

晋城市区空气中 PM₁₀ 的化学组成特征*

胡冬梅 张鹏九 彭 林** 刘效峰 崔 昊 牟 玲 宋翀芳

(太原理工大学环境科学与工程学院, 太原, 030024)

可吸入颗粒物(PM₁₀)来源广,成分复杂,控制难度大,已逐步成为我国许多大中城市的首要空气污染物,对人体健康、环境、气候和大气能见度等可造成严重的危害.国内外研究发现不同城市 PM₁₀ 化学组成与其城市定位显著相关.晋城市作为全国重要的重工业煤炭基地,明确空气中 PM₁₀ 的化学组成和主要来源,是从根本上控制污染物排放的前提,对于开展重工业煤炭城市的环境管理意义重大.

本研究对晋城市区4个不同功能区大气 PM₁₀ 进行同步采样,选取富集因子法、SPSS 软件计算元素相关系数矩阵并结合元素分布特征探讨了晋城市区 PM₁₀ 中元素的主要来源,并根据 OC/EC 判断晋城市区二次有机碳的污染程度.

1 环境样品采集及分析

1.1 样品采集

选取市环保局、白云社区、职业技术学校和白马寺4个大气常规监测点为采样点位,分别代表晋城市区的商业区、居民区、工业开发区和清洁对照点.采样时间为2010年8月3日—7日、2010年12月18日—23日,分别代表晋城市区非采暖季和采暖季.采样高度为距地面8—12 m.设置KB120型中流量采样器(流量为100 L·min⁻¹),自上午8点至次日上午8点连续采样24 h;设置10 μm 切割头,用聚丙烯膜和石英膜采集环境样品.

1.2 样品处理与分析

采样结束后,将滤膜样品剪碎放入锥形瓶中,加去离子水湿润,加入纯 HNO₃ 15 mL 和 HClO₄ 5 mL,在电炉上加热,温度控制在100 ℃以下;待酸剩余约3 mL时,将锥形瓶取下,冷却后加入少量去离子水,过滤残渣,定容15 mL,待测.采用SMT-2型热解碳分析仪测定 PM₁₀ 样品中 TC、OC 和 EC;采用电感耦合等离子体炬(ICP-AES)测定样品中的18种元素:Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb.

2 结果与讨论

2.1 碳分析

晋城市 PM₁₀ 中非采暖期 OC、EC 平均浓度分别为 17.54 和 13.75 μg·m⁻³,与杭州市(OC 23.64 μg·m⁻³, EC 4.38 μg·m⁻³)结果相当,低于西安市(OC 43.2 μg·m⁻³, EC 15 μg·m⁻³)浓度水平;采暖期 OC、EC 平均浓度分别为 25.11 和 22.52 μg·m⁻³,高于杭州市(OC 23.28 μg·m⁻³, EC 4.43 μg·m⁻³)^[1],低于西安市(OC 93 μg·m⁻³, EC 22.7 μg·m⁻³)^[2],晋城市 PM₁₀ 中碳污染处于中等水平.OC 和 EC 质量浓度呈现采暖期高、非采暖期低的特点,主要原因是采暖期燃煤量大、天气晴朗等加剧大气化学反应导致 OC、EC 含量上升,而非采暖期雨水较多,对 PM₁₀ 的冲刷作用使得碳浓度降低.OC 浓度空间排序为是职业技术学院>市环保局>白云社区>白马寺;EC 为白云社区>职业技术学院>市环保局>白马寺,表明诸如工业源、道路交通干线附近等区域应更加注意采取措施预防和控制可吸入颗粒物碳污染.

OC/EC 常被用来判断是否有二次有机碳的生成,若 OC/EC 超过 2.0,则表明存在二次污染.晋城市区采暖期及非采暖期 PM₁₀ 中 OC/EC 值见表1.

表1 晋城市区环境空气 PM₁₀ 中 OC/EC 值

采样点位	采暖期	平均值	非采暖期	平均值	全年均值
环保局	1.02—1.24	1.17	1.22—1.74	1.40	1.25
白云社区	0.91—1.27	1.10	0.28—4.72	1.75	1.12
职业技术学校	0.51—1.46	1.20	1.07—2.72	1.68	1.23
白马寺	1.07—1.52	1.27	0.70—1.53	1.14	1.15

晋城市区各采样点 OC/EC 平均值均小于 2.0,表明市区二次有机碳污染并不严重.非采暖期 OC/EC 高于采暖期,主要由于晋城市非采暖期光照充足、降雨量大,有利于区域排放到大气中的低分子和易挥发的碳氢化合物通过光化学反应

2011年11月21日收稿.

* 国家自然科学基金项目(40873004)资助.

** 通讯联系人, Tel:0351-6010152; E-mail: penglin6611@163.com

形成大分子的高沸点和高温点的难挥发有机物,形成有机气溶胶.此外,非采暖期植被茂盛,植被释放的有机酸也可能是 OC 的重要来源.白云社区、职业技术学校非采暖期 OC/EC 最大值均高于 2.0 且变化幅度较大,存在明显的二次有机碳污染,主要原因是以上采样点分别位于居民区道路旁和工业开发区,受工业源、机动车尾气影响较大.

