

秸秆焚烧期间空气中细颗粒的组分特征

张予燕, 陆晓波, 任 兰, 孙 娟
(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘要: 分析并探讨了南京市秸秆焚烧期间细颗粒中水溶性阴离子和铵, 有机碳(OC)和元素碳(EC), 以及 Cu、Zn、Pb、Si 等 38 种元素的含量和浓度。结果表明: 细颗粒($PM_{2.5}$)水溶性离子中硫酸根浓度最高, 其次是铵根离子, 硝酸盐和氯离子, 氟离子和亚硝酸盐最低。秸秆焚烧期间细颗粒样品中离子含量占 26%, Si 元素和金属所占份额为 17.1%, 碳元素占 19.6%, 其余未知物质约占 37%。

关键词: 秸秆; 细颗粒; 组分

中图分类号: X513

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2011)-05-0038-04

Features of Components of Fine Particles in Air during the Period of Burning Stalks

ZHANG Yu-yan, LU Xiao-bo, REN Lan, SUN Juan
(Nanjing Environmental Monitoring Central Station, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

ABSTRACT: Analyses the concentration of water-soluble anion and ammonia, organic carbon (OC) and elemental carbon (EC), as well as copper, zinc, lead, silica and other elements (38 in total), in fine particles, during the period when stalks are burnt in Nanjing. The result shows that the water-soluble ion has highest concentration of sulfate, followed by ammonia, nitrate or chloride ion, and fluoride ion and nitrite. Ion takes 26% of fine particles ($PM_{2.5}$) during that period, while silica and metals take only 17.1% and carbon takes 19.6%, with 37% unknown in the remaining.

KEY WORDS: stalks; fine particles; components

每年的 5 月末至 6 月初以及 10 月末至 11 月初, 是农村秸秆大量产生的时节, 尽管各级政府加强了监督管理, 但秸秆焚烧事件仍时有发生。大量的秸秆焚烧不仅对环境产生污染, 还对人体健康、交通运输等多方面造成不同程度的影响。段凤魁等通过观测实验, 证实了秸秆焚烧对空气污染的影响^[1]。张红等结合郑州市一次严重霾天气案例分析, 发现秸秆焚烧会导致空气中微小粒子数量增加, 能见度下降, 从而增大霾天气的发生几率^[2,3]。

根据近 3 年南京市的气象数据和环境监测结果统计, 由于秸秆焚烧所造成的霾天气占全年霾天气总数的 7.7%, 由此带来的空气污染天数占全年空气污染总天数的 15.6%。主要污染源除本地少量秸秆焚烧产生的污染物外, 大多来自周边地区大面积的秸秆焚烧, 在特殊的不利气象条件下, 使区域范围内的空气质量极度恶化, 短时间内达到重污染水平, 对人体健康、社会稳定、交通运输等方面均会产生较为严重的负面影响。

笔者对秸秆焚烧期间空气中细颗粒($PM_{2.5}$)进

行采样, 分析 $PM_{2.5}$ 中 Cu、Zn、Pb、Si 等 38 种元素的含量, 水溶性阴离子和铵, 以及有机碳(OC)、元素碳(EC)浓度。并分析其组分特征及对空气质量的影响。

1 实验与方法

1.1 样品采集

观测点为国控点草场门子站和仙林子站, 监测数据在一定程度上能够代表南京区域内的污染水平。监测时间为 2009 年 5—6 月、10—11 月。采用国产 TH-150 中流量采样器, 用 $PM_{2.5}$ 切割头采集大气样品, 流量为 100 L/min。每月采集 3~5 d, 共采集样品约 78 个。每次用不同材质的膜同时采

收稿日期: 2011-01-04; 修订日期: 2011-02-12

基金项目: 江苏省环保科研计划项目(2008006), 南京市环保局科研项目(200804)。

作者简介: 张予燕(1962—), 女, 高级工程师, 本科, 从事空气监测与研究工作的。

集3个样品,每个样品采样时间为20 h以上,分别分析元素、碳气溶胶含量、水溶性离子和铵。

采样所用的滤膜为石英膜和聚四氟乙烯膜,滤膜大小为直径9 cm,有效采样面积为50.24 cm²。采样前,石英膜在400~500℃马弗炉中烘2 h,聚四氟乙烯膜在烘箱60℃条件下烘1~2 h。烘焙后的滤膜置于干燥器中平衡48 h待称与取用。采样后的滤膜同样置于干燥器中平衡48 h待称,石英膜的样品放在低温下(0~4℃)保存。

