第 15 卷 第 13 期 2015 年 5 月
1671—1815(2015)13-0221-05

科 学 技 术 与 工 程
Science Technology and Engineering

Vol. 15 No. 13 May 2015
© 2015 Sci. Tech. Engrg.

环境科学

石家庄市开放源颗粒物化学组成特征分析

康苏花 李海峰 赵 鑫 杨丽杰 郭晓芝 李亚卿 靳 伟*
(石家庄市环境监测中心,石家庄 050022)

摘 要 分析了石家庄市城市扬尘、道路尘、土壤尘、建筑尘四种开放源的粒径组成和无机元素含量,结果表明,四种开放源颗粒物样品中细颗粒物的累积效应更为明显。各种水溶性离子中,阴离子浓度最高的是 SO_4^{2-},阳离子浓度较高的是 Ca^{2+};存在二次有机碳污染,SOC 是颗粒物的重要组成部分;各种元素的含量存在一定差异,Ca、Mg、Al、Si、Fe、K 等元素含量较高,受人为污染严重。

关键词 石家庄 开放源 颗粒物 水溶性离子 碳组分 无机元素
中图法分类号 X513; **文献标志码** B

大气颗粒物对环境气候、能见度等可产生巨大的负面影响,不同成分的颗粒物对太阳辐射有着吸收或反射的作用,从而改变当地的温度,同时影响云的形成改变局部水循环,造成局部地区天气恶劣;颗粒物对可见光具有散射、吸收和折射作用,从而降低城市能见度[1—4];同时,大气颗粒物本身或其中所承载或吸附的毒性重金属和毒性有机污染物可对人类健康构成了严重威胁,成为人类生存环境中不容忽视的隐形杀手[5,6]。据 2013 年中国环境监测总站统计的城市空气质量状况报告[7,8],大气颗粒物 $PM_{2.5}$、PM_{10}是影响中国大多数北方城市空气质量的首要污染物,对生态环境和人体健康具有重要的影响。

1 实验部分

1.1 研究区域概况

石家庄市位于河北省中南部,地处太行山东麓,华北平原西缘,即黄土高原和华北平原的交接地带,北纬 37°27′~38°45′,东经 113°30′~115°29′,地势坡度大,总趋势西陡东缓;全市总面积 15 848 km^2,其中平原面积 6 968 km^2,占 43.97%,山区面积 8 880 km^2,占 56.03%。石家庄市位于暖温带和寒温带的过渡地带,属暖温带大陆性半湿润半干旱气候,受季风影响,春季干旱多风,夏季炎热多雨,秋季天高气爽,冬季寒冷干燥。多年平均气温 13.3℃,平均降水量为 534.6 mm,平均日照 2 514 h,年平均相对湿度 62.0%,多年平均风速 1.6 m/s,市区风向呈明显主导风向型,主导风向为西北—东南风。随着城市的发展,受城市建筑和植被影响,地面粗糙度发生了变化,城市风也发生了变化,特别是大风日数减少,年静风频率增加,开放源对空气颗粒物的贡献十分显著。

1.2 样品采集

通过对石家庄市各类污染源的调查识别,确定石家庄市主要的开放源为土壤风沙尘、城市扬尘、建筑尘、道路尘等四类[9,10]。土壤尘主要包括裸露的农田土、干枯河滩土。城市扬尘指落到地面的各类尘由于风力或人为活动再次或多次扬起扩散到空气中的尘。道路尘指沉积在城市道路路面、路边的细小颗粒物,由于风力或人为活动作用会再次或多次扬起扩散到空气中的尘。建筑水泥尘来源于工地的建筑材料,主要以水泥为主。研究分别采集了上述四类开放源的尘样品。土壤风沙尘、城市扬尘、道路尘的采样时间为 2013 年 5 月 24 日,建筑尘的采样时间为 2013 年 6 月 3 日。土壤风沙尘和建筑尘的粒径组成相对稳定,对采样时间的变化影响不大,因此对全年的样品都具有很好的代表性;城市扬尘和道路尘由于在不同季节其来源组成存在一定的变化,这两类尘的采样时间为 5 月下旬,主要代表非采暖季节两类尘的样品。

土壤风沙尘在石家庄市主城区东、南、西、北四个方向城乡结合部附近及市区北边滹沱河河床上,分别选取一片裸露的土地,按照梅花布点原则进行采集,总计 5 份样品。城市扬尘在石家庄市的建成区内都布置了采样点,在建筑物较长时间未打扫的

