

平顶山市大气 PM₁₀、PM_{2.5} 污染调查

刘章现¹, 袁英贤¹, 张江石², 王国贞¹

(1. 平顶山工学院环境工程系, 河南 平顶山 467000)

2. 中国矿业大学(北京)资源与安全工程学院, 北京 100083)

摘要: 于 2003 年 12 月—2004 年 11 月对平顶山市城区大气 PM₁₀、PM_{2.5} 污染进行了调查。结果表明, 2004 年大气 PM₁₀、PM_{2.5} 质量浓度分别为 0.031 mg/m³ ~ 0.862 mg/m³、0.019 mg/m³ ~ 0.438 mg/m³; 年均值分别为 0.174 mg/m³、0.114 mg/m³, 超标 0.74 倍、6.60 倍。PM₁₀、PM_{2.5} 污染的季节变化趋势是以冬季、春季高, 秋季次之, 夏季最低, 细颗粒 (PM_{2.5}) 约占 PM₁₀ 65%; As、Pb、Cd、S、Zn、Cu、Mn、Ca 等元素是颗粒物中主要污染元素, 易在 PM_{2.5} 中富集。平顶山市大气颗粒物污染的主要来源有煤炭燃烧、汽车尾气、城市基础建设和有色金属冶炼行业。

关键词: PM₁₀; PM_{2.5}; 微量元素; 富集; 平顶山市

中图分类号: X823 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2006)02-0026-04

Pollutants Investigation of PM₁₀ and PM_{2.5} in Pingdingshan Ambient Air

LIU Zhang-xian¹, YUAN Ying-xian¹, ZHANG Jiang-shi², WANG Guo-zhen¹

(1. Department of Environmental Engineering, Pingdingshan Institute of Technology, Pingdingshan, Henan 467000 China)

2. College of Resource and Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing, 100083 China)

Abstract Investigation of pollution levels of airborne PM₁₀ and PM_{2.5} in Pingdingshan City were carried out from December 2003 to November 2004. The result indicated that the range of PM₁₀ concentration are from 0.031 mg/m³ to 0.862 mg/m³ and PM_{2.5} from 0.019 mg/m³ to 0.438 mg/m³ during 2004, the annual average PM₁₀ concentration 0.174 mg/m³ and PM_{2.5} 0.114 mg/m³. The concentration of PM₁₀ was over the Chinese air quality standard 0.74 times and The one of PM_{2.5} over the American air quality standard 6.60 times. The PM₁₀ and PM_{2.5} pollution levels changed with seasons, which the concentrations of them in the winter and spring were high, the autumn next, the summer lowest. The PM_{2.5} accounted approximately 65% in the PM₁₀. The main trace elements in the particles were As, Pb, Cd, S, Zn, Cu, Mn, Ca, and the elements easily concentrated in PM_{2.5}. The main pollution sources of the particles come from burning coal, automobile exhaust, the city infrastructure construction and non-ferrous metals smelting.

Key words PM₁₀; PM_{2.5}; Trace element; Concentration; Pingdingshan city

分散在大气中的固态或液态颗粒物形成的气溶胶, 不仅对酸雨、气候变化、酸沉降等全球性环境有重要影响, 而且对人体健康和生态环境也造成严重危害^[1-2]。目前大气颗粒物的研究热点集中在对可吸入颗粒物 (PM₁₀), 尤其是 PM_{2.5} 的研究。因 PM_{2.5} 易富集空气中的有毒重金属、酸性氧化物、有机物、细菌、病毒等, 且能长期停留在空气中, 因此被学者们广泛关注^[3-7]。美国 EPA (1997 年) 首次颁布了 PM_{2.5} 的空气质量标准, 日均值为

0.065 mg/m³, 年均值为 0.015 mg/m³^[8-9]。

城市大气颗粒物来源广泛, 化学成分非常复杂, 不同粒径颗粒物浓度和微量元素的含量可反映颗粒物的不同污染来源。

平顶山市作为我国煤炭工业城市, 大气颗粒物

收稿日期: 2005-12-25 修订日期: 2006-12-28

基金项目: 河南省教育厅基金资助项目 (20021100263)

