桂林市细颗粒物部分典型排放源的粒径谱及成分分析

杜娟,张志朋*,宋韶华,易春盛,计晓梅,黎泳珊
(桂林市环境监测中心站,广西　桂林　541002)

摘　要:采用在线单颗粒气溶胶质谱技术源解析方法,对桂林市 $PM_{2.5}$ 典型排放源的粒径和化学成分进行质谱分析,采集燃煤/燃气源、工业工艺源、扬尘源、油烟源 4 类共计 7 个典型排放源。结果表明,桂林市 4 类排放源细颗粒物的粒径分布为 0.25 ~ 1.25 μm,80% 以上的细颗粒分布在 0.2 ~ 1.0 μm 的小粒径范围,峰值约 0.68 μm。细颗粒物离子成分含有 Na^+、Mg^+、K^+、NH_4^+、Fe^+、Pb^+、Cd^+、V^+、Mn^+、Li^+、Al^+、Ca^+、Cu^+、Zn^+、Cr^+、CN^-、PO_3^-、NO_2^-、NO_3^-、Cl^-、SO_4^{2-}、SiO_3^- 等成分,桂林市细颗粒物为元素碳、有机碳元素碳、有机碳、富锰颗粒、富铁颗粒、富钾颗粒、矿物质、左旋葡聚糖以及其他金属等 9 类。

关键词:单颗粒气溶胶质谱;源解析;典型排放源;桂林;可入肺颗粒物
中图分类号: X513　　**文献标识码**:B　　**文章编号**:1674 - 6732(2016)05 - 0049 - 05

Particle Size Spectra and Chemical Composition Analysis of Some Typical Emission Source from $PM_{2.5}$ in Guilin

DU Juan, ZHANG Zhi-peng*, SONG Shao-hua, YI Chun-sheng, JI Xiao-mei, LI Yong-shan
(*Guilin Environmental Monitoring Center*, *Guilin*, *Guangxi* 541002, *China*)

Abstract: $PM_{2.5}$ of four categories were collected from seven typical emission sources in Guilin, such as coal-fired/gas source, industrial process source, dust source, and soot source. The particle size and chemical composition of $PM_{2.5}$ were analyzed using source apportionment of on-line single-particle aerosol mass spectrometry. The results showed that the particle size distribution of $PM_{2.5}$ of four category emission sources was between 0.25 μm and 1.25 μm, and more than 80% of $PM_{2.5}$ distributed in the range of 0.2 ~ 1.0 μm, which peaks at about 0.68 μm. Ionic components of $PM_{2.5}$ contained Na^+, Mg^+, K^+, NH_4^+, Fe^+, Pb^+, Cd^+, V^+, Mn^+, Li^+, Al^+, Ca^+, Cu^+, Zn^+, Cr^+, CN^-, PO_3^-, NO_2^-, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, SiO_3^-, etc. $PM_{2.5}$ in Guilin included nine classes, such as elemental carbon, organic carbon elemental carbon, organic carbon, manganese-rich particles, iron-rich particles, potassium-rich particles, minerals, L-glucan and other metals.

Key words: Single-particle aerosol mass spectrometry; Source apportionment; Typical emission source; Guilin; $PM_{2.5}$

桂林是世界著名的风景旅游名城、历史文化名城和国家环保模范城市。近年来随着经济、人口数量和各行各业的快速发展,城市环境空气质量逐年下降,出现了以颗粒物(PM_{10} 和 $PM_{2.5}$)为特征污染物的污染天气[1]。

2014 年桂林市 $PM_{2.5}$ 年均值为 66 μg/m^3,日均值达标率仅为 68.5%[2-4]。$PM_{2.5}$ 能导致大气能见度下降,是灰霾等大气污染现象产生的主要诱因,已成为影响城市空气质量的重要因素,对人体的健康也产生巨大威胁[5-6]。

开展大气细颗粒物($PM_{2.5}$)来源解析工作是开展细颗粒物污染防治工作的基础和前提,是制定环境空气质量达标规划和重污染天气应急预案的基础和依据。传统大气颗粒物源解析技术有 3 种:分别为排放源清单法、源扩散模型法和受体模型法[7]。近年来发展的单颗粒质谱在线源解析法是利用在线单颗粒气溶胶质谱技术发展起来的新型源解析方法。其通过对典型排放源直接采样质谱分析,获得源谱图,对代表性监测点位的细颗粒物进行直接分析,通过自适应共振神经网络分类方法