2014 年 12 月 17 日收到 河北省科技计划项目(13273702D)资助
第一作者简介:康苏花(1983—),女,硕士,工程师。研究方向:环境监测技术。E-mail:kangsuhua@126.com。
* 通信作者简介:靳 伟。E-mail:jiwei65815@126.com。

窗台或平台上,用洁净的毛刷将扬尘扫入样品袋中,采样高度为 3 ~ 15 m,共采集 6 份样品。建筑尘采样点设在主城区的东南、西南、西北三个方位对正在进行拆迁的施工工地采集建筑尘,用木铲收集房屋拆迁后表层建筑粉末及较小建筑颗粒,然后装到专用塑料袋中。共采集 3 份样品。道路尘的采样点设在主城区主干道及其他不同类型道路选取点位,用吸尘器吸取机动车道与非机动车道间地面上的扬尘,然后装到专用塑料袋中,共采集 13 份样品。

1.3 样品分析

将采集的样品放在实验室阴凉处自然晾晒干燥,去除各种杂物待样品完全干燥后,将粉末样品分别通过小于 100 μm 和 38 μm 的尼龙筛,将筛下的样品进行再悬浮处理采集到聚丙烯滤膜和石英滤膜上,再进行其化学成分的分析。

采用离子色谱法分析石英滤膜样品中水溶性离子组分 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+};采用热光碳分析仪分析石英滤膜样品中的有机碳(OC)和元素碳(EC);采用 ICP - MS 分析聚丙烯滤膜中的无机元素 Ca、Si、S、Na、Mg、Al、V、Ti、As、Hg、Cr、Ba、Fe、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、K、Co、Se、Br、Sd。

2 结果与讨论

2.1 开放源颗粒物的粒度组成特征

2.1.1 筛分样品数据统计

开放源样品过筛后颗粒物的粒度组成特征见表 1。结果表明,石家庄市城市扬尘颗粒物中小粒径颗粒较多,粒径小于 38 μm 颗粒占到全部颗粒的 50% 以上,高于其他源类;而建筑尘、土壤尘、道路尘颗粒物中大粒径颗粒物占主导地位,粒径大于 100 μm 的颗粒占到了全部颗粒物的 50% 以上。

2.1.2 再悬浮滤膜样品统计

典型开放源样品过筛后进行再悬浮处理采集的颗粒物滤膜样品的粒度组成特征见表 2。结果表明,石家庄市建筑尘样品的 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 值在 25% 左右,城市扬尘、土壤尘、道路尘样品的 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 值均在 20% 左右。

表 1 开放源样品过筛后颗粒物的粒径比例特征/%

Table 1 Sieve particles diameter ratio characteristics of the open source samples /%

粒径/μm	建筑尘	城市扬尘	土壤尘	道路尘
>10 000	10.18	0	1.250	0.6
1 000 ~ 10 000	41.5	1.650	22.0	10.91
106 ~ 1 000	36.9	12.54	50.8	51.1
38 ~ 106	8.79	26.1	14.73	23.7
<38	2.71	59.7	11.23	13.70

表 2 开放源样品再悬浮后颗粒物的粒径比例特征

Table 2 Particle size ratio characteristics of particulate matter after resuspension of open source samples

	建筑尘	城市扬尘	土壤尘	道路尘
$PM_{2.5}$/mg	8.29 ± 1.62	3.43 ± 1.00	2.39 ± 0.87	2.70 ± 0.99
PM_{10}/mg	31.6 ± 3.75	16.81 ± 4.58	13.32 ± 3.83	12.43 ± 4.61
($PM_{2.5}/PM_{10}$)/%	26.0 ± 2.1	20.3 ± 1.9	17.6 ± 2.2	20.1 ± 2.6

2.2 开放源颗粒物的水溶性离子特征

四种开放源颗粒物 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 样品中水溶性组分浓度见表 3,可以看出,各种离子在 $PM_{2.5}$ 中所占的比例均较 PM_{10} 中所占比例高,说明水溶性组分在细粒子中有较大的比例。这主要是由于颗粒物粒径越小,比表面积越大,能吸附较多的离子组分。其中阴离子中浓度最高的是 SO_4^{2-},尤其在扬尘源 $PM_{2.5}$ 中含量接近 10%;阳离子中浓度较高的是 Ca^{2+},$PM_{2.5}$ 中含量 10% 左右。

2.3 开放源颗粒物的碳组分特征

有机碳和元素碳是颗粒物中含量较多的成分,采样期间开放源中碳组分分析结果见表 4。在建筑尘和道路尘中碳组分含量 10% 左右,土壤尘和扬尘中约 6%。含碳物质在细颗粒物中的累积效应更为明显。

