

出國報告（出國類別：學術交流）

鄭州大學學術交流

服務機關：國立雲林科技大學
姓名職稱：張良輝 教授
派赴國家：中國河南省鄭州大學
報告日期：100年12月2日
出國時間：100年8月12~18日

目 錄

壹、 摘要.....	1
貳、 目的.....	1
參、 過程.....	1
肆、 心得.....	5
伍、 建議事項.....	5

一、 摘要

雲林科技大學環安系與鄭州大學環境科學院訂有學術交流之備忘錄，本人乃利用暑假期間前往鄭州大學環境科學院與張瑞芹副院長及相關人員，就台灣研究解決空氣污染議題之經驗，以及如何針對河南省尤其是鄭州市空氣污染問題進行研究與規劃進行交流。另外，我也對鄭州大學環境科學院研究生做了二個演講。由於此次交流與美國馬里蘭大學土木與環工系 Prof. Oliver Hao 同行，因此與 Prof. Oliver Hao 也有相當多的討論，有助於相關經驗之分享交流。

二、 目的

與鄭州大學環境科學院張瑞芹副院長及相關人員，就台灣解決空氣污染議題之經驗，以及河南省尤其是鄭州市空氣污染問題之研究規劃進行交流，交流經驗可作為教學及研究之參考。

三、 過程

筆者於100年8月12日上午先由斗六至烏日搭乘高鐵，自台中烏日站搭乘高鐵到桃園站再轉搭接駁公車達桃園國際機場，並與Prof. Oliver Hao會合後，於當日上午11:50搭乘中國南方航空飛往鄭州新鄭國際機場，於14:25飛抵目的地，出機場後由鄭州大學環境科學院人員接往鄭州大學附近旅館，隨後與鄭州大學環境科學院張瑞芹副院長及相關人員就往後幾天行程討論，並一同晚餐後休息。

8月13日（六）上午筆者與Prof. Oliver Hao一同前往鄭州大學環境科學院，由我先說明我在台灣進行過之空氣污染研究經驗，然後鄭州大學環境科學院張瑞芹副院長也說明了鄭州市的空氣品質監測狀況，隨後大家一起就這些報告進行討論，Prof. Oliver Hao也參與討論。

8月14日（日）鄭州大學環境科學院安排參觀少林寺與附近之文物景區。

8月15日（一）及8月16日（二）上午我分別對鄭州大學環境科學院研究生各做了一場演講。我的講題是“台灣空氣污染防治之經驗”及“東亞空氣污染長程傳輸對空氣品質影響之模擬評估”，如照片一及照片二。透過這些演講，讓鄭州大學環境科學院老師及研究生了解空氣品質模式應用於台灣空氣污染管制之經驗與演變，以及透過國際合作或兩岸合作共同處理空氣污染的重要性。

8月15日（一）及8月16日（二）下午我與Prof. Oliver Hao，以及對鄭州大學環境科學院張瑞芹副院長及相關人員，就台灣研究解決空氣污染議題之經驗，以及如何針對河南省尤其是鄭州市空氣污染問題進行研究與規劃進行意見交流與討論。



照片一：筆者於鄭州大學環境科學院演講之情形



照片二：筆者於鄭州大學環境科學院演講之情形

8月17日（三）上午鄭州大學環境科學院張瑞芹副院長介紹近年來她協助當地企業進行節能減碳與能源管理之研究與經驗。下午張瑞芹副院長也介紹最近她的研究團隊所進

行關於鄭州空氣污染調查的結果，介紹完畢後，張瑞芹副院長、Prof. Oliver Hao與我就空氣污染與節能減碳議題廣泛進行討論，也對未來交流合作進行意見交流。

8月18日（四）上午在鄭州大學環境科學院安排下參觀河南省博物館，下午驅車赴鄭州新鄭國際機場搭17:00飛機返回台灣桃園國際機場，再搭乘公車及高鐵至斗六。

四、心得

鄭州大學與雲林科技大學訂有學術交流備忘錄，此行主要目的乃就各自的研究結果進行交流。由於河南省為中國人口最多的省分，雖然該省已農業為主，但其省會鄭州市也是人口數百萬之大城市，所有大城市所面臨的空氣污染問題也都有，另外，鄭州市及附近地區也有相當多的工業以及營建工程正在進行中，使得鄭州市遭受空氣污染壓力。然而，鄭州市各項空氣污染監測、空氣污染物排放量、空氣污染管制對策與空氣品質管理機制，都尚在初步發展階段。因此，此次前往鄭州大學介紹台灣空氣污染防制之經驗，吸引他們高度的興趣，也引起眾多的討論，也針對如何對河南省尤其是鄭州市空氣污染問題進行研究與規劃進行了廣泛的意見交流與討論。

鄭州大學環境科學院雖然對於空氣污染方面的研究，尚在起步階段，但是對於企業節能減碳與能源管理，有相當豐富的研究與輔導經驗，因此我此行也學習了許多這方面的相關知識，對於我未來之教學與研究有相當大的助益，算是此行最大的收穫。

此行也收集了關於能源管理與鄭州空氣污染研究之相關資料如下：

附件一：中國國務院辦公廳轉發關於加快推行合同能源管理的意見

附件二：鄭州市高新區PM_{2.5}中化學元素的組成及濃度特徵和來源

五、建議事項

由於河南省為中國人口最多的省分，省會鄭州市也是人口數百萬之大城市，鄭州市及附近地區也有相當多的車輛、工業以及營建工程，使得鄭州市遭受空氣污染壓力。然而，鄭州市空氣污染研究尚在初步發展階段，台灣空氣污染防制之經驗，應對河南省及鄭州市空氣污染防制有幫助。鄭州大學環境科學院對於企業節能減碳與能源管理，有相當豐富的研究與輔導經驗，對於未來教學與研究也有幫助。由於鄭州大學與雲林科技大學訂有學術交流備忘錄，因此建議在這個基礎上持續進行學術交流。

附件一 中國國務院辦公廳轉發關於加快推行
合同能源管理的意見

国务院办公厅转发关于加快推行合同能源管理的意见

新华网北京4月6日电 国务院办公厅近日转发了国家发展和改革委员会、财政部、中国人民银行、国家税务总局联合制定的《关于加快推行合同能源管理促进节能服务产业发展的意见》，并发出通知，要求各地区各部门结合实际认真贯彻执行。《关于加快推行合同能源管理促进节能服务产业发展的意见》全文如下：

根据《中华人民共和国节约能源法》和《国务院关于加强节能工作的决定》《国务院关于印发节能减排综合性工作方案的通知》等文件精神，为加快推行合同能源管理，促进节能服务产业发展，现提出以下意见：

