

· 研究报告 ·

# 广州地区秋冬季细颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 化学组分分析

王少毅<sup>1</sup>, 曾燕君<sup>1</sup>, 琚鸿<sup>1\*</sup>, 王新明<sup>2</sup>

(1. 广州市环境监测中心站, 广东 广州 510030;

2. 中科院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

**摘要:** 分析了广州地区 2009 年—2010 年秋冬季节大气中 PM<sub>2.5</sub> 样品的水溶性离子、重金属元素、有机碳/元素碳 (OC/EC)、多环芳烃质量浓度和粒径分布。初步掌握了广州地区秋冬季节大气中 PM<sub>2.5</sub> 的化学组分和特点, 有机质 (OM) 是广州地区秋冬季 PM<sub>2.5</sub> 中最主要的成分, 其次是硫酸根离子、硝酸根离子和铵根; PM<sub>2.5</sub> 中有机碳和元素碳的空间分布特征相似, 并受一次源排放影响; PM<sub>2.5</sub> 中的重金属含量以铝、锌、铅相对较高, 且城区高于城郊; PM<sub>2.5</sub> 中 17 种多环芳烃、苯并(a)芘 (BaP) 的浓度均为城郊高于市区。

**关键词:** 细颗粒物; 化学组分; 秋冬季节; 广州地区

中图分类号: X513

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2013)04-0009-04

## Analysis of Chemical Composition of PM<sub>2.5</sub> in the Autumn and Winter in Guangzhou

WANG Shao-yi<sup>1</sup>, ZENG Yan-jun<sup>1</sup>, JU Hong<sup>1\*</sup>, WANG Xin-ming<sup>2</sup>

(1. Guangzhou Municipal Environmental Monitoring Center, Guangzhou, Guangdong 510030, China;

(2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

**Abstract:** Through examining water-soluble ions, heavy metal, OC/EC, polycyclic aromatic hydrocarbons concentration and particle size distribution of PM<sub>2.5</sub> in Guangzhou, sampled in the autumn and winter from 2009 to 2010, this paper presents the chemical composition and characteristics of PM<sub>2.5</sub> in the autumn and winter in Guangzhou. Followed by SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, organic matter (OM) was the main component of PM<sub>2.5</sub>. OC and EC showed familiar spatial distribution characters and both were affected by primary discharge. Aluminum, zinc and lead were the top 3 heavy metals in PM<sub>2.5</sub> and urban showed higher concentration than suburb, while BaP exhibited the opposite.

**Key words:** Fine particles; Chemical composition; Autumn and winter; Guangzhou

从化学组成上来说, 对气溶胶散射消光贡献最大的是其中的硫酸盐、硝酸盐、铵盐、有机质等组份, 对吸收消光贡献最大的是黑碳。气溶胶的散射吸湿增长因子受湿度影响, 气溶胶中硫酸盐和硝酸盐受其影响特别显著, 所以一般认为在珠江三角洲常年相对湿度较高的背景下, 硫酸盐和硝酸盐对能见度有相对重要的影响。

PM<sub>10</sub> 是造成珠三角各城市污染的首要污染物, 成为影响其环境空气质量的主要原因, 已给珠三角地区的经济发展和人们生活带来比较恶劣的影响<sup>[1-2]</sup>。文献 [3] 研究表明, PM<sub>2.5</sub> 占 PM<sub>10</sub> 的 58%

~77% 左右。PM<sub>2.5</sub> 粒径小, 在大气中的停留时间长、输送距离远, 因而对人体健康和大气环境质量的影响更大, 其中最直接、居民最能够感同身受的就是能见度恶化。大气中的细粒子, 由于其对大气可见光的散射与吸收, 会导致肉眼感知的大气能见度显著下降, 发生所谓的灰霾现象<sup>[4-7]</sup>。文献 [8-11] 对珠三角地区和广州地区颗粒物进行了研究。

