

# 珠江三角洲大气干沉降金属元素浓度和来源分析

黄 强<sup>1,2</sup>, 宋建中<sup>1</sup>, 彭平安<sup>1,\*</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘 要:**本文对珠三角地区 137 个大气干沉降样品中金属元素含量和来源进行了分析。金属元素几何平均浓度高低依次为 Fe>Zn>Mn>Pb>Cu>(Ni, Cr, Rb)>V>(Li, Y)>Co>(Cd, Cs)>Tl, 其中 Fe 的浓度最高为 31573 mg/kg, Tl 的浓度最低为 1.0 mg/kg, 金属元素浓度主要与周边环境和当地发展类型影响有关, 采样点位于工业区周边的金属元素浓度最高, 城市居民区和近郊区次之, 远离城市和工业地区的相对较低。富集因子分析表明 Cd、Zn、Cu、Ni 和 Pb 元素受人类活动影响显著, 污染严重; 相关性分析得出 Cu、Pb、Zn 具有显著性相关, Cr、Ni 分别与 Mn、Co、Li、Zn 显著性相关, 表明它们可能具有相同来源; 因子分析得出 Rb、Cs、Y、Mn、Ni、Li、Co 主要受到土壤扬尘来源的影响, Pb、Cu、Cd 及 Ni、Cr 与当地工业化和城市化过程密切相关, 其中 Pb 元素主要受到燃煤和交通扬尘的污染, Cu 和 Cd 元素主要来源于工业生产中产生的重金属污染。

**关键词:**珠江三角洲; 干沉降; 金属元素; 来源解析

中图分类号: X142; X513 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2013)05-0498-08

大气沉降是空气中毒害物质从大气迁移到自然表面的一个重要过程, 在一定程度上指示着大气污染的程度, 其沉降量、化学组成及各成分含量反映了大气的质量。城市化和工业化的不断推进使得城市降尘量明显增加, 同时降尘中各种金属元素含量也逐渐增加<sup>[1]</sup>。颗粒物沉降通常包括干沉降和湿沉降两种。干沉降以多种形式发生, 如颗粒物布朗运动, 沉淀和撞击等<sup>[2]</sup>。干沉降被认为是毒害微量元素和重金属进入水生生态系统的一个重要途径<sup>[3]</sup>。由于干沉降污染对象为土壤、水体和沉积物等环境介质并最终影响人类健康<sup>[2]</sup>, 因此, 研究大气干沉降中污染物特征并解析污染物来源对了解污染物的地球化学循环过程及研究区的污染防治工作都有着积极的意义。

20 世纪 80 年代以来, 珠江三角洲一直为全国经济发展最快的地区之一, 机械加工、金属冶炼、电子加工、汽车、煤气等大中型企业密布, 这些工业企业以及其他人类活动等会影响大气环境质量<sup>[4]</sup>。近年来, 国内外对大气总沉降(包括干沉降和湿沉降)

金属元素的研究较多<sup>[5-10]</sup>, 而对大气金属元素干沉降的研究鲜有报道。本文对珠三角干沉降中金属元素含量分布和来源进行了研究, 为全面了解珠三角的空气状况和该地区大气环境污染治理、城市规划提供基本信息。

## 1 研究方法

### 1.1 样品采集

本研究区域为珠江三角洲地区, 包括广州、深圳、珠海、佛山、江门、东莞、中山、惠州市和肇庆市, 总人口 4230 万, 土地总面积 41698 km<sup>2</sup>。综合考虑采样能力、地区发展和污染情况, 从珠江三角洲地区选取了具有代表性的十个采样点, 如图 1 所示。

采样点 D1、D2 和 D3 设于广州市天河区、东莞市东城区和深圳市南山区, 人口密集, 主要受交通污染影响, D3 临海, 因受海风影响, 其沉降浓度与 D1 不同, 而 D2 同时又受到电子工业影响; 采样点 D4、D5 和 D6 分别设于三水区、顺德区和南沙区, 除交通污染外还受各种企业和工厂的排放污染; 采样点

收稿日期: 2012-11-01; 改回日期: 2013-03-07

基金项目: 863 计划重大项目重点城市群大气复合污染综合防治技术与集成示范-子专题珠江三角洲大气颗粒物沉降及区划技术-2006AA06A309。

第一作者简介: 黄强(1983-), 男, 博士研究生, 研究方向为环境科学。E-mail: hq1009john@gmail.com.

\* 通讯作者: 彭平安, 研究员, 博士生导师。E-mail: pinganp@gig.ac.cn.

