

# 南京市大气降尘重金属含量特征及来源研究

黄顺生, 华明, 金洋, 吴新民, 廖启林, 朱佰万, 潘永敏

江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018

Huang Shunsheng, Hua Ming, Jin Yang, Wu Xinmin, Liao Qilin, Zhu Baiwan,  
Pan Yongmin

Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China

Huang Shunsheng, Hua Ming, Jin Yang, et al. Concentrations and sources of heavy metal in atmospheric dustfall in the Nanjing city, East China. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(5): 161-166

**Abstract:** Seventeen atmospheric dustfall samples were collected successively from December 2006 to December 2007 in Nanjing, China. All dustfall samples were analyzed for concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se and Zn. The results indicated that, compared with the background values of soil in Nanjing area, atmospheric dustfalls have elevated metal concentrations as a whole, except those of Cr, Fe and Mn. Correlation coefficient analysis and principal component analysis (PCA) were performed and three main sources were identified: (1) As, Cu, Pb, Hg and Se are mainly derived from coal combustion and traffic exhaust; (2) Cd, Ni, Mo and Zn are possibly related to petrochemicals, and Mo is also originated from industrial sources and soil particles (natural source). The samples near to the petrochemical park have relatively high concentrations in these elements, which further confirms the source identification; (3) Cr and Mn are mainly derived from soil particles. Based on concentration analysis and correlation analysis, Fe was selected as the reference element to calculate the heavy metal enrichment factors (EFs), which in turn further validates the source identification. Naturally derived Cr and Mn show the lowest enrichment relative to the background values. Nevertheless, anthropogenically enhanced Cd, Pb, Se and Zn show maximum enrichments. Therefore, EFs give an insight of the level of human influence on atmospheric dustfalls.

**Key words:** heavy metals; enrichment factors; principal component analysis; Nanjing

**摘要:**文中对南京市大气降尘重金属含量水平进行了研究,从2006年12月起连续收集一年的大气降尘样品,分析了As、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Zn等11个元素。结果表明,与土壤背景值相比,南京市大气降尘中除Cr、Fe、Mn外的重金属含量总体明显升高。采用相关分析和主成分分析,对降尘重金属元素来源进行解析,认为有三种主要来源:一是As、Cu、Hg、Pb、Se与燃煤活动、汽车尾气排放有关。二是Cd、Ni、Zn、Mo可能与化学工业有关,但Mo还受工业活动、土壤颗粒物的影响。分析还表明,在化工业园附近的样点,这些元素含量普遍较高。三是Mn、Cr主要与土壤颗粒物有关(自然来源)。以Fe作为参考元素计算重金属的富集因子表明,自然来源的Cr、Mn具有较小的富集因子,而受工业活动影响的Cd、Pb、Se、Zn具有较大的富集因子。

**关键词:**重金属;富集因子;主因子分析;南京

收稿日期:2008-04-14;修回日期:2008-09-04

基金项目:中国地质调查局与江苏省政府合作项目“江苏省多目标地球化学调查”

作者简介:黄顺生(1975—),男,工程师,矿物、岩石、矿床学专业,目前主要从事地球化学方面的研究。E-mail: geohuangss@163.com; Tel: 025-84368739

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1005-2321(2008)05-0161-06

近 20 年来快速城市化和工业发展产生了严重的环境问题。由于大气降尘对气候、人体及生物的危害作用, 因此它引起人们极大的研究兴趣<sup>[1-2]</sup>。大气降尘可以是直接被排入空气的颗粒物或在空气中形成胶粒<sup>[3]</sup>。自然大气降尘主要来源于地面的土壤颗粒物, 而污染的大气降尘主要与工业的废物排放有关<sup>[4-5]</sup>。由于大气降尘具有多源性, 对生态系统会造成负面影响, 因此, 越来越多的学者研究经呼吸系统进入人体的重金属及其对健康的影响。虽然少量重金属(如 Cu 和 Zn)对人体没有毒害影响, 但某些重金属(如 Pb 和 Cd)即使极少量也会对人体产生严重影响<sup>[6]</sup>。作为江苏省会城市, 南京已具有多种工业类型, 其中包括电子、机械、化工和冶金等, 这些工业活动产生的废物直接或间接进入大气降尘, 但有关南京市大气降尘重金属来源和累积程度的研究鲜有报道。本文分析南京市大气降尘重金属含量, 采用主成分分析和富集因子分析, 对大气降尘的来源和累积程度进行初步研究。

