

保山市大气细颗粒物排放特征与理化特征分析

杨鸿亮¹, 施择², 闫琨², 李建文², 史建武^{3*}

(1. 保山市环境监测站, 云南 保山 678000; 2. 云南省环境监测中心站, 云南 昆明 650000;
3. 昆明理工大学, 云南 昆明 650000)

摘要:于2016年11月9日—14日,用单颗粒气溶胶在线源解析技术分析保山市体育馆监测点大气中 $PM_{2.5}$ 的化学组成、粒径分布、来源及典型排放源质谱特征。结果表明:采集的颗粒可分为7类,主要以有机碳、元素碳和混合碳颗粒为主,占电离颗粒数的60%以上;不同类型颗粒粒径分布差异较为明显;机动车尾气为首要污染贡献源,且呈周期性变化,每日有两个上升时段,分别为凌晨1:00—10:00和12:00—20:00;其次为燃煤源,贡献率为10%~40%;工艺过程源与生物质燃烧源贡献率相一致,总体上夜间贡献率高于白天;扬尘源、二次无机源贡献率变化幅度不大。

关键词:细颗粒物;质谱特征;粒径分布;来源解析;保山市

中图分类号:X513

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2019)05-0061-04

Analysis of Emissions and Physicochemical Characteristics of Fine Particles in Baoshan

YANG Hong-liang¹, SHI Ze², YAN Kun², LI Jian-wen², SHI Jian-wu^{3*}

(1. Baoshan Environmental Monitoring Station, Baoshan, Yunnan 678000, China;

2. Yunnan Environmental Monitoring Center, Kunming, Yunnan 650000, China;

3. Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650000, China)

Abstract: The chemical composition, size distribution, source apportionment and typical mass spectra character of $PM_{2.5}$ in the air from Baoshan stadium monitoring site during November 9th to 14th, 2016 were analyzed by using single particle aerosol on-line source apportionment technology. The results showed that the collected particulates could be divided into 7 groups. Organic carbon, elemental carbon and mixed carbon particles were the main components, which made up to more than 60% of the ionized particles. Size distribution of various particles were obviously different, indicating that vehicle emission was the primary source and it had a periodic change, there were two rise periods each day, from 1:00 to 10:00 and from 12:00 to 20:00. The second source was from coal combustion with the contribution rate of 10% to 40%. The contribution of technological process and biomass burning were the same, it was higher at night than in the daytime. The contribution of dust source and secondary inorganic source changed little.

Key words: $PM_{2.5}$; Mass spectrum character; Size distribution; Source apportionment; Baoshan

细颗粒物($PM_{2.5}$)污染是我国城市大气环境质量改善中所面临的主要问题^[1],其化学成分复杂、在环境中停留时间较长、能够降低大气能见度,并且在气候变化中起到重要作用^[1]。通过对 $PM_{2.5}$ 颗粒的分析和研究,有助于了解其形成、发展和消亡,并对分析污染来源具有重要意义。目前对于 $PM_{2.5}$ 颗粒的研究主要分为离线滤膜采样分析和在

线分析两大类,如杨雪等^[2]和刘文彬等^[3]采用离线方法研究颗粒物中的化学组分。传统的采样方

收稿日期:2018-07-13;修订日期:2019-09-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21667014,21567012)

作者简介:杨鸿亮(1962—),男,云南保山人,工程师,学士,主要从事大气颗粒物监测和分析工作。

* 通信作者:史建武 E-mail:12112514@qq.com

法需要较长时间进行样品分析等工作,不利于突发性污染事件的诊断。在线单颗粒气溶胶质谱(SPAMS)技术具有时间分辨率高、信息量大、可靠性强等优点,目前已被国内外广泛应用于大气化学反应机制、单颗粒气溶胶质谱特征、气象对气溶胶的影响、气溶胶排放源质谱特征、气溶胶粒径分布和细颗粒物来源解析等方面的研究^[4-5]。

