

沧州市秋季大气细颗粒物污染特征分析

王 剑¹, 陈振霞¹, 徐 美¹, 毛 娜², 张文育¹

(1. 沧州师范学院 化学与化工学院, 河北 沧州 061001;

2. 沧州市环境保护科学研究院, 河北 沧州 061001)

摘 要: 为研究沧州市大气细颗粒物污染特征, 于 2018 年秋季采集 PM_{2.5} 样品, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪测定 Cr, Fe, Cu, Mn, Pb, Ni, Zn 等 7 种金属元素含量, 对 PM_{2.5} 质量浓度和气团输送影响及 PM_{2.5} 中金属元素污染特征进行分析。结果表明, 沧州市秋季 PM_{2.5} 质量浓度为 58.9 μg·m⁻³, 低于国家二级标准日均浓度限值 (75 μg·m⁻³); 9 月、10 月和 11 月日变化曲线均呈“双峰单谷”型; PM_{2.5} 中 Fe 和 Zn 元素含量最高, 占比为 84.3 %, Mn, Ni, Pb 含量均低于世界卫生组织参考浓度限值。富集因子分析显示, Cu 和 Cr 表现为中度富集, Zn 和 Pb 表现为高度富集。气团后向轨迹分析显示, 西北偏北和西北长距离气团为清洁气团, 对污染物的清除作用明显, 西北偏西和南部气团为污染气团, 造成了细颗粒物质量浓度升高。

关键词: 大气细颗粒物; 富集因子; 重金属; 沧州市

中图分类号: X513

文献标识码: A

文章编号: 2095-2910(2020)02-0023-05

大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 是现阶段我国大多数城市的首要大气污染物^[1-2]。大气 PM_{2.5} 化学组成复杂, 不仅影响环境质量和大气能见度, 而且危害人体健康^[2-4]。PM_{2.5} 具有粒径小、比表面积大和吸附能力强等特点, 能够富集重金属等有害物质, 其通过呼吸途径进入人体后, 会损害人体呼吸系统和心血管系统, 引发多种疾病^[3,5]。大气 PM_{2.5} 污染问题已引起众多学者广泛关注^[6-8]。近年来, 京津冀大气霾污染事件频发, 沧州地处环渤海中心地带, 区位优势明显, 深入分析该地区大气细颗粒物污染特征非常必要, 然而却鲜有文献详尽报道沧州市 PM_{2.5} 及其化学组成污染特征。鉴于此, 本研究于 2018 年秋季在沧州师范学院设置观测站点, 采集 PM_{2.5} 样品, 测定其中金属元素的含量, 并利用 PM_{2.5} 质量浓度数据分析了 PM_{2.5} 质量浓度及气团输送影响, 探讨了 PM_{2.5} 中金属元素的污染特征, 以为城市大气污染的防治提供基础数据和参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与测定

采样点位于沧州市沧州师范学院校园内一平房的房顶, 周围无高大建筑物和典型污染源。采样时间为 2018 年秋季, 采用智能中流量大气颗粒物采样器 (TH-150C 型, 武汉天虹) 采集 PM_{2.5} 样品, 采用流量为 100 L·min⁻¹, 采样滤膜为混纤膜。采样后, 将收集的滤膜用铝箔纸包裹, 放置于冰箱 (-4 ℃) 保存。

利用微波消解仪 (WX-8000 型, 上海屹尧仪器科技发展有限公司) 消解样品, 将样品处理为澄清溶液。取 1/4 样品滤膜, 用塑料剪刀剪成碎片状, 置于消解罐中, 依次加入 5.00 mL 质量分数为 65 % 的 HNO₃ 溶液和 2.00 mL 质量分数为 30 % 的 H₂O₂, 进行高温密闭消解; 消解结束后, 于 100℃ 的条件下, 赶酸 15 min, 将消解液移入聚酯瓶中, 并定容至 25 mL, 待测。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-OES 5100, Agilent) 测定样品中 Cr, Fe, Cu, Mn, Pb, Ni, Zn 等元素的含量, 不同元素标准曲线的相关系数均为 0.999 以上, 样品重复测定三次, 相对标准偏差均小于 5 %。

