

天津市滨海新区核心区颗粒物化学组分污染特征分析

梁作臣

天津市滨海新区生态环境监测中心

DOI:10.12238/eep.v7i12.2398

[摘要] 近年来,滨海新区经过不断地加大大气污染防治工作力度,环境空气质量得到明显改善,与2016年相比,2023年滨海新区环境空气质量综合指数、细颗粒物($PM_{2.5}$)、可吸入颗粒物(PM_{10})降幅分别达到25.8%、39.4%、28.7%。虽然颗粒物污染治理效果明显,但与国家环境空气质量二级标准相比还存在一定差距。因此对颗粒物化学组分污染特征进行分析研究十分有必要。本文选取国家级新区——滨海新区的核心区作为研究对象,基于天津市滨海新区环境空气质量监测数据以及滨海新区洞庭路超级站监测数据,从无机元素、水溶性离子、碳质组分等方面进行统计分析,并给出了结论与建议。分析结果表明:滨海新区核心区大气颗粒物污染呈现明显的季节性特征,3月和4月受沙尘天气影响显著,1月和12月受到土壤风沙尘和烟花爆竹燃放的双重影响明显,7月和8月夏季光化学反应剧烈,1月、2月、3月和12月重型货车尾气排放影响显著,另外区域扬尘和外来输送也不可忽视。

[关键词] 滨海新区; 颗粒物; 污染特征

中图分类号: X501 文献标识码: A

Analysis of Chemical Composition Pollution Characteristics of Particulate Matter in the Core Area of Binhai New Area, Tianjin

Zuochen Liang

Tianjin Binhai New Area Ecological Environment Monitoring Center

[Abstract] In recent years, the Binhai New Area has continuously increased its efforts in air pollution prevention and control, resulting in significant improvement in ambient air quality. Compared with 2016, the comprehensive index of ambient air quality, fine particulate matter ($PM_{2.5}$), and inhalable particulate matter (PM_{10}) in the Binhai New Area will decrease by 25.8%, 39.4%, and 28.7% respectively in 2023. Although the control effect of particulate matter pollution is obvious, there is still a certain gap compared to the national secondary standard for environmental air quality. Therefore, it is necessary to analyze and study the pollution characteristics of chemical components of particulate matter. This article selects the core area of Binhai New Area, a national level new area, as the research object. Based on the environmental air quality monitoring data of Binhai New Area in Tianjin and the monitoring data of Dongting Road Super Station in Binhai New Area, statistical analysis is conducted from the aspects of inorganic elements, water-soluble ions, carbonaceous components, etc., and conclusions and suggestions are given. The analysis results show that the atmospheric particulate matter pollution in the core area of Binhai New Area exhibits obvious seasonal characteristics. In March and April, it is significantly affected by sandstorms, while in January and December, it is significantly affected by soil wind, sandstorms, and fireworks. In July and August, photochemical reactions are intense in summer, and the exhaust emissions of heavy trucks are significantly affected in January, February, March, and December. In addition, regional dust and external transportation cannot be ignored.

[Key words] Binhai New Area; Particulate matter; Pollution characteristics

引言

大气颗粒物按粒径大小可分为总悬浮颗粒物(粒径 $\leq 100 \mu m$)、可吸入颗粒物(空气动力学直径 $\leq 10 \mu m$)、细颗粒物(空气动

力学直径 $\leq 2.5 \mu m$)和超细颗粒物(空气动力学直径 $\leq 0.1 \mu m$)。

城市空气中可吸入颗粒物的组分主要由无机元素、水溶性离子、有机化合物等三类物质组成^[1]。无机元素及其化合物主要包括地

壳元素和微量元素。地壳元素主要来自土壤扬尘、道路扬尘等;微量元素主要来自化石燃料的燃烧及工业过程^[1]。水溶性离子是大气颗粒物重要的组成部分,其中阴离子主要以硫酸盐、硝酸盐和卤素离子存在,阳离子主要为氨根离子、碱金属和碱土金属离子^[1]。大气颗粒物中的有机物既有一次源直接排放,又有挥发性有机物转化形成的二次颗粒物^[1]。由于大气颗粒物,特别是细颗粒物对人体健康和环境的潜在危害大,关于颗粒物的组成及来源解析方面的研究日益受到国内外重视^[2-5]。

