

# 上海浦东新区环境空气重金属污染特征及来源解析

丁溪萍, 徐建平

(浦东新区环境监测站, 上海 200135)

**摘要:**于2012年3月—2013年2月在浦东新区城区点和郊区点采集TSP样品,利用双酸消解原子荧光法、ICP法分析了样品中的13种元素。结果表明,除As略超标外其他元素均达标,城区点和郊区点环境空气重金属年均值排在前3位的元素是:Fe、Sn、Zn,占样品金属总量的83%~87%;排在末4位的元素是:Ni、Cr、As、Cd,占金属总量的1%~2%。通过EPA PMF 5.0模型运算结果,在城区中6个因子贡献比最高的31.5%为Sn+Fe+Mn,贡献比最低的2.1%为Hg;在郊区中6个因子贡献比最高的36.4%为Pb+Cu,贡献比最低的9.2%为Fe+Sn+Mn。浦东新区富集因子 $E \leq 10$ 的元素有Cr、V、Ba、Mn、Ni、Fe、 $Hg_{\text{城}}$ 、 $Cu_{\text{郊}}$ 、As;富集因子 $E > 10$ 的元素有 $Hg_{\text{郊}}$ 、 $Cu_{\text{城}}$ 、Zn、Pb、Cd、Sn。

**关键词:**浦东新区;环境空气;重金属;正定矩阵因子分析;富集因子

中图分类号:X513

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2016)04-0046-04

## Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metal Pollution in Ambient Air in Pudong New Area

DING Xi-ping, XU Jian-ping

(Pudong New Area Environmental Monitoring Station, Shanghai 200135, China)

**Abstract:** Samples of TSP were collected from the urban and suburban areas of Pudong new area from March 2012 to February 2013, and 13 elements in the samples were analyzed by atomic fluorescence coupled with dual-acid digest and ICP method. The results showed that all elements in the ambient air were within the limit except as which slightly exceeded the limit. The mass concentrations of the top three elements were Fe, Sn, and Zn, accounting for 83% - 87% of the total metals in the air of urban and suburban areas; the least concentrated elements were Ni, Cr, As, Cd, accounting for 1% ~ 2% of the total metals. By EPA PMF5.0 model calculation, the highest contribution ratio among the 6 factors in the urban area was 31.5% for Sn + Fe + Mn; and the lowest was 2.1% for Hg; the highest contribution among the 6 factors in the suburbs was 36.4% for Pb + Cu and the lowest 9.2% for Fe + Sn + Mn. Metals with the enrichment factor E values fell below 10 were Cr, V, Ba, Mn, Ni, Fe,  $Hg_{\text{suburb}}$ ,  $Cu_{\text{downtown}}$ , As, and those above the value of 10 were  $Hg_{\text{suburb}}$ ,  $Cu_{\text{downtown}}$ , Zn, Pb, Cd, and Sn.

**Key words:** Pudong new area; Ambient air; Heavy metals; Positive definite matrix factor analysis; Enrichment factor

城市空气中颗粒物污染问题近年来受到人们越来越多的关注,尤其是大气中细小颗粒物由于其体积小、重量轻,能长期飘浮在空气中,这种微粒能通过呼吸系统进入人体肺部,其本身或其中所承载或吸附的毒性重金属和毒性有机污染物可对人类健康构成严重威胁<sup>[1]</sup>。为了解浦东新区城郊环境空气中重金属污染分布特征,于2012年3月—2013年2月对13种重金属污染状况进行了调查分析。

### 1 研究方法

#### 1.1 仪器

美国PE公司的DV 2100型电感耦合等离子

发射光谱仪;美国PE公司的PE 800型原子吸收分光光度计;北京海光仪器公司的AFS-3100双道原子荧光光度计;TH1000C大流量采样器;0.1 mg感量的大盘分析天平。

#### 1.2 样品采集

采样过程按照《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194—2005)。采样日期为每月5,10,15,20,25,30日,每次连续24 h采样,共收集了60个TSP样品。城区点在上海内环线内,浦东新区

