

西安城北地区秋季 PM_{2.5} 中的矿尘颗粒污染特征

牟国桃¹, 刘焕武², 李文韬², 王帆², 王奕潇²
(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安市环境监测站, 陕西 西安 710002)

摘要:采用单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(Single Particle Aerosol Mass Spectrometer, SPAMS)对西安市大气矿尘颗粒物进行连续12 d在线分析,共采集到107 425个同时含有正负质谱信息的矿尘颗粒,矿尘颗粒物占PM_{2.5}样本数的8.44%。结果表明,矿尘颗粒物的正离子碎片成分以Na⁺、K⁺、Al⁺、Ca⁺、CaO⁺、Fe⁺为主,同时还含有Pb⁺等,负离子碎片成分以NO₂⁻和NO₃⁻为主,另外还含有HSO₄⁻、SiO₃⁻、HSiO₃⁻、H(NO₃)₂⁻等。在西安市大气细颗粒物中,矿尘颗粒物中贡献较大的几类(如含钙、含铁、铁氧颗粒物等)大多是老化的成分。将观测阶段采集到的矿尘颗粒纳入本地污染源谱进行来源分析,其主要来源为扬尘源、工业源、燃煤源和汽车尾气源等。

关键词:单颗粒气溶胶质谱仪; 矿尘颗粒; 粒径和化成成分; 污染特征; 秋季; 西安;
中图分类号: X513 **文献标志码:** B **文章编号:** 1674-6732(2017)01-0048-06

Study on the Pollution Characteristics of Mineral Dust Particle in PM_{2.5} in the North Area of Xi'an in Autumn

MOU Guo-tao¹, LIU Huan-wu², LI Wen-tao², WANG Fan², WANG Yi-xiao²
(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shanxi 710055, China; 2. Xi'an Environmental Monitoring Station, Xi'an, Shanxi 710002, China)

Abstract: On-line Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS) was used to analysis the mineral dust particle in Xi'an, and the chemical composition of the mineral dust aerosol particles were detected. During twelve days of consecutive days sampling, 107 425 particles in both positive and negative spectra were detected, in which mineral dust particles accounted for 8.44%. The results showed that among these mineral dust particles, the positive composition ions were mainly Na⁺, K⁺, Al⁺, Ca⁺, CaO⁺, Fe⁺, and Pb⁺. The negative composition ions were mainly NO₂⁻ and NO₃⁻, as well as HSO₄⁻, SiO₃⁻, HSiO₃⁻, H(NO₃)₂⁻ and others. At the same time, it was observed that most of the mineral dust particles (such as Ca-rich, Fe-rich, Fe&O-rich) were aged ingredients. The mineral dust particles collected during observation were brought into the local pollution source spectrum analysis, and the result showed that dust sources, industrial sources, coal source and automobile exhaust gas source were the main sources of the mineral dust aerosol particles.

Key words: Single particle aerosol mass spectrometer(SPAMS); Mineral dust particles; Size and chemical compositions; Pollution characteristics; Autumn; Xi'an

目前PM_{2.5}是我国城市最为重要的大气污染物,矿尘颗粒是其重要组成成分,其贡献率虽不高^[1],但矿尘颗粒可随风沙、扬尘等环境变化情况远距离传输影响很多地区^[2-4],并在传输过程中发生异相反应^[5-7],可以在本地、区域尺度上造成大规模影响,主要表现在能见度、成云、降水、气候效应和健康影响方面^[8-9]。

从力学角度发现矿尘颗粒含有高硬度成分,这些成分压缩程度很高,会加速机械部件的磨损^[10]。

现采用单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(Single Particle Aerosol Mass Spectrometer, SPAMS)对西安市大气中矿尘颗粒物进行在线分析,以期研究大气中矿尘颗粒物的污染特征与化学成分。

收稿日期:2016-01-12;修订日期:2016-05-17
作者简介:牟国桃(1982—),女,硕士,从事单颗粒气溶胶(SPAMS)研究工作。

1 研究方法

1.1 仪器

广州禾信分析仪器有限公司生产的 SPSMS0525 型单颗粒飞行时间质谱仪。局部环境气象数据由德国 LUFFT 公司生产的 WS500 - UMB、集成一体式气象站获得。

1.2 样品采集

观测点位于西安市经开区城市运动公园 VIP 区,受周边人群活动局部影响较小,可代表西安市工业、居住地、交通要道的混合区域(N 34°20'43", E 108°56'22.3",海拔 350 m,采样高度 5 m)。

