

某地区大气颗粒物污染特征与来源解析

崔雪洁¹ 韩昆²

1. 华通力盛(北京)智能检测集团有限公司; 2. 山东正实环保科技有限公司

摘要:随着我国大气污染治理投入力度的增加,我国的环境空气质量得到了明显的改善,但是仍然会存在一定的重度雾霾天气发生的情况,特别是京津冀地区,雾霾天气较为严重。大气中所包含的颗粒污染物是导致雾霾天气发生的重要因素,所以在进行雾霾天气治理的过程中,充分分析大气颗粒污染物的特征和来源,并进行针对性地治理是提升大气污染治理效果的重要方式。本文将对某地区地大气颗粒污染物的特征和来源进行详细的分析,希望对大气污染治理提供一定的参考。

关键词:大气颗粒物; 化学成分; 污染特征; 来源解析

【DOI】10.12254/j.issn.2096-6539.2024.01.115

引言

按照空气动力学相当直径(D_n)可以将大气颗粒物分为总悬浮颗粒物($D_n \leq 100 \mu\text{m}$)和可吸入颗粒物($D_n \leq 10 \mu\text{m}$)两种类型。同时可以将可吸入颗粒物分为 $2.5 \mu\text{m} \leq D_n \leq 10 \mu\text{m}$ 的粗颗粒物 PM_{10} 、 $1.0 \mu\text{m} \leq D_n \leq 2.5 \mu\text{m}$ 的细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 以及 $D_n \leq 1.0$ 的超细颗粒物 PM_1 。通过对大气颗粒物的物质结构构成进行分析,可以发现,碳组分、水溶性离子和无机元素是组成大气颗粒物的主要元素。每种大气颗粒物对大气污染的影响是不同的,同时不同颗粒物的来源会存在一定的差异。所以在进行大气颗粒物污染治理过程中,充分结合不同大气颗粒物的污染特征和来源解析就能够准确判断颗粒物的具体情况,从而针对性地采取治理措施,实现更好的大气污染治理。

一、数据处理与方法

(一)数据来源与处理方法

1. 离线数据来源

为了充分分析某地区的环境空气质量水平,本次研究选择了该地区范围内的6个国控点来对2022年1月~2022年12月期间该地区的空气质量进行采样。采样过程中选择大气中流量采样器,采样方式为每隔4天进行一次采样,采样时间控制为24h。采样过程中,采样滤膜选择9mm石英滤膜,采样前,将滤膜植入马弗炉中,通过500℃的温度加热4h,冷却至室温后进行密封保存。采样完成后,对滤膜进行密封、避光处理,并保存在-4℃的环境下保存等待分析。

2. 在线数据来源

2022年2月~2023年1月期间该地区颗粒物实时质量浓度检测数据来源于我国空气质量实时发布平台,时间分辨率为1h;气象数据来源于中国气象数据网,分辨率为1h。

3. 颗粒物质量测定

严格按照《环境空气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的测定重量法》关于大气颗粒物质量测定标准来采用梅特勒1/10000天平来进行颗粒物质量测定,测定过程中,确保两次重复测定的误差小于0.4mg。称重后,通过锡纸和密封袋对滤膜样品进行避光、密封处理,并存放于-20℃环境中保

存。大气颗粒物质量浓度按照公式(1)进行计算。

$$\rho = \frac{w_2 - w_1}{V} \times 1000 \quad (1)$$

式中: ρ 表示大气颗粒物质量浓度,单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; w_1 表示空白滤膜的质量,单位为g; w_2 表示采样后滤膜的质量,单位为g; V 表示标况下采样体积,单位为 m^3 。

4. 碳组分测定

大气颗粒物中有机碳(OC)、碳元素(EC)的质量浓度通过热反射法(TOR)来进行测定。测定过程中,在纯氦环境中将滤膜样品逐渐升温至120℃、250℃、450℃和550℃,可以得到OC1、OC2、OC3和OC4;然后再将滤膜植入 He/O_2 环境中升温至550℃、700℃和800℃得到EC1、EC2和EC3,同时在测定过程中部分OC会在加热的情况下碳化裂解为EC,形成裂解碳OPC,所以 $\text{OC} = \text{OC1} + \text{OC2} + \text{OC3} + \text{OC4} + \text{OPC}$; $\text{EC} = \text{EC1} + \text{EC2} + \text{EC3} - \text{OPC}$ 。将1/4石英滤膜来进行碳组分分析,通过大气有机碳/无机碳分析仪对OC质量浓度、EC质量浓度以及碳八组分质量浓度进行测量。并通过公式(2)进行计算。