## 1 研究区概况与研究方法

(1) 研究区概况: 南京市位于长江下游的宁镇丘陵地区, 面积约 6 597 km<sup>2</sup>, 总人口约 800 万。南京属亚热带湿润气候, 四季分明, 年平均温度和降水量分别为 15.6 °C 和 1 106 mm。秋冬季节主要盛行西北风, 春夏季节主要盛行东风。研究区主要基岩是花岗岩和石灰岩, 土壤类型主要为长江冲积物发育而成的水稻土。研究区分布的工厂主要是石油化工厂、钢铁冶炼厂和热电厂, 它们主要分布于南京市北部和西南部, 北部地区是南京市工业集中分布区, 工业排放废气对大气质量影响非常明显。工业活动消耗的能源主要来源于燃煤, 2006 年南京市燃煤量就高达 2.02 Mt。南京市主城区交通拥挤, 汽车数量逐年猛增, 已从 2002 年的 20.5 万辆增加到现在的 51.2 万辆, 汽车尾气排放已严重污染环境。

(2) 研究方法: 从 2006 年 12 月—2007 年 12 月, 在南京大气地区设置 17 个采样点(图 1), 每个采样点收集 1 个样品, 采样器均置于建筑物的楼顶, 远离局部明显的污染源和高大建筑物。采样器自行加工而成, 用不锈钢支架固定于一个内径 43 cm、高 67 cm 的塑料桶, 桶内盛有 1 cm 深的无水乙二醇, 目的

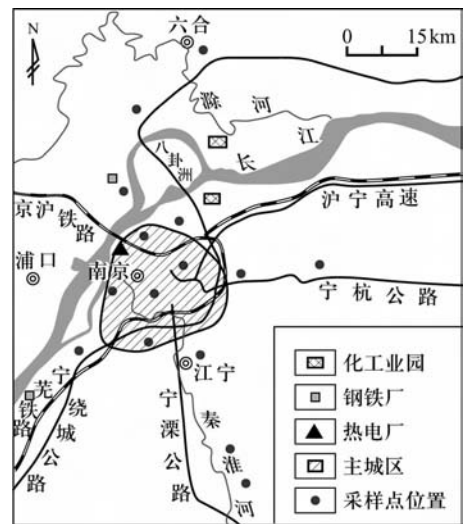


图 1 南京市大气降尘样品采集点位图  
Fig. 1 Sampling locations of atmospheric dustfalls in Nanjing city

是防止落入桶内的颗粒物再次扬起和起杀菌作用。在塑料桶口盖一塑料网, 防止大粒径杂物落入桶内。将收集桶内的溶液和湿状颗粒物都装入塑料袋带回实验室。样品低温(约 45 °C)烘干, 除去异物后于玛瑙研钵中研磨过 200 目筛, 并将样品充分混合后装入塑料瓶中备用。

对 Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Zn 的测定采用 X 荧光光谱法, 样品处理方法与 Franzini 等相同<sup>[7]</sup>; 对 Cd 的测定用 HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 消化, 石墨炉原子吸收法分析; 对 As、Hg、Se 的测定用 HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 消化, 采用冷原子荧光光谱分析。在分析测定中采用国家标准样(GBW-07402 和 GBW-07406)进行全过程的分析质量控制。样品测定的相对标准偏差均 < 12%, 数据的统计与分析采用 Excel、SPSS 软件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大气降尘重金属含量

南京市大气降尘重金属含量参数统计见表 1。由表可见, Cr、Fe、Mn 含量范围变化较小, 它们的平均含量与土壤背景值比较接近, 它们的变异系数较小(< 0.4)。As、Cd、Cu、Hg、Mo、Ni、Pb、Se、Zn 含量范围变化较大, 与土壤背景值相比, 这些元素含量