采样时间为 2015 年 11 月 9—20 日,连续 24 h,共采集到 1 277 505 个同时含有正负质谱信息的有效颗粒,其中矿尘颗粒物为 107 425 个,占 PM_{2.5} 颗粒样本的 8.44%。

1.3 数据处理

采集到的数据使用 COCO(一个运行在 Matlab 平台上,专门用来分析单颗粒质谱数据的软件包)进行分析。核心是使用 ART - 2a 法则^[11-12],该法则运行的 3 个主要参数分别是警戒阈值(ρ)、学习率(β)、迭代次数,本实验中参考了相关资料确定了参数为:警戒阈值(ρ)为 0.75,学习率(β)为 0.05,迭代次数设定为 19。通过使用 ART - 2a 算法对实验数据进行了聚类分析。

SPAMS 收集的质谱信息是基于单个颗粒的时间变化趋势,文中所列数据是基于颗粒物数量的统计结果,而非质量浓度(以每小时为单位进行统计,为了满足统计学上的数据有效性要求)。

1.4 本地谱库的建立

通过对本地典型排放源进行采样分析,结合前期污染源排放清单工作的调查结果,依据单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)的谱库建立的要求和特点,将西安市大气细颗粒物污染来源分为 8 类,分别为机动车尾气、燃煤、扬尘、工业工艺、生物质燃烧、餐饮、二次源及其他。

源样品采集后,除扬尘样需要干燥过筛后再悬浮进样外,其余利用设备本身的采样进样系统直接对污染源排放样本进行质谱特征分析,并获取各污染源排放颗粒物的化学成分及粒径特征,采用 ART - 2a 法将相似的颗粒归为同一类,并提取其特征谱图(监测中仅对归类中数量达到同类污染源前 60% 的颗粒物类型进行总结分析,从而排除非同源污染因子的干扰)即源谱特征,进而建立西

安市典型排放源谱库。

机动车尾气源的示踪离子为 EC,其中正负谱中 EC 从 C1 - C10 均有分布,以 C6 以下的短链碳为主,钙离子/氧化钙(Ca^+/CaO^+);燃煤源的主要组分有混合碳(ECOC)、磷酸盐($\text{PO}_2^-/\text{PO}_3^-$)、硫酸盐($\text{SO}_3^-/\text{HSO}_4^-$)以及部分多环芳烃(PAHs)等;扬尘源的示踪离子为 Mg^+ 、 Al^+ 、 Ca^+ 、 Si^+ 、 Fe^+/CaO^+ 、磷酸盐;工业工艺源以金属离子(Al^+ 、 Cr^+ 、 Cu^+ 、 Fe^+ 、 Zn^+ 、 Pb^+ 等)和有机碳信息为主,其中负谱图上还有较多的高分子有机碳存在;生物质燃烧源的示踪离子为 K^+ 、氰根/氰酸根和左旋葡聚糖;餐饮源的示踪离子为有机酸;二次源的示踪离子为 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、硫酸盐和硝酸盐。在此基础上对所得到的环境颗粒物质谱数据库中的样本数据进行对比统计,从而得到不同污染来源颗粒的贡献值。

2 结果与讨论

2.1 分类

ART - 2a 将所有的颗粒分为数百种颗粒类型,再根据质谱成分特征将这些颗粒类型人工合并为 9 类:有机碳(OC)、元素碳(EC)、元素 - 有机混合碳(ECOC)、生物质(LEV)、矿尘(Mdust)、重金属(HM)、富钾颗粒(K)、富钠钾颗粒(NaK)、富氨颗粒(NH_4),其之和占总颗粒数(MASS)的 95%,具体分类依据见表 1。将其中的矿尘颗粒进行 ART - 2a 分类分为 86 类,再根据质谱特征将矿尘颗粒物归纳为 8 类:含铁颗粒(Fe)、铁氧颗粒($\text{Fe}\&\text{O}$)、铁碳颗粒($\text{Fe}\&\text{C}$)、铁钠颗粒($\text{Fe}\&\text{Na}$)、铁硅颗粒($\text{Fe}\&\text{Si}$)、含钙颗粒(Ca)、含铝颗粒(Al)、含硅颗粒(SiO_3),见表 2。