收稿日期:2016 - 01 - 05;**修订日期**:2016 - 06 - 18
基金项目:桂林市环境保护专项资金资助项目[201501(HJB-HZXZJ201501)]
作者简介:杜娟(1977—),女,高级工程师,农学学士,从事大气污染与防治研究工作。
*通讯作者:张志朋　E-mail:115040348@qq.com

(ART－2a)、k-means 等分类模型计算,定量解析各污染源类对环境空气中细颗粒物的贡献。该方法节省了对源样品和受体样品膜收集、实验室分析的烦琐步骤,实现快速、精准、连续地进行源解析,而且成本远低于传统的实验室分析[8－16]。

现采用在线单颗粒气溶胶质谱技术源解析方法对桂林市 $PM_{2.5}$典型排放源的粒径和化学成分进行质谱分析,共采集 6 类 12 种典型排放源,仅分析 4 类 7 种排放源的粒径分布及化学成分(其余 5 种排放源的分析参见文献[17]),期望从单颗粒角度解析桂林市典型污染源中的气溶胶理化特征,为进一步开展大气细颗粒物源解析工作提供基础数据和科学控制大气环境提供有效的决策依据。

1　研究方法

根据文献[7],选取桂林市对 $PM_{2.5}$贡献较大的燃煤源/燃气源、工业工艺源、油烟源、扬尘源进行采集,燃煤、工业工艺、油烟源利用烟枪和采样泵将烟道气直接抽入 8 L 铝箔气袋,立即带回仪器处测定;扬尘样品直接扫取尘样,再悬浮后直接进样测定。每个源至少采集 2 个平行样品,保证数据的重复性。

测试仪器为单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(SPAMS 515)(广州禾信分析仪器有限公司)。采集数据软件为 YAADA(Version2.1,运行在 Matlab 平台),软件核心为 ART－2a 法则,该法则运行的 3 个主要参数分别为警戒因子、学习因子和迭代次数。

待测颗粒粒径范围:0 ~ 2.5 μm;颗粒粒径检测速度:20 个/s;击打率: > 20%;质谱分辨率:优于 500 FWHM;化学成分可测量范围:1 ~ 500 u;采用 266 nm 激光电离,电离激光器的能量为0.5 ~ 0.6 mJ,产生能量密度为 108 W/cm^2;气体进样标准流量:75 mL/min;试验中,采用聚苯乙烯(PSL)小球进行粒径校正,用金属标准液(碘化钠)进行质谱校正[10]。

采样时注意排放源、所采集样品在空间和时间上的代表性。污染源处于正常工况条件,按《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB 16157—1996)操作。

