

典型矿业城市大气颗粒物水溶性离子分布特征

欧金萍¹, 郑刘根^{2*}, 杨叶²

(1. 安徽大学物质科学与信息技术研究院,安徽 合肥 230601;2. 安徽大学资源与环境工程学院,
安徽省矿山生态修复工程实验室,安徽 合肥 230601)

摘要:利用2014年7月和2015年1月在淮南市不同功能区采集的大气颗粒物样品,分析其水溶性离子时空和粒径分布特征。结果表明:夏季和冬季粗、细粒子中总水溶性离子质量浓度均值分别为(13.45 ± 4.53) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、(27.81 ± 17.65) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和(12.87 ± 8.37) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、(85.08 ± 35.41) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。淮南市大气颗粒物中主要的水溶性离子为 Ca^{2+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 。冬季各功能区 $\text{PM}_{2.5}$ 中总水溶性离子质量浓度普遍高于夏季。大气颗粒物中水溶性离子主要来源于土壤源、工业污染及二次转化,冬季二次污染源主要以流动源污染为主,而夏季流动源和固定源污染贡献接近。

关键词:水溶性离子; $\text{PM}_{2.5}$; $\text{PM}_{2.5-10}$; 粒径分布; 污染源; 淮南市

中图分类号:X513 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)05-0023-05

Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Aerosol Particles in A Typical Mining City

OU Jin-ping¹, ZHENG Liu-gen^{2*}, YANG Ye²

(1. Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China;
2. School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Anhui Province Engineering
Laboratory for Mine Ecological Remediation, Hefei, Anhui 230601, China)

Abstract: In this paper, the atmospheric particulate samples were collected from different functional areas in Huainan in July 2014 and January 2015 for analyzing the spatial and temporal distribution characteristics of water-soluble ions and particle size. The results showed that the average mass concentrations of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5-10}$ and $\text{PM}_{2.5}$ were (13.45 ± 4.53) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and (27.81 ± 17.65) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in summer, (12.87 ± 8.37) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and (85.08 ± 35.41) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in winter, respectively. The main water-soluble ions in atmospheric particulates were Ca^{2+} 、 NO_3^- and SO_4^{2-} . The mass concentration of total water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ in each functional area in winter was higher than that in summer. Soils, industrial emissions and secondary transformation were the main sources of water-soluble ions in atmospheric particulates. Mobile source was the main secondary pollution source in winter. Mobile source and stationary source had similar contribution in summer.

Key words: Water-soluble ions; $\text{PM}_{2.5}$; $\text{PM}_{2.5-10}$; Particle size distribution; Pollution source; Huainan

大气气溶胶粒子不仅通过直接和间接辐射效应影响全球气候,还可造成灰霾等现象影响大气的能见度,且大气颗粒物可通过呼吸等作用进入人体,对人体健康造成危害^[1-5]。研究表明, $\text{PM}_{2.5}$ 中50%~60%的成分为水溶性离子,而 PM_{10} 中则占60%~70%^[6]。二次离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+)是水溶性离子的主要成分,其对大气颗粒物的吸湿性和酸度有严重影响,且具有显著的季节和地区性

差异^[7-10]。

淮南是我国14个大型煤炭基地和6大煤电基

收稿日期:2019-07-05; 修訂日期:2020-08-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41373108, 41702176);淮北矿业集团有限责任公司科技基金资助项目(HK-2018-1)

作者简介:欧金萍(1992—),女,安徽萧县人,在读博士研究生,研究方向为环境地球化学。

*通信作者:郑刘根 E-mail: lgzheng@ustc.edu.cn

地之一^[11],属于典型的矿业城市。随着能源消耗增加,汽车尾气、工业烟气排放,以及化石燃料的不完全燃烧,大量水溶性离子附着在颗粒物表面,严重影响区域空气质量和人类健康。目前淮南市大气污染研究主要集中于单一粒径颗粒物化学组分分析^[12-13],缺乏对水溶性离子的时空和粒径分布特征研究。今采集分析淮南市不同功能区大气颗粒物样品,研究其水溶性离子的组成、时空和粒径分布特征,以期对淮南市及典型矿业城市空气污染治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 采样点布设

