

哈尔滨市城区大气重金属沉降特征和来源研究

汤洁, 韩维峥, 李娜*, 李昭阳, 卞建民, 李海毅

吉林大学地下水资源与环境教育部重点实验室, 吉林 长春 130021

摘要 鉴于大气重金属降尘对城市居民健康存在一定的威胁, 针对哈尔滨市从未开展过重金属沉降特征研究的现状, 采用被动采样技术共收集大气降尘样品 46 份, 用 AFS-230E 原子荧光光度计和 ICP-AES 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱法测量样品中的重金属元素含量, 计算各元素年沉降通量, 利用 Pearson 系数法、主成分分析法、富集因子法进行重金属沉降特征和来源分析。结果表明, Mn 和 Co 元素主要来自于自然源, 其余各元素沉降主要由人为源构成, 且人为源中占主导地位的是燃煤尘、汽车尘和金属冶金尘。

关键词 大气降尘; 重金属; 主成分分析; 富集因子; 哈尔滨市

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-3087-05

引言

重金属可通过化石燃料燃烧、汽车尾气、烟气和风沙等进入大气^[1,2], 并吸附在气溶胶上, 然后通过大气沉降进入土壤或水体。由于大气降尘对人体健康、植物和水生生物等有危害作用, 已经引起了人们广泛的关注^[3]。近年来, 发达国家^[4-6]和亚洲部分地区^[7,8]在大气重金属沉降方面的研究较多, 国内研究相对较少。以往研究表明大气降尘来源具有多样性, 包括土壤风沙尘、燃煤尘、交通尘等^[9,10], 且由于气候、经济发展水平、城市化程度等的影响, 具有明显的空间差异性。重金属可通过无意吸食、呼吸、皮肤接触等途径进入人体, 对人体器官和消化系统造成影响^[11], 针对大气重金属危害人体健康及哈尔滨市未进行过大气重金属沉降特征调查研究的现状, 于 2008 年 4 月至次年 4 月, 在哈尔滨城区收集 46 个采样点大气降尘样品, 分析大气干湿沉降特征, 计算沉降通量, 结合 Pearson 系数法、主成分分析法 (principal component analysis, PCA) 及富集因子法 (Enrichment Factor, EF), 探讨大气重金属沉降特征和来源, 为城市大气污染防治提供科学依据。

1 研究区概况

哈尔滨市介于 125°42'—130°10'E, 44°04'—46°40'N, 辖区总面积 5.3 万 km², 其中市区面积 317.97 km²。哈尔滨市

属中温带大陆性季风气候, 冬长夏短, 四季分明, 是东北重要的工业基地, 主要有装备制造、食品、医药、化工产业等行业分布。

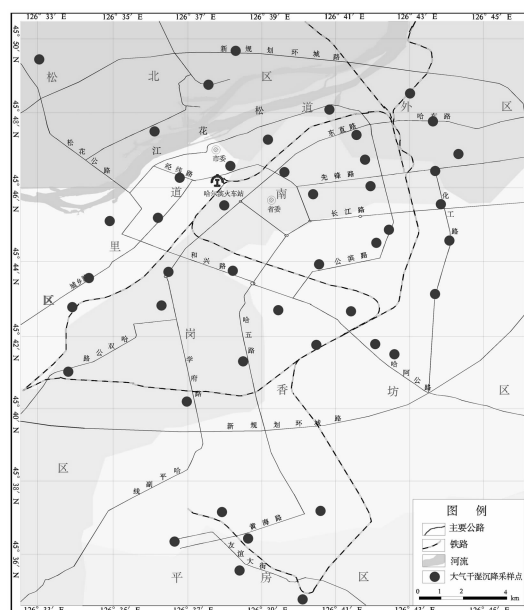


Fig. 1 Sampling locations of atmospheric deposition in Haerbin city

收稿日期: 2011-04-11, 修订日期: 2011-08-02

基金项目: 国家地质调查局——城市生态地球化学调查项目(1212010511217-03)资助

作者简介: 汤洁, 女, 1957 年生, 吉林大学地下水资源与环境教育部重点实验室教授

e-mail: tangjie@jlu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: lina7768546@163.com

