均具有致癌性.国内外有很多对不同城市大气 PM<sub>2.5</sub>中无机元素污染特征及来源解析的研究<sup>[10-12]</sup>.

目前,还没有关于温州市区大气 PM<sub>2.5</sub>中无机元素污染特征以及来源解析的研究.根据温州市区污染物排放的季节变化特征以及气象因素等,本研究在温州市城区设置 4 个采样点,分 4 个季度采集 PM<sub>2.5</sub>样品,研究 2015 年温州市城区不同区域大气 PM<sub>2.5</sub>中 19 种无机元素的富集特征,探讨无机元素的主要污染来源,为温州市大气污染防治对策提供有力的数据支持.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 样品采集

根据《环境空气颗粒物源解析监测技术方法指南(试行)》(以下简称指南)中规定的环境受体样品监测点布点原则,为了充分了解温州市区大气 PM<sub>2.5</sub>中 19 种无机元素的污染及来源特征,本研究选取温州市主城区 4 个国控(或省控)监测点位,温州市环境监测中心站(简称 SZ)、温州市环境监测中心站瓯海分站(简称 OH)、龙湾区环境空气监测点(简称 LW)以及南浦环境空气监测点(简称 NP)进行采样.这些国控(或省控)点经过了优化布点并通过了国家和省环保主管部门的验收.4 个采样点均位于温州市主城区.SZ 点位于鹿城区,NP 和 OH 点位于瓯海区,LW 点位于龙湾区;SZ 采样点位于瓯江边,周围是学校 and 居民区,大气污染源相对较少;NP 采样点位于温州大道和南浦路交汇处,两条道路均是双向六车道的市区交通干道,平时车流量大;OH 附近住宅区密集,紧邻交通干道,车流量较大,且附近有一些较大的货运公司;LW 点位于瓯江附近的居民区,周边有一些机械阀门铸造企业和混凝土企业.4 个站点同

步采集得到的环境受体样品能够代表温州市区空气中颗粒物的来源状况.采样点位基本情况见表 1.

根据指南中对采样时间及周期的规定,本项目在充分研究了温州市颗粒物浓度、排放源的季节性变化特征和气象因素后,分别于 2015 年 1 月 4 日—12 日(冬季)、4 月 16 日—25 日(春季)、7 月 22 日—29 日(夏季)和 10 月 18 日—24 日(秋季)对 4 个采样点进行同步  $PM_{2.5}$  监测采样.采样器为崂应 2030 型智能 TSP 中流量采样器,采样器流量为  $100 L \cdot min^{-1}$ .单日采样时间满足样品分析检出限要求,且具有代表性,设置采样时间为 20 h,本研究采用聚丙烯滤膜采样分析,共采集样品 112 个.采样前后滤膜均放在温度  $20\text{ }^{\circ}C$ 、相对湿度  $50\% \pm 5\%$  相对湿度(RH)条件下的恒温恒湿箱内平衡 24 h 以上.

表 1 采样点位基本情况

Table 1 Description of the sampling sites

序号 Number	采样点 Sampling site	采样地点 Location
1	温州市环境监测中心站(SZ)	经度:120°40'15" 纬度:28°01'00"
2	南浦环境监测站点(NP)	经度:120°40'29.2" 纬度:27°59'17.8"
3	龙湾区环境监测站点(LW)	经度:120°4'36" 纬度:27°58'29"
4	温州市环境监测中心站瓯海分站(OH)	经度:120°38'04" 纬度:28°00'32"

## 1.2 样品分析

取 1/2 聚丙烯滤膜样品,用陶瓷剪刀剪成小块置于烧杯中,电热板消解(盐酸-硝酸体系)后,利用 Optima 2100 DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定 18 种无机元素的含量,所测元素包括铝(Al)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、硅(Si)、钾(K)、镁(Mg)、锰(Mn)、钠(Na)、镍(Ni)、铅(Pb)、钛(Ti)、钙(Ca)、钒(V)、砷(As)和锌(Zn);将另外 1/2 聚丙烯滤膜样品,用陶瓷剪刀剪成小块置于烧杯中,电热板消解(硝酸-高氯酸体系)后,利用原子荧光光度计(AFS-230E)测定 Hg 元素的含量,详细步骤参考《环境空气颗粒物来源解析监测方法指南(试行)》.

