

武汉市工业区细颗粒物成分分析及来源解析

郭辉¹ 田志杰² 段佳鹏^{3*}

1 武汉天虹环保产业股份有限公司 2 武汉市天虹仪表有限责任公司 3 武汉市生态环境监控中心

DOI:10.12238/eep.v7i9.2243

[摘要] 大气气溶胶不仅可以直接参与大气中云、雾和降水的形成过程,还能够吸收和散射太阳辐射从而影响气候变化。细颗粒物(PM_{2.5})由于具有较大的比表面积,且能够长时间在大气中停留,为大气化学反应提供良好的反应床。PM_{2.5}中含有某些有毒物质,可以危害人的呼吸系统和心血管。大气气溶胶的环境效应和对人体产生的危害与其所含的离子和元素种类、数量及存在状态等有直接关系。不同地区和城市因地理位置、工业结构、气象条件等方面差异,大气颗粒物组分及来源亦有所不同。

[关键词] PM_{2.5}污染; 工业区; 水溶性离子; 污染源; 来源解析

中图分类号: X501 文献标识码: A

Analysis of Fine Particle Composition and Source Analysis in Industrial Zones of Wuhan City

Hui Guo¹ Zhijie Tian² Jiapeng Duan^{3*}

1 Wuhan Tianhong Environmental Protection Industry Co., Ltd

2 Wuhan Tianhong Instrument Co., Ltd

3 Wuhan Ecological Environment Monitoring Center

[Abstract] Atmospheric aerosols not only directly participate in the formation of clouds, fog, and precipitation in the atmosphere, but also absorb and scatter solar radiation, thereby affecting climate change. Fine particulate matter (PM_{2.5}) provides a good reaction bed for atmospheric chemical reactions due to its large specific surface area and ability to stay in the atmosphere for a long time. PM_{2.5} contains certain toxic substances that can harm the respiratory and cardiovascular systems of humans. The environmental effects of atmospheric aerosols and their harm to human health are directly related to the types, quantities, and states of ions and elements they contain. Due to differences in geographical location, industrial structure, meteorological conditions, and other factors, the composition and sources of atmospheric particulate matter vary in different regions and cities.

[Key words] PM_{2.5} pollution; industrial area; Water soluble ions; Pollution sources; Source analysis

引言

目前对武汉城区PM_{2.5}污染的关注主要集中在碳气溶胶、微量元素和水溶性离子组分。近年来对PM_{2.5}的研究一般集中在人口较多的城区,而对周边工业区的研究较少。武汉作为中部地区中心城市,是全国重要的工业基地,青山区是华中地区工业重镇,素有“十里钢城”之称。本文连续1年(2016年8月—2017年4月)、每季度10天采集武汉市工业区PM_{2.5}样品,测得PM_{2.5}的质量浓度、水溶性离子和元素组分,探讨其浓度水平、季节变化和来源,为武汉市大气污染防治工作提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 采样时间和地点

本研究采样地点为武汉市青山区国控监测点位(青山钢花),采样平台距地面15m。采样点附近有大量的工业区,是武汉市较典型的工业区。采样时间为2016年8月、10~11月、12月~2017

年1月、2017年3~4月,代表1年的4个季节,每个季节采样10d,采样时间为11:00~次日9:00,共计22h,同时收集空白样品和平行样品。

1.2 PM_{2.5}采样仪器与化学分析方法

PM_{2.5}采样使用武汉天虹四通道大气颗粒物采样仪(TH-16A),无机元素分析使用47mm的聚丙烯滤膜,离子组分和碳组分分析使用石英滤膜。采样前后的滤膜称重使用Mettler Toledo MX5型百万分之一的天平。元素的分析使用Thermo iCAP 7000电感耦合等离子体原子发射光谱仪,水溶性离子的分析使用Thermo ICS-900型离子色谱仪。分析项目测定值的相对误差<20%,相对标准偏差低于5%。

2 结果与分析

2.1 工业区PM_{2.5}污染特征

如图1所示,采样期间PM_{2.5}质量浓度变化范围为17.4~191.6

$\mu\text{g}/\text{m}^3$, 年均值为 $72.4 \pm 36.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 高于城区平均浓度 ($70.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。夏季、秋季、冬季和春季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度分别为 $62.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $54.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $106.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 具有季节性变化特征, 冬季污染最重, 可能与弱风、逆温和大气边界层高度较低有关, 秋季污染相对较轻。冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 污染形势十分严峻, 10个观测日中有8天日均浓度超过国家二级标准, 其次是秋季, 虽然平均浓度较低, 但日均浓度超标仍有3天, 夏季2天, 而春季日均浓度均低于二级标准^[1]。