D7 和 D8 设于中山和珠海郊区,以城市飘尘污染为主;采样点 D9 设于惠州市南三环外,位于珠三角东部;D10 设于从化温泉镇一个森林公园内,受人类活动污染少。

十个采样点各放置一台红外感应自动控制干沉降采样器,采样器均置于建筑物的楼顶,D1 至 D9 采样点的取样高度在 16~22 m 之间,D10 约为 7 m。采样器安装了雨感应器,可根据下雨情况,自动开启和关闭挡雨板,其内置一个上口口径为 97 cm×56 cm 的聚四氟乙烯桶,其深度为 60 cm,这个深度基本可以阻止桶内的沉降物被风再次扬起。采样之前,收集桶先用自来水清洁,再用 Mini-Q 高纯水清洗三次。样品采集时先将桶内的树枝、树叶、昆虫等杂物去掉,再用干净的鬃毛刷轻轻将颗粒物聚集,转移至已 450℃ 高温灼烧 4 h 后并平衡称重的 20 mL 玻璃瓶中,盖上特氟龙垫盖。干沉降带回实验室冷冻干燥,并于干燥器中平衡 24 h 后称重,最后至于 -20℃ 保存待分析,重量差减法得到干沉降样品质量。从 2008 年 9 月至 2009 年 12 月,每月采集一次样品,共收集到干沉降样品 137 个。

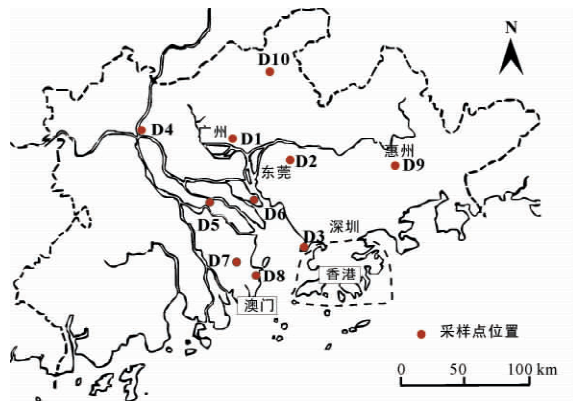


图 1 珠江三角洲大气干沉降采样点位置

Fig 1 Sampling locations of dry deposition in the PRD

## 1.2 样品预处理和分析

干沉降样品金属分析参照 USEPA 方法<sup>[11]</sup>,用优级纯的 HNO<sub>3</sub>、HF 及 HClO<sub>4</sub> 在铂金坩埚中对样品进行全消化处理,消化液用二次去离子水稀释至 10 mL,用电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)检测 Zn、Mn、Cr、Ni、Cu、Pb、Co、Cd、Fe、Rb、Y、Cs、Tl、Li、V 等元素。

本研究所有分析数据均在 MS Excel 2007、PASW Statistics 18(SPSS)和 OriginPro 8 中进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属元素干沉降含量

珠江三角洲十个采样点共 137 个干沉降样品的金属元素质量分数统计数据列于表 1,它们的几何平均值较算术平均值更接近中值,经对数转换数据的偏斜值也比原始数据的偏斜值更为趋近于零,表明了我们所获取的数据很好地符合对数正态分布。因此,几何平均值(GM)和几何平均方差(GSD)比算术平均值(AM)和算术平均方差(ASD)能更好地代表整个数据的整体趋势和分布特征。

由表 1 可见,珠三角大气干沉降样品中金属元素含量高低依次为 Fe>Zn>Mn>Pb>Cu>(Ni, Cr, Rb)>V>(Li, Y)>Co>(Cd, Cs)>Tl,其中 Fe 浓度最高,为 31573 mg/kg,Tl 浓度最低,为 1.0 mg/kg。本文中顺德采样点的金属元素浓度与前人研究<sup>[12]</sup>相比,除 Cd 元素较高外其它浓度相当。变异系数反映了总体样本中各采样点的平均变异程度,本研究区域中 15 种金属元素的平均变异程度由大到小的顺序为 Cd>Cu>Y>Ni>Pb>Zn>V>Co>Tl>Mn>Rb>Li>Fe,各金属元素含量的变异程度均较大,其中 Cd 最高超过 200%,其次 Cu、Y、Ni、Pb 变异系数高于 100%,均属于强变异元素,说明污染元素的时空分布极不均匀。这主要有二个原因,其一本研究区域范围较广,十个采样点分布在面积达 1.13×10<sup>4</sup> km<sup>2</sup> 的珠江三角洲,不同采样点周边环境和发展类型不同,因此所受污染程度有所差别;其二采样时间跨度大,采样持续了 16 个月,在不同季节的气候影响下污染物浓度也有所不同。