2 样品采集与检测

在建成区共采集大气干湿沉降样品 46 个, 见图 1。采样点四周(25 m×25 m)无高大遮挡物, 且避开烟囱和交通要道等点、线污染源的局部污染。样品用陶瓷集尘缸(内壁光滑, 接收口内径约 20 cm, 高约 40 cm)收集, 采样高度为 1.5 m, 样品采集时间为 2008 年 4 月 19 日—2009 年 4 月 19 日。

选取重金属元素 Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Hg, Cd 和 As 为研究对象, 样品中 As 和 Hg 采用 AFS-230E 原子荧光光度计测定, 其余用全谱直读电感耦合等离子发射光谱法(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry,

ICP-AES)测定, 同时采用国家一级标准物质(GSS 系列)进行准确度和精密度监控。结果表明, 各重金属元素测试精密度均在 5%左右; 抽取 25%的样品进行重复性检验, 相对误差约 10%, 均小于 40%的允许限, 分析合格率达到 100%。

本研究所有分析数据均在 SPSS11.5 和 ORIGIN6.0 中进行。

3 结果分析

3.1 重金属含量特征

哈尔滨市大气降尘重金属含量特征见表 1。

Table 1 Heavy metal concentrations of atmospheric deposition in Haerbin city ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素	最小值	最大值	平均	中位数	标准差	变异系数	偏度	全国背景 ¹	全省背景 ²
Co	8.50	17.50	11.85	12.05	1.67	0.14	0.68	12.70	11.90
Cr	51.70	756.00	87.13	66.65	102.93	1.18	6.37	61.00	58.60
Cu	29.10	1 371.00	104.90	74.05	192.78	1.84	6.57	22.60	20.00
Mn	365.60	940.40	566.14	560.65	92.12	0.16	1.53	583.00	1 056.00
Ni	17.30	200.00	34.58	27.00	28.91	0.84	4.77	26.90	22.80
Pb	46.60	512.00	117.15	98.55	75.98	0.65	3.78	26.00	24.20
Zn	156.10	980.40	370.77	351.25	134.85	0.36	2.14	74.20	70.70
Hg	0.09	0.62	0.25	0.22	0.12	0.48	1.02	0.06	0.04
Cd	0.81	5.46	1.46	1.30	0.76	0.52	3.62	0.10	0.09
As	1.00	46.00	23.50	23.50	13.42	0.57	0.00	11.20	7.30

1, 2: The background concentration of heavy metal through the nation and Heilongjiang province from Background value of soil trace elements in China

从表 1 中可以看出, Mn, Zn, Pb 和 Cu 元素的均值较高, 其他元素含量顺序为 $\text{Cr} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Hg}$ 。Mn 和 Co 与全国背景值最为接近, 该元素可能来源于自然源。Cd 均值是全国背景值的 14.60 倍, 全省的 16.22 倍; Ni 均值分别是全国和全省背景值的 1.29 和 1.51 倍, 高浓度值表明元素可能来源于人为污染源。

As 的偏度为 0, 呈正态分布。其余元素中仅有 Co 为左偏态, 平均值低于中位数; 剩余元素均为右偏态。变异系数大可说明此种重金属元素沉降量受人为干扰较大。偏度和变异系数变化说明不同采样点位大气降尘的化学组成具有一定的差异性, 受空间分布、周围环境状况、土壤特性等影响。

3.2 重金属沉降通量分析

为了了解哈尔滨市大气重金属沉降水平, 选取大庆和长春, 北京进行对比, 各地区大气重金属沉降通量见表 2。

哈尔滨市重金属的沉降通量差异较大, Zn 最高, Hg 和 Cd 较低。除 Hg 和 Cd 的标准差低于 1 外, 其余各元素均有较高的标准差, 其分布具有明显的差异性。