## 1.3 质量保证及控制

每次分析前,用 ICP-AES 测定已知浓度的标准溶液,确保检测浓度与实际值误差在 5% 以内;每 10 个样品抽取一个样品进行重复样测定,确保前后两次测量的误差不超过 10%;实验设置 5 组试剂空白与膜空白,扣除试剂与膜本底中无机元素对实验结果的干扰.

## 1.4 源解析方法

富集因子法常用来定性判断人为污染源对  $PM_{2.5}$  中无机元素的贡献<sup>[13-14]</sup>.元素的富集因子(enrichment factor, EF)可以用来表征大气环境中元素的富集程度.EF 等于气溶胶中元素  $i$  和参比元素质量浓度的比值除以地壳中对应元素与参比元素的质量浓度比值.其计算方法见式(1):

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

式中,  $C_i$  为元素  $i$  的质量浓度,  $C_n$  为参比元素  $n$  的质量浓度.

当某种元素的富集因子  $EF > 10$  时,表示该元素主要来源于人为污染;当  $1 < EF \leq 10$  时,表示该元素来自人为污染和自然污染的混合来源;当 EF 的值接近 1 时,通常认为该元素主要来自土壤或岩石风化等自然来源,相对于地壳而言没有富集<sup>[15]</sup>.参比元素应选择主要来自地壳,化学性质稳定、并且与其他元素有明显相关性的元素.

主成分分析(Principle Component Analysis, PCA)是一种多元统计分析方法,常用于分析环境污染的主要来源.通过考虑各指标间的相互关系,利用降维的思想把多个指标转换成较少的几个互不相关的综合指标,从而使分析过程变得简单.本研究利用统计软件 SPSS19.0 对样品进行主成分分析.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 温州市区采样期间环境空气中 $PM_{2.5}$ 质量浓度的时空分布特征

研究发现,温州市 2015 年采样期间  $PM_{2.5}$  质量浓度变化范围为  $20.5\text{—}230.8\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 年均浓度为

83.6±50.2 μg·m<sup>-3</sup>. 如图 1 表明, 4 个采样点春、冬季节 PM<sub>2.5</sub> 平均值都高于《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 二级日均质量浓度限值(75 μg·m<sup>-3</sup>); 夏秋季 PM<sub>2.5</sub> 平均值都低于二级日均浓度限值标准. PM<sub>2.5</sub> 平均质量浓度从高到低依次为冬季>春季>秋季>夏季. 冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 浓度最高, 夏季最低. 冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 污染严重的原因主要为: 冬季气象状况稳定, 大气扩散条件差; 外源大气污染物的影响较大. 夏季浙江沿海地区多台风, 大气扩散条件好, 还有夏季降雨天较多, 因此夏季大气 PM<sub>2.5</sub> 浓度水平较低. 另外, 温州市不同季节 PM<sub>2.5</sub> 浓度最低的均为 SZ; 春冬季 NP 采样点 PM<sub>2.5</sub> 浓度最高; 夏秋季 NP、LW 和 OH 等 3 个采样点 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度水平基本一致. SZ 四季 PM<sub>2.5</sub> 浓度较低, 可能是因为采样点周围是学校 and 居民区, 大气污染来源相对较少, 且位于瓯江边上, 大气扩散条件好. NP 采样点位于温州大道和南浦路交汇处, 两条道路均是双向六车道的市区交通干道, 平时车流量大; 紧临着几家汽修店和衣料加工作坊; 且 NP 的南北两侧是两片比较高大的建筑群, 春冬季大气扩散条件差, 导致 NP 采样点 PM<sub>2.5</sub> 浓度高于其他采样点.