### 2.2 金属元素含量差异特征以及与国内其它地区的比较

10 个采样点的干沉降样中金属元素的平均浓度是不同的,表 2 列出了 10 个采样点的金属元素浓度统计数据。在这些元素中,Rb、Y、Cs、Tl、Li 和 V 等元素与研究区域土壤背景值相当或稍高于背景值,本文没有深入讨论;而 Zn、Cr、Ni、Cu、Pb 和 Cd 等为人们最关注的有毒金属元素<sup>[13-15]</sup>,本文主要对这些元素进行了分析。在不同的采样点,这些元素的含量变化很大,但总体上表现为以 D2、D4、D5 和 D6 采样点最高,D1、D3、D7 和 D8 次之,以 D10 和 D9 相对较低。如:Zn 含量以 D2 最高为 3440 mg/kg,其次为 D4 和 D5,浓度分别为:2011 和 2417 mg/kg,以 D9 最低为 620 mg/kg;Cr 含量以 D6 最高为 397 mg/kg,其它采样点浓度相当,以 D9 最低为 73 mg/kg;Ni 含量以 D6 最高为 289 mg/kg,其后依次为 D7、D5、D2 和 D8,浓度分别为 199、184、

175 和 175 mg/kg,以 D10 最低为 99 mg/kg;Cu 含量以 D6 最高为 941 mg/kg,其次为 D5、D1 和 D4,分别为 520、341 和 311 mg/kg,以 D9 最低为 46 mg/kg;Pb 含量以 D4 最高为 715 mg/kg,其次为 D1、D2、D5、D6 和 D7,几何平均浓度均在 300 mg/kg 以上,以 D9 最低为 139 mg/kg;Cd 含量以

表 1 珠江三角大气干沉降中金属元素含量统计数据

Table 1 Statistical data for metal elements in 137 dry deposition samples from the PRD

元素	最小值 (mg/kg)	中值 (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	偏斜值 <sup>a</sup>	偏斜值 <sup>b</sup>	AM <sup>c</sup> (mg/kg)	ASD <sup>d</sup> (mg/kg)	GM <sup>e</sup> (mg/kg)	GSD <sup>f</sup>	变异 (%)
Fe	13 571	31 902	104 411	2.2	0.42	33 688	13 549	31 573	1.4	40
Mn	214	691	3405	2.1	0.40	846	448	758	1.6	53
Zn	109	1 575	14 670	3.4	-0.16	2 020	1 748	1 537	2.1	87
Cr	1.69	138	2 286	3.0	-0.39	252	319	143	3.0	126
Ni	26.5	120	1 310	2.0	0.60	238	259	153	2.4	109
Cu	3.15	254	6 381	6.7	-0.50	406	741	244	2.7	183
Pb	44.8	358	3 604	5.5	0.22	418	439	323	2.0	105
Co	4.53	13.6	69.7	2.2	0.36	16	9.1	14	1.6	56
Cd	0.05	3.80	242	5.1	0.03	13	29	4.4	4.1	224
Rb	50.1	133	425	1.4	0.55	159	79	144	1.5	50
Y	8.23	17.3	603	1.7	0.78	92	128	36	3.7	140
Cs	0.18	4.14	19.6	1.2	-0.41	6.0	4.8	4.3	2.4	81
Tl	0.03	0.98	4.07	2.1	-1.67	1.1	0.6	1.0	1.8	54
Li	7.23	38.6	108	1.3	-0.05	44	18	41	1.5	42
V	4.68	70.8	453	2.8	-0.46	89	61	75	1.8	68

注:<sup>a</sup> 原始数据;<sup>b</sup> 经对数转换;<sup>c</sup> 算术平均值;<sup>d</sup> 算术平均方差;<sup>e</sup> 几何平均值;<sup>f</sup> 几何平均方差