以往关于保山市颗粒物浓度特征和化学组分的相关研究非常薄弱,今开展保山市大气PM_{2.5}颗粒化学组分与来源解析工作,以期为进一步改善和提高区域环境空气质量提供技术指导。

1 实验与方法

1.1 SPAMS 工作原理与数据分析

采样数据通过 MATLAB 7.1 软件上运行的 YADDA 2.1 软件包进行处理,通过自适应共振理论神经网络(ART-2a)实现颗粒物的分类。数据处理过程中设置的 ART-2a 算法参数如下:警戒因子 0.75,学习效率 0.05,迭代次数为 20,该算法能够按照质谱图中离子峰的质荷比及信号强度将相类似的 PM_{2.5} 颗粒归为同一类,再人为地根据化学成分特征将同颗粒类型合并,将颗粒物最终确定为具有代表性的 7 类,分别为元素碳(EC)、混合碳(ECOC)、有机碳(OC)、左旋葡聚糖(LEV)、高分子有机碳(HOC)、富钾(K-rich)及矿物质(KWZ)。

1.2 采样点位和时间

监测点设置在保山市运动员公寓(N99°09', S25°07'),周围交通密集,属于商业和居民混合区。2016年11月9日—14日,使用广州禾信分析仪器公司生产的单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)开展PM_{2.5}颗粒监测与来源解析。共采集到具有粒径信息的颗粒 727 692 个,其中同时测到粒径和正负离子谱图的颗粒 168 237 个。

1.3 细颗粒物来源解析方法

结合保山市的能源消耗及产业结构,将保山市大气中细颗粒物来源归为 7 类:燃煤、工艺过程、机动车尾气、扬尘、生物质燃烧、二次无机及其他。利用 SPAMS 对典型行业细颗粒采集,除扬尘样(道路扬尘和土壤扬尘)先干燥过 200 目筛后再悬浮进样外,其余排放源样品通过真空气袋法采集,直接进入 SPAMS 进行质谱特征分析,获取各污染源排放颗粒物的化学成分并提取特征离子,按照不同排

放源特征离子编写保山市一次排放源检索命令并嵌入 YADDA 2.1 软件包中。环境中单颗粒经采集、电离后,会获得其质谱特征,运行检索命令,根据排放源质谱特征依次检索出属于扬尘源、生物质燃烧、机动车、工艺过程、燃煤、二次源的颗粒,未被识别的颗粒归为其他源,从而得到各污染源排放贡献比例。

2 结果与讨论

2.1 细颗粒物排放源质谱特征

道路尘与建筑尘的正负质谱特征比较接近,正质谱图中均以 Al⁺、K⁺、Ca⁺、Fe/CaO⁺等地壳元素为主;负质谱图中均含有 OH⁻、CN⁻、Cl⁻、CNO⁻、SiO₂⁻、SiO₃⁻、NO₃⁻和 PO₃⁻等离子,两类尘中 PO₃⁻信号较强。不同的是,道路尘中有明显的 Na⁺和 HSO₄⁻信号,以及元素碳 C₂⁻,可能是受到机动车排放尾气^[6]和燃料未充分燃烧^[7]等因素所致。建筑尘中 Ca⁺、Fe/CaO⁺和硅酸盐碎片峰等信号强度较道路尘中高,这与水泥的主要成分为铝硅酸盐、硅酸三钙等相一致,除此之外还存在较强的 Mg⁺。