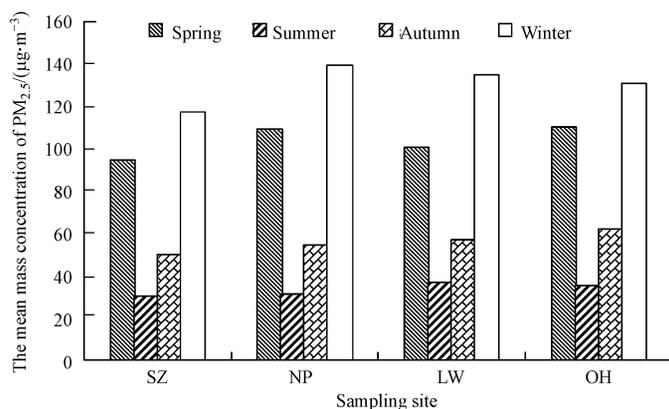


图 1 温州市 2015 年采样期间 PM<sub>2.5</sub> 的质量浓度

Fig.1 Mass concentrations of PM<sub>2.5</sub> during the sampling period in Wenzhou, 2015

## 2.2 不同季节和采样点化学元素浓度变化趋势

温州市环境空气 PM<sub>2.5</sub> 中 19 种无机元素平均浓度占 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的 9.90%, 其中 Hg 元素未检出. Na、K、Ca、Si、Zn、Al、Mg 和 Fe 为主要元素, 占所测元素总量的 96.7%. 8 种主要无机元素平均质量浓度依次为 Si > K > Na > Fe > Ca > Al > Zn > Mg, 其中 Si、Fe、Al、Ca 和 Mg 是公认的地壳元素, 主要来自土壤和扬尘; Na、K 和 Mg 主要来自海盐粒子<sup>[16]</sup>; Zn 主要来源于轮胎(橡胶材质)磨损以及镀锌材料<sup>[3]</sup>. Cr、Cu 和 Mn 等其余 10 种无机元素的含量均比较低, 总量占 PM<sub>2.5</sub> 的 0.33%.

图 2 是 4 个采样点 PM<sub>2.5</sub> 中 19 种无机元素平均质量浓度的季节变化, 可以看出春冬季元素质量浓度明显高于夏秋季, 与 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度季节变化趋势一致. 不同采样点主要元素均为 Na、K、Ca、Si、Zn、Al、Mg 和 Fe. 不同季节 NP、LW 和 OH 采样点的 Na、K、Si 和 Fe 等元素质量浓度高于 SZ 点, 与 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度空间分布特征具有一致性. LW 采样点 PM<sub>2.5</sub> 中 Fe、Al 和 Ca 元素在多数季节里浓度较高, 可能与采样点附近的机械阀门铸造企业和混凝土企业有关.

温州市区 PM<sub>2.5</sub> 中无机元素浓度与其他城市对比(见表 2), 可以看出 K、Ca、Al、Mg、Fe 和 Pb 等元素浓度水平低于北京和石家庄等北方城市, 与福州、武汉、上海等城市基本相当, 高于韩国和瑞士等城市浓度水平; Zn、Cr、Cu、Mn、Ni、Ti 和 As 等元素浓度水平与国内其他城市基本相当, 但明显高于韩国和瑞士等国家; 温州和其他城市 PM<sub>2.5</sub> 中 V、Hg、Cd 和 Co 等元素浓度非常低, 基本未检出.

## 2.3 温州市区环境空气 PM<sub>2.5</sub> 来源解析

### (1) 元素富集特征

颗粒物中元素的富集因子可用于定性判断元素的来源, 计算过程中常用的参比元素有 Fe、Ti、Ca 和 Al 等<sup>[20]</sup>, 本研究选择 Al 作为参比元素, 假设燃煤等人为源对 Al 没有影响. 参考《中国土壤背景值》一书中温州地区土壤背景值平均值作为参比系统, 计算温州市区环境空气 PM<sub>2.5</sub> 中 19 种无机元素的富集因子, 结果见表 3.