表 2 珠江三角洲干沉降中金属元素含量统计数据

Table 2 The concentrations of metals in dry deposition from the PRD

采样点	Fe	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Pb	Co	Cd	Rb	Y	Cs	Tl	Li	V
几何平均值	35 531	842	1 698	163	129	341	478	22.7	5.19	129	24.3	4.12	1.04	45.5	67.4
D1 最小值	25 408	571	740	62.8	50.9	156	251	11.3	1.68	88	11	1.48	0.62	33.7	46.4
最大值	52 447	1 414	4 012	472	409	780	714	36.5	67.2	262	284	13.9	1.44	97.2	130
几何平均值	34 550	844	3 440	148	175	267	403	16.1	3.78	160	26.7	4.72	0.9	44.5	85.7
D2 最小值	21 342	521	1 237	11.4	57.9	79.6	169	10.2	0.8	93	11	0.77	0.42	35.8	51.8
最大值	53 876	1 749	14 670	1 058	1 063	589	1 482	27.7	26.5	369	309	18.1	1.86	77.3	217
几何平均值	33 892	673	1 255	96.5	127	180	201	12.6	3.72	160	59.8	3.83	0.78	36.4	69.6
D3 最小值	21 520	348	463	19.9	39.1	62.8	98.2	7.33	0.36	92	14.8	1.11	0.47	22.9	34
最大值	65 793	3 405	3 661	1 159	989	598	512	69.7	69.1	425	603	18.2	1.45	87	170
几何平均值	34 423	670	2 011	168	126	311	715	11.9	5.61	123	39	5.81	1.59	41.3	77.5
D4 最小值	19 651	289	936	28.4	51.3	136	185	7.24	0.72	50	10.6	0.76	0.82	23	39.3
最大值	104 411	1 821	6 988	1 532	910	583	3 604	28.9	24.9	276	278	16.6	3.88	76.9	300
几何平均值	30 224	754	2 417	169	184	520	374	16.8	9.02	123	28.6	6.12	1.13	51.6	84.8
D5 最小值	13 604	395	1 148	17	74.9	269	172	9.92	2.52	69	10.9	1.58	0.59	30.4	53
最大值	41 702	1 319	5 346	670	749	962	612	47.9	242	220	228	15.1	1.73	108	185
几何平均值	36 536	940	1 664	397	289	941	360	19.8	6.42	151	57.3	4.71	0.94	46.6	83
D6 最小值	24 597	341	808	109	78.1	235	201	11.5	1.55	85	10.4	1	0.32	28	47.8
最大值	51 027	1 975	5 544	2286	1 310	6 381	676	40.4	125	311	319	15.4	2.17	76.9	176
几何平均值	35 616	751	1 800	163	199	238	313	14.2	7.35	128	30.3	3.59	1.02	35.7	66.3
D7 最小值	13 571	214	958	58	78.2	32.6	67.5	5.19	0.13	58	8.23	0.18	0.43	7.23	49.1
最大值	91 587	1 711	5 102	674	693	629	707	26.5	136	397	414	18.2	4.07	95.5	182
几何平均值	30 814	690	1 145	135	175	242	286	14	3.07	165	38.6	4.17	0.79	37.9	87.8
D8 最小值	18 040	360	499	41.4	79.4	135	116	8.91	0.45	97	13.8	1.25	0.03	22.7	56.3
最大值	69 686	1 474	3 020	482	1255	549	454	30.6	80.7	328	386	17.2	1.79	81.1	181
几何平均值	26 305	726	620	73.3	131	45.5	139	10.6	1.18	180	59.4	3.68	0.9	34.7	136
D9 最小值	16 739	460	109	3.88	42.5	3.15	44.8	5.67	0.05	103	14.6	1.21	0.4	22.4	54.5
最大值	38 404	1 565	1 942	486	565	217	348	41.5	32.4	370	461	12.5	2.49	59.6	453
几何平均值	22 591	767	999	109	99	140	258	10.4	3.9	137	25.5	3.09	0.88	36	36.5
D10 最小值	16 443	419	436	1.69	26.5	25.7	130	4.53	1.36	71	8.92	0.45	0.25	22.5	4.68
最大值	47 097	1 962	5483	940	760	1 018	726	29.9	25.6	353	463	19.6	2.22	72.4	174

D5 最高为 9.02 mg/kg,其次为 D7、D6、D1 和 D4 较高,以 D9 最低为 1.18 mg/kg。

目前,对大气干沉降中各种化学组成的最大允许浓度尚无统一的评价标准,本文与国内一些城市的降尘金属元素浓度分析值进行了比较,结果见表 3。本研究降尘中的 Zn、Mn、Cr、Ni、Cu、Pb、Cd 和 Fe 均略高于泉州、石家庄、唐山和长春市的(除 Zn 与泉州市的相当、Cd 和 Fe 稍低于南京市的外)。比较结果表明,珠江三角洲降尘污染程度高于国内其他城市,这与本研究区域的经济的发展高于其他城市相关。

表 3 国内城市自然降尘中金属元素的浓度比较

Table 3 Metal concentrations in atmospheric deposition from different cities mg/kg

元素	珠江三角洲	南京 <sup>[16]</sup>	泉州 <sup>[17]</sup>	石家庄 <sup>[18]</sup>	唐山 <sup>[19]</sup>	长春 <sup>[20]</sup>
Fe	31 573	43 600	—	—	—	8 564~10 572
Mn	758	471	—	—	—	385~1 106
Zn	1 537	798	1 629	1 032	815.4	48.76~123.35
Cr	143	95.8	127	132	132.4	—
Ni	153	51.7	106	41	40.7	8.87~27.59
Cu	244	121	112	98	69.9	23.92~126.34
Pb	323	331	284	156	121.5	16.37~228.56
Cd	4.4	5.8	2	2	3.4	1.36~4.79

