

学校编码：10384

分类号_____密级_____

学 号：200025021

UDC_____

厦门大学硕士学位论文

大气中TSP和PM10采集方法及其元素分析研究

陈 发 荣

指导教师：王小如 教 授(厦门大学化学化工学院)

何 鹰 副教授(厦门大学化学化工学院)

申请学位级别 硕 士

专业名称 分 析 化 学

论文提交日期 2003.11

论文答辩日期 2003.12

学位授予单位和日期 厦门大学 2003年12月

答辩委员会主席_____

评阅人_____

2003 年 11 月

**Research on Sampling Method and Elementary Analysis
of TSP and PM10 in Aerosol**

A Dissertation Presented

By

FaRong Chen

Supervisor:

Professor & Ph.D: Xiaoru Wang

Associate Professor & Ph.D: Ying He

Submitted to the Graduate School of Xiamen University for the

Degree of MASTER in SCIENCE

December, 2003

Department of Chemistry, Xiamen University

目 录

摘 要	1
第一章 综述	7
§1.1 大气颗粒物研究概况	7
§1.1.1 概述	7
§1.1.2 有关大气颗粒物的术语	8
§1.1.3 可吸入颗粒物的来源	10
§1.1.4 可吸入颗粒物的理化性质与危害	10
§1.1.4.1 颗粒物直径的大小	10
§1.1.4.2 粒径分布	11
§1.1.4.3 化学性质	11
§1.1.5 可吸入颗粒物对气候的影响	12
§1.1.5.1 对温度的影响	12
§1.1.5.2 对能见度的影响	12
§1.1.6 可吸入颗粒物的流行病学研究	13
§1.2 采样方法	14
§1.2.1 概述	14
§1.2.2 采样滤料的要求	14
§1.2.3 采样器基本特性和要求	16
§1.3 污染源解析	17
§1.3.1 概述	17
§1.3.2 受体模型	17
§1.3.3 富集因子	18
§1.3.4 聚类判别分析	19
§1.4 本论文工作简介	19
参考文献	20
第二章 样品采集与物理分析	23
§2.1 样品的采集	23
§2.1.1 仪器与试剂	23
§2.1.2 采样点的选择	24
§2.1.2.1 厦门市样品的采集	24
§2.1.2.2 国内其他城市样品的采集	25
§2.1.3 滤料的准备	26
§2.1.4 采样步骤	27

§2.2 物理分析.....	29
§2.2.1 气溶胶质量浓度水平与粒径变化.....	29
§2.2.2 气溶胶质量浓度水平与季节变化.....	30
§2.2.3 厦门市各大气监测点 PM10 质量浓度水平.....	30
§2.2.4 气溶胶质量浓度水平与 API 变化.....	31
§2.2.4.1 API 分级标准.....	31
§2.2.4.2 空气污染指数的计算方法.....	32
§2.2.4.3 结果分析.....	33
§2.2.5 国内城市比较.....	34
§2.3 结论.....	35
参考文献.....	36
第三章 金属元素分析	37
§3.1 引言.....	37
§3.2 实验部分.....	38
§3.2.1 仪器与试剂.....	38
§3.2.2 样品处理.....	38
§3.2.3 ICP-MS 工作参数.....	38
§3.3 结果与讨论.....	39
§3.3.1 消解体系的选择.....	39
§3.3.2 精密度与检测限.....	39
§3.3.3 回收率.....	40
§3.3.4 几种滤膜空白值的比较.....	41
§3.3.5 气溶胶元素浓度水平与粒径变化.....	42
§3.3.6 气溶胶元素浓度水平与季节变化.....	44
§3.3.7 厦门市各大气监测点 PM10 元素浓度水平.....	47
§3.3.8 富集因子.....	47
§3.3.9 国内城市比较.....	49
§3.3.10 沙尘暴.....	50
§3.3.10.1 沙尘天气定义.....	50
§3.3.10.2 沙尘暴的沙源分布及其主要影响地域.....	51
§3.3.10.3 沙尘暴监测.....	53
§3.4 结论.....	56
参考文献.....	57
第四章 聚类判别分析	62
§4.1 引言.....	62
§4.2 样本采集.....	63
§4.3 分析过程.....	63
§4.4 结果分析.....	66