作者简介: 刘章现 (1964-), 男, 河南郑县人, 副教授, 硕士, 主要从事大气污染控制与管理的教学和科研工作。

污染是城市的首要大气污染物。为了解平顶山市区大气可吸入颗粒物浓度的变化规律及其来源,于 2003 年 12 月—2004 年 11 月对平顶山市区大气 PM₁₀、PM_{2.5}进行了调查,分析了大气 PM₁₀、PM_{2.5}浓度变化规律,并计算颗粒物中微量元素的富集因子,探讨了平顶山市区不同季节、不同粒径大气颗粒物的污染来源,为平顶山市大气污染控制提供参考。

1 调查方法

1.1 样品采集

于 2003 年 12 月—2004 年 11 月的冬季(12 月至次年 2 月)、春季(3 月—5 月)、夏季(6 月—8 月)、秋季(9 月—11 月)季节采样,采样点位于平顶山工学院(东校区)实验中心 3 楼平台。每月中旬开始采样,共 10 d 采样时段为 8 00—20 00。

用 KB-1000 型大流量 PM₁₀ 采样器(青岛崂山电子仪器总厂)采集 PM₁₀ 样品,GT 22001 型大流量采样器(US Andersen)采集 PM_{2.5} 样品,采样前先进行流量校准,采样用 Teflon 滤膜。同时记录采样现场的温度、湿度、气压、风向和风速等气象条件。

1.2 样品分析方法

采用重量法分析 PM₁₀、PM_{2.5} 的质量浓度,采样前后,滤膜在 (20 ± 5) °C、(35 ± 5)% 相对湿度的天平室内平衡 24 h,用十万分之一精度的电子天平称量滤膜质量,根据称量结果计算 PM₁₀、PM_{2.5} 的质量浓度。

将采样后的 Teflon 滤膜,称重后剪碎,置于聚四氟乙烯消化罐中,加入 210 mL 硝酸和 210 mL 高氯酸,密封消化罐,在可控温加热板上加热至 160 °C 左右,消化 3 h~4 h 取下冷却至室温;再加入 210 mL 氢氟酸,继续加热消化,打开盖在 160 °C 左右,加热直至蒸干,冷却到室温后,加入 HPLC 级纯水定容至 100 mL,备用。用 ICP-MS 测定全样品中微量元素含量^[10]。

1.3 评价标准

《环境空气质量标准》(GB/T 3096-1996)。

2 结果与讨论

2.1 PM₁₀、PM_{2.5} 的质量浓度

2.1.1 PM₁₀、PM_{2.5} 的季节性污染水平

平顶山市 2004 年城区大气 PM₁₀、PM_{2.5} 质量浓度见表 1; 大气 PM₁₀、PM_{2.5} 的超标倍数见表 2。

表 1 平顶山市 2004 年城区大气 PM₁₀、PM_{2.5} 质量浓度

季节	$\rho(\text{PM}_{10}) / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$			$\rho(\text{PM}_{2.5}) / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$		
	样本数	范围	均值 ± 标准差	样本数	范围	均值 ± 标准差
冬季	30	0.047~0.862	0.235 ± 0.105	30	0.020~0.286	0.166 ± 0.102
春季	28	0.064~0.672	0.194 ± 0.127	28	0.037~0.438	0.128 ± 0.089
夏季	28	0.031~0.244	0.125 ± 0.093	28	0.019~0.171	0.073 ± 0.040
秋季	26	0.066~0.526	0.141 ± 0.100	26	0.025~0.296	0.090 ± 0.034
全年	112	0.031~0.862	0.174 ± 0.098	112	0.019~0.438	0.114 ± 0.047

表 2 大气 PM₁₀、PM_{2.5} 的超标倍数

季节	$\rho(\text{PM}_{10})$	超标倍数	$\rho(\text{PM}_{2.5})$	超标倍数
	$/ (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	倍	$/ (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	倍
冬季	0.235	0.57	0.166	1.55
春季	0.194	0.29	0.128	0.97
夏季	0.125	不超标	0.073	0.12
秋季	0.141	不超标	0.090	0.38
全年	0.174	0.74	0.114	6.60

