

南京市 PM_{2.5} 颗粒物来源探析

丁 铭¹, 郁建桥¹, 程 真², 陈玉柱³

(1.江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036;2.清华大学, 北京 100084;
3.淮安市环境监测中心站, 江苏 淮安 223001)

摘要: 2011~2012 年期间, 选择了春、夏、秋、冬 4 季, 在南京市主城区进行 PM_{2.5} 采样, 分析了大气颗粒物的质量浓度、元素组成、离子、有机碳(OC)和元素碳(EC)的浓度。根据监测结果采用因子分析与受体模型对其来源进行解析, 结果显示: 南京市大气 PM_{2.5} 的主要来源为工业排放、机动车尾气、二次污染和扬尘, 约占 PM_{2.5} 颗粒物组分的 60% 左右, 其中用因子分析模型判断工业排放、机动车尾气、土壤扬尘因子贡献率占 32.5%, 二次粒子尘占 11.7%, 燃煤与建筑水泥尘占 16.1%; 受体模型结果与因子分析结果基本一致。根据解析结果与实际污染特征, 针对性地提出污染源控制对策。

关键词: PM_{2.5}; 污染; 成分; 分析

中图分类号: X5

文献标识码: A

文章编号: 1674-4829(2014)04-0023-04

Analysis of PM_{2.5} Ambient Particulars Emission Source of Nanjing

DING Ming¹, YU Jian-qiao¹, CHENG Zhen², CHEN Yu-zhu³

(1.Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing 210036,China;2. Tsinghua University, Beijing 100084, China;
3.Huaian Environmental Monitoring Center, Huaian 223001,China)

Abstract: From 2011 to 2012, during four seasons of spring, summer, autumn, winter, we separately took PM_{2.5} samples in downtown areas of Nanjing, and analyzed the mass concentration of atmospheric inhalable particles, elemental composition, ions as well as the concentration of OC and EC. On the base of monitoring results, we adopted factor analysis and receptor model to analyze its cause. These results show: the main causes of atmospheric particulate matter PM_{2.5} in Nanjing include industrial discharge, vehicle exhaust, secondary pollution and soil dust. The measure-result from factor analysis model indicates that the contribution rate of dust factor, vehicle exhaust and industrial discharge is 32.5%, moreover, the contribution rate of dust particles from secondary pollution is 11.7% along with the contribution rate of cement dust from construction site is 4.4%; the analytical result of receptor model is basically consistent with the analytical result of factor analysis. According to the analytical results and features of actual pollution, we pertinently put forward concrete countermeasures to control all the pollutant sources.

Key words: PM_{2.5}; Pollution; Composition; Analysis

0 引言

随着经济的快速发展, 城市化水平的不断提高, 城市大气环境问题也日益突出, 其中 PM_{2.5} 细颗粒物污染问题已引起越来越多的关注^[1-3]。南京位于我国长三角地区的中心城市, 是江苏省重要的经济中心, 重化工业基地, 2012 年大型工业企业消耗煤炭折合标准煤达到 2.861×10^4 t, 较 2000 年增加了 29.3%; 柴油消耗由 2000 年 81 558 t, 增长到 98 686 t^[4-8]; 灰

霾污染天数已占全年总天数的 50% 以上, PM_{2.5} 污染尤为严重, 因此, 迫切需要开展 PM_{2.5} 的来源解析研究, 为降低 PM_{2.5} 质量浓度提供依据^[4-7]。

本次研究, 通过在 2011~2012 年期间, 选择春、夏、秋、冬 4 季, 在南京市主城区进行 PM_{2.5} 采样, 尝试采用因子分解法 (Factor Analysis, FA) 和受体模型包括化学质量平衡法 (Chemical Mass Balance, CMB), 对采样结果进行分析, 识别主要污染源及各污染源的贡献率, 旨在了解颗粒物的主要来源, 为制定污染控制策略提供依据。

1 PM_{2.5} 样品的采集

采样地点为南京市鼓楼区草场门 (东经 118°44' 55", 北纬 23°3' 26"), 该点为市中心的居民混合区,

收稿日期: 2014-01-21

修回日期: 2014-05-24

基金项目: 国家自然科学基金 (201009001)。

作者简介: 丁 铭 (1981-), 男, 江苏南京人, 硕士, 工程师, 从事环境空气自动监测工作。

通讯作者: 郁建桥, E-mail: yjq@gshb.gov.cn.