2.2 元素分析

2.2.1 元素浓度水平及分布特征

PM₁₀ 中 18 种元素浓度($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)排序为:Si(10959.8) > Al(9273.9) > Ca(8226.9) > Fe(3024.1) > Na(2254.1) > K(1710.5) > Mg(1102.9) > Ti(474.3) > Cr(288.6) > Zn(280.3) > Cu(82.7) > Mn(68.6) > Pb(62.9) > Ni(47.8) > As(22.2) > Co(7.4) > V(3.5) > Cd(0.5),其中对人体健康危害较大的重金属 Ni、As、Co、Cu、V 均未超过环境水平目标值中的健康指标.PM₁₀ 中元素 Mg、Mn、Fe、Zn、Pb 平均浓度均低于沈阳^[3]、北京^[4],表明晋城市大气 PM₁₀ 中元素污染不严重.Si、Al、Na、K、Zn、As、Ni、Co、Cd、Fe、V、Ca、Pb 元素最大值与最小值的比值均小于 2,季间差别较小;Ti、Mn、Mg、Cu、Cr 元素最大值与最小值的比值均大于 2,季间差别较大,其中 Cr 采暖期浓度为非采暖期的 44.2 倍,为浓度最高的重金属,可能因为冬季取暖使得燃煤量增加,煤中元素 Cr 等随烟尘排入大气.

2.2.2 元素主要来源

富集因子(EF)法常用来研究颗粒物中元素的富集程度,其大小可定性判断颗粒物来源的性质.Al 在土壤中比较稳定,因此本研究将其选为参比元素.EF 值 ≤ 10 即认为该元素主要来自土壤地壳等自然源;EF 值 > 10 即认为该元素主要来自人为污染.晋城市区 PM₁₀ 中 Zn、Cd、Pb、Ni、As 5 种元素采暖季与非采暖季富集因子均大于 10,主要来自人为污染.Ca、Co、Na、Ti、Al、Fe、K、Mg、Mn、V、Si 11 种元素两季富集因子均小于 10,因此土壤地壳是其主要的贡献源.EF_{Ca}采暖期(102.7) > 10 > 非采暖期(1.6),EF_{Cu}采暖期(64.3) > 10 > 非采暖期(8.2),季间变化幅度较大,表明此两种重金属两季主要来源差别大.

使用 SPSS 软件计算 PM₁₀ 中 EF > 10 的元素与其它元素的相关系数,根据相关系数进一步确定元素来源.Cu 采暖期与 As 相关系数为 0.824,显著相关;As 是燃煤的标识性元素,孙龙仁^[5]等研究也表明大气中 Cu 主要来源是燃煤和冶炼产生的废气,故采暖期 Cu 主要来源于燃煤烟尘.随着我国无铅化汽油的全面实施,燃煤产生的工业废气代替汽车尾气成为大气中 Pb 的主要来源,煤炭燃烧灰 Pb 约占 20%,其中 1/3 灰分排入大气中形成飘尘.晋城市政府自 1999 年要求全市推广使用无铅汽油,且城市工业企业主要能源仍为煤,燃煤排放的大量工业粉尘和废气是晋城市大气 PM₁₀ 中 Pb 的主要来源.采暖期 Cr 与 As、Pb 的相关系数分别为 0.732、0.711,相关性较好,故 Cr 主要来源于燃煤烟尘,这与姬亚芹^[6]等研究结果一致.采暖期 Cd 与 Pb 相关系数为 0.855,显著相关,主要来源于燃煤产生的工业废气.采暖与非采暖期 Zn 和 Ni、非采暖期 Cd 与众元素均无显著相关性,表明其来源复杂.

3 结论

(1)晋城市区 PM₁₀ 中非采暖期 OC、EC 平均浓度分别为 17.54 和 13.75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,采暖期 OC、EC 平均浓度分别为 25.11 和 22.52 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;OC、EC 采暖期浓度均高于非采暖期;OC/EC < 2.0,PM₁₀ 二次有机碳污染不严重.

(2)PM₁₀ 中 18 种元素浓度大小排序为 Si > Al > Ca > Fe > Na > K > Mg > Ti > Cr > Zn > Cu > Mn > Pb > Ni > As > Co > V > Cd,其中对人体健康危害较大的重金属 Ni、As、Co、Cu、V 均未超过环境水平目标值中的健康指标;采暖期重金属中 Cr 浓度最高,且季间差别最大.

(3)Ca、Co、Na、Ti、Al、Fe、K、Mg、Mn、V、Si 主要来自土壤地壳等自然源;Zn、Ni 来源复杂;采暖和非采暖期 Pb、采暖期 Cd 主要来源于燃煤产生的工业废气;采暖期 Cr、As、Cu 主要来源于燃煤烟尘;晋城市区空气 PM₁₀ 中元素的主要来源为燃煤烟尘、工业废气和土壤风沙尘,为晋城市重金属污染防治和环境空气质量改善提供了科学依据.

关键词 PM₁₀, OC/EC, 富集因子, 相关系数.

参 考 文 献

- [1] 祁国伟,曹军骥,卓里欣,等.杭州市空气中 PM₁₀ 的化学组成特征[J].环境化学,2005,24(5):603-608
- [2] 曹军骥,李顺诚,李杨.2003 年秋冬季西安大气中有机碳和元素碳的理化特征及其来源解析[J].自然科学进展,2005,15(12):1460-1466
- [3] 余涛,程新彬,杨忠芳.辽宁省典型地区大气颗粒物重金属元素分布特征及对土地质量影响研究[J].地学前缘,2008,15(5):146-153
- [4] 杨勇杰,王跃思,温天雪,等.北京大气颗粒物中 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 质量浓度及其化学组成的特征分析[J].环境化学,2008,27(1):117-118
- [5] 孙龙仁,郑春霞,王文全,等.乌鲁木齐市大气 PM₁₀ 中重金属元素的浓度和富集特征[J].新疆农业科学,2009,46(3):582-588
- [6] 姬亚芹,朱坦,冯银厂,等.天津市 PM₁₀ 中元素的浓度特征和富集特征研究[J].环境科学与技术,2006,29(7):49-51