表 3 水溶性离子占颗粒物的百分含量/%

Table 3 Percentage composition of water soluble ion in particulate matter/%

名称	扬尘		建筑		土壤		道路	
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$
K^+	0.294	0.740	0.154	0.327	0.252	0.764	0.412	1.249
Na^+	0.605	2.675	0.265	0.854	0.441	2.09	0.589	2.571
Ca^{2+}	4.92	11.52	2.727	7.563	3.141	9.288	3.837	11.491
Mg^{2+}	0.199	0.477	0.222	0.438	0.176	0.576	0.176	0.490
Cl^-	0.299	1.007	0.140	0.349	0.231	1.172	0.350	1.286
NO^{3-}	0.443	1.230	0.196	0.367	0.289	1.257	0.344	1.478
SO_4^{2-}	5.267	8.164	0.719	1.208	0.873	2.938	1.164	2.978
总量	12.027	25.817	4.423	11.105	5.404	18.085	6.87	21.543

有研究认为,当 OC/EC 的值超过 2.0 时,即表明二次有机碳(SOC)的存在[11]。SOC 的估算通常在总有机碳中扣除一次有机碳,公式如下

$$SOC = OC_{tot} - EC(OC/EC)_{min}。$$

式中:OC_{tot} 为总有机碳,$(OC/EC)_{min}$ 为 OC/EC 最小值[12]。

石家庄市四种开放源颗粒物中的 OC/EC 均大于 2.0,PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中 SOC 的估算值在 2% ~4% 之间,说明石家庄存在二次有机碳污染,SOC 是颗粒物的重要组成部分。

表 4　碳组分占颗粒物的百分含量/%

Table 4　Percentage composition of carbon component in particulate matter/%

名称		OC	EC	TC	OC/EC	SOC
扬尘	PM_{10}	4.023	0.712	4.735	5.647	2.243
	$PM_{2.5}$	5.398	1.577	6.975	3.422	1.456
建筑	PM_{10}	7.042	1.545	8.582	4.559	1.920
	$PM_{2.5}$	8.022	1.427	9.449	5.623	3.291
土壤	PM_{10}	3.663	0.065	3.728	56.35	3.448
	$PM_{2.5}$	5.322	0.427	5.746	12.48	3.909
道路	PM_{10}	7.880	0.842	8.651	9.356	4.138
	$PM_{2.5}$	8.761	1.433	10.201	6.115	2.395

2.4　开放源颗粒物的无机元素组成特征

石家庄市开放源颗粒物 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 样品中无机元素百分含量结果见表 5。结果表明石家庄开放源颗粒物中 Ca、Mg、Al、Si、Fe、K 等元素具有较高的百分含量。

元素的富集因子可以用来衡量大气环境中元素的富集程度[13,14]。富集因子的计算公式可表示为

$$富集因子(EF) = (Xi/Xn)_{环境样品}/(Xi/Xn)_{地壳来源}。$$

式中 Xi 为待测元素的质量分数;Xn 为参比元素的质量分数。

本研究中选择 Fe 作为参比元素,背景元素取河北省 A 层土壤背景值[15]。通过富集因子分析,在 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 样品中,Ca、Ni、Cu、Zn、Pb、Br 的富集因子在扬尘、土壤尘和道路尘中均大于人为污染判断值 10,在建筑尘中 Mg、Ca、Zn 的富集因子大于人为污染判断值 10,说明这些元素受人为污染严重(图 1、图 2)。

表 5　无机元素占颗粒物的百分含量/%

Table 5　Percentage composition of inorganic elements in particulate matter/%

名称	扬尘		建筑		土壤		道路	
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$
Na	0.219	0.162	0.073	0.173	0.074	0.705	0.244	0.633
Mg	1.152	1.643	3.60	3.64	1.371	0.834	1.387	1.175
Al	1.291	2.12	1.016	1.265	1.875	2.56	1.289	1.938
Si	1.989	3.10	1.756	1.239	2.24	3.105	2.78	3.13
K	0.484	1.528	0.100	0.101	0.260	0.862	0.230	0.967
Ca	7.60	15.84	20.8	24.4	4.63	5.212	11.92	19.66
Ti	0.050	0.073	0.038	0.034	0.034	0.011	0.042	0.047
V	0.005	0.006	0.003	0.004	0.005	0.004	0.004	0.005
Cr	0.014	0.030	0.003	0.004	0.009	0.020	0.011	0.028
Mn	0.049	0.081	0.030	0.036	0.078	0.106	0.058	0.071
Fe	2.32	3.59	1.014	1.200	3.36	3.99	2.33	3.51
Co	0.001	0.002	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000
Ni	0.012	0.043	0.004	0.005	0.016	0.047	0.010	0.027
Cu	0.011	0.025	0.003	0.006	0.013	0.037	0.014	0.041
Zn	0.128	0.778	0.032	0.112	0.170	0.890	0.065	0.225
As	0.003	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002
Ba	0.153	0.347	0.019	0.019	0.033	0.056	0.039	0.050
Hg	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.022	0.035	0.001	0.000	0.008	0.023	0.010	0.056
Br	0.001	0.004	0.000	0.000	0.001	0.004	0.001	0.002
Se	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cd	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
总量	15.50	29.4	28.5	32.20	14.18	18.47	20.43	31.58

