

文章编号: 2096-1618(2017)04-0440-05

成都城区冬季一次灰霾期间 PM_{10} 化学成分特征

何超, 邹长武, 王皓

(成都信息工程大学资源环境学院, 四川 成都 610225)

摘要:为了研究成都城区冬季典型灰霾天气条件下 PM_{10} 的主要化学成分和污染特征,于2016年1月1日至7日发生灰霾天气期间对大气中 PM_{10} 进行采样测定,首先考察了灰霾天气期间的 PM_{10} 质量浓度变化,然后分析了 PM_{10} 化学成分中 Al、As、Ca、Fe、K、Mg、Mo、Se、Zn、Ti、Li 等 11 种无机元素和 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等 6 种无机离子以及 OC、EC 等碳组分的变化情况。结果表明:灰霾期间 PM_{10} 平均质量浓度高达 $109.74 \mu g/m^3$,是相对非污染天气的 1.84 倍;Ca、Fe 元素平均浓度高,变化趋势大; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等二次水溶性无机离子在离子浓度总和中占比高达 87.43%,其中 NO_3^-/SO_4^{2-} 的值为 0.75;OC 为 TC 中的主要成分,OC/EC 的平均值为 3.5, SOC 对 OC 的贡献率为 46%。以上结果说明典型灰霾天气条件下成都城区 PM_{10} 中无机元素、水溶性无机离子和 TC 浓度显著增加;建筑扬尘、土壤风沙尘是主要污染源,固定源的贡献大于移动源;灰霾发生期间 PM_{10} 中二次气溶胶生成量明显升高。

关键词:环境科学;空气复合污染;灰霾; PM_{10} ;化学成分;污染特征;成都城区

中图分类号:P427.1+22

文献标志码:A

doi:10.16836/j.cnki.jcuit.2017.04.015

0 引言

近年来,灰霾天气频发已经给中国环境质量改善和人民生活水平提高带来严重影响。为探求灰霾的成因并控制其发生,国内已对 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 等细颗粒物开展了大量研究,其中 PM_{10} 因其粒径更小,富含大量有毒有害物质,对大气环境及人体健康危害极大^[1-2],更是受到了研究者的重点关注。从造成的危害来说,已有研究发现 PM_{10} 的消光作用最强^[3],并且粒径范围在 $0.1 \sim 1 \mu m$ 的细颗粒物对能见度影响最大^[4];Kok 等^[5]发现粒径越小的气溶胶对人体健康危害越大,并预测未来的研究更倾向于粒径更小的粒子。

目前国内有关 PM_{10} 的研究主要集中在京津冀、珠三角和长三角地区,大多数为分析其化学成分特征,例如北京不同季节 PM_{10} 的气溶胶化学组成、上海市大气 PM_{10} 的污染特征与灰霾形成机制和夏季广州 PM_{10} 中水溶性无机离子特征等^[6-8]。而近年来成都市冬季灰霾污染严重^[9],但有关 PM_{10} 的研究还比较缺乏。分析了成都城区冬季一次典型灰霾期间 PM_{10} 及其主要化学成分的污染特征,并探讨了其成因,以期在成都城区冬季控制灰霾天气、改善空气质量提供参考。

1 方法

1.1 采样地点

样品采集设于四川省环境科学院楼顶($104.073^\circ E$,

$30.633^\circ N$),位于成都市中心城区,采样高度距地面约 20 m 左右,周围主要为集中居民区,四周没有明显的污染排放源,观测数据可以较好的反映城市污染水平,是典型的城区大气观测站点。

1.2 采样时间及气象要素概况

采样时间为 2016 年 1 月 1-7 日,每天上午 9 点开始,使用 KS-360 型中流量多级颗粒物采样器 24 h 连续采样。研究期间的气象要素温度、气压、相对湿度、降水量、能见度以及风速具体数据如表 1 所示,平均温度为 $8.6^\circ C$;平均气压为 959.3 hPa;相对湿度较高,1 至 6 日平均相对湿度为 87.3,5 日最高达到 91.8;能见度 1-6 日均小于 1.0 km,其中 1 日仅为 0.3 km;7 天平均降水量为 0.2 mm,2、4、5 日则无降雨;1-6 日平均风速仅为 3.79 m/s,7 日为 5.14 m/s。