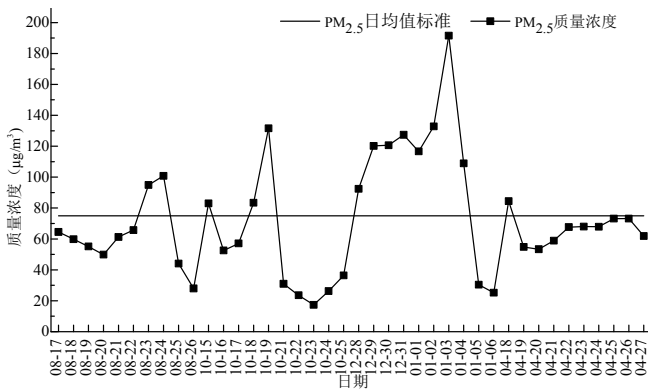


图1 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的时间变化

2.2 水溶性离子特征分析

由图2可知, 观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中日均离子浓度为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Br}^- > \text{F}^-$, 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献率分别为12.60%、8.84%、8.61%、1.28%、0.78%、0.76%、0.48%、0.12%、0.08%、0.03%。10种水溶性离子对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献率为33.58%, 其中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 为最主要的离子组分, 这三种离子组分对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献率为30.05%。可见 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 是 $\text{PM}_{2.5}$ 中重要组分。10中离子组分中 SO_4^{2-} 显著高于其他离子, SO_4^{2-} 通常主要来源于化石燃料燃烧过程中排放烟气中的二次反应转化和 SO_2 在大气中氧化反应生成。所以采样点附近 SO_4^{2-} 浓度高很可能是由该区域钢铁企业、石油化工等使用化石燃料导致。

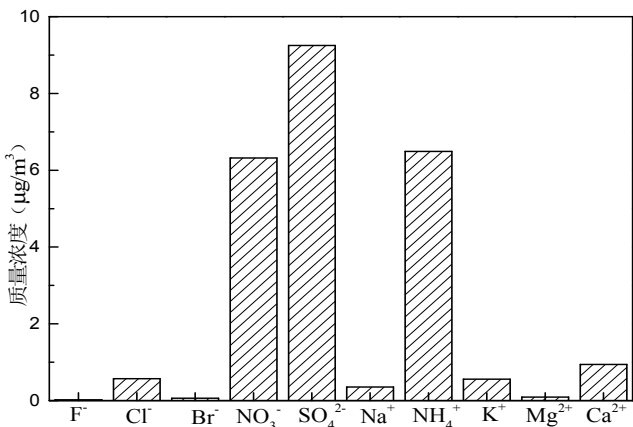


图2 $\text{PM}_{2.5}$ 中各离子的平均质量浓度

2.3 $\text{PM}_{2.5}$ 的酸碱性

大气气溶胶酸碱度主要是由气溶胶中的无机酸性组分

(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等)和碱性组分(NH_4^+ 等)、环境空气中的 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 等气体及气象条件决定, 可能对降水的酸碱度起到中和和作用。有研究结果指出离子平衡方程可以用来研究气溶胶的酸碱度。公式如下, 其中AE和CE分别为阴阳离子当量, 公式中离子为质量浓度。

$$AE = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{Cl}^-}{35.5} \quad (1)$$

$$CE = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12} + \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{\text{Ca}^{2+}}{20} \quad (2)$$

通过公式计算AE/CE分别为秋季(0.81) > 冬季(0.72) > 秋季(0.64) > 春季(0.55), 年均AE/CE为0.70, 工业区各个季节和全年 $\text{PM}_{2.5}$ 均偏碱性, 而城区夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 呈中性。

2.4 元素质量浓度与元素富集因子

本文分析了 $\text{PM}_{2.5}$ 中17中元素的质量浓度。由表1可见Al、K、Ca和Fe在4季中质量浓度较其他元素大, V、As、Hg和Co质量浓度较低。利用富集因子法进一步探讨 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素浓度变化特征, 进而判断认为污染源的贡献。富集因子(EF)计算公式如下:

$$EF = (C_i/C_n)_{\text{气溶胶}} / (C_i/C_n)_{\text{地壳}} \quad (3)$$

表1 各元素质量浓度和EF

元素	夏		秋		冬		春	
	质量浓度	EF	质量浓度	EF	质量浓度	EF	质量浓度	EF
Na	108.05	1.52	134.26	1.89	277.22	3.91	330.08	4.66
Mg	264.00	4.87	197.58	3.65	191.27	3.53	201.33	3.71
Al	465.38	0.99	725.43	1.58	333.09	0.72	92.33	0.85
K	534.64	4.14	318.33	2.46	774.01	5.99	340.09	2.63
Ca	2815.72	263.13	2262.98	211.48	1597.76	149.31	1311.03	122.52
Ti	17.75	0.67	15.02	0.57	8.86	0.34	10.98	0.42
V	1.64	2.87	0.31	0.55	2.35	4.10	1.52	2.65
Cr	31.08	73.33	50.85	119.96	50.50	119.13	21.73	51.27
Mn	40.89	10.09	15.20	3.75	35.16	8.68	21.47	5.30
Fe	944.60	4.62	641.41	3.14	571.31	2.80	444.18	2.17
Ni	21.93	117.31	34.69	85.58	2.61	11.55	4.03	21.58
Cu	27.06	172.28	17.67	112.50	44.58	283.68	95.10	605.59
Zn	385.94	748.53	180.71	350.49	136.75	265.22	123.42	239.38
Pb	48.00	265.69	21.49	118.98	86.46	478.55	37.24	206.12
As	4.99	64.09	4.19	53.86	NA	NA	16.76	215.35
Hg	0.90	2001.41	NA	NA	2.38	5262.43	NA	NA
Co	0.59	6.63	0.37	4.22	1.26	14.27	NA	NA

