

· 创新与探索 ·

邢台市采暖季 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源分析

宁伟征,狄世英,刘焕武,颜鲁河,孙家奇,熊伟
(邢台市生态环境局南和区分局,河北 邢台 054001)

摘要:通过监测邢台市2017年11月15日—2018年3月15日采暖期间大气PM_{2.5}中水溶性离子,得到水溶性离子的污染特征,并结合主成分分析方法讨论不同离子的来源。结果表明,邢台市PM_{2.5}中水溶性离子主要由NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺组成,分别占总水溶性离子质量浓度的35.2%、25.7%、20.4%;SNA三元相图表明,NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻在PM_{2.5}中占比分别为10.6%~40.2%、20.5%~67.1%、26.4%~56.2%;主成分分析结果表明,PM_{2.5}中水溶性离子的主要来源有二次气溶胶、燃煤、交通源、生物质燃烧和土壤尘。

关键词:水溶性离子;PM_{2.5};污染特征;来源分析;邢台市

中图分类号:X513 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)04-0061-04

Pollution Characteristics and Sources Analysis of Water-Soluble Inorganic Ions in PM_{2.5} during Heating Season in Xingtai

NING Wei-zheng, DI Shi-ying, LIU Huan-wu, YAN Lu-he, SUN Jia-qi, XIONG Wei
(Nanhe District Branch of Xingtai Ecological Environment Bureau, Xingtai, Hebei 054001, China)

Abstract: Through monitoring the water soluble ions in PM_{2.5} during the heating season from November 15th, 2017 to March 15th, 2018 in Xingtai, the pollution characteristics of water soluble ions were studied and the sources of different ions were discussed by principal component analysis. The results showed that the water-soluble ions in PM_{2.5} in Xingtai were mainly composed of NO₃⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺, which accounting for 35.2%, 25.7% and 20.4% of the total water soluble ions mass concentration, respectively. The ternary phase diagram of SNA showed that the proportions of NH₄⁺, SO₄²⁻ and NO₃⁻ in PM_{2.5} were 10.6%~40.2%, 20.5%~67.1% and 26.4%~56.2%, respectively. The results of principal component analysis showed that the main sources of water soluble ions in PM_{2.5} were secondary aerosols, coal combustion, transportation, biomass combustion and soil dust.

Key words: Water soluble inorganic ions; PM_{2.5}; Pollution characteristics; Source analysis; Xingtai

大气中PM_{2.5}由于粒径小、比表面积大、富含有毒有害物质、输送距离远,因而对气候、人体健康、空气质量及能见度均有重要影响^[1]。PM_{2.5}主要组分包括水溶性离子、有机碳、元素碳、地壳元素和各种微量元素等^[2]。水溶性离子一般占PM_{2.5}的30%~50%^[3-4],是造成颗粒物质量浓度升高的重要因素,研究PM_{2.5}中水溶性离子的组成及其来源等对于有效控制大气细粒子污染具有重要意义^[5]。目前对邢台市大气污染状况的研究相对较少,杨允凌等^[6]分析了邢台市自然地理特征对城市污染的重要影响,而对颗粒物中主要化学组分污

染特征的研究比较匮乏。

今通过监测邢台市2017年11月15日—2018年3月15日采暖期间大气PM_{2.5}中水溶性离子组分,深入分析不同水溶性离子的浓度水平及污染特

收稿日期:2019-08-12;修订日期:2020-06-29

基金项目:国家重点研发计划专项“污染输送多时空尺度的相互作用研究”基金资助项目(2018YFC0213203);国家重点研发计划专项“大气颗粒物同位素和元素分析技术研发与集成”基金资助项目(2017YFC0212702)

作者简介:宁伟征(1985—),男,河北邢台人,工程师,研究生,从事环境监测和大气污染防治相关工作。

征,并对其来源进行探讨,为邢台市未来解决日益突出的环境污染问题提供数据支持。

1 材料与方 法

1.1 采样地点和时间

采样点邢台市桥东区春田公司(E113°55'04", N35°18'24"),采样点离地面高度8 m。采样点视野开阔,采样设备周围无树木和高大建筑物遮蔽,距地面高度均超过6 m,能够较好地代表邢台市中心城区颗粒物分布特性,其水溶性离子测量值亦能综合反映邢台市PM_{2.5}水溶性离子的浓度水平和变化规律。采样时间为2017年11月15日—2018年3月15日,采集PM_{2.5}样品110个。