表 1 各类颗粒物的分类依据

颗粒物类别	分类依据
OC	正谱图有 $m/z = 27, 37, 43, 50, 51, 61, 63$ 等峰,且相对峰面积 > 0.05
EC	$m/z = \pm 12n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)
ECOC	既有 EC 信号,又有 OC 信号
LEV	正谱图有 OC 信号且负谱图有 $m/z = 26, 45, 59, 71, 73$ 等左旋葡聚糖峰
Mdust	正谱图有 Ca^+ 、 Fe^+/CaO^+ ,负谱图有 HSiO_3^-
HM	谱图中出现 Li、Al、Cr、Cu、Zn、Pb 等重金属信号
K	当不满足其他类时, $m/z = 39$ 且峰值 > 0.06 ,其他峰值 < 0.02
NaK	当不满足其他类时,有明显的 Na^+ 、 K^+ 信号
NH ₄	当不满足其他类时,有明显的 NH_4^+ 信号

表 2 各类矿尘颗粒的数量及占比

颗粒	数量	占 PM _{2.5} 颗粒/%	占 矿尘颗粒/%
PM _{2.5}	1 277 505		
Mdust	107 425	8.41	
Fe	22 032	1.72	20.51
Fe&O	26 679	2.09	24.84
Fe&C	30 179	2.36	28.09
Fe&Na	2 455	0.19	2.29
Fe&Si	3 611	0.28	3.36
Ca	7 676	0.60	7.15
Al	508	0.04	0.47
SiO ₃	10 103	0.79	9.40
其他	4 182	0.33	3.89

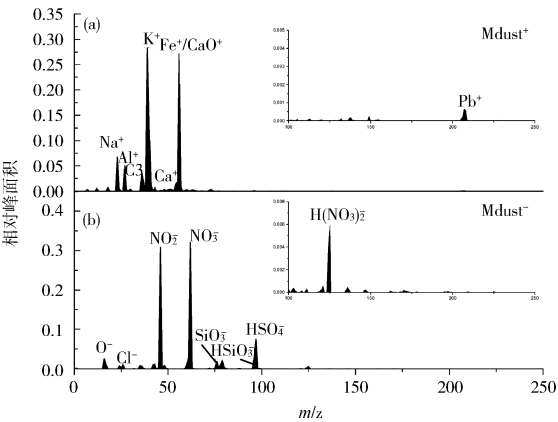


图 1 矿尘颗粒物的平均谱图

2.2 谱图解析

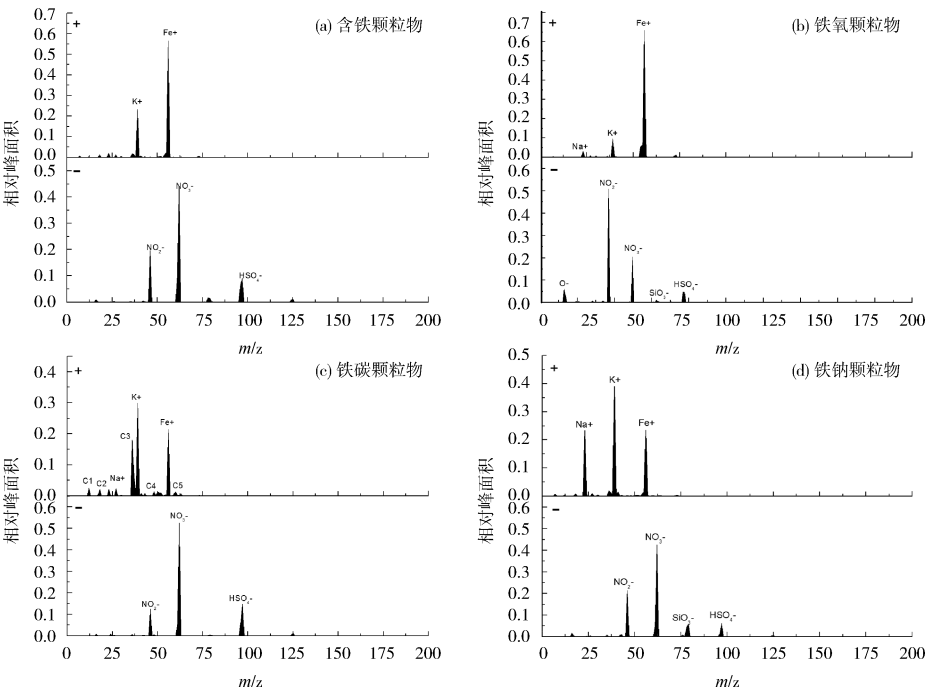
矿尘颗粒的平均谱图见图 1(a)(b)。谱图上有明显的 $m/z = 27$ $[Al^+]$ 、 40 $[Ca^+]$ 、 56 $[Fe/CaO^+]$ 、 -76 $[SiO_3^-]$ 这些示踪离子峰,还有常见的钠 $[Na^+]$ 、钾 $[K^+]$ 、碳峰,硫酸盐 (SO_4^-, HSO_4^-) 、硝酸盐 $[NO_2^-, NO_3^-, H(NO_3)_2^-]$ 等质谱峰,这些都是颗粒的共有质谱特征,对矿尘颗粒进行二次分类时不以这些峰谱信息为依据^[13-15]。