### 2.3 富集因子分析

富集因子法是指利用大气降尘中元素的富集程度,来判断元素的自然来源和人为来源,是定量分析元素污染程度的重要指标。它一般选择低挥发性、

化学稳定性好的元素作为标准化元素。国际上一般选用 Fe、Al、Si、Ti 等元素作为参考元素<sup>[21-23]</sup>。本文以 Fe 作为标准化元素,富集因子值(EF)计算公式如下:

$$EF = (C_i / C_{Fe})_{\text{样品}} / (C_i / C_{Fe})_{\text{地壳}}$$

式中:( $C_i / C_{Fe}$ )样品为降尘样品中元素*i*含量与 Fe 含量的比;( $C_i / C_{Fe}$ )地壳为地壳中该元素丰度与 Fe 丰度的比值。由于某一地区大气降尘中元素富集与否是相对于本地而言的,因此,参考介质最好为当地土壤。本次元素富集因子的计算以广东省土壤元素平均值<sup>[24]</sup>为基础,表 4 列出了降尘中各金属元素富集因子。研究区干沉降的金属元素在研究区的富集程度有明显差异,与区域背景值相比较,珠江三角洲总干沉降样品中金属元素含量都高于区域背景值,其中 Cd、Zn、Cu、Ni 和 Pb 的富集因子较大,Cd 富集因子高达 78.5,Zn 高达 32.5,Cu、Ni、Pb 的富集因子在 10 左右,其它元素富集因子相对较小,低于 3。

一般认为,大气颗粒物中富集因子大于 10,则该元素被富集,主要来源于人类活动导致的各种污染因素,而非非来自地壳物质;富集因子接近于 1 的元素,则主要由土壤或岩石风化的尘埃刮入大气引起,介于二者之间的元素人为污染亦占相当比例。据此可以认为,珠三角大气干沉降中的 Cd、Zn、Cu、Ni 和 Pb 元素主要为人类经济活动所造成的污染;Mn、Cr、Co 和 Li 元素也有一定比例的人为影响;Rb、Y、Cs、Tl 和 V 主要为天然来源,由本地区或临近地区的土壤表土或岩石风化的尘埃刮入大气造成。

表 4 珠江三角洲不同地区大气干沉降中各金属元素富集因子值

Table 4 Enrichment factors of metal elements in dry deposition from different regions of the PRD

元素	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	珠三角
Fe	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Mn	2.7	2.8	2.2	2.2	2.8	2.9	2.4	2.5	3.1	3.8	2.7
Zn	31.9	66.5	24.7	39.0	53.4	30.4	33.7	24.8	15.7	29.5	32.5
Cr	2.9	2.7	1.8	3.1	3.5	6.8	2.9	2.7	1.7	3.0	2.8
Ni	8.0	11.1	8.2	8.0	13.4	17.4	12.3	12.5	10.9	9.6	10.6
Cu	17.8	14.4	9.9	16.8	31.9	47.8	12.4	14.6	3.2	11.5	14.3
Pb	11.8	10.2	5.2	18.2	10.8	8.6	7.7	8.1	4.6	10.0	9.0
Co	2.9	2.1	1.7	1.6	2.5	2.4	1.8	2.0	1.8	2.1	2.1
Cd	82.4	61.7	61.9	91.9	168.2	99.0	116.4	56.2	25.2	97.1	78.5
Rb	1.2	1.5	1.5	1.1	1.3	1.3	1.1	1.7	2.2	1.9	1.4
Y	0.7	0.8	1.9	1.2	1.0	1.7	0.9	1.4	2.5	1.2	1.2
Cs	0.6	0.7	0.5	0.8	1.0	0.6	0.5	0.7	0.7	0.7	0.7
Tl	1.4	1.2	1.1	2.1	1.7	1.2	1.3	1.2	1.6	1.8	1.4
Li	2.2	2.2	1.8	2.1	2.9	2.2	1.7	2.1	2.3	2.7	2.2
V	0.9	1.2	1.0	1.1	1.4	1.1	0.9	1.4	2.5	0.8	1.2

同时从表4可以看出,本研究中受人为因素影响较大的Cd、Cu、Pb、Zn和Ni元素在不同采样点的污染程度也有所差别。Cd在D5降尘中富集因子最高(EF=168.2);Cu元素富集因子以D6(EF=47.8)和D5(EF=31.9)采样点最高;Pb元素富集因子以D4(EF=18.1)最高;Zn元素富集因子以D2(EF=66.5)和D5(EF=53.4)最高;Ni元素富集因子以D6(EF=17.4)最高。考虑到珠三角Cd、Cu、Pb、Zn和Ni元素的工业污染源排放特征<sup>[25]</sup>,这些元素在干沉降中的高富集度反应了当地的工业分布,如D2、D4、D5和D6采样点分别位于东莞、三水、顺德和南沙,其中D2采样点在东莞东城区内,但因其受该市突出的电子工业发展影响明显,相比D1和D3同样也在城市的人口密集地带,D2的金属富集程度要高。结合上节不同点沉降浓度特征(以D2、D4、D5和D6采样点最高,D1、D3、D7和D8次之,以D9和D10相对较低),说明了干沉降金属元素受采样点周边环境和当地发展类型影响显著,这些采样点的金属污染水平反映出:工业发展地区>城市居民区和近郊区>远离城市和工业的地区。而在D9采样点各元素富集因子较其它采样点低,如Cd(EF=25.2)、Zn(EF=15.7)、Cu(EF=3.2)和Pb(EF=4.6)元素的富集因子在十个采样点中最低,这可能与D9采样点周围的土石方工程和地表泥路有关,大量黄土扬尘稀释了污染物浓度,这使得其金属污染物富集水平要低于其他采样点。