由表 1 和表 2 可见, PM₁₀、PM_{2.5} 污染的季节变化规律为冬季最高,春季次高,夏季最低。冬季 PM₁₀ 的平均质量浓度超过《环境空气质量标准》

(GB/T 3096-1996) 中二级标准 0.57 倍; PM₁₀ 的日最高质量浓度出现在冬季,超标倍数高达 4.75 倍;冬季 PM_{2.5} 的平均质量浓度超过美国 EPA 空气质量标准 1.55 倍, PM_{2.5} 的日最高浓度出现在春季,超过美国 EPA 空气质量标准 5.74 倍。这可能是由于平顶山市区冬季取暖,污染物排放增加;同时冬季大气层结比较稳定,经常出现逆温天气,不利于污染物扩散稀释,说明 2004 年平顶山市区冬季大气污染相当严重。

夏季颗粒物污染浓度最低,这与平顶山市夏季大气稳定度差,污染物容易扩散,加上 2004 年 7、8 月份降雨偏多,导致平顶山市区 2004 年夏季 PM₁₀ 总

体水平不超标, PM_{2.5}仅超标 0.12 倍, 空气质量较好。

2.1.2 PM_{2.5}与 PM₁₀的比值

PM₁₀由直径为 2.5 μm ~ 10.0 μm 的粗颗粒和直径小于 2.5 μm 的细颗粒两部分组成。对不同季节采集的 PM_{2.5}、PM₁₀数据进行相关回归分析(全年的数据共 112 组), 回归方程为: $\rho(\text{PM}_{2.5}) = 0.65\rho(\text{PM}_{10})$, 相关系数 $r = 0.92$ 两者存在显著的线性关系。说明平顶山市区大气中 PM_{2.5}在 PM₁₀中的比重大于粗颗粒物, 约占 65%。

平顶山市颗粒物污染主要来源于风沙、煤飞灰(二次扬尘)等自然来源以及民用和工业燃煤、汽车尾气等人为来源^[11]。冬季 PM_{2.5}在 PM₁₀中所占的比重为 71%, 明显高于夏季(只占 58%), 表明平顶山市城区燃煤污染排放的细颗粒污染物远大于其他污染源产生的细颗粒污染物, 见图 1。

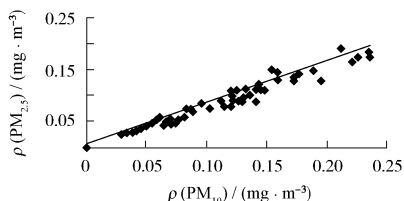


图 1 PM_{2.5}与 PM₁₀的相关曲线

2.2 颗粒物中元素富集特征

表 3 平顶山市大气 PM₁₀、PM_{2.5}中微量元素的富集因子值

颗粒物类型	EF _{Pb}	EF _{As}	EF _{Cd}	EF _{Zn}	EF _{Cu}	EF _S	EF _{Fe}	EF _{Mn}	EF _{Ca}	EF _{Ni}	EF _{Na}	EF _{Ti}	EF _K	EF _{Mg}
PM ₁₀	451.0	293.0	106.0	49.0	13.0	87.0	10.6	18.0	6.0	10.0	1.2	0.8	8.0	2.3
PM _{2.5}	601.8	651.6	352.7	100.2	119.5	112.5	68.5	13.0	7.6	10.7	2.8	1.3	48.0	0.8