1.2 富集因子法

富集因子常用于研究大气颗粒物中金属元素的富集程度, 确定不同污染源对金属元素的贡献^[9-11]。富集因子的大小可以判断和评价自然源与人为源对颗粒物中金属元素浓度的贡献水平, 富集因子若小于 10, 主要为地壳来源, 若大于 10, 则主要为人为来源^[12-13]。富集因子的计算公式为:

$$EF = \frac{(C_i/C_r)_{\text{气溶胶}}}{(C_i/C_r)_{\text{地壳}}}$$

式中： C_i 为研究元素*i*的质量浓度， C_r 为参比元素的质量浓度， $(C_i/C_r)_{\text{气溶胶}}$ 为气溶胶中元素*i*与参比元素浓度之比， $(C_i/C_r)_{\text{地壳}}$ 为地壳中元素*i*与参比元素浓度之比。本研究选取 Al 作为参比元素，地壳中元素丰度值取全球平均值^[14]。

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化特征

图 1 (a) 为沧州市秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度日均值逐日变化序列。 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度日均值变化幅度较大，变化范围为 $17.1\sim 231.3\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，后者为前者的 13.5 倍。秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度均值为 $58.9\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，低于 GB3095-2012 二级标准日均浓度限值 ($75\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。9、10 和 11 月 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度均值分别为 35.4 、 51.0 和 $90.5\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，以 11 月 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度最高，超出二级标准日均浓度限值 0.2 倍。统计 9~11 月 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度日均值超标情况，共计超标天数为 24 天，超标率为 26.4%，以 11 月超标天数最多，为 17 天，占总超标天数的 70.8%。总体上看，11 月 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度日均值变化剧烈，波动较大，污染最严重。这与 11 月临近冬季，11 月 15 日北方地区普遍开始供暖，颗粒物质量浓度增加，而且 11 月与 9 月、10 月相比，降水较少，温度较低，地面容易出现逆温，大气扩散条件较差等因素有关。

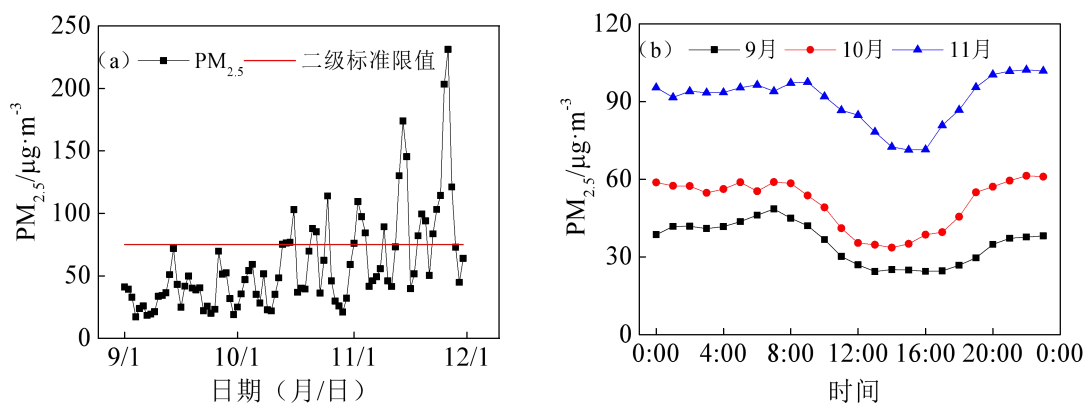


图 1 沧州市秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度 (a) 及其日变化 (b)

图 1 (b) 显示了沧州市 9 月、10 月和 11 月 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度日变化情况。3 个月 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度日变化曲线均呈“双峰单谷”型，上午 7:00~9:00 出现第一个峰值，此后浓度水平开始下降，下午 13:00~16:00 达到最低值，而后浓度开始升高，夜间 21:00~23:00 出现第二个峰值。这一研究结果与南京、合肥和杭州一致，日变化曲线表现为“双峰单谷”型^[15]，不同于四川盆地（“双峰双谷”型）的观测结果^[16]。3 个月波峰和波谷出现时间表现出一定差异性。其中，9 月和 10 月的第一个峰值出现在 7:00，而 11 月出现在 9:00；9~11 月波谷值分别出现在 13:00，14:00 和 15:00，主要与气象条件和人类活动等因素有关。

