

南京市城区 PM_{2.5} 中化学组分演变特征

刘军, 陆晓波, 陈新星, 孙思思

(江苏省南京环境监测中心, 江苏 南京 210013)

摘要: 于2011—2017年在江苏省南京环境监测中心办公楼顶开展PM_{2.5}监测采样, 分析其样品中OC、EC、水溶性离子和20余种无机元素等组分演变特征。结果表明, NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、OC、EC等是PM_{2.5}的主要组分, 且大部分组分值随ρ(PM_{2.5})降低呈下降趋势; OC在2016—2017年成为占比最大的组分; ρ(NO₃⁻)/ρ(SO₄²⁻)由0.9上升至1.3, ρ(OC)/ρ(EC)由3.2上升至3.6, 均呈持续上升趋势; 机动车污染和有机碳污染明显加重, 南京大气污染类型从传统煤烟型污染向煤烟型与氧化型污染共同主导的复合型污染转变; K⁺、Cl⁻、SO₄²⁻等水溶性离子和痕量元素K、Al、Ca、Na、Mg等值持续下降, 说明工业污染减排、燃煤总量控制和污染治理、扬尘管控和秸秆禁烧效果显著。

关键词: 细颗粒物; 水溶性离子; 有机碳; 元素碳; 无机元素; 南京市

中图分类号: X831

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2020)04-0040-05

Study on the Evolution Characteristics of Chemical Components in PM_{2.5} in Urban Area of Nanjing

LIU Jun, LU Xiao-bo, CHEN Xin-xing, SUN Si-si

(Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu, 210013 China)

Abstract: The evolution characteristics of OC, EC, water-soluble ions and more than 20 inorganic elements were analyzed in PM_{2.5} samples which were collected from the top of office building of Nanjing Environmental Monitoring Center during 2011 to 2017. The results presented that the main components of PM_{2.5} in Nanjing were NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, OC, and EC, etc. Most components declined with the decrease of PM_{2.5} concentration. OC became the major component in 2016—2017. Moreover, ρ(NO₃⁻)/ρ(SO₄²⁻) and ρ(OC)/ρ(EC) showed a rising trend. The ratio of ρ(NO₃⁻)/ρ(SO₄²⁻) raised from 0.9 up to 1.3, while ρ(OC)/ρ(EC) raised from 3.2 up to 3.6. Motor vehicle pollution and organic pollution had significantly aggravated. The air pollution in Nanjing was changing from the traditional soot-type pollution to the combined pollution dominated by both soot-type and oxidation-type pollution. The concentrations of K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ and trace elements K, Al, Ca, Na, Mg decreased continuously, which shows that the effect of industrial pollution reduction, coal combustion total amount control and pollution control, dust pollution management and straw burning ban were significant.

Key words: PM_{2.5}; Water-soluble ions; OC; EC; Inorganic elements; Nanjing City

近年来,我国大气污染防治工作取得积极进展,但随着社会经济快速发展和工业化、城市化进程的加速,污染形势依然严峻,呈现出煤烟型与氧化型污染共存的复合型大气污染特征^[1]。以大气细颗粒物(PM_{2.5})污染为特征的大范围灰霾天气频发,不仅对公众健康造成严重威胁,而且成为影响社会经济可持续发展的阻力。为贯彻落实大气污

染防治行动计划,科学有效地开展颗粒物污染防治,全面认识PM_{2.5}来源与化学组分演变特征,国内大部分城市陆续开展了PM_{2.5}来源解析工作^[2-5]。研究表明^[6],PM_{2.5}来源组成复杂,主要成分包括无机元素、元素碳(EC)、有机碳(OC)、水溶性离子等,这些物质的总质量占据了PM_{2.5}总质量的70%以上。不同的污染过程、季节、气象条件和地域地

收稿日期:2020-04-14;修订日期:2020-05-09

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(201707)

作者简介:刘军(1979—),男,工程师,本科,从事环境空气自动监测和管理工作。

理条件等,都会使 PM_{2.5} 具备不同的成分特征^[7-10],而城市不同区域的 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 存在差异,其化学成分可能也会有差异。现于 2011—2017 年在江苏省南京监测中心办公楼顶点位开展 PM_{2.5} 监测采样,分析其样品中 OC、EC、水溶性离子和 20 余种无机元素组分和演变特征。

