

武汉南郊高校内不同功能区 PM_{2.5} 化学成分分析

李丹丹¹, 韩昊展², 杨韞哲², 汪明霞², 万田英^{2*}

(1. 华中农业大学植物科学技术学院, 湖北 武汉 430070;

2. 华中农业大学资源与环境学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:通过在武汉某高校校园的生活区、运动场、实验田区和施工区布设4个采样点,检测分析PM_{2.5}及其中金属元素和水溶性无机离子的含量。结果表明,施工区PM_{2.5}平均值超标0.3倍,其余三区均达标,校园大气环境总体良好;PM_{2.5}中质量浓度较高的元素为Fe、Mg、Mn、Pb;Cd、Pb的富集因子>100,判断其来源于建筑施工、实验田翻耕、汽车尾气等人为污染;PM_{2.5}中主要水溶性无机离子为SO₄²⁻和NO₃⁻,生活区、施工区的NO₃⁻及生活区的SO₄²⁻主要来源于二次污染,施工区SO₄²⁻来源于二次污染和施工材料;X射线衍射显示施工区PM_{2.5}中存在石英、高岭石等矿物。

关键词:PM_{2.5};水溶性离子;富集系数;源解析;高校;武汉南郊

中图分类号:X513

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2019)03-0032-04

Analysis on PM_{2.5} Chemical Composition in Different Functional Areas of A University in Southern Suburb of Wuhan

LI Dan-dan¹, HAN Hao-zhan², YANG Yun-zhe², WANG Ming-xia², WAN Tian-ying^{2*}

(1. College of Plant Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China;

2. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract: The content of PM_{2.5} as well as metal elements and water-soluble inorganic ions in it from 4 sampling sites representing respectively living quarters, sports field, experimental field and construction area in a university in Wuhan were analyzed. The results showed that the mean value of PM_{2.5} in construction area was 0.3 times over the standard, while in the rest 3 areas, it achieved the standard, indicating good atmospheric environment on the campus. The concentration of Fe, Mg, Mn, Pb in PM_{2.5} were high. The enrichment factor of Cd and Pb were greater than 100, and they were judged as from building construction, experimental field tillage, automobile exhaust and other man-made pollution. The main water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} were SO₄²⁻ and NO₃⁻. SO₄²⁻ and NO₃⁻ from living quarters, and NO₃⁻ from construction area were mainly derived from secondary pollution. SO₄²⁻ in construction area was from secondary pollution and construction materials. Quartz and kaolinite were detected in PM_{2.5} from construction area by X-ray diffraction method.

Key words: PM_{2.5}; Water-soluble ions; Enrichment coefficient; Source apportionment; University; Southern suburb of Wuhan

近年来雾霾天气频繁出现,以PM_{2.5}为代表的颗粒物污染严重影响了空气质量^[1-2]。PM_{2.5}主要来源于汽车尾气、工业排放、施工扬尘等人为排放^[3-4]。目前,对环境空气质量的研究主要关注城市区域等大尺度范围^[1,4],采样点侧重于城市不同功能区,在一个拥有几百万甚至上千万人口的城市仅设几个或十几个采样点,其监测值能否准确反映

收稿日期:2018-04-28;修订日期:2019-03-20

基金项目:中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(2012ZYTS033);华中农业大学2016年度创新性实验教学基金资助项目(2016028)

作者简介:李丹丹(1999—),女,河北邯郸人,本科在读,主要研究方向为环境污染修复。

*通信作者:万田英 E-mail: wantianying@mail.hzau.edu.cn

代表范围内的源强特征或某些特定源状况值得商榷。同为住宅区,人口密集的市区与人口相对稀疏的郊区,排放源强显然是不同的。城市中高校虽然属于人口高度密集的文教区,但其内部存在学生生活区、教学区、试验区、运动区等不同小功能区,所产生的颗粒物质量、化学属性均存在差异,这些局部排放源对校园小环境的贡献情况如何并不清楚,其受所处大环境(位于城市中心,还是城市郊区)的影响也不可忽视。今以校园内施工区域、实验基地、机动车排放及食堂的烟气排放等为研究源强,对校园不同区域的 PM_{2.5} 污染水平开展监测,分析其化学成分,并采用富集因子法初步解析其来源,为查清校园 PM_{2.5} 污染源并从源头上控制其污染提供技术参考。

1 试验部分

1.1 样品采集

选择武汉市南郊某高校(E114°21', N30°28'), 该校占地面积 495 万 m², 在其校园的生活区、运动场、实验田区和施工区布设 4 个 PM_{2.5} 采样点, 见图 1。其中, 施工区的建设项目为体育训练馆, 施工时间为 8:00—20:00。于 2017 年 4 月 23 日—5 月 26 日, 每日 12:00—次日 8:00, 共计 20 h, 4 个点同时采样。采样仪器为 TH-150C 型智能中流量大气颗粒物采样器(武汉天虹仪表有限公司), 使用 GF/A 型玻璃纤维滤膜(Whatman 公司), 仪器架设