采用美国赛默飞世公司生产的采样器 2300 进行采样,47 mm 标准采样膜,根据分析物质不同,采用多个通道采集大气中的气体和颗粒物的有关物质,再通过实验室分析,分析各种气溶胶组分。每天采样时间从 12:00 到次日 14:00,连续采样 22 h。本方法选用进口石英膜、Teflon 膜作为采样滤料,石英滤膜用于碳分析和离子组分的分析,Teflon 膜用于无机元素分析。

2 PM_{2.5} 组成分析

采用重量法测定大气颗粒物 PM_{2.5} 的质量浓度;采用电感耦合等离子体发射光谱、石墨炉原子吸收光谱、氢化物发生-原子荧光光谱分析样品中的 Na, K, Al, Si, Ca, As, Fe, Ti, Mn, Cr, Cu, Ni;采用离子色谱法测定 PM_{2.5} 样品中的 Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁺ 和 NH₄⁺;采用光热法测定样品中的有机碳(OC)、元素碳(EC)含量。

3 结果与讨论

3.1 PM_{2.5} 的来源分析

3.1.1 解析方法

因子分析法(FA)是一种多元统计方法,它把一些具有复杂关系的样品或变量归结为数量较少的几个综合因子,根据实测变量间的相互关系,揭示实测数据多个变量间的因果关系^[9-14]。

假设采集了 n 个大气颗粒物样品,每个样品测量了 m 个化学组分的含量,这样就得到了一个 $n \times m$ 阶的原始数据矩阵:

$$X = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1n} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{m1} & X_{m2} & \dots & X_{mn} \end{bmatrix} \quad (1)$$

假设每一化学组分是各种源类贡献的线性相加,同时污染源贡献可看作 2 部分的乘积:①是污染源对采样点处颗粒物贡献的质量浓度;②是污染源排放的单位质量颗粒物中所含的该元素的量。这样,因子分析的模型如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^y \alpha_{ik} \cdot f_{kj} + d_i \cdot u_i + \varepsilon_i \quad (2)$$

式中: X_{ij} 为元素 i 在 j 样品中的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; α_{ik} 为因子载荷,是元素 i 在 k 源排放物种的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mg}$; f_{kj} 为源对 j 样品所贡献的质量浓度, mg/m^3 。它对

所有的 i 种元素(变量)都有贡献,所以称为公共因子; u_i 为唯一因子,指的是仅对第 i 种元素有贡献的特殊源的排放量, mg/m^3 ; d_i 为唯一因子系数, $\mu\text{g}/\text{mg}$; ε_i 为元素 i 的测量误差及其其它误差。

公式(2)用矩阵表示为:

$$X = A \cdot F + D \cdot U + \varepsilon \quad (3)$$

式中: F 为因子矩阵; A 为因子载荷矩阵; V 为唯一因子矩阵; D 为唯一因子载荷矩阵。

因子载荷的平方和等于公因子方差(也称第 i 个变量的共同度)

公因子方差 h_i^2 是全部公因子对变量从 X_i 总方差的贡献。

$$h_i^2 = \alpha_{i1}^2 + \alpha_{i2}^2 + \dots + \alpha_{im}^2 \quad 3.4$$

3.1.2 FA 法解析结果

以 PM_{2.5} 采样分析结果中各元素的浓度作为因子分析的变量,代入模型,利用 mintab 16 软件进行因子分析计算。初因子负载矩阵经因子分析得到的方差极大正交旋转因子载荷矩阵见表 1。