收稿日期:2015-06-11;修订日期:2016-04-10

作者简介:丁溪萍(1969—),女,工程师,本科,从事环境监测工作。

环境监测站楼顶(城市居住区)。郊区点在上海 G1501 郊环线外,浦东新区环境监测站惠南分站楼顶(农业生产区)。

### 1.3 分析测定

#### 1.3.1 样品消解

取 1/4 大张 TSP 滤膜,用陶瓷剪刀剪成小块置于 Teflon 烧杯中,加入 10% 的硝酸 5 mL 和 5% 的盐酸 5 mL,盖上表面皿,在 100 °C 加热回流 2.0 h,冷却后用去离子水淋洗,过滤,定容至 25 mL。

#### 1.3.2 样品测定

As、Hg 用原子荧光法测定; Cd 用石墨炉原子吸收分光光度法测定; Pb 用火焰原子吸收分光光度法测定; Cu、Pb、Zn、Ni、Cr、Fe、Mn、Sn、V 用电感耦合等离子发射光谱法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环境空气中重金属年均值

环境空气中重金属年均值见表 1。Pb、Cd、Hg、As 标准值采用文献[2]中年平均二级限值; Ni 标准值采用文献[3-4]年均值。

表 1 2012 年浦东新区环境空气中重金属年均值

$\mu\text{g}/\text{m}^3$

元素	测点	年样品数	最小值	最大值	年均值	标准偏差	相对标准偏差/%	文献值
Pb	城区点	68	0.025	0.111	0.062	0.022	36.3	0.500
	郊区点	70	0.020	0.087	0.049	0.021	42.6	
Cd	城区点	70	0.001	0.003	0.002	0.001	44.3	0.005
	郊区点	71	0.003	0.004	0.003	0.000	9.1	
Hg <sup>①</sup>	城区点	69	0.019	0.066	0.039	0.015	38.8	50
	郊区点	70	0.073	0.188	0.127	0.032	25.6	
As	城区点	68	0.003	0.017	0.009	0.005	53.0	0.006
	郊区点	69	0.005	0.008	0.007	0.001	13.7	
Ni	城区点	68	0.006	0.013	0.010	0.002	18.8	0.020
	郊区点	70	0.006	0.010	0.008	0.002	19.4	
Cr	城区点	68	0.006	0.013	0.011	0.002	18.5	
	郊区点	70	0.004	0.010	0.007	0.002	27.0	
Cu	城区点	68	0.029	0.060	0.039	0.009	23.2	
	郊区点	70	0.009	0.029	0.019	0.006	31.0	
Zn	城区点	68	0.035	0.231	0.170	0.057	33.7	
	郊区点	70	0.047	0.280	0.176	0.062	35.4	
Fe	城区点	68	0.743	2.408	1.639	0.535	32.6	
	郊区点	70	0.397	1.546	0.938	0.402	42.9	
Mn	城区点	68	0.027	0.088	0.058	0.019	32.6	
	郊区点	70	0.023	0.062	0.042	0.015	35.5	
Sn	城区点	68	0.142	0.478	0.275	0.112	40.5	
	郊区点	70	0.096	0.350	0.208	0.090	43.5	
Ba	城区点	68	0.029	0.132	0.054	0.027	50.1	
	郊区点	0						
V	城区点	68	0.006	0.030	0.016	0.009	54.8	
	郊区点	70	0.005	0.014	0.009	0.003	36.1	

①单位:  $\text{ng}/\text{m}^3$ 。

由表 1 可见,浦东新区环境空气中 Pb、Cd、Hg、Ni 年均值符合文献[2-3]; As 年均值超过文献[2],其中城区点年均值超标 0.5 倍,郊区点超标 0.17 倍。2012 年 10—11 月  $\text{PM}_{2.5}$  中 As 平均值北京为  $0.020 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、天津为  $0.018 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、石家庄为  $0.018 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; 同期浦东新区城区点 TSP 中 As 平均值  $0.014 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、郊区点  $0.007 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 新区平均  $0.011 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

