刘栎妍,杨梦云,徐红梅,等.关中六类典型工业园 $PM_{2.5}$ 源谱特征及氧化潜势 [J]. 中国环境科学, 2026,46(3):1247-1255.
Liu L Y, Yang M Y, Xu H M, et al. Source profiles of $PM_{2.5}$ and their oxidative potential from six typical industrial zones in the Guanzhong Plain [J]. China Environmental Science, 2026,46(3):1247-1255.

关中六类典型工业园 $PM_{2.5}$ 源谱特征及氧化潜势

刘栎妍[1],杨梦云[1],徐红梅[1*],张宁宁[2],王启元[2],沈振兴[1] (1.西安交通大学环境科学与工程系,陕西 西安 710049；2.中国科学院地球环境研究所,陕西 西安 710061)

摘要：采集了陕西关中地区 6 类工业园区(水泥混凝土、砖厂建材、锻造冶金、热电、化学品生产和玻璃陶瓷)的 $PM_{2.5}$ 样品,分析了其碳组分、水溶性离子、金属元素和氧化潜势,探究不同工业源的排放特征及 $PM_{2.5}$ 各化学组分与氧化潜势的关系.结果表明,不同工业园区 $PM_{2.5}$ 浓度差异显著,砖厂建材最高(95.2μg/m^3);砖厂建材的 OC/EC(有机碳/无机碳)比值(5.5)高于其他行业;水泥混凝土 Ca^{2+} 浓度高于其他行业;锻造冶金行业 V 占比突出; $PM_{2.5}$ 中无机离子(SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+)及部分金属元素(Ca、Al、Cd、Cu)与氧化潜势呈显著正相关.本研究为确定常见工业行业 $PM_{2.5}$ 标识物及其对大气氧化性和人体健康的影响提供了依据.

关键词：细颗粒物($PM_{2.5}$)；工业园区；源谱特征；氧化潜势
中图分类号：X513 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)03-1247-09

Source profiles of $PM_{2.5}$ and their oxidative potential from six typical industrial zones in the Guanzhong Plain. LIU Li-yan[1], YANG Meng-yun[1], XU Hong-mei[1*], ZHANG Ning-ning[2], WANG Qi-yuan[2], SHEN Zhen-xing[1] (1.Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China；2.Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Science, Xi'an 710061, China). *China Environmental Science*, 2026,46(3)：1247~1255

Abstract：$PM_{2.5}$ samples were collected from six types of industrial parks in the Guanzhong region of Shaanxi Province, including cement/concrete, brick/construction materials, forging/metallurgy, thermal power, chemical production, and glass/ceramics. The carbon fractions, water-soluble ions, elements, as well as oxidative potential (OP) of $PM_{2.5}$samples were analyzed to investigate the emission characteristics of different industrial sources and the relationships between $PM_{2.5}$ chemical components and OP. The results showed significant differences in $PM_{2.5}$ concentrations among the industrial parks, with brick/construction materials presenting the highest level (95.2μg/m^3). The OC/EC (organic carbon/elemental carbon) ratio in brick/construction materials (5.5) was higher than those in other industries. Cement and concrete industry exhibited the highest Ca^{2+} concentrations. Elemental analysis showed elevated proportions of V in metal forging. Correlation analysis demonstrated significant positive relationships between OP and inorganic ions (SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+) as well as metallic elements (Ca, Al, Cd, Cu). This study provides a scientific basis for identifying the source markers across common industries and for assessing their impacts on atmospheric oxidation capacity and human health.

Key words：fine particulate matter ($PM_{2.5}$)；industrial zones；source profile；oxidative potential