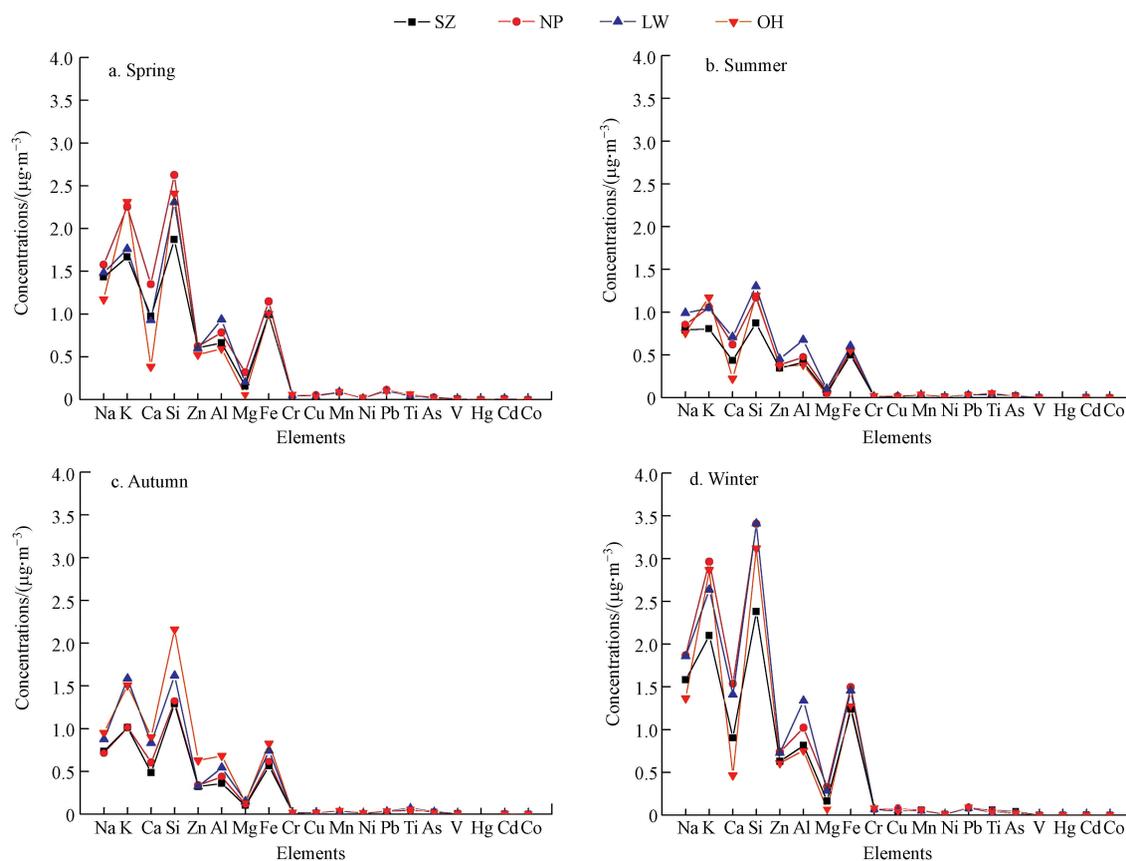


图2 温州市4个采样点不同季节PM<sub>2.5</sub>中无机元素浓度

Fig.2 Inorganic element concentrations of PM<sub>2.5</sub> at the four sites during four seasons in Wenzhou, Zhejiang