图 1 采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites

高度距离地面 1.5 m, 四周无遮挡, 按照《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》(HJ 618—2011) 规范采集样品, 4 个采样点分别采集 15 个 PM_{2.5} 有效样品, 共计 60 个。

1.2 样品分析

(1) PM_{2.5} 质量浓度测定。将滤膜置于恒温恒湿箱(上海一恒, LHS-150HC-1 型)内, 于温度 25 °C、相对湿度(50 ± 5)% 下平衡 24 h 后, 称重。

(2) 重金属检测。按中心对称法用陶瓷剪刀剪取 1/4 滤膜, 称重后置于消解罐, 加入 6 mL 盐酸、2 mL 硝酸、3 mL 氢氟酸, 静置过夜。微波消解仪(美国, Mars 6 Easyprep Plus 型)消解, 步骤为升温 10 min 至 120 °C 保持 3 min, 继续升温 3 min 至 150 °C 保持 3 min, 升温 3 min 至 180 °C 保持 30 min, 消解结束。加 20 mL 饱和硼酸溶液, 超纯水定容至 50 mL。样品溶液用 ICP-MS(美国, PerkinElmer NexION 350X 型)分析 Cd、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Pb 等 7 种元素。

(3) 水溶性离子分析。剪取 1/4 滤膜, 称重, 剪碎置于离心管中, 加入 15 mL 超纯水用超声波仪超声萃取 1 h, 超声后上清液经 0.45 μm 滤膜过滤。反复提取 3 次, 合并滤液, 定容上机。K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 质量浓度用 ICP-MS 分析, Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 质量浓度采用离子色谱仪(美国, Dionex ICS-1100 型)分析。

(4) 矿物组分分析。采用 X 射线衍射(XRD)(英国, Malvern D8 ADVNCE 型)分析, 测角仪精度为 1/10 000°(2θ), Cu 靶辐射, 管压 40 kV, 管流 40 mA; 扫描角度范围(2θ)为 5°~65°, 扫描速度(2θ)为 1°/min。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 质量浓度水平

采样期间校园内气温为 10 °C ~ 31 °C, 湿度为 41% ~ 87%。生活区、运动场、实验田区和施工区的 PM_{2.5} 质量浓度范围分别为 48.7 μg/m³ ~ 76.9 μg/m³、44.8 μg/m³ ~ 78.1 μg/m³、61.3 μg/m³ ~ 73.9 μg/m³ 和 80.8 μg/m³ ~ 148 μg/m³, 平均值分别为 66.3 μg/m³、61.4 μg/m³、67.6 μg/m³ 和 99.3 μg/m³。依据《环境空气质量标准》(GB 3015—2012) 中 PM_{2.5} 的 24 h 平均质量浓度二级标准限值(75 μg/m³) 评价, 除施工区超标 0.3 倍外, 其余三区均达标, 说明校园

大气环境质量总体良好。施工区因建筑物施工导致 PM_{2.5} 超标,尤其是 2017 年 4 月 29 日 PM_{2.5} 质量浓度达 148 μg/m³,超标近 1 倍。与最临近的武汉市大气环境监测站点洪山地大处 PM_{2.5} 监测数据比较发现,除 2017 年 5 月 12 日和 5 月 20 日洪山地大站点分别出现 PM_{2.5} 最低值 29 μg/m³ 和最高值 100 μg/m³ 外,其余时段与校园生活区的 PM_{2.5} 值相对误差 ≤ 30%,说明校园内的 PM_{2.5} 值与环境背景站之间存在一定差异,原因可能是环境背景站位于城市中心,受周围外来源颗粒物的影响大于校园。

2.2 PM_{2.5} 中元素质量浓度分布

表 1 为校园环境空气 PM_{2.5} 中元素质量浓度分布。由表 1 可知,校园环境空气 PM_{2.5} 中质量浓度较高的元素分别为 Fe、Mg、Mn、Pb。其中,Fe、Mn 是典型的地壳元素,施工区 Fe 质量浓度是生活区的 1.79 倍,可见施工引起的土壤扰动对其贡献较大;实验田区 Mn 的质量浓度为 304 ng/m³,高于其他三区,可能是由于采样时周边实验田有翻耕活动;Pb 是机动车污染源的标志元素,实验田区 Pb 的质量浓度为 54.0 ng/m³,远低于其他三区,原因可能是实验田区周边道路机动车数量较少,受机动车尾气排放影响较少;Mg 是建筑水泥尘和道路扬尘的特征元素,其质量浓度较高显示了土壤尘对 PM_{2.5} 有较大影响^[5]。Cd、Cr 和 Cu 的质量浓度相对较低。