1.3 样品采集及分析方法

膜的预处理:采样前石英膜在 $850^\circ C$ 下煅烧 4 h 除去石英膜中的 OC、EC 物质,放在恒温 (20 ± 1) $^\circ C$ 恒湿 (50 ± 5) % 箱。采样前后将放置于恒温恒湿箱中 24 h 的石英膜用 (Denver) TB-215D 十万分之一天平进行称量。

石英膜预处理后,采用微波消解-ICP-OES 检测无机元素;超声提取-IC 法测定无机阳离子 (K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+}) 和无机阴离子 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-),分析仪器分别为美国 Dionex-ICS-90A 阳离子色谱仪和瑞士 Metrohm-761 型阴离子色谱仪;IMPROVE-TOR 法测定样品中的碳组分,分析仪器为美国沙漠研究所 2001A 型热/光碳质分析仪。最终获取实测数据用于研究分析。

收稿日期:2016-10-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41405036);化学合成与污染控制四川省重点实验室资助项目(CSPC2014-4-2)

表1 采样期间气象要素概况

采样时间	温度/℃	气压/hPa	湿度%	能见度/km	降水量/mm	风速 m/s
1/1	8.7	963.7	84.8	0.3	0.2	4.48
1/2	8.4	959.3	85.7	0.4	/	4.11
1/3	8.6	957.0	89.6	0.7	0.5	3.43
1/4	9.7	956.5	82.8	0.4	/	3.69
1/5	7.0	956.2	91.8	0.5	/	4.26
1/6	9.3	960.2	88.8	1.0	0.4	2.78
1/7	8.4	961.9	79.1	1.3	0.2	5.14

2 结果与讨论

2.1 研究期间大气PM₁质量浓度的变化

将采样后获取的数据进行预处理,灰霾发生的1月1日至6日PM₁浓度分别是137.98、103.40、110.25、102.18、112.91、91.74 μg/m³,平均浓度为109.74 μg/m³,期间气象要素主要表现为相对湿度大、降水量少且风速较低,在这种气象条件下大气中污染物不易扩散和沉降去除,而7日则是相对湿度降低、风速增大等气象因素使得PM₁质量浓度大幅下降,浓度为59.55 μg/m³,说明气象要素的变化对灰霾的发生具有较为显著的影响作用。美国大使馆官方网站(<http://www.stateair.net/web/post/1/1/html>)同期发布的PM_{2.5}质量浓度分别为188.96、174.17、139.54、

166.83、172.92、173.92、74.54 μg/m³。从图1可以看出,研究期间测得的PM₁质量浓度水平与PM_{2.5}质量浓度变化趋势基本一致。本次成都城区灰霾污染期间PM₁的平均质量浓度是相对非污染天气1月7日的1.84倍,说明此次污染比较严重。

2.2 采样期间PM₁中无机元素的浓度变化

研究测定了11种无机元素Al、As、Ca、Fe、K、Mg、Mo、Se、Zn、Ti、Li,浓度在0.02–11.49 μg/m³,其各自的浓度变化如表2所示,11种元素的平均浓度总和为17.07 μg/m³,占PM₁质量浓度的16.6%,是PM₁的重要组成部分。研究期间元素日平均浓度从高到低依次为:Ca>As>Fe>K>Se>Al>Mo>Zn>Mg>Li>Ti。作为建筑扬尘和土壤扬尘代表元素的Ca、Fe、Al、Mg^[10]平均浓度总和为10.02 μg/m³,其中Ca元素浓度1–3日较为稳定,3–4日期间急剧上升,达到最大值,之后缓慢下降趋于平稳;Fe元素浓度变化较为稳定,于5、6日达到最大值;Al、Mg元素浓度在研究期间无明显变化。代表工业排放的As、Zn元素平均浓度总和为3.03 μg/m³,As元素浓度1–3日稳步上升,4日达到峰值,之后浓度下降,6日达到谷值后又迅速上升;Zn元素浓度在研究期间变化不显著。由此可见,成都城区冬季污染期间工业排放存在一定贡献,但主要以建筑扬尘和土壤风沙尘贡献为主,与相关研究结果基本一致^[11]。