通过对比不同城市大气干湿沉降通量可以看出, 各城市干湿沉降均呈现出 Zn 最高、Hg 最低的趋势。城市汽车保有量的增加, 在汽车轮胎磨损过程中可将 Zn 带入环境, 另外, 北方城市冬季取暖产生大量的燃煤尘也会引起的 Zn 积累。Hg 在常温下呈液态且易挥发的特性使其沉降量最低。

Table 2 Comparison of atmospheric deposition ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$) of metals between Haerbin city and other northern regions

研究区	Cr	Pb	Zn	As	Hg	Cd
最大值	245.58	220.13	817.59	24.76	0.49	3.11
哈尔滨						
最小值	5.99	8.74	33.47	0.81	0.01	0.14
(2008—2009 年)						
平均值	39.09	52.74	177.24	7.78	0.13	0.67
标准差	39.23	43.32	147.00	5.50	0.11	0.54
大庆市(2008—2009 年)*	17.85	15.71	78.81	0.81	0.03	0.17
长春市(2006—2007 年) ^[13]	10.67	12.31	48.15	4.79	0.03	0.25
北京市(2005—2006 年) ^[14]	118.55	219.95	544.92	29.00	0.24	2.36

Note: * Data from a research report given by TANG Jie at Jilin University in 2010

哈尔滨市 Cr, Pb, Zn, As, Hg 和 Cd 沉降水平高于长春市和大庆市, Cr, As 和 Hg 较高沉降水平是由于三种元素多产生于燃煤尘, 较大的供暖面积造成了哈尔滨市较高的重金属沉降通量。除燃煤外, 哈尔滨市冰雪节中所使用的每只荧光灯内含有约 20~45 mg 的 Hg, 冰灯拆除后将引起较高的 Hg 沉降量。Pb 和 Zn 元素的高沉降量也与较高的汽车保有量有关。哈尔滨市大气重金属沉降水平低于北京市, 其主要原因是北京市人口远大于哈尔滨市, 频繁的人为活动引起较高的重金属沉降水平。不同地区大气重金属沉降通量比较可知, 各地域沉降通量具有明显差异。随着工业化和城市化的

发展,受人为活动影响,哈尔滨市具有较高的 Cr, Pb, Zn, As, Hg 和 Cd 沉降量。

3.3 重金属来源分析

3.3.1 Pearson 系数法

利用 Pearson 系数法分析各元素之间的相关性,见表 3。各元素之间存在着明显的相关性。其中, Cr 和 Mn, Zn 和 Cd 之间具有极显著的相关性($r>0.5$, $p=0.01$),说明其两者可能来源于同一种污染源。而 Zn 和 Co, Pb 和 Cu, Zn 和 Mn, As 和 Co 之间呈现出显著相关性,揭示了相同来源的可

能性。但是,在 0.01 置信水平下, Hg 元素与其他各元素均不相关,说明 Hg 与其他元素可能来源于不同的人为污染源。

3.3.2 重金属来源的主成分分析

对各元素沉降通量进行主成分因子分析,其中 KMO (kaiser-meyer-olkin)检验值为 0.865, Barlett's 检验值为 $p<0.001$,说明总体样本相关矩阵为非单位矩阵,适合做主成分分析。根据特征向量选取准则(特征值 >1.0),共提取 3 个主成分,见表 4。

Table 3 Correlation matrix for the concentration of heavy metal

	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Hg	Cd	As
Co	1.000 0									
Cr	0.197 3	1.000 0								
Cu	0.236 8	0.007 7	1.000 0							
Mn	0.164 0	0.677 5**	0.129 1	1.000 0						
Ni	0.172 6	0.116 1	0.038 6	0.023 6	1.000 0					
Pb	0.267 5	-0.000 1	0.368 5*	0.081 9	0.099 6	1.000 0				
Zn	0.299 2*	-0.072 1	0.041 8	0.305 4*	0.086 1	0.049 2	1.000 0			
Hg	-0.042 6	-0.118 1	-0.091 8	-0.161 6	-0.012 1	-0.120 6	0.082 2	1.000 0		
Cd	0.044 5	-0.067 3	0.090 0	0.105 2	0.050 5	0.032 8	0.500 1**	0.162 5	1.000 0	
As	0.354 9*	-0.057 7	0.183 2	-0.308 0	0.116 0	0.253 8	0.083 6	0.097 0	0.008 5	1.000 0