1 调查依据

滨海新区洞庭路超级站位于东经117° 41' 37" E, 北纬39° 3' 28", 可通过24小时不间断监测对颗粒物化学组分进行分析,能够更加全面和深入地研究典型区域大气复合污染特征,提升对滨海新区核心区大气复合污染成因及关键影响因素的认知,为大气污染物组分、二次污染前体物和形成机理、源和受体的关系、污染来源特征及变化趋势等科学问题研究提供基础平台,为大气污染防治和管控提供依据。

2 污染特征分析结果

2.1 无机元素。对2023年无机元素的质量浓度进行分析,27种元素浓度总和的年平均值为4.11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,其中含量较高的元素为Si、Fe、Al、K、Ca、Zn和Mn。扣除沙尘天气影响后,元素总浓度的年平均值为2.82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

3月和4月元素总浓度明显高于其他月份,分别达到7.42和12.11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;其次是1月,元素总浓度为5.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;7月、8月和9月元素总浓度则相对较低,分别为1.71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和1.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。扣除沙尘天后,1月、3月和4月元素总浓度较高,分别为4.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、4.68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和5.17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;8月元素总浓度最低,为0.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

对无机元素中含量相对较高的Si、Al、Fe、K、Ca元素(以下简称“主量元素”)进行分析。3~5月, Si元素月均浓度在主量元素中排第一, Al元素月均浓度排第二, 这三个月元素主要来自土壤风沙尘, 这与春季沙尘天气频发有关。1月K元素月均浓度在主量元素中排第一, 受到了元旦及春节期间烟花爆竹燃放的影响。12月Si元素月均浓度在主量元素中排第一, Fe和K元素次之, 受到土壤风沙尘和烟花爆竹燃放的双重影响。6月和7月, 元素浓度较其他月份低, 主量元素中浓度较高的元素是Al、Si、Fe、Ca, 元素可能主要来自城市扬尘(混合源)。9月、10月和11月, Fe元素月均浓度在主量元素中排第一, 其次是K元素。扣除沙尘天后, 3~5月仍是Si元素浓度最高, 2月、6月和7月Al元素浓度最高, 8~12月Fe元素浓度最高, 1月K元素浓度最高。

从主量元素的全年平均日变化来看, Si、Al、Fe、Ca的日变化趋势较为一致, 这四种元素同属地壳类元素, 日变化较为一致表明其来源较为一致。K元素浓度在半夜至凌晨相对较高, 日变化整体呈“单谷”分布, 谷值出现在17~20时。

通过月变化分析, 发现2023年8~12月Fe浓度排名第一, 超过了Si和Al。从相关性来看, CO与Fe的浓度呈正相关关系, 但相关性并不是特别强, 相关系数R为0.614。从污染来向看, Fe元素

污染主要来自西南方向; CO取75%置信区间(浓度高于1.1 mg/m^3)时主要来自监测点位周边和西南方向, 取90%置信区间(浓度高于1.5 mg/m^3)时主要来自西南方向。

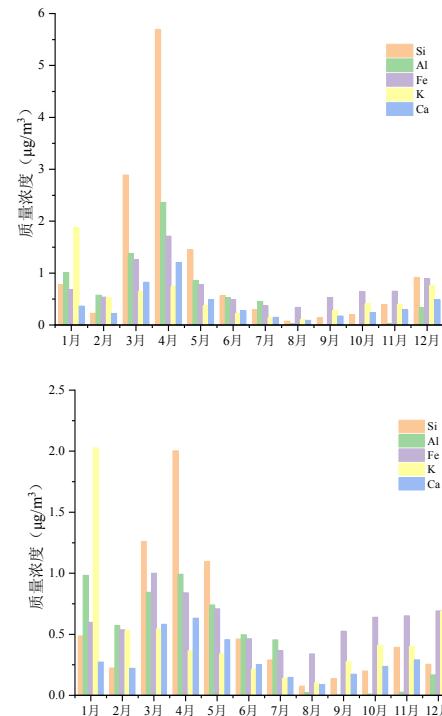


图1 主量元素质量浓度月变化(左全部数据、右扣除沙尘天)