1.2 样品分析

元素分析由国土资源部南京矿产资源监督检查中心完成,采用等离子体质谱仪(X7ICP-MS)和全谱等离子直读光谱仪,对南京市大气中PM_{2.5}中的Cu、Zn、Pb、Si等38种元素的浓度进行了分析。水溶性离子成分分析由南京市环境监测中心站完成,分析仪器为戴安ICS-1500型离子色谱仪。铵的分析方法为纳氏试剂分光光度法,采用TU 810紫外分光光度计。碳元素分析由中国气象科学研究院完成,分析项目包括EC、OC、TC,采用美国沙漠所DRI(Desert Research institute)开发研制的DRI Model 2001A热光碳分析仪进行定量测量。

2 结果与讨论

2.1 元素组成特征

根据5月份样品分析测定计算,南京市大气中PM_{2.5}中38种元素的总浓度,平均约占大气中PM_{2.5}质量浓度的17.2%左右。在这38种元素中,占质量浓度主要份额的是Si、Al、K、Na、Fe、Ca、Zn和Mg,约占38种元素总质量浓度的98.8%。其中Si约占70.34%,其他元素质量浓度很低,属微量元素。PM_{2.5}中Si和其他37种化学元素占PM_{2.5}质量浓度的百分比如图1。

本次采样时间是5月下旬(春季),在连续5 d的采样中,空气质量从优秀、良好到轻微污染(灰霾),采样期间的灰霾天气是受到了秸秆焚烧的影响。秸秆焚烧引起的灰霾天气与正常天气元素变化情况如下。

(1) 当空气质量为优秀,PM₁₀、PM_{2.5}质量浓度小于0.050 mg/m³时,Si元素未检出,其他正常天气与灰霾天气Si元素的变化不大,质量浓度在0.012~0.016 mg/m³之间。

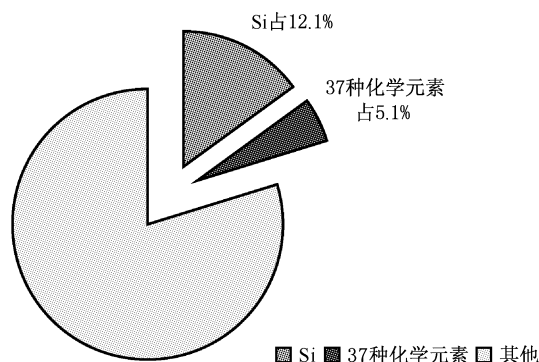


图1 PM_{2.5}中Si和其他化学元素的组成

(2) 将灰霾日与正常日的元素组成进行比较发现,灰霾日Al、K、Na、Fe、Cu、Zn、Mg、Ba、Rb、Ce的浓度明显高于正常日,特别是Al、K、Na元素的质量浓度,比正常日高,这与秸秆燃烧有关。

2.2 主要水溶性离子和铵分析

2.2.1 离子的浓度

2009年各离子浓度的月均值见表1。

表1 离子质量浓度月平均值分析结果

地点	月份	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$						total
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	
草场	5月	0.17	2.78	n.a	3.95	22.68	14.84	44.40
	6月	0.07	0.82	n.a	2.48	17.79	10.88	32.03
	10月	0.02	0.92	n.a	1.45	10.99	6.98	20.36
仙林	11月	0.05	5.27	0.003	12.02	42.31	29.67	89.33
	6月	n.a	0.46	n.a	1.46	11.78	9.31	23.00
	11月	0.03	2.06	0.004	4.77	16.86	30.36	54.07

注:n.a为未检出。

从表1可见,PM_{2.5}中水溶性离子F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺中,SO₄²⁻占绝对优势,质量浓度最高,其次是NH₄⁺、NO₃⁻和Cl⁻,F⁻和NO₂⁻最低。

2.2.2 PM_{2.5}中水溶性离子污染水平

监测期间,南京市PM_{2.5}中水溶性离子质量浓度范围0.014~0.129 mg/m³。其中NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺是PM_{2.5}的主要组成成分,各水溶性离子的质量浓度之和占PM_{2.5}质量浓度的平均百分比为26%,灰霾天气最高时为41%。各离子在PM_{2.5}中所占的百分比的顺序依次是:SO₄²⁻>NH₄⁺>NO₃⁻>Cl⁻>F⁻。