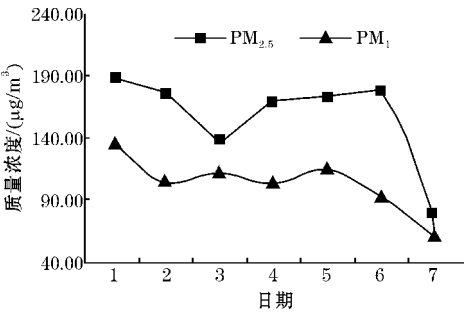


图1 研究期间PM_{2.5}与PM₁的质量浓度趋势

表2 采样期间PM₁中无机元素质量浓度/(μg/m³)

采样时间	Al	As	Ca	Fe	K	Mg	Mo	Se	Zn	Ti	Li
1/1	1.32	1.44	4.84	2.34	2.37	0.22	0.27	1.58	0.22	0.08	0.11
1/2	0.90	2.52	5.22	1.40	2.12	0.10	0.26	1.19	0.11	0.04	0.10
1/3	1.06	3.76	4.87	2.40	3.22	0.55	0.25	0.46	0.21	0.04	0.12
1/4	0.92	3.95	11.49	1.65	2.11	0.34	0.44	1.98	0.32	0.07	0.11
1/5	0.65	3.00	9.24	3.78	2.38	0.08	0.19	1.24	0.26	0.05	0.12
1/6	0.94	1.50	4.32	4.14	2.18	0.05	0.21	1.07	0.38	0.02	0.12
1/7	0.86	3.38	4.57	1.81	1.19	0.09	0.78	1.51	0.18	0.06	0.11
平均值	0.95	2.79	6.36	2.50	2.22	0.20	0.34	1.29	0.24	0.05	0.11

2.3 采样期间 PM₁ 中水溶性无机离子浓度变化

气溶胶中的水溶性离子不仅在大气中吸湿影响云凝结核浓度,而且与降水酸度有密切关系^[12]。研究发现大多数水溶性离子在细粒子模态出现峰值^[13-14]。本研究测定了成都城区采样期间大气 PM₁ 上的 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺,共计 6 种水溶性无机离子的质量浓度,如表 3 所示,研究期间 7 天的离子总和浓度分别为:49.33、38.88、46.24、37.29、48.67、36.38、24.80 μg/m³,分别占 PM₁ 质量浓度的 35.75 %、37.60 %、41.94 %、36.49 %、43.11 %、39.66 %、41.64 %,平均占比可达 39.46 %,由此可见,水溶性无机离子是 PM₁ 的重要组成部分。6 种水溶性无机离子的平均质量浓度从高到低依次为:SO₄²⁻> NO₃⁻> NH₄⁺> Ca²⁺> Cl⁻> K⁺,分别占离子总和浓度的 38.23 %、28.70 %、20.50 %、5.07 %、4.42 %、3.08 %,阴离子浓度增加程度大于阳离子。其中最主要的离子组分 SO₄²⁻ 离子浓度变化趋势为 1-4 日缓慢下降,之后迅速

上升,于 5 日达到最大值,而后持续下降;NO₃⁻ 浓度在 3 日达到最高值,7 日达到最低值,期间呈现波动变化;NH₄⁺ 离子浓度在研究期间变化幅度不大,总体呈现下降的趋势,7 日达到最低值。同时,二次水溶性无机离子 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 之和可以占到离子浓度总和的 87.43 %,是 PM₁ 中最重要的 3 种水溶性组分,与相关研究一致^[15-17],说明灰霾天气下二次气溶胶生成量增加显著。