Fe:特征峰为 $m/z = 56[Fe^+]$;Fe&O:特征峰为 $m/z = 56[Fe^+]$ 和负谱图有 $m/z = 16[O^-]$,且相对峰面积 >0.05 ;Fe&C:特征峰为 $m/z = 56[Fe^+]$ 、且有长元素碳链峰 $m/z = \pm 12n$ ($n = 1, 2, 3, \cdots$);Fe&Na:特征峰为 $m/z = 23[Na^+]$ 且此处的相对峰

面积 >0.20 , $m/z = 56[Fe^+]$;Fe&Si:特征峰为 $m/z = 56[Fe^+]$,负谱图在 $m/z = 76[SiO_3^-]$ 、 $77[HSiO_3^-]$ 的相对峰面积 >0.07 ;Ca:特征峰为 $m/z = 40[Ca^+]$ 、 $56[CaO^+]$;Al:特征峰为 $m/z = 27[Al^+]$;SiO₃:特征峰为 $m/z = 59[AlO_2^-]$ 、 $60[SiO_2^-]$ 、 $76[SiO_3^-]$ 、 $77[HSiO_3^-]$ 、 $136[Si_2O_5^-]$ 等;不同类型的矿尘颗粒有其不同的质谱特征信息见图 2(a)(b)(c)(d)(e)(f)(g)(h)。