表 1 校园环境空气 PM_{2.5} 中元素质量浓度分布 ng/m³

元素	生活区	运动场	实验田区	施工区
Cd	1.98	1.45	1.18	2.39
Cr	5.41	4.90	3.93	7.81
Cu	27.4	18.2	18.8	17.5
Fe	470	567	506	839
Mg	146	232	242	394
Mn	216	271	304	263
Pb	147	111	54.0	189

2.3 PM_{2.5} 中元素富集系数分析

为了分析校园环境空气 PM_{2.5} 中金属元素的富集程度及来源,判断人为污染源与自然源对该元素含量的贡献水平,今采用富集因子法进行初步分析,富集因子表达式为:

$$EF = (C_i/C_n)_{\text{气溶胶}} / (C_i/C_n)_{\text{地壳}} \quad (1)$$

其中, C_i 为空气颗粒物中第 i 种元素的浓度; C_n 为参考元素的浓度^[6]。选择 Fe 作为参考元素,

元素背景值均取自中国土壤背景值中湖北省背景值^[7]。表 2 为计算所得部分元素的富集因子。

表 2 校园环境空气 PM_{2.5} 中部分元素的富集因子

元素	生活区	运动场	实验田区	施工区
Cd	969.3	585.6	533.5	653.8
Cr	5.2	3.9	3.5	4.2
Cu	74.2	40.9	47.2	26.6
Mg	1.6	2.1	2.5	2.4
Mn	25.2	26.2	32.9	17.2
Pb	459.3	286.1	156.0	330.6

由表 2 可知,校园 4 个区中富集因子较大的元素为 Cd、Pb,其富集因子均 > 100,说明 Cd、Pb 污染主要来自人为源。Pb 来源主要有汽车尾气和燃煤,而 Cd 主要来源于机动车尾气、燃煤燃油、冶金化工尘等人为源^[8-9]。生活区 Cd、Pb 富集因子均较高,分别为 969.3 和 459.3,原因可能是受附近食堂燃料燃烧和周边道路机动车尾气排放的影响;Cu、Mn 富集因子在 10 ~ 100 之间,说明其来源主要是人为污染源,不排除土壤扬尘等影响,污染程度相对较轻;Cr 的富集因子为 3.5 ~ 5.2,在 1 ~ 10 之间,说明其污染部分来自人为污染,部分来自土壤扬尘;Mg 富集因子接近 1,说明其主要来自周边土壤。

2.4 PM_{2.5} 中水溶性离子质量浓度分布

为进一步分析施工活动对校园环境空气质量的影响,今检测分析施工区和生活区 PM_{2.5} 滤膜样品中 7 种水溶性离子的质量浓度。结果显示,施工区和生活区 PM_{2.5} 中 Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 的质量浓度分别为 3.48 μg/m³ 和 0.75 μg/m³、1.05 μg/m³ 和 0.89 μg/m³、0.10 μg/m³ 和 0.08 μg/m³、1.67 μg/m³ 和 3.62 μg/m³、0.41 μg/m³ 和 1.13 μg/m³、20.2 μg/m³ 和 18.9 μg/m³、33.1 μg/m³ 和 20.6 μg/m³。对比可知,SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 是最主要的水溶性无机离子^[10],施工区和生活区这两种离子质量浓度之和占所测离子的比例分别为 88.8% 和 85.9%。其中,SO₄²⁻ 质量浓度最高,且施工区是生活区的 1.6 倍,原因可能是生活区 SO₄²⁻ 主要来自气态污染物 SO₂ 经过复杂大气反应形成的二次污染物^[11],而施工区 SO₄²⁻ 除了来自二次污染物外,还可能来自 CaSO₄

等施工材料,这从施工区 Ca²⁺ 质量浓度是生活区的 4.6 倍可以得到佐证;其次是 NO₃⁻,两区的 NO₃⁻ 质量浓度接近,初步判断其主要来自气态污染物 NO_x 经过复杂大气反应形成的二次污染物。其余 4 种水溶性离子的质量浓度均较低,其中生活区 Na⁺、Cl⁻ 的质量浓度分别是施工区的 2.2 倍、2.8 倍,可能是由生活区的食堂燃料燃烧产生颗粒物所致;施工区 Mg²⁺ 质量浓度是生活区的 1.3 倍,可能是由建筑扬尘所致;两区 K⁺ 的质量浓度接近。

2.5 PM_{2.5} 中矿物组分分析

取生活区和施工区的 PM_{2.5} 滤膜样品做 XRD 分析,由分析滤膜衍射的图谱可知,其存在 1 个平滑的 SiO₂ 峰。通过平滑处理后,分析 PM_{2.5} 样品中存在的衍射峰,进而分析对应的矿物组分,见图 2(a)(b)。