表1 南京市大气降尘重金属含量

Table 1 Heavy metal concentrations of atmospheric depositions in Nanjing

元素	含量单位	含量范围	平均值	中值	标准偏差	变异系数	土壤背景值 <sup>[8]</sup>
As	mg/kg	10.3~75.6	17.4	15.0	16.2	0.93	10.6
Cd	mg/kg	2.91~10.1	5.8	5.5	2.0	0.35	0.19
Cr	mg/kg	47.7~162	95.8	98.6	33.8	0.35	59
Cu	mg/kg	60.6~218	121	126	47.3	0.39	32.2
Fe	%	2.68~8.6	4.36	3.45	0.92	0.22	3.38
Hg	mg/kg	0.2~0.9	0.57	0.63	0.21	0.34	0.12
Mn	mg/kg	250~733	471	466	184	0.39	511
Mo	mg/kg	2.53~9.12	4.91	5.48	2.33	0.47	2.6
Ni	mg/kg	25.9~148	51.7	50.4	32.5	0.63	35.0
Pb	mg/kg	138~572	331	348	113	0.34	24.8
Se	mg/kg	2.41~9.13	5.02	5.36	2.01	0.40	0.18
Zn	mg/kg	352~1 289	798	856	304	0.38	76.8

表2 重金属含量相关系数

Table 2 Correlation matrix for the metal concentrations

元素	相关系数											
	As	Cd	Hg	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Mo	Se	Fe
As	1.000											
Cd	-0.075	1.000										
Hg	0.023	0.472	1.000									
Pb	0.570	0.445	0.369	1.000								
Cr	0.427	0.067	0.264	0.534	1.000							
Ni	-0.127	0.120	0.212	0.438	0.384	1.000						
Cu	0.164	0.319	0.274	0.702	0.552	0.765	1.000					
Zn	0.015	0.628	0.341	0.414	0.613	0.390	0.438	1.000				
Mn	0.616	-0.320	-0.400	0.308	0.461	0.095	0.201	-0.157	1.000			
Mo	0.210	0.434	0.499	0.468	0.763	0.434	0.643	0.724	-0.148	1.000		
Se	0.665	0.450	0.541	0.882	0.481	0.338	0.579	0.353	0.172	0.589	1.000	
Fe	0.600	-0.221	0.032	0.347	0.722	0.042	0.277	0.247	0.600	0.419	0.286	1.000

显著偏高,呈现出不同程度的富集,这与国内其他城市研究成果相同<sup>[9-11]</sup>。元素富集程度由高至低: Cd > Se > Pb > Zn > Hg > Cu > Mo > As,即使是富集程度较低的As元素,其平均含量也达到了土壤背景值的1.8倍,表明这些元素受到工业污染,可能为工业排放的废物进入大气增加降尘的重金属累积,而Cr、Fe、Mn主要来源于土壤颗粒物(自然来源)。

## 2.2 相关分析

重金属元素之间的相关性可以有效地指示重金属的相同物质来源或迁移途径。南京市大气降尘重金属元素含量的相关系数见表2。由表2可见,Pb与Se、As、Cu元素之间呈显著正相关,表明它们可能具有相同的来源。一般认为Pb是汽车尾气排放的示踪元素<sup>[12]</sup>,而As、Se是燃煤的指示元素<sup>[13-16]</sup>,因而可以认为大气降尘中Pb、Se、As、Cu与燃煤活动、汽车尾气排放有关。Zn与Mo、Ni、Cd(尤其是

Cd)呈较好的正相关,前人研究<sup>[17-18]</sup>表明,南京土壤中Zn、Ni污染与化工厂的分布关系密切。本次在北部化工厂附近的样点具有最高的Cd含量(10.1 mg/kg)和较高的Mo(7.32 mg/kg)、Ni(89.8 mg/kg)、Zn含量(1 117 mg/kg),因此也进一步证实了这些元素与化工厂分布有关。Fe与Cr、Mn呈较好的正相关性,它们主要来源于土壤颗粒物。