一、充分认识推行合同能源管理、发展节能服务产业的重要意义

合同能源管理是发达国家普遍推行的、运用市场手段促进节能的服务机制。节能服务公司与用户签订能源管理合同，为用户提供节能诊断、融资、改造等服务，并以节能效益分享方式回收投资和获得合理利润，可以大大降低用能单位节能改造的资金和技术风险，充分调动用能单位节能改造的积极性，是行之有效的节能措施。我国上世纪90年代末引进合同能源管理机制以来，通过示范、引导和推广，节能服务产业迅速发展，专业化的节能服务公司不断增多，服务范围已扩展到工业、建筑、交通、公共机构等多个领域。2009年，全国节能服务公司达502家，完成总产值580多亿元，形成年节能能力1350万吨标准煤，对推动节能改造、减少能源消耗、增加社会就业发挥了积极作用。但也要看到，我国合同能源管理还没有得到足够的重视，节能服务产业还存在财税扶持政策少、融资困难以及规模偏小、发展不规范等突出问题，难以适应节能工作形势发展的需要。加快推行合同能源管理，积极发展节能服务产业，是利用市场机制促进节能减排、减缓温室气体排放的有力措施，是培育战略性新兴产业、形成新的经济增长点的迫切要求，是建设资源节约型和环境友好型社会的客观需要。各地区、各部门要充分认识推行合同能源管理、发展节能服务产业的重要意义，采取切实有效措施，努力创造良好的政策环境，促进节能服务产业加快发展。

二、指导思想、基本原则和发展目标

（一）指导思想。

高举中国特色社会主义伟大旗帜，以邓小平理论和“三个代表”重要思想为指导，深入贯彻落实科学发展观，充分发挥市场机制作用，加强政策扶持和引导，积极推行合同能源管理，加快节能新技术、新产品的推广应用，促进节能服务产业发展，不断提高能源利用效率。

（二）基本原则。

一是坚持发挥市场机制作用。充分发挥市场配置资源的基础性作用，以分享节能效益为基础，建立市场化的节能服务机制，促进节能服务公司加强科技创新和服务创新，提高服务能力，改善服务质量。

二是加强政策支持引导。通过制定完善激励政策，加强行业监管，强化行业自律，营造有利于节能服务产业发展的政策环境和市场环境，引导节能服务产业健康发展。

（三）发展目标。

到 2012 年，扶持培育一批专业化节能服务公司，发展壮大一批综合性大型节能服务公司，建立充满活力、特色鲜明、规范有序的节能服务市场。到 2015 年，建立比较完善的节能服务体系，专业化节能服务公司进一步壮大，服务能力进一步增强，服务领域进一步拓宽，合同能源管理成为用能单位实施节能改造的主要方式之一。

三、完善促进节能服务产业发展的政策措施

（一）加大资金支持力度。

将合同能源管理项目纳入中央预算内投资和中央财政节能减排专项资金支持范围，对节能服务公司采用合同能源管理方式实施的节能改造项目，符合相关规定的，给予资金补助或奖励。有条件的地方也要安排一定资金，支持和引导节能服务产业发展。

（二）实行税收扶持政策。

在加强税收征管的前提下，对节能服务产业采取适当的税收扶持政策。

一是对节能服务公司实施合同能源管理项目，取得的营业税应税收入，暂免征收营业税，对其无偿转让给用能单位的因实施合同能源管理项目形成的资产，免征增值税。

二是节能服务公司实施合同能源管理项目，符合税法有关规定的，自项目取得第一笔生产经营收入所属纳税年度起，第一年至第三年免征企业所得税，第四年至第六年减半征收企业所得税。

三是用能企业按照能源管理合同实际支付给节能服务公司的合理支出，均可以在计算当期应纳税所得额时扣除，不再区分服务费用和资产价款进行税务处理。

四是能源管理合同期满后，节能服务公司转让给用能企业的因实施合同能源管理项目形成的资产，按折旧或摊销期满的资产进行税务处理。节能服务公司与用能企业办理上述资产的权属转移时，也不再另行计入节能服务公司的收入。

上述税收政策的具体实施办法由财政部、税务总局会同发展改革委等部门另行制定。

（三）完善相关会计制度。

各级政府机构采用合同能源管理方式实施节能改造，按照合同支付给节能服务公司的支出视同能源费用进行列支。事业单位采用合同能源管理方式实施节能改造，按照合同支付给节能服务公司的支出计入相关支出。企业采用合同能源管理方式实施节能改造，如购建资产和接受服务能够合理区分且单独计量的，应当分别予以核算，按照国家统一的会计准则制度处理；如不能合理区分或虽能区分但不能单独计量的，企业实际支付给节能服务公司的支出作为费用列支，能源管理合同期满，用能单位取得相关资产作为接受捐赠处理，节能服务公司作为赠与处理。

（四）进一步改善金融服务。

鼓励银行等金融机构根据节能服务公司的融资需求特点，创新信贷产品，拓宽担保品范围，简化申请和审批手续，为节能服务公司提供项目融资、保理等金融服务。节能服务公司实施合同能源管理项目投入的固定资产可按有关规定向银行申请抵押贷款。积极利用国外的优惠贷款和赠款加大对合同能源管理项目的支持。

四、加强对节能服务产业发展的指导和服务

（一）鼓励支持节能服务公司做大做强。

节能服务公司要加强服务创新，加强人才培养，加强技术研发，加强品牌建设，不断提高综合实力和市场竞争力。鼓励节能服务公司通过兼并、联合、重组等方式，实行规模化、品牌化、网络化经营，形成一批拥有知名品牌，具有较强竞争力的大型服务企业。鼓励大型重点用能单位利用自己的技术优势和管理经验，组建专业化节能服务公司，为本行业其它用能

（二）发挥行业组织的服务和自律作用。

节能服务行业组织要充分发挥职能作用，大力开展业务培训，加快建设信息交流平台，及时总结推广业绩突出的节能服务公司的成功经验，积极开展节能咨询服务。要制定节能服务行业公约，建立健全行业自律机制，提高行业整体素质。

（三）营造节能服务产业发展的良好环境。

地方各级人民政府要将推行合同能源管理、发展节能服务产业纳入重要议事日程，加强领导，精心组织，务求取得实效。政府机构要带头采用合同能源管理方式实施节能改造，发挥模范表率作用。各级节能主管部门要采取多种形式，广泛宣传推行合同能源管理的重要意义和明显成效，提高全社会对合同能源管理的认知度和认同感，营造推行合同能源管理的有利氛围。要加强用能计量管理，督促用能单位按规定配备能源计量器具，为节能服务公司实施合同能源管理项目提供基础条件。要组织实施合同能源管理示范项目，发挥引导和带动作用。要加强对节能服务产业发展规律的研究，积极借鉴国外的先进经验和有益做法，协调解决产业发展中的困难和问题，推进产业持续健康发展。