* Correlation is significant at the 0.05 level; ** Correlation is significant at the 0.01 level

Table 4 Calculated eigenvalues, relevant components and rotated values

成分	初始特征值			未旋转提取因子总负荷			旋转后提取因子总负荷		
	特征值	变量解释度/%	累计解释度/%	特征值	变量解释度/%	累计解释度/%	特征值	变量解释度/%	累计解释度/%
1	4.906	49.060	49.060	4.906	49.060	49.060	4.685	46.851	46.851
2	1.226	13.262	61.322	1.226	12.262	61.322	1.360	13.600	60.451
3	1.063	10.632	71.954	1.063	10.632	71.954	1.150	11.503	71.954
4	0.748	7.481	79.435						
5	0.725	7.251	86.686						
6	0.593	5.926	92.612						
7	0.271	2.708	95.319						
8	0.224	2.236	97.555						
9	0.137	1.371	98.926						
10	0.107	1.074	100.000						

Table 5 Component matrix of atmospheric deposition

	原始成分			最大公差旋转后成分		
	1	2	3	1	2	3
Co	0.029	0.517	0.736	0.105	0.144	-0.882
Cr	0.571	-0.188	0.186	0.617	-0.124	-0.010
Cu	0.481	-0.049	-0.518	0.370	0.281	0.534
Mn	0.925	-0.063	0.073	0.921	0.108	0.073
Ni	0.655	-0.165	0.219	0.702	-0.100	-0.041
Pb	0.148	0.837	-0.397	-0.049	0.936	-0.017
Zn	0.903	-0.159	0.035	0.905	0.036	0.148
Hg	0.823	0.282	-0.041	0.752	0.439	0.003
Cd	0.886	-0.162	-0.067	0.868	0.073	0.237
As	0.873	0.244	0.036	0.821	0.383	-0.041

从表 4 中可以看出,这 3 个主成分可解释原始变量的

71.95%,其中第一主成分占解释变量的 68.18%;经最大公差旋转后,各主成分因子负载矩阵见表 5。

从表 5 中可以看出,第一主成分主要由 Cr, Mn, Zn, Hg, Cd 和 As 构成,其因子负荷在 0.671~0.921,表明此几种元素之间具有较强的相关性,可能来源于人为源污染,但 Mn 的含量与背景值极为接近, Mn 除主要来源于地壳外,亦是燃煤尘的标识元素,与北方城市较长取暖期,大量燃煤现状相符。

第二主成分主要由 Pb 构成,其因子负荷为 0.936,且 Pb 元素作为汽车尘的标识元素,高含量与哈尔滨市高速城市化、工业化进程中,汽车保有量的快速增加有关。

Cu 在第三主成分中的因子负荷为 0.534,因其多来源于金属冶炼,说明第三主成分主要由金属冶炼引起。经过最大公差旋转后, Co 在各主成分中因子负荷均较低,分别为

0.105, 0.144 和 -0.882, 说明 Co 主要产生于自然源, 与其含量均值接近背景值相符。

3.3.3 富集因子分析重金属来源

采用 EF 探讨大气降尘中各元素来源。利用 $EF = \frac{(C_X/C_{\text{参}})_{\text{降尘}}}{(C_X/C_{\text{参}})_{\text{地壳}}}$, 计算大气降尘中元素的 EF, 式中 C_X 为元素 X 的含量, $C_{\text{参}}$ 为参比元素的含量。降尘和地壳分别表示元素在大气降尘中的含量和地壳中的丰度。当 EF 小于 2 时, 为非富集的元素, 主要来源于地壳; 当 EF 增大到 2~5, 为中