1 研究方法

1.1 采样点位

江苏省南京环境监测中心办公大楼 6 楼顶 (E118.76°, N32.06°) (以下简称监测站点位)。

1.2 采样时间

2011 年 10、11 月,2012 年 1、4 月,2013 年 8、12 月,2014 年 1、4、8 和 10 月,2015 年 1、4 和 8 月,2016 年 1、4、8 和 11 月,2017 年 2、5、8 和 11 月。

1.3 采样仪器

RP-2300 型四通道采样器(美国赛默飞世尔科技公司),采样流量 16.7 L/min。

1.4 分析项目

PM_{2.5}、硝酸根离子(NO_3^-)、硫酸根离子(SO_4^{2-})、铵离子(NH_4^+)、氯离子(Cl^-)、钾离子(K^+)、钙离子(Ca^{2+})、镁离子(Mg^{2+})、钠离子(Na^+)、OC、EC、钙(Ca)、铝(Al)、钾(K)、锌(Zn)、铜(Cu)、镍(Ni)、铬(Cr)、钠(Na)、镁(Mg)、铊(Tl)、铅(Pb)、砷(As)、硒(Se)、锶(Sr)、钡(Ba)、锰(Mn)、钴(Co)、钒(V)、铁(Fe)、锂(Li)、镉(Cd)、银(Ag)、铈(Ce)。

1.5 样品采集和质量控制

根据滤膜特性和实验室分析需要,每组样品采集 2 张石英滤膜用于分析水溶性离子、碳组分等;2 张特氟龙滤膜用于分析 PM_{2.5} 和无机元素等。滤膜的存储与运输、切割器清洗、气密性检查等质控措施按《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656—2013)要求执行。仪器流量检查校准要求误差 $< \pm 2\%$,每次同步采集全程序空白质控样。

1.6 样品处理及分析

石英膜预处理在马弗炉中 500℃ 高温烘烤 4 h,使用铝箔纸包裹,低温避光保存。特氟龙滤膜于恒温恒湿箱中平衡 24 h,使用感量为 0.01 mg 分析天平初次称重,相同条件下平衡 1 h 后再次称重,2 次质量之差要求 < 0.04 mg。水溶性离子组分采用离子色谱法分析,碳组分采用热-光透射

法,无机元素采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。按照《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南(试行)》要求,严格落实质量控制和质量保证措施。

1.7 手工采样数据的代表性

2011—2017 年按春、夏、秋、冬 4 个季节采样,每个季节一般连续采样 20 d,每天连续采样至少 22 h,共采集有效样品 327 个。不同季节 PM_{2.5} 手工采样与自动监测比较见图 1。由图 1 可见,相关系数为 0.92,斜率为 0.95,两者具有较高的一致性和可比性。

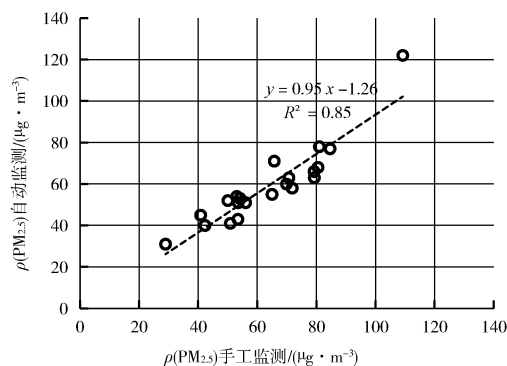


图1 2011—2017 年 PM_{2.5} 手工监测与在线连续监测的对比

2 结果与讨论

现分 2011—2013 年、2014—2015 年、2016—2017 年 3 个阶段分析 PM_{2.5} 组分演变特征。2013 年国务院颁布实施《大气污染防治行动计划》(以下简称《国十条》),为了解《国十条》实施前 PM_{2.5} 组分特征基础状况,将 2011—2013 年作为第 1 阶段;2014 年南京举办青奥会,期间强化了工业污染、机动车排放及工地扬尘等管控措施,相关措施沿用至 2015 年秋冬季大气污染管控中,将 2014—2015 年作为第 2 阶段分析管控措施对 PM_{2.5} 组分变化的影响;将 2016—2017 年作为第 3 阶段,分析《国十条》收官阶段的 PM_{2.5} 组分变化情况。