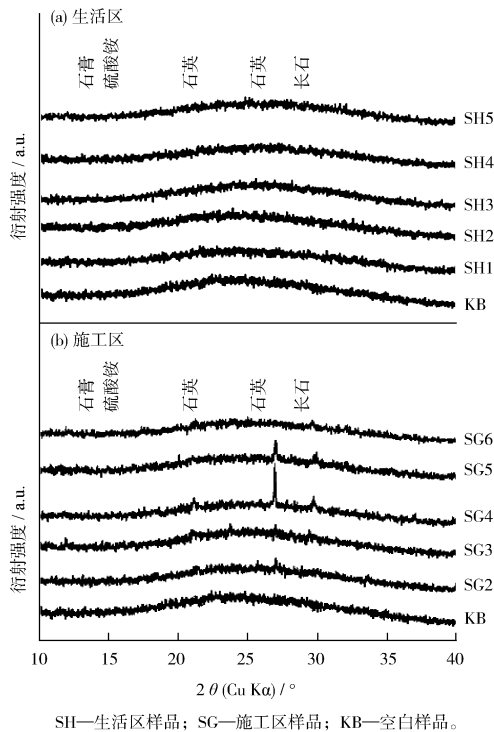


图 2 校园生活区和施工区 PM_{2.5} 滤膜样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD atlas of PM_{2.5} samples in living quarters and construction area

由图 2 可见,生活区 PM_{2.5} 衍射谱与空白一致,没有额外峰,这说明生活区 PM_{2.5} 组成主要为石英。而在施工区 PM_{2.5} 的衍射图谱中,施工区 2—5 号样品 (SG2—SG5) 在 (2θ) 25°~30° 范围内出现了几个尖锐的衍射峰。这表明与生活区相比,施工区 PM_{2.5} 成分更复杂,有结晶较好的新矿物存在。经

过与数据库标准图谱比对可知,施工场地中主要存在的矿物有石英、高岭石、云母、长石、硫酸铵等。

3 结论

(1) 校园生活区、运动场和实验田区的 PM_{2.5} 平均值达标,施工区超标 0.3 倍,说明校园大气环境质量总体良好。

(2) 校园 PM_{2.5} 中质量浓度较高的元素为 Fe、Mg、Mn、Pb; Cd、Pb 的富集因子 > 100,初步判断其来源于建筑施工、实验田翻耕、汽车尾气、食堂燃料的燃烧等人为污染。

(3) 校园 PM_{2.5} 中主要的水溶性无机离子为 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻,生活区、施工区的 NO₃⁻ 及生活区的 SO₄²⁻ 主要来自二次污染,而施工区的 SO₄²⁻ 除来自二次污染的部分外,还可能来自该区 CaSO₄ 施工材料。

(4) 将生活区和施工区的 PM_{2.5} 滤膜做 X 射线衍射,结果表明,生活区 PM_{2.5} 组成主要为石英;施工区 PM_{2.5} 成分较复杂,有新的结晶较好的矿物存在。

[参考文献]

- [1] 孙勃,张文具,董海燕,等. 天津市 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中水溶性离子化学特征及来源分析[J]. 中国环境监测,2014,30(2): 145-150.
- [2] 李岚森,李龙国,李乃稳. 城市雾霾成因及危害研究进展[J]. 环境工程,2017,35(12):92-97.
- [3] 杨春雪,阚海东,陈仁杰. 我国大气细颗粒物水平、成分、来源及污染特征[J]. 环境与健康杂志,2011,28(8):735-738.
- [4] 陈源,谢绍东,罗彬. 成都市大气细颗粒物组成和污染特征分析(2012—2013年)[J]. 环境科学学报,2016,36(3):1021-1031.
- [5] 陈纯,朱泽军,刘丹,等. 郑州市大气 PM_{2.5} 的污染特征及源解析[J]. 中国环境监测,2013,29(5):47-52.
- [6] 单爱琴,张威,周洪英. 徐州市不同功能区重金属污染与健康风险评价[J]. 环境工程,2016,34(9):125-129.
- [7] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.
- [8] 杜青,张予燕. ICP-MS 法测定南京市环境空气 PM_{2.5} 中多种元素[J]. 环境监测管理与技术,2017,29(2):45-49.
- [9] 刘凤玲,卢霞,吴梦龙,等. 南京大气细粒子中重金属污染特征及来源解析[J]. 环境工程学报,2014,8(2):652-658.
- [10] 李璇,聂滕,齐珺,等. 2013 年 1 月北京市 PM_{2.5} 区域来源解析[J]. 环境科学,2015,35(4):1148-1153.
- [11] 刘文彬,王宇骏,黄祖照,等. 广州市冬季 PM_{2.5} 污染过程二次水溶性无机离子组分特征[J]. 环境监测管理与技术,2017,29(4):65-68.

本栏目编辑 谢咏梅