由水溶性无机离子来源特征可知,NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 主要与其前体物 NO_x(机动车尾气排放)和 SO₂(燃煤产生)有关^[18],有研究指出,大气颗粒物中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的质量浓度比值可以用来比较移动源和固定源对大气污染的贡献大小,如果 NO₃⁻/SO₄²⁻ 的比值小于 1 则表明固定源的污染贡献大于移动源,如果大于 1 则表明移动源的贡献大于固定源^[19]。研究期间 NO₃⁻/SO₄²⁻ 的值为 0.75,说明成都城区本次灰霾期间,固定源对大气污染的贡献大于移动源,即燃煤为主要污染源。

表 3 采样期间 PM₁ 中水溶性无机离子浓度/(μg/m³)

采样时间	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	总浓度
1/1	1.88	14.32	18.82	10.82	2.19	1.30	49.33
1/2	0.98	10.82	15.92	8.85	0.99	1.32	38.88
1/3	2.30	14.95	16.23	9.26	1.49	2.02	46.24
1/4	1.24	11.20	14.49	7.39	0.91	2.05	37.29
1/5	2.25	13.51	19.57	9.55	1.25	2.54	48.67
1/6	2.09	10.00	13.15	7.15	1.07	2.93	36.38
1/7	1.71	6.02	9.46	4.70	0.79	2.12	24.80

2.4 采样期间 PM₁ 中碳组分的浓度分析

碳质气溶胶是大气颗粒物的主要成分之一,并主要存在于细粒子中^[20]。研究测定了本次成都城区灰霾期间碳组分的质量浓度,灰霾期间总碳(TC, total carbon, TC = OC + EC)的质量浓度范围是 19.09 ~ 53.03 μg/m³,其平均浓度占 PM₁ 浓度的 30.4 %,说明碳组分是 PM₁ 中的重要组成部份。同时,OC、EC 的日平均浓度分别为 23.46 μg/m³ 和 6.76 μg/m³,污染期间二者浓度变化与 PM₁ 浓度变化趋势基本一致。其中,OC、EC 在 TC 质量浓度的平均贡献率分别为 78 % 和 22 %,说明灰霾期间碳组分中主要以 OC 贡献为主。

OC 主要为污染源直接排放的一次有机碳(primary organic carbon, POC)和气态有机物通过光化学反应生成的二次有机碳(secondary organic carbon,

SOC)^[21],POC 主要受风速、大气稳定度等因素影响,SOC 则受温度、湿度、前体物的浓度等因素影响^[22]。国内外文献在研究碳气溶胶形成时,通常利用 OC/EC 比值法来评价二次污染物的形成和识别碳气溶胶的排放和转化特征。Chow 等^[23]研究认为,当 OC/EC 超过 2 时,说明有新的二次有机碳形成。采样期间,OC/EC 均超过 2 且平均比值为 3.50,说明本次成都城区灰霾期间有明显的 SOC 形成。通过 OC/EC 最低比值法可以粗略地算出 SOC 的值,根据 Turpin 等^[24]提出的经验公式:

SOC=OC-EC×(OC/EC)_{primary} (1)

式(1)中,SOC 为二次有机碳质量浓度,OC 和 EC 为采样期间的日均质量浓度,(OC/EC)_{primary} 一般是 OC/EC 比值中的最小值。计算结果如表 4 所示,得出采样期间 SOC 的日均值分别为 19.63、10.41、9.98、6.43、10.43、11.06、7.32 μg/m³,平均质量浓度为

10.75 μg/m³,占 PM₁ 浓度的10.3 %,对 OC 的贡献率达到46 %,说明灰霾期间 OC 由 POC 和 SOC 共同作用。造成本次灰霾期间 SOC 浓度急剧增加的原因是,成都地区具有较高静稳风频率的气象特征^[25],平均风速不大,降水少,相对湿度大,综合气象条件容易形成逆温天气,致使 SOC 前体物浓度增加,颗粒物长时间滞留,不易扩散,使得 PM₁ 的吸湿增长和水溶性无机离子充分反应。

