

内蒙古典型煤炭基地工业园大气 TSP 化学特征探究

洪秀萍¹, 王哲², 杨康², 张道敬², 赵世龙²

(1. 淮北师范大学生命科学学院, 安徽 淮北 235000;
2. 青岛鲁海光电科技有限公司, 山东 青岛 266200)

摘要: 监测 2015 年夏季内蒙古乌达 - 乌斯太工业园大气颗粒物 TSP 样品中多种无机元素和碳质组分, 结果表明: 工业园的 TSP 日均浓度明显高于国家环境空气质量标准, 相关监测无机元素浓度均显著高于背景区乌海湖小岛。工业园碳质(OC/EC)测定值显著高于背景区, 总碳气溶胶占比 26.8%, 其中以乌斯太工业园和乌达工业园采样点 TCA 占比较高。采用因子分析法对颗粒物元素组分分析发现主要有 4 类来源: 园内复合地表污染扬尘、上风向地下煤火衍生污染物、交通源、园内燃煤电厂排放, 贡献率分别为 67%、27%、5%、1%。

关键词: TSP; 煤炭工业园; 因子分析; 风化煤矸石尘; 内蒙古

中图分类号:X513 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)05-0068-04

Chemical Properties of Atmospheric TSP in Typical Coal Base Industrial Parks in Inner Mongolia

HONG Xiu-ping¹, WANG Zhe², YANG Kang², ZHANG Dao-jing², ZHAO Shi-long²

(1. College of Life Sciences, Huaibei Normal University, Huaibei, Anhui 235000, China;
2. Qingdao Lu Hai Photoelectric Technology Co., Ltd., Qingdao, Shandong 266200, China)

Abstract: The mass concentrations of inorganic elements and carbon components in atmospheric TSP samples from Wuda-wusitai industrial parks in Inner Mongolia were monitored in the summer of 2015. The results showed that the daily average of TSP concentration was well above national ambient air quality standards. The concentrations of inorganic elements were all significantly higher than the background values from Wuhai Lake island. The measurement of carbon components (OC/EC) in the industrial parks were significantly higher than the background value. Total carbon aerosol (TCA) accounted for 26.8%, and high proportion of TCA appeared in Wusitai industrial park and Wuda industrial park. The results of component analysis by factor analysis method showed that the particulate matter had four main sources: complex ground dust, pollutants derived from upwind underground coal fires, traffic source, and emission from coal-fired power plants in the parks, whose contribution rates were 67%, 27%, 5%, 1%, respectively.

Key words: TSP; Coal industry park; Factor analysis(FA); Weathered coal gangue dust; Inner Mongolia

总悬浮颗粒物(TSP)指环境空气中空气动力学当量直径≤100 μm 的颗粒物, 是分散在大气中各种颗粒物的总称^[1]。近年来, 颗粒物对环境及人体健康的危害已经引起了广泛关注^[2], 相关研究从中心城市已逐渐过渡到中小城市、农村, 甚至人迹罕至的南北极和青藏高原, 煤炭资源型城市的大气环境研究也日益受到重视^[3]。

上世纪 50 年代我国在华北地区建立了多个煤

炭生产基地, 随后以煤炭为原料的高耗能工业园也相继建立。煤炭燃烧产生的颗粒物已成为矿区城

收稿日期:2019-08-06; 修订日期:2020-07-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41772157, 41902172); 美国布莱蒙基金会(Blue Moon Fund)基金资助项目(1433034); 固体废弃物资源化利用福建省高等学校工程研究中心基金资助项目(LYGF-201705)

作者简介: 洪秀萍(1986—), 女, 安徽合肥人, 讲师, 博士, 研究方向为环境化学和大气化学。

市大气污染的主要来源^[4-5],对煤矿型城市工业园颗粒物的研究却甚少。TSP 作为大气质量评价的一个通用的重要污染指标,不仅影响云雨的形成和污染物控制对策的制定,还是加剧城市热岛强度,影响大范围内的大气环流和水文循环的重要原因^[1]。前期工作研究了内蒙古典型煤炭基地工业园——乌达—乌斯太工业园 TSP 单颗粒的组成—粒径—形貌分布规律^[6],今通过测定乌达—乌斯太工业园 TSP 石英膜样品,分析其污染特征,以期为颗粒物的来源解析提供基础资料。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