#### 2.4 相关性分析

珠三角干沉降样品中金属元素皮尔逊相关系数

如表5。除Tl元素外,其它元素之间都表现出正相关,且置信水平为99%。Cu、Pb和Zn间具有显著性正相关特征(表5),表明他们可能有相同的来源,Cu主要来源于工业生产(冶炼、金属加工、机械制造等)和化石燃料燃烧(煤、石油等)<sup>[26]</sup>。降尘中Pb的重要来源是汽车尾气<sup>[27]</sup>;Zn元素是工业污染的标志元素,主要来源于冶炼、采矿,还可以来源于垃圾焚烧、燃煤等,在橡胶制品业中Zn元素被广泛应用于轮胎生产,而轮胎在使用过程中因磨损产生的颗粒物则是道路扬尘的重要来源之一<sup>[26,28]</sup>。Cd元素可以作为原料或催化剂用于生产塑料、颜料和试剂;由于Cd的抗腐蚀性及耐摩擦性,也是生产不锈钢、电镀以及制作荧光屏等的原料;在汽车轮胎的老化过程中也会产生Cd污染,文献表明轮胎中Cd元素的含量高达20~90 mg/kg<sup>[29]</sup>。其中Cd、Cu、Pb、Zn被一些学者称为“城市元素”,这4种元素的高度富集说明城市人为活动明显。

Cr和Ni分别与Mn、Co、Li、Zn相关性明显,相关系数分别为0.69、0.65、0.72、0.58和0.82、0.69、0.84、0.56,呈正相关关系,表明他们可能有相同的来源,一般认为Mn、Co和Li为土壤标示物,同时Cr和Ni在珠三角地区是电子及通讯设备制造业和金属制品业的主要排放污染物,因而可以认为大气降尘中Cr和Ni既与工业污染有关,又与土壤扬尘有关。

#### 2.5 因子分析

因子分析是相关分析的拓展,它主要用来从多变异结构的数据中寻找它们之间的关系,并赋予不

表5 珠江三角洲大气干沉降金属元素含量皮尔逊相关

Table 5 Pearson correlation of log-transformed metal concentrations in dry deposition from the PRD

元素	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Pb	Co	Cd	Rb	Y	Cs	Tl	Li	V
Fe	0.53	0.59	0.39	0.52	0.56	0.59	0.57	0.24	0.43	0.31	0.44	0.05	0.53	0.4
Mn	1	0.57	0.69	0.82	0.33	0.41	0.69	0.37	0.8	0.53	0.61	-0.06	0.86	0.48
Zn		1	0.58	0.56	0.71	0.7	0.54	0.4	0.33	0.28	0.48	0.07	0.63	0.31
Cr			1	0.73	0.48	0.43	0.65	0.42	0.46	0.59	0.53	0.05	0.72	0.34
Ni				1	0.34	0.44	0.69	0.35	0.75	0.72	0.74	-0.19	0.84	0.67
Cu					1	0.68	0.6	0.45	0.11	0.17	0.37	0.1	0.5	0.01
Pb						1	0.52	0.39	0.28	0.13	0.47	0.1	0.58	0.24
Co							1	0.43	0.54	0.49	0.58	-0.14	0.76	0.35
Cd								1	0.21	0.39	0.46	0.2	0.47	0.07
Rb									1	0.64	0.67	-0.15	0.78	0.63
Y										1	0.79	-0.23	0.64	0.45
Cs											1	-0.12	0.77	0.52
Tl												1	-0.15	-0.09
Li													1	0.49

同意义上的合理解释,同时,也可以经不同的变量按照一定的相关特征划分为不同的组,从而在一定程度上可以指示人类活动和自然过程对研究对象的影响程度。为消除重金属元素含量数量级带来的不利影响,要对元素进行标准化后再进行主因子分析。本文对14种金属元素进行了因子分析(Tl元素因与其他元素的相关性差,不符合因子分析条件而被排除),在Laiser-Meyer-Olkin检验大于0.8的情况下,得到大于1的特征值3个(见表6),与其对应的3个主因子累积贡献率为70.5%。

表6 珠三角干沉降金属元素的主因子分析  
Table 6 Varimax rotated loadings and communalities for metal elements in the dry deposition samples from the PRD