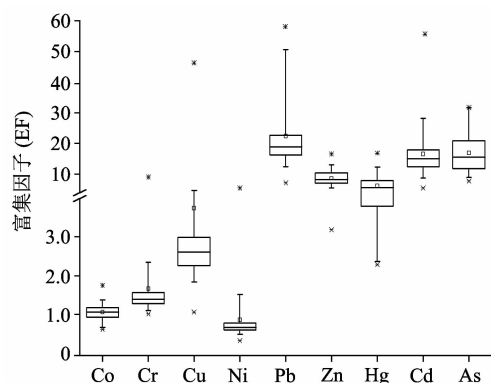


Fig. 2 Boxplot of enrichment factors for heavy metals in atmospheric deposition in Haerbin city (the boxplot basically divides the normalized EFs into quartiles. The dark line inside the box represents the median; the boxes mark the 25th and 75th percentiles)

等程度富集; 当 EF 介于 5~20, 认为该元素显著富集; 当 EF 增加到 20~40, 呈现出较强富集的特性; 当 EF 大于 40, 则为极强度富集, 人为污染占有相当比例^[12]。

研究中多以 Fe, Al, Si, Ti 和 Mn 作为参比^[13], 本研究选择 Mn 作为参比元素, 计算结果见图 2。

从图 2 可以看出, Co 的 EF 值为 0.67~1.79, 该元素来源于自然源; Cr 和 Ni 的 EF 均值分别为 1.70 和 0.91, 按污染程度划分, 其较大可能来源于自然源, 但两种元素的最大值分别为 9.50 和 5.96, 为正偏态分布, 说明两种元素具有明显的分布差异性, 有一定程度的人为源贡献。除此之外, 其余各元素的均值均大于 2, 主要由人为源组成, 特别是 Pb, EF 均值为 20, 在所有元素中最高。研究结果与主成分分析结果相似, 哈尔滨市大气降尘中重金属主要来源于人为源中的燃煤尘、汽车尾气尘和金属冶炼尘。

4 结 论

(1) 全年大气降尘样品对比分析结果表明, 哈尔滨市重金属沉降通量具有 Zn 沉降量最高, Hg 沉降量最低的沉降特点。

(2) 受供暖面积较大且冰雪节大量使用荧光灯的影响, 相比于长春、大庆市, 研究区具有较高的重金属沉降量; 受人口影响, 研究区的重金属沉降量低于北京市。

(3) 利用 Pearson 系数法、PCA 和 EF 综合分析重金属元素来源, 除 Mn 和 Co 元素来源于自然源外, 其余各元素主要由燃煤尘、汽车尘和金属冶炼尘等人为源构成, 三种研究方法相结合, 增加了研究结果的可信度。

References

- [1] Loppi S, Frati L, Paoli L, et al. Sci. Total. Environ., 2004, 29(1/3): 113.
- [2] GONG Xiang-yi, QI Shi-hua, LÜ Chun-ling, et al(龚相宜, 祁士华, 吕春玲, 等). Research of Environmental Sciences(环境科学研究), 2006, 19(6): 31.
- [3] HUANG Shun-sheng, HUA Ming, JIN Yang, et al(黄顺生, 华明, 金洋, 等). Earth Science Frontiers(地学前缘), 2008, 15(5): 161.
- [4] Chester R, Nimm M, Fones G R, et al. Atmospheric Environment, 2006, 42: 1.
- [5] Ogulei D, Hopke P K, Zhou L, et al. Atmospheric Environment, 2006, 40, S396.
- [6] Sabin L D, Schiff K C. Atmospheric Environment, 2008, 42: 6606.
- [7] TANG Qi-feng, YANG Zhong-fang, ZHANG Ben-ren, et al(汤奇峰, 杨忠芳, 张本仁, 等). Earth Science Frontiers(地学前缘), 2007, 14(3): 213.
- [8] Wong C S C, Li X D, Zhang G, et al. Atmospheric Environment, 2003, 37: 767.
- [9] SONG Yu, TANG Xiao-yan, FANG Chen, et al(宋宇, 唐孝炎, 方晨, 等). Chinese Journal of Environmental Science(环境科学), 2002, 23(6): 11.
- [10] ZHU Xian-lei, ZHANG Yuan-hang, ZENG Li-min, et al(朱先磊, 张远航, 曾立民, 等). Research of Environmental Sciences(环境科学研究), 2005, 3: 1.
- [11] Tyler G, Balsberg P, Hlsson M, et al. Water, Air and Soil Pollution, 1989, 47(3~4): 189.
- [12] HAN Yongming, DU Peixuan, CAO Junji, et al. Science of the Total Environment, 2006, 355: 176.
- [13] Sutherland R A. Environmental Geology, 2000, 39(6): 611.