乌达—乌斯太工业园位于内蒙古中西部,地处乌达盆地。园区东临黄河,东北连乌达城区,西北紧连乌达煤田。煤田西南、正西和西北连接乌兰布和沙漠,南连阿拉善盟的乌斯太镇。乌达煤田于1958年建成煤炭基地。1961年,乌达煤田开始出现地下煤火,后来随着煤炭的肆意开采而不断加剧,到本世纪初其环境问题引起国际社会广泛关注^[6]。煤田正处于工业园的高处地势的上风向。乌达—乌斯太工业园于上世纪80年代建立,园区内主要有燃煤电厂、焦化厂、金属冶炼厂、洗煤厂、电石厂、聚氯乙烯厂等。园区道路日常主要通行重型柴油卡车,为电厂等消耗煤炭企业运煤。园区之外方圆20 km 内除煤矿、洗煤厂、电厂之外几乎再无其他工业。

1.2 TSP 样品采集

2015年7月28日—8月11日,在乌达—乌斯太工业园布设3个采样点(见图1),同步采样,单日采样时间为24 h,采集15 d共45组样品。背景区选取与研究区毗邻的乌海湖中小岛,小岛为人工造湖时堆积形成,毗邻黄河且周围无工业污染源。采样仪器为2034型智能中流量颗粒物金属采样器(青岛崂应),流量为100 L/min,上附直径为90 mm的石英纤维滤膜。采用前将滤膜在450 °C下烘烤6 h。采样前后将采样膜置入相对湿度($35 \pm 2\%$),温度(22 ± 1)°C的天平室里平衡24 h以上,连续2次称量结果的误差 $\leq 15 \mu\text{g}$,计算 TSP 的质量浓度。

1.3 分析测试

元素分析:采用法国 JOBIN - YVON 公司的ULTIMA型电感耦合等离子发射光谱仪 ICP - AES



图1 采样点示意

Fig. 1 Sketch map of the sampling site

分析石英膜中 Ca、Al、Fe、S、Na、K、Mg、Ba、P、Ti、Mn、V、As、Zn、Sr、Cr、Pb、Ni、Cu、Se、Co 等 21 种元素,分析测试在北京师范大学分析测试中心完成,具体分析和质量控制方法见文献^[7]。

碳质(OC/EC)分析:OC 和 EC 分析采用美国沙漠研究所研制的 DRI Model 2001A 型热光碳分析仪。应用 IMPROVE 热光反射方法(TOR)测定^[8]。

2 结果与讨论

2.1 TSP 日均质量浓度

采样期间乌达—乌斯太工业园 3 个监测点大气 TSP 日均总质量浓度为 $313.1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 666.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 均值 $478.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 显著高于背景区乌海湖小岛 TSP 质量浓度 $218 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。根据《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 日均质量浓度限值,研究区各采样点 TSP 全部超标,超标率 100%。

不同采样点大气 TSP 浓度有所差别,其中乌斯太工业园瑞联大道中段(G2)TSP 浓度最高,这与该采样点所处位置和风向地势等密切相关。该区常年盛行西北风,工业园地势整体较低,西北风可能将来自上风向乌达煤田和乌兰布和沙漠的部分粗颗粒输送到工业园,而乌斯太工业园处于煤田处正下风向,受到影响较大;相对而言,乌达工业园位于煤田次下风向,因五虎山山脉阻挡而影响相对较小。G3 点福祥饭店位于工业园外围,相对远离研究区,因而较其他采样点 TSP 浓度稍低。