比较草场门子站5月底、6月初霾天气与非霾天气PM_{2.5}中各离子浓度值(见表2),可以看出:霾天气时,PM_{2.5}中的二次气溶胶NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻等质量浓度明显高于非霾天气。SO₄²⁻主要是由燃煤和燃油排放的SO₂在大气扩散过程中与空气中的氧气、水汽发生氧化反应,经过一段时间的大气化学反应后,生成硫酸盐;NH₄⁺主要是由NH₃经过大气化学反应生成,在化工、制药、食品、制冷等工业生产中,常有排放或逸出,有机物的分解、腐败、发酵等过程也能分解出较高浓度的氨;NO₃⁻主要是由燃料在高温下燃烧产生NO_x,NO_x在大气扩散过程中与空气中的氧气、水汽、NH₃等发生一系列的氧化反应,经过一段时间的大气化学反应后,生成硝酸盐;F⁻、Cl⁻的含量较少,一般认为主要是由生产工艺过程中产生的。

因此,当气象条件不利于污染物扩散时,工业排放、汽车尾气排放、尘排放等,是二次气溶胶生成的主要原因。

表2 霾天气与非霾天气各离子平均质量浓度

	霾天气	非霾天气
$\rho(\text{F}^-)/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	0.17	0.07
$\rho(\text{Cl}^-)/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	3.39	1.70
$\rho(\text{NO}_2^-)/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	n. a	n. a
$\rho(\text{NO}_3^-)/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	4.41	2.02
$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	26.51	19.84
$\rho(\text{NH}_4^+)/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	16.44	10.49
$\rho(\text{total})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	50.82	34.12
所占比例/%	31.0	19.5

注:n. a 为未检出。

2.3 EC、OC含量

2.3.1 结果分析

采样期间PM_{2.5}日均值质量浓度范围是76.6~354 μg/m³,OC、EC质量浓度变化范围分别是8.79~42.65 μg/m³,4.01~8.75 μg/m³。PM_{2.5}中OC含量占PM_{2.5}百分含量为13.2%~29.5%,均值为19.6%。

2.3.2 PM_{2.5}、OC及EC的相关性分析

OC、EC的物理和化学性质不同,来源也有差异。OC主要是由污染源直接排放的一次有机气溶胶和经过大气化学反应生成的二次有机气溶胶组

成。主要来源于化石燃料的人为过程,自然来源贡献相对很小。EC由化石燃料或木材等生物质的不完全燃烧产生,由污染源直接排放。EC只存在于由污染源直接排放的一次气溶胶中。

图2显示了PM_{2.5}与OC的关系,PM_{2.5}与OC质量浓度具有很好的相关性,表现出高度的同步趋势。说明PM_{2.5}与OC具有相同的来源。

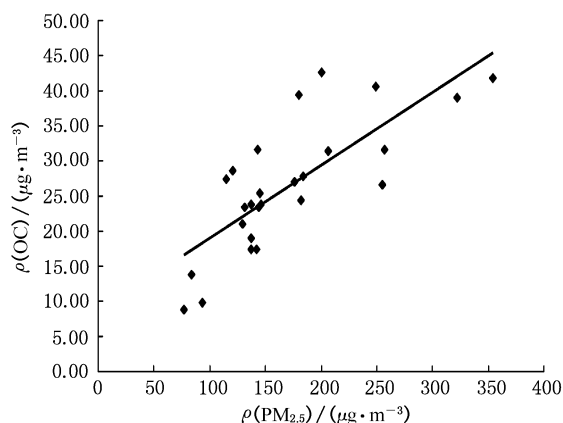


图2 PM_{2.5}与OC相关性分析

图3显示了OC与EC的关系。利用其相关性可在一定程度上对大气碳气溶胶的来源进行定性分析。OC、EC有较好的线性相关性,相关系数0.86,在其他条件相似的情形下,OC、EC相关性较好则说明南京市环境空气中OC、EC有着共同来源。

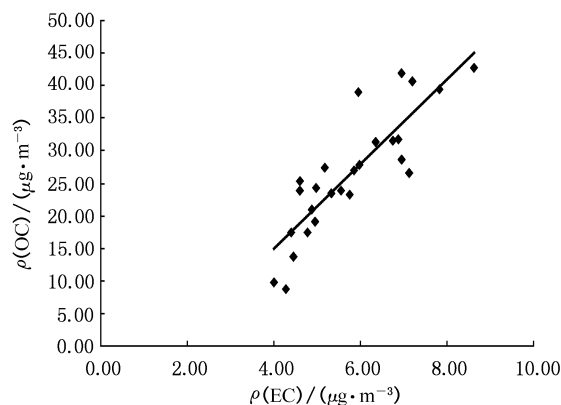


图3 EC与OC相关性分析

2.3.3 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 的比值分析

OC、EC污染规律有不同之处,OC浓度高,EC浓度并不一定相应增高,说明OC在空气中转化形成二次有机碳(SOC),OC能够更好地反映城市污染水平。EC体现一次源污染情况,而OC在空气中由于适宜的温度、光照容易发生各种光化学反应