1.2 样品采集

采样前石英滤膜用铝箔包裹置于马弗炉中450℃灼烧6 h,除去膜上的有机物。用丹东瑞特RT-AP4型四通道颗粒物采样器采集PM_{2.5}样品,采样流量16.7 mL/min,每天采集23 h(当日8:00—次日9:00),采集4个平行样品(其中2个石英滤膜样品,2个聚丙烯滤膜样品),同时记录气温、湿度、风速和风向等气象要素。采样前后滤膜采用康姆德瑞达DRWS-100型天平将低浓度颗粒物恒温恒湿自动称重,计算PM_{2.5}质量浓度。将采样后的滤膜储存于冰箱中-20℃冷冻保存。

1.3 样品分析

截取1/4滤膜置于50 mL离心管内,加15 mL去离子水(电阻率>0.182 MΩ·m),静置半小时后,在40 Hz下超声提取20 min,再静置半小时后过滤,超声、震荡各1 h后采用0.45 μm的水系过滤器过滤水样,待测。水溶性离子的定量分析采用Dionex ICS-1100型离子色谱仪,用Chromleon软件进行谱图分析,得到9种水溶性离子组分NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、Ca²⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、F⁻的质量浓度。

1.4 质量保证和质量控制

每批次至少分析2个实验室空白,测定结果应低于方法测定下限,且2个空白平行样测定值的相对偏差应≤20%;每批次的全程序空白样品与该批次样品同时测定,全程序空白测定结果低于方法测定下限;每批次至少测定10%的平行双样,平行双样测定结果的相对偏差应≤7%;每批次加10%的空白加标样品,加标回收率在80%~120%之间。

2 结果与讨论

2.1 2017—2018年采暖季PM_{2.5}的污染特征

2017—2018年采暖季采样期间邢台市PM_{2.5}质量浓度为(110±65.9) μg/m³,是《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)二级标准日均质量浓度(75 μg/m³)的1.5倍,说明邢台市冬季颗粒物污染整体比较严重。邢台市采暖季气象条件分别为风速(0.32±0.35) m/s,温度为(3.6±4.1)℃,湿度(56.6±15.3)%,不利的气象扩散条件导致颗粒物持续累积。这与其特殊的地理位置有关,邢台市地处太行山脉和华北平原交汇处,太行山地形可以从两方面加剧城市污染,一是对偏东气流的阻挡作用在山脚下产生地面风速辐合带;二是加剧城市热岛环流。两种影响相互作用,共同在太行山东麓山脚下城市群中产生近地面层内的上升运动环流,从而加剧沿线城市的空气污染。

2.2 PM_{2.5}中水溶性离子污染特征

邢台市PM_{2.5}中水溶性离子污染特征见图1。由图1可见,监测期间邢台市PM_{2.5}中水溶性离子处于较高水平。各离子质量浓度高低顺序为NO₃⁻>SO₄²⁻>NH₄⁺>Cl⁻>Ca²⁺>Na⁺>K⁺>Mg²⁺>F⁻,其中NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺质量浓度分别为(19.0±15.8) μg/m³、(13.9±11.1) μg/m³、(11.0±8.3) μg/m³,分别占总离子质量浓度的35.2%、25.7%和20.4%,占PM_{2.5}质量浓度的17.7%、12.9%和10.3%。PM_{2.5}与其水溶性离子质量浓度变化趋势基本一致,随着污染逐渐加重,PM_{2.5}中各水溶性离子质量浓度也不同程度地增加。

2.3 不同空气质量等级下的PM_{2.5}中各水溶性离子污染特征

空气质量级别划分参照《环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)》(HJ 633—2012)^[7]和《环境空气质量标准》(GB 3095—2012),按照PM_{2.5}质量浓度将空气质量划分为6个级别。采样期间共获取有效样本数110个,其中优、良、轻度污染、中度污染、重度污染、严重污染样本个数分别为7、40、25、13、20、5,对应的污染级别采样期间出现频率分别为6.4%、36.4%、22.7%、11.8%、18.2%、4.5%。监测期间邢台市PM_{2.5}平均值为(110±65.9) μg/m³,总体趋势为12月和1月污染最严重。随着空气质量级别的递增,K⁺和Cl⁻缓慢增加,NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺这3种离子比例急剧上