综合考虑人口、资源、环境、经济、社会等因素,将淮南市划分为6个功能区,在每个功能区内选择地势宽阔的区域布设1个采样点(见图1),分别为商业区商贸喷泉广场(E117°00', N32°38'),文教区淮南师范学院新区(E116°57', N32°37'),工业区安徽淮化集团有限公司附近(E116°57', N32°38'),居民区淮南煤矿生态环境保护国家工程实验室(E117°02', N32°38'),采矿区谢一矿浅部井(E116°52', N32°36'),对照区山南新区管委会(E117°00', N32°36')。

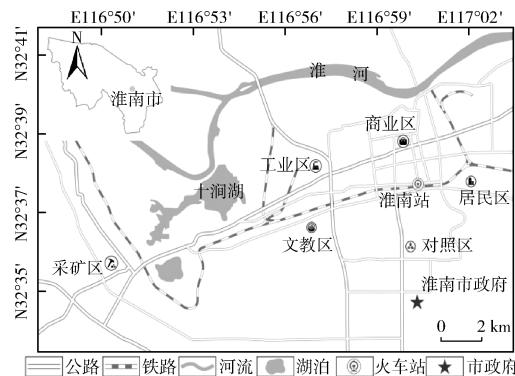


图1 采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites

1.2 样品采集

2014年7月(夏季)和2015年1月(冬季)分别在淮南市6个功能区采集PM_{2.5}和PM₁₀样品。PM₁₀采用TH-3150型大气与颗粒物组合采样器采集,PM_{2.5}采用HY-1000E型智能大气采样器采集,流量均为1.05 m³/min。滤膜为石英滤膜,采样前用锡箔纸密封好,放入马弗炉于450℃下加热

处理4 h以去除可能的有机物。每个采样点放置2台仪器,分别采集PM₁₀和PM_{2.5}。6个采样点同时采样,采样时间为每天9:00—17:00,每小时记录1组数据,选择晴天连续采样3 d,采样结束后将石英滤膜样品置于冰箱中避光保存,待分析。

1.3 样品处理分析

分别裁取采集了PM₁₀和PM_{2.5}样品的滤膜1/4、1/16放入离心管中,加入20 mL超纯水,超声震荡1 h,离心机4 000 r/min转速离心10 min,空白滤膜按同样方法处理。浸提液经0.22 μm滤膜过滤后,使用离子色谱仪(美国戴安公司,ICS-1500型)分析样品中的阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻),使用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES,美国热电公司,IRIS Intrepid II XSP型)分析样品中的阳离子(Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺、Na⁺)。

2 结果与讨论

2.1 淮南市总水溶性离子的质量浓度水平

通常把空气动力学直径2.5 μm作为粗、细粒子的分界,将空气动力学等效直径≤2.5 μm的粒子(PM_{2.5})称为细粒子,>2.5 μm的粒子(PM_{2.5~10})称为粗粒子。淮南市夏、冬两季大气PM_{2.5~10}中总水溶性离子质量浓度分别为(13.45±4.53) μg/m³和(12.87±8.37) μg/m³,较为相近;夏、冬两季PM_{2.5}中总水溶性离子质量浓度分别为(27.81±17.65) μg/m³和(85.08±35.41) μg/m³,冬季比夏季高2.1倍,且波动较大。与国内其他城市相比,淮南市PM_{2.5}中总水溶性离子年均质量浓度(56.44 μg/m³)超过合肥市(38.89 μg/m³)^[14]45.1%,且远高于济南市(30.00 μg/m³)^[15]和上海市(14.03 μg/m³)^[16],表明淮南市大气PM_{2.5}中水溶性离子污染较为严重。

2.2 淮南市水溶性离子粒径分布特征

PM₁₀、PM_{2.5}、PM_{2.5~10}在夏季和冬季的质量浓度分别为98 μg/m³、51 μg/m³、47 μg/m³和194 μg/m³、134 μg/m³、60 μg/m³。冬季PM₁₀、PM_{2.5}质量浓度超过《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)二级标准限值(PM₁₀为150 μg/m³,PM_{2.5}为75 μg/m³),空气质量较差。夏、冬两季PM_{2.5}在PM₁₀中的占比分别为52%和69%。夏季PM_{2.5}、PM_{2.5~10}与PM₁₀均有较强的相关性(*r*分别为0.864、0.899),冬季PM_{2.5}、PM_{2.5~10}与PM₁₀也呈