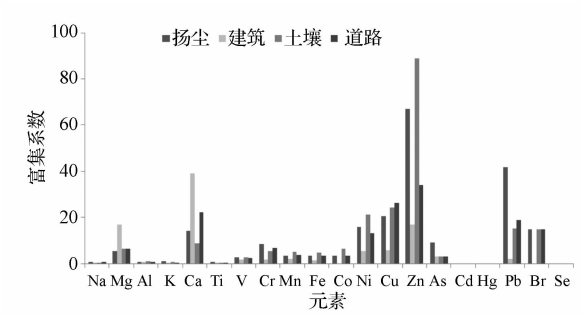

图 1 开放源 PM_{10} 中元素的富集系数

Fig. 1 Elements concentration coefficient in PM_{10} of open source

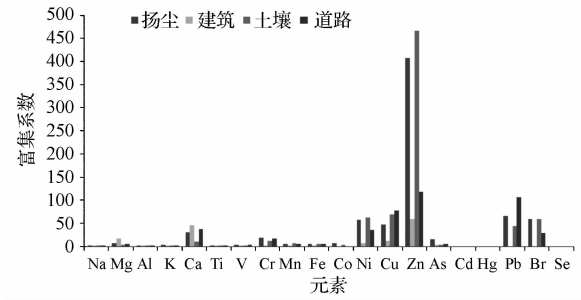

图 2 开放源 $PM_{2.5}$ 中元素的富集系数

Fig. 2 Elements concentration coefficient in $PM_{2.5}$ of open source

3 结论

通过对石家庄市开放源颗粒物 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中的水溶性离子、OC 和 EC、无机元素的分析测定，探讨了石家庄开放源颗粒物源谱特征。研究结果表明：

（1）石家庄市城市扬尘颗粒物中小粒径颗粒较多，而建筑尘、土壤尘、道路尘颗粒物中大粒径颗粒物占主导地位。石家庄市开放源颗粒物样品的 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 值，建筑尘样品在 25% 左右，城市扬尘、土壤尘、道路尘样品在 20% 左右。

（2）四种开放源颗粒物样品中各种水溶性离子在 $PM_{2.5}$ 中所占的比例均较 PM_{10} 中所占比例高。其中阴离子中浓度最高的是 SO_4^{2-}，尤其在扬尘源；阳离子中浓度较高的是 Ca^{2+}。

（3）石家庄市开放源建筑尘和道路尘中碳组分含量 10% 左右，土壤尘和扬尘中约 6%。含碳物质在细颗粒物中的累积效应更为明显。石家庄存在二次有机碳污染，SOC 是颗粒物的重要组成部分。

（4）石家庄市开放源颗粒物中各种元素的含量存在一定差异，Ca、Mg、Al、Si、Fe、K 等元素含量较高。通过富集因子分析，Ca、Ni、Cu、Zn、Pb、Br 等元素在扬尘、土壤尘和道路尘中富集系数较高，Mg、Ca、Zn 在建筑尘中富集系数较高，受人为污染严重。

参 考 文 献

1 王浥尘，曹军骥，张宁宁，等．西安大气细颗粒（PM_1）化学组成及其对能见度的影响．地球科学与环境学报，2014；36（3）：94—101
Wang Yichen, Cao Junji, Zhang Ningning, *et al.* Chemical composition of atmospheric fine partical（PM_1）and its effect on visibility in Xi'an. Journal of Earth Sciences and Environment, 2014；36（3）：94—101

2 柯馨姝，盛立芳，孔 君，等．青岛大气颗粒物数浓度变化及对能见度的影响．环境科学，2014；35（1）：15—21
Ke Xinshu, Sheng Lifang, Kong Jun, *et al.* Variation of atmospheric particle number concentrations in Qingdao and its impact on visibility. Environmental Science, 2014；35（1）：15—21