$$C = \frac{(C' \times n)}{V} \quad (2)$$

式中: C 表示整个样品碳浓度; C' 表示 1.5cm^2 样品测得碳浓度; n 表示样品有效面积; V 表示采样标况体积。

5. 元素组分测定

本次研究采用电感耦合等离子体质谱仪来对大气颗粒物中的24种无机元素组分质量浓度进行测定。测定过程中,首先对颗粒物滤膜样品通过微波消解仪进行消解处理,将样品通过陶瓷剪刀剪碎置入消解罐中,然后加入10mL电子级的硝酸,使样品完全浸没在液体中,然后转移到微波转盘上,进行消解处理。消解步骤如表3所示。消解结束后,当消解仪温度冷却到80℃以下后,将消解罐取出放入通风橱中,通过10mL超纯水淋洗,然后静置30min。通过 $0.22 \mu\text{m}$ 过滤器进行过滤处理,然后定容到25mL,并转入聚四氟乙烯瓶中进行避光保存。然后通过超纯水将1mL的浓度为 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ 的ICP-MS调谐液定容至100mL,此时调谐液的浓度为100ppb,然后再从100ppb的调谐液中取1mL调谐液通过超纯水定容至100mL,此时调谐液的浓度为1ppb,将调配好的调谐液置入聚四氟乙烯瓶中保存待用,然后配置24种元素混合标准系列,从而得到24种元素的测得标准曲线和检出限。大气颗粒物中无机元素的质量浓度通过公式(3)计算。

$$\rho_m = \frac{\rho V n \times 10^{-3}}{V_{\text{std}}} \quad (3)$$

式中: ρ_m 表示大气颗粒物中无机元素的质量浓度; ρ 表示试样中无机元素浓度; V 表示消解后样品体积,定为25mL; n 表示滤膜切割份数, $n=4$ 。

表1 微波消解步骤

步骤	温度/℃	保持时间/min	压力/atm
1	100	3	15
2	120	3	20
3	150	3	25
4	180	3	30
5	200	15	35

二、大气颗粒物污染特征

通过对该地区PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁的质量浓度变化情况进行分析,可以发现该地区大气颗粒物浓度呈单峰分布,具有明显的季节性特征。如图1,表2所示。可见该地区大气颗粒物浓度存在明显的季节性变化特点,夏季大气颗粒物浓度较低,冬季大气颗粒物浓度明显较高。同时结合该地区不同季节的平均温度和相对湿度以及风速进行分析可以发现该地区春季平均温度为15.27℃,平均相对湿度为40.25%,平均风速为1.52m/s;夏季平均温度为28.58℃,平均相对湿度为60.87%,平均风速为1.24m/s;秋季平均温度为14.25℃,平均相对湿度为51.46%,平均风速为1.08m/s;冬季平均温度为-1.21℃,平均相对湿度为43.58%,平均风速为0.89m/s。可以发现春季PM₁₀浓度较高的原因是风速较大,导致扬尘污染严重。

表2 某地区2022年1月~2022年12月平均PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁质量浓度表

月份	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁
1	286.49±100.12	174.56±69.98	152.36±50.69
2	214.65±87.65	171.58±65.48	145.87±49.52
3	184.36±55.64	165.42±51.65	136.48±48.97
4	134.48±45.98	65.42±31.66	41.35±26.35
5	128.37±31.65	50.98±29.61	39.87±23.56
6	120.19±30.17	48.66±20.14	35.33±25.22
7	122.95±35.45	51.69±32.14	41.21±29.14
8	136.16±50.41	62.56±35.87	61.42±31.58
9	169.45±50.69	71.45±42.39	66.37±42.14
10	221.36±65.14	80.45±51.98	67.49±35.98
11	263.75±80.45	166.45±54.88	139.45±51.46
12	275.42±91.98	170.69±58.42	147.58±48.65

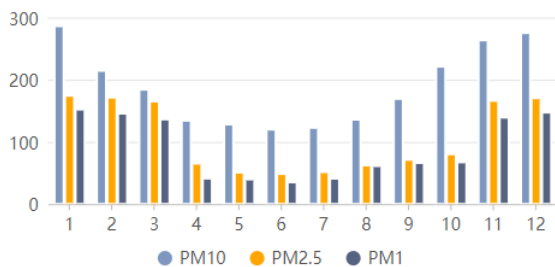


图1 某地区2022年1月~2022年12月平均PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁质量浓度图