## 2.3 富集因子分析

富集因子(Enrichment Factors, EFs)是一个反映人类活动对自然环境扰动程度的重要指标。它是通过样品中元素的实测值与元素的背景含量进行对比来判断表生环境介质中元素的人为影响状况<sup>[19]</sup>。富集因子的计算引入了参比元素进行标准化,本文选择Fe元素作参比元素。

富集因子计算公式为

$$EFs = (C_i/C_n)_{\text{样品}} / (C_i/C_n)_{\text{背景}}$$

式中,  $C_i$  表示重金属元素  $i$  的浓度;  $C_n$  表示标准化元素 Fe 的浓度。如果元素富集因子接近于 1, 可以认为该元素相对于土壤来源基本没有富集, 主要由土壤颗粒物所组成的; 如果元素富集因子大于 10, 则表明元素除土壤来源外还受人类活动影响<sup>[20]</sup>。

17 个大气降尘重金属元素富集因子见图 2。由图可见, As、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Zn 等元素富集因子大致可以分为三类: 第一类是 Cr、Mn, 它们的富集因子普遍小于或接近 1, 平均值分别为 1.8, 1.0, 表明大气降尘中 Cr、Mn 主要来源于土壤颗粒; 第二类是 As、Hg、Ni、Cu、Mo, 它们的富集因子主要在 1~10, 表明这些元素除土壤来源外, 还可能叠加工业污染的影响; 第三类是以 Cd、Pb、Zn、Se 为典型的元素, 它们的富集因子普遍大于 10, 平均值分别高达 28, 14, 11 和 29, 暗示这些元素受到明显的污染。

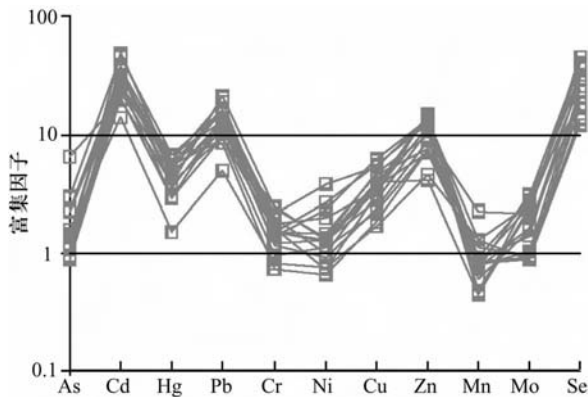


图 2 大气降尘重金属的富集因子  
Fig. 2 Enrichment factors plotted against studied elements

## 2.4 主成分分析

主成分分析是一种通常用于环境研究的多变量统计方法<sup>[21-22]</sup>, 它能有效降低实测变量和揭示变量之间的相互关系<sup>[23]</sup>。为消除不同元素含量数量级带来的不利影响, 对元素含量进行标准化后进行主成分分析, 得到大于 1 的特征值 3 个, 见表 3, 与其对应的 3 个主成分累积贡献率为 81.06%。第一主成分主要是 As、Hg、Pb、Cu、Se, 贡献率为 43.25%; 第二主成分为 Cd、Ni、Zn、Mo, 贡献率为 22.57%, 第三主成分为 Fe、Cr、Mn, 贡献率为 15.24%。

## 2.5 重金属污染元素的空间分布

金属元素在南京地区不同大气降尘中含量差别较大, As 含量在西善桥货场最高, 远远高于南京其

他地区, 这与货场长期燃煤有关。南京地区大气降尘中 Se 含量普遍较高, 污染和富集程度分别达到了重污染和高度富集, Se 含量在西善桥货场达到了最高值(9.13 mg/kg)。虽然不同区域大气降尘中 Hg 含量没有显著差别, 但在鼓楼地区相对较高, 这可能与该地区较大的车流量有关。南京市大气降尘中 Pb、Zn 含量也普遍较高, 它们分别在西善桥货场和溧水地区达到了最高含量。Cu 含量空间分布比较均匀, 污染程度和富集程度普遍都在中度污染和中度富集。大气降尘中 Cd 含量均比较高, 其中八卦洲地区 Cd 含量最高, 达到了 10.1 mg/kg。Mo 含量在八卦洲附近也都比较高。Ni 含量空间分布表现出由北至南逐渐降低的趋势, 从而均反映了这些元素的空间分布受到了八卦洲周边高强度的化工活动作用的影响。