升,其中 NO₃⁻ 积累速率最明显。比较 9 种水溶性离子在不同质量浓度级别下对颗粒物的贡献,发现随着空气质量级别的增加,NO₃⁻ 增幅最明显。

2.4 二次离子转化率

大气中的 SO₄²⁻ 是 SO₂ 通过气相均相氧化和在云、雾水中或气溶胶液滴表面的非均相氧化反应生成的,NO₃⁻ 是通过 NO₂ 的光化学反应生成了气态硝酸后又在适当的条件下形成盐而进入颗粒物^[8]。通常用硫酸化率(SOR)反映大气中 SO₂ 转化为 SO₄²⁻ 的程度,氮氧化率(NOR)反映 NO₂ 转化为 NO₃⁻ 的程度^[9]。当 SOR 和 NOR 的值 < 0.1 时,表明污染物主要来源于一次排放;当 SOR 和 NOR > 0.1 时,说明硫酸盐、硝酸盐主要由 SO₂ 和 NO₂ 光化学氧化产生,即存在二次污染,且 SOR 和 NOR 的值越大,光化学反应越强烈^[10]。

邢台市大气优、良、轻度污染、中度污染、重度污染、严重污染 6 个级别下 PM_{2.5} 中 SOR 值分别为 0.175 ± 0.031、0.167 ± 0.057、0.260 ± 0.121、0.296 ± 0.164、0.373 ± 0.133、0.390 ± 0.132, NOR 值分别为 0.092 ± 0.025、0.147 ± 0.060、0.225 ± 0.084、0.249 ± 0.100、0.350 ± 0.107、0.367 ± 0.100。除优级天外,随着天气污染程度的加剧, SOR、NOR 值都有明显升高,在重度以上污染下, SOR、NOR 值甚至接近优级天转化率的 2.2 和 3.9 倍,说明污染越严重的天气,NO₂、SO₂ 越容易发生光化学氧化反应,生成更多的硝酸盐和硫酸盐,从而对空气质量产生严重影响。随着采暖期到来,大量化石燃料的燃烧使得 NO₂、SO₂ 都达到了一年中的最大值,为硝酸盐和硫酸盐的生成提供了充足的气态前体物。污染严重的天气大气层比较稳定,水平流动和垂直流动都较弱,不利于大气污染物的扩散,较高的相对湿度也有利于二次气溶胶颗粒物的聚集,并在大气中不断积累,从而进一步降低大气能见度,使得污染更加严重,形成恶性循环。

2.5 SNA 三元相图分布特征

由于 SNA(NO₃⁻-SO₄²⁻-NH₄⁺) 是水溶性无机离子的主要组成成分,借鉴以往三角图解的研究^[11],选择以上 3 种离子的物质的量浓度值绘制 NO₃⁻-SO₄²⁻-NH₄⁺ 的三元相图(见图 2)。大多样品分布在 NO₃⁻-SO₄²⁻-NH₄⁺ 三角图的中部偏上部分,NH₄⁺ 所占百分比的变化范围为 10.6% ~ 40.2%,SO₄²⁻ 所占百分比变化范围为 20.5% ~ 67.1%,NO₃⁻ 所

占百分比变化范围 26.4% ~ 56.2%。可见,随着空气质量恶化,NO₃⁻ 在 SNA 中占比增加。在空气质量为优的情况下,SO₄²⁻ 为主要阴离子(占 SNA 的 42.8%),且主要以 (NH₄)₂SO₄ 的形式存在,较少比例以 NH₄NO₃ 存在。在严重污染时期,颗粒物呈酸性,颗粒物中 NO₃⁻ 的物质的量占比(占 SNA 39.7%)略高于 SO₄²⁻(占 SNA 35.7%),在 NO₃⁻-SO₄²⁻-NH₄⁺-H₂O 无机气溶胶体系中,NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 争夺与 NH₃ 结合的机会;由于 NH₃ 倾向于与 NO₃⁻ 结合,当 NO₃⁻ 浓度高时,SO₄²⁻ 在气态与颗粒态之间的分配有利于以气态存在,故主要以 NH₄NO₃ 形式存在,其次以 (NH₄)₂SO₄ 的形式存在,其余 NH₄⁺ 以 NH₄Cl 等形式存在。