研究显示,工业排放贡献了我国 $PM_{2.5}$ 的 30%~60%[1-2].碳组分是 $PM_{2.5}$ 的主要成分,主要包括有机碳(OC)和元素碳(EC).已有研究表明[3],工业排放 OC 与燃烧工况和条件相关,在工况和除尘效果好、燃烧充分的情况下 OC 排放少.$PM_{2.5}$ 中化学组分的相对占比可作为识别污染来源的关键指纹指标[4].不同碳组分占比可以用于表征污染的来源,如朱俊等[5]研究表明 OC1、OC2 占比高分别代表生物质燃烧源和煤燃烧源,而汽油车尾气中 OC3、OC4 和 EC1 占比较高,柴油车尾气的 EC2 和 EC3 占比较高.水溶性离子也是工业排放 $PM_{2.5}$ 的重要组分.洪秀萍等[6]采集了内蒙古乌达-乌斯太工业园区的 $PM_{2.5}$,发现水溶性离子占 $PM_{2.5}$ 的 58%,其中无机离子 SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+(SNA)占主导,这与燃料燃烧排放和运输车辆尾气排放密切相关.元素作为 $PM_{2.5}$ 的重要化学组分,尤其是重金属,虽然含量较低,但常被用作特征标记物以区分不同工业源.工业排放 $PM_{2.5}$ 的元素组成因排放源类型、生产工艺及操作条件的不同而存在差异.研究表明[7-8],钢铁制造业的铁(Fe)和锰(Mn)的浓度显著高于其他排放源.

收稿日期：2025-08-03
基金项目：国家重点研发计划项目(2022YFF0802502);陕西省杰出青年科学基金项目(2023-JC-JQ-26)
* 责任作者, 教授, xuhongmei@xjtu.edu.cn

活性氧簇(ROS)是一种具有较强氧化活性的大气化学物质,能够诱导大气氧化反应,引起生物体氧化应激,危害人体健康[9].研究发现,$PM_{2.5}$中的各种组分并非均能诱导ROS的产生[10].水溶性Fe在酸性环境下与有机物发生协同反应,可参与 ROS 生成,SNA 由于与水溶性 Fe 的共线性,与 ROS 生成也存在较强相关性.以扬尘为主要来源的 Mg^{2+}、Ca^{2+}与 ROS 相关性较低,说明 ROS 生成受扬尘源影响较小[11].研究发现,工业排放和煤燃烧的标识元素(Se、Ga)与 ROS 相关性较高,并得出工业源排放对大气 ROS 贡献较大的结论[11].颗粒物氧化潜势(Oxidative Potential)是指其诱导 ROS 生成或参与氧化反应的潜力,是衡量 ROS 的有效指标[12].然而,目前针对工业源排放 $PM_{2.5}$ 中化学组分对颗粒物氧化潜势的影响机制的研究仍较少.

因此,本文选择陕西省关中地区六类典型工业排放源为研究对象,采集相关工业园区 $PM_{2.5}$ 样品,分析其中碳组分、无机离子、元素和氧化潜势,探究关中典型工业排放 $PM_{2.5}$ 化学源谱特征,及各组分与氧化潜势的关系,确定典型工业行业 $PM_{2.5}$ 的指纹标志物及其对大气氧化性和人体健康的影响,为实施精准污染治理提供参考.

1 材料与方法

1.1 工业园区选择

于 2020 年选取关中地区 4 个城市—西安、咸阳、宝鸡和铜川的典型工业园区进行 $PM_{2.5}$ 滤膜样品的采样.共选取 27 个企业,按照工业类型分为六类:水泥混凝土、砖厂建材、锻造冶金、热电、化学品生产和玻璃陶瓷.采样基本情况如表 1.结合工厂在线监测设备数据可知,采样期间各企业 $PM_{2.5}$ 浓度标准差低于日常波动范围,且未出现异常峰值,表明采样期间生产过程及污染控制设施运行平稳,数据具有较好的代表性,可用于后续分析.

表 1 采样企业基本情况

Table 1 Basic information of sampled enterprises in the four cities of the Guanzhong Plain

工业行业	企业个数	采样日期	采样时长(h)	采样期间大气温度(℃)	采样地点概述	燃料类型
水泥混凝土	9	2020-04; 2020-05	4.0~16.3	26.1 ± 7.2	生产车间内或生产区域或烟囱下风向	煤
砖厂建材	5	2020-05; 2020-06	4.0~5.0	25.5 ± 6.9	造砖、储放车间内及搬卸区域	煤
锻造冶金	6	2020-04; 2020-06	4.8~13.1	21.7 ± 3.3	厂区原料口附近及锻造车间内	煤
热电行业	4	2020-05	3.7~5.0	24.8 ± 8.2	厂区烟囱下风向及除尘器附近	煤
化学品生产	2	2020-06	4.0~4.4	22.7 ± 1.8	厂区内烟囱下风向	天然气
玻璃陶瓷	2	2020-04; 2020-06	3.8~16.4	22.3 ± 2.8	生产加工车间内及窑炉口附近	煤