2.3 时间变化趋势

各类矿尘颗粒数浓度日平均占比变化趋势见图 3(a)(b)(c)(d)(e)(f)(g)(h)。由图 3 可见,8 类矿尘颗粒的日平均占比变化趋势各有特点,Fe



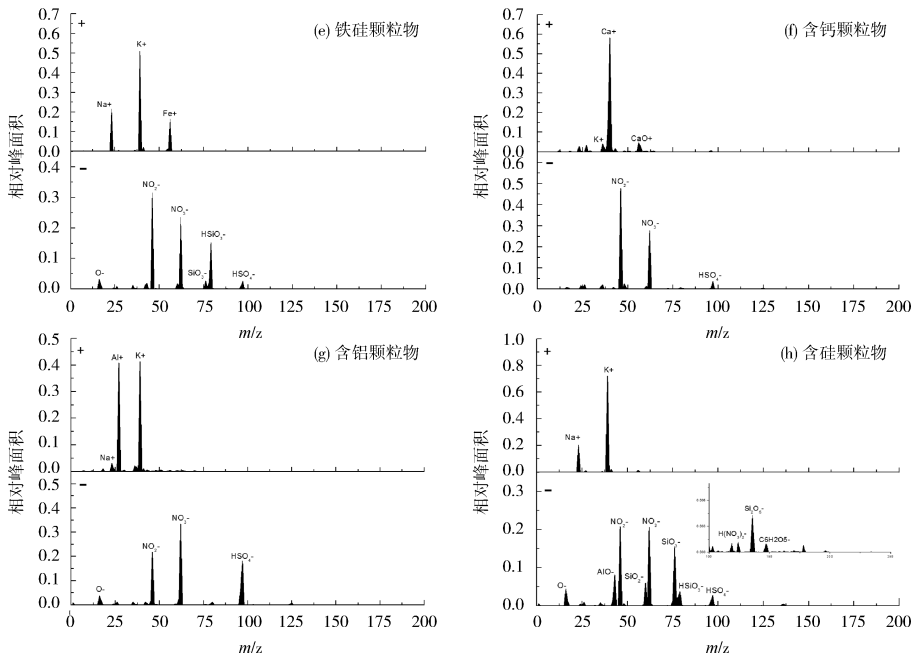


图 2 8 类矿尘颗粒的平均质谱图

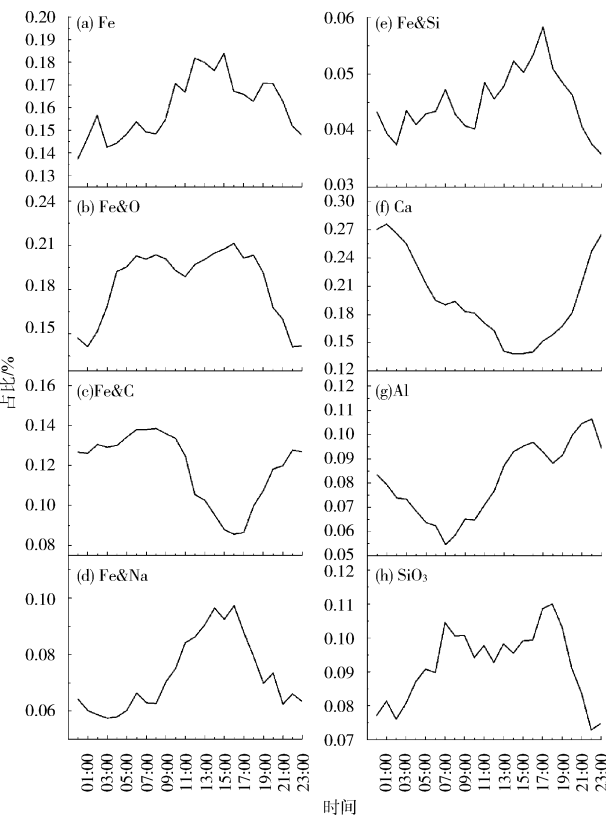


图 3 各类矿尘颗粒数浓度日平均占比变化趋势

和 Fe&Na 类颗粒物的日平均占比变化趋势一致, 在 15:00 左右达到峰值; Fe&O 和 SiO₃ 类颗粒物的

日平均数浓度占比在早晚交通高峰期出现双峰, 分别在 07:00 和 17:00 左右, 说明此类颗粒物来源于机动车活动产生的道路扬尘; Fe&C 类颗粒物的日占比在一天之中的交通高峰期 08:00 出现峰值, 17:00 出现最低值; Fe&Si 颗粒物的平均日占比变化呈现白天高, 晚上低的趋势。

Ca 类颗粒物的日平均占比变化趋势为晚上高, 白天低, 作为建筑(石灰/水泥)扬尘的标识物, 说明夜晚风速较大, 产生了建筑材料和土壤的二次扬尘; Al 类颗粒物的日平均占比变化从白天到晚上呈上升趋势。