三、PM_{2.5}化学组分特征分析及源解析

(一) PM_{2.5}中含碳组分特征分析

通过对该地区大气颗粒物中的OC、EC的浓度进行分析,得到该地区不同季节OC、EC平均浓度和比例,如表

3所示。相关研究表明,当OC/EC的比值大于2时,则存在二次有机碳(SOC),水泥杆存在严重的二次污染情况。通过该数据已发现该地区全年都存在较为明显的二次污染情况,同时呈较为明显的季节性特征,其中夏季二次污染最严重,冬季二次污染最轻。导致这一情况的主要因素是夏季光化学反应较为活跃,导致一次有机碳(POC)通过光化学反应生成了SOC。同时,夏季,植物生长活动更加活跃,释放的有机物也可能导致OC/EC的比例上升。

表3 某地区PM_{2.5}中OC、EC平均浓度和比例

季节	OC (μg/m ³)	EC (μg/m ³)	OC/EC
全年	15.62±11.23	2.81±2.69	5.56
春季	9.72±4.62	1.49±0.91	6.42
夏季	8.81±1.98	0.91±0.32	9.57
秋季	15.52±12.10	3.12±2.11	5.15
冬季	26.55±10.42	5.49±3.39	4.91

(二) 碳组分来源分析

通过对大气颗粒物中OC₁、OC₂、OC₃、OC₄、EC₁、EC₂、EC₃以及OPC等8个碳组分进行研究就可以得到碳组分的来源情况,如表4所示。通过对本地区不同季节的碳组分占比情况进行分析,如图2所示。可以发现春季OC₃、OC₄的占比相对较高,说明春季大气颗粒物碳组分的主要污染来源;夏季OC₂、EC₂的占比相对较高,说明夏季大气颗粒物碳组分主要来源是燃煤和机动车;秋季OPC、OC₁的占比相对较高,说明秋季大气颗粒物碳组分主要来源是生物燃烧和机动车尾气;而冬季碳组分占比分布较为均匀,说明大气颗粒物碳组分来源情况较为复杂。

表4 碳组分主要来源表

污染来源	特征组分
生物燃烧	OC ₁
道路扬尘	OC ₃ 、OC ₄
燃煤排放	OC ₂
机动车尾气	OC ₂ 、OC ₃ 、OC ₄ 、OPC、EC ₁ 、EC ₂
汽油车尾气	OPC、EC ₁
柴油车尾气	EC ₂ 、EC ₃

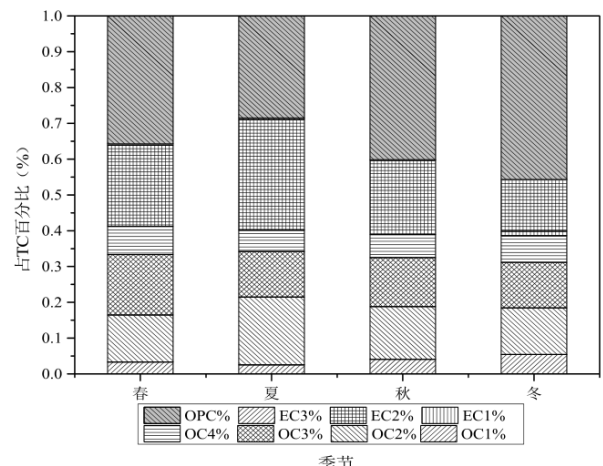


图2 不同季节碳组分占比情况图

(三) PM_{2.5}元素组分分布特征

通过上文所述的元素浓度检测方式得到该地区不同季节中大气颗粒物中所检出的24种元素的浓度情况,如表5所示。可见大气颗粒物中元素浓度存在较大的差异性,其中Mg、Al、K等元素质量浓度位于1-10 μg/m³范围内;Ba、Mn、Cu等元素的浓度位于10-100 μg/m³范围内;Ga、V、Cd等元素浓度位于0.1-10 μg/m³范围内。同时含量较多的5中元素的占比在48%以上。同时,不同季节情况下,相同元素的含量存在一定的差异性。

表5 不同季节PM2.5中元素平均浓度

元素	春季ng/m ³	夏季ng/m ³	秋季ng/m ³	冬季ng/m ³	年平均ng/m ³
Li	7.44	13.84	11.71	9.75	10.69
Be	0.29	0.24	0.14	0.17	0.21
Na	2460.15	1308.45	4739.42	807.55	2328.89
Mg	6741.58	8223.14	6014.56	3642.12	6155.35
Al	4162.18	668.45	1175.48	2139.56	2036.42
K	3749.56	588.45	1102.36	1141.25	1645.41
V	4.84	1.88	0.39	0.93	2.01
Cr	37.15	161.43	97.88	201.56	124.51
Mn	17.12	90.56	82.45	76.36	66.62
Fe	1805.75	887.22	952.46	1917.85	1390.82
Co	10.65	8.14	5.64	5.88	7.57
Ni	39.54	91.85	52.18	100.49	71.02
Cu	115.99	151.48	53.74	87.16	102.09
Ga	7.69	2.89	3.35	2.19	4.03
As	12.18	10.09	10.87	6.33	9.87
Se	13.74	8.39	18.56	4.11	11.20
Rb	10.01	5.78	5.25	4.99	6.51
Sr	35.02	15.45	14.20	19.68	21.09
Ag	0.18	1.44	3.52	2.47	1.90
Cd	3.22	1.31	0.83	1.49	1.71
In	0.88	1.06	1.69	1.32	1.24
Cs	2.33	1.29	0.83	1.48	1.48
Ba	191.25	36.47	41.25	49.87	79.71
Bi	2.74	5.62	9.41	3.65	5.36