2.2 TSP 中元素含量水平

工业园 TSP 中元素平均质量浓度顺序:Ca > Al > Fe > S > Na > K > Mg > Ba > P > Ti > Mn > Zn > Sr > Cr > Pb > Ni > Cu > V > As > Co > Se。其中 Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、S 质量浓度之和占所测 21 种元素总质量浓度的 96.16%。乌达区地表主要为

CaCO_3 风化壳,这导致Ca在工业园TSP中质量浓度最高。Al、Fe、Mg是地壳中含量较高的元素,也呈现较高值。乌达盛产高硫煤,TSP中S测定值较高说明上风向乌达煤火及工业园内部燃煤对研究区元素质量浓度产生影响。Na在TSP中含量较高,这与工业园分布的大型氯碱厂关系甚密。Zn含量远低于Ti、Ba和Mn^[9],虽然与地壳中元素含量分布较为一致,但高于背景区乌海湖小岛TSP中Zn含量。Zn是金属冶炼的标志物,表明人为金属冶炼对工业园TSP中Zn有重要贡献。V、Ba平均质量浓度较高,V是重油燃烧的标志,乌斯太工业园TSP中V的质量浓度高于其他2个采样点,说明乌斯太工业园受重油燃烧的影响较大。有研究表明Mn是金属冶炼的特征元素^[10],工业园TSP中Mn含量显著高于背景区,推测可能是工业园钢铁冶炼活动对该地区Mn元素贡献较大。As是燃煤烟尘的标志元素^[11],Cr与机动车尾气密切相关,根据《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)规定的金属元素参考浓度限值,As和Cr超标严重。

2.3 碳质分析

乌达-乌斯太工业园TSP中OC的总质量浓度均值为 $52.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$,EC总质量浓度均值为 $42.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。根据Turpin等^[12]提出的估算公式,总碳气溶胶(TCA)=OC×1.6+EC。TCA在TSP中质量分数为26.8%,说明碳组分是工业园夏季TSP的重要组分。其中,乌达工业园、乌斯太工业园及附近福祥饭店OC总均值分别为 $53.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $62.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$,EC分别为 $44.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $50.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $34.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。各点OC和EC测定值变化规律基本一致,整体均表现出乌斯太工业园>乌达工业园>福祥饭店,且各点TCA占比分别为28.2%、28.7%、25.6%,说明研究区碳污染较严重。

对城市碳质气溶胶污染评价中也常用 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 值来判断大气中二次污染的程度,比值越高表明二次污染程度越高^[13]。一般认为,当 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 值 >2 时,说明存在二次有机污染;当 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 值 <1 时,说明二次有机物的本地生成能力较弱^[14]。上述研究中 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 值总范围为0.4~1.34,均值0.86,表明工业园夏季大气中二次有机污染生成能力较弱。乌达-乌斯太工业园位于乌达矿区下风向,矿区矸石山常年向下风向输送煤尘和煤矸石风化颗粒。因此,判断该

区基本不存在本地二次有机污染形成OC,主要是来自工业园内部长年累积的煤尘和煤矸石尘。

2.4 来源分析

使用统计软件SPSS Statistics 20对颗粒物元素分析数据进行因子分析,进而分析污染来源。采用主成分提取,所用旋转方法为最大方差正交旋转法(Varimax),得出因子荷载矩阵,前4个因子累计方差贡献率为86.6%,确定主因子个数为4。

第一类因子中OC、Al、Fe、K、Na、Mg、Ba、P、Ti、Zn、Sr、Cr、Ni载荷较高,分别为0.870、0.947、0.918、0.957、0.890、0.938、0.916、0.856、0.935、0.643、0.954、0.827、0.910,判断其主要来源于复合地表污染土扬尘,贡献率为56.1%。采样点距工业园运输主干道60 m,主干道上日常可见褐-黑色扬尘,且在采样期间,未见任何清扫道路措施。