1.2 样品采集与称重

本研究于 2020 年 4~6 月,在工厂正常生产阶段,使用 100L/min 的中流量空气采样器(QM/A, PALL, Ann Arbor, MI, USA)在各企业园区内连续采集 4~5h $PM_{2.5}$ 样品.选取的 27 家工业厂区均已完成地面硬化处理,且位于市中心 20km 以外,周边空气质量主要受工业活动主导.每个企业采集 1 个样品,共获得 27 个样品.采样集中于各企业生产车间内、原料处理区、燃烧装置附近及烟囱下风向等关键位置,以捕捉生产过程中主要污染源的相关排放.同时根据不同行业的生产特点,针对性地布设采样点.例如,建材类企业重点关注造砖、储放及物料搬卸过程;冶金企业则聚焦原料投入口及锻造车间.所有样品均收集于直径为 90mm 的石英滤膜 (Whatman, Maidstone, UK)上.采样前需将石英滤膜置于马弗炉于 800°C 条件下灼烧 4h,除去滤膜吸附的杂质.$PM_{2.5}$ 采样前后需将滤膜放在恒温(20~23)°C 恒湿(35%~45%)箱内恒重至少 24h,恒重后使用百万分之一的电子天平(精度为 1μg)称重,重复称重的误差应小于 20μg.称重数据用以计算 $PM_{2.5}$ 质量浓度.称重后的滤膜保存在 4°C 冰箱内尽快进行化学分析.

1.3 化学组分分析

采集后的石英滤膜样品使用滤膜打孔器切取 0.526cm^2 的样品,利用 DRI Model 2001 型号的热光碳分析仪(Atmoslytic, Calabasas, CA, USA)进行碳组分分析.OC、EC 的 8 个亚组分(OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、EC2、EC3、OP)可同时给出,总碳(TC)为 OC 和 EC 之和.具体方法详见文献[13-15].

取适量剩余的滤膜样品,利用 Dionex-600 离子色谱仪(Dionex-600, Sunnyvale, CA, USA)对水溶性

无机离子进行测定.测定的阳离子包括 Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+},用 CS12A 柱分析,淋洗液为 20mmol/L 的 MSA,流速为 1mL/min;测定的阴离子包括 F^-、Cl^-、NO_2^-、NO_3^-、SO_4^{2-},用 AS11−HC 和 AG11−HC 保护柱及 ASRS 抑制器进行分析,淋洗液为 20mmol/L 的 KOH,流速为 1mL/min.具体方法详见文献[16].

使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP−MS)对 $PM_{2.5}$ 中的 13 种金属及类金属元素:钙(Ca)、铝(Al)、铁(Fe)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、硒(Se)、镉(Cd)和铅(Pb)进行定量分析.采用微波消解法对滤膜样品进行前处理[18].取 2.5cm²滤膜,剪碎后置于聚四氟乙烯消解罐中,加入 4.5mL 硝酸和 1.5mL 盐酸混合液.按照梯度升温进行消解,首先在 5min 内升温至 120℃保持 25min;随后 5min 内升至 160℃保持 5min;继续 5min 内升至 180℃保持 5min;最后 5min 内升至 200℃保持 5min.消解完成后,待消解罐自然冷却至室温开盖,将消解液于 200℃加热浓缩至 1mL,并用 2%硝酸定容至 10mL,上机测试[17].