收稿日期: 2013-03-20; 修订日期: 2013-07-10

作者简介: 王少毅 (1957—), 男, 广东郁南人, 高级工程师, 大学本科, 主要从事环境监测管理工作。

\* 通信作者: 琚鸿 E-mail: 907988962@qq.com

现对广州地区 2009 年—2010 年秋冬季节大气中 PM<sub>2.5</sub> 样品的水溶性离子、重金属元素、有机碳/元素碳(OC/EC)、有机酸、多环芳烃质量浓度和粒径分布进行了分析。

## 1 研究方法

### 1.1 点位布设

在广州城区、城郊和郊区布设 5 个监测点,见表 1。获有效 PM<sub>2.5</sub> 样品 544 个,粒径分布样品 60 个。

表 1 采样站点信息

Tab. 1 Sampling sites information list

采样地名称	采样点位置	采样时间	采样周期	样品种类
华师康大学院(康大)	郊区	2009-11-28 至 2009-12-23	24h	PM <sub>2.5</sub>
		2010-09-08 至 2010-09-30	24 h	
		2010-11-02 至 2010-12-12	上、下午各 3 h	
广州市环境监测中心站(市站)	城市中心	2009-11-28 至 2009-12-23	24 h	
		2010-09-08 至 2010-09-30	24 h	
		2010-11-02 至 2010-12-12	上、下午各 3 h	
番禺中学(番禺)	城郊	2009-11-28 至 2009-12-23	24 h	
		2010-09-08 至 2010-09-30		
花都师范(花都)	城郊	2009-11-28 至 2009-12-23	24 h	
		2010-09-08 至 2010-09-30		
芳村广东实验中学(芳村)	城市	2009-11-28 至 2009-12-23	24 h	
		2010-09-08 至 2010-09-30	24 h	

### 1.2 样品采集及处理

采用大流量采样器(300 L/min),以石英滤膜(Whatman QM-A,(203×254)mm),收集 PM<sub>2.5</sub> 样品。采样前,空白滤膜经 450 °C 烘烤 5 h,置于干燥器中平衡 24 h 后,用万分之一天平称量膜重。采样结束后,滤膜置于干燥器中平衡 24 h 后称重。

分析项目为:PM<sub>2.5</sub> 值,水溶性离子(Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>),金属元素(V、Cd、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cr、Sn、Sb、Ba、Hg、Tl、Pb 和 Bi),有机碳/元素碳(OC/EC),多环芳烃以及颗粒物微粒数量粒径分布。

分析样品中 7 种阴离子和 6 种阳离子;用 TOT 碳分析仪分析样品中的 OC/EC 组成;所有 PM<sub>2.5</sub> 样品均经过酸硝化、过滤和稀释,用 ICP-MS 分析样品中的 17 种金属离子;均经过有机溶剂抽提、净化、浓缩,用 GC-MS 分析样品中 17 种多环芳烃。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 水溶性离子分析方法

取 PM<sub>2.5</sub> 样品,放入 15 mL 离心管中,加入 10 mL 二次蒸馏水(电阻率为 18.2 MΩ·cm),后放入超声清洗仪中超声抽提 30 min(超声仪中加入冰块,避免水温升高),溶液通过 0.45 μm 微孔滤膜过滤后转移至 30 mL 白色 PE 瓶。2 次超声溶解

的溶液混合。处理后溶液放入冰箱于 4 °C 贮存,一周内完成分析。用离子色谱(Metrohm, 883 IC)分析水溶性离子的组成。

#### 1.3.2 重金属分析方法

取 PM<sub>2.5</sub> 样品,以 1 mL 的浓硝酸在 190 °C 下密闭硝化 24 h。取 0.1 mL 溶液,稀释至 5 mL,加入已知浓度的铑(Rh)和铈(Re)作为内标,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)定量。