附件二 鄭州市高新區 $PM_{2.5}$ 中化學元素的組成及濃度特徵和來源

郑州市高新区 PM_{2.5} 中化学元素的组成及浓度特征和来源

摘要：为研究郑州市高新区大气颗粒物 PM_{2.5} 及其中化学元素的污染特征及来源，于 2010 年 1 月~2011 年 1 月，在郑州大学新校区利用美国 Tisch 的 TE-6070D 大流量颗粒物采样仪进行 PM_{2.5} 样品的采集，并利用美国 Agilent7500cx 电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS) 分析其中的 20 种元素浓度。结果表明：PM_{2.5} 年均浓度为 175.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，远高于 EU 的年均标准值 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。有害金属 Cd、As 浓度为 10.56、21.4 超过 EU 标准限值 5 ng/m^3 、6 ng/m^3 ；V 的浓度极小值 0.24 ng/m^3 极大值 11.07 ng/m^3 平均浓度为 3.85 ng/m^3 ，WHO 规定的日均限值为 1 ng/m^3 ，采集的 64 个样品超标率 97%；Pb 的浓度未超过国家标准。Fe、Cd、Co、Mn 元素平均浓度为 1178.62、10.56、0.95 和 3.40 ng/m^3 ，处于高污染浓度水平。PM_{2.5} 及其中的化学元素季节变化明显。因子分析表明土壤扬尘、生物质和燃煤、冶金、燃油和交通是该地区 PM_{2.5} 的主要来源。

关键词: PM_{2.5}；元素；因子分析；源解析

Element Characteristics and Source Apportionment of PM_{2.5} at Zhengzhou High-tech Zone

Abstract : 64 samples of PM_{2.5} were collected with a high volume sampler TE-6070D during 2010 To study the characteristics and sources of PM_{2.5} in Zhengzhou high-tech zone, and 19 elements of the samples were determined by Agilent7500cx ICP-MS. The results showed that : The concentrations of PM_{2.5} is 175.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ which is significantly higher than the assessment threshold at all country ,toxic metals Cd and As concentration exceed EU Air quality Framework Directive .In the case of V , the proposed 24-h concentration is 1 ng/m^3 .a value be exceeded at the rate of 97% during the sampling campaign. Annual average concentrations of Pb were found below the limit values at all samples. The concentrations of Fe、Cd、Co、Mn were in high level . The seasonal variability of metal and PM_{2.5} concentrations is apparent .Correlation Analysis and Factor analysis on the chemical composition of PM_{2.5} showed that Soil dust, biomass and coal fuel combustion , metal-working industry , fuel and traffic is the main source of PM_{2.5} in the research region.

Key words : PM_{2.5}; element ; factor analysis; source apportionment

气溶胶是指液体或固体微粒均匀的分散在气体中形成的相对稳定的悬浮体系^[1]。其中 PM_{2.5}能影响能见度、云的形成^[2]。除本身有毒外，PM_{2.5}还携带大量重金属、PAHs、诱变剂以及病菌等有毒有害物质^[3]，且具有较长的寿命，并可以参与长距离输送到其它地区，进而影响区域的大气环境^[4]，与粗颗粒物相比更容易对人体健康构成威胁。大气颗粒物中的金属污染物具有不可降解性，可以通过呼吸进入人体，造成人体机能障碍，甚至引发疾病^[5]，如 As、Ni、Cd 具有一定的致癌能力^[6]，As 和 Cd 还对人体有潜在致畸作用，而 Pb 对胎儿有毒性作用。

河南地处中原，是全国乃至世界范围内颗粒物污染最为严重的地区之一，随着近年来的中原崛起，郑州经济快速增长，城市规模不断扩大，人口急剧增加，大气环境污染已经达到相当严重的程度。针对郑州市的大气颗粒物污染问题已经开展了一些研究^[7-13]，这些研究加深了对郑州市颗粒物污染程度的认识。但是由于这些研究多针对郑州市区大气颗粒物开展，对于属于工业区的郑州市高新区大气颗粒物的研究目前还未见报道；研究对象多为 TSP、PM₁₀，研究内容也主要是颗粒物的质量浓度和粒径范围，对颗粒物的成分分析较少。郑州市高新区位于郑州市西北郊区，西邻西四环，北接连霍高速，如图1所示。其大气环境主要受东南市区，西部上街荥阳工业区的影响，是研究郑州市工业区大气颗粒物的理想观测点，本研究于2010年1月~2011年1月对郑州市高新区PM_{2.5}进行采样，对其化学元

素含量进行分析,并对其来源进行探究,得到了该区域大气颗粒物的宝贵数据,以期有关部门对该地区进行大气环境治理提供科学依据。

(应增加一张图说明郑州位于中国河南何处,及采样地点附近环境说明图)

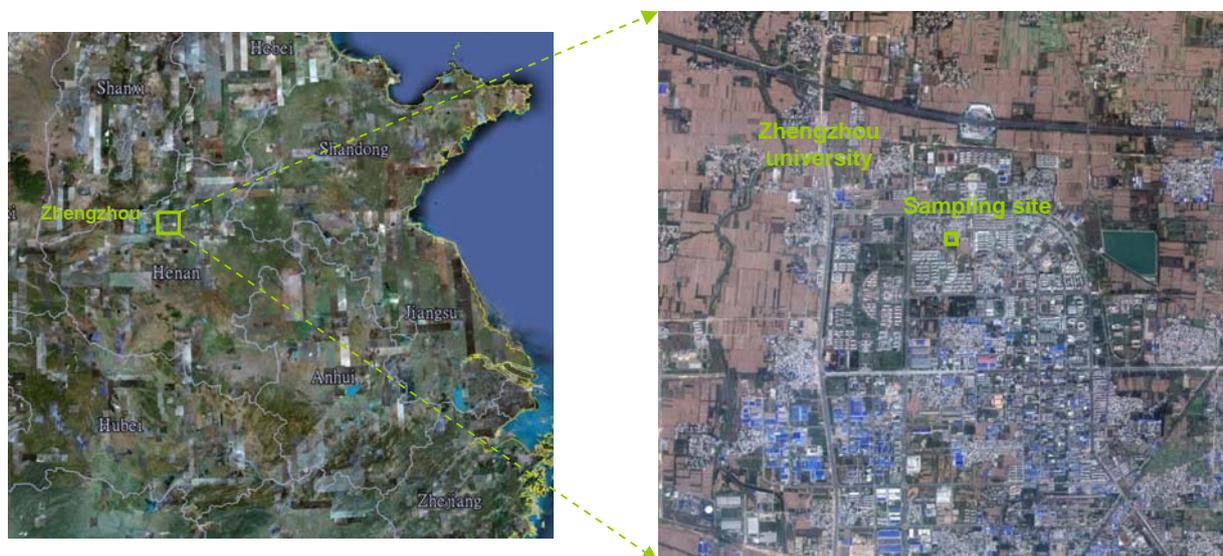


Figure 1 The map of sampling site located at Zhengzhou university, Henan province, China.

1 材料与方法

1.1 样品采集

(1)采样仪器 使用美国Tisch TE-6070D大流量颗粒物采样仪(采样流量:1.13m³/min)采集PM_{2.5}颗粒物,采样使用滤膜为美国PALL公司生产的石英滤膜(2500QAT-UP 8×10)。采样前后滤膜经恒温恒湿平衡处理后在万分之一天平上称重,用差减法测得大气颗粒物样品的重量。

(2)采样地点 郑州市科学大道100号郑州大学新校区综合科研楼四楼平台(E113°31′; N34°48′),采样点据地面高度约12 m.采样口距地面1.5m。

(3)采样时间 从2010年1月到2011年1,按四个季度每个季度集中采样2周,每天09:00~次日08:30.共采集滤膜68张.按照国家标准采样时间低于12小时的样本颗粒物浓度不能代表当天的浓度值,在进行浓度统计时应该删除该样本值^[14],故一共得到样品数量64张

1.2 样品分析

(1)样品前处理 样品采集后,置于-20℃冰箱中避光保存.样品的消解使用德国Berghof公司MWS-3⁺微波消解仪,用不锈钢铈子从采样滤膜上铈下6张加入消解液(5.55% HNO₃/16.75% HCl) 15 mL,按表1消解程序消解,然后稀释定容,通过0.45 μm Nylon材质微孔滤膜滤去杂质,待上机测试。

(2)样品分析 处理好的样品使用美国Agilent7500cx电感耦合等离子质谱仪分析样品中Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Ba、Pb共19种元素含量。

(3)质量控制 整个实验过程进行严格的质量控制,并采用EPA200.8方法推荐的干扰校正公式和在线内标校正扣除干扰以保证测定元素的准确性.进行空白膜试验^[15],结果表明空白膜对所测元素的影响均小于5%。连续测定样品11次,计算其相对标准偏差范围为0.49%~3.42%,说明测定结果的精密度高。

表1 微波消解步骤

Table 1 The Procedure of Microwave digestion

温度 T(°C)	100	140	100	100
升温时 (min)	1	10	1	1
保持时 (min)	1	13	10	0

2 结果与讨论

2.1 化学元素的浓度水平

表2给出了2010年郑州市高新区PM_{2.5}中所测20元素浓度值,各元素总体平均浓度从高到低依次为: Fe>K>Ca>Al>Zn>Mg>Pb>Mn>Na>Ba>Cu>As>Cr>Sr>Se>Cd>V>Ni>Ag>Co. Fe的平均浓度在1000ng/m³以上,为1178.62 ng/m³,浓度变化范围为160~5820 ng/m³; K、Ca、Al、Zn、Mg、Pb、Mn、Na在1000与100ng/m³之间,其他的元素浓度在100ng/m³以下。这些元素中代表燃烧源的K元素和代表土壤元素的Fe、Al、Ca、Mg等元素质量浓度排在较前。其他痕量金属如Cu、Cr、V、Ni等元素质量浓度排在后面。与国内各城市的比较中可以看出:郑州市高新区PM_{2.5}中金属元素含量最高的为Fe,其他各城市为K,其中有3种元素的浓度与这些城市元素浓度相比偏高,如Cd元素浓度郑州市高新区为10.56 ng/m³,高于鼎湖山的6.96 ng/m³; Co浓度为0.95 ng/m³,高于鼎湖山的0.41ng/m³; Mn浓度为105.89ng/m³,远高于鼎湖山的33.08ng/m³,北京的70ng/m³,杭州的46ng/m³,香港的12ng/m³,其他元素浓度大多在这些城市的元素浓度之间。与国外发达国家城市相比,在统计中的中国城市及郑州市高新区PM_{2.5}中元素含量都远远大于这些城市。所以国家应早日制定PM_{2.5}质量控制标准,以减少PM_{2.5}及其元素污染。

表2 郑州市高新区PM_{2.5}中化学元素的浓度水平与各城市的比较 (ng/m³)Table2 Element concentrations of PM_{2.5} at Zhengzhou High-tech Zone (ng/m³)

元素	平均值	标准差	最小值	最大值	鼎湖山 ^[16]	北京 ^[17]	广州 ^[18]	杭州 ^[19]	香港 ^[20]	墨西哥城 ^[21]	多伦多 ^[22]	洛杉矶 ^[23]
Al	538.72	472.18	54.68	2796.26	914.08	500	0	823	116	470.	35.	66.68
As	21.41	9.13	4.22	59.14	31.81	30	24	36	6	0		
Ba	35.10	22.42	5.93	134.65	14.19							44.05
Ca	779.08	680.42	192.16	3914.01	833.52	860	1064	1107	328	620		102.98
Cd	10.56	10.37	0.71	62.73	6.96				2.3	0.	0.3	
Co	0.95	1.02	0.09	5.66	0.41				0	0		
Cr	17.89	7.99	10.59	59.95		20	9	13	1	0		5.04
Cu	23.61	11.53	7.72	71.59	60.56	30	36	76	8.9	20.	2.5	13.07
Fe	1178.62	976.92	160.00	5820.02	569.76	860	460	726	188.	560.	55	295.68
K	820.93	500.63	142.23	142.23	1364.81	2300	1206	809	582	330		62.38
Mg	288.52	251.96	26.25	1470.33	164.39	120	34	333	39			
Mn	105.89	52.37	24.16	253.29	33.08	70		46	12	20.	3.8	
Na	102.03	56.97	14.22	330.56	562.05	570		613	161			10.55
Ni	3.40	2.34	0.00	14.57	6.49	20	20	7	5.4	0.	0.8	49.51
Pb	130.31	84.82	35.65	684.61	216.24	300	192	128	71.8	100.	3.4	4.4
Se	11.36	5.77	1.94	38.00	8.12	10	9	20	2	0		10.75
Sr	17.81	14.15	2.17	86.91			20					
V	3.85	2.05	0.24	11.07	15.40	0	34	2	14	20		5.19
Zn	433.19	301.81	80.22	1968.12	432.06	540	420	651	173.9	260.	16.	35.17

2.2 PM_{2.5}及几种有害金属与标准比较

由表3可知，2010年郑州市高新区PM_{2.5}的年均浓度为175.39μg/m³，远超过欧盟的年均浓度限值25μg/m³，WHO的年均限值10μg/m³，美国的年均限值15μg/m³，以及中国拟定的环境空气二级标准35μg/m³。在19种金属中选择7种有毒有害的金属与国内外限值相比，V能够引起呼吸系统、神经系统病变，对皮肤也有损害。钒的化合物属中等至高毒性物质，WHO对于V的24小时浓度限值为1 ng/m³，在所获得64个23.5小时采样的样品中只有两个日均浓度<1ng/m³，超标率97%。有致癌、致畸作用的Cd、As年均浓度分别为10.56ng/m³、21.4ng/m³，均超过欧盟的限值5ng/m³和6 ng/m³。Mn和Ni的年均浓度为105.89 ng/m³和3.4 ng/m³，低于WHO规定的Mn限值150ng/m³，欧盟规定的Ni的限值20ng/m³。Pb是对人体尤其儿童健康影响较大的污染物，长期暴露于Pb浓度较高的空气环境中，会导致体内血铅浓度升高，造成贫血、听力减弱、儿童认知缺损和维生素D代谢紊乱等毒性效应。郑州市高新区Pb的年均浓度为130.31ng/m³，低于中国现行的1μg/m³，亦低于中国拟定的0.5μg/m³。也在各国的制定的限值之下，一直以来Pb的主要来源是含Pb的汽油燃烧，郑州市高新区大气颗粒物中Pb含量的达标可能是源于近年来汽油无铅化的显著效果。

表 3 PM_{2.5}及几种有害金属与标准比较 (PM_{2.5}: μg/m³; 金属: ng/m³)
Table 3 PM_{2.5} and several toxic metal concentrations compare with limit value

年均浓度		中国(拟定)	欧盟 ^[6]	WHO ^[24]		美国		
		年均	年均	年均	日均	年均	日均	季均 ^[25]
PM _{2.5}	175.39	35	25	10	25	15	35	
V	3.85				1			
Cr	17.89	25					50 ^[26]	
Mn	105.89	150		150				
Cd	10.56	5	5					
Ni	3.4	20	20					
As	21.4	6	6					
Pb	130.31	500	0.5	0.5				0.15

WHO: 世界卫生组织

2.3 化学元素的季节变化特征

从表4和图1中可以看出，郑州市高新区PM_{2.5}的浓度存在明显的季节变化，平均浓度为：冬季>秋季>春季>夏季。冬季最高，达到210.67 μg/m³；夏季最低，为131.56μg/m³。春季、夏季、秋季、冬季PM_{2.5}中22种元素总和分别为5.788 μg/m³、2.74 μg/m³、3.79 μg/m³、5.79 μg/m³，占PM_{2.5}的比例分别为3.22%、2.09%、2.04%和2.75%，满足冬、春>夏、秋的规律，可见随着PM_{2.5}质量浓度的增加，金属元素的总含量也增加，但是春季多风沙，地壳元素带来的扬尘增加，其中的Ca、Fe、Al等又是PM_{2.5}中含量较为丰富的元素，使得春季元素在PM_{2.5}中的比重增加。在元素的季节分布中Fe、Ca、Al、Mg等地壳元素在春季出现最高值，可能与郑州春季风沙天气有关。代表燃烧源的K冬季出现最高值，冬季生物质、煤燃的烧可能对PM_{2.5}中K元素含量的增加有一定的贡献。河南为农业大省，在全国各省市生物质燃烧PM_{2.5}排放量比较中居第九位^[27]，可见生物质秸秆在河南特别是农村仍作为冬季取暖的能源之一。另外Na、Mn、Co、Zn、V、Cr、As、Se、Sr、Cd、Pb等元素最高值也出现在冬季。元素的最低值除了Ca、Co、Pb出现在秋季，Cr、Ag、Se出现在春季，其他元素的最低值均出现在夏季。这是由于郑州市气候特点是：春季多风，冷暖多变；夏季炎热多雨，水热同期；秋季清爽，日照充足；冬季干燥，风多雨少^[28]。夏季降水的冲刷作用造成大气颗粒物的浓度降低，化学元素的浓度也随之下落。另外丰沛的降水使得来自土壤和地面的扬尘减少，这也是造成Ca、Al、Fe等地壳元素的浓度下降的另一个原因。

2.4 化学元素的相关性分析

为考察大气颗粒物中每两种元素之间的相关程度，引入相关性系数的概念，相关系数R为任意两种元素的相关度：

$$R(C_1, C_2) = \frac{\sum (c_1 - \bar{c}_1)(c_2 - \bar{c}_2)}{\sqrt{\sum (c_1 - \bar{c}_1)^2 \sum (c_2 - \bar{c}_2)^2}}$$

其中：c代表元素质量浓度平均值；c1，c2代表两种不同元素的质量浓度

本文用SPSS 18软件对研究区大气颗粒物样品中各元素的质量浓度进行分析。计算出PM_{2.5}中各元素相关系数矩阵如表5所示。相关系数越接近1，表示对应的两种元素密切程度越高^[29]。

表4 郑州市高新区PM_{2.5}中元素浓度季节变化表(PM_{2.5}: μg/m³，元素:ng/m³)
Table 4 Seasonal averages and its standard deviation of elements on PM_{2.5} particles

	春季(n=11)		夏季(n=22)		秋季(n=7)		冬季(n=24)	
	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
PM _{2.5}	179.63	80.65	131.56	46.05	185.52	40.40	210.67	63.37
Na	94.49	23.04	60.13	25.92	119.13	9.21	138.90	69.34
Mg	441.77	397.15	129.84	90.54	208.71	62.68	387.01	222.32
Al	888.04	832.13	261.40	150.01	371.75	109.29	681.52	352.57
K	739.36	162.92	693.46	504.85	727.18	166.92	1002.50	615.78
Ca	1046.60	784.27	468.92	264.91	441.13	137.73	1039.34	836.65
V	4.47	2.65	2.93	2.14	3.54	1.08	4.50	1.58
Cr	16.72	2.20	16.75	5.19	23.18	14.31	17.92	9.18
Mn	121.75	44.08	54.55	19.26	135.45	22.05	137.06	47.75
Fe	1774.71	1597.59	509.51	283.19	1068.31	184.77	1550.94	822.07
Co	1.05	0.90	0.81	1.53	0.79	0.21	1.09	0.51
Ni	3.35	2.62	2.61	1.70	4.15	1.63	3.92	2.76
Cu	21.89	6.69	16.26	4.38	32.35	8.16	28.59	14.41
Zn	384.69	166.23	337.68	256.10	455.45	106.62	536.46	391.79
As	20.77	7.18	17.58	5.99	24.14	6.50	24.40	11.67
Se	10.05	3.58	10.10	2.39	11.78	3.74	12.99	8.45
Sr	24.19	22.77	9.29	4.26	12.42	3.25	24.27	12.75
Cd	8.00	5.13	5.98	3.45	16.46	20.62	14.21	10.66
Ba	50.85	30.50	19.87	7.15	27.81	10.19	43.96	21.46
Pb	134.19	49.09	124.84	56.25	102.34	9.51	141.71	123.84