1.4　二硫苏糖醇(DTT)法测定氧化潜势

通过二硫苏糖醇(DTT)方法检测 $PM_{2.5}$ 的氧化潜势[18-22].取 2cm² 的石英膜样品于棕色离心管中,加入 5mL 甲醇,超声提取 2h,溶液经 0.22μm 孔径的针头过滤器过滤后即得 $PM_{2.5}$ 提取液.将 4mL 样品提取物与 1mL 1mmol/L 的 DTT 溶液(≥98%, Meryer, pH 7.4 缓冲液)混合,最终浓度为 200μmol/L.在每个时间点(0,5,15,30,45,60min),将 0.5mL 反应液加入预装有 0.5mL 的三氯乙酸(1%, *w*/*v*)的棕色离心管中以终止反应.随后,在每个离心管中加入 25μL 10mmol/L 的 DTNB (≥98%, Meryer)和 1mL 1mol/L 的 Tris−HCl 缓冲溶液进行显色.将溶液转移到 96 孔板中,使用酶标仪(Biotek, Synergy LX, VT, USA)在 412nm 波长处测量样品的荧光强度.所有过程均在黑暗条件下进行[20].根据测得的吸光度值计算 DTT 的消耗速率,经质量和体积化归一处理分别得到 DTT_m(pmol/(min·μg)) 和 DTT_v (nmol/(min·m³)). DTT_m、DTT_v 分别代表单位质量、单位体积大气颗粒物对 DTT 的消耗速率[10].以纯甲醇为空白对照,按与待测样品完全一致的流程处理并测定其 DTT 消耗速率,用以校正各样品的实测速率.每批样品和甲醇空白均需平行测定两次,以确认实验的再现性.样品数据报告的标准是 DTT 消耗速率的线性拟合 R^2 大于 0.9 且平行实验的标准偏差变异系数小于 15%.否则,需重新调整提取浓度进行重复分析.所有步骤均在严格避光条件下完成,以确保结果准确可靠.

2　结果与讨论

2.1　不同工业园区 $PM_{2.5}$ 及其化学组分的特征

如表 2 所示,所有工业园区 $PM_{2.5}$ 样品的质量浓度范围为 19.83~168.7μg/m³,波动较大.六类工业园区 $PM_{2.5}$ 平均质量浓度依次为砖厂建材(95.2μg/m³)>锻造冶金(92.7μg/m³)>水泥混凝土(87.6μg/m³)>热电行业(67.9μg/m³)>玻璃陶瓷(67.2μg/m³)>化学品生产(56.0μg/m³).其中砖厂建材、锻造冶金和水泥混凝土园区 $PM_{2.5}$ 质量浓度相差较小,其余三类工业园区的 $PM_{2.5}$ 浓度水平也较为相似,其浓度值较前三类高浓度行业低约 33%.杨建军等[23]对水泥企业颗粒物的排放特征进行了探究,其中窑尾 (60.2μg/m³)和水泥磨(83.1μg/m³)出口排放浓度与本研究水泥行业排放浓度相近.

表 2　不同类型工业园区 $PM_{2.5}$ 及其碳组分、离子和元素浓度(μg/m³)

Table 2　The concentrations (μg/m³) of $PM_{2.5}$ and its carbon, ionic, and elemental components in different industrial zones

项目	物质	水泥混凝土	砖厂建材	锻造冶金	热电行业	化学品生产	玻璃陶瓷
	$PM_{2.5}$	87.6 ± 60.6	95.2 ± 53.5	92.7 ± 41.3	67.9 ± 18.0	56.0 ± 20.1	67.2 ± 1.45
碳组分	OC	8.82 ± 6.52	8.34 ± 3.33	6.61 ± 1.77	7.15 ± 2.55	3.30 ± 3.15	5.93 ± 4.69
	EC	4.18 ± 4.49	1.59 ± 0.53	2.92 ± 1.95	1.44 ± 0.56	0.95 ± 0.88	4.18 ± 1.28
	OC/EC	3.37 ± 1.89	5.51 ± 2.43	3.06 ± 1.81	5.21 ± 1.26	3.40 ± 0.18	1.67 ± 1.63
	OC1	0.35 ± 0.25	0.42 ± 0.28	0.35 ± 0.18	0.22 ± 0.11	0.04 ± 0.06	0.34 ± 0.43
	OC2	1.82 ± 1.02	2.38 ± 1.13	1.98 ± 0.86	2.26 ± 1.59	0.92 ± 0.89	1.51 ± 0.89
	OC3	3.26 ± 3.92	1.64 ± 0.59	1.94 ± 0.90	1.91 ± 0.53	0.94 ± 0.91	1.71 ± 1.41
	OC4	2.06 ± 1.17	1.70 ± 0.82	1.49 ± 0.35	1.29 ± 0.35	0.76 ± 0.57	1.34 ± 1.01