摘 要

本论文共由五章组成：1、前言；2、大气颗粒物样品采集与物理分析；3、大气颗粒物金属元素分析；4、大气颗粒物聚类判别分析；5、福建泽泻元素分析及其属性判别研究。

在前言中，对近年来国内外有关大气可吸入颗粒物的研究现状进行了综述，主要论述了可吸入颗粒物的来源、理化性质、对气候的影响、流行病学研究以及污染源解析方法，并从采样技术方面讨论了滤料采样法对采样滤料和采样仪器的基本要求。

第二章首先对大气采样过程中的原始数据记录和质量控制问题进行了讨论，在此基础上采集了厦门市和其他地区不同粒径范围的颗粒物样品。并对不同粒径、不同时期、不同地区的颗粒物质量浓度水平进行了分析。结果显示厦门市首要污染物为可吸入颗粒物，但质量浓度不高，厦门小坪空气质量优良率 100%，其中优 58%，细粒子对气溶胶的贡献较高，PM_{2.5} 粒子占 TSP 质量浓度的 86%，PM₁₀ 竟高达 94%，这是厦门地区气溶胶最重要的特点。气溶胶质量浓度季节变化不大，春季比夏季略高，这也是厦门市大气颗粒物来源的特点之一。对不同城市和地区气溶胶质量浓度水平的比较发现经济发达的市区污染严重，同时发现相对清洁区细颗粒物的污染相对更严重。

第三章建立了利用等离子体质谱（ICP-MS）测定大气颗粒物中重金属元素的分析方法，包括样品消解体系的选择，仪器的操作条件以及采样滤膜的选择，并对自行采集的大气颗粒物样品的无机元素分析数据作了讨论。实验结果表明：1、采用 HNO₃-HClO₄ 消解体系样品消解较完全，选用石英滤膜可减低空白值；2、从富

集因子分析可知, Li、Mg、Al、K、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Sr 的富集因子小于 10; Na、V、Cr、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sb、Ba、W、Pb 的富集因子远远大于 10。据此可认为, 厦门地区大气颗粒物中 Na 主要来源于海盐源, V、Ni、As 主要来源于燃煤和燃油排放的废气, Pb 主要来源于汽车尾气, Cr、Cu、Zn 等主要来源于工业粉尘; 对于 Li、Mg、Al、K、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Sr 主要来源于风沙尘; 3、富集因子小于 10 的元素 Mg、Al、K、Ca、Ti、Mn、Fe 等, 它们在扬尘中的富集因子大于 PM₁₀ 和 TSP, 说明地壳元素主要富集在粗颗粒物中, 而富集因子大于 10 的元素 V、Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb 等, 它们在扬尘中的富集因子小于 PM₁₀ 和 TSP, 说明污染元素主要富集在细颗粒物中; 4、厦门市四月和五月大气颗粒物稀土元素平均质量浓度与附件火电厂除尘器出口灰浓度值相近, 而 12 月份与厦门同安区土壤背景值相近, 说明电厂对周围大气中有害元素是有贡献的; 5、厦门市不同大气监测点 PM₁₀ 元素浓度变化和质量浓度变化一致, 按浓度大小排列依次为厦门大学、湖里和洪文。国内其他城市 PM₁₀ 样品中金属元素含量以包头监测站最高, 香港浸会大学最低, 厦门大学居中。说明不同城市和地区地理环境、工业构成、气象条件等方面的差异, PM₁₀ 所含元素种类、数量及存在状态有所不同; 6、香港浸会大学的 PM₁₀ 样品元素总浓度在沙尘暴天气比年平均浓度增大了 3~5 倍, 与浸会大学物理分析得出的结论是一致的, 说明沙尘暴可能对远距离造成污染。

第四章首次运用 SAS 软件对不同地区大气颗粒物 PM₁₀ 样品进行聚类判别分析。结果发现, 由于不同城市和地区地理环境、工业构成、气象条件等方面的差异, PM₁₀ 所含元素种类、数量及

存在状态有所不同，大气颗粒物化学成分聚类后，将每一类所包括的化学元素和排放源的特征元素比较识别，有可能为污染源解析提供一种新的途径。

第五章利用 ICP-MS 测定了来自福建建瓯泽泻中药材基地的大叶、小叶泽泻块茎中的 17 种金属元素的含量，通过对判别分析和聚类分析的研究，发现判别分析和聚类分析不仅对大气环境金属元素分析研究具有指导意义，而且也可以为中药材 GAP 生产，建立中药材的指纹图谱，提供一个新的途径，因此，对中药材金属元素浓度分析有可能成为中药材红外分析、色谱分析、质谱分析的重要补充。