2.1 PM_{2.5} 质量重构对比分析

PM_{2.5} 来源复杂,尚无法对所有组分进行直接测量。为了解各组分对 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 的相对贡献,通常采用质量平衡方法,利用已知组分浓度对 PM_{2.5} 进行化学质量重构。选择有机物(OM)、EC、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、土壤尘(CM)、微量元素(TEO)和其他未识别成分进行 PM_{2.5} 质量重构。OM 重构选择

1.4 作为换算系数^[11], 即 $OM = 1.4 \times OC$; CM 重构采用杨复沫等^[12]的经验公式估算, 即 $CM = 2.20 \times Al + 2.49 \times Si + 1.63 \times Ca + 2.42 \times Fe + 1.93 \times Mg$, 其中 Si 值的估算利用 Shen 等^[13]推荐的公式, 即 $Si = 1.82 \times Al$; TEO 采用 Landis 等^[14]推荐的经验公式进行估算: $TEO = 1.3 \times [0.5 \times (Sr + Ba + Mn + Co + Rb + Ni + V) + 1.0 \times (Cu + Zn + Mo + Cd + Sn + Sb + Tl + Pb + As + Se + Ge + Cs + Ga)]$ 。最终确定 PM_{2.5} 重构质量 = $1.4 \times OC + EC + SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^+ + 6.73 \times Al + 1.63 \times Ca + 2.42 \times Fe + 1.93 \times Mg + 1.3 \times [0.5 \times (Sr + Ba + Mn + Co + Rb + Ni + V) + 1.0 \times (Cu + Zn + Mo + Cd + Sn + Sb + Tl + Pb + As + Se + Ge + Cs + Ga)]$ 。

利用上述公式得出 PM_{2.5} 组分重构值和实测值比较, 见图 2。相关系数为 0.83, 重构后的质量约占实际质量的 97%, 表明研究测定的组分基本包括了 PM_{2.5} 中最主要的组分。但在 $\rho(PM_{2.5}) > 150 \mu g/m^3$ 时, 重构结果出现相对较大的偏差, 主要原因可能是未测得的组分在重污染过程中其值较高引起的误差。

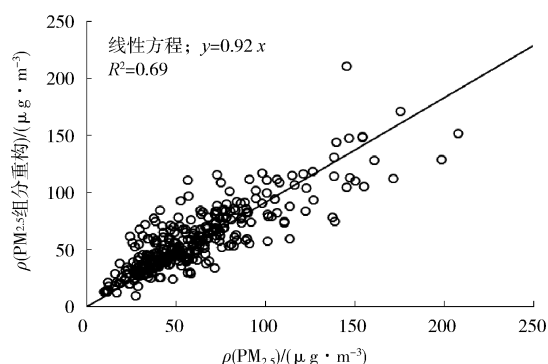


图2 $\rho(PM_{2.5})$ 和组分重建结果线性分析

对 2011—2017 年监测站点位的 PM_{2.5} 分 3 阶段进行化学质量重构, 见图 3(a)(b)(c)。由图 3 可见, SO_4^{2-} 、CM 占比持续下降, NH_4^+ 、EC 占比基本稳定, 但 OM、 NO_3^- 占比均呈 V 型上升趋势, TEO 占比则持续上升。2016—2017 年 PM_{2.5} 主要组分贡献排序为: $OM > NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > CM > EC > 其他 > TEO$ 。

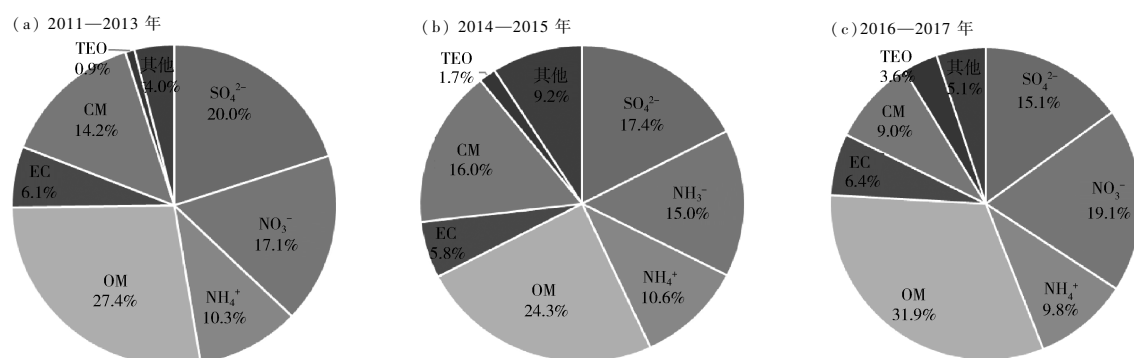


图3 2011—2017 年监测站点位 PM_{2.5} 化学质量重构

2.2 PM_{2.5} 化学组成的总体演变特征

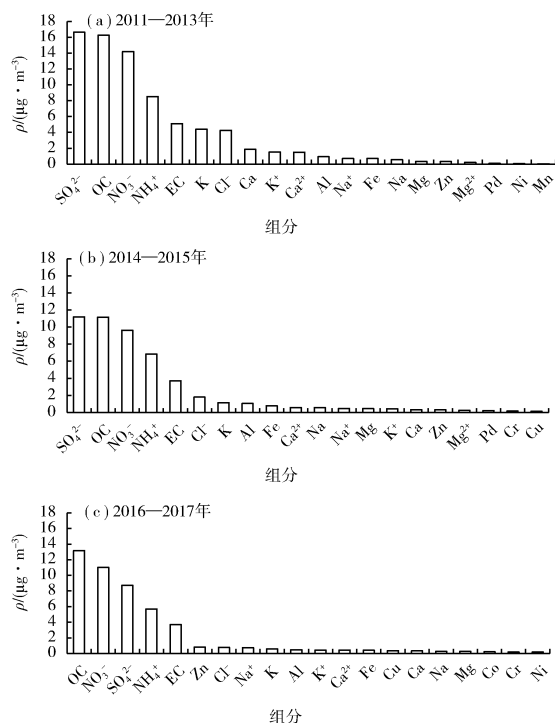
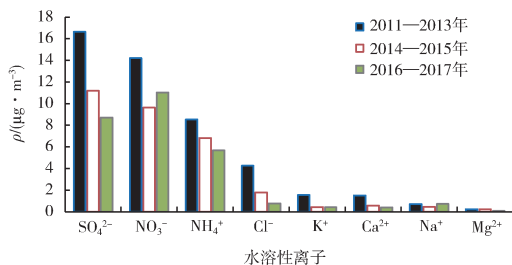
2011—2017 年监测站点位 PM_{2.5} 化学组成年度变化见图 4(a)(b)(c)。由图 4 可见, 水溶性离子、碳组分和无机元素是 PM_{2.5} 的主要组分。水溶性离子中, 除 Na^+ 外, 总体值均呈现持续下降趋势, 降幅为 22.4% ~ 81.7%, 其中 $\rho(Cl^-)$ 降幅最大, $\rho(SO_4^{2-})$ 、 $\rho(NH_4^+)$ 降幅较大, 分别为 47.6% 和 33.4%, $\rho(NO_3^-)$ 则呈 V 型变化趋势, 降幅最小, 为 22.4%。

碳组分中 $\rho(OC)$ 呈 V 型变化趋势, 总体下降 19.0%, 并在 2016—2017 年成为 PM_{2.5} 中贡献占比最大的组分; $\rho(EC)$ 在 2014—2015 年下降 27.7%

后基本维持不变。无机元素中 Ca、Al、K 等主要元素值均有不同程度的下降, 但 Zn、Cu、Ni、Cr 等微量元素值则有不同幅度的上升。

2.3 水溶性离子的演变特征

2011—2017 年水溶性离子中, 除 Na^+ 外, 其余离子均有不同程度的降低, 见图 5。由图 5 可见, 表征土壤和扬尘污染的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 分别下降 72.7% 和 66.8%。 K^+ 主要来源于生物质燃烧^[15], 下降幅度达到 72.9%, 与 2014 年起全面启动秸秆禁烧工作有关。 Cl^- 主要来源于工业排放和燃煤, 降幅达到 81.7%, 说明工业和燃煤发电污染减排和全社会用煤量控制等工作取得显著成效。

图4 监测站点位3个阶段 PM_{2.5} 化学组成对比图5 监测站点位 PM_{2.5} 中水溶性离子变化状况

由图5可见,二次离子中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 值均呈下降趋势; NO_3^- 值呈现V型变化趋势,在2016—2017年有所反弹。 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 分别用于表征机动车等移动源污染贡献和燃煤等固定源污染贡献,2011—2013年和2014—2015年 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 均为0.9,2016—2017年 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为1.3,明显高于前2个阶段,主要是因为南京市机动车保有量及道路运输量逐年攀升,导致移动源污染加重。

2.4 碳组分的演变特征

2011—2017年碳组分 $\rho(\text{OC})$ 、 $\rho(\text{EC})$ 总体呈现下降趋势(表1)。EC来自含碳原料的不完全燃烧或者外源输送,是一种相对稳定的高聚合混合物,在大气中不会发生明显的化学反应,通常被作为一次污染的示踪物,而OC来源包括污染源直接

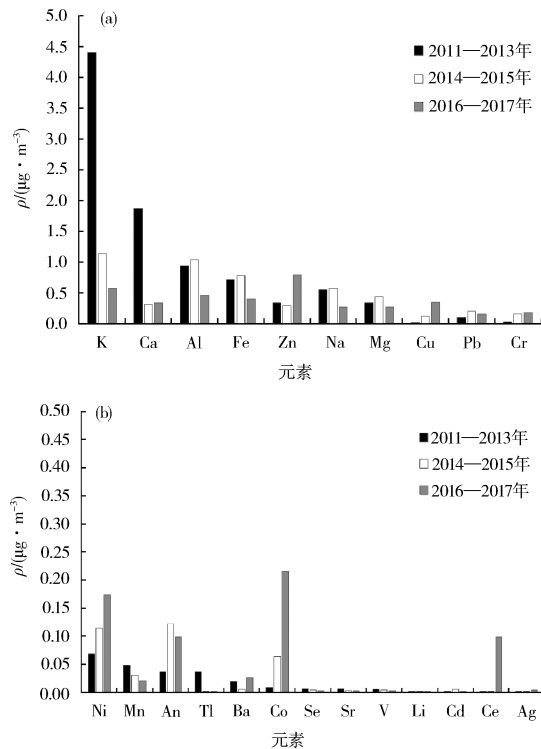
排放的一次有机碳(POC)和通过光化学反应生成的二次有机碳(SOC)。2014—2015年 $\rho(\text{OC})$ 、 $\rho(\text{EC})$ 均有明显下降,说明青奥会期间的污染管控措施对碳组分浓度起到了明显的改善作用。但2016—2017年 $\rho(\text{OC})$ 有所反弹, $\rho(\text{EC})$ 基本维持不变。 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 通常反映出碳气溶胶污染的转化过程,当 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC}) > 2.0$,表明大气中有SOC生成,且比值越大,说明 $\rho(\text{SOC})$ 越高。2011—2017年 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 呈上升趋势,且均 > 3.0 ,表明南京市城区存在较为明显的SOC污染。

表1 2011—2017年监测站点位 PM_{2.5} 中 $\rho(\text{OC})$ 、 $\rho(\text{EC})$ 及 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 的年际演变

年份	$\rho(\text{OC})/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho(\text{EC})/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	$\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$
2011—2013	16.3	5.1	3.2
2014—2015	11.1	3.7	3.0
2016—2017	13.2	3.7	3.6

2.5 无机元素的演变特征

2011—2017年K、Ca、Al、Fe、Na、Mg等主要无机元素值呈下降趋势,Zn、Cu、Ni、Cr等无机元素值呈上升趋势,见图6(a)(b)。

图6 监测站点位 PM_{2.5} 中无机元素的年际演变

由图6可见,2011—2017年均值排名在前10位的元素为:K>Ca>Al>Fe>Zn>Na>Mg>Cu>Pb>Cr; $\rho(K)$ 呈逐年下降趋势,且降幅明显,表明南京市采取控制秸秆禁烧措施取得显著成效;Al、Ca、Na、Mg为反映风沙尘、地表扬尘以及建筑扬尘等的贡献指标,其值均呈现下降趋势,说明扬尘污染管控措施有效;Zn、Pb、Cu反映了机动车排放污染贡献,其中Zn主要来源于金属冶炼、燃煤和垃圾焚烧等,机动车轮胎磨损也会产生Zn,Pb主要来自汽车尾气,车辆轮胎、润滑剂中均含Pb,这3个元素值持续上升,与南京市机动车保有量增加,污染物排放加大相吻合。Fe主要来源于冶金行业,其值呈下降趋势,说明针对冶金行业的污染防治措施效果显著。Ni、Cu、Cr等元素主要来源于电镀等金属深加工行业,其值呈持续上升趋势,需加强这方面的污染治理。