元素	1	2	3	共同度
Fe	0.170	0.760	0.154	0.631
Mn	0.851	0.207	0.174	0.797
Zn	0.624	0.290	0.192	0.510
Cr	0.591	0.503	0.371	0.740
Ni	0.776	0.247	0.372	0.801
Cu	0.133	0.118	0.878	0.802
Pb	0.001	0.846	0.005	0.715
Co	0.691	0.082	0.185	0.518
Cd	0.157	0.020	0.795	0.658
Rb	0.923	0.030	-0.004	0.853
Y	0.916	0.068	0.127	0.859
Cs	0.937	0.100	0.113	0.902
Li	0.809	0.091	0.111	0.675
V	0.478	0.419	-0.074	0.409
方差贡献率(%)	43.3	14.0	13.2	

第一主因子中Rb、Cs、Y、Mn、Ni、Li、Co等的特征向量较高,贡献率为43.3%,表明干沉降中金属元素主要受到土壤扬尘来源的影响,其中Rb、Y、Mn和Co等是地壳物质特征指示元素;第二主因子中Pb的特征向量较高,贡献率为14.0%,其中Pb

高值与当地工业化和城市化过程中人为活动密切相关,Pb元素主要受到燃煤和交通扬尘的污染;第三主因子中Cu和Cd元素特征向量较高,贡献率为13.2%,它们被认为是来源于工业生产中产生的重金属污染。

### 3 结论

通过对珠江三角洲大气干沉降金属元素含量分布特征和来源分析的研究,得出以下结论:

1)珠三角大气干沉降样品中金属含量高低依次为Fe>Zn>Mn>Pb>Cu>(Ni, Cr, Rd)>V>(Li, Y)>Co>(Cd, Cs)>Tl,其中Fe浓度最高为31573 mg/kg,Tl浓度最低为1.0 mg/kg;区域含量受周边环境和发展类型影响明显,表现为:工业发展地区>城市居民区和近郊区>远离城市和工业的地区。珠江三角洲沉降金属污染程度略高于国内其他城市。

2)金属元素富集因子分析结果显示Cd、Zn、Cu、Ni和Pb的富集因子较大,其中Cd和Zn最为严重,表明人类活动影响突出,Mn、Cr、Co和Li元素也有一定比例的人为影响;Rb、Y、Cs、Tl和V主要为自然来源。

3)金属元素含量相关分析得出,在0.01的显著性水平下,Cu、Pb和Zn间具有显著性正相关特征,可能有相同的来源,可能与工业和交通尘有关;Cr、Ni分别与Mn、Co、Li、Zn显著性正相关,也具有相同的来源,可能与土壤扬尘有关。

4)主因子分析得到大于1的主成分累计贡献率为70.5%。第一主因子以Rb、Cs、Y、Mn、Ni、Li、Co为主,贡献率为43.3%,表明主要土壤扬尘来源的影响;第二主因子以Pb为主,贡献率为14.0%,主要受燃烧和交通污染;第三主因子以Cu、Cd元素为主,贡献率为13.2%,主要受工业污染影响。

### 参 考 文 献

- [1] Bahena-Manjarrez J L, Rosales-Hoz L, Carranza-Edwards A. Spatial and temporal variation of heavy metals in a tropical estuary[J]. *Environmental Geology*, 2002, 42 (6): 575-582.
- [2] Morselli L, Cecchini M, Grandi E, *et al.* Heavy metals in atmospheric surrogate dry deposition[J]. *Chemosphere*, 1999, 38 (4): 899-907.
- [3] Hillery B R, Simcik M F, Basu I, *et al.* Atmospheric deposition of toxic pollutants to the Great Lakes as measured by the integrated atmospheric deposition network[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32 (15): 2216-2221.
- [4] Wang L K. Heavy metals in the environment[M]. CRC Press, Boca Raton, 2009.