表 1 南京市全年方差极大旋转后的因子载荷矩阵

变量	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 6	因子 7	共同度 h^2
OC	0.678	0.279	0.286	0.168	0.131	-0.050	0.149	0.689
EC	0.631	0.256	0.381	0.185	0.139	0.035	0.179	0.696
Ca	0.014	0.100	0.004	-0.026	0.073	0.955	0.032	0.929
K	0.407	0.187	0.070	0.151	0.073	-0.097	0.293	0.329
Na	0.784	0.113	0.049	0.093	0.073	-0.093	0.031	0.653
Mg	-0.110	0.056	0.089	-0.043	-0.077	0.976	0.059	0.987
NH ₄ ⁺	0.393	0.789	0.320	0.124	0.109	0.008	0.093	0.915
Cl ⁻	0.192	0.326	0.222	-0.039	0.235	0.137	0.756	0.839
SO ₄ ²⁻	0.393	0.779	0.172	0.127	0.150	0.020	0.175	0.861
NO ₃ ⁻	0.281	0.765	0.381	0.117	0.076	0.104	0.160	0.865
Al	0.901	0.215	0.170	0.080	0.101	-0.053	0.103	0.917
Si	0.907	0.202	0.147	0.135	0.120	-0.051	0.048	0.923
As	0.114	0.154	0.246	0.914	0.145	-0.053	-0.016	0.957
Fe	0.707	0.317	0.404	0.169	0.206	-0.035	0.118	0.850
Ti	0.877	0.280	0.222	0.114	0.115	-0.049	0.040	0.927
Br ⁻	0.517	0.258	0.373	0.245	0.176	-0.146	0.176	0.616
Mn	0.641	0.313	0.412	0.214	0.242	-0.048	0.097	0.795
Cr	0.197	0.238	0.890	0.139	0.164	0.035	0.114	0.948
Cu	0.496	0.284	0.227	0.237	0.242	-0.030	0.060	0.497
Ni	0.212	0.310	0.795	0.215	-0.017	0.145	0.070	0.846
Pb	0.278	0.184	0.165	0.201	0.816	-0.136	0.192	0.900
Rb	0.150	0.217	0.043	0.110	0.161	-0.108	0.101	0.131
Se	0.413	0.427	0.169	0.342	0.327	-0.051	0.048	0.610
Zn	0.435	0.344	0.415	0.282	0.288	0.063	-0.006	0.646
Sr	0.863	0.250	0.138	0.015	0.075	-0.076	0.108	0.850
方差贡献率	8.118	3.256	2.924	1.522	1.318	1.106	0.933	
相对方差贡献率/%	32.5	13.0	11.7	6.1	5.3	4.4	3.7	

从表 1 可以看出, 根据方差极大正交旋转因子载荷矩阵得到 7 个主要因子, 占 PM_{2.5} 颗粒物贡献率的 76.7%。

主要因子 1 中的载荷较高的成分是 OC 为 0.678, EC 为 0.631, Na 为 0.784, Al 为 0.901, Si 为 0.907, Fe 为 0.707, Ti 为 0.877, Mn 为 0.641, Sr 为 0.863。其中 Al, Na, Ti, Si 的载荷较高, 可判断来自土壤扬尘因子, OC, EC 一般被认为来自机动车的不完全燃烧排放, Mn, Fe, Sr 主要来源工业粉尘, 因此综合分析因子 1 为土壤风沙、机动车尾气、工业排放因子。这一因子对南京市 PM_{2.5} 的贡献为 32.5%。

主要因子 2 中 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ 载荷较大, 分别为 0.789, 0.779, 0.765, 因此认为是大气细颗粒物通过化学反应的二次来源, 该因子的方差贡献率为 13.0%。

Ni, Cr 在第 3 因子中有较高载荷, 可初步判断为燃煤所造成的污染, 其贡献率为 11.7%。

Ca, Mg 在第 6 个因子中有较高载荷, 是建筑水泥尘的标志元素, 其方差贡献率为 4.4%。

3.2 模型分析

3.2.1 CMB 模型的原理

化学质量平衡模型(CMB 模型)是应用于大气污染源管理的几种受体模型中的一种^[14-16]。基于 CMB 的假设, 可知受体的总质量浓度就是每一类源贡献浓度值的线性相加, 即:

$$C_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} \times S_j \quad (5)$$

式中: C_i 为环境受体中颗粒物化学组分 i 的质量浓度, mg/m³; F_{ij} 为 j 排放源所排出的 i 组分的含量(即排放源成分谱); S_j 为第 j 类排放源对受体的贡献浓度计算值; j 为源类的数目, $j = 1, 2, \dots, j$; i 为化学组分的数量, $i = 1, 2, \dots, i$ 。