§4.4.1 判别分析.....	66
§4.4.2 聚类分析.....	79
§4.5 结论.....	79
参考文献.....	83
第五章 福建泽泻元素分析及其属性判别研究	84
§5.1 引言.....	84
§5.2 实验方法.....	85
§5.2.1 材料与仪器.....	85
§5.2.2 ICP-MS 工作参数	85
§5.2.3 样品采集与处理方法.....	85
§5.3 结果与讨论.....	86
§5.3.1 不同生长周期金属元素含量的比较.....	86
§5.3.2 成熟样品金属元素含量的测定比较.....	91
§5.3.3 大叶和小叶泽泻样品的判别分析.....	92
§5.4 结论.....	95
参考文献.....	95

Abstract

The dissertation consists of five Chapters, which are preface, the aerosol collection and physical analysis, the metal elementary analysis of aerosol particle samples, the cluster and discriminant analysis of aerosol particle samples and the elementary and discriminant analysis of the *Alisma orientalis*(Sam.) Juzep.

The current situation of the research of inhalable particles, including the source, the physiochemical properties, the effects on the climate, epidemiological study and the analytical methods of pollution source, were summarized in the preface. Moreover, the essential requirements of filter film and sampling instruments were discussed in the respect of sampling technology.

In chapter 2, the record of the raw data and quality control in the course of aerosol sampling were discussed and the mass concentrations of the different size aerosol particle samples collected in Xiamen city and other region at different time were analyzed. The results indicated that the chiefly pollutant in Xiamen was the inhalable particle. The air quality of Xiaoping district in Xiamen was all good, and 58% was excellent. The most important characteristic of aerosol in Xiamen was that small particles were dominant. The results showed that PM_{2.5} accounted for 86% of the total suspended particles (TSP) and PM₁₀ for 94%. The mass concentration of the aerosol was higher in spring than that in summer, but the difference was small. Meanwhile, the results of different cities and districts indicated that the mass concentrations were higher in urban districts than in suburbs.

In chapter 3, a method for the determination of heavy elements in

aerosols by ICP-MS was developed, The sample digestion method, measurement conditions and type of filter films used in aerosol collection were studied. The results indicated that HNO₃-HClO₄ digestion system could be used for sample pretreatment with satisfactory results. The quartz film was the best choice for aerosol collection in order to reduce the background values. The enrichment factor of metals was calculated. The results showed that the order of pollution related elements from high to low was PM₁₀, TSP, refly dust while that of the other elements was refly dust, PM₁₀, TSP. The result indicated that the pollution related elements were easier to be enriched in the fine fraction. The average mass concentrations of rare earth elements in aerosol particles collected from April to May 2002 were nearly the same as that of the dust collected at the dust catcher outlet of coal-fired power plant around Xiamen, but the concentrations during the period of December were nearly the same as that of the background soil of Tong'an district. On the basis of the results, an assessment was carried out that the harmful trace elements in aerosol particles emitted from coal-fired power. The spatial variations of the metal element concentrations in PM₁₀ were the same as that of the mass concentrations. The metal element concentrations of the other city showed that the district ranked as following: baotou > Xiamen University > Hong Kong Baptist University. An unusually dust storm was detected on March 5 in Hong Kong during our sampling period. The element concentrations in the dust storm were roughly 3-5 times higher than that of the average concentrations measured in non-dust storm.

In chapter 4, the different features of the features of the PM₁₀ pollution level of the urban atmosphere among Baotou, Xiamen, Hong Kong were analysed by the software of the SAS. The result showed that because of the difference of the urban geographical location,

industrial structure and distribution, energy structure, the contents of main pollutions in the PM10 in Baotou were different from Xiamen and Hong Kong.

In chapter 5, 17 element contents of Rhizoma Alismatics in Jianou Fujian were determined by ICP-MS. On the basis of the results, the classification discrimination of the two sorts of Rhizome Alismatics, which were *Alisma orientale* (Sam.) Juzep and *Alisma canaliculatum* A. Braun et Bouche, respectively, was obtained by the software of the SAS. The distribution curve of elements' content measured in Rhizome Alismatics may provide probably a new way for the standardization growth and the fingerprint foundation of Traditional Chinese Medicine.