显著正相关(r 分别为0.912、0.907)。这说明夏冬季PM₁₀的变化均由粗、细粒子共同决定,夏季粗、细粒子质量浓度相当,而冬季细粒子是PM₁₀的主要成分。

表1为淮南市夏、冬两季颗粒物中水溶性离子质量浓度及其比值。由表1可知,夏季和冬季总水溶性离子质量浓度分别占PM_{2.5}、PM_{2.5~10}的54.5%、28.6%和63.5%、21.5%,可见,水溶性离子在细粒子中的占比在粗粒子中的高,说明水溶性离子大部分存在于细粒子中,而不溶于水的矿物质更多地存在于粗粒子中。从季节变化上看,冬季水溶性离子的质量浓度高于夏季,这是由于冬季多沙尘、雾霾天气,且采暖气燃煤量增加,而且冬季稳定的大气边界层也不利于污染物扩散^[10],造成水溶性离子在近地面大气中累积,如土壤源代表性离子Ca²⁺和二次源代表性离子NO₃⁻、SO₄²⁻的质量浓度冬季明显高于夏季。从主要离子分布上看,夏、冬季细粒子中的主要水溶性离子均为NO₃⁻和SO₄²⁻;夏季粗粒子中主要水溶性离子为Na⁺和NO₃⁻,冬季为Ca²⁺和SO₄²⁻,分别占夏、冬季粗粒子中水溶性离子总和的64.7%、59.0%。

2.3 水溶性离子的时空分布特征

图2(a)(b)(c)(d)分别为淮南市各功能区夏、冬两季PM_{2.5}和PM_{2.5~10}中水溶性离子的质量浓度分布。由图2可见,淮南市大气颗粒物中主要的水溶性离子为Ca²⁺、NO₃⁻和SO₄²⁻,且这3种离子在粗、细粒子中的时空分布差异较大。夏季PM_{2.5}中总水溶性离子质量浓度由高到低为化工区>采矿区>商业区>文教区>居民区>对照区。化工区Ca²⁺、NO₃⁻和SO₄²⁻质量浓度分别为5.93 μg/m³、30.17 μg/m³和17.06 μg/m³,是对照区(2.13 μg/m³、

1.69 μg/m³和4.86 μg/m³)的2.8倍、17.9倍和3.5倍;PM_{2.5~10}中总水溶性离子质量浓度由高到低为采矿区>文教区>化工区>对照区>商业区>居民区。采矿区Na⁺和NO₃⁻的质量浓度分别为3.89 μg/m³和6.78 μg/m³,是居民区(0.51 μg/m³和3.57 μg/m³)的7.6倍和1.9倍。

冬季各功能区PM_{2.5}中总水溶性离子质量浓度普遍高于夏季,由高到低为采矿区>化工区>文教区>商业区>居民区>对照区。采矿区的Ca²⁺、NO₃⁻和SO₄²⁻质量浓度分别为14.35 μg/m³、61.86 μg/m³和38.81 μg/m³,是对照区(7.70 μg/m³、16.64 μg/m³和5.41 μg/m³)的1.9倍、3.7倍和7.2倍;PM_{2.5~10}中总水溶性离子质量浓度由高到低为采矿区>商业区>化工区>居民区>对照区>文教区,采矿区的Ca²⁺质量浓度为12.79 μg/m³,比文教区(1.63 μg/m³)高6.8倍。

2.4 水溶性离子的来源解析

为了了解淮南市大气颗粒物PM_{2.5}和PM_{2.5~10}中水溶性离子的来源,采用主成分分析法(PCA)进行分析,结果见表2。由表2可知,夏季PM_{2.5}中水溶性离子主要受2个因子的影响。因子1的方差贡献率高达57.97%,载荷较大的离子为Ca²⁺、Mg²⁺、F⁻、Cl⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻。Ca²⁺和Mg²⁺同为自然源,均是土壤中富含的主要元素,主要来自土壤扬尘、建筑扬尘等局地源^[17]。F⁻与Cl⁻在0.05水平上显著相关,相关系数为0.905,即二者同源,其主要来自工业排放。SO₄²⁻和NO₃⁻主要来自二次转化,其前体物SO₂、NO_x主要来源于化石燃料燃烧和汽车尾气,通常将NO₃⁻作为交通排放源的指标,SO₄²⁻作为燃煤排放的指标,NO₃⁻/SO₄²⁻比值是否>1常用于辨别颗粒物污染是以流动源(如汽车