表 3 对应 3 个主成分因子的大气降尘重金属分析

Table 3 The results of principal component analysis and varimax rotated loading for the atmospheric dustfall samples

元素	主成分		
	1	2	3
As	0.943	-0.089	0.192
Cd	0.174	0.821	-0.198
Hg	0.756	0.200	-0.070
Pb	0.577	0.560	0.395
Cr	-0.130	0.462	0.728
Ni	0.020	0.818	-0.059
Mn	-0.398	0.037	0.786
Cu	0.794	0.241	0.232
Zn	-0.045	0.675	0.439
Mo	0.152	0.737	0.461
Se	0.713	0.568	0.267
Fe	-0.172	0.369	0.751
特征值	5.190	2.588	1.333
贡献率/%	43.253	22.566	15.239
累积贡献率/%	43.253	65.819	81.058

## 2.6 重金属来源解析

上述相关分析和主成分分析均表明, 南京市大气降尘中 As、Cu、Pb、Hg、Se 可能具有相同的来源, 与土壤背景值相比, 它们具有较高的含量和较大的富集因子。从元素含量的空间分布特征来看, As、Se 等与燃煤活动有关, 一般认为 Pb 是汽车尾气排放的典型示踪元素<sup>[12]</sup>。主成分分析表明, 这些元素组成一个主成分, 因此, 认为它们主要来源燃煤活动和汽车尾气排放。与土壤背景值相比, Cd、Ni、Mo、Zn 也具有较高的含量和较大的富集因子, 它们在八

卦洲及周边地区出现了最高值或较高的含量, 也进一步表明它们与八卦洲附近高强度的化工活动作用有关。大气降尘中 Fe、Cr、Mn 含量与背景值相近, 具有较小的富集因子, 主成分分析表明, 它们具有相同的来源, 主要来源于土壤颗粒物。

### 3 结论

本文对南京市大气降尘重金属进行了研究, 结果表明, 与土壤背景值相比, 降尘中重金属 (Cr、Fe、Mn 除外) 含量明显偏高。通过相关分析和主成分分析, 认为 As、Cu、Pb、Hg、Se 主要来源于燃煤活动、汽车尾气排放; 除土壤颗粒来源外, Cd、Ni、Mo、Zn 还受到化工污染的影响; 而 Cr、Mn 主要来源于研究区地面的土壤颗粒物。重金属元素富集因子分析表明, 降尘中 Cd、Pb、Se、Zn 受到明显的污染和富集; As、Hg、Ni、Cu、Mo 受到一定程度的富集; Cr、Mn 含量与土壤背景值接近, 没有受到明显的污染和富集。通过本文研究认为, 元素含量分析、相关分析和主成分分析是研究南京市大气降尘重金属来源的有效研究工具。

项目组成员陈宝、葛云、范迪富参与样品的收集工作; 江苏省地质调查研究院测试所蔡玉曼、黄光明等参与样品的分析工作, 在此一并诚挚谢意!