3 结论

(1) NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、OC等二次污染物是PM_{2.5}的主要组分,合计占比>60%,对PM_{2.5}具有重要贡献,需加强VOCs、 NO_x 、 NH_3 、 SO_2 等气态前体物的污染控制;

(2) 2011—2017年南京市中心城区PM_{2.5}中 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 持续下降, $\rho(\text{OC})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均呈现V型变化趋势,OC在2016—2017年成为占比最大的组分,同时 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 由0.9上升至1.3, $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 由3.2上升至3.6,表明南京市环境空气中机动车等移动源污染排放和二次有机物污染持续加重,大气污染类型从传统的煤烟型污染向煤烟型与氧化型污染共同主导的复合型污染转变;

(3) K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等水溶性离子和Al、Ca、Na、K等无机元素值持续下降,说明南京市持续开展的工业污染减排治理、秸秆禁烧和工地扬尘管控等措施效果显著。Zn、Pb、Cu、Ni、Cr等痕量元素值则呈上升趋势,需加强机动车及其衍生行业和电镀等金属深加工行业的污染治理措施和力度。

【参考文献】

- [1] 中国环境监测总站. 环境空气质量监测技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [2] 刘保献, 张大伟, 陈添, 等. 北京市PM_{2.5}主要化学组分浓度水平研究与特征分析[J]. 环境科学学报, 2015(12): 4053–4060.
- [3] 宋娜, 徐虹, 毕晓辉, 等. 海口市PM_{2.5}和PM₁₀来源解析[J]. 环境科学研究, 2015(10): 103–111.
- [4] 张彩艳, 吴建会, 张普, 等. 成都市冬季大气颗粒物组成特征及来源变化趋势[J]. 环境科学研究, 2014(7): 782–789.
- [5] 吴丹, 张立平, 夏广锋, 等. 沈阳市大气PM_{2.5}中多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. 环境监测管理与技术, 2020(1): 24–28.
- [6] HO K F, LEE S C, CHAN C K, et al. Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(1): 31–39.
- [7] 张秋晨, 朱彬, 龚佃利. 南京地区大气气溶胶及水溶性无机离子特征分析[J]. 中国环境科学, 2014, 34(2): 311–316.
- [8] 曹玲娟, 耿红, 姚晨婷, 等. 太原市冬季灰霾期间大气细颗粒物化学成分特征[J]. 中国环境科学, 2014, 34(4): 837–843.
- [9] 韩月梅, 沈振兴, 曹军骥, 等. 西安市大气颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征[J]. 环境化学, 2009, 28(2): 261–266.
- [10] 于艳科, 尹丽倩, 牛振川, 等. 中国海峡西岸城市群冬季PM_{2.5}和PM₁₀中水溶性离子的污染特征[J]. 中国环境科学, 2012, 32(9): 1546–1553.
- [11] NEIL H F. Retained nitrate, hydrated sulfates, and carbonaceous mass in federal reference method fine particulate matter for six eastern U. S. cities[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2003, 56: 500–511.
- [12] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮. 北京PM_{2.5}化学物种的质量平衡特征[J]. 环境化学, 2004, 23(3): 326–333.
- [13] SHEN Z, SUN J, CAO J, et al. Chemical profiles of urban fugitive dust PM_{2.5} samples in Northern Chinese cities[J]. Science of The Total Environment, 2016, 569: 619–626.
- [14] LANDIS M S, NORRIS G A, WILLIAMS R W, et al. Personal exposures to PM_{2.5} mass and trace elements in Baltimore, MD, USA[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(36): 6511–6524.
- [15] 宋宇, 唐孝炎, 方晨, 等. 北京市大气细粒子的来源分析[J]. 中国环境科学, 2002, 23(6): 11–16.