表1 淮南市夏、冬两季颗粒物中水溶性离子质量浓度及其比值
Table 1 Mass Concentration and its ratio of water-soluble ions in PM and in summer and winter in Huainan

水溶性 离子	夏季				冬季				μg/m ³
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5~10}	PM _{2.5} /PM _{2.5~10} ^①	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5~10}	PM _{2.5} /PM _{2.5~10} ^①	
Ca ²⁺	5.01	3.48	1.53	2.27	15.09	10.00	5.09	1.96	
K ⁺	0.92	0.29	0.63	0.46	3.17	2.68	0.49	5.47	
Mg ²⁺	0.56	0.14	0.42	0.33	0.67	0.48	0.19	2.53	
Na ⁺	3.68	1.29	2.39	0.54	2.18	1.27	0.91	1.40	
F ⁻	0.29	0.03	0.26	0.12	0.74	0.50	0.24	2.08	
Cl ⁻	0.59	0.36	0.23	1.57	12.49	11.31	1.18	9.58	
NO ₃ ⁻	14.61	8.30	6.31	1.32	39.60	37.33	2.27	16.44	
SO ₄ ²⁻	15.60	13.92	1.68	8.29	24.01	21.51	2.50	8.60	
合计	41.26	27.81	13.45	2.07	97.95	85.08	12.87	6.61	

①比值无量纲。

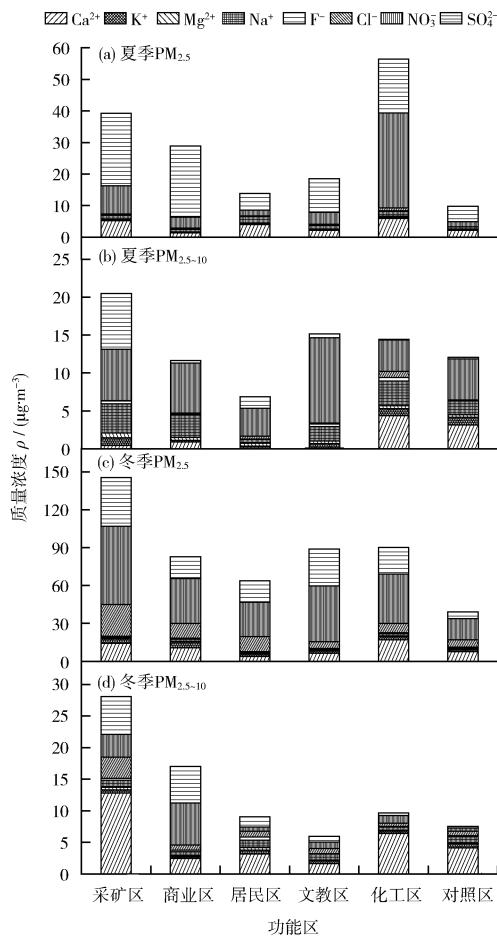


图2 淮南市各功能区夏冬两季PM_{2.5}和PM_{2.5~10}中水溶性离子质量浓度分布

Fig. 2 Distribution of mass concentration of water-soluble ions in PM_{2.5} and PM_{2.5~10} in summer and winter in each functional area in Huainan

尾气)污染为主还是以固定源(如燃煤)污染为主^[18~19]。由表1中数据计算得到NO₃⁻/SO₄²⁻比值为0.596,说明夏季PM_{2.5}中水溶性离子的二次源

污染以固定源污染为主。因子2方差贡献率为23.95%,K⁺有较高载荷。K⁺主要来自生物质的燃烧^[20~21],这是由于此时正值当地小麦收割,秸秆燃烧排放大量含K⁺污染物,附着在PM_{2.5}上。上述2个因子总方差贡献率为81.92%,很好地解释了PM_{2.5}中水溶性离子的全部来源。