2　典型排放源细颗粒物特征

2.1　燃煤/燃气

采集燃煤砖厂和燃气锅炉排放的气体样品作为燃煤/燃气源的代表,燃煤砖厂和燃气锅炉排放细颗粒物粒径分布和平均质谱图见图 1(a)(b)。

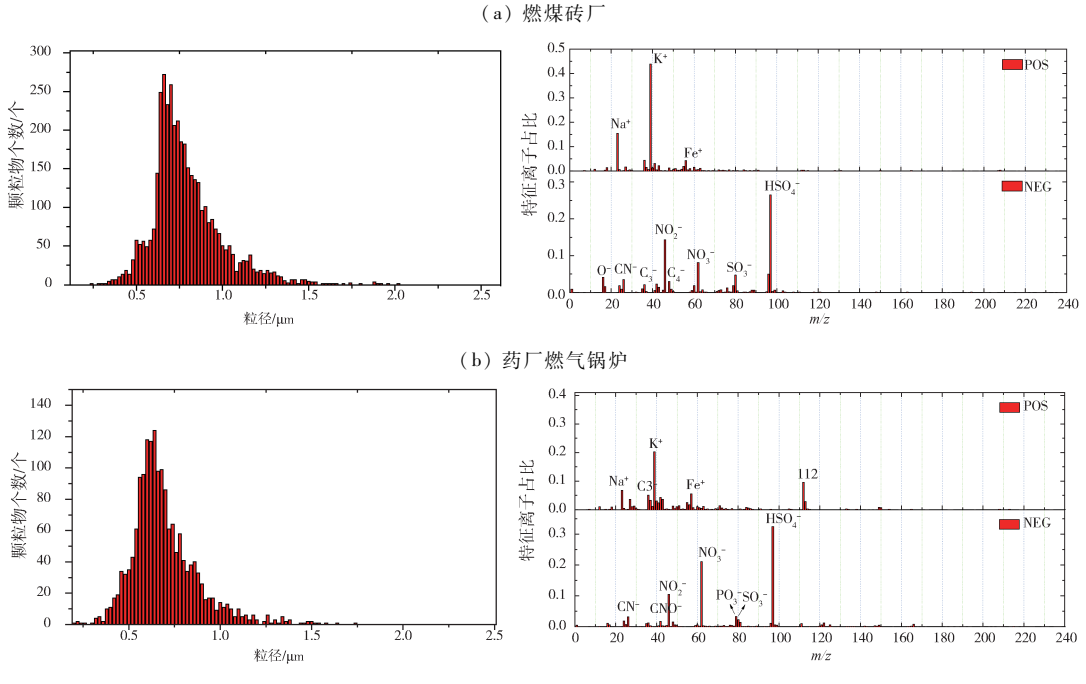


图 1　燃煤砖厂、燃气锅炉排放细颗粒物粒径分布和平均质谱图

由图 1 可见,燃煤源细颗粒物粒径为 0.5 ~ 1.2 μm,燃气源细颗粒物粒径为 0.5 ~ 1.0 μm。燃

煤源的峰值粒径为 0.58 μm，<1.0 μm 粒子比例为 92.6%。燃气源峰值粒径为0.56 μm，<1.0 μm 的粒子比例为 94.7%。2 者的特征离子都为 Fe^+、Cl^-、纯黑炭、有机低聚物。

2.2　工业工艺

水泥厂、铁合金企业、制药厂工业工艺气体排放的细颗粒物粒径分布和平均质谱图见图 2(a)(b)(c)。

由图 2 可见，水泥厂细颗粒物粒径为 0.5～1.5 μm，制药厂细颗粒物粒径范围在 0.4～1.2 μm 之间，因铁合金厂工艺气打击颗粒不足，未对其粒径波峰进行统计。水泥厂细颗粒物的峰值粒径为 0.62 μm，<1.0 μm 的粒子比例为90.8%。制药厂细颗粒物的峰值粒径为 0.67 μm，<1.0 μm 的粒子比例为 89.5%。工业工艺源特征离子为 Fe^+、PO^{3-}、Li^+、黑炭类、有机低聚物等。