第二类因子中EC、Ca、S的载荷最高,分别为0.724、0.863和0.910,判断可能主要来源于上风向的煤火及其衍生物,贡献率为13.0%。

第三类因子中元素Mn和Pb的载荷最高,分别为0.869、0.912。Mn的人为来源包括燃煤和汽油抗爆剂的使用,Pb与机动车排放有较大的关系。因此,因子3更多地来源于园区内大型运输车辆排放的尾气,可认为主要来源于交通源排放,贡献率为10.5%,这与采样点附近主干道大型柴油卡车往来相符合。

第四类因子中元素Se的载荷最高,为0.885,主要来源于煤燃烧,贡献率为7.0%。前人报道鄂尔多斯褐煤含Se较高,工业园内燃煤电厂多以鄂尔多斯褐煤为燃料,而当地乌达煤田产煤主要供给钢铁稀土冶炼和炼焦。

2.5 绝对主因子分析

绝对主因子(APCS)分析是在主因子分析的基础上根据方差极大因子载荷矩阵和因子得分系数矩阵进一步计算绝对因子载荷和绝对主因子得分矩阵,从而定量计算出各因子的贡献率和各化学组分的贡献值^[15]。结合因子分析结果,分析计算得到所有元素的TSP的解析结果与实际检测结果比例均值为1.06,基本认定解析结果有效。研究区乌达-乌斯太工业园大气颗粒物TSP很可能主要有4类来源。其一,园区内复合地表污染扬尘,贡献率67%,不仅包含原地地表土,而且含常年降尘。后者包含了上风向乌达煤田输送而来的风化煤矸石碎屑和原煤碎屑,以及上风向的风沙尘。其二,

与一般燃煤似是而非的毗邻上风向地表煤火衍生的颗粒物,如碳黑颗粒和石膏粉末的实时随风输入,贡献率27%。其三,园区内移动交通源,贡献率5%。其四,园内燃煤电厂排放,贡献率1%。

3 结语

上述研究结果显示,工业园TSP浓度显著超标,其中相关监测无机元素也显著高于区域背景值。TSP中总碳气溶胶TCA占比26.8%,表明碳质组分是工业园夏季TSP的重要组分。因子分析发现工业园内主要污染源有4类,分别为园内复合地表污染扬尘、上风向地下煤火衍生污染物、交通源、园内燃煤电厂排放源,其贡献率分别为67%、27%、5%、1%。

[参考文献]

- [1] 张宁宁,何元庆,王春凤,等.丽江市冬季大气总悬浮颗粒物(TSP)中水溶离子化学特征[J].环境科学,2011,32(3):619-625.
- [2] YANG Z, LI X D, WANG S L, et al. Aerosol pollution in a megalopolis of southwest China inferred from variation characteristics of sulfate- $\delta^{34}\text{S}$ and water-soluble inorganic compositions in TSP[J]. Particuology,2019,43:202-209.
- [3] SONG W, WANG Y L, YANG W, et al. Isotopic evaluation on relative contributions of major NO_x sources to nitrate of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing[J]. Environmental Pollution,2019,248:183-190.
- [4] 周启星,张倩茹.东北老工业基地煤炭矿区环境问题与生态对策[J].生态学杂志,2005,24(3):287-290.
- [5] 隋建才,徐明厚,丘纪华,等.燃煤过程中可吸入颗粒物污染与我国能源发展[J].科技导报,2004,22(5):42-44.
- [6] 王哲,董树屏,梁汉东,等.内蒙古乌达-乌斯太工业园环境单颗粒研究[J].中国环境科学,2018,38(2):478-489.
- [7] LIANG Y C, ZHU S Q, LIANG H D, et al. Mercury enrichment in coal fire sponge in Wuda coalfield, Inner Mongolia of China[J]. International Journal of Coal Geology,2018,192:51-55.
- [8] 徐静,李杏茹,张兰,等.北京城郊 $\text{PM}_{2.5}$ 中金属元素的污染特征及潜在生态风险评价[J].环境科学,2019,40(6):1-15.
- [9] 李立伟,戴启立,毕晓辉,等.杭州市冬季环境空气 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分污染特征及来源[J].环境科学研究,2017,30(3):340-348.
- [10] 罗笠,肖化云,许世杰,等.彭佳屿岛春季TSP中痕量金属组成及其来源解析[J].环境科学研究,2018,31(3):475-486.
- [11] HIEN P D, BINH N T, TRUONG Y, et al. Comparative receptor modeling study of TSP, $\text{PM}_{2.5}$, and $\text{PM}_{2.5-10}$ in Ho Chi Minh city [J]. Atmospheric Environment,2001,35(15):2669-2678.
- [12] TURPIN B J, LIM H J. Species contributions to $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass[J]. Aerosol Science & Technology,2001,35(1):602-610.
- [13] CHOU J C, WATSON J C, PRITCHETT L C, et al. The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system:description, evaluation and applications in U. S air quality studies[J]. Atmospheric Environment,1993,27(8):1185-1201.
- [14] CHOU J C, WATSON J C, LU Z Q, et al. Descriptive analysis of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} at regionally representative locations during Sjvaqs/Auspex[J]. Atmospheric Environment,1996,30(12):2079-2112.
- [15] 王哲.内蒙古乌达-乌斯太工业园环境颗粒物研究[D].北京:中国矿业大学,2018.