### References:

- [1] Yatin M, Tuncel S, Aras N K, et al. Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey: 1. Factors affecting chemical composition of fine particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 1305-1318.
- [2] 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: 767-776.
- [3] Kemp K. Trends and sources for heavy metals in urban atmosphere [J]. *Mater Atmosphere*, 2002, 189: 227-232.
- [4] Sabbak O A. Metal concentration of atmospheric respirable particels in Jeddah [J]. *Environmental Managa Health*, 1995, 6(5): 7-13.
- [5] Adachi K, Tainosho Y. Single particle characterization of size-fractionated road sediments [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20: 849-859.
- [6] Chirenje T, Ma L Q, Lu L. Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime, and fume dust [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2006, 171: 301-314.
- [7] Franzini M, Leoni L, Saitta M. Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza-X basata sulla correlazione completa degli effetti di matrice [J]. *Rendicotti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 1975, 31: 35-378.
- [8] Chinese Academy of Sciences. The natural background values of some trace elements in the important soil types of Beijing and Nanjing areas [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1979, 16(4): 319-328 (in Chinese).
- [9] Tian H, Du P X, Mei L. Environmental anomalies of trace elements in urban dust of Xi'an city [J]. *Journal of Geomechanics*, 2005, 30(3): 361-369 (in Chinese).
- [10] Wu C X, Qi S H, Fang M, et al. Precipitation characteristics of heavy metal in dustfall to Quanzhou bay of Fujian province [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2006, 19(6): 27-30 (in Chinese).
- [11] Zhang J, Chen Z L, Xu S Y, et al. Lead pollution and its assessment in urban street dust of Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(3): 519-523 (in Chinese).
- [12] Lewis J. Leand poisoning: a historical perspective [J]. *EPA Journal*, 1985, 11: 15-18.
- [13] Kowalczyk G S, Gordon G E, Rheingrover S W. Identification of atmospheric particulate sources in Washington D. C. , using chemical element balances [J]. *Environmental Science & Technology*, 1982, 16(2): 79-90.
- [14] Taylor D R, Tompkins M A, Kirton S E. Analysis of fly ash produced from combustion of refuse-derived fuel and coal mixtures [J]. *Environmental Science & Technology*, 1982, 16(3): 148-154.
- [15] He B, Liang L N, Jiang G B. Distributions of arsenic and selenium in selected Chinese coal mines [J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 296: 19-26.
- [16] Yang L P, Chen F H. Study on the source apportionment of atmospheric dust pollutants in Lanzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(4): 499-502 (in Chinese).
- [17] Zhang X F, Lin Y S, Yu F, et al. Pollution of heavy metals in urban soils of typical industrial and surrounding residential area in Nanjing city [J]. *Resource Environment Yangtze Basin*, 2005, 14(4): 512-515 (in Chinese).
- [18] Huang S S, Wu X M, Yan C Y, et al. Heavy metal concentrations and their spatial distribution in Urban soils of Nanjing [J]. *Urban Environment and Urban Ecology*, 2007, 20(2): 1-4 (in Chinese).
- [19] Buat-Menard P, Chesselet P. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1979, 42: 398-411.
- [20] Liu Q T, Diamond M E, Gingrich S E, et al. Accumulation of metals, trace elements and semivolatile organic compounds on exterior window surfaces in Baltimore [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122: 51-61.
- [21] Miranda J, Andrade E, Lopez-Suarez A, et al. A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in

- Mexico city[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(20): 3471-3479.
- [22] Li X D, Wai O W H, Li Y S, et al. Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China [J]. Applied Geochemistry, 2002, 15: 567-581.
- [23] Han Y M, Du P X, Cao J J, et al. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China[J]. The Science of the Total Environment, 2006, 355: 176-186.
- [9] 田晖, 杜佩轩, 梅琳. 西安市城市灰尘微量元素环境异常研究[J]. 地质力学学报, 2005, 30(3): 361-369.
- [10] 吴辰熙, 祁士华, 方敏, 等. 福建省泉州湾大气降尘中的重金属元素的沉降特征[J]. 环境科学研究, 2006, 19(6): 27-30.
- [11] 张菊, 陈振楼, 许世远, 等. 上海城市街道灰尘重金属铅污染现状及评价[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 519-523.
- [16] 杨丽萍, 陈发虎. 兰州市大气降尘污染物来源研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(4): 499-502.
- [17] 张孝飞, 林玉锁, 俞飞, 等. 城市典型工业区土壤重金属污染状况研究[J]. 长江流域资源与环境, 2005, 14(4): 512-515.
- [18] 黄顺生, 吴新民, 颜朝阳, 等. 南京城市土壤重金属含量及空间分布特征[J]. 城市环境与城市生态, 2007, 20(2): 1-4.
- [8] 中国科学院土壤背景协作组. 北京、南京地区土壤中若干元素的自然背景值[J]. 土壤学报, 1979, 16(4): 319-328.

### 参考文献: