

上海市郊区大气细颗粒和超细颗粒物中元素粒径分布研究

林俊¹, 刘卫^{1*}, 李燕^{1*}, 包良满¹, 李玉兰¹, 许忠扬², 吴伟伟³, 陈栋梁⁴, 何伟⁴

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 南华大学核科学技术学院, 衡阳 421001; 3. 重庆邮电大学, 重庆 400065; 4. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要:用同步辐射 X 荧光光谱分析了上海市郊区大气细颗粒和超细颗粒物($0.0287 \sim 2.40 \mu\text{m}$)中元素粒径分布、质量中值粒径、元素相关性和不同粒径颗粒物中的富集因子。Ca、Ti 主要分布于粒径 $> 2 \mu\text{m}$ 的颗粒物中, 它们之间的相关系数达 0.933, 富集因子在 0.1~3.2 之间, 且与粒径无明显关联, 主要来自土壤扬尘等自然来源。V、Cr、Mn、Ni、Zn、Cu、Pb、Cl、S 等元素主要分布在 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 颗粒物中, 质量中值粒径在 $0.56 \sim 0.94 \mu\text{m}$ 之间。V、Cr、Ni、Cu、Zn、Pb 显著富集, 且富集程度随粒径减小而增大。其中 Pb 在超细颗粒物($< 0.1 \mu\text{m}$)中的富集因子达 2023.7~2244.2, 远大于在细颗粒和 $\text{PM}_{2.5}$ 中的富集程度。这些元素主要来自燃油、燃煤、冶金和机动车尾气等人为污染。Fe 在 $> 0.2 \mu\text{m}$ 颗粒物中分布较均匀, 质量中值粒径 $1.3 \mu\text{m}$ 。除了局部污染源, 远距离传输对该地区大气颗粒物污染有不可忽略的影响。

关键词: 细颗粒物; 超细颗粒物; 粒径分布; 质量中值粒径; 相关系数; 富集因子; 同步辐射

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-0982-06

Elemental Size Distribution of Airborne Fine and Ultrafine Particulate Matters in the Suburb of Shanghai, China

LIN Jun¹, LIU Wei¹, LI Yan¹, BAO Liang-man¹, LI Yulan¹, XU Zhong-yang², WU Wei-wei³, CHEN Dong-liang⁴, HE Wei⁴

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China; 3. Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China; 4. High Energy Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The elemental size distributions of airborne fine/ultrafine particulate matters in the suburb of Shanghai were studied using synchrotron X-ray fluorescence. Median mass aerodynamic diameter (MMAD), elemental correlation coefficient as well as enrichment factor (EF) of each size fraction were calculated to characterize the sources of elements in fine/ultrafine particulate matters. Ca and Ti distributed mainly in coarse particles ($> 2 \mu\text{m}$) with size independent enrichment factors between 0.1 and 3.2, and the correlation coefficient between Ca and Ti was as high as 0.933, which implied strong contribution from nature sources, such as soil dusts and resuspended dusts. However, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Cu, Pb, Cl, S mainly distributed in $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ particulate matters with MMAD between $0.56 \sim 0.94 \mu\text{m}$. The EF of V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb increased with decreasing particle size. The highest EF were found for Pb in ultrafine particulate matters ($< 0.1 \mu\text{m}$) with EF of 2023.7~2244.2. The evidences suggested that these elements were significantly influenced by anthropogenic sources and enriched in fine/ultrafine particles smaller than $1 \mu\text{m}$. Fe distributed uniformly in the particles larger than $0.2 \mu\text{m}$ with MMAD of $1.3 \mu\text{m}$. The results indicated non-negligible influences of remote transmission of anthropogenic pollutions.

Key words: fine particulate matters; ultrafine particulate matters; size distribution; median mass aerodynamic diameter(MMAD); correlation coefficient; enrichment factor; synchrotron radiation

众所周知,可吸入大气颗粒物中的金属元素对人体健康有负面影响,因此受到研究者广泛关注。目前大多数研究主要集中于总悬浮颗粒物(TSP)、 PM_{10} 或 $\text{PM}_{2.5}$ 中的元素浓度和化学形态研究,但近来许多研究者对更小粒径($< 2.5 \mu\text{m}$)的大气颗粒物产生了兴趣。这是因为大气颗粒物一般呈双峰分布(忽略不稳定的Aitken核模态),分别在 $> 2 \mu\text{m}$ 和 $< 2 \mu\text{m}$ 处出现峰值^[1,2],其中 $< 2 \mu\text{m}$ 的细颗粒和超细物在大气中滞留时间更长,影响范围更大^[2,3]。细颗粒物和

超细颗粒物不但更容易在深部呼吸道沉积^[4,5],而且由于粒径小,比表面积大,其中的有毒有害物质往往比大颗粒物呈现更大的活性和毒性^[6~8]。因此,元素

收稿日期: 2008-04-13; 修订日期: 2008-05-26

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX3-SYW-N3); 上海应用物理研究所领域前沿项目(90070301); 国家自然科学基金项目(10775174); 北京同步辐射装置科研课题项目(SR-06049)

作者简介: 林俊(1978~),男,博士,主要研究方向为核技术及同步辐射技术应用及大气环境, E-mail: jlin1978@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: liuwe@sinap.ac.cn, ly@sinap.ac.cn

在不同粒径大气颗粒物中的分布特征受到越来越多的关注。

通常可以利用颗粒物中的元素分布和浓度分析大气污染来源。进一步研究表明,来自不同污染源的元素更容易富集在某些粒径范围的颗粒物中^[3,9~12]。这为污染源解析提供了新的思路^[13,14]。在目前的国内外研究中,大多数研究的粒径范围在 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间^[5,10~13,15,16],对粒径 $< 0.1\ \mu\text{m}$ 的超细颗粒物的研究较少。

本研究将粒径范围扩展到超细颗粒物,利用同步辐射 X 射线荧光测量了上海市郊区大气细颗粒和超细颗粒物($0.0287\sim 2.40\ \mu\text{m}$)中元素的粒径分布,并结合质量中值粒径(median mass aerodynamic diameter, MMAD)、元素的相关性和不同粒径大气颗粒物中的富集因子分析该地区大气细颗粒物和超细颗粒物中元素的粒径分布特征及与污染来源的关系。

1 材料与方法

1.1 采样

采样点设置在上海应用物理研究所 102 楼楼顶($31^{\circ}24'\text{N}$, $121^{\circ}17'\text{E}$),该地点位于上海市市中心西北方向约 $25\sim 30\ \text{km}$,位于吴淞重工业区以西约 $15\sim 20\ \text{km}$ 。采样口离地面约 $18\ \text{m}$ 。采样点周围地势较为开阔,无高大建筑物阻挡。因此,该采样点有利于评价局部污染源和长距离传输污染源的影响。

采样器使用 ELPI (electrical low pressure impactor, DEKATI 公司)对粒径 $< 10\ \mu\text{m}$ 的大气颗粒物分 13 级采样^[17,18]。从第 1~13 级(Stage01~Stage13)对应的切割粒径(采集效率为 50% 的空气动力学直径)分别为: 0.0287 、 0.0571 、 0.0947 、 0.157 、 0.264 、 0.384 、 0.616 、 0.952 、 1.61 、 2.40 、 4.01 、 6.71 和 $9.95\ \mu\text{m}$,采样速率 $9.83\ \text{L/min}$ 。

大气颗粒物样品于 2007-06-28 连续采集 24 h,不同粒径大气颗粒物样品由 ELPI 每级冲击板上的无孔聚碳酸酯膜(直径 $25\ \text{mm}$, Whatman 公司)收集。采样后,样品及采样膜密封于塑料袋中在 $-18\ ^{\circ}\text{C}$ 下保存待测。

1.2 测量

同步辐射 X 射线荧光测量于 2007-07-03 在北京同步辐射装置的 X 射线荧光站(4W1B)上进行。储存环电子能量和最大流强分别为 $2.5\ \text{GeV}$ 和 $160\ \text{mA}$ 。来自 4W1B 光束线的同步辐射光经多层膜单色器(单色能量 $15\ \text{keV}$)后由 K-B 镜聚焦,聚焦光斑尺寸

约为 $20\ \mu\text{m}\times 30\ \mu\text{m}$ 。探测器为 Si(Li) 固体探测器,对 $5.9\ \text{keV}$ 的 X 射线能量分辨率为 $133\ \text{eV}$ 。用 QXAS 分析 X 荧光光谱^[19]。

2 结果与分析

2.1 元素粒径分布

由于采样量有限,利用常规元素分析方法有一定困难。因此在本研究中采用同步辐射 X 荧光分析样品。该方法可以进行无损分析,且有很高的灵敏度和极低的检测限^[20],非常适于痕量低浓度样品的元素分析。用池塘沉积物 NIST No. 2(1981)作为标准样品标定样品中元素浓度。每个样品测量 3 次,取平均值。Stage01~Stage03 的相对误差为 $10\%\sim 15\%$,Stage04~Stage10 的相对误差为 $5\%\sim 10\%$ 。图 1 显示了由 ELPI 采集的各粒径(Stage01~Stage10)大气颗粒物的同步辐射 X 荧光光谱(各级的 X 荧光光谱横坐标和纵坐标均相同,纵坐标为对数坐标)。同步辐射实验过程中入射光强度随时间衰减,因此图 1

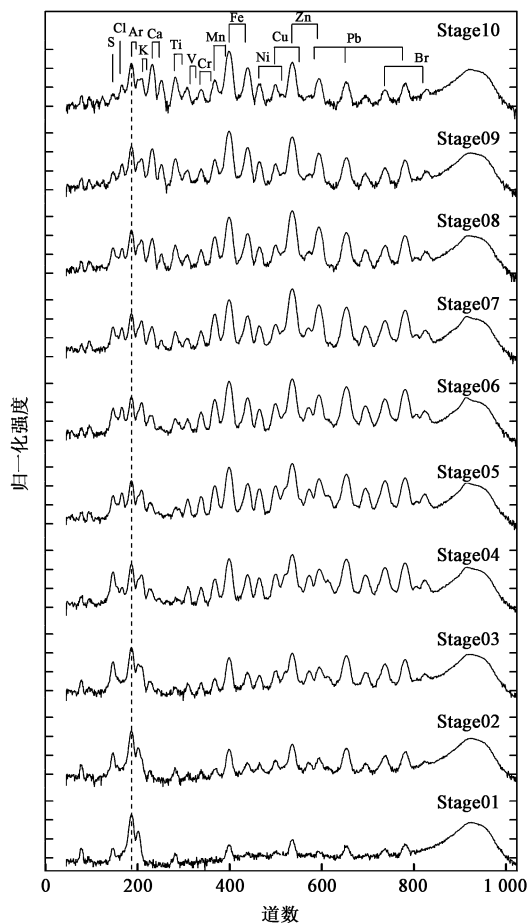


图 1 由 ELPI 采集的 $0.0287\sim 2.40\ \mu\text{m}$ 大气颗粒物的同步辐射荧光光谱

Fig. 1 Synchrotron X-ray Fluorescence spectra of each size particulate matters ($0.0287\sim 2.40\ \mu\text{m}$) collected by ELPI

中的荧光强度已对入射光强度归一. 其中标出了大气颗粒物中部分元素的特征 X 射线的位置. 在所有的荧光谱中, 都有明显的 Ar 特征峰, 且强度几乎恒定(图 1 中用虚线标出了 Ar 的特征峰位置), 这来自于空气中微量的 Ar.

为了便于比较不同元素的粒径分布, 用各粒径大气颗粒物中元素的质量分数表示粒径分布, 如图 2 所示. 其中列出了 Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、S 和 Cl 等 12 种元素的粒径分布. 从中可知, Ca、Ti 主要分布在 $> 2 \mu\text{m}$ 的粗颗粒中, Fe 在 $0.2 \sim 2$

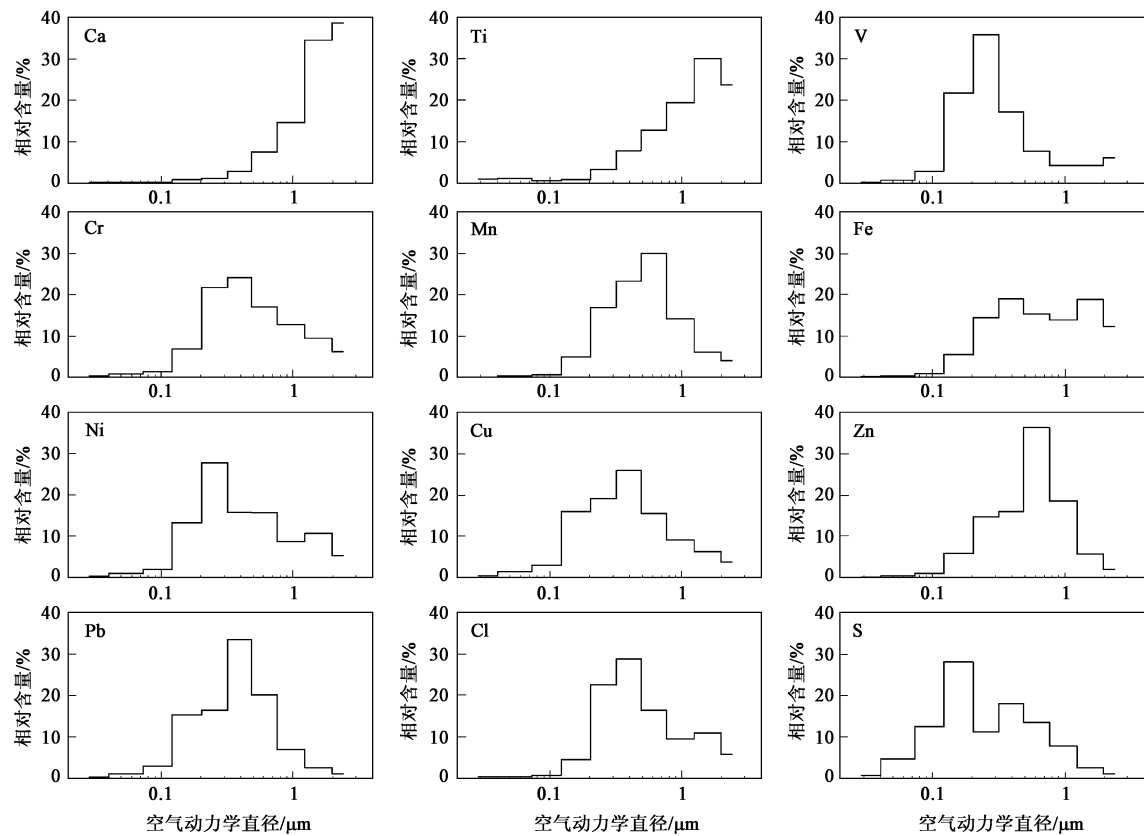


图 2 元素在不同粒径大气颗粒物中的分布
Fig. 2 Elemental size distribution of airborne particulate matters

μm 之间分布较为均匀, 而其它元素主要在 $< 1 \mu\text{m}$ 的颗粒物中富集.

2.2 质量中值粒径

MMAD 与颗粒物在人体呼吸道系统内的主要沉积部位和沉积量直接相关, 并且可以反映污染元素在不同粒径中的集中趋势^[13,21,22]. 表 1 中列出了本研究、城区^[13] 和道路旁^[22] 大气颗粒物中各元素的

MMAD 值. 可以看出, 各元素在不同区域的 MMAD 值存在明显差异. 在城区, 由于机动车排放贡献较大, V、Ni、Pb 集中于细颗粒和超细颗粒物中, MMAD 值较小^[13], 而路边大气颗粒物受道路扬尘中大粒径颗粒物影响, 除 Pb 以外其它元素 MMAD 值较大^[22]. 在本研究中 Ca、Ti 的 MMAD 值 $> 1.5 \mu\text{m}$, 除 Fe 外, 其它元素的 MMAD 值 $< 1 \mu\text{m}$. 其中, V、Cr、S、Ni、Cu

表 1 各元素的质量中值粒径 μm
Table 1 MMADs of element μm

元素	本研究	文献[13]	文献[22]	元素	本研究	文献[13]	文献[22]
Ca	> 1.8	—	—	Mn	0.80 ± 0.37	1.12	2.61 ± 1.23
Ti	> 1.5	—	—	Fe	1.30 ± 0.43	2.39	3.82 ± 0.88
Cr	0.92 ± 0.49	2.23	2.91 ± 1.40	Ni	0.94 ± 0.52	0.68	1.45 ± 0.88
V	0.56 ± 0.44	0.27	1.38 ± 0.63	Cu	0.73 ± 0.48	4.23	2.04 ± 0.77
S	0.58 ± 0.33	—	—	Zn	0.81 ± 0.31	—	—
Cl	0.73 ± 0.53	—	—	Pb	0.56 ± 0.26	0.80	0.96 ± 0.71

的变化范围> 50%, 可能是由于这些元素在该地区有多种来源或它们更容易受颗粒物凝聚或沉降等动力学过程影响^[22].

2.3 元素相关性

大气颗粒物中各元素的相关性可以综合反映元素的粒径依赖性和同源性^[21]. 用 SPSS 软件计算了各粒径颗粒物中各元素的 Pearson 相关系数(结果见

表 2).
由表 2 可知 Ca、Ti 的相关系数达 0.933, 说明这 2 个元素来源相近. Cr、V、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb 等元素与 Ca、Ti 无明显相关性, 因而它们具有不同污染来源. 这些元素之间相关性较高, 说明它们可能有相似污染来源或受多种污染源影响. 与 Fe 与其它中呈中等程度相关, 相关系数在 0.357~ 0.829 之间.

表 2 大气颗粒物中各元素的相关系数
Table 2 Correlation coefficient of elements in atmospheric particulate matters

	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Ca	Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	0.933	Ti	—	—	—	—	—	—	—	—
V	- 0.268	- 0.257	V	—	—	—	—	—	—	—
Cr	- 0.250	0.183	0.669	Cr	—	—	—	—	—	—
Mn	- 0.087	0.165	0.412	0.889	Mn	—	—	—	—	—
Fe	0.506	0.690	0.357	0.829	0.725	Fe	—	—	—	—
Ni	- 0.091	0.041	0.892	0.873	0.713	0.668	Ni	—	—	—
Cu	- 0.253	- 0.088	0.768	0.905	0.791	0.633	0.844	Cu	—	—
Zn	- 0.080	0.189	0.263	0.731	0.947	0.611	0.601	0.621	Zn	—
Pb	- 0.342	- 0.169	0.617	0.850	0.815	0.550	0.707	0.965	0.644	Pb

2.4 富集因子

富集因子法是分析大气污染状况及来源的有效方法, 富集因子(EF_i)的定义为:

$$EF_i = \frac{(C_i / C_{REF})_{sample}}{(C_i / C_{REF})_{background}}$$

式中, *i* 为元素种类, *C_i* 为元素 *i* 的含量, *C_{REF}* 为参比元素的含量, sample 和 background 分别表示样品和背景. 本研究中各元素的背景值选自中国陆壳元素丰度^[23]. 在富集因子分析中, 参比元素选择十分重要, 一般选择与其它元素和人为污染影响小且地球化学性质稳定的元素^[24], 在大气颗粒物污染研究

中, 常选择 Al、Ti、Fe 等元素^[25-26]. 在本研究中使用 Fe 作为参比元素. 当富集因子> 5 时, 表明该元素显著富集, 受人为污染影响较大.

Samara 等^[21] 曾对< 0.8 μm、0.8~ 1.3 μm、1.3~ 2.7 μm、2.7~ 6.7 μm 和> 6.7 μm 的大气颗粒物中元素富集因子进行研究. 本研究拓展了 Samara 等的研究范围, 分析了各元素在细颗粒和超细颗粒物中的富集因子(见表 3). 可以发现, 除 Ca、Ti、Mn 以外, 其它元素均有不同程度的富集, 并且随粒径的减小富集程度增加.

在粒径> 1μm 的颗粒物中(Stage09、Stage10), 只

表 3 不同粒径大气颗粒物中各元素的富集因子
Table 3 Enrichment Factors of elements in atmospheric particulate matters

元素	Stage 01	Stage 02	Stage 03	Stage 04	Stage 05	Stage 06	Stage 07	Stage 08	Stage 09	Stage 10	PM _{2.5} ^[27]
Ca	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	1.0	1.8	3.0	0.82
Ti	3.2	0.8	0.2	0.0	0.1	0.1	0.2	0.4	0.4	0.5	1.25
V	35.1	40.9	68.7	82.6	50.5	18.3	10.1	6.2	4.4	9.8	1.4
Cr	36.2	26.9	17.5	14.4	17.1	14.4	12.6	10.4	5.6	5.7	1.99
Mn	2.3	4.9	4.4	6.1	7.9	8.3	13.2	6.9	2.2	2.1	0.53
Ni	184.4	161.2	127.7	131.8	102.9	44.4	54.6	33.4	30.0	22.7	2.68
Cu	207.5	164.6	136.1	112.0	49.8	51.3	38.1	24.5	12.3	11.2	32.3
Zn	643.7	664.9	646.4	633.9	594.2	490.0	1388.7	783.6	177.8	92.0	109
Pb	2244.2	2023.7	2170.4	1714.4	684.3	1057.5	787.7	296.8	78.6	50.1	367

有 Ni、Zn、Pb 存在明显富集, 而在< 0.1 μm 的颗粒物中(Stage01~ Stage03) 除 Ca、Ti、Mn、Cr 外, 富集因子均超过 30, 且随着粒径减小, 富集程度呈上升趋势.

与 2002~ 2004 年该地区 PM_{2.5} 的富集因子^[27] 相比, Stage10(切割粒径 2.40 μm) 中 Pb 的富集因子小于 2002~ 2004 年, 但在细颗粒和超细颗粒中依然极度

富集. 这表明大气颗粒物中的 Pb 主要来自于细颗粒和超细颗粒的贡献.

3 讨论

根据粒径分布、质量中值粒径、不同粒径中元素相关性和富集因子分析, 可以将 Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、S、Cl 等元素分为 3 类.

第 1 类为 Ca、Ti. 它们之间的相关性很高, 并且与 Fe 以外的元素无明显相关性. 主要分布于 $> 2 \mu\text{m}$ 的颗粒物中, 质量中值粒径均 $> 1.5 \mu\text{m}$. 在各粒径中无富集现象. 这表明它们受人为污染小, 主要为自然来源.

第 2 类为 V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、S、Cl 等元素. 它们主要分布在 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 的颗粒物中, 质量中值粒径均 $< 1 \mu\text{m}$. 这与 Arun^[3]、Allen^[10]、Karanasiou^[13] 和 Samara^[22] 等的研究结果相一致. 除 Zn 和 V 相关不明显外, 这些元素之间相关系数均 > 0.55 . 在 $< 1 \mu\text{m}$ 的颗粒物中这些元素的富集因子均大于 10 (Mn 除外), 尤其是 Zn 和 Pb. 并且富集因子随粒径的减小呈增大的趋势. 这表明这些元素主要受人为污染影响, 而且人为污染对细颗粒和超细颗粒的影响更大. Swietlik^[28] 和 Cercasov^[29] 等的研究表明 V、Ni 是燃油的指示元素, 在本研究中, V 和 Ni 的相关系数达 0.892. 这说明燃油污染对该地区有相当大的影响. Cr、Mn、Cu、Zn、Pb 等元素来源更为复杂, 燃油、燃煤、机动车尾气、废弃物焚烧等都是可能的来源^[16, 30].

第 3 类为 Fe, 它的表现与其它元素有所差别. 从粒径分布看, Fe 在 $> 0.2 \mu\text{m}$ 的颗粒物中分布较为均匀, 其质量中值粒径为 $1.3 \mu\text{m}$. 由表 2 可知, Fe 不但与 Ca、Ti 有较大相关性 (分别为 0.506 和 0.690), 而且与其它元素的相关系数也在 0.357~0.668 之间. 可见, 除了自然来源, 还有一部分来自于人为污染.

通过以上分析可以得知, 虽然采样点远离市区 (交通工具排放) 和重工业区, 远距离传输仍然对当地的大气颗粒物及其中的元素污染有较大影响. 这与 Yue 等^[31] 对该地区污染源的研究相一致. 他们用单颗粒污染源识别技术对该地区 $\text{PM}_{2.5}$ 的研究表明, 来自冶金、交通、土壤扬尘、燃煤、柴油燃烧的贡献分别为 13%、14%、7%、11% 和 5%.

4 结论

(1) 不同粒径大气颗粒物中元素分布并不均匀, 且自然来源和人为污染来源的元素粒径分布有显著差别. 自然来源的元素通常分布于较大颗粒物

中, 而人为污染来源的元素主要在细颗粒物和超细颗粒物中富集.

(2) 通过不同粒径大气颗粒物中元素相关性分析可以分析污染元素的同源性. 相关系数大的元素可能有相同或相近的来源.

(3) 各元素的富集因子在不同粒径的大气颗粒物中差别明显. 人为污染来源元素的富集程度随粒径减小而增大.

(4) 虽然该地区处于上海市郊区, 但燃油、燃煤、金属冶炼等人为污染仍有较大影响.

致谢: 感谢南华大学肖德涛教授提供 ELPI 采样器以及北京同步辐射装置 X 荧光实验站的老师和同学的帮助.

参考文献:

- [1] 朱光华, 王广甫, 张仁健. 北京大气颗粒物特征的变化 [J]. 过程工程学报, 2004, 4 (suppl.): 717-721.
- [2] Satoshi U, Keld A J, Gerald J K, *et al.* Direct Identification of Trace Metals in Fine and Ultrafine Particles in the Detroit Urban Atmosphere [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38 (8): 2289-2297.
- [3] Arun S, Jaim V K. Size distribution and source identification of total suspended particulate matter and associated heavy metals in the urban atmosphere of Delhi [J]. Chemosphere, 2007, 68: 579-589.
- [4] Pope C A, Burnett R T, Thun M J, *et al.* Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution [J]. J American Med Assoc, 2002, 287 (9): 1132-1141.
- [5] 戴塔根, 罗莹华, 梁凯. 重金属在不同粒径 PM_{10} 中的含量与形态 [J]. 地球科学与环境学报, 2006, 28 (4): 87-91.
- [6] Oberdorster G, Oberdorster E. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles [J]. Environ Health Persp, 2005, 113 (7): 823-839.
- [7] Nel A, Xia T, Madler L, *et al.* Toxic potential of materials at the nanolevel [J]. Science, 2006, 311: 622-627.
- [8] 吕森林, 陈小慧, 吴明红, 等. 上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 的物理化学性质及其生物活性研究 [J]. 环境科学, 2007, 28 (3): 472-477.
- [9] 杨书申, 邵龙义, 李卫军, 等. 上海市冬季可吸入颗粒物微观形貌和粒度分布 [J]. 环境科学, 2007, 28 (1): 20-25.
- [10] Allen A G, Nemitz E, Shi J P, *et al.* Size distribution of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom [J]. Atmos Environ, 2001, 35: 4581-4591.
- [11] Wang X L, Sato T, Xing B H. Size distribution and anthropogenic sources apportionment of airborne trace metals in Kanazawa, Japan [J]. Chemosphere, 2006, 65: 2440-2448.
- [12] 谢华林, 张萍, 贺惠, 等. 大气颗粒物中重金属元素在不同粒径上的形态分布 [J]. 环境工程, 2002, 20 (6): 55-57.
- [13] Karanasiou A A, Staras I E, Siskos P A, *et al.* Size distribution and sources of trace metals and alkanes in the Athens urban aerosol during summer [J]. Atmos Environ, 2007, 41: 2368-2381.
- [14] Seinfeld J H. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution [M]. New York: John Wiley, 1986.