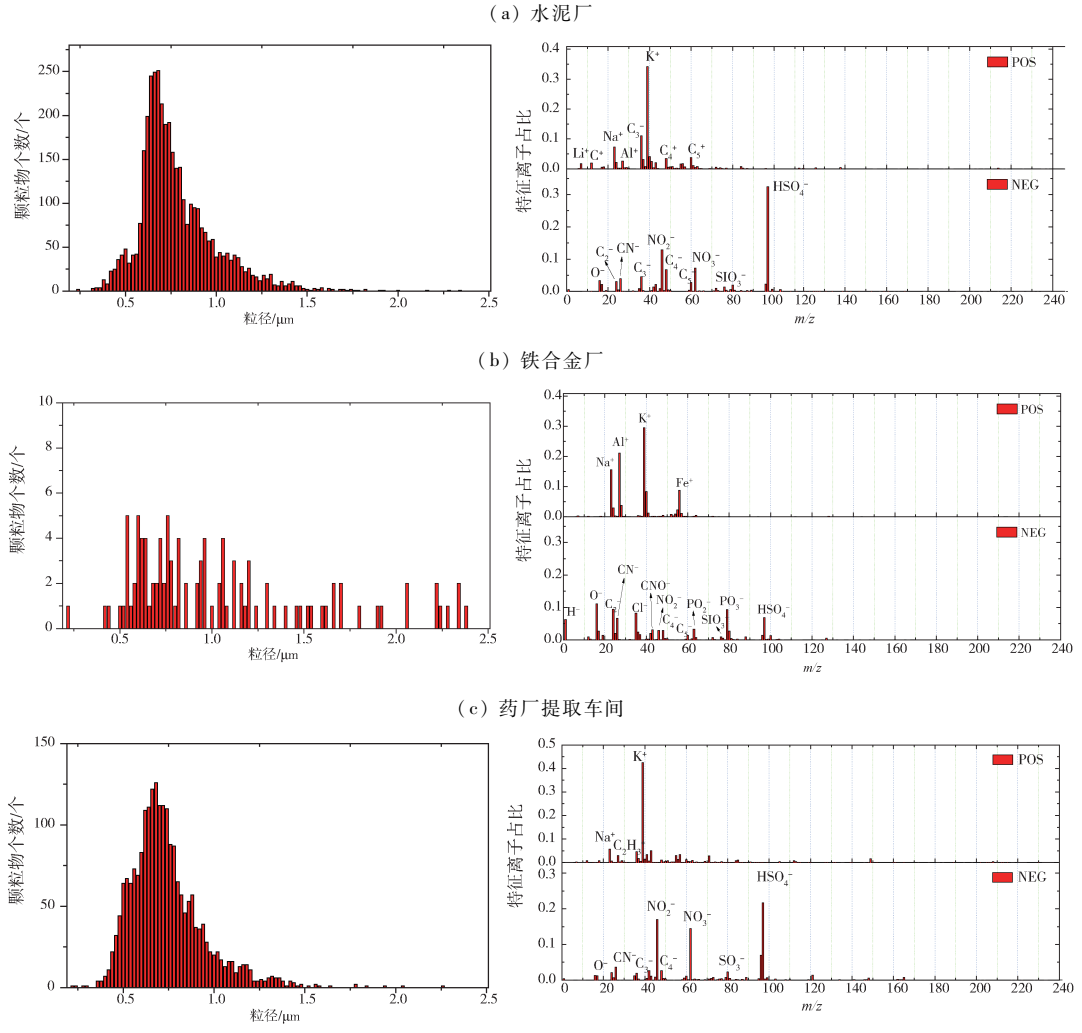


图 2　水泥厂窑尾、铁合金厂、药厂提取车间排放细颗粒物粒粒径分布和平均质谱图

2.3　扬尘

图 3 为建筑扬尘的细颗粒物粒径分布和平均质谱图。由图 3 可见，建筑扬尘细颗粒物粒径为 0.4～2.5 μm，峰值粒径为 0.75 μm，<1.0 μm 粒子比例为 64.2%，建筑扬尘颗粒物粒径分布较为分散。特征离子为 Al^+、SiO^{3-}、Ca^+、CaO、PO^{3-}、Na^+、K^+及腐殖质。

2.4　餐饮油烟

图 4 为餐饮油烟的细颗粒物粒径分布和平均质谱图。由图 4 可见，油烟源细颗粒物粒径为 0.3～1.6 μm，峰值粒径为 0.73 μm，<1.0 μm的粒子比例为 79.4%。油烟源主要特征离子为 Ca^+、$Ca(OH)_2$、Cl^-、Na^+和油酸。