#### 1.3.3 多环芳烃分析方法

PM<sub>2.5</sub> 样品,用处理过的滤纸包好,经 200 mL 二氯甲烷索氏抽提 72 h。抽提前抽提器等用二氯甲烷清洗,并在平底烧瓶中加入定量的回收率指示物混合标样(蔡-d8、芘-d10、菲-d10、蒽-d12、花-d12)。抽提完成后,抽提液在旋转蒸发仪上浓缩至约 5 mL,转移至刻度管中,氮气流,浓缩至约 1 mL,溶剂转换成正己烷后再吹至约 1 mL。层析柱的制作从下至上分别为 6 cm 的中性氧化铝,12 cm 中性硅胶,1 cm 无水硫酸钠。把浓缩液加入已做好的层析柱中,分别用 30 mL 正己烷和 70 mL 正己烷/二氯甲烷(V/V, 7:3)混和溶剂,依次淋洗。第二组分为 PAHs 组分。旋转浓缩至约 1 mL,再转移至细胞瓶中,氮气浓缩定容为 200 μL,上仪器分析之前再加入定量的六甲基苯作为内标。用气质联用仪(Agilent 6890GC-5973MSD),在全扫描模

式(SCAN)进行定量分析。使用HP-5石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。色谱升温程序为:初始温度65℃,维持2 min,然后以5℃/min的速度升温至290℃,保留20 min。以平均采样体积432 m<sup>3</sup>计算。

### 1.3.4 颗粒物微粒数量粒径分布

滤膜法采集: TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10-2.5</sub>、PM<sub>2.5-1.0</sub>、PM<sub>1.0-0.5</sub>、PM<sub>0.5-0.1</sub>。

## 2 结果分析

### 2.1 PM<sub>2.5</sub> 化学组分

广州地区大气PM<sub>2.5</sub>组成见图1,有机质(OM)按测定的有机碳(OC)乘以2.0计算获得<sup>[12]</sup>。有15%的PM<sub>2.5</sub>质量浓度没有完全解释,主要由金属氧化物、未知化合物以及测量误差组成。

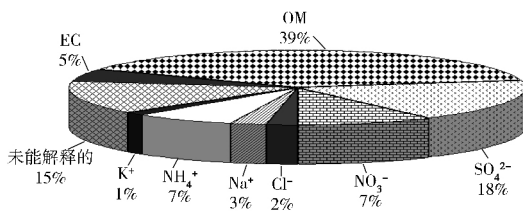


图1 广州地区大气PM<sub>2.5</sub>组成  
Fig.1 PM<sub>2.5</sub> composition in Guangzhou region

#### 2.1.1 有机碳和元素碳

PM<sub>2.5</sub>中有机碳(OC)的平均值为(17.7 ± 9.34) μg/m<sup>3</sup>,元素碳(EC)的平均值为(4.93 ± 2.76) μg/m<sup>3</sup>,OC和EC的空间分布特征相似,见图2(a)(b)。柱内黑线表示浓度中值,白线表示平均值,柱顶和柱底分别代表第25%和75%的值,上下误差线分别代表第10%和90%的值。

经相关性分析发现,无论城区、城郊或郊区,OC与EC呈显著相关,显示其来源的一致性。由于EC由一次源排放而来,表明广州地区OC的来源主要受一次源排放影响。

#### 2.1.2 重金属

铝、锌、铅是大气含量相对较高的金属元素,PM<sub>2.5</sub>中重金属的平均值为(2 242 ± 1 254) ng/m<sup>3</sup>,见图3(a)(b)。其中铝的平均值为(1 048.2 ± 488.4) ng/m<sup>3</sup>,锌平均值为(414.6 ± 227.9) ng/m<sup>3</sup>,铅的平均值为(253 ± 138) ng/m<sup>3</sup>,观测期间铅的值