对比 3 个月 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度日变化曲线， $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度均表现为白天低，夜间高，而且白天变化显著，夜间变化平缓。从不同时段对应 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度值看，11 月 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度要明显高于 9 月和 10 月，而 9 月质量浓度最低；11 月只有 14:00~16:00 对应 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度低于国家二级标准浓度限值，而 9 月和 10 月日变化的不同时段则均低于国家二级标准浓度限值。从变化幅度看，9 月、10 月和 11 月变化幅度分别为 24.1 、 27.7 和 $31.0\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，以 11 月变化幅度最大，变化幅度与平均浓度表现为较好的对应关系，即变化幅度大，平均浓度高，变化幅度小，平均浓度低。

2.2 金属质量浓度和富集水平

图 2 (a) 为沧州市秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 中金属元素质量浓度。不同元素的质量浓度水平相差较大，按照元素质量浓度水平的高低，表现为 $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni}$ 。以 Fe 和 Zn 的质量浓度水平最高，分别占所测元素总质量浓度的 70.2% 和 14.1%。我国尚未建立大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中金属元素标准限值，仅在环境空气质量标准中规定了环境空气中 Pb 年均浓度限值为 $0.5\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，季平均浓度限值为 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[17]，世界卫生组织中规定了 Mn，Ni，Pb 参考限值分别为 150，25， $500\ \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[18]，沧州市秋季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Mn，Ni，Pb 含量均未超标。

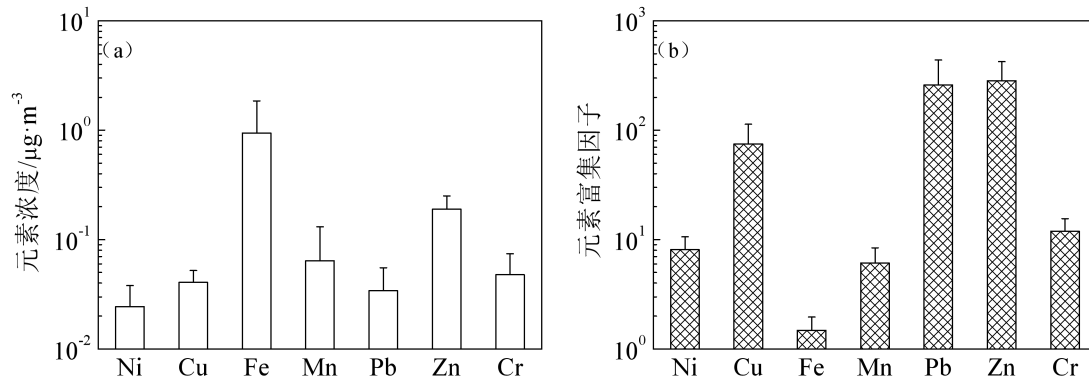


图2 沧州市秋季 $PM_{2.5}$ 中金属元素质量浓度 (a) 和富集因子 (b)

图2 (b) 为沧州市秋季 $PM_{2.5}$ 中金属元素的富集因子. 依据不同金属元素富集因子的大小排列, 7 种元素表现为 $Fe < Mn < Ni < Cr < Cu < Pb < Zn$. 其中, Fe, Mn 和 Ni 的富集因子均小于 10, 表明这些元素主要来源于地壳源, 如地表扬尘和土壤尘等; Cu 和 Cr 富集因子大于 10, 但小于 100, 表明发生了中度富集, 受到了人为源的轻微污染; Zn 和 Pb 富集因子均大于 100, 表明这些元素高度富集, 受到了人为源的明显污染^[19].