相关研究表明,柴油车排放的颗粒物是汽油车的一两倍^[8],正负质谱图显示柴油车和汽油车排放颗粒物中的成分也存在明显差异。柴油车排放颗粒物以元素碳为主,主要分布在 C₁~C₇范围内,其次为 NO₂⁻和 HSO₄⁻,有机碳组分含量较少;汽油车排放颗粒物主要为元素碳和有机碳,其中元素碳主要分布在 C₁~C₅范围内,有机碳以 C₂H₃⁺、C₃H⁺、C₄H₃⁺和 C₅H₃⁺、CN⁻、CNO⁻等小分子量为主,而 NO₂⁻、NO₃⁻和 HSO₄⁻信号强度明显高于柴油车排放颗粒物。燃煤源排放颗粒物正质谱图中有明显的 Na⁺和 K⁺,负质谱图中存在较明显的 NO₂⁻、NO₃⁻、PO₃⁻和 HSO₄⁻。除此之外,质谱图中存在较弱的 C₃⁺、C₃H⁺、O⁻及 Pb⁺等离子峰。工艺过程源排放颗粒物的成分主要为有机碳 C₂H₃⁺、C₃H⁺、K⁺、C₃H₇⁺、C₅H₃⁺和 Pb⁺等,负质谱图中主要为硫酸盐(SO₃⁻、HSO₄⁻)和硝酸盐(NO₂⁻和 NO₃⁻)。

上述研究表明,除燃煤源与工艺过程源排放的颗粒物之外,其他类型排放源中很少有 Pb⁺存在,故推测 Pb⁺可能与该地区使用的煤种有关,由煤燃烧所排放。生物质燃烧颗粒物成分与其他研究相类似^[9],正质谱图中基本上只存在极高的 K⁺峰,

负质谱图中以氰根离子(CN^-)、硝酸盐和硫酸盐为主,此外,存在较弱的左旋葡聚糖的特征碎片(质荷比为-45、-59、-71、-73),而左旋葡聚糖是纤维素燃烧的主要产物之一。

2.2 不同类型颗粒占比随时间变化

不同类型颗粒个数百分比随时间变化情况见图1(采样设备于11月14日进行必要的维护,无数据记录)。

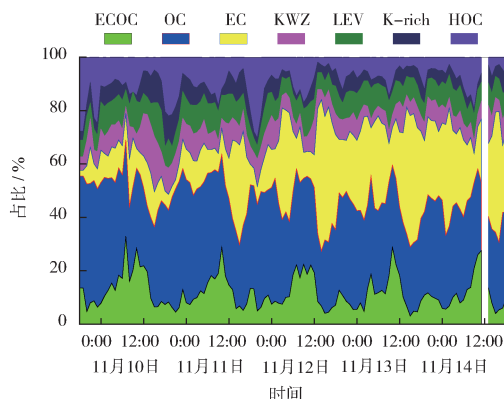


图1 各类型颗粒占比随时间变化

Fig. 1 The proportion of all types of particles with time variation

由图1可见, $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒中最主要成分为OC颗粒,约占总电离颗粒数的35%,所占比例峰值主要出现在11:00;其次为EC和ECOC颗粒,EC颗粒所占比例在12日—14日明显增加,ECOC颗粒日变化趋势较为稳定,于每日6:00开始升高,中午13:00后逐渐下降。HOC和LEV颗粒所占比例峰值主要集中在夜间23:00前后,推测主要受到周边夜市的影响,由木炭和油烟燃烧排放颗粒物所导致。K-rich颗粒在13:00—16:00温度、紫外线较强时间段占比有增加。

2.3 不同类型颗粒粒径分布特征

监测期间颗粒的粒径分布特征见图2。由图2可见,SPAMS对单颗粒的打击率主要集中在 $0\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$,OC和LEV颗粒占总颗粒的质量百分比受粒径分布变化影响较小,在整个粒径段分布比较均匀,这与刘慧琳等^[10]研究结果(OC和LEV颗粒主要集中在 $<0.45\ \mu\text{m}$ 粒径段)存在一定差异。ECOC颗粒在 $0\ \mu\text{m} \sim 0.6\ \mu\text{m}$ 粒径段所占比例较高。EC颗粒呈双峰型分布,主要集中在 $<0.4\ \mu\text{m}$ 和 $>0.6\ \mu\text{m}$ 两个粒径段内。矿物质颗粒主要来源