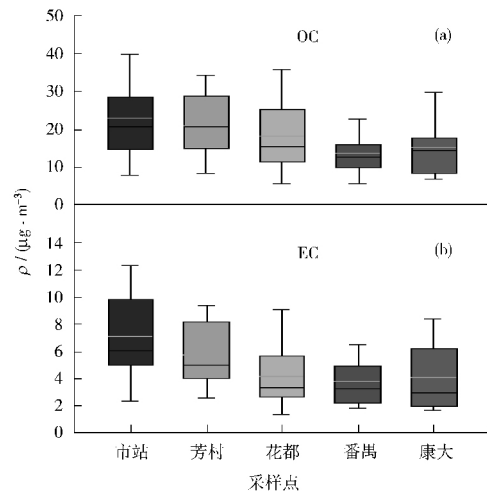


图2 不同测点大气OC、EC空间分布  
Fig.2 Atmosphere OC、EC spatial distribution in distribution in Guangzhou region

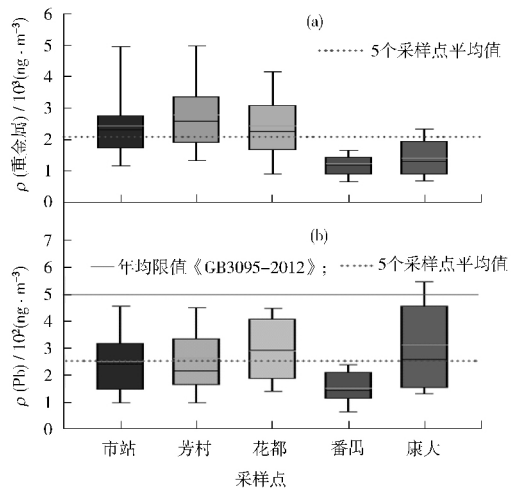


图3 不同测点大气铅、重金属值  
Fig.3 Atmosphere Pb level in Guangzhou region

未超《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)(以下简称《GB3095-2012》)限值。

#### 2.1.3 多环芳烃

PM<sub>2.5</sub>中17种多环芳烃(PAHs)总质量浓度为9.97 ng/m<sup>3</sup> ~ 17.99 ng/m<sup>3</sup>,不同测点苯并(a)芘(BaP)的平均值为0.96 ng/m<sup>3</sup> ~ 1.90 ng/m<sup>3</sup>,观测期间广州地区大气BaP的值均未超过《GB3095-2012》24 h标准限值(2.5 ng/m<sup>3</sup>),见图4。

### 2.2 颗粒物粒径分布特征

对大气颗粒物分级采样(>10 μm、2.5 μm ~ 10 μm、1.0 μm ~ 2.5 μm、0.25 μm ~ 1.0 μm、<

0.25 μm) 颗粒物粒径分布的特征, 见图 5, 颗粒物组成的粒径分布见图 6。

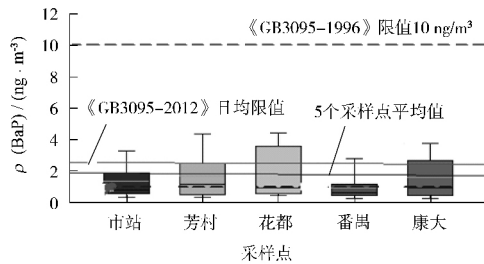


图 4 不同测点 BaP 值

Fig. 4 BaP concentration level from different monitoring sites

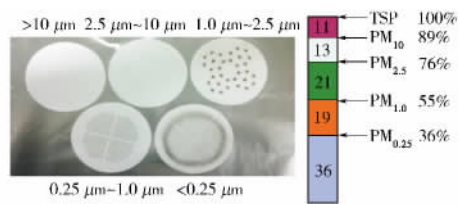


图 5 大气颗粒物粒径分布特征

Fig. 5 Atmosphere particulate matter grain size distribution characteristic

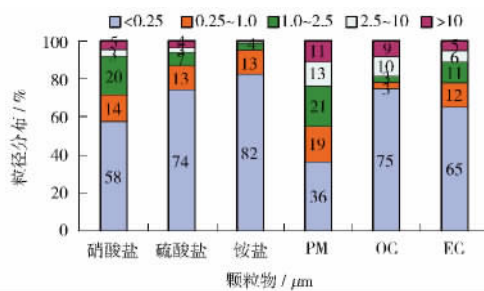


图 6 颗粒物粒径分布特征

Fig. 6 Particulate mater distribution characteristic

### 3 结论

(1) 广州地区秋冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 中最主要的成分是 OM, 占 39%, 其次是 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 占 PM<sub>2.5</sub> 质量的 18%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、EC、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup> 分别占 7%、7%、5%、3%、2%、1%。