表2 不同城市无机元素浓度水平对比

Table 2 Comparisons of inorganic element concentrations in different cities

地区	温州 (本研究)	北京 <sup>[10]</sup>	石家庄 <sup>[10]</sup>	武汉 <sup>[10]</sup>	上海 <sup>[17]</sup>	福州 <sup>[18]</sup>	Gwangju (Korea) <sup>[12]</sup>	Bern (Switzerland) <sup>[19]</sup>
年份	2015	2009—2010	2009—2010	2012—2013	2009—2010	2007—2008	2001—2002	1998—1999
采样点	城区	城区	城区	城区	城区	城区	城区	城区
PM <sub>2.5</sub>	83.6±50.2	123.45±71.59	191.19±104.29	106.5	62.25	44.33	21.24±13.71	24.6
Na	1.19±0.86	—	—	—	6.12±4.40	—	0.185±0.204	0.084
K	1.73±1.08	1.73±1.27	3.42±2.14	1.53	1.67±0.87	0.583±0.296	0.535±0.896	0.186
Ca	0.80±0.76	2.42±3.00	4.27±5.60	4.30	3.01±1.39	0.802±0.478	0.349±0.574	0.106
Si	2.03±1.23	—	—	—	—	1.863±1.328	0.114±0.095	—
Zn	0.51±0.35	0.32±0.24	0.68±0.47	290.78*	0.24±0.12	0.281±0.153	0.057±0.039	—
Al	0.68±0.40	0.97±1.23	1.41±1.62	—	1.54±1.24	0.465±0.346	0.319±0.570	0.026
Mg	0.15±0.17	0.59±0.70	0.64±0.72	0.79	1.87±1.17	0.068±0.021	0.144±0.225	0.013
Fe	0.91±0.55	1.49±1.43	1.84±1.76	1.68	1.33±1.08	0.655±0.435	0.408±0.539	0.204
Cr	37.7±36.6*	0.02±0.12	0.01±0.01	7.91*	0.01±0.01	0.016±0.009	—	—
Cu	31.4±27.9*	0.04±0.03	0.04±0.04	25.27*	0.02±0.01	0.180±0.133	0.011±0.007	0.009
Mn	52.8±38.0*	0.07±0.04	0.12±0.08	97.25*	0.07±0.03	0.048±0.030	0.018±0.020	0.004
Ni	12.1±8.88*	0.01±0.01	0.01±0.01	4.80*	0.01±0.01	0.004±0.003	0.005±0.003	0.001
Pb	63.0±54.4*	0.14±0.11	0.30±0.22	158.40*	0.06±0.06	0.040±0.020	0.030±0.029	0.030
Ti	47.2±29.3*	0.04±0.04	0.04±0.05	0.88*	—	0.045±0.031	0.019±0.025	—
As	22.7±19.4*	0.03±0.05	0.02±0.02	34.71*	—	0.023±0.012	—	0.000
V	5.13±5.07*	0.00±0.00	0.00±0.00	—	—	0.004±0.002	0.004±0.006	0.002
Hg	N.D.	—	—	—	—	—	—	—
Cd	4.96±7.47*	0.00±0.00	0.01±0.00	4.27*	0.001±0.001	—	—	0.000
Co	0.70±0.62*	0.00±0.00	0.00±0.00	—	—	—	0.000±0.000	—

注：\*标注的组分单位是 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ，其余组分单位是 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ；N.D.表示浓度未检出；“—”表示未检测项。

Note: The units of components with \* were  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , the other were  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; N.D. means undetected; “—” means not analysed.

表 3 温州城区 PM<sub>2.5</sub>中无机元素富集因子Table 3 Inorganic elements enrichment factor of PM<sub>2.5</sub> in Wenzhou city

成分 Elements	土壤背景值 Soil background value/%	春季 Spring	夏季 Summer	秋季 Autumn	冬季 Winter	年均 Annual average
Na	0.63	24.85	22.83	21.03	22.20	22.73
K	1.91	11.58	9.06	10.75	11.59	10.75
Ca	0.45	22.35	18.69	25.39	20.10	21.63
Zn	1.11×10 <sup>-2</sup>	584.5	587.6	595.1	509.7	569.2
Mg	0.60	3.35	1.98	3.29	2.95	2.89
Fe	3.07	3.72	3.02	3.64	3.73	3.53
Cr	5.23×10 <sup>-3</sup>	104.7	52.93	46.23	112.5	79.09
Cu	2.00×10 <sup>-3</sup>	229.7	118.8	130.3	227.5	176.6
Mn	6.19×10 <sup>-2</sup>	15.58	9.25	8.88	7.65	10.34
Ni	2.21×10 <sup>-3</sup>	82.73	79.29	84.05	38.67	71.19
Pb	4.07×10 <sup>-3</sup>	278.9	131.2	128.3	176.8	178.8
Ti	0.36	1.50	2.00	2.45	1.00	1.74
As	7.60×10 <sup>-4</sup>	321.18	440.0	462.2	301.0	381.1
V	7.79×10 <sup>-3</sup>	13.78	7.22	14.85	0.43	9.07
Hg	1.18×10 <sup>-5</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	1.27×10 <sup>-5</sup>	8976	3700	5381	1691	4937
Co	9.10×10 <sup>-4</sup>	17.95	6.33	8.26	4.95	9.37

由表 3 得,温州市区 PM<sub>2.5</sub>中无机元素的富集因子变化范围较大.Cd、Zn 和 As 等元素的富集因子都远大于人为污染判断值 10,说明这些元素受人为污染严重.元素的富集因子从高到低依次为: Cd、Zn、As、Pb、Cu、Cr、Ni、Na、K、Mn、V、Co 和 Ca 元素的富集因子在 10—40 范围左右,说明这些元素主要来自人为污染.Fe、Mg 和 Ti 的富集因子在 1 左右,说明主要来自土壤等地壳源.