2.3 气团后向轨迹分析

为研究不同类型的气团输送轨迹对 $PM_{2.5}$ 质量浓度的影响, 选取 500 m 高度^[20], 采用 HYSPLIT v4.9 模型计算 2018 年 9 月 1 日至 2018 年 11 月 30 日逐小时的 72 h 后向轨迹, 所用资料来源于 <ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/archives/gdas1/>. 依据气流轨迹传输的速度和方向对逐小时的气团后向轨迹进行聚类, 获得 5 类气团后向轨迹, 如图 3 (a) 所示, 以南部气团 (S, 轨迹 2)、西北中距离气团 (MNW, 轨迹 1) 和西北偏北气团 (NNW, 轨迹 5) 为主, 占有所有气团的 80 %, 西北长距离气团 (LNW, 轨迹 4) 和西北偏西气团 (WNW, 轨迹 3) 仅占 19 %.

不同气团后向轨迹对应 $PM_{2.5}$ 质量浓度不同, 如图 3 (b) 所示. 按照气团轨迹对应 $PM_{2.5}$ 质量浓度高低排列, 表现为西北偏西气团 > 南部气团 > 西北中距离气团 > 西北长距离气团 > 西北偏北气团. 其中, 西北偏西和南部气团对应 $PM_{2.5}$ 质量浓度分别为 84.6 和 79.1 $\mu g \cdot m^{-3}$, 均超出二级标准日均浓度限值 (75 $\mu g \cdot m^{-3}$), 污染较严重, 但西北偏西气团出现频率仅为 9 %; 西北偏北气团和西北长距离气团对应 $PM_{2.5}$ 质量浓度分别为 29.2 和 35.4 $\mu g \cdot m^{-3}$, 未超或接近一级标准日均浓度限值 (35 $\mu g \cdot m^{-3}$), 表现为对污染物的清除作用. 按照 PM_{10} 质量浓度高低排列, 气团轨迹表现出与 $PM_{2.5}$ 相同的规律, 但其对应的质量浓度均高于国家一级标准日均浓度限值 (50 $\mu g \cdot m^{-3}$), 低于国家二级标准日均浓度限值 (150 $\mu g \cdot m^{-3}$).

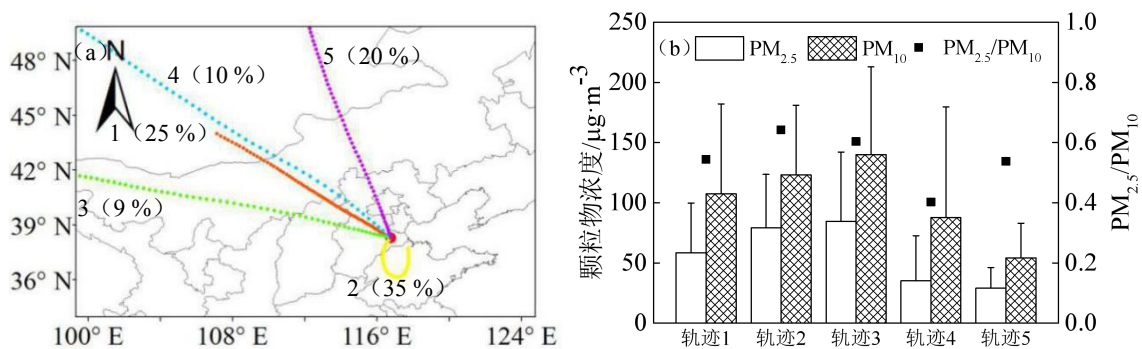


图3 沧州市秋季不同气团后向轨迹 (a) 及其对应 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度、 $PM_{2.5}/PM_{10}$ (b)

为了进一步说明不同气团轨迹对细颗粒物的贡献水平, 统计了不同气团对应的 $PM_{2.5}/PM_{10}$, 如图 3 (b) 所示. 按照比值大小排列, 南部气团 > 西北偏西气团 > 西北中距离气团 > 西北偏北气团 > 西北长距离气团. 其中, 西北和西北偏北气团为 0.40~0.54, 西北偏西和南部气团为 0.60~0.64, 说明西北偏西和南部气团的大气二次污染物生成活跃程度较高, 细颗粒物的贡献水平较高^[21, 22], 与其质量浓度水平相对应. 综上, 西北偏北和西北长距离气团为清洁气团, 出现频率为 35 %, 污染物的清除作用明显, 西北偏西和南部气团为污染气团, 出