城区点和郊区点环境空气重金属年均值排在前 3 位的元素是: Fe、Sn、Zn, 占样品金属总量的 83% ~ 87%; 排在末 4 位的元素是: Ni、Cr、As、Cd, 占金属总量的 1% ~ 2%。

### 2.2 重金属来源解析

#### 2.2.1 正定矩阵因子分析

正定矩阵因子分析(EPA PMF5.0)是受体模型源解析方法<sup>[5]</sup>,不需要测量源成分谱。基本模

型数据输入,分别输入 1 年 67 天 TSP 中城区和郊区的金属元素值(逢 5 监测),城区运行次数 80,随机数 13,以最低  $Q$ (稳健)值运行的结果会自动显示 RUN 47;郊区运行次数 20,随机数 33,以最低  $Q$

(稳健)值运行的结果会自动显示 RUN 6,均通过误差估计方法(DISP,BS 和 BS - DISP)评估。

6 个因子成分谱见图 1(a)(b);TSP 中 6 因子贡献比见图 2(a)(b)。

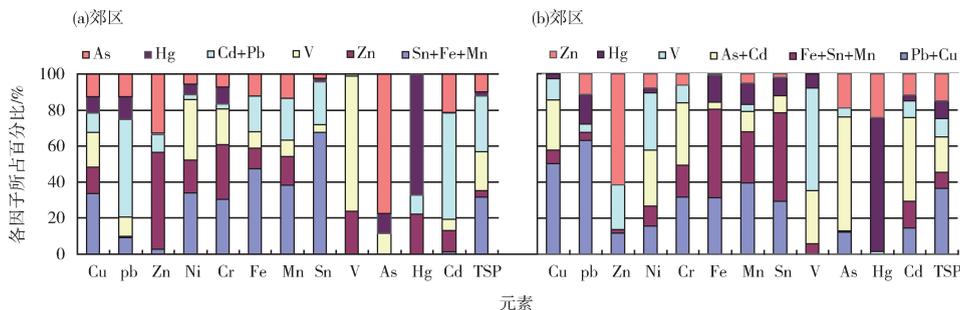


图 1 城区、郊区因子成分谱

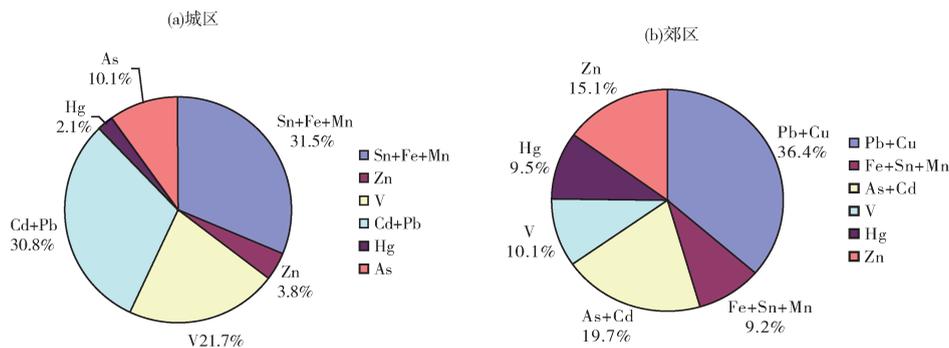


图 2 城区、郊区 TSP 中 6 因子贡献比

由图 2 可见,在城区中 6 个因子贡献比最高的 31.5% 为 Sn + Fe + Mn,贡献比最低的 2.1% 为 Hg。在郊区中 6 个因子贡献比最高的 36.4% 为 Pb + Cu,贡献比最低的 9.2% 为 Fe + Sn + Mn。

解析结果中铅污染主要来自蓄电池、冶炼、五金、机械、涂料等行业以及汽车尾气。镉污染主要来自于染料、冶炼、化学制品、塑料工业、合金及一些光敏元件制备等行业。铜污染主要来自冶炼、燃煤、汽油和汽车轮胎磨损产生的含 Cu 等粉尘。