形成次生有机物 SOC,使 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 的比值升高。

$\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 比值一般受控于 3 个因素: (1) 排放源特征; (2) OC 在空气中转化形成 SOC; (3) OC、EC 的清除^[4,5]。EC 性质稳定,在气溶胶中一般不与其他物质的反应,因此,是一次污染颗粒物的一个很好的表征。采样期间 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 比值在 2.06 ~ 6.56 之间,均值为 4.48。常用的比值 (>2.0) 来判断大气中是否存在较明显的二次污染。一般认为当 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 的比值 > 2.0 时,表明存在 SOC, SOC 质量浓度可通过下列经验公式预测: $\rho(\text{SOC}) = \rho(\text{TOC}) - \rho(\text{EC}) \times [\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})]_{\min}$ ^[5]。

式中: TOC——为总有机碳; $[\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})]_{\min}$ ——各季观测的 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 最小值。

大气中 SOC 的形成主要受控于气温,温度愈高, SOC 愈容易形成。采样监测期间,春末夏初的平均气温为 24.5℃,秋季监测期间的平均气温为 22.8℃。根据上述经验公式计算,南京市春、秋季 SOC 分别占 OC 的 68% 和 42%。这主要是由于春季气温较其他季节高, SOC 更易形成所致。

2.4 两个子站比较

6月3—7日和11月21—26日分别在草场门和仙林子站同步采样,从分析结果可以看出,两个子站水溶性离子、铵、EC、OC 含量变化趋势基本一致。仙林子站的水溶性阴离子和铵比草场门子站低,两个子站碳(EC、OC)浓度相当(图4)。

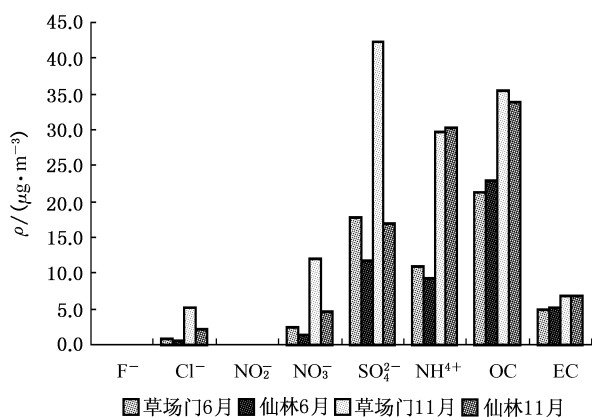


图4 两个子站水溶性离子、氨、EC、OC 变化趋势

3 结论

从 2009 年春末夏初和秋季秸秆焚烧期间空气中 PM_{2.5} 的组分分析可以看出: PM_{2.5} 中 38 种元素的总浓度平均约占大气中 PM_{2.5} 浓度的 17.1% 左右,变化范围 3.4% ~ 29.9%; 其中 Si 元素占 12.1%,其他元素占 5.1%。PM_{2.5} 水溶性离子中 SO₄²⁻ 占绝对优势,浓度最高,其次是 NH₄⁺, NO₃⁻ 和 Cl⁻, F⁻ 和 NO₂⁻ 最低。各水溶性离子的质量浓度之和占 PM_{2.5} 浓度的平均百分比为 26%。PM_{2.5} 与 OC 质量浓度具有很好的相关性,表现出高度的同步趋势。说明 PM_{2.5} 与 OC 具有相同的来源。草场门和仙林两个子站水溶性离子、铵、EC、OC 含量变化趋势基本一致。

由以上结果可知: 秸秆焚烧期间 PM_{2.5} 样品中离子含量约占 26%, Si 元素和金属占 17.1%, 碳元素占 19.6%, 其余未知物质约占 37%。

[参考文献]

- [1] 段凤魁, 鲁毅强, 狄一安, 等. 秸秆焚烧对北京市空气质量的影响[J]. 中国环境监测, 2001, 17(3): 8-11.
- [2] 张红, 邱明燕, 黄勇. 一次由秸秆焚烧引起的霾天气分析[J]. 气象, 2008, 34(11): 96-100.
- [3] 吴兑. 大城市区域霾和雾的区别和灰霾天气预警信号发布[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(9): 1-7.
- [4] 陈晓秋, 俞是聃, 傅彦斌. 福州市春、冬季霾日与非霾日 PM_{2.5} 及碳气溶胶污染水平与特征[J]. 中国环境监测, 2008, 24(6): 68-72.
- [5] 王坚. 厦门市空气 PM₁₀ 中有机碳和元素碳的污染特征[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 518-519.

(本栏目编辑 陆敏)