夏季PM_{2.5~10}中水溶性离子主要受3个因子的影响。因子1方差贡献率为32.87%,Mg²⁺、Na⁺和SO₄²⁻载荷较大。Mg²⁺与SO₄²⁻在0.01水平上显著相关,相关性系数为0.974,即二者具有同源性,均来自土壤。因子2方差贡献率为28.65%,Ca²⁺载荷较大,同样代表土壤源。因子3方差贡献率为25.36%,NO₃⁻载荷较大,且NO₃⁻/SO₄²⁻比值为3.76,说明因子3主要受汽车尾气排放的影响。

冬季PM_{2.5}中水溶性离子主要受2个因子的影响。因子1方差贡献率为45.13%,Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺和F⁻载荷较大,其来源与夏季类似。因子2方差贡献率为35.78%,Cl⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻载荷较大,且NO₃⁻/SO₄²⁻比值为1.74,即因子2主要受汽车尾气和工业污染的影响。冬季PM_{2.5~10}中水溶性离子主要受3个因子的影响。因子1的方差贡献率为33.00%,Ca²⁺、Mg²⁺和Cl⁻载荷较大,Cl⁻与Ca²⁺、Mg²⁺均在0.05水平上显著相关,同属土壤源。因子2的方差贡献率为31.37%,NO₃⁻和SO₄²⁻载荷较大,二者在0.05水平上显著相关,相关性系数为0.885,即同属二次源,而NO₃⁻/SO₄²⁻比值为0.908,说明固定源和排放源对冬季PM_{2.5~10}中水溶性离子的贡献相当。因子3方差贡献率为28.59%,F⁻载荷较大,代表了工业污染的贡献。

表2 主成分分析因子载荷

Table 2 Factor loading from principal component analysis

项目	夏季 PM _{2.5}		夏季 PM _{2.5~10}		冬季 PM _{2.5}		冬季 PM _{2.5~10}	
	因子1	因子2	因子1	因子2	因子3	因子1	因子2	因子3
Ca ²⁺	0.767	0.437	0.093	0.949	-0.037	0.768	0.380	0.686
K ⁺	0.134	0.880	0.419	0.404	0.190	0.409	0.372	0.244
Mg ²⁺	0.980	-0.010	0.745	-0.410	-0.523	0.826	0.277	0.958
Na ⁺	0.333	0.547	0.873	0.180	0.094	0.974	-0.101	0.375
F ⁻	0.926	0.197	0.455	0.393	0.390	0.911	-0.127	0.414
Cl ⁻	0.921	-0.052	-0.088	0.477	-0.293	0.053	0.867	0.890
NO ₃ ⁻	0.953	0.196	0.162	-0.449	0.863	0.227	0.934	0.224
SO ₄ ²⁻	0.588	-0.455	0.761	-0.508	-0.374	0.056	0.923	0.343
方差贡献率/%	57.97	23.95	32.87	28.65	25.36	45.13	35.78	33.00

综上所述,淮南市大气颗粒物中水溶性离子的主要来源为土壤源、工业污染及二次转化。然而,不同季节、不同粒径的颗粒物中水溶性离子的来源具有一定差异,表现在:①冬季PM₁₀中Cl⁻和F⁻的质量浓度明显高于夏季,且主要赋存于PM_{2.5}中,来源于工业废气排放,而冬季PM_{2.5~10}中Cl⁻则主要来源于土壤。②无论是夏季还是冬季,二次源都是淮南市大气颗粒物的主要污染源,而对比冬、夏两季PM₁₀中NO₃⁻/SO₄²⁻比值可知,冬季(1.65)>夏季(0.94),说明冬季二次源污染以汽车尾气排放为主,而夏季汽车尾气和燃煤排放贡献接近。

3 结论

(1) 淮南市冬夏季大气颗粒物中水溶性离子平均值均为细粒子>粗粒子,冬季PM_{2.5~10}中水溶性离子平均值与夏季相近,而冬季PM_{2.5}中水溶性离子平均值是夏季的3倍以上,污染较为严重。

(2) Ca²⁺、NO₃⁻和SO₄²⁻是主要的水溶性离子。各功能区夏季PM_{2.5}中总水溶性离子质量浓度由高到低为化工区>采矿区>商业区>文教区>居民区>对照区,PM_{2.5~10}中总水溶性离子质量浓度由高到低为采矿区>文教区>化工区>对照区>商业区>居民区。冬季各功能区PM_{2.5}中总水溶性离子质量浓度普遍高于夏季。