于扬尘,在 $>1.2\ \mu\text{m}$ 粒径段所占比例较高。HOC和K-rich颗粒分布具有一定相似性,随着粒径变大,所占比例有所增加。

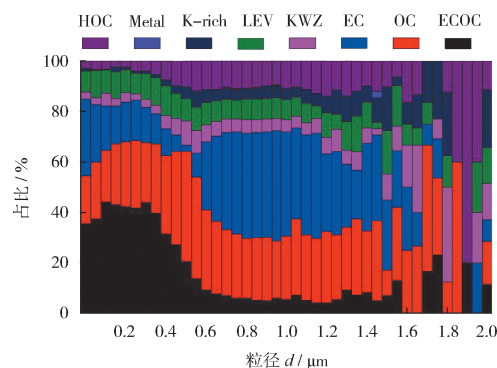


图2 不同类型颗粒粒径分布

Fig. 2 Size distribution of all types of particles

2.4 $\text{PM}_{2.5}$ 的来源变化趋势分析

不同污染源对SPAMS所采集颗粒的贡献率动态变化情况见图3。

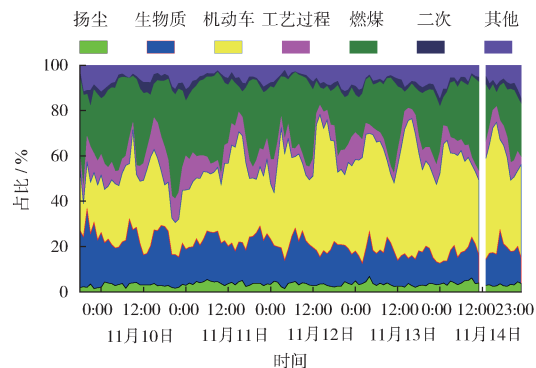


图3 各污染源贡献率随时间变化

Fig. 3 The contribution rate of all source with time variation

由图3可见,监测期间,除11月14日中午设备有短暂停歇外,其余时间监测正常,机动车尾气为监测期间首要污染源,于14:00左右达到当日峰值,且随时间变化幅度较大,最大值与最小值分别为62.8%和14.1%,差值高达48.7%,而且呈周期性变化,每日有两个上升时段,分别为凌晨1:00—10:00和12:00—20:00。其次为燃煤源,贡献率为10%~40%,同时夜间有小幅升高。工艺过程源与生物质燃烧源贡献率相一致,总体上夜间贡献率高于白天。扬尘源、二次无机源贡献率变化幅度不大。

2.5 不同类型颗粒质谱特征

监测期间不同类型颗粒物平均质谱图显示, OC颗粒正质谱图中存在一些有机碳峰: $C_2H_3^+$ 、 $C_3H_5^+$ 、 $C_2H_3O^+$ 、 $C_4H_3^+$ 、 $C_5H_3^+$, 其中 $C_2H_3O^+$ 被认为是光化学反应生成的二次有机气溶胶特征峰^[11]; 负质谱图中还存在较强的硝酸盐、硫酸盐、 CN^- 和 CNO^- 等离子。

EC颗粒质谱特征较为明显, 正质谱图中存在一系列元素碳峰(C_3^+ 、 C_4^+ 、 C_5^+ 、 C_6^+ 和 C_7^+), 同样, 负质谱图中也存在部分元素碳峰(C_2^- 、 C_3^- 、 C_4^- 、 C_5^- 和 C_6^-)。EC颗粒主要由化石燃料不完全燃烧产生, 大多存在于由污染源排放的一次颗粒物中。ECOC颗粒质谱图中包含 OC 和 EC 颗粒的特征峰, 大气中挥发性有机物在臭氧或羟基作用下发生光化学反应转变为半挥发性有机物, 与 EC 颗粒接触冷凝后就形成了 ECOC 颗粒^[12]。KWZ 颗粒质谱图中以 Na^+ 、 Al^+ 、 Ca^+ 、 V^+ 、 Mn^+ 和 Cu^+ 等离子为特征, 有机组分信号较弱, 主要来源于扬尘源。K-rich 颗粒中化学组分较少, 正质谱图中以 K^+ 为主, 负质谱图中以硫酸盐和硝酸盐等二次组分为主, 可能为二次生成颗粒物。LEV 颗粒正质谱图与 K-rich 颗粒物相似, 负质谱图中存在 CN^- 和 CNO^- 等左旋葡聚糖特征峰, 主要来源于生物质燃烧^[13]。与周静博等^[14] 研究结果相比, HOC 颗粒正质谱图在质荷比 218 处存在较强的离子峰, 该物质种类有待进一步研究, 同时大气中监测到含铅颗粒物数量较少。