续表 2

项目	物质	水泥混凝土	砖厂建材	锻造冶金	热电行业	化学品生产	玻璃陶瓷
碳组分	EC1	4.17 ± 3.77	2.68 ± 1.11	2.63 ± 1.28	2.15 ± 1.02	0.90 ± 1.04	3.49 ± 1.34
	EC2	1.30 ± 0.84	1.09 ± 0.90	1.00 ± 0.64	0.77 ± 0.14	0.68 ± 0.56	1.68 ± 1.73
	EC3	0.05 ± 0.11	0.01 ± 0.02	0.15 ± 0.19	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.04 ± 0.06
	OP	1.34 ± 1.28	2.19 ± 1.46	0.86 ± 0.57	1.47 ± 0.54	0.63 ± 0.72	1.03 ± 0.95
	TC	13.00 ± 8.93	9.93 ± 3.61	9.53 ± 3.48	8.59 ± 3.04	4.25 ± 4.02	10.11 ± 3.41
离子	Na^+	0.08 ± 0.10	0.17 ± 0.10	0.10 ± 0.06	0.03 ± 0.04	0.04 ± 0.05	0.04 ± 0.00
	NH_4^+	0.83 ± 0.60	2.37 ± 1.01	1.34 ± 1.07	1.72 ± 1.33	0.75 ± 0.78	1.27 ± 0.07
	K^+	0.07 ± 0.04	0.06 ± 0.03	0.13 ± 0.09	0.10 ± 0.02	0.06 ± 0.06	0.08 ± 0.05
	Mg^{2+}	0.09 ± 0.12	0.06 ± 0.05	0.04 ± 0.03	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.05 ± 0.04
	Ca^{2+}	1.67 ± 2.08	1.36 ± 0.72	0.40 ± 0.44	0.00 ± 0.00	0.13 ± 0.00	0.19 ± 0.00
	F^-	0.41 ± 0.02	0.44 ± 0.01	0.38 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
	Cl^-	0.70 ± 1.62	0.21 ± 0.25	0.21 ± 0.15	0.20 ± 0.17	0.21 ± 0.16	0.38 ± 0.00
	NO_2^-	0.13 ± 0.12	0.20 ± 0.11	0.05 ± 0.06	0.17 ± 0.09	0.07 ± 0.00	0.10 ± 0.00
	NO_3^-	1.65 ± 1.40	2.20 ± 1.73	2.48 ± 1.63	2.72 ± 1.97	1.17 ± 0.98	1.78 ± 1.34
	SO_4^{2-}	1.78 ± 0.47	4.14 ± 2.13	2.88 ± 1.88	2.67 ± 2.17	1.54 ± 1.07	2.03 ± 0.71
	总离子	6.56 ± 3.51	9.72 ± 4.42	7.50 ± 4.46	7.49 ± 5.46	3.89 ± 2.94	5.57 ± 1.13
元素	Ca	8.98 ± 6.34	7.54 ± 3.4	4.53 ± 2.35	5.85 ± 0.95	5.31 ± 2.19	2.94 ± 1.92
	Al	4.04 ± 3.75	7.67 ± 4.72	2.18 ± 1.38	4.14 ± 3.1	3.49 ± 0.1	0.39 ± 0.36
	Fe	1.21 ± 1	2.29 ± 1.54	2.11 ± 1.6	2.52 ± 2.49	0.75 ± 0.32	0.42 ± 0.07
	V	0 ± 0.01	0.01 ± 0	0.11 ± 0.26	0.01 ± 0.01	0 ± 0	0 ± 0
	Cr	0.19 ± 0.06	0.25 ± 0.11	0.46 ± 0.72	1.09 ± 1.15	0.19 ± 0.04	0.13 ± 0.12
	Mn	0.05 ± 0.04	0.12 ± 0.11	0.17 ± 0.17	0.34 ± 0.41	0.09 ± 0.02	0.01 ± 0
	Ni	0.01 ± 0	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.04	0.04 ± 0.04	0.01 ± 0	0.01 ± 0.01
	Cu	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0
	Zn	0.4 ± 0.23	0.55 ± 0.08	0.72 ± 0.48	0.68 ± 0.21	0.43 ± 0.28	0.34 ± 0.27
	As	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0 ± 0
	Se	$7.4\times10^{-4} \pm 4.3\times10^{-4}$	$2.4\times10^{-3} \pm 1.8\times10^{-3}$	$3.5\times10^{-3} \pm 3.9\times10^{-3}$	$1.5\times10^{-3} \pm 8.7\times10^{-4}$	$9.9\times10^{-4} \pm 1.3\times10^{-3}$	$1.7\times10^{-3} \pm 2.3\times10^{-4}$
	Cd	$3.3\times10^{-4} \pm 1.6\times10^{-4}$	$6.1\times10^{-4} \pm 4.5\times10^{-4}$	$7.5\times10^{-4} \pm 7.1\times10^{-4}$	$7.9\times10^{-4} \pm 4.9\times10^{-4}$	$4.1\times10^{-4} \pm 1.0\times10^{-5}$	$4.0\times10^{-4} \pm 2.0\times10^{-5}$
	Pb	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.08 ± 0.1	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0
	总元素	14.48 ± 11.03	18.51 ± 8.8	10.43 ± 3.82	14.73 ± 6.38	10.35 ± 2.8	4.25 ± 2.02