2.4 占比分析及示踪离子法解析结果

2015 年 11 月降雨量与各类矿尘颗粒物的时间序列变化趋势见图 4, 其中(a)(b)(c)分别代表了 3 个监测时段 8 类矿尘颗粒的占比变化。

第一阶段为非采暖时期, 时间为 11 月 9 日 00:00—11 日 02:00。

第二阶段开始陆续供暖, 时间为 11 月 11 日 03:00—17 日 14:00。

第三阶段进入正常采暖期, 时间为 11 月 17 日 15:00—20 日 00:00, 降雨量均为 4 mm。

在 Matlab 数据分析软件中调用已嵌入的西安市源谱命令, 将此次观测阶段采集到的矿尘颗粒物进行来源解析, 得到各类源对矿尘颗粒物的贡献值, 见图 5。

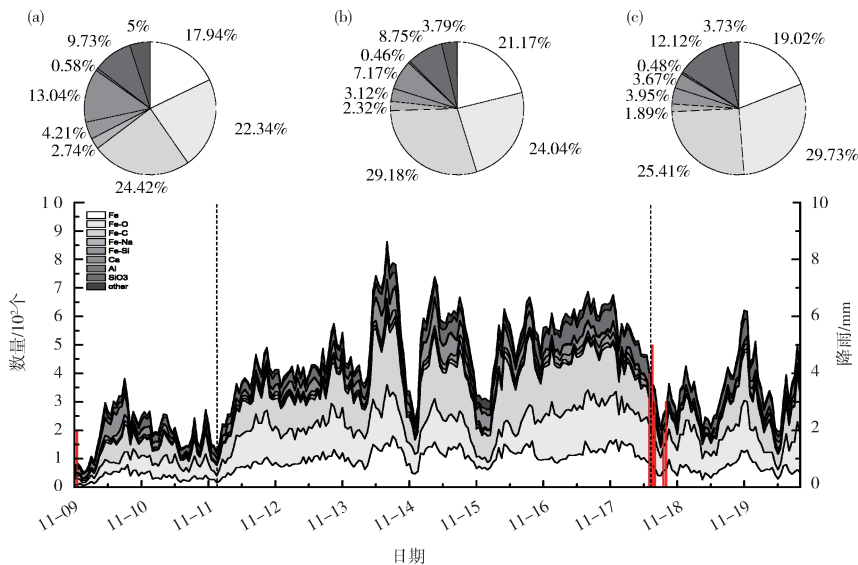


图4 2015 年 11 月降雨量与各类矿尘颗粒物的时间序列变化趋势

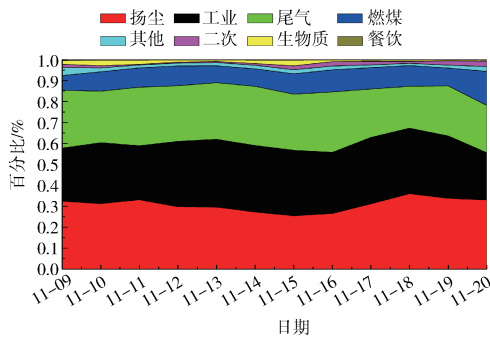


图5 2015 年矿尘颗粒污染源的时间变化趋势

由图4和图5可见,第一阶段(11月9日00:00—11日02:00)各类矿尘颗粒的数量相对较小,且变化都不大,其占比见图4(a),此阶段内各类矿尘颗粒的相对数量较少。而在第二阶段(11月11日03:00—17日14:00)各类矿尘颗粒(Mdust)的数量有大幅度增加,其中含Fe颗粒从17.94%上升到21.17%,Fe&O颗粒从22.34%上升到24.04%,Fe&C颗粒从24.42%上升到29.19%,各类源对矿尘颗粒的贡献变化明显,其中工业源、城市扬尘源、燃煤源、汽车尾气源是此阶段矿尘颗粒的主要来源。第三阶段(11月17日15:00—20日00:00)内,由于降水的影响,Fe&O颗粒的占比上升至29.73%,SiO₃颗粒增加为12.12%,其他类矿尘颗粒因降雨溶消作用,占比都有所下降,说明扬尘颗粒物中存在大量的吸湿性成分,可以迅速吸收水分而长大,粒径增大后溶入雨水发生湿沉降,雨水会明显作用于这类污染颗粒,由于供暖的原因燃

煤源对矿尘颗粒的贡献有所增加。

3 结论

西安城北地区的矿尘颗粒物占PM_{2.5}样本的8.44%,PM_{2.5}颗粒中矿尘颗粒可分为Fe、Fe&O、Fe&C、Fe&Na、Fe&Si、Ca、Al、SiO₃这8类。年平均数量占比分别为:20.51%,24.84%,28.09%,2.29%,3.36%,7.15%,0.47%,9.40%,3.89%。含铁颗粒共占到79.09%,其中Fe&C颗粒的含量最高,为该地区11月份矿尘颗粒中的主要类型。

各类矿尘颗粒的日平均占比变化趋势各有特点,各类矿尘颗粒在每日3个交通高峰时段07:00—09:00,11:00—12:00,19:00—21:00均出现不同程度的峰值,与西安交通高峰时段吻合,说明其与交通污染有一定的关系。其中Fe&C、Ca和Al颗粒数浓度平均日占比夜晚明显高于白天,这可能主要与夜间环境的变化有关。观测阶段内矿尘颗粒的来源主要是工业源、扬尘源、燃煤源、汽车尾气源。

[参考文献]

[1] 刘焕武. 西安市大气颗粒物源解析报告[R]. 西安:西安市环境监测站, 2015.

[2] USHER C R, MICHEL A E, GRASSIAN V H. Reactions on mineral dust[J]. Chemical Reviews, 2003, 103(12): 4883-4940.

[3] DUCE R A, UNNI C K, RAY B J, et al. Long-range atmospheric transport of soil dust from asia to the tropical north pacific

ic; temporal variability[J]. Science,1980(209): 1522 – 1524.