Multivariate Analysis of Heavy Metal Element Concentrations in Atmospheric Deposition in Harbin City, Northeast China

TANG Jie, HAN Wei-zheng, LI Na*, LI Zhao-yang, BIAN Jian-min, LI Hai-yi

Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130021, China

Abstract In order to understand the characteristics of atmospheric heavy metal deposition in Harbin City, 46 deposition samples were collected which were taken using bulk deposition samplers during the period of 2008—2009 (about 365 days). The samples were analyzed for heavy metal concentration by atomic fluorescence spectrometry (AFS) and inductively coupled plasma-atomic spectrometry (ICP-AES). The deposition flux was calculated. Sources analysis was made by the method of principal component analysis (PCA), Pearsons and enrichment factor (EF). The following points can be gained through multivariate analysis. Mn and Co are mostly from natural sources while the others may be brought by coal dust, vehicle emissions and metal smelting.

Keywords Atmospheric deposition; Heavy metal; Principal component analysis(PCA); Enrichment factor (EF); Haerbin city

* Corresponding author

(Received Apr. 11, 2011; accepted Aug. 2, 2011)

《分析化学》征订启事

邮发代号 12-6

《分析化学》(ISSN 0253-3820, CODEN FHHHDT, CN 22-1125/O6)是中国科学院和中国化学会共同主办的专业性学术期刊,主要报道我国分析化学创新性研究成果,反映国内外分析化学学科前沿和进展。刊物设有特约来稿、研究快报、研究报告、研究简报、评述与进展、仪器装置与实验技术、来稿摘登等栏目。读者对象为从事分析化学研究和测试的科技人员及大专院校师生。本刊也是有关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《分析化学》目前是我国自然科学核心期刊及全国优秀科技期刊,1999 年荣获首届国家期刊奖,2000 年获中国科学院优秀期刊特别奖,2001 年入选“中国期刊方阵”高知名度、高学术水平的“双高”期刊,2002 年又荣获第二届国家期刊奖和第三届中国科协优秀科技期刊奖。论文已被包括美、英、日、俄的国内外近 20 种刊物和检索系统收录。根据中国科技信息研究所历年来发布的“中国科技期刊引证报告”获悉,2009 年公布的影响因子为 1.29。多年来,本刊逐年被选入美国权威文摘《化学文摘》(CA)摘引量最大的 1000 种期刊(简称“CA 千种表”)中,并居我国入选“CA 千种表”期刊的前列。从 1999 年第 27 卷第一期开始被美国科学信息研究所(Institute for Scientific Information)正式收入《科学引文索引扩大版》(Science Citation Index-Expanded, SCIE, also known as SciSearch),同时还被收入《Research Alert》和《Chemistry Citation Index》等 ISI 系列。近期公布的 2010 年 SCI 影响因子为 0.798。

本刊为月刊,每期 160 页(大 16 开),由科学出版社出版。国内单价 30.00 元,全年 360.00 元。邮发代号 12-6,全国各地邮局订阅,国外代号 M336,中国国际书店订购,漏订读者,可与编辑部联系。广告经营许可证号:2200004000094,广告代理:北京行胜言广告有限公司,电话:010-52086537。

编辑部地址:长春市人民大街 5625 号

邮政编码:130022

编辑部电话:(0431)85262017/85262018

传真:(0431)85262018

E-mail: fxhx@ciac.jl.cn

网址: <http://www.analchem.cn>