当某一元素的 EF 值显著大于 1(一般认为 > 10)时, 说明该元素在大气中被富集, 如果 EF 值 < 1 时, 说明该元素没有在大气中富集。由表 3 可见, 2003 年 12 月—2004 年 11 月平顶山市区大气 PM₁₀、PM_{2.5}中 As、Pb、Cd、S、Zn、Cu、Mn、Ca 等元素的富集因子值较高, 且这些元素在 PM_{2.5}中的富集程度远大于在 PM₁₀中的富集, 表明这些元素更容易在粒径较小的细颗粒中富集。根据污染元素的 EF 值, 推测平顶山市大气颗粒物污染的主要来源有工业燃煤及冬季供热取暖、汽车尾气、城市建筑以及陶瓷厂、玻璃厂排放的含 Cd 烟尘。铜是金属冶炼污染的标识元素, 位于平顶山卫东区的某冶炼

富集因子定义为:

$$EF_i = (C_i/C_r)_P / (C_i/C_r)_R$$

式中: EF_i——大气颗粒物中元素 i 的富集因子值;

分子中 C_i——大气颗粒物中研究元素 i 的质量浓度值, mg/m³;

C_r——选定的表征本底气溶胶的元素, 即参考元素的质量浓度值, mg/m³;

分母中 C_i 和 C_r——当地土壤中研究元素 i 和参比元素 r 的平均质量浓度值, mg/m³。

Chan 等^[12]的研究认为, 最好以当地土壤而非地壳平均物质为参考物质计算富集因子。现取平顶山市 A 层土壤作为参考物质^[13], 参考元素则选取土壤中丰度较高且人为污染源较少的 Si 元素。依据平顶山市城区的能源结构和产业结构, 判断平顶山市大气 PM₁₀、PM_{2.5}的污染来源, 可参考国内外资料报道的惯用标识元素, 选择 Al、Ti、Mn 作为地面扬尘与煤灰的标示元素, As、Pb、Se、S 是煤炭燃烧的标示元素, Pb、Br、Zn 作为汽车尾气的标示元素, Ca 作为建筑源的标示元素, K 作为生物质燃烧的标示元素, Na 作为海盐气溶胶的标示元素^[14]。对平顶山市区大气 PM₁₀、PM_{2.5}中微量元素含量进行分析, 主要微量元素的富集因子值见表 3。

厂是以铜为主的大型有色金属冶炼和加工企业, 它对周边地区的影响是显著的。生物质燃烧一般集中在秋季, 而且对细粒子的载荷也高, PM_{2.5}中 K 元素富集因子较大, 说明在平顶山市郊区仍然存在严重的农田燃烧秸秆现象。而 Fe、Ti 等地壳元素的富集因子都较小。此外, 各种餐饮业排放的油烟颗粒对大气细粒子的质量浓度也有一定的贡献。

Pb 既是汽车尾气排放的标示元素, 又是煤炭燃烧排放的污染元素。通过分析颗粒物中 Br 与 Pb 的质量浓度比值大小, 可反映机动车尾气排放 Pb 的相对影响程度; 借助对颗粒物中 Pb 与 Se 质量浓度的相关性分析, 推测燃煤对细粒子 Pb 的贡献率^[14]。

3 结论

(1) 平顶山市 2004 年城区大气 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 的质量浓度范围分别为 $0.031 \text{ mg/m}^3 \sim 0.862 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.019 \text{ mg/m}^3 \sim 0.438 \text{ mg/m}^3$ ；年均值分别为 0.174 mg/m^3 、 0.114 mg/m^3 ；年平均污染超标倍数分别为 0.74 倍、6.60 倍； PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 的日最大质量浓度分别为 0.862 mg/m^3 、 0.438 mg/m^3 。

(2) PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 污染季节变化规律是冬、春季高于秋季, 夏季污染程度最轻。

(3) 大气颗粒物 $\rho(PM_{2.5})/\rho(PM_{10})$ 为 $0.58 \sim 0.71$, 平均值为 0.65 。各季节 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 质量浓度间存在显著线性关系, 回归方程为: $\rho(PM_{2.5}) = 0.65\rho(PM_{10})$, 相关系数 $r = 0.92$ 。说明平顶山市区大气 $PM_{2.5}$ 在 PM_{10} 中的比重大于粗颗粒物, 约占 65%。