(四) 元素富集因子分析

本次研究通过富集因子分析法来对PM_{2.5}中元素的富集程度进行分析,通过对该地区PM_{2.5}中元素的含量和土壤背景值的含量进行对比分析来对其富集程度进行判断。根据对比值EF情况来分析元素的来源情况,如表6所示。可以发现Cu、Cd等元素的EF值大于100,说明PM_{2.5}中该元素的含量与人为元素有较大的联系,同时根据相关文献研究可以发现Mg元素含量与建筑扬尘有直接关系,Cr、Co、Ni、Cu以及Cd等主要来源于工业生产排放,而As主要是受到燃煤源的影响。

结语

综上所述,本文通过对某地区大气颗粒物进行了一年的数据收集和检测,来对该地区大气颗粒物污染特征进行了分析,可以发现该地区大气颗粒物污染具有较为明显的季节性特征,夏季污染较轻,冬季污染较为严重。同时通过对大气颗粒物中碳组分、元素组分以及水溶性离子组分进行了总的分析发现:(1)OC、EC浓度呈季节性变化,浓度为冬季>春季>秋季>夏季,并

表6 某地区PM2.5中各元素富集因子计算结果

元素	EF值
Na	6.79
Mg	23.44
K	2.68
V	0.84
Cr	65.29
Mn	5.12
Fe	1.51
Co	19.60
Cu	148.12
As	47.29
Cd	484.09
Ni	82.57

根据对八碳组分在不同季节的占比进行了分析,得到扬尘污染时春季大气颗粒物污染的主要因素,燃煤和机动车是夏季颗粒物污染的主要因素,生物燃烧和机动车尾气是秋季颗粒物污染的主要因素,而冬季大气颗粒物污染来源较为广泛。(2)该地区大气颗粒物元素浓度呈季节性变化,春季>秋季>夏季>冬季,通过对各元素的EF值进行分析,发现到该地区PM_{2.5}中元素组分受到人为因素的影响。(3)通过对该地区PM_{2.5}中水溶性离子浓度进行分析,可以发现,扬尘污染、二次源以及工业污染源是春季大气颗粒物中水溶性离子的主要来源,机动车尾气、燃煤、工业源和扬尘是夏季大气颗粒物中水溶性离子的主要来源,生物燃烧、燃煤、工业源是秋季大气颗粒物中水溶性离子的主要来源,二次源、扬尘和工业源是冬季大气颗粒物中水溶性离子的主要来源。

参考文献

[1]王雪涵,张文慧,毕晓辉,等.2001—2020年天津市大气污染特征的演变与防治历程[J].环境科学研究,2022,35(4):945-955.
 [2]刘一鸣,郑浩阳,陈阁香,等.华南沿海地区夏初PM2.5水溶性离子特征及来源解析[J].环境科学学报,2023,43(1):237-246.
 [3]曹宇坤,温天雪,张小玲,等.华北典型农业区PM2.5组分分析与来源解析[J].大气科学,2021,45(4):819-832.
 [4]方冬青,魏永杰,黄伟,等.北京市2014年10月重霾污染特征及有机碳来源解析[J].环境科学研究,2016,29(1):12-19.
 [5]石耀鹏,胡京南,褚晰晰,等.基于空气质量监测数据的钢铁行业污染源识别方法[J].环境科学,2022,43(5):2427-2435.
 [6]葛琳琳.长三角地区典型沿海城市大气细颗粒物污染特征与来源解析[D].浙江:浙江大学,2016.
 [7]魏明娜.乌鲁木齐地区大气颗粒物PM2.5和PM10中水溶性离子污染特征与来源解析[D].新疆:新疆农业大学,2016.
 [8]朱家贤.石家庄市PM2.5和O3污染优化调控研究[D].北京:北京工业大学,2022.

作者简介:崔雪洁(1994.12-),女,汉族,山东省寿光市,本科,毕业于青岛农业大学,现有职称:初级工程师,研究方向:环境检测。