- [15] Nicolas B, Matthias H, Robert G, *et al.* Trace Metals in Ambient Air: Hourly size-segregated mass concentrations determined by synchrotron-XRF [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 5754-5762.
- [16] Manoli E, Voutsas D, Samara C. Chemical characterization and source identification apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece [J]. *Atmos Environ*, 2002, **36**: 949-961.
- [17] Keskinen J, Pietarinen K, Lehtimäki M. Electrical low pressure impactor [J]. *J Aerosol Sci*, 1992, **23**: 353-360.
- [18] Marjamäki M, Keskinen J, Chen D R, *et al.* Performance evaluation of the electrical low-pressure impactor (ELPI) [J]. *J Aerosol Sci*, 2000, **31**: 249-261.
- [19] QXAS. Quantitative X-ray Analysis System Documentation Version 1.2[R]. IAEA: Vienna, 1995-1996.
- [20] 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]. *Atmos Environ*, 2002, **36**: 1675-1689.
- [21] 王章玮, 张晓山, 张逸, 等. 汞在不同粒径大气颗粒物中的分布 [J]. *环境化学*, 2005, **24**(1): 72-75.
- [22] Samara C, Voutsas D. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment [J]. *Chemosphere*, 2005, **59**: 1197-1206.
- [23] 中国科学院地球化学研究所. 高等地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [24] Schi K C, Weisberg S B. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in southern California coastal shelf sediments [J]. *Marine Environmental Research*, 1999, **48**: 161-176.
- [25] 姬亚芹, 朱坦, 冯银厂, 等. 用富集因子法评价我国城市土壤沙尘元素的污染 [J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2006, **39**(2): 94-99.
- [26] 滕恩江, 胡伟, 吴国平, 等. 中国四城市空气中粗细颗粒物元素组成特征 [J]. *中国环境科学*, 1999, **19**(3): 238-242.
- [27] 李德禄. 基于 PIXE, XAFS 方法对上海市地区大气可吸尘的研究和分析[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2004. 32-33.
- [28] Swietlicki E, Kemp K, Wahlin P, *et al.* Source-receptor relationships for heavy metals in the European atmosphere [J]. *Nucl Instrum Meth B*, 1999, **150**: 322-331.
- [29] Cercasov V, Pantelica S A, Schreiber H. Comparative evaluation of some pollutants in the airborne particulate matter in Eastern and Western Europe: Two-city study, Bucharest-Stuttgart [J]. *Environ Pollut*, 1998, **101**: 331-337.
- [30] 王军, 蒋建国, 随继超, 等. 垃圾焚烧飞灰基本性质的研究 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(11): 2283-2287.
- [31] Yue W S, Li X L, Liu F, *et al.* Characterization of PM_{2.5} in the ambient air of Shanghai city by analyzing individual particles [J]. *Sci Total Environ*, 2006, **368**: 916-925.