2.2.2 重金属富集特征

2.2.2.1 富集因子值计算

富集因子值  $E$  计算公式:

$$E = \frac{X_i/X_r}{W_i/W_r}$$

式中: $E$ ——富集因子值; $X_i$ ——元素  $i$  在大气中的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; $X_r$ ——参比元素  $r$  在大气中的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; $W_i$  和  $W_r$ ——2 种元素在土壤

中的背景质量比,  $\text{mg}/\text{kg}$ 。

一般认为,颗粒物中元素  $E > 10$ ,则该元素被富集,被认为主要来源于人类活动导致的各种污染因素; $E$  接近于 1 的元素则主要是由土壤或岩石风化的尘埃刮入大气引起的。

常用 Al、Fe、Mn 作为参考元素,因此通常应用  $E$  法研究大气颗粒物中元素的富集程度,从而进行大气污染状况分析,判断自然与人为污染源对大气污染的贡献<sup>[5-6]</sup>。

2.2.2.2 浦东新区重金属富集特征

浦东新区  $E \leq 10$  的元素有 Cr、V、Ba、Mn、Ni、Fe、Hg<sub>城</sub>、Cu<sub>郊</sub>、As,主要是土壤或岩石风化尘刮入大气中造成的; $E > 10$  的元素有 Hg<sub>郊</sub>、Cu<sub>城</sub>、Zn、Pb、Cd、Sn,这些元素被富集,不仅是土壤扬尘的贡献,更可能与人类活动的不同贡献有关<sup>[7-8]</sup>。

2.2.3 重金属来源解析

主成分中 Cr、V、Mn、Ni、Fe、As 主要来自土壤

扬尘的贡献。郊区 Hg 的  $E$  值达 12.6, 主要来自燃煤影响。城区 Cu 的  $E$  值达 13.6, 主要来自燃煤燃油的影响。Zn 的  $E$  值达城区 19.8、郊区 20.4, 来源于汽车轮胎运行过程中摩擦产生, 冶炼行业的加工排放, 废物燃烧、煤燃烧。Pb 的  $E$  值达城区 23.4、郊区 18.6, 由燃煤烟气排放、五金行业排放、铅蓄电池生产等排放而来。Sn 受人为源的影响较大,  $E$  值达郊区 384、城区 512, 可能为锡合金制造、金属焊接所排放。镉  $E$  值达 217, 主要来自于染料、冶炼、化学制品、塑料工业、合金及一些光敏元件制备等行业<sup>[9]</sup>。

城区 TSP 中 As、Fe、Mn、V、Hg 以自然源贡献为主, 占城区总贡献率 44.4%; Sn、Cd、Pb、Zn 以人为源贡献为主, 占城区总贡献率 55.6%。

郊区 TSP 中 Cu、V、As、Fe、Mn 以自然源贡献为主, 占郊区总贡献率 44.3%; Pb、Zn、Hg、Cd、Sn 以人为源贡献为主, 占郊区总贡献率 55.7%。

### 2.3 $\rho(\text{As})$ 超标原因分析

城区点 As 年均值超标 0.5 倍, 郊区点超标 0.17 倍。As 的  $E$  值为郊区 6.76、城区 9.38,  $E$  值均  $< 10$ , 主要为土壤扬尘的贡献。

煤的燃烧、冶炼、一次有色金属的生产也可能排放部分污染物。重庆 As 的  $E$  值 6.1<sup>[10]</sup>,  $\text{PM}_{2.5}$  中  $\rho(\text{As})$  为  $0.0059 \mu\text{g}/\text{m}^3$  符合文献 [2], 如按  $\text{PM}_{2.5}$  中  $\rho(\text{As})$  与 TSP 中  $\rho(\text{As})$  比值 0.50<sup>[11]</sup> 推算至 TSP 中  $\rho(\text{As})$  为  $0.0118 \mu\text{g}/\text{m}^3$  则超标。北京、天津冬季  $\rho(\text{As})$  超标严重, As 的  $E$  值分别为 17.5 和 23.1。