2.6 主成分分析

PCA 是一种用较少的有代表性的因子来说明众多变量,依据标识元素识别污染源的方法^[12]。为了进一步了解各种污染源对 PM_{2.5} 中各水溶性离

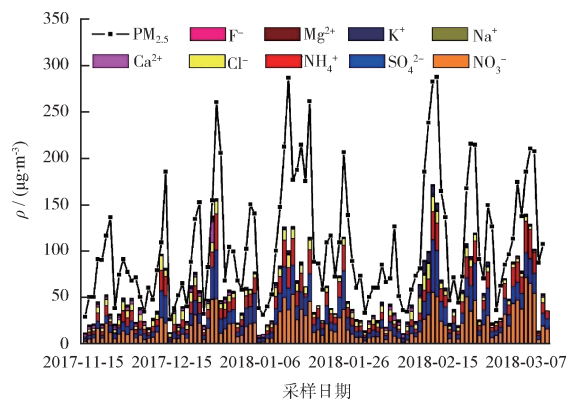


图 1 PM_{2.5} 及其水溶性离子质量浓度变化特征

Fig. 1 Variation characteristics of PM_{2.5} and the water soluble ions in PM_{2.5}

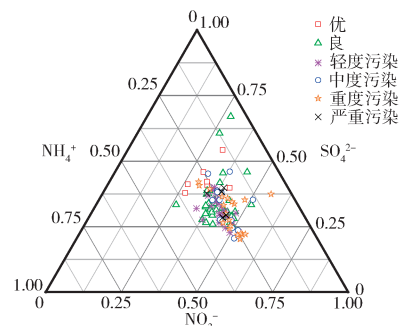


图 2 NO₃⁻-SO₄²⁻-NH₄⁺ 的三元相图

Fig. 2 Triangular diagram of NO₃⁻-SO₄²⁻-NH₄⁺

子组分的贡献,采用 SPSS 19.0 软件 FACTOR 模块解析邢台市采暖季大气 PM_{2.5} 水溶性离子来源。邢台市大气 PM_{2.5} 中主要水溶性离子组分经主成分分析得到旋转后因子载荷矩阵。主成分 1 包括 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺, 贡献率达 34.28%, 是气态前体物通过复杂的二次转化生成, 通常与化石燃料的燃烧有关, 其前体物 SO₂、NO_x、NH₃ 主要源是化石燃料燃烧和汽车尾气, NO₃⁻ 作为交通排放源的指标, SO₄²⁻ 作为燃煤排放源的指标。因此, 主成分 1 代表二次气溶胶及燃煤源和交通源。固定源(如燃煤)和移动源(如汽车尾气)对大气中氮和硫贡献量的大小可用大气颗粒物中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 质量浓度的比值来判断^[13]。大气颗粒物中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的比值比较高, 说明机动车对大气中 SO₂ 和 NO_x 的贡献要大于燃煤的贡献。一般将 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 是否 >1 作为判断城市是以移动源污染为主还是以固定源污染为主的依据。邢台大气 PM_{2.5} 中 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为 1.368, 说明汽车尾气排放等流动源对邢台市 PM_{2.5} 的贡献远大于燃煤等固定源的贡献。主成分 2 包含 Ca²⁺、Na⁺, 贡献率达 25.60%。这 2 种离子同为自然源, 均是土壤中富含的主要元素^[14]。Ca²⁺ 主要来自土壤扬尘、建筑扬尘, 故主成分 2 代表土壤扬尘、建筑扬尘等局部源。主成分 3 包括 K⁺、Mg²⁺、Cl⁻, 贡献率 23.57%。Mg²⁺ 随季节的变化较小, 在冬季浓度略高, 由于烟花爆竹中含有镁粉, 春节期间烟花爆竹的燃放对 Mg²⁺ 有一定的贡献^[15]。K⁺ 主要来自生物质源, 故主成分 3 代表生物质燃烧源^[16]。