通常可以根据元素的来源划分定性判断大气细颗粒物 PM<sub>2.5</sub>的主要污染来源.有研究表明,Pb、Cr 和 As 是表征煤燃烧的元素<sup>[21-23]</sup>;Pb、Cu 和 Cd 是表征机动车来源的特征元素<sup>[21-22]</sup>,Cu 主要来自刹车片磨损和柴油发动机<sup>[23]</sup>;Ni 和 V 是表征石油燃烧的元素<sup>[24-25]</sup>;Zn 与交通污染源有关<sup>[25]</sup>;Na 主要来自海盐粒子和土壤风沙尘;K 与生物质燃烧有关;Ca 是建筑尘的标识组分<sup>[26]</sup>;另外,Pb、Zn、Cd 和 Cr 也可能与金属冶炼和加工有关<sup>[27-29]</sup>.据温州市国民经济和社会发展公报统计<sup>[30]</sup>,2015 年末机动车保有量 202.68 万辆,比上年末增加 14.45 万辆;电气、鞋业、服装、汽摩配和泵阀五大支柱产业增加值比上年增长 7.0%,占全部规上工业增加值比重 49.5%;全年用电量 344.00 亿千瓦时.根据富集因子的分析结果,结合实际情况,判断温州市区大气 PM<sub>2.5</sub>中无机元素的主要污染源包括燃煤、金属冶炼和加工、交通污染源(机动车尾气、轮胎和刹车磨损以及二次扬尘等)、建筑扬尘以及海盐粒子.

## (2) 主成分分析结果

本研究利用 SPSS (Statistical Product and Service Solutions) 19.0 统计软件,对温州市区大气 PM<sub>2.5</sub>中 19 种无机元素进行主成分分析.通过方差最大旋转法,解析得到 4 个主要成分,解释了总变量的 80.68%,分析结果见表 4.

由表 4 可以看出,主成分 1 解释了总方差的 47.99%,其中元素 Mn (0.901)、Zn (0.866)、Pb (0.873) 和 Cd (0.810) 的载荷比较大,由于 Pb、Cd 和 Zn 主要来源为燃煤和机动车尾气,因此可以判断主成分 1 主要来自煤的燃烧以及机动车尾气排放;主成分 2 和主成分 3 分别解释了总方差的 18.72%和 8.71%,其中载荷较高的元素分别是 Cr (0.795) 和 Ni (0.496),通常认为元素 Cr 和 Ni 与燃煤排放和石油燃烧的工业排放源有关,可以得出主成分 2 和 3 主要来自燃煤和石油燃烧源;主成分 4 中 Cu 的载荷较大,一般认为 Cu 来自金属冶炼,同时也是机动车刹车磨损和尾气排放的重要产物之一,因此主成分 4 可能是金属冶炼和交通污染源.综合主成分分析结果可知,温州市区大气 PM<sub>2.5</sub>中无机元素主要来源为煤的燃烧、交通污染源、金属冶炼和加工、建筑扬尘以及海盐粒子.

表 4 主成分分析因子载荷矩阵负载系数

Table 4 Matrix of load factor of principal component analysis

元素 Element	主成分 1 The first component	主成分 2 The second component	主成分 3 The third component	主成分 4 The fourth component
Na	0.797	-0.502	0.093	-0.007
K	0.698	0.291	-0.337	0.407
Ca	0.780	-0.106	-0.404	-0.284
Si	0.718	0.436	-0.314	-0.032
Zn	0.866	-0.269	0.200	0.045
Al	0.725	0.278	-0.425	-0.198
Mg	0.661	-0.433	-0.374	-0.279
Fe	0.783	0.480	-0.222	-0.058
Cr	0.482	0.795	0.057	-0.086
Cu	0.543	-0.079	-0.175	0.712
Mn	0.901	0.155	0.315	-0.026
Ni	0.608	0.482	0.496	0.025
Pb	0.873	-0.309	0.105	0.144
Ti	0.464	0.527	0.317	-0.055
As	0.635	-0.407	0.267	0.047
V	0.565	-0.654	0.198	-0.081
Cd	0.810	-0.288	0.255	-0.145
Co	0.039	0.566	0.328	-0.088
贡献率/%	47.99	18.72	8.71	5.26
累计贡献率/%	47.99	66.71	75.42	80.68
特征值	8.638	3.369	1.567	0.947