国家 4 个背景点冬季  $\text{PM}_{2.5}$  中  $\rho(\text{As})$  为  $0.00428 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{PM}_{10}$  中  $\rho(\text{As})$  为  $0.00467 \mu\text{g}/\text{m}^3$ <sup>[9]</sup>, 如按  $\text{PM}_{2.5}$  中  $\rho(\text{As})$  与 TSP 中  $\rho(\text{As})$  比值 0.75<sup>[11]</sup> 推算至 TSP 中  $\rho(\text{As})$  为  $0.00623 \mu\text{g}/\text{m}^3$  则略超标。

### 3 结论

(1) 浦东新区环境空气中 13 种金属元素仅 As 值略超标;

(2) 城区点和郊区点环境空气重金属值排在前 3 位的元素占金属总量的 83% ~ 87%; 排在末 4 位的元素占金属总量的 1% ~ 2%;

(3)  $E > 10$  的元素有  $\text{Hg}_{\text{郊}}$ 、 $\text{Cu}_{\text{城}}$ 、Zn、Pb、Sn, 这些元素被富集可能与浦东新区固定污染源和移动源排放有关;

(4) 城区和郊区 TSP 中金属以自然源贡献为主占 44%, 以人为源贡献为主占 56%。

### [参考文献]

- [1] 王玮, 汤大钢, 刘红杰, 等. 中国 PM<sub>2.5</sub> 污染状况和污染特征的研究[J]. 环境科学研究, 2000, 13(1): 1-5.
- [2] 环境保护部. 环境空气质量标准: GB 3095—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [3] European Commission. Air Quality Standards 2015/11/19EC [S/OL]. <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>.
- [4] 胡必彬. 欧盟关于环境空气中几项污染物质量标准制订方法[J]. 环境科学与管理, 2005, 30(3): 24-26.
- [5] 郭婧, 华蕾, 荆红卫. 大气颗粒物的源成分谱研究现状综述[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(6): 28-32.
- [6] 祝迪迪, 赵长坡, 张艳, 等. 重金属在贾鲁河表层沉积物中的污染特征及来源分析[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(2): 41-45.
- [7] 张元勋, 王荫淞, 李德禄, 等. 上海冬季大气可吸入颗粒物的 PIXE 研究[J]. 中国环境科学, 2005, 25(增刊): 1-5.
- [8] 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.
- [9] 张霖琳, 高愈霄, 刀谓, 等. 京津冀典型城市采暖季颗粒物浓度与元素分布特征[J]. 中国环境监测, 2014, 30(6): 53-61.
- [10] 覃鸿钰. 大气环境颗粒物中重金属特征研究——以重庆大气超级站为例[D]. 重庆: 重庆工商大学, 2013.
- [11] 任毅斌, 康苏花, 戴春岭, 等. 石家庄市大气颗粒物元素组分特征分析[J]. 中国环境监测, 2014, 30(5): 31-34.

### · 简讯 ·

## PM<sub>2.5</sub> 侵袭智利首都圣地亚哥市 4 成机动车限行

据法国《费加罗报》6月27日报道, 智利当地时间6月27日, 由于空气污染指数达到峰值, 该国首都圣地亚哥进入2016年首次污染紧急状态。该措施将导致40%的机动车限行。

圣地亚哥当地政府指出, 由于通风条件差, 为了保证市民健康, 政府通过了该项措施。根据报道, 6月27号是智利的法定假日, 而圣地亚哥市限行车辆超过190万辆, 占总机动车数量的40%。

据悉, 圣地亚哥市拥有约700万人口, 地处安第斯山的山脉中间, 独特的地理位置影响了空气更新。2015年6月, 智利美洲杯期间, 环境紧急状态设立。根据智利法律, 当  $\rho(\text{PM}_{2.5}) > 500$  时, 则启动最高警戒级别的环境紧急状态。

摘自 [www.jshb.gov.cn](http://www.jshb.gov.cn) 2016-06-30