不同类型工业园区 OC 质量浓度变化范围为 3.30~8.82μg/m^3,在 $PM_{2.5}$ 中占 7.4%~14.4%.水泥混凝土园区 OC 最高((8.82±6.52)μg/m^3),其次为砖厂建材((8.34±3.33)μg/m^3); EC 的变化范围为 0.95~4.18μg/m^3,水泥混凝土企业仍为最高((4.18±4.49)μg/m^3).由表 2 可知,除玻璃陶瓷行业 OC/EC 为 1.7,其余工业园区 OC/EC 均大于 2.砖厂建材园区的 OC/EC 值最高,为 5.5,其次为热电行业(5.2),这可能与砖厂建材、热电厂均具有燃煤源、有机污染物排放水平高有关[24].水泥混凝土、锻造冶金、化学品生产行业的 OC/EC 较为接近,为 3.1~3.4.基于 8 种碳组分特征,水泥混凝土与砖厂建材行业在 OC2/OC3 比值上呈现差异,分别为 0.6 和 1.5.这一差异可作为区分两类工业源的关键标志.水泥厂中 EC1 含量最高((4.17±3.77)μg/m^3),这可能与燃料不完全燃烧有关[25].

砖厂建材园区总离子浓度最高((9.72±4.42) μg/m^3),锻造冶金类和热电行业次之.此外,砖厂建材行业总离子在 $PM_{2.5}$ 中的占比最高(13.8%),高于锻造冶金(11.8%)及热电(11.6%). SNA 3 种离子在各类工业园区的 $PM_{2.5}$ 中均占比较高(>7%),是水溶性离子的主要部分,这与燃料燃烧、机动车尾气排放密切相关[6].水泥混凝土园区 Cl^-浓度((0.70±1.62) μg/m^3)约是其他行业的 2~3 倍.研究表明,水泥生产过程中燃料组成和不稳定的生产操作条件是导致排放 Cl^-升高的主要原因[26].此外,水泥混凝土 $PM_{2.5}$中Ca^{2+}含量最高((1.67±2.08)μg/m^3),这与水泥原料中富含钙有关.在水泥生产研磨和熟料冷却阶段,会释放出大量的含钙物质到空气中[27].因此,可以将 Ca^{2+}作为水泥混凝土园区的特征标志物.