3 结语

对所采集的 7 类排放源颗粒物进行质谱特征分析, 各类排放源代表性物质较为明显, 可用于计算当地排放源对细颗粒物的贡献率, 为进一步开展精细化源解析奠定基础。

按照颗粒物质谱特征, 将采集到的细颗粒物分为 7 类, 以 OC、EC 和 ECOC 颗粒为主。ECOC 颗粒主要集中在 $0\ \mu m \sim 0.6\ \mu m$ 粒径段; EC 颗粒主要集中在 $<0.4\ \mu m$ 和 $>0.6\ \mu m$ 两个粒径段内; 矿物质颗粒在 $>1.2\ \mu m$ 粒径段所占比例较高; HOC 和 K-rich 颗粒所占比例随粒径变大而增加, OC 和 LEV 颗粒分布随粒径变化差异不大。

源解析结果表明机动车尾气为监测期间首要污染源, 呈周期性变化; 其次为燃煤源, 贡献率为

10% ~ 40%, 在夜间有小幅升高; 总体上工艺过程源与生物质燃烧源贡献率夜间高于白天; 扬尘源、二次无机源贡献率变化幅度不大。

[参考文献]

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] 杨雪, 张祥志, 汤莉莉, 等. 春季一次典型沙尘天气对南京市空气质量影响研究[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(3): 18-22.
- [3] 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.
- [4] 向峰, 李建文, 韩新宇, 等. 昆明城区夏季单颗粒气溶胶质谱特征及来源分析[J]. 环境化学, 2018, 37(5): 924-930.
- [5] 沈艳, 张泽锋, 李艳伟, 等. 南京北郊一次霾过程中气溶胶理化特征变化研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(7): 2314-2323.
- [6] TONER S M, SODEMAN D A, PRATHER K A. Single particle characterization of ultrafine and accumulation mode particles from heavy duty diesel vehicles using aerosol time-of-flight mass spectrometry[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(12): 3912-3921.
- [7] SHIELDS L G, SUESS D T, PRATHER K A. Determination of single particle mass spectral signatures from heavy-duty diesel vehicle emissions for $PM_{2.5}$, source apportionment[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(18): 3841-3852.
- [8] YADAV A K, KUMAR K, KASIM A M B H A, et al. Visibility and incidence of respiratory diseases during the 1998 haze episode in Brunei Darussalam[J]. Pure & Applied Geophysics, 2003, 160(1-2): 265-277.
- [9] 路娜, 李治国, 周静博, 等. 2015年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析[J]. 环境科学, 2017, 38(3): 884-893.
- [10] 刘慧琳, 宋红军, 陈志明, 等. 利用 SPAMS 研究南宁市冬季单颗粒气溶胶化学成分[J]. 环境科学, 2016, 37(2): 434-442.
- [11] LI L, HUANG Z, DONG J, et al. Real time bipolar time-of-flight mass spectrometer for analyzing single aerosol particles[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2011, 303(2-3): 118-124.
- [12] DALL'OSTO M, HARRISON R M, COE H, et al. Real-time secondary aerosol formation during a fog event in London[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2009, 9(7): 2459-2469.
- [13] SILVA P J, PRATHER K A. Interpretation of mass spectra from organic compounds in aerosol time-of-flight mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(15): 3553.
- [14] 周静博, 任毅斌, 洪纲, 等. 利用 SPAMS 研究石家庄市冬季连续灰霾天气的污染特征及成因[J]. 环境科学, 2015, 36(11): 3972-3980.