2.2 水溶性离子。对2023年水溶性离子的质量浓度进行分析, Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 的年平均浓度分别为0.763 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.164 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、7.307 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.067 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3.159 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、4.092 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.495 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.054 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.485 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和0.568 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

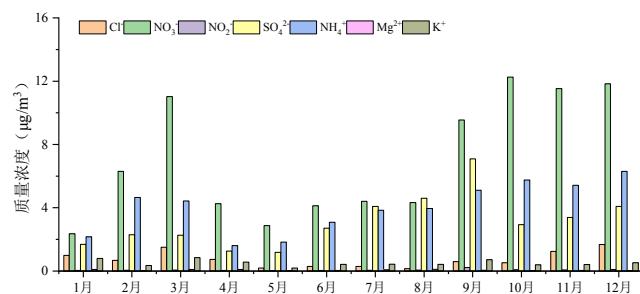


图2 主量水溶性离子的月变化

除8月外, 其他月份均是 NO_3^- 浓度在各离子中最高, NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 次之。4~8月各离子浓度较9~12月低, NO_3^- 浓度差距约一倍。8月 SO_4^{2-} 浓度在各离子中最高, 为4.602 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。3月受沙尘天气影响, 各水溶性离子的浓度相较于其他月较高。去除沙尘天气影响, NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度在10~12月较高, SO_4^{2-} 浓度在8月和9月较高, Cl^- 浓度在11月和12月较高, K^+ 浓度在1月较高。

从特征污染物比值 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的月变化来看, 7月和8月 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值较高, 原因是夏季光化学反应剧烈, SO_2 和 NO_x 向硫

酸盐和硝酸盐的转化率较高,但硝酸盐在高温环境中容易热分解,导致环境中硝酸盐浓度并不高,因此夏季 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值较其他季节高;各月份中8月 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值最高,为1.06。供暖结束后(3月和4月) $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值较供暖期间(1月和2月)明显下降,固定燃烧源的贡献下降;各月份中3月 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值最低,为0.20。从硫转化率(SOR)和氮转化率(NOR)来看,二氧化硫和二氧化氮向硫酸盐和硝酸盐的转化率在7月和8月较高。

从水溶性离子浓度的全年平均日变化来看, Cl^- 日变化呈“双峰”分布,峰值分别出现在7时和21时; NO_3^- 日变化呈“单峰单谷”分布,峰值出现在4~6时,谷值出现在16~18时; NO_3^- 环境浓度较低,浓度变化范围较小,日变化接近“单峰单谷”分布,峰值出现在6~7时,谷值出现在13~15时; SO_4^{2-} 日变化接近“单峰单谷”分布,昼夜浓度差异大,峰值出现在白天且维持较长时间,夜间基本处于谷值; NH_4^+ 呈“单峰单谷”分布,峰值出现在5~6时,谷值出现在18时; Mg^{2+} 环境浓度较低,日变化不明显; K^+ 日变化呈“双峰单谷”分布,峰值分别出现在4~7时和21时,谷值出现在16时。

$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 日变化呈“单峰单谷”分布,峰值出现在16~18时,谷值出现在5~6时。

2.3 碳质组分(有机化合物)。对2023年碳质组分的质量浓度进行分析,TC(Total Carbon,总碳)的年均浓度为7.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,OC(Organic Carbon,有机碳)和EC(Elemental Carbon,元素碳)的年均浓度分别为6.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,SOC(Secondary Organic Carbon,二次有机碳)的年均浓度为5.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

OC在1月月均浓度最高,为17.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;10月月均浓度最低,为3.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;此外OC在2月、3月和12月月均浓度相对较高,分别为9.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和9.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。EC也是在1月月均浓度最高(3.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),10月最低(0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$);2月、3月和12月EC的月均浓度也较高,分别为1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和2.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。SOC在1月月均浓度最高,为14.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;4月和11月月均浓度最低,均为2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