3 结语

NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ 是邢台市采暖季 PM_{2.5} 主要成分, 随着空气污染加剧, 这 3 种离子比例急剧上升, NO₃⁻ 积累速率最明显。SO₄²⁻ 在 PM_{2.5} 中的占比从 13.7% 升至 20.5%, 增长率为 49.6%; NH₄⁺ 在 PM_{2.5} 中的占比从 8.5% 升至 11.5%, 增长率为 35.3%; NO₃⁻ 在 PM_{2.5} 中的占比从 9.8% 升至 20.5%, 增长率为 109%。随着天气污染程度的加剧, 二次转化是硝酸盐和硫酸盐的主要成因。NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ 是 PM_{2.5} 的主要成分, 即 NH₄NO₃ 和 (NH₄)₂SO₄ 是细颗粒物水溶性组分的可能结合方式。Na⁺ 和 Ca²⁺ 也有贡献, 来源为生物质燃烧、化石燃料和扬尘源; $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为 1.368,

说明汽车尾气排放等移动源对邢台市 PM_{2.5} 的贡献远大于燃煤等固定源的贡献。

[参考文献]

- [1] 曹军骥. 我国 PM_{2.5} 污染现状与控制对策[J]. 地球环境学报, 2012, 3(5): 1030 - 1036.
- [2] 李慧杰, 王秀兰, 王计平, 等. 2013—2017 年间京津冀地区空气质量及影响因素分析[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(2): 21 - 25.
- [3] 刀谓, 张霖琳, 王超, 等. 京津冀冬季与夏季 PM_{2.5}/PM₁₀ 及其水溶性离子组分区域性污染特征分析[J]. 环境化学, 2015, 34(1): 60 - 69.
- [4] CHOW J C, 曹军骥, 李顺诚, 等. PM_{2.5} 及其测量与影响研究简史[J]. 地球环境学报, 2012, 3(5): 1019 - 1029.
- [5] 苏彬彬, 张智胜, 陶俊, 等. 春季华东高山背景区域 PM_{2.5} 和 PM_{2.5-10} 中水溶性无机离子特征[J]. 环境科学, 2015, 36(4): 1195 - 1201.
- [6] 杨允凌, 张恩重, 杨丽娜, 等. 邢台市自然地理气候背景下城市规划[C]//中国气象学会. 第三届城市气象论坛——城市与环境气象论文集. 北京: 中国气象学会, 2014.
- [7] 环境保护部. HJ 633—2012 环境空气质量指数(AQI) 技术规范(试行)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [8] 谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰. 青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 2667 - 2677.
- [9] OHTA S, OKITA T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo[J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1990, 24(4): 815 - 822.
- [10] SHON Z, KIM K, SONG S, et al. Relationship between water-soluble ions in PM_{2.5} and their precursor gases in seoul megacity[J]. Atmospheric Environment, 2012, 59: 540 - 550.
- [11] 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2016, 36(7): 1947 - 1954.
- [12] MUKERJEE S, SHADWICK B D S, SMITH L A, et al. Techniques to assess cross-border air pollution and application to a US-Mexico border region[J]. Science of the Total Environment, 2001, 276(1/3): 205 - 224.
- [13] YAO X, CHAN C K, FANG M, et al. The water-soluble ions composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(26): 4223 - 4234.
- [14] 张蕾员, 姬亚芹, 王士宝, 等. 盘锦市冬季 PM_{2.5} 水溶性离子特征及来源分析[J]. 环境科学, 2018, 39(6): 2521 - 2527.
- [15] 刘新春, 陈红娜, 赵克蕾, 等. 乌鲁木齐大气细颗粒物 PM_{2.5} 水溶性离子浓度特征及其来源分析[J]. 生态环境学报, 2015, 35(12): 2002 - 2008.
- [16] 孟琛琛, 王丽涛, 张芬芬, 等. 邯郸市 PM_{2.5} 中水溶性无机离子污染特征及来源解析[J]. 生态环境学报, 2015, 35(11): 3443 - 3451.