(2) PM<sub>2.5</sub> 中 OC 和 EC 的空间分布特征相似, 即广州城区高于城郊。个别测点的 OC 与 EC 呈显著相关, 显示其来源的一致性。由于 EC 由一次源排放而来, 表明广州地区 OC 的来源主要受一次源

排放影响。不同站点间 EC 有显著的相关性, 说明广州地区大气 EC 的污染具有区域性。

(3) PM<sub>2.5</sub> 中金属元素铝、锌、铅是含量相对较高, 城区高于城郊。观测期间大气铅的浓度未超《GB3095-2012》的年度标准限值(0.5 μg/m<sup>3</sup>)。

(4) PM<sub>2.5</sub> 中 17 种多环芳烃、苯并(a)芘(BaP)均为城郊浓度最高。广州地区大气 BaP 平均值未超《GB3095-2012》24 h 标准限值(2.5 ng/m<sup>3</sup>)。

(5) 粒径分布特征显示, 硝酸盐和有机碳呈双峰分布, 硫酸盐、硝酸盐和元素碳呈单峰分布, 颗粒物分布较分散。颗粒物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐、有机碳和元素碳均主要分布在粒径 <2.5 μm 大气细粒子中, 集中于粒径 <0.25 μm 超细粒子中。

### [参考文献]

- [1] 李亚男. 浅析珠江三角洲尘污染与灰霾天气[J]. 广东科技, 2008(7): 84-85.
- [2] 刘燕, 贺克斌, 时宗波, 等. 珠江三角洲大气颗粒物研究进展[J]. 环境保护科学, 2006, 32(5): 1-4.
- [3] 吴兑, 毕雪岩, 邓雪娇, 等. 珠江三角洲大气灰霾导致能见度下降问题研究[J]. 气象学报, 2006, 64(4): 510-518.
- [4] 殷永文, 程金平, 段玉森, 等. 某市霾污染因子 PM<sub>2.5</sub> 引起居民健康危害的经济学评价[J]. 环境与健康杂志, 2011(3): 250-252.
- [5] 王文全, 孙龙仁, 吐尔逊·吐尔洪, 等. 乌鲁木齐市大气 PM<sub>2.5</sub> 中重金属元素含量和富集特征[J]. 环境监测管理和技术, 2012, 24(5): 23-27.
- [6] 冯静, 董君, 李大伟. 青岛市春夏季大气能见度与颗粒物的关系[J]. 环境监测管理和技术, 2013, 25(1): 18-21.
- [7] 董海燕, 古金鑫, 姜伟, 等. 天津市颗粒物中元素化学特征及来源[J]. 环境监测管理和技术, 2012, 24(1): 25-28.
- [8] 李淑贤, 邱洪斌, 王新明. 广州秋季灰霾和正常天气 PM(2.5) 中水溶性离子特征[J]. 分子科学学报, 2011(3): 166-169.
- [9] 吕文英, 徐海娟, 王新明. 广州城区秋季 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中主要水溶性无机离子组成特征初步比较[J]. 环境化学, 2010(1): 145-146.
- [10] 党志, 吕玄文, 明彩兵, 等. 大气 PM<sub>2.5</sub> 中重金属的化学形态分布[J]. 生态环境学报, 2011(6): 1048-1052.
- [11] 程学丰, 侯辉, 张先波. 冬季大气中 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 染特征及形貌分析[J]. 中国环境监测, 2010(4): 55-58.
- [12] MEINRAT O A, OTMAR S, HONG Y, et al. Optical properties and chemical composition of the atmospheric aerosol in urban Guangzhou, China [J]. Atmospheric Environment, 2008(42): 6344.