现频率为 44 %，造成了细颗粒物质量浓度升高。

3 结论

(1) 沧州市秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度为 $58.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，低于二级标准日均浓度限值；11 月 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度超出二级标准日均浓度限值 0.2 倍，超标天数占秋季超标天数的 70.8 %，11 月污染最严重；9、10 和 11 月日变化曲线均为“双峰单谷”型，日变化幅度与日平均浓度呈较好的对应关系；

(2) 大气细颗粒物中 7 种金属元素的质量浓度为 $1.36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，Fe 和 Zn 含量最高，占比为 84.3 %，Mn、Ni、Pb 含量均低于世界卫生组织参考浓度限值；

(3) 富集因子分析表明，Cu 和 Cr 富集因子均大于 10，但小于 100，表现为中度富集；Zn 和 Pb 富集因子均大于 100，表现为高度富集；

(4) 气团轨迹分析表明，西北偏北和西北长距离气团为清洁气团，表现为对污染物的清除作用，西北偏西和南部气团为污染气团，则造成了细颗粒物质量浓度升高。

参考文献：

- [1] 栾孟孝, 姬亚芹, 王伟, 等. 鞍山市秋季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素污染特征和来源分析[J]. 环境化学, 2016, 35(10): 2197-2203.
- [2] Shen Y, Zhang L, Fang X, et al. Spatiotemporal patterns of recent $\text{PM}_{2.5}$ concentrations over typical urban agglomerations in China[J]. Science of The Total Environment, 2019, 655: 13-26.
- [3] Wang S, Hu G, Yan Y, et al. Source apportionment of metal elements in $\text{PM}_{2.5}$ in a coastal city in Southeast China: Combined Pb-Sr-Nd isotopes with PMF method[J]. Atmospheric Environment, 2019, 198: 302-312.
- [4] Zheng H, Kong S, Yan Q, et al. The impacts of pollution control measures on $\text{PM}_{2.5}$ reduction: Insights of chemical composition, source variation and health risk[J]. Atmospheric Environment, 2019, 197: 103-117.
- [5] 牛红亚, 杨旗, 刘召策, 等. 燃煤工业城市大气细颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征及来源解析——以邯郸市为例[J]. 中国环境监测, 2020, 36(1): 26-33.
- [6] Chang X, Wang S, Zhao B, et al. Contributions of inter-city and regional transport to $\text{PM}_{2.5}$ concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei region and its implications on regional joint air pollution control[J]. Science of The Total Environment, 2019, 660: 1191-1200.
- [7] Liu H, Tian H, Zhang K, et al. Seasonal variation, formation mechanisms and potential sources of $\text{PM}_{2.5}$ in two typical cities in the Central Plains Urban Agglomeration, China[J]. Science of The Total Environment, 2019, 657: 657-670.
- [8] Ye W, Ma Z, Ha X. Spatial-temporal patterns of $\text{PM}_{2.5}$ concentrations for 338 Chinese cities[J]. Science of The Total Environment, 2018, 631-632: 524-533.
- [9] Duan J, Tan J, Wang S, et al. Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(1): 87-94.
- [10] 洪也, 马雁军, 刘宁微. 沈阳冬季大气颗粒物化学成分及其来源的分析[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(S1): 292-296.
- [11] 位楠楠, 刘卫, 肖德涛, 等. 隧道大气细颗粒物及其元素的粒径分布特征[J]. 环境科学研究, 2011, 24(5): 475-481.
- [12] Betha R, Behera S N, Balasubramanian R. 2013 Southeast Asian smoke haze: fractionation of particulate-bound elements and associated health risk[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(8): 4327-4335.
- [13] Gao J, Tian H, Cheng K, et al. Seasonal and spatial variation of trace elements in multi-size airborne particulate matters of Beijing, China: Mass concentration, enrichment characteristics, source apportionment, chemical speciation and bioavailability[J]. Atmospheric Environment, 2014, 99: 257-265.
- [14] Taylor S. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, 28(8): 1273-1285.
- [15] 高嵩, 田蓉, 郭彬, 等. 长三角典型城市 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度变化特征及与气象要素的关系[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(9): 142-155.
- [16] 史海琪, 曾胜兰, 李浩楠. 四川盆地大气污染物时空分布特征及气象影响因素研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40(3): 763-778.
- [17] 齐爱, 张亚娟, 丁亚磊, 等. 银川市城区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中金属元素污染特征及来源分析[J]. 环境与健康杂志, 2017, 34(7): 591-594.
- [18] 杨毅红, 贾燕, 卞国建, 等. 珠海市郊区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素特征及重金属健康风险评价[J]. 环境科学, 2019, 40(4): 1553-1561.