### 3 结论 (Conclusion)

(1) 温州市区 2015 年大气细颗粒物  $PM_{2.5}$  的年平均浓度为  $(83.6 \pm 50.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 年均浓度从高到低依次为冬季>春季>秋季>夏季; 市站 (SZ) 采样点  $PM_{2.5}$  年均浓度最低, 春冬季南浦 (NP) 采样点  $PM_{2.5}$  质量浓度相对较高。

(2) 19 种无机元素平均浓度占  $PM_{2.5}$  质量浓度的 9.90%, 浓度最高的是 Si; 微量金属元素中 Zn 浓度最高。龙湾 (LW) 采样点  $PM_{2.5}$  中 Fe、Al 和 Ca 元素在多数季节里浓度较高, 可能与采样点附近的机械阀门铸造企业和混凝土企业有关。

(3) 富集因子法和主成份分析法结果表明, 温州市区环境空气中  $PM_{2.5}$  主要来自燃煤、交通污染源、金属冶炼及加工、建筑扬尘和海盐粒子。

#### 参考文献 (References)

- [1] OLE R N, ZORANA J A, ROB B, 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 Oncol*, 2013, 14: 813-822.
- [2] ROSANA G, MIRYAM P, TOMÁS M, et al. Short-term impact of particulate matter ( $PM_{2.5}$ ) on respiratory mortality in Madrid[J]. *International Journal of Environmental Health Research*, 2011, 21(4): 260-274.
- [3] 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: 3144-3157.
- [4] 胡鸣, 张懿华, 赵倩彪. 上海市冬季  $PM_{2.5}$  无机元素污染特征及来源分析[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(7): 1993-1999.  
HU M, ZHANG Y H, ZHAO Q B. Characteristics and sources of inorganic elements in  $PM_{2.5}$  during wintertime in Shanghai[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(7): 1993-1999(in Chinese).
- [5] 张霖琳, 薛荔栋, 吕怡兵, 等. APEC 会期 5 个城市空气细颗粒物中重金属健康风险评估[J]. *环境化学*, 2015, 34(6): 1218-1220.  
ZHANG L L, XUE L D, LV Y B, et al. Health risk assessment of heavy metal in fine particulate matter in five cities during APEC conference[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(6): 1218-1220(in Chinese).
- [6] 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<sub>2.5</sub> in Kunshan[J]. Environmental Science and Management, 2015, 40(6): 22-25(in Chinese).
- [ 7 ] 刘忠马,徐义邦,樊孝俊,等. 南昌市秋季大气 PM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub> in autumn in Nanchang[J]. Environment Pollution and Control, 2015, 37(9): 55-59(in Chinese).
- [ 8 ] MARIO A M T, HUGO S N, LEONEL H M, et al. Potential sources of trace metals and ionic species in PM<sub>2.5</sub> in Guadalajara, Mexico: A Case Study during Dry Season[J]. Atmosphere, 2015, 6: 1858-1870.
- [ 9 ] SALDIVA P H N, CLARKE R W, COULL B A, et al. Lung inflammation induced by concentrated ambient air particles is related to particle composition[J]. Am J Respir Crit Care Med, 2002, 165: 1610-1617.
- [10] ZHAO P S, DONG F, HE D, et al. Characteristics of concentrations and chemical compositions for PM<sub>2.5</sub> in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13: 4631-4644.
- [11] ZHANG F, WANG Z W, CHENG H R. et al. Seasonal variations and chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Wuhan central China[J]. 2015, 518-519: 97-105.
- [12] LEE H L, PARK S S, KIM K W, et al. Source identification of PM<sub>2.5</sub> particles measured in Gwangju, Korea[J]. Atmospheric Research, 2008, 88:199-211.
- [13] 周志恩,张丹,张灿. 重庆城区不同粒径颗粒物元素组分研究及来源识别[J]. 中国环境监测, 2013, 29(2): 9-14.  
ZHOU Z E, ZHANG D, ZHANG C. Element composition and source identify of different particle size in Chongqing down city[J]. Environmental Monitoring in China, 2013, 29(2): 9-14(in Chinese).
- [14] KHARE P, BARUAH B P. ELEMENTAL characterization and source identification of PM<sub>2.5</sub> using multivariate analysis at the suburban site of North-East India[J]. Atmospheric Research, 2010, 98, 148-162.
- [15] HUANG L K, WANG K, YUAN C S, et al. Study on the seasonal variation and source apportionment of PM<sub>10</sub> in Harbin, China[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2010, 10: 86-93.