第一章 综述

§ 1.1 大气颗粒物研究概况

§ 1.1.1 概述^[1-4]

大气中的悬浮颗粒物因会对人体健康产生直接的负面影响，而受到各国政府及有关研究部门的高度重视。据统计，地球上每年颗粒物的生成量，仅粒径在 $10\mu\text{m}$ 以下的约为几十亿吨。一般状态下，一个成年人一昼夜要呼吸 $10\sim 15\text{m}^3$ 空气，吸入约数万个空气颗粒物^[5]。近年来，人们又进一步认识到大气悬浮颗粒中的细颗粒物对人体健康的危害远比粗颗粒大，而且是引起城市大气能见度降低的主要因素。因此，美国国家环保局于 1985 年将原始颗粒物物质指示物总悬浮颗粒物（TSP）项目修改为 PM10。随着认识的发展，美国环保局在 1997 年又提议修改美国国家大气质量标准，规定了 PM2.5 的最高限制值，以降低这些细颗粒物对人体健康和能见度的影响。根据英国环境部门的研究，PM2.5 在大气中停留的时间为 7~30 天，所以这种颗粒可以长距离地传输而污染更远的地方，所造成的污染也更大^[3,4,6]。细颗粒污染物（PM10 和 PM2.5）的研究正越来越受到重视。了解特定地区大气环境中金属元素的污染状况、富集特征及其来源，可为防治金属元素的污染提供科学依据。

§ 1.1.2 有关大气颗粒物的术语^[5, 7]

PM₁₀ 和 PM_{2.5} 是在近年来出现的两个术语,同时还有一系列描述大气颗粒物的名词,这些名词或因检测方法、应用领域不同而得名,或因为健康效应而得名。常用的有:

降尘 (Dustfall): 一般粒径大于 30 μm 的较大尘粒,在空气中由于重力作用沉降相当快,称为降尘。但在静止空气中 10 μm 以下的尘粒也能沉降。

悬浮颗粒物 (Suspended particulate matter, SPM): SPM 是指分散和悬浮在空气中液体或固体颗粒物的总体。在大气中的 SPM 的粒径分布,主要是与 SPM 物理的和化学的形成过程有关,其粒径范围从几 nm 到几百 μm 。SPM 粒径分布具有明显的双峰形。以 2~5 μm 为界,分别代表细颗粒和粗颗粒。粒径小于 2.5 μm 称为细颗粒 (Fine particulates),主要是由人为活动的产物,例如,燃烧不完全燃烧形成的炭粒,污染物在空气中由于光化学反应形成的二次污染物气溶胶 (如硫酸盐、硝酸盐和铵盐等)。细颗粒毒性比较大,对健康影响更大。粒径大于 2.5 μm 称为粗颗粒 (Coarse particulates),主要是由自然因素形成的,如风沙、灰土、海水雾滴以及机械粉碎的水泥、石灰等。细颗粒可经过凝聚形成粗颗粒,或吸附在粗颗粒上,最终沉降下来。

大气气溶胶 (Aerosol): 一般指在广义的大气 (包围地球的全部空气) 中的悬浮颗粒物 (许钟麟, 1998)。

总悬浮颗粒物 (Total suspended particulates, TSP): TSP 是指在一定体积空气中,被空气悬浮的全部颗粒物。用单位体积中颗粒物总质量或颗粒物总数表示。用美国 EPA 推荐的大流量采样

器测定，表示为总悬浮颗粒物（TSP）。这种采样器的上切割点粒径 $100\mu\text{m}$ 。由于设计上的问题，采样时受风速影响，有时使得一些粗颗粒（如大于 $50\sim 100\mu\text{m}$ ）不能完全采集下来。

可吸入颗粒（Inhalable Particles, IP）: IP 是指 TSP 中能通过呼吸系统吸入的那部分颗粒。IP 粒径范围与头部的风速和方向以及个体的呼吸速率（次/min）和呼吸量（ml/次）有关。IP 没有确定的上切割点粒径和 50%切割粒径（ D_{50} ）。因此把 IP 称为粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物是不确切的。

胸部颗粒物（Thoracic particulates, TP）: TP 是指 IP 中能穿透咽喉的那部分颗粒物。TP 的上切割粒径为 $30\mu\text{m}$ ，意思是没有一个粒径大于 $30\mu\text{m}$ 的颗粒物能穿透咽喉部。TP 的 50%切割粒径（ D_{50} ）= $10\mu\text{m}$ ，意思是假设有两个粒径 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物，预计其中只有一个颗粒物能穿透咽喉部。具有上述特性的可吸入颗粒物采样器称为 PM10 采样器。因此 TP 又可用 PM10 表示，即 TP 和 PM10 表示同一概念。应当指出，PM10 或 TP 不是表示粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的可吸入颗粒物，而是表示具有 $D_{50}=10\mu\text{m}$ ，粒径小于 $30\mu\text{m}$ 以下的可吸入颗粒物。