3 袁 亮，银 燕，李 琦，等．亚青会期间南京地区气溶胶浓度变化及其与能见度的关系．环境科学，2014；35（11）：4052—4060
Yuan Liang, Yin Yan, Li Qi, *et al.* Aerosol concentration variation in Nanjing during Asian Youth Games and the relationship between aerosol concentration and visibility. Environmental Science, 2014；35（11）：4052—4060

4 吴 昊，王体健，方 欢，等．南京细颗粒物对城市热岛强度的影响．大气科学学报，2014；37（4）：425—431
Wu Hao, Wang Tijian, Fang Huan, *et al.* Impacts of aerosol on the urban heat island intensity in Nanjing. Transactions of Atmospheric Sciences, 2014；37（4）：425—431

5 丁飞红，白春学．细颗粒物对呼吸系统疾病的影响．微生物与感染，2014；9（1）：2—5
Ding Feihong, Bai Chunxue. Effect of fine particulate matters on respiratory diseases. Journal of Microbes and Infections, 2014；9（1）：2—5

6 付高平．成都市微细颗粒物（$PM_{2.5}$）形成机理及对人类健康危害研究．成都：西南交通大学学位论文，2014：77—85
Fu Gaoping. Study on the Mechanism of Fine Particulate Matter（$PM_{2.5}$）in Chengdu City and Human Health Hazards of $PM_{2.5}$. Chengdu: Southwest Jiaotong University Academic Degree Thesis, 2014：77—85

7 中国环境监测总站．2013 年上半年 74 城市空气质量状况报告，http://www.cnemc.cn/publish/totalWebSite/news/news_37029.html. 2013-07-30
China's Environmental Monitoring Station. Air quality report of 74 urban in the first half year of 2013. http://www.cnemc.cn/publish/totalWebSite/news/news_37029.html. 2013-07-30

8 中国环境监测总站．2013 年 9 月及第三季度 74 城市空气质量状况报告．http://www.cnemc.cn/publish/totalWebSite/news/news_38345.html. 2013-10-23
China's Environmental Monitoring Station. Air quality status report of 74 urban in September 2013 and the third quarter. http://www.cnemc.cn/publish/totalWebSite/news/news_38345.html. 2013-10-23

9 中国环境监测总站．环境空气颗粒物源解析监测技术方法指南（试行）．2014-01-07
China's Environmental Monitoring Station. Ambient air particulate matter source parse monitoring technique guide（trial）. 2014-01-07

10 中国环境监测总站. 环境空气颗粒物源解析监测方法指南(试行)(第二版). 2014-02-28
China's Environmental Monitoring Station. Ambient air particulate matter source analytic methods guidelines (trial) (second edition). 2014-02-28

11 Chow J C, Watson J G, Crow D, *et al*. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. Aerosol Science and Technology, 2001; 34:23—34

12 Castro L M, Poi C A, Harrison R M, *et al*. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. Atmospheric Environment, 1999; 33 (17): 2771—2781

13 Chan Y C, Simpson R W, Mctainsh G H, *et al*. Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia. Atmospheric Environment, 1997; 31:3773—3785

14 Taylor S R, Mclennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. New York: Oxford, 1985

15 中国环境监测总站主编. 中国土壤元素背景值. 北京:中国环境科学出版社,1990: 329—483
Editor in Chief of China's Environmental Monitoring Station. China Soil Element Background Values. Beijing: China Environmental Science Press, 1990:329—483

Analysis of Characteristics and Chemical Composition of Open Source Particulate Matter in Shijiazhuang City

KANG Su-hua, LI Hai-feng, ZHAO Xin, YANG Li-jie, GUO Xiao-zhi, LI Ya-qing, JIN Wei*
(Shijiazhuang Environmental Monitoring Station, Shijiazhuang 050022, P. R. China)

[**Abstract**] The city dust, road dust, soil dust, building dust the four open source of dust particle size composition and content of inorganic elements in Shijiazhuang were amalyzed. The results showed that the four types of open source of fine particulate matter in particulate sample cumulative effect are more apparent. Various kinds of water soluble ion, anion SO_4^{2-} concentrations is highest, cationic Ca^{2+} concentration is higher; There are secondary organic carbon pollution, SOC is an important component of the particulate matter; the content of various elements exist certain differences, Ca, Mg, Al, Si and Fe, K element content is higher, the man-made pollution is serious.

[**Key words**] Shijiazhuang open source particulate matter water soluble ion carbon composition inorganic element