注: NA表示未检出。

式中: C_i 为分析元素i的质量浓度; C_n 为参比元素的质量浓度; Fe、Al或Si常被作为参比元素, 本文选Al作为参比元素。地壳中的其他元素选中国土壤背景浓度。通常认为若元素的 $EF > 10$, 意味着该元素相对地壳元素质量浓度有所富集, 表明该元素受污染而富集于气溶胶粒子中。Ca、Cr、Ni、Cu、Zn、Pb、As等富集因子大于10, 说明这些元素明显受到人为污染源贡献。Mn和Co在部分季节富集因子大于10, 说明除了自然源贡献外, 人为源也有一定贡献。Ca作为典型的地壳特征元素, 其富集因子较高

可能与该地区工地建设项目较多,受工地水泥、扬尘影响有关;Cr、Ni、Cu、Zn主要来自工业、冶金化工排放;Pb作为机动车尾气排放和冶金化工尘的特征元素,而As主要来自人为污染源。这集中明显的富集元素可能与该区域的钢铁集团公司、冶金建设公司及石油化工等机构污染排放有关。

2.5 PM_{2.5}质量重构

通常将PM_{2.5}的组分分为5部分进行重构,即无机盐(NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻)、矿物尘(MIN)、微量元素(TE)、有机物(OM)、元素碳(EC)。图3为重构后的PM_{2.5}质量浓度与观测值的对比,由图3可知,重构后的PM_{2.5}质量浓度与观测值的相关系数(R²)为0.83,重构后的质量解释了观测值的77.7%,基本包括了PM_{2.5}中的主要组分。重组后各组分在PM_{2.5}中的占比分别为无机盐(38.51%)>OM(26.45%)>MIN(19.89%)>EC(8.09%)>TE(7.07%),无机盐、OM、MIN为PM_{2.5}的主要组分,占比84.85%。无机盐主要来自二次反应生成,OM主要来自燃烧源,而MIN更多的倾向于扬尘贡献。

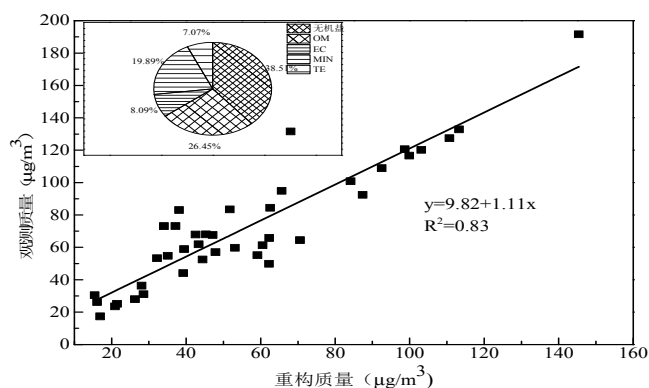


图3 PM_{2.5}质量浓度与重构结果对比分析

3 结语

为了了解工业区污染源对PM_{2.5}水溶性离子组分的影响,采用因子分析法(FA)中的主成分分析法(PCA)进行化学组分的来源解析,在提取因子时,选取了特征值大于1的因子。PM_{2.5}中共解析出3个因子,共解释了总量的81.8%。因子1中载荷较大的组分为Mg²⁺和Ca²⁺,载荷值分别为0.887和0.879。Mg²⁺和Ca²⁺为地壳元素的代表,因此因子1为土壤和扬尘源^[3]。Ca²⁺除了来源于土壤和扬尘影响外,还可能与周边工业生产有关,特别是钢铁企业烧结环节采用了旋转喷钙法的脱硫工艺过程。因子2中载荷值较大的组分为NO₃⁻和NH₄⁺,其主要为二次反应产物,因此因子2表示二次无机源。因子3中F⁻和Cl⁻载荷值较大,工业生产和焚烧垃圾会排放F⁻,武汉远离海洋,Cl⁻主要来源于煤炭的燃烧,所以因子3表示工业源和燃烧源(燃煤和垃圾焚烧等)。

[参考文献]

- [1]银燕,童尧青,魏玉香,等.南京市大气细颗粒物化学成分分析[J].大气科学学报,2009,32(6):723-733.
- [2]孙初,张文具,董海燕,等.2014.天津市PM₁₀和PM_{2.5}中水溶性离子化学特征及来源分析[J].中国环境监测,30(2):145-150.
- [3]成海容,王祖武,冯家良,等.2012.武汉市城区大气PM_{2.5}的碳组分与源解析[J].生态环境学报,21(9):1574-1579.

作者简介:

郭辉(1978—),男,汉族,湖北武汉人,系统集成项目管理工程师,本科,主要从事空气自动监测系统的系统集成和运维管理工作。