可入肺颗粒（Respirable Particles, RP）: RP 是指 IP 中能够进入人体肺泡的那部分颗粒物。对健康人群 RP 上切割粒径为 $12\mu\text{m}$ ， $D_{50}=4\mu\text{m}$ ；对高危人群（儿童、年老体弱和有心脏病的人）RP 上切割粒径 $7\mu\text{m}$ ， $D_{50}=2.5\mu\text{m}$ 。根据上述特性设计的呼吸性颗粒物采样器，分别称为 PM4 采样器和 PM2.5 采样器。因此，对应健康成年人的 RP 称为 PM4，高危人群的 RP 称为 PM2.5。

§ 1.1.3 可吸入颗粒物的来源^[3, 4, 8, 9]

可吸入颗粒物的来源可分为天然源和人为源。天然源包括地面扬尘、海浪溅出的浪沫和盐粒、火山爆发所释放出来的火山灰、森林火灾的燃烧物、宇宙陨星尘以及植物的花粉、孢子等。人为源主要是燃料燃烧过程中形成的烟尘、飞灰等，各种工业生产所散发出来的原料或产品微粒、汽车排放出来的含铅化合物以及矿物燃料燃烧所排放出来的 SO_2 在一定的条件下转化成的硫酸盐粒子等。大气颗粒物的来源和发生量会因不同国家和地区的经济发展、能源结构、工艺方法以及管理水平等的不同而存在很大的差别。

§ 1.1.4 可吸入颗粒物的理化性质与危害

§ 1.1.4.1 颗粒物直径的大小^[3]

颗粒物直径的大小决定颗粒物最终进入人体的部位。大于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒由于惯性作用，被鼻与呼吸道粘液排除。粗粒子一般沉积在支气管部位，而细粒子更易于沉积在细支气管和肺泡，并可能进入血液循环，导致与心和肺的功能障碍有关的疾病。但小于 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒由于扩散作用和布朗运动被粘附在上呼吸道表面上，而随痰排出。颗粒的这种沉积模式与个体年龄无关，而随个体呼吸速率和肺功能的差异而有所变化，对于妇女以及慢性肺病患者则更易表现出这种沉积模式。

§ 1.1.4.2 粒径分布^[1-4, 9-27]

粒径分布指某一粒子群中不同粒径的粒子所占总量的比例。事实上，颗粒物所有的理化性质都与粒径有关，所以大气颗粒物粒度的时空分布规律一直是人们关注的焦点之一。研究结果表明，不同地区和不同季节以及不同时间，其粒度分布规律各异，同时其 PM_{2.5} 在 PM₁₀ 中所占的比例也不同。Eldred, R.A. 等对美国 1993 年的空气质量研究表明，美国西部 PM_{2.5} 占 PM₁₀ 的 1/2，东部为 2/3，并且东部 PM_{2.5} 的浓度远高于西部。Nehzat Motallebi 发现 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的浓度化趋势为冬季高，夏季低，且在低温、低风速、低逆温层和相对湿度较大时，颗粒物的浓度更高。然而，Parkhurst, W.J. 等的结论则相反，他们在对美国东南部一些城市大气颗粒物研究中得出，PM₁₀、PM_{2.5} 在夏季高、冬季低，最高为 8 月，最低为 2 月，其 PM_{2.5}/PM₁₀ 平均为 67%。

§ 1.1.4.3 化学性质^[3-5, 8, 28-30]

可吸入颗粒物的化学成分非常复杂，不同粒径大小的粒子，其化学成分也有很大差异。一般来讲，粗粒子主要是土壤及污染源排放出来的尘粒，大多是一次颗粒物。这种粗粒子主要由 Si、Fe、Al、Na、Ca、Mg 等 30 余种元素组成。细粒子主要是硫酸盐、硝酸盐、铵盐、痕量金属和炭黑等。有机颗粒物已检测到的主要有烷烃、烯烃、芳烃和多环芳烃等烃类，另外还有少量的亚硝胺、杂氮环化物、醌类、酚类和有机酸等。有机颗粒物的粒径一般都较小，多数分布在 0.1 ~ 5 μ m 的范围内，其中有 55 ~ 70% 的粒子集中于粒径 $\leq 2\mu$ m 范围。从化学组成来看，有许多对人体有致癌、危

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库