- [5] Li X D, Wong C S C, Zhang G, *et al.* Annual and seasonal atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, South China[J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2003, 225: U821—U821.
- [6] Lucaci A, Frontasyeva M V, Steinnes E, *et al.* Atmospheric deposition of heavy metals in Romania studied by the moss biomonitoring technique employing nuclear and related analytical techniques and GIS technology[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999, 240 (2): 457—458.
- [7] Mankovska B. Deposition of heavy metals in Slovakia—Assessment on the basis of moss and humus analyses[J]. Ekologia-Bratislava, 1997, 16 (4): 433—442.
- [8] Morselli L, Olivieri P, Brusori B, *et al.* Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy[J]. Environmental Pollution, 2003, 124 (3): 457—469.
- [9] Pandey J, Pandey U. Atmospheric deposition and heavy metal contamination in an organic farming system in a seasonally dry tropical region of India[J]. Journal of Sustainable Agriculture, 2009, 33 (4): 361—378.
- [10] 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 (6): 767—776.
- [11] USEPA. Method 3050B; Acid digestion of sediments, sludges, and soils[S]. United States Environmental Protection Agency, 1996.
- [12] 吴国平, 王丰基, 梁志锋, 等. 顺德大气降尘中重金属污染特征分析[J]. 环境保护, 2009, 41 (4): 46—48.
- [13] Al-Khashman O A. Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38 (39): 6803—6812.
- [14] Christoforidis A, Stamatis N. Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece[J]. Geoderma, 2009, 151 (3—4): 257—263.
- [15] Wong J W C, Mak N K. Heavy metal pollution in children playgrounds in Hong Kong and its health implications[J]. Environmental Technology, 1997, 18 (1): 109—115.
- [16] 黄顺生, 华明, 金洋, 等. 南京市大气降尘重金属含量特征及来源研究[J]. 地学前沿, 2008, 15 (5): 161—166.
- [17] 于瑞莲, 胡恭任, 戚红璐, 等. 泉州市不同功能区大气降尘重金属污染及生态风险评价[J]. 环境化学, 2010, 29 (6): 1086—1090.
- [18] 崔邢涛, 栾文楼, 牛彦斌, 等. 石家庄城市近地表降尘重金属污染及潜在生态危害评价[J]. 城市环境与城市生态, 2011, 24 (1): 27—30.
- [19] 陈智贤, 栾文楼. 唐山市区近地表降尘重金属的分布特征及成因[J]. 物探与化探, 2011, 35 (6): 833—836.
- [20] 赵兴敏, 赵蓝坡, 花修艺. 长春市大气降尘中重金属的分布特征和来源分析[J]. 城市环境与城市生态, 2009, 22 (4): 30—32.
- [21] Lawson D R, Winchester J W. Standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors[J]. Atmospheric Environment, 1979, 13 (7): 925—930.
- [22] Reimann C, De Caritat P. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34 (24): 5084—5091.
- [23] Reimann C, de Caritat P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment; regional geochemical surveys versus enrichment factors[J]. Science of the Total Environment, 2005, 337 (1—3): 91—107.
- [24] 国家环境保护局. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [25] 刘永伟, 毛小苓, 孙莉英, 等. 深圳市工业污染源重金属排放特征分析[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2010, (2): 279—285.
- [26] Shinggu D Y, Ougbuaja V O, Barminas J T, *et al.* Analysis of street dust for heavy metal pollutants in Mubi, Adamawa State, Nigeria[J]. International Journal of Physical Sciences, 2007, 2 (11): 290—293.
- [27] Miguel E d, Llamas J F, Chacón E, *et al.* Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust; Unleaded petrol and urban lead[J]. Atmospheric Environment, 1997, 31 (17): 2733—2740.
- [28] Councill T B, Duckenfield K U, Landa E R, *et al.* Tire-wear particles as a source of zinc to the environment[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (15): 4206—4214.
- [29] Yeung Z L L, Kwok R C W, Yu K N. Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF)[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2003, 58 (3): 339—346.

## Concentrations and Sources of Metal Elements of Dry Deposition in the Pearl River Delta, South China

HUANG Qiang<sup>1,2</sup>, SONG Jian-zhong<sup>1</sup>, PENG Ping-an<sup>1,\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The concentrations, spatial distribution and regional sources of metal elements (MEs) in 137 dry deposition samples were determined in this study. These samples were collected by passive sampling in ten locations in the Pearl River Delta (PRD), South China. The result showed that the geometric mean (GM) concentrations of MEs follow the order of Fe>Zn>Mn>Pb>Cu>(Ni, Cr, Rd)>V>(Li, Y)>Co>(Cd, Cs)>Tl, with the highest concentration of Fe (31573 mg/kg) and the lowest concentration of Tl (1.0 mg/kg). Different metals exhibit different spatial distributions and the concentrations of metals in dry deposition samples decrease from industrial areas to urban residential and suburban areas, and to rural area. As indicated by the enrichment factor analysis, Cd, Zn, Cu, Ni and Pb displayed large enrichments and thereby they have been significantly influenced by anthropogenic activities. Then, correlation analysis showed that Cu, Pb and Zn are significantly positively correlated, and Cr and Ni are significantly correlated with Mn, Co, Li, and Zn. The strong correlations may suggest that they have similar source compositions. Principal factor analysis revealed that Rb, Cs, Y, Mn, Ni, Li and Co are mainly derived from soil particles, while Pb, Cu, Cd, Ni and Cr are polluted owing to rapid urban and industrial development, Pd is the trace metal from coal combustion and traffic emission, and Cu and Cd are mainly derived from industrial pollution sources.

**Key words:** Pearl River Delta; dry deposition; metal element; source analysis