当 $i \geq j$ 时, 方程组的解为正。第 j 类源的贡献率为:

$$\eta = S_j / C \times 100\% \quad (6)$$

式中: C 为环境受体中颗粒物的质量浓度, μg/m³。

在纳入 CMB 模型计算的时候, 根据以往的研究, 本文使用不同样品测试结果的标准偏差代替测试精度。扬尘、煤烟尘、建筑水泥尘、机动车尾气尘、二次硫酸盐、二次硝酸盐等 PM_{2.5} 源类成分谱纳入 CMB 模型计算, 得到各季及全年大气颗粒物源类对环境空气中 PM_{2.5} 的贡献值和分担率。

3.2.2 CMB 模型解析结果

将排放源的成份谱、受体成份谱代入 CMB 模型进行计算, 得到排放源的贡献率, 见表 2。

表 2 南京市 PM_{2.5} 污染物排放源贡献率

日期	冬季	春季	夏季	秋季
R ²	0.83	0.93	0.85	0.80
质量分数/%	111.7	95.2	81.2	90.8
DF(自由度)	6	6	6	6
源 1 名称	机动车尾气	机动车尾气	二次污染	工业排放
源 1 贡献率	24.9	27.1	41.3	31.8
源 2 名称	二次污染	二次污染	机动车尾气	扬尘
源 2 贡献率	17.71	18.3	12.5	12.9
源 3 名称	工业排放	工业排放	工业排放	机动车排放
源 3 贡献率	14.6	16.2	11.9	11.3
源 4 名称	生物质燃烧	生物质燃烧	生物质燃烧	二次污染
源 4 贡献率	10.6	12.4	3.3	9.6
源 5 名称	扬尘	扬尘	扬尘	生物质燃烧
源 5 贡献率	4.9	5.5	2.3	4.0

从表 2 可以看出, 南京市采样点周围主要污染源为机动车尾气、二次污染和工业排放, 其中春、冬季以机动车尾气排放为主、夏季以二次污染为主, 秋季则以工业排放为主, 其他污染源则相对较小。

3.3 组成分析

PM_{2.5} 全年成分占比情况见图 1。由图 1 可以看出, PM_{2.5} 细颗粒物中, 和有机碳(OC)质量分数较高, 分别在 25.3%, 20.5% 和 24.7%; 从季节变化上来看, 春季与秋季组成成分占比情况基本一致; 而冬季与夏季相比, 则上升了 7.4%, 而质量分数则下降了 15%; 根据相关文献^[17-18], PM_{2.5} 细颗粒物中的增加与城市机动车尾气排放相关性较高, 因此可初步判断, 冬季在逆温雾霾等不利气象条件之下, 机动车尾气的排放与二次污染将会是 PM_{2.5} 的主要贡献。

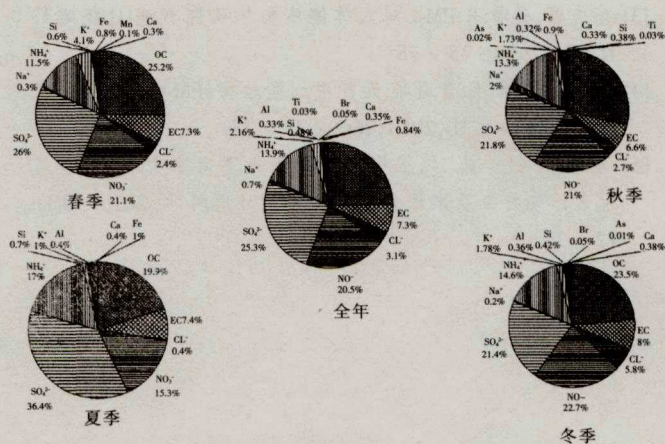


图 1 PM_{2.5} 成分占比情况

4 结 论

(1)由 CMB 模型得到, $PM_{2.5}$ 的主要来源是工业排放、机动车尾气、二次污染;由 FA 模型得到,大气 $PM_{2.5}$ 的主要来源是:土壤扬尘、机动车尾气、工业排放。

(2) FA 法需要在已知受体成分谱或对组成分进行合理的假设后进行分析,且需要环境空气的样品数较多,结果则相对准确;CMB 模型法能得到各源的绝对贡献值,但解析时需要实现对污染来源的化学成分谱进行全面的测定,且存在一定不确定性,因此 2 种方法各有优缺点。