表4 采样期间 OC/EC 值、POC 与 SOC 浓度水平及相关比值					
采样 时间	POC /(μg/m ³)	SOC /(μg/m ³)	SOC/OC	SOC/PM ₁	OC/EC
1/1	21.80	19.63	0.47	0.14	3.57
1/2	10.45	10.41	0.50	0.10	3.75
1/3	11.59	9.98	0.46	0.09	3.50
1/4	13.76	6.43	0.32	0.06	2.76
1/5	13.13	10.43	0.44	0.09	3.37
1/6	10.55	11.06	0.51	0.12	3.85
1/7	7.68	7.32	0.49	0.12	3.67

3 结论

(1)在此次成都城区冬季灰霾天气期间,PM₁ 平均质量浓度为109.74 μg/m³,是非污染期间的1.84倍,相对湿度大、风速低、降水量少的气象条件促使灰霾污染比较严重。

(2)在此次成都城区冬季灰霾天气期间,PM₁ 的化学成分特征为建筑扬尘和土壤扬尘的特征元素 Ca、Fe、Al、Mg 浓度之和明显高于代表工业排放的 As、Zn 元素;SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 浓度明显升高,二次水溶性离子的生成量也显著增加。

(3)灰霾期间 PM₁ 的化学成分特征表明固定源即燃煤对 PM₁ 及其主要化学成分的影响占主导地位;污染发生时存在明显的大气化学反应,加之气象条件导致颗粒物不易扩散,SOC 前体物浓度增加,化学反应充分进行,有新的有机物和二次气溶胶生成,致使 SOC 浓度显著升高。

参考文献:

[1] James, A C, Stahlhofen W, Rudolf G, et al. The Respiratory-Tract Deposition Model Proposed By The Icrp Task Group[J]. Radiation Protection dosimetry, 1991, 38(1-3): 159-165.

[2] Seaton, A MacNee W, Donaldson K, et al. Particulate Air-Pollution And Acute Health-Effects[J]. Lancet, 1995, 345(8943): 176-178.

[3] 杜蔚. 青藏高原背景站细颗粒物理化特及粒子增长机制研究[D]. 成都: 成都信息工程大学, 2015.

[4] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmosphere Chemistry and Physics-from Air Pollution to Climate Change[J]. New York: John Wiley & Sons, 1998.

[5] Kok T M, Driee H A, Hogervorst J G, et al. Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: a review of recent studies[J]. Reviews in Mutation Research, 2006, 613(2/3): 103-122.

[6] 张小曳, 张养梅, 曹国良. 北京 PM₁ 中的化学组成及其控制对策思考[J]. 应用气象学报, 2012, 23(3): 257-264.

[7] 施洋. 上海市大气亚微米级颗粒物 (PM₁) 污染特征与霾污染形成机制[D]. 上海: 复旦大学, 2014.

[8] 陶俊, 董林, 张涛, 等. 夏季广州城区细颗粒物 PM_{2.5} 和 PM_{1.0} 中水溶性无机离子特征[J]. 环境科学, 2010, 31(7): 1417-1424.

[9] 杜敏. 雾霾天气的形成原因及对策初探-以四川省为例[J]. 技术与市场, 2015, 22(8): 327-330.

[10] 魏复盛, 滕恩江, 吴国平, 等. 我国 4 个大城市空气 PM_{2.5}、PM₁₀ 污染及其化学组成[J]. 中国环境监测, 2001, 17(7): 1-6.

[11] 王淑兰, 柴发合, 周来东, 等. 成都市大气可吸入颗粒物来源解析研究[J]. 地理科学, 2006, 26(6): 717-721.

[12] Sun Y L, Zhuang G S, Tang A H, et al. Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in Haze-fog episodes in Beijing[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(10): 3148-3155.

[13] Chang L P, Tsai J H, Chang K L, et al. Water-soluble inorganic ions in airborne particulates from the nano to coarse mode: A case study of aerosol episodes in southern region of Taiwan[J]. Environ Geochem Health, 2008, 30(3): 291-303.