除玻璃陶瓷行业外,其余工业园区排放的总元素浓度均超过 10μg/m^3,分别在 $PM_{2.5}$ 中占 11.2%~21.7%. Querol 等[28]研究表明,工业园区的元素排放浓度显著高于城市和乡村背景区域,即工业活动是大气元素污染的主要来源,这与本研究结论一致.其中,砖厂建材园区总元素浓度最高((18.51±8.8)

μg/m^3),其次为热电((14.73±6.38) μg/m^3)和水泥混凝土行业((14.48±11.03) μg/m^3). Ca、Al 和 Fe 是所有工业区共有的主要元素,除砖厂建材行业外(Al > Ca > Fe),其他行业的元素浓度排序为 Ca > Al > Fe.与离子分析结果一致,水泥混凝土行业中 Ca 含量最高((8.98±6.34) μg/m^3),与该行业的原料组成有关.砖厂建材行业常使用黏土作为原料,而黏土矿物中富含 Al,因此在该行业中 Al 的排放浓度高于其他行业.锻造冶金行业中 V 的浓度较其他行业高出一个数量级.冶金行业普遍采用重油作为液体燃料,而 V 作为重油燃烧的标志元素[29],在锻造冶金行业污染突出,是该行业排放的示踪物.热电行业 Cd 排放浓度在六类园区中最高((7.9×10^{-4}±4.9×10^{-4})μg/m^3).根据《2020 年陕西统计年鉴》的数据显示,该行业煤炭消费量在所有工业类型中位居首位,年消费量达 7680 万 t.Cheng 等[30]证明 Cd 燃烧为燃煤的标志元素,这为本研究热电行业的高 Cd 排放提供了关键支撑.