(3)冬季在逆温雾霾等不利气象条件之下,机动车尾气的排放与二次污染将会是 $PM_{2.5}$ 的主要贡献。

(4)根据南京市大气主要污染源特点,机动车尾气和工业排放源是控制大气环境 $PM_{2.5}$ 污染必须治理的 2 个关键排放源。控制机动车尾气污染的措施有:①建立可持续交通体系;②提高机动车尾气排放标准,特别是柴油车的标准,提高新车准入标准;③大力发展绿色公共交通。控制工业排放源的措施有:①除继续实施二氧化硫排放总量控制,注重行业全面减排;②加强氮氧化物总量控制,加强重点行业、重点区域的控制;③积极推进城市和工业园区(工业集中区)集中工程建设,减少排放^[19-20]。

[参 考 文 献]

[1] YANG W, YIN Y, WEI Y, et al. Characteristics and sources of metal elements in $PM_{2.5}$ during hazy days in Nanjing[J]. China Environmental Science, 2010, 30(1): 12 - 17.

[2] 许明君,汤莉莉,汤 蕾,等.南京北郊 PM_{10} 中水溶性阳离子和元素的粒径谱分布及来源[J].环境科学与技术,2013,36(7): 157 - 163.

[3] 孙志豪,崔燕平. $PM_{2.5}$ 对人体健康影响研究概述[J].环境科技,2013,26(4): 75 - 78.

[4] 焦 瑞,张金生,李丽华.大气中细颗粒物($PM_{2.5}$)中有机研究进展[J].环境科技,2013,26(2): 75 - 78.

[5] 杨卫芬,银 燕,魏玉香,等.霾天气下南京 $PM_{2.5}$ 中金属元素污染特征及来源分析[J].中国环境科学,2010,30(1): 12 - 17.

[6] 吕秋松.南京 2013 年统计年鉴:2013[M].南京:江苏省音像出版社,2013.

[7] 奚务俭,黄 慧,朱晓东,等.南京市 $PM_{2.5}$ 污染源分析与控制对策研究[J].环境科学与管理,2013,38(5): 143 - 148.

[8] 黄辉军,刘红年,蒋维楣,等.南京市 $PM_{2.5}$ 物理化学特性及来源解析[J].气候与环境研究,2006,11(6): 713 - 722.

[9] 贾 璇.上海气溶胶光学及其对应的颗粒物化学组成特征研究[D].上海:复旦大学,2012.

[10] GAO Y C, WU X W, SUN M X, et al. Influencing Factors of Bromine and Iodine Concentration Levels in Atmospheric Particulates in Shanghai [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 12:39 - 40.

[11] JHUN I, OYOLA P, MORENO F, et al. $PM_{2.5}$ mass and species trends in Santiago, Chile, 1998 to 2010: The impact of fuel-related interventions and fuel sales [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2013, 63(2): 161 - 169.

[12] 高 申.中国五城市大气可吸入颗粒物和细颗粒物源解析[D].天津:天津医科大学,2012.

[13] 邹本东,徐子优,华 蕾,等.因子分析法解析北京市大气颗粒物 PM_{10} 的来源[J].中国环境监测,2007,23(2): 79 - 85.

[14] 陈分定.PMF, CMB, FA 等大气颗粒物源解析模型对比研究[D].长春:吉林大学,2011.

[15] 孙伶俐,龙 涛,龙一飞,等.应用 CMB 模型和 FA 法对区域大气颗粒物的综合源解析研究[J].安全与环境学报,2008,8(6): 94 - 100.

[16] BYUN D W, CHING J K. Science algorithms of the EPA Models -3 community multiscale air quality (CMAQ) modeling system [Z]. Washington DC: US Environmental Protection agency, US Government Printing, 1999.

[17] 杜欢欢.上海大气气溶胶化学特征及其对灰霾形成影响[D].上海:复旦大学,2011.

[18] 金琴芳,郑 怡.浅谈 $PM_{2.5}$ 的防治对策建议[J].污染防治技术,2013,26(3): 88 - 90.

[19] 尚 伟,黄 超,王 菲.超细颗粒物 $PM_{2.5}$ 控制技术综述[J].环境科技,2008,21(2): 75 - 78.

[20] 朱增银,李 冰,赵秋月,等.对国内外 $PM_{2.5}$ 研究及控制对策的回顾与展望[J].环境科技,2013,26(1): 70 - 74.

(责任编辑 朱歆莹)