- [16] XU L L, YU Y K, YU J S, et al. Spatial distribution and sources identification of elements in PM<sub>2.5</sub> among the coastal city group in the Western Taiwan Strait region, China[J]. Science of the Total Environment, 2013, 442: 77-85.
- [17] WANG J, HU Z M, CHEN Y Y, et al. Contamination characteristics and possible sources of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in different functional areas of Shanghai, China[J]. Atmospheric Environment, 2013, 68:221-229.
- [18] XU L L, CHEN X Q, CHEN J S, et al. Seasonal variations and chemical compositions of PM<sub>2.5</sub> aerosol in the urban area of Fuzhou, China [J]. Atmospheric Research, 2012, 104-105: 264-272.
- [19] HUEGLINA C, GEHRIGA R, BALTENSPERGER U, et al. Chemical characterisation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 637-651.
- [20] 林晓辉,赵阳,樊孝俊,等. 南昌市秋季大气 PM<sub>2.5</sub>中金属元素富集特征及来源分析[J]. 环境科学, 2016, 37(1): 35-40.  
LIN X H, ZHAO Y, FAN X J, et al. Enrichment characteristics and source analysis of metal elements in PM<sub>2.5</sub> in autumn in Nanchang City[J]. Environmental Science, 2016, 37(1): 35-40(in Chinese).
- [21] HSU C Y, CHIANG H C, LIN S L, et al. Elemental characterization and source apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the western coastal area of central Taiwan[J]. Science of the Total Environment, 2016, 541:1139-1150.
- [22] FANG G C, WU Y S, CHANG S Y, et al. Size distributions of ambient air particles and enrichment factor analyses of metallic elements at Taichung Harbor near the Taiwan Strait[J]. Atmospheric Research, 2006, 81: 320-333.
- [23] TOSCANO G, MORET I, GAMBARO A, et al. Distribution and seasonal variability of trace elements in atmospheric particulate in the Venice Lagoon[J]. Chemosphere, 2011, 85: 1518-1524.
- [24] WANG X H, BI X H, SHENG G Y, et al. Chemical Composition and sources of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosols in Guangzhou, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2006, 119: 425-439.
- [25] 康苏花,马玲,李海,等. 石家庄市冬季大气颗粒物中元素组分的特征分析[J]. 河北工业科技,2015, 32(2): 172-176.  
KANG S H, MA L, LI H, et al. Feature analysis on elemental composition of atmospheric particulate matter in winter in Shijiazhuang City [J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2015, 32(2): 172-176(in Chinese).
- [26] 王伟,张静,姬亚芹,等. 鞍山市夏季 PM<sub>2.5</sub>中元素污染特征与来源初探[J]. 南开大学学报(自然科学版),2015, 48(1): 34-39.  
WANG W, ZHANG J, JI Y Q, et al. Pollution characteristics and source analysis of PM<sub>2.5</sub>-bound inorganic elements in summer in Anshan [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis, 2015, 48(1): 34-39(in Chinese).
- [27] ZHANG R, JING J, TAO J, et al. Chemical characterization and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Beijing seasonal perspective[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13: 7053-7074.
- [28] WIDORY D, LIU X D, DONG S P. Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP&PM<sub>2.5</sub>) in Beijing[J]. Atmos Environ, 2010, 44: 3679-3687.
- [29] 张霖琳,王超,刀谱,等. 京津冀地区城市环境空气颗粒物及其元素特征分析[J]. 中国环境科学,2014, 34(12):2993-3000.  
ZHANG L L, WANG C, DAO X, et al. Characterization of elements in air particulate matters in Beijing-Tianjin-Hebei megacities, China. [J]. China Environmental Science, 2014, 34(12): 2993-3000(in Chinese).
- [30] 温州市统计局 国家统计局温州调查队.温州市 2015 年国民经济和社会发展统计公报[R], 2016.