(3) 淮南市大气颗粒物中水溶性离子的主要来源包括土壤源、工业污染及二次转化,土壤源对粗细粒子均有较大贡献。不同季节和不同粒径的颗粒物中水溶性离子的来源具有一定差异。冬季二次污染源主要以汽车尾气排放为主,而夏季汽车尾气和燃煤排放贡献接近。

[参考文献]

- [1] 莫招育,杜娟,刘慧琳,等.桂林市冬季大气PM_{2.5}中重金属污染物健康风险评估[J].环境监测管理与技术,2019,31(4):23~27.
- [2] 杨叶,郑刘根,程桦.淮南市大气颗粒物污染特征研究[J].环境监测管理与技术,2017,29(1):16~20.
- [3] LAI S C,ZHAO Y,DING A J,et al. Characterization of PM_{2.5} and the major chemical components during a 1-year campaign in rural Guangzhou, Southern China [J]. Atmospheric Research, 2016,167:208~215.
- [4] 梁娟珠,周俊佳.福州市大气污染空间分布特征分析[J].环境监测管理与技术,2019,31(2):30~34.
- [5] 张胜华,黄伊宁,毛文文,等.上海大气颗粒物中无机离子的粒径分布及其季节变化[J].环境科学学报,2019,39(1):72~79.
- [6] LIN C C,HUANG K L,TSAI J H,et al. Characteristics of water-soluble ions and carbon in fine and coarse particles collected near an open burning site [J]. Atmospheric Environment, 2012,51:39~45.
- [7] 杨丽丽,冯媛,靳伟,等.石家庄市大气颗粒物中水溶性无机离子污染特征研究[J].环境监测管理与技术,2014,26(6):17~21.
- [8] WANG H L,AN J L,CHENG M T,et al. One year online measurements of water-soluble ions at the industrially polluted town of Nanjing, China: Sources, seasonal and diurnal variations [J]. Chemosphere,2016,148:526~536.
- [9] HUANG X J,LIU Z R,ZHANG J K,et al. Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing [J]. Atmospheric Research,2016,168:70~79.
- [10] 程渊,吴建会,毕晓辉,等.武汉市大气PM_{2.5}中水溶性离子污染特征及来源[J].环境科学学报,2019,39(1):189~196.
- [11] 范佳民,郑刘根,姜春露,等.淮南市城区地表灰尘重金属分布特征及生态风险评价[J].生态环境学报,2014,23(10):1643~1649.
- [12] 郭清彬,程学丰,侯辉,等.大气PM₁₀中多环芳烃的污染特征[J].环境化学,2010,29(2):189~194.
- [13] 胡煜,郑刘根,程桦,等.淮南市PM_{2.5}中PAHs污染特征及来源分析[J].环境监测管理与技术,2016,28(6):33~37.
- [14] DENG X L,SHI C E,WU B W,et al. Characteristics of the water-soluble components of aerosol particles in Hefei, China [J]. Journal of Environmental Sciences,2016,42:32~40.
- [15] 于阳春,董灿,王新峰,等.济南市秋季大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布研究[J].中国环境科学,2011,31(4):561~567.
- [16] 耿彦红,刘卫,单健,等.上海市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布特征[J].中国环境科学,2010,30(12):1585~1589.
- [17] 薛国强,朱彬,王红磊.南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析[J].环境科学,2014,35(5):1633~1643.
- [18] 曹润芳,闫雨龙,郭利利,等.太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征[J].环境科学,2016,37(6):2034~2040.
- [19] 宁伟征,狄世英,刘焕武,等.邢台市采暖季PM_{2.5}中水溶性离子污染特征及来源分析[J].环境监测管理与技术,2020,32(4):61~64.
- [20] WANG P,CAO J J,SHEN Z X,et al. Spatial and seasonal variations of PM_{2.5} mass and species during 2010 in Xi'an, China [J]. Science of the Total Environment,2015,508:477~487.
- [21] 陆晓波,喻义勇,傅寅,等.秸秆焚烧对空气质量影响特征及判别方法的研究[J].环境监测管理与技术,2014,26(4):17~21.

本栏目编辑 谢咏梅