图1 郑州市高新区PM_{2.5}中元素浓度季节变化

Fig.1. Seasonal deviation of element concentrations of PM_{2.5}

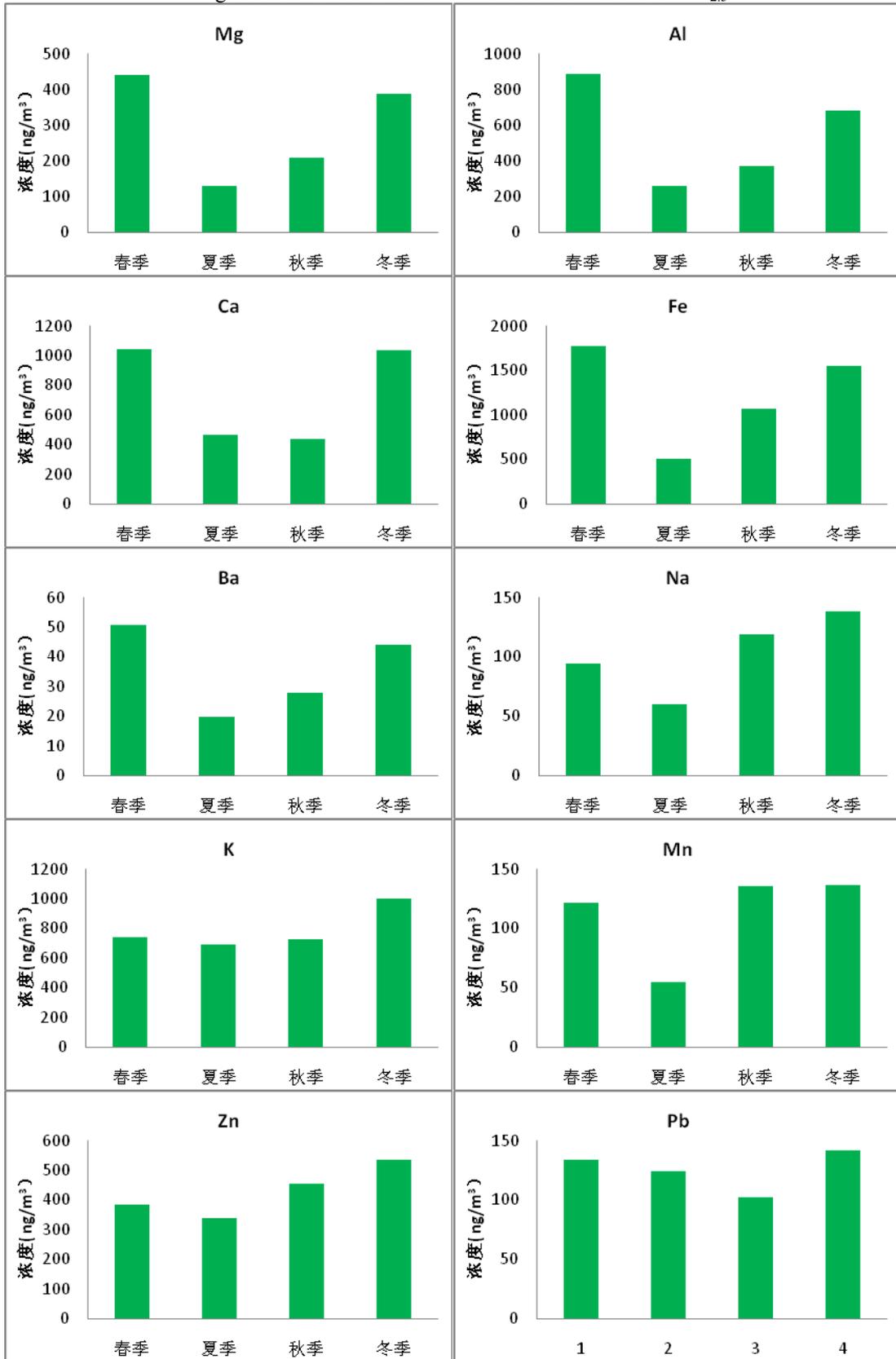


表5 PM_{2.5}中金属元素间的Spearman相关系数
Table 5 Spearman Correlation Coefficient between metals in PM_{2.5}

	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Ba	Pb	
Na	1.000																			
Mg	0.540**	1.000																		
Al	0.573**	0.885**	1.000																	
K	0.611**	0.339**	0.334**	1.000																
Ca	0.445**	0.934**	0.839**	0.315*	1.000															
V	0.479**	0.640**	0.724**	0.382**	0.569**	1.000														
Cr	0.311*	0.137	0.198	0.232	0.087	0.365**	1.000													
Mn	0.781**	0.669**	0.639**	0.505**	0.518**	0.570**	0.453**	1.000												
Fe	0.697**	0.903**	0.871**	0.386**	0.816**	0.681**	0.325**	0.813**	1.000											
Co	0.533**	0.741**	0.723**	0.210	0.637**	0.827**	0.445**	0.719**	0.801**	1.000										
Ni	0.436**	0.286*	0.394**	0.010	0.253*	0.531**	0.431**	0.393**	0.415**	0.534**	1.000									
Cu	0.718**	.261*	0.220	0.557**	0.154	0.291*	0.384**	0.727**	0.443**	0.369**	0.352**	1.000								
Zn	0.547**	0.100	0.123	0.497**	0.097	0.079	0.165	0.480**	0.235	0.114	0.180	0.772**	1.000							
As	0.584**	0.166	0.249*	0.568**	0.109	0.274*	0.205	0.526**	0.326**	0.219	0.236	0.722**	0.593**	1.000						
Se	0.408**	-0.051	-0.037	0.694**	-0.081	0.142	0.297*	0.359**	0.058	0.061	0.095	0.681**	0.634**	0.696**	1.000					
Sr	0.575**	0.886**	0.890**	0.347**	0.853**	0.799**	0.268*	0.699**	0.890**	0.861**	0.369**	0.310*	0.169	0.281*	0.029	1.000				
Cd	0.580**	0.186	0.239	0.532**	0.098	0.304*	0.269*	0.565**	0.350**	0.311*	0.332**	0.793**	0.671**	0.769**	0.697**	0.264*	1.000			
Ba	0.574**	0.747**	0.770**	0.310*	0.749**	0.633**	0.242	0.581**	0.779**	0.675**	0.279*	0.313*	0.196	0.284*	0.067	0.835**	0.205	1.000		
Pb	0.238	-0.009	-0.003	0.301*	0.049	-0.126	-0.120	0.134	0.033	-0.204	0.149	0.479**	0.609**	0.480**	0.538**	-0.071	0.567**	0.120	1.000	