[14] Deshmukh D K, Deb M K, Tsai Y I, et al. Atmospheric ionic species in PM_{2.5} and PM₁ aerosols in the ambient air of eastern central India[J]. J Atmos Chem, 2012, 66(1/2): 81-100.

[15] 曹玲娟, 耿红, 姚晨婷, 等. 太原市冬季灰霾期

- 间大气细颗粒物化学成分特征[J]. 中国环境科学, 2014, 34(4): 837-843.
- [16] Khalil M A K, Rasmussen R A. Tracers of wood smoke [J]. Atmos Environ, 2003, 37 (9/10): 1211-1222.
- [17] 黄怡民, 刘子锐, 陈宏, 等. 北京夏冬季霾天气下气溶胶水溶性离子粒径分布特征[J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1236-1244.
- [18] Geng N, Wang J, Xu Y, et al. PM_{2.5} in an industrial district of Zhengzhou, China: Chemical composition and source apportionment [J]. Particuology, 2013, 11(1): 99-109.
- [19] Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, et al. Relationship among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during Pem-Westat [J]. Journal of Geophysical Research, 1996, 101: 2011-2023.
- [20] 唐小玲, 毕新慧, 陈颖军, 等. 不同粒径大气颗粒物中有机碳(OC)和元素碳(EC)的分布[J]. 环境科学研究, 2006, 19(1): 104-108.
- [21] 段风魁, 贺克斌, 刘咸德, 等. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和元素碳[J]. 环境工程学报, 2007, 1(8): 1-8.
- [22] 陆钊, 云龙龙, 张天舒, 等. 无锡市冬季典型天气PM_{2.5}中碳组分的污染特征[J]. 环境科学, 2014, 35(9): 3280-3286.
- [23] Chow J C, Waston J G, Lu Z, et al. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/PAUSPEX [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(12): 2079-2112.
- [24] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantization of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. Atmospheric Environment, 1995, 29(23): 3527-3544.
- [25] 陶俊, 柴发合, 朱李华, 等. 2009年春季成都城区碳气溶胶污染特征及其来源初探[J]. 环境科学学报, 2011, 31(12): 2756-2761.

Study on Chemical Composition Characteristics of PM₁ during a Haze Period in Winter of Chengdu Urban Area

HE Chao, ZOU Chang-wu, WANG Hao

(Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract: In order to analyze the mass concentration change tendency of main chemical composition and pollution characters of PM₁ in Chengdu urban area under the typical winter haze weather, we have acquired samples of PM₁ (Particulate Matter) in the atmosphere from January 1st, 2016 to 7th, which is in a period time of haze weather. Firstly, observe the change tendency of the mass concentration of PM₁, and then analyze the change tendency of 11 inorganic elements, which are Al, As, Ca, Fe, K, Mg, Mo, Se, Zn, Ti, Li, and 6 inorganic ions, which are Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, and the change tendency of OC, EC. The result show that the average concentration of PM₁ is up to 109.74 μg/m³ during haze, which is 1.84 times compared with non polluted weather. Moreover, the average concentration of Ca and Fe are high along with great change tendency. Secondary water-soluble inorganic ions (SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺) in the total ion concentration accounted as high as 87.43 %, of which the value of NO₃⁻/SO₄²⁻ is 0.75. OC (Organic Carbon) is the main component of TC (Total Carbon). What is more, the average value of OC/EC (Elemental Carbon) is 3.5, and the contribution rate of SOC (Secondary organic carbon) to OC is 46 %. The results above illustrate that haze weather and winter weather condition cause the concentration of PM₁, inorganic elements, water-soluble inorganic ions and TC increased significantly in Chengdu urban area. The principle pollution sources are construction dust and soil sand dust, and the fixed pollution sources contributed more than mobile pollution sources. There is a obvious increase on secondary aerosol generating quantity.

Keywords: environmental science; environmental combined pollution; haze; PM₁; chemical composition; pollution characteristics; Chengdu City