(4) 平顶山市区大气 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 中的 As、Pb、Cd、S、Zn、Cu、Mn、Ca 元素富集因子高, 且这些元素在 $PM_{2.5}$ 上的富集程度远大于在 PM_{10} 中的含量, 微量元素更容易在 $PM_{2.5}$ 中富集。平顶山市区大气颗粒物的主要污染来源有: 煤炭燃烧、汽车尾气、城市扬尘、陶瓷厂、玻璃厂、有色金属冶炼厂和秸秆燃烧排放, 但各类污染源排放的颗粒物分担率需要作进一步的研究。

[参考文献]

- [1] 汪安璞. 大气气溶胶研究新动向 [J]. 环境化学, 1999, 18(1): 10-15
- [2] ZHUANG G, HUANG R, WANG M, et al. Great progress in study on aerosol and its impact on the global environment [J]. Progress in Natural Science, 2002, 12(60): 407-413
- [3] DOCKERY D W, POPE C A. Acute respiratory effects of par-

ticulate air pollution [J]. Annual Review of Public Health, 1994, 15: 107-132

- [4] DOCKERY D W, SCHWARDZ J, POPE C A. Review of epidemiological evidence of health effect of particulate air pollution [J]. Inhalation Toxicology, 1995, 7: 1-18.
- [5] ARTAXO P, MARTA L, RABELLOM. Nuclear microprobe analysis and source apportionment of individual atmospheric aerosol particle [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1993, B75: 521-525
- [6] 贺桃娥, 邵龙义, 李红, 等. 北京市西北城区大气可吸入颗粒物中饱和烃的分布特征 [J]. 古地理学报, 2004, 6(4): 485-492
- [7] PAOLETTI L, FALCHE M, BATISTI B, et al. Mineral lung burden of an urban population [J]. Atmospheric Environment, 1991, 25B: 381-387
- [8] US EPA Office of Air and Radiation. Office of air quality planning and standards fact sheet- EPA's recommended final ozone and particulate matters standards [S].
- [9] 李锦菊, 沈亦钦. 中美两国环境空气质量标准比较 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(6): 24-26.
- [10] 李韬, 朱艳. ICP-MS 法对实验室用水的分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(1): 32-33.
- [11] 张凌云, 张溪潺, 李丽娜. 平顶山市冬季大气颗粒物的污染浓度和化学特征分析 [J]. 平顶山工学院学报, 1998, 7(2): 1-4.
- [12] CHAN Y C, SMPSON R W, MCTANSH G H, et al. Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia [J]. Atmospheric Environment, 1997, 31: 3773-3785.
- [13] 魏复盛. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991.
- [14] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京大气 $PM_{2.5}$ 中微量元素的浓度变化特征与来源 [J]. 环境科学, 2003, 24(6): 33-37.

本栏目责任编辑 李文峻

• 简讯 •

江苏省将实施环境质量分级考核

为提高环境数据的准确性和代表性, 江苏省决定从 2007 年起建立“环境质量综合指数”分级考核制度。

“环境质量综合指数”是建设全面小康社会的“一票否决”指标, 也是衡量地区环境质量的重要指标。江苏省小康社会环境质量综合指数的监测统计工作已开展 3 年, 但仍存在不少问题, 部分地区上报的“环境质量综合指数”与老百姓的实际感受以及省环保厅的抽查结果还有一定差距。

按照新的制度, 从今年起, 省辖市“环境质量综合指数”由省环保厅负责考核, 县(市、区)级“环境质量综合指数”由省辖市环保局负责考核。数据未经上级环保部门考核认定, 不得报同级统计部门, 不得自行对外发布。

此外, 江苏省还将同步建立起城市水域功能区断面水质达标监督性监测制度。对当年申请达小康的省辖市, 由江苏省环境监测中心全年进行 6 次验收性监测; 对已达小康目标的省辖市, 也由江苏省环境监测中心全年进行 6 次回顾性监测。省环保厅每两月将监督性和回顾性监测结果通报相关省辖市人民政府。

摘自 www.jshb.gov.cn 2007 年 3 月 25 日