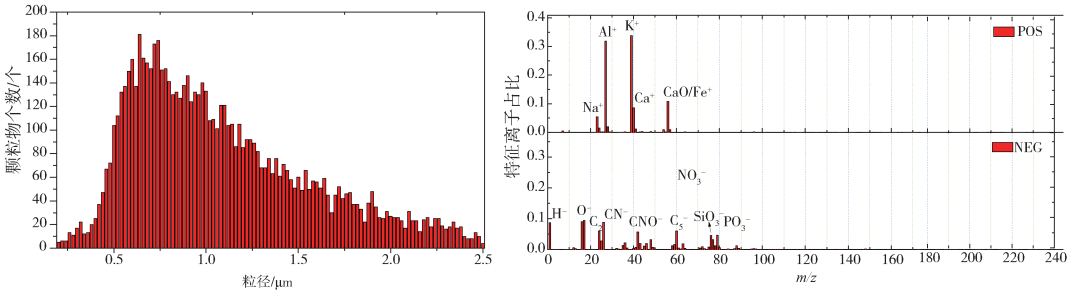


图 3　建筑扬尘细颗粒物粒径分布和平均质谱图

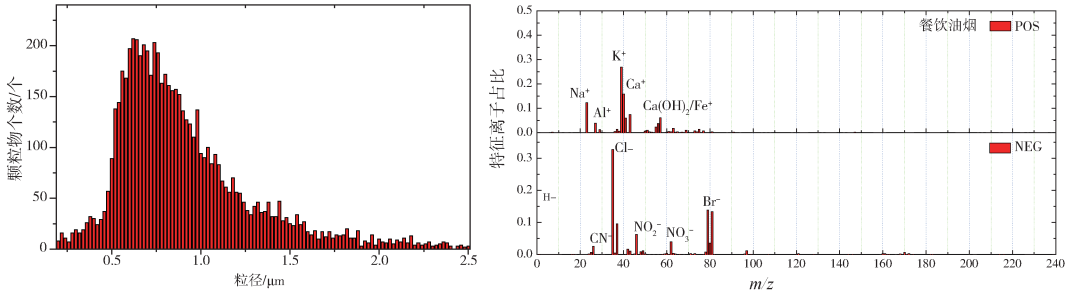


图 4　餐饮油烟细颗粒物粒径分布和平均质谱图

3　结论

根据源谱信息并结合文献[15]可知，桂林市排放源春夏之交的细颗粒物的粒径主要分布基本为0.25 ~ 1.25 μm，80% 以上的细颗粒分布在 0.2 ~ 1.0 μm的小粒径范围，峰值均在 0.68 μm 左右，而 0.1 ~ 1 μm 的颗粒与可见光波长接近，对光线有很强的散射能力，大气细颗粒物通过消光作用造成能见度降低，使得桂林市空气质量下降。桂林市排放源中细颗粒物离子成分含有 Na^+、Mg^+、K^+、NH_4^+、Fe^+、Pb^+、Cd^+、V^+、Mn^+、Li^+、Al^+、Ca^+、Cu^+、Zn^+、Cr^+、CN^-、PO_3^-、NO_2^-、NO_3^-、Cl^-、SO_4^{2-}、SiO_3^- 等成分。利用自适应共振神经网络分类方法(Art - 2a)对颗粒物成分分类，确定 9 类颗粒物，分别为：元素碳、有机碳元素碳、有机碳、富锰颗粒、富铁颗粒、富钾颗粒、矿物质、左旋葡聚糖以及其他金属[15]。

研究表明，有机碳、硝酸盐和硫酸盐颗粒主要通过散射作用降低能见度，而元素碳颗粒则主要通过吸收可见光降低能见度，当元素碳与其他成分以内混形式存在时，吸光能力进一步增强。由排放源细颗粒物平均质谱图可知，元素碳主要来源于机动车尾气、燃煤以及生物质燃烧的排放；有机碳主要来源于燃煤、生物质燃烧以及工业工艺的排放；元素碳与有机碳混合颗粒主要来源于机动车尾气、燃煤与工业工艺源的排放；富锰颗粒主要来源于汽油车尾气的排放；含铁颗粒可能来源于扬尘颗粒、钢铁工业与燃煤排放；富钾颗粒主要为二次转化生成的无机颗粒；矿物质颗粒主要来源于扬尘；左旋葡聚糖颗粒主要来源于生物质燃烧；其他金属则主要为工业工艺排放的颗粒[18]。

[参考文献]

[1] 张志朋，宋玉侠，邹志勇，等. 基于环境库兹涅茨曲线特征的桂林市大气环境状况研究[J]. 环境监测管理与技术，2014，26(1)：14 - 18.

[2] 环境保护部，国家质量监督检验检疫总局. 环境空气质量标准：GB 3095—2012[S]. 北京：中国环境科学出版社，2012.

[3] 环境保护部. 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)：HJ 633—2012[S]. 北京：中国环境科学出版社，2012.

[4] 环境保护部. 环境空气质量评价技术规范(试行)：HJ 663—2013 [S]. 北京：中国环境科学出版社，2012.

[5] MENG X，MA Y，CHEN R，et al. Size - fractionated particle number concentrations and daily mortality in a Chinese city[J]. Environ Health Perspect，2013，121(10)：1174 - 1178.

[6] LIM S S，VOS T，FLAXMAN A D，et al. A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk

factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990 – 2010: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010 [J]. Lancet,2012,380(9859): 2224 – 2260.