- [19] Song F, Gao Y. Size distributions of trace elements associated with ambient particulate matter in the vicinity of a major highway in the New Jersey–New York metropolitan area[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(37): 6714-6723.
- [20] 晏彩霞,周旋,张华敏,等.南昌市环境空气污染时空变化特征及影响因素研究[J].*长江流域资源与环境*,2019, 28(6):1446-1459.
- [21] 张小丹, 于晓, 宋庆勇, 等. 厦门湾南PM₁₀和PM_{2.5}中重金属特征与健康风险评价[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(1):201-210.
- [22] Xue H, Liu G, Zhang H, et al. Similarities and differences in PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations, chemical compositions and sources in Hefei City, China[J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 760-765.

Analysis of Pollution Characteristics of Atmospheric Fine Particles in Autumn in Cangzhou

WANG Jian¹, CHEN Zhen-xia¹, XU Mei¹, MAO Na², ZHANG Wen-yu¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Cangzhou Normal University, Cangzhou, Hebei 061001, China;
2. Cangzhou Municipal Research Institute of Environmental Protection, Cangzhou, Hebei 061001, China)

Abstract: In order to study the pollution characteristics of atmospheric fine particles in Cangzhou, PM_{2.5} samples were collected in autumn 2018. The contents of seven metal elements, such as Cr, Fe, Cu, Mn, Pb, Ni and Zn, were determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometer. The mass concentration of PM_{2.5}, the influence of air mass transport and the pollution characteristics of metal elements in PM_{2.5} were analyzed. The results showed that the mass concentration of PM_{2.5} in autumn was 58.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which was lower than the National Ambient Air Quality Standard II (75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). The daily variation curves in September, October and November all showed “double peaks and single valley” types. The mass concentration of Fe and Zn in PM_{2.5} was the highest, accounting for 84.3 %. The mass concentration of Mn, Ni and Pb were lower than the World Health Organization reference concentration limits. Enrichment factor analysis showed that Cu and Cr were moderately enriched, while Zn and Pb were highly enriched. The backward trajectory analysis of the air masses showed that the air masses of NNW and LNW were clean, which have an obvious effect on the removal of pollutants, while the air masses of WNW and S were polluted, resulting in the increase of the mass concentration of fine particles.

Key words: atmospheric fine particles; enrichment factor; heavy metal; Cangzhou

收稿日期: 2020-04-07

基金项目: 2019 年河北省重点研发计划项目“秋冬季沧州市大气细颗粒物污染特征研究”, 编号: 18274223; 2019 年河北省高等学校科学技术研究项目“基于粒径分布的沧州市大气颗粒物中金属元素分布特征与健康风险”, 编号: ZD2019308; 2019 年沧州市重点研发计划指导项目“沧州市城区大气污染物浓度变化特征研究”, 编号: 183303012; 2020 年沧州师范学院“滨海环境与生态科研创新团队”, 编号: cxtld1904; 2020 年沧州师范学院校内科研基金项目“沧州市大气降水污染特征研究”, 编号: xnj11901.

作者简介: 王 剑 (1980-), 男, 河北邯郸人, 沧州师范学院化学与化工学院副教授, 理学博士, 研究方向: 环境监测与评价.

[责任编辑: 尤书才 武玉琳]