[4] GATZ D F, PROSPERO J M. A large silicon – aluminum aerosol plume in centra illinois; North a frican desert dust [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(22): 3789 – 3799.

[5] MAHOWALD N, JICKELLS T D, BAKER A R, et al. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts [J]. Global Biogeochem Cycles, 2008, 22 (4): GB4026, doi: 10: 1029/2008GB003240.

[6] SULLIVAN R C, GUAZZOTTI S A, SODEMAN D A, et al. Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, 7(5): 1213 – 1236.

[7] SULLIVAN R C, PRATHER K A. Investigations of the diurnal cycle and mixing state of oxalic acid in individual particles in asian aerosol outflow [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(23): 8062 – 8069.

[8] DU FOUR V A, VAN LAREBEKE N, JANSSEN C R. Genotoxic and mutagenic activity of environmental air samples in Flanders, Belgium [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2004, 558(1/2): 155 – 167.

[9] BT X, SHENG G, PENG P A, et al. Distribution of particulate – and vapor – phase n – alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(2): 289 – 298.

[10] 刘紫艳. 广东省重点行业粉尘危害现状分析与防控对策研究[D]. 广东: 华南理工大学, 2013.

[11] XIE Y, HOPKE P K, WIENKE D. Airborne particle classification with a combination of chemical – composition and shape index utilizing an adaptive resonance artificial neural – network [J]. Environmental Science & Technology,1994,28(11):1921 – 1928.

[12] HOPKE P K, SONG X H. Classification of single particles by neural networks based on the computer – controlled scanning electron microscopy data: CAC 1996:proceeding of the International Chemometrics in Analytical Chemistry Conference, Tarra-gona, Spain[C]. Elsevier Science, 1996(6): 25 – 29.

[13] 李梅, 李磊, 黄正旭. 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, 24(6): 632 – 636.

[14] 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.

[15] 陆晓波, 傅寅, 张子燕. 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.

• 简讯 •

环境保护部发布《排污许可证管理暂行规定》

为落实《控制污染物排放许可制实施方案》(以下简称《实施方案》)相关要求,加快推动实施控制污染物排放许可制,环境保护部近日发布了《排污许可证管理暂行规定》(以下简称《规定》)。

《规定》是全国排污许可管理的首个规范性文件,依据《环境保护法》《水污染防治法》《大气污染防治法》《行政许可法》等法律和《实施方案》的要求,从国家层面统一了排污许可管理的相关规定,主要用于指导当前各地排污许可证申请、核发等工作,是实现 2020 年排污许可证覆盖所有固定污染源的重要支撑,同时为下一步国家制定出台排污许可条例奠定基础。

《规定》明确,环境保护部按行业制订并公布排污许可分类管理名录,分批分步骤推进排污许可证管理。环境保护部根据污染物产生量、排放量和环境危害程度的不同,在排污许可分类管理名录中规定对不同行业或同一行业的不同类型排污单位实行排污许可差异化管理。对污染物产生量和排放量较小、环境危害程度较低的排污单位实行排污许可简化管理。县级环境保护主管部门负责实施简易管理的排污许可证核发工作,其余的排污许可证原则上由地(市)级环境保护主管部门负责核发。

《规定》要求,排污许可证应当载明下列许可事项:排污口位置和数量、排放方式、排放去向等;排放污染物种类、许可排放浓度、许可排放量;法律法规规定的其他许可事项。地方人民政府制定的环境质量限期达标规划、重污染天气应对措施中,对排污单位污染物排放有特殊要求的,应当在排污许可证中载明。排污许可证应当载明下列环境管理要求:污染防治设施运行、维护,无组织排放控制等环境保护措施要求;自行监测方案、台账记录、执行报告等要求;排污单位自行监测、执行报告等信息公开要求;法律法规规定的其他事项。

《规定》对排污许可证申请、核发、管理的具体程序、申请材料和办理期限作出了详尽规定。《规定》明确,现有排污单位应当在规定的期限内向具有排污许可证核发权限的核发机关申请领取排污许可证;新建项目的排污单位应当在投入生产或使用并产生实际排污行为之前申请领取排污许可证。环境保护部制定排污许可证申请与核发技术规范,排污单位依法按照排污许可证申请与核发技术规范提交排污许可申请,申报排放污染物种类、排放浓度等,测算并申报污染物排放量。排污单位对申请材料的真实性、合法性、完整性负法律责任。

摘自 www. jshb. gov. cn 2017 – 01 – 05