[7] 环境保护部. 大气颗粒物来源解析技术指南(试行)[G]. 北京:中国环境科学出版社,2013.

[8] 张雅萍,杨帆,汪明明,等. 运用单颗粒气溶胶质谱技术研究上海大气重金属(Zn,Cu)污染[J]. 复旦学报(自然科学版),2010(1):51 – 59,65.

[9] 杨帆. 运用单颗粒气溶胶飞行时间质谱对城市大气气溶胶混合状态的研究[D]. 上海:复旦大学,2010.

[10] 李梅,李磊,黄正旭,等. 运用单颗粒气溶胶质谱技术初步研究广州大气矿尘污染[J]. 环境科学研究, 2011(6):632 – 636.

[11] 芦亚玲,常加敏,赵立宁,等. 庐山地区大气气溶胶单颗粒研究[J]. 中国科技论文,2013(3):255 – 259.

[12] 何俊杰,张国华,王伯光,等. 鹤山灰霾期间大气单颗粒气溶胶特征的初步研究[J]. 环境科学学报, 2013(8):2098 – 2104.

[13] 王笑非. 上海市大气二次气溶胶的单颗粒质谱研究[D]. 上海:复旦大学,2009.

[14] 严向宏. 上海宝山区大气细颗粒气溶胶 $PM_{2.5}$ 特征研究与源解析[D]. 上海:华东理工大学, 2011.

[15] 吉祝美,咸月,赵友政. 质谱直接测量法解析盐城市大气细颗粒物来源[J]. 环境监控与预警,2015,7(3):39 – 42.

[16] 陆晓波,傅寅,张予燕,等. 春节燃放烟花爆竹对南京气溶胶细粒子的影响[J]. 环境监控与预警,2014,6(4):37 – 42.

[17] 杜娟,宋韶华,张志朋,等. 桂林市细颗粒物典型排放源单颗粒质谱特征研究[J]. 环境科学学报, 2015,35(5):1556 – 1562

[18] WAGGONER A P, CHARLSON R J. Fine particles: Aerosol generation, measurement, sampling and analysis [M]. New York: Academic Press,1976.

欢迎订阅 2017 年《分析测试学报》

国内刊号: CN 44 – 1318/TH　国际标准刊号: ISSN 1004 – 4957

国际刊名化代码 CODEN: FCEXES　邮发代号: 46 – 104

国外代号: BM 6013　广告经营许可证:440000100186

《分析测试学报》是由中国广州分析测试中心、中国分析测试协会共同主办的全国性学术刊物,中文核心期刊。刊登质谱学、光谱学、色谱学、波谱学、电化学、电子显微学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果,介绍新仪器装置及在生物、医药、化学化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、高等院校、检测机构、医药、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

经过多年的发展,本刊已成为国内知名的化学类核心期刊。2015 年,影响因子为 1.227,在全国化学类 38 种核心刊物中排名第 4,被引频次为 2502,稿源丰富,基金论文比超过 70%。近几年,本刊刊发的论文被 CA(美国化学文摘)收录率达 94%,2006 年引文频次在 CA 千种表中国部分中列第 38 名,并被国际上其他知名的数据库如日本科技文献速报、俄罗斯文摘、英国分析文摘(AA)、《质谱公报》等收录。在《中文核心期刊要目总览》2011 年版的化学类期刊列第 9 位;入选 2012 年度"中国国际影响力优秀学术期刊";进入由全国 8000 种期刊遴选出的 500 种科技期刊组成的"中国科技期刊精品数据库";本刊是中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)统计刊源;中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊);《中国科学引文数据库》来源期刊;中国期刊全文数据库(CJFD)收录期刊;《中国核心期刊(遴选)数据库》收录;《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊;《中国期刊网》全文收录期刊;《中国学术期刊文摘(中、英文版)》源期刊。

本刊为月刊,国内外公开发行。大 16 开,单价:18.00 元/册,全年 216 元。可直接向本编辑部补订。写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数。

地址:广州市先烈中路 100 号《分析测试学报》编辑部　邮编:510070　电话:(020)87684776 或 37656606

E-mail:fxcsxb@ china. com　http://www. fxcsxb. com(可在线投稿)

声　明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据 – 数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务,稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬,如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录,请在来稿中声明,本刊将作适当处理。