** Corr. is significant at 0 .01 level 2-tail

* Corr. is significant at 0 .05 level 2-tail

相关性分析可以看出，Al、Ca、Mg、Fe、Sr 这几种元素相关性很好，两两之间的相关系数在 0.816~0.934 之间，均在 0.8 上，表明其可能有共同的来源。另外 Ca、Mg 的相关系数为 0.934，表现出很高的相关性，表明 Ca、Mg 在大气颗粒物 PM_{2.5} 样品中可能还有其他来源^[29]。与 K 元素相关性最高的分别是 Se、Na、As，相关性分别为 0.694、0.611 和 0.568 且双尾精度显著性检验值 $p < 0.01$ ，表明其可能来自于同一种污染源。与 Zn 相关性较高的是元素 Pb、Cu、Cd、Se，相关性系数在 0.6 之上，可能来源于同一种污染源。V、Co、Ni 之间的相关性系数分别为 0.827、0.531、0.534 且双尾精度显著性检验值 $p < 0.01$ ，表明其很可能来自同一类污染源。

2.5 因子分析

因子分析法是颗粒物源解析的重要方法。它能够很好地将元素按照相关性密切程度分类，找出能解释系统主要方差的最小因子数目，通过各因子中的特征元素，判断该因子中的元素来源^[30]。为进一步研究颗粒物的来源并和上述相关性分析结果比较，应用SPSS 软件对郑州市高新区2010年PM_{2.5}中的化学元素浓度数据进行最大方差旋转因子分析，因子矩阵经最大正交旋转后，提取了5个主因子，累积负荷为 87.1%，结果如表6。

因子1对应的特征值最大，解释了原有变量44.6%的方差，该因子与Mg、Sr、Al、Fe、Ba、Ca、V等元素有很高的相关度，相关性分析也表明Al、Ca、Mg、Fe、Sr是同一个来源。通常将 Mg、Al、Fe、Ca、Sr作为土壤自然源的特征元素^[31]，所以F1可以视为自然来源因子，即土壤扬尘。

因子2贡献了总方差的25.9%，其中K、Se、As三种元素有较高的因子负荷，分别为 0.885、0.746和0.630。其中树叶和木头这些生物质材料在燃烧过程中会产生大量的K元素^[14]，Se和As是燃煤排放的特征元素^[32]。所以因子2代表了生物质燃烧以及煤燃烧。

因子3贡献了总方差的8.2%，其中元素Cd、Na、Mn、Cu的负荷较高。文献研究表明Cd、Mn、Cu均为冶金化工尘释放的主要元素^[33,34]，郑州市西区在城市功能区划分上也属于工业区，所以因子3代表的可能是冶金源。

因子4贡献了总方差的4.7%，其中负荷较高的元素为Ni、Cr。Ni代表石油类的燃烧随着烟气或烟尘排放、挥发或蒸发到近地层的大气中，被边界层的大气气溶胶吸附，富集、滞留在大气边界层下层的细粒子中^[35]。郑州市的能源结构中，石油仅次于煤位居第二，所以因子四可能是燃油源。

因子5对总方差的贡献为3.7%，文献表明刹车磨损能带来不可忽略的颗粒物释放，以高浓度的Zn，Pb，Cu元素为特征^[36,37]。因此因子5可以代表交通源。

结合相关性分析和主因子分析得到了郑州市高新区PM_{2.5}五个主要的污染源，他们依次为：土壤扬尘、生物质和燃煤、冶金、燃油和交通。

表6 PM_{2.5}元素浓度的最大方差旋转因子分析

Table 6 Rotational maximum variance factor analysis of element concentrations of PM_{2.5}

元素	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5
Mg	0.982	-0.024	0.053	0.025	-0.004
Sr	0.980	0.006	0.062	0.078	-0.001
Al	0.959	-0.063	0.074	-0.029	-0.062
Fe	0.950	-0.024	0.177	0.131	-0.007
Ba	0.912	0.128	0.040	0.065	0.185
Ca	0.849	0.173	-0.130	0.309	0.166
V	0.793	0.252	0.117	0.163	-0.239
K	0.135	0.885	0.289	0.032	0.097
Se	-0.079	0.746	0.350	0.338	0.351
As	0.060	0.630	0.415	0.321	0.221
Cd	-0.089	0.235	0.858	0.043	0.089
Na	0.314	0.476	0.676	0.042	0.120
Mn	0.524	0.269	0.654	0.261	0.182
Cu	0.100	0.470	0.573	0.424	0.383
Cr	0.060	0.171	0.075	0.882	0.002
Ni	0.391	0.076	0.184	0.766	0.127
Zn	-0.016	0.245	0.358	0.015	0.824
Pb	0.035	0.449	-0.048	0.535	0.633
方差百分率 (%)	44.6	25.9	8.2	4.7	3.7
污染源	土壤扬尘	生物质和燃煤	冶金	燃油	交通

3. 结论

(1) 郑州市高新区 2010 年 PM_{2.5} 质量浓度平均值为 175.39μg/m³，远超过欧盟的年均限值 25μg/m³，WHO 的 10μg/m³，美国的 15μg/m³。PM_{2.5} 中所测 20 种元素平均浓度从高到低依次为：Fe>K>Ca>Al>Zn>Mg>Pb>Mn>Na>Ba>Cu>As>Cr>Sr>Se>Cd>V>Ni>Ag>Co。与国内各地相比 Fe、Cd、Co、Mn 浓度处于较高水平，Pb 处于较低水平，但远高于国外平均水平。几种有害金属 V、Cd、As、超过国际标准限值。说明郑州市高新区 PM_{2.5} 的污染比较严重。

(2) 郑州市高新区 PM_{2.5} 的浓度存在明显的季节变化：冬季>秋季>春季>夏季。20 种金属中 Fe、Ca、Al、Mg 等地壳元素在春季出现最高值，K、Na、Mn、Co、Zn、V、Cr、As、Se、Sr、Cd、Pb 等元素最高值出现在冬季。