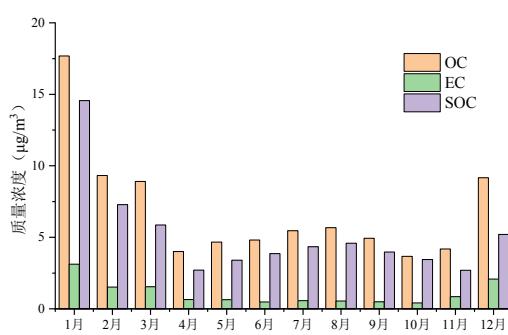


图3 OC、EC、SOC月均浓度变化

SOC/OC在1月、6~9月较高,在80%左右,SOC/OC在11~12月较低,但仍在60%以上,可见有机碳中始终以二次有机碳为主。OC/EC比值在6~10月较高,超过10,最高值16.4出现在9月;OC/EC比值在1~4月相对较低,但比值仍在4.2以上,碳质组分主

要来自燃烧源。6~8月因为清洁天总碳含量少,EC含量比较低,所以OC/EC比值较高。

OC和SOC质量浓度的日变化趋势基本一致,均呈“单峰单谷”分布,峰值出现在19~20时,谷值出现在14~17时。EC质量浓度的日变化呈“双峰单谷”分布,峰值分别出现在6~7时和20~21时,谷值出现在12~15时。EC峰值出现时间与交通早晚高峰较为一致,EC主要来自不完全燃烧,可能指向了重型货车。

3 结论

(1)滨海新区核心区大气颗粒物污染呈现明显的季节性特征。3月和4月元素总浓度明显高于其他月份,元素中Si、Al元素含量较高,充分印证了元素主要来自土壤风沙尘,由此可见春季受沙尘天气影响显著;1月K元素及K⁺浓度最高,12月Si、Fe和K元素较高,这一时期受到土壤风沙尘和烟花爆竹燃放的双重影响明显。(2)二次无机盐是水溶性离子中最主要的组分,除8月外,其他月份均是 NO_3^- 浓度在各离子中最高, NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 次之。 Cl^- 浓度在11月和12月较高,供暖期间 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值较供暖结束后高,固定燃烧源的贡献较高。(3)7月和8月 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值较高,原因是夏季光化学反应剧烈, SO_2 和 NO_x 向硫酸盐和硝酸盐的转化率较高,但硝酸盐在高温环境中容易热分解,导致环境中硝酸盐浓度并不高,因此夏季 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值较其他季节高,此外8月 SO_4^{2-} 浓度在各离子中最高。(4)OC、EC、SOC浓度在1月、2月、3月和12月月均浓度相对较高,OC和SOC的日变化趋势基本一致,均呈“单峰单谷”分布,峰值出现在19~20时,谷值出现在14~17时;EC的日变化呈“双峰单谷”分布,峰值分别出现在6~7时和20~21时,谷值出现在12~15时;EC峰值出现时间与交通早晚高峰较为一致,EC主要来自不完全燃烧,可能指向了重型货车。(5)从日变化来看,元素总浓度,Si、Al、Fe、Ca元素浓度的日变化趋势较为一致,说明元素以地壳类元素为主,污染主要来自扬尘;K元素浓度在半夜至凌晨相对较高。(6)8~12月Fe元素与CO浓度相对较高,二者存在正相关关系,且高值污染方位均在西南方向,说明受到了西南方向钢铁企业排放传输的影响。

参考文献

- [1]管萍.大气颗粒物化学组分研究进展[J].黑龙江科技信息,2017,(12):104.
- [2]谭静,刘琼玉,姜郡亭,等.大气颗粒物化学组分分析技术研究进展[J].江汉大学学报:自然科学版,2014,42(6):9~14.
- [3]姜郡亭,刘琼玉.大气细颗粒物源解析技术研究进展[J].江汉大学学报:自然科学版,2013,41(6):21~26.
- [4]KIRK R B,KRISTEN M F.A nonlinear regression model estimating single source concentrations of primary and secondarily formed PM2.5[J].Atmospheric Environment,2011,45:3758~3767.
- [5]米铁,余新明.武汉沌口地区PM10及PM2.5化学组分分析[J].化学进展,2007,19(10):1620~1631.

作者简介:

梁作臣(1976—),男,汉族,天津人,本科,高级工程师,研究方向:生态环境监测及数据分析。