(上接第62页)

[参考文献]

- [1] 郑乾送,陈华林,周江敏,等.低价纳米铁对青梗菜吸收土壤铬的抑制效果探讨[J].环境监测管理与技术,2019,31(3):60-63.
- [2] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等.重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J].农业环境科学学报,2013,32(3):409-417.
- [3] 杨秀红,胡振琪,高爱林,等.凹凸棒石修复铜污染土壤[J].辽宁工程技术大学学报,2006,25(4):629-631.
- [4] 郭彦蓉,曾辉,刘阳生,等.生物质炭修复有机物污染土壤的研究进展[J].土壤,2015,47(1):8-13.
- [5] 官章琴.农林废弃物对废水中Cr(VI)、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性研究[D].青岛:中国海洋大学,2010.
- [6] 王丹,周旋,吕靖龙.农林废弃物阻控土壤中重金属对蔬菜污染的效果[J].武汉工程大学学报,2018,40(1):35-39.
- [7] 王彦民,王娅丽,刘鹤蒙,等.改性木屑、花生壳和稻壳对亚甲基蓝的吸附[J].科学技术与工程,2018,18(10):311-315.
- [8] MOUTON J, MERCIER G, BLAIS J F. Amphoteric surfactants for

- PAH and lead polluted-soil treatment using flotation[J]. Water, Air, and Soil Pollution,2009,197(1-4):381-393.
- [9] 李亚娇,温猛,李家科,等.土壤污染修复技术研究进展[J].环境监测管理与技术,2018,30(5):8-14.
- [10] 邓红艳,李文斌,郑莹,等.两性膨润土增强不同层次紫色土吸附 Cu^{2+} 的研究[J].地球与环境,2018,46(4):403-409.
- [11] LI W B, MENG Z F, WU Q, et al. Modification mechanism of amphoteric modifier BS-12 on two different clays[J]. Fresenius Environmental Bulletin,2016,25(10):3993-4003.
- [12] 丁武泉,李航,杨兴伦,等.重金属吸附对紫色土表面电荷性质的影响[J].农业环境科学学报,2006,25(3):711-715.
- [13] 赵一鸣,董颖博,林海,等.土壤理化性质对重金属形态的影响[J].农业工程,2018,8(12):38-43.
- [14] 李文斌,何海霞,邓红艳,等.两性复配修饰黏土对苏丹草修复 Cu^{2+} 污染紫色土的影响[J].地球与环境,2018,46(5):482-489.
- [15] 邓红艳,李雪连,李文斌,等.不同吸附材料对紫色土吸附 Cu^{2+} 的影响[J].地球与环境,2019,47(1):81-87.

本栏目编辑 吴珊