(3) 相关性分析和因子分析结果表明：土壤扬尘、生物质和燃煤、冶金、燃油和交通是郑州市高新区 PM_{2.5} 污染的主要来源，至于各污染源对颗粒物的贡献量还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 高等教育出版社, 1992: 739.
- [2] 杨勇杰, 王跃思, 温天雪, 等. 鼎湖山PM_{2.5}中化学元素的组成及浓度特征和来源[J]. 环境科学. 2009, 30(4): 988-992.
- [3] 刘阳生, 陈睿, 沈兴兴, 等. 北京冬季室内空气中TSP, PM₁₀, PM_{2.5}和PM₁污染研究[J]. 应用基础与工程科学学报. 2003, 11(3): 255-265.
- [4] Allen A G, Nemitz E, Shi J P, et al. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom[J]. ATMOSPHERIC ENVIRONMENT. 2001, 35(27): 4581-4591.
- [5] 方凤满. 中国大气颗粒物中金属元素环境地球化学行为研究[J]. 生态环境学报. 2010, 19(4): 979-984.
- [6] 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(3): 24-26.
- [7] 申占营, 熊杰伟, 陈东, 等. 郑州市区PM₁₀污染状况及相关气象条件分析[J]. 河南气象. 2005: 28-29.
- [8] 彭林, 李剑, 朱坦, 等. 郑州空气颗粒物中PAHs的碳同位素特征及来源[J]. 中国环境科学. 2005, 25(1): 106-109.
- [9] 毛小明. 郑州市春季大气气溶胶性质研究[D]. 河南大学, 2007.
- [10] 杨书申, 邵龙义, 李凤菊, 等. 郑州市大气可吸入颗粒物单颗粒污染特征分析[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版). 2008(5): 774-777.
- [11] Shi G L, Li X, Feng Y C, et al. Combined source apportionment, using positive matrix factorization-chemical mass balance and principal component analysis/multiple linear regression-chemical mass balance models[J]. ATMOSPHERIC ENVIRONMENT. 2009, 43(18): 2929-2937.
- [12] 田宏伟 杜子璇 邓伟 申占营. 郑州市气溶胶质量浓度与能见度关系初探[C]. 中国浙江杭州: 2009.
- [13] 李尉卿, 崔娟. 郑州市大气气溶胶数浓度和质量浓度时空变化研究[J]. 气象与环境科学. 2010(2): 7-13.
- [14] 杨天智. 长沙市大气颗粒物PM_{2.5}化学组分特征及来源解析[D]. 中南大学, 2010.
- [15] 杨勇杰, 王跃思, 温天雪, 等. 采暖期开始前北京大气颗粒物中化学元素特征及来源[J]. 环境科学. 2008(11): 3275-3279.
- [16] 杨勇杰, 王跃思, 温天雪, 等. 鼎湖山PM_{2.5}中化学元素的组成及浓度特征和来源[J]. 环境科学. 2009(4): 988-992.
- [17] Song Y, Xie S D, Zhang Y H, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and UNMIX[J]. SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT. 2006, 372(1): 278-286.
- [18] 冯茜丹, 党志, 黄伟林. 广州市秋季PM_{2.5}中重金属的污染水平与化学形态分析[J]. 环境科学. 2008(3).
- [19] 包贞, 冯银厂, 焦荔, 等. 杭州市大气PM_{2.5}和PM₁₀污染特征及来源解析[J]. 中国环境监测. 2010(2): 44-48.
- [20] Louie P K, Chow J C, Chen L W, et al. PM_{2.5} chemical composition in Hong Kong: urban and regional variations[J]. Sci Total Environ. 2005, 338(3): 267-281.
- [21] Chow J C, Watson J G, Edgerton S A, et al. Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997[J]. Sci Total Environ. 2002, 287(3): 177-201.
- [22] Lee P K, Brook J R, Dabek-Zlotorzynska E, et al. Identification of the major sources contributing to PM_{2.5} observed in Toronto[J]. Environ Sci Technol. 2003, 37(21): 4831-4840.
- [23] Singh M, Jaques P A, Sioutas C. Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin[J]. Atmospheric Environment. 2002, 36(10): 1675-1689.
- [24] Manalis N, Grivas G, Protonotarios V, et al. Toxic metal content of particulate matter (PM₁₀), within the Greater Area of Athens[J]. Chemosphere. 2005, 60(4): 557-566.
- [25] Cho S, Richmond-Bryant J, Thornburg J, et al. A Literature Review of Concentrations and Size Distributions of Ambient Airborne Pb-Containing Particulate Matter[J]. Atmospheric Environment., In Press, Accepted Manuscript.
- [26] Mandiwana K L, Panichev N, Resane T. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of total and hexavalent chromium in atmospheric aerosols[J]. Journal of Hazardous Materials. 2006, 136(2): 379-382.
- [27] 曹国良, 郑方成, 王亚强. 中国大陆生物质燃烧排放的TSP, PM₁₀, PM_{2.5}清单[Z]. 中国山东烟台: 2004.
- [28] 孙中党, 赵勇, 田超, 等. 郑州大气氮氧化物污染与灰色分析[J]. 重庆环境科学. 2003(1): 52-55.
- [29] 文字博, 杨忠芳, 夏学齐, 等. 黑龙江省松嫩平原南部大气颗粒物地球化学特征及来源解析[J]. 现代地质. 2010(4): 807-815.
- [30] 栾文楼, 宋泽峰, 崔邢涛, 等. 唐海县农田土壤重金属元素来源解析[J]. 土壤通报. 2010(5): 1170-1174.
- [31] 张仁健. 北京春季大气颗粒物元素化学特征和来源解析[Z]. 中国南京: 2005.
- [32] 郝吉明. 燃烧源可吸入颗粒物的物理化学特征[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [33] 袁媛. 开封市近地层大气颗粒物垂直分布特征研究[D]. 河南大学, 2010.

- [34] 李湘凌，周涛发，殷汉琴，等. 基于层次聚类法和主成分分析法的铜陵市大气降尘污染元素来源解析研究[J]. 地质论评. 2010(2): 283-288.
- [35] 李尉卿，毛晓明，李舒，等. 郑州市近地层1.5和40米处大气气溶胶中微量元素及晶体物质的分布[J]. 现代科学仪器. 2007: 92-95.
- [36] Westerlund, G. K, Johansson, et al. Emissions of metals and particulate matter due to wear of brake linings in Stockholm[J]. 2002, vol. 11: 10.
- [37] Yatkin S, Bayram A. Elemental composition and sources of particulate matter in the ambient air of a Metropolitan City[J]. Atmospheric Research. 2007, 85(1): 126-139.