2.2　不同类型工业园区 $PM_{2.5}$ 源谱

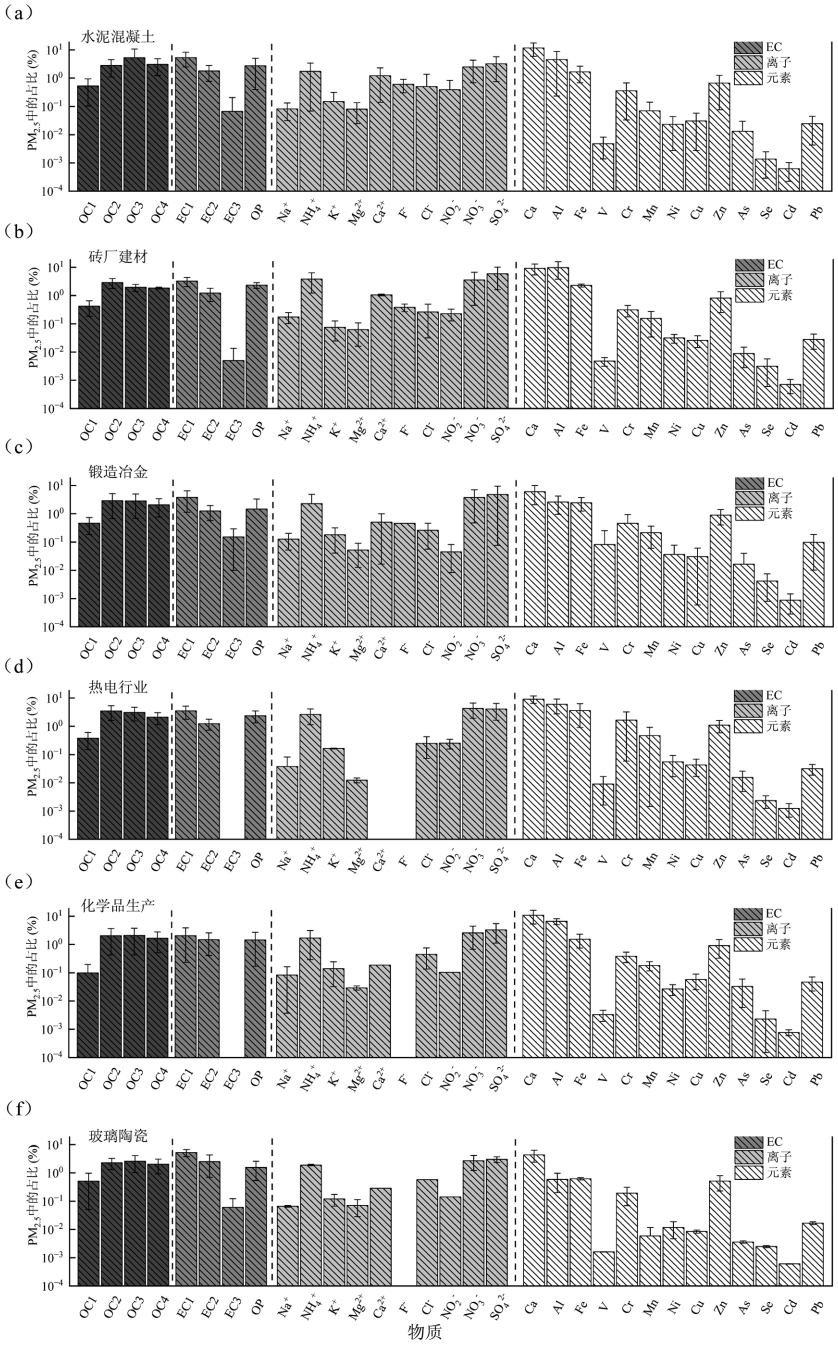


图 1　六类工业园区 $PM_{2.5}$ 源谱特征

Fig.1　The source profiles of $PM_{2.5}$ in six industrial zones

基于化学组分的浓度特征,进一步分析各组分在 $PM_{2.5}$ 中的占比,建立不同工业园区的源谱.源谱揭示了不同工业行业化学组分的贡献占比.通过源谱选取不同工业园区的特征标志物(化学指纹)为污染源解析和溯源提供直接依据.如图 1 所示,各类工业园区 8 种碳亚组分在 $PM_{2.5}$ 中的占比呈现出一定的差异性.对于 OC 而言,水泥混凝土行业 OC3 (5.3%)占比明显高于 OC2 (2.8%),且该行业 OC3 占比约为其他类型工业园区的 2~3 倍,这一特征可作为区分水泥混凝土行业的关键.与其他类型工业园区相比,化学品生产园区 OC1 含量最低,约占 0.1%,是此类工业的特征. EC 亚组分分布规律显示,锻造冶金(0.15%)和水泥混凝土(0.07%)行业 EC3 较其他行业占比突出.玻璃陶瓷业 EC2 占比高于其他工业,达 2.5%,可将 EC2 作为玻璃陶瓷行业的标识特征组分,区别于其他行业.如图 1 所示,3 种优势无机离子 SNA 在六类工业园区排放 $PM_{2.5}$ 中占比突出.其中,砖厂建材 SNA 总占比在六类园区中最高(13.2%),而水泥混凝土行业 SNA 占比最低,仅 7.5%.热电行业 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}占比在六类工业园区中均最低,尤其是 Ca^{2+},与其他行业差异明显.元素分析结果表明,Ca、Al、Fe 和 Zn 在六类工业园区 $PM_{2.5}$ 中的占比最为突出.尤其是水泥混凝土行业中的 Ca (11.8%),该研究结果与 Guo 等研究结论一致[26].Al 作为燃煤烟尘的标志元素,在砖厂建材、热电行业排放占比较高,与齐堃等[31]研究结果类似.其中,砖厂建材行业排放 $PM_{2.5}$ 中 Al 含量(9.7%)最高,约是玻璃陶瓷行业的 18 倍.锻造冶金行业中 Fe 占比(2.5%)较突出,这与其主要生产活动,如金属冶炼和加工密切相关.铁是制造各种金属制品的基础材料,因此在该行业占主导地位.此外, Cr 在热电行业中的占比达到 1.7%,较其他工业源(0.2%~0.5%)高出 3~8 倍,已有研究证实煤炭燃烧与 Cr 排放密切相关[30-32],因此,Cr 可作为该行业的特征标识元素.Ca 作为玻璃陶瓷行业排放 $PM_{2.5}$ 中含量最高的元素,与侯素霞等[33]研究结论一致,可作为该行业的标志元素.此外,Al 在玻璃陶瓷园区的排放占比明显低于其他工业园区.

2.3 $PM_{2.5}$ 氧化潜势特征

如图 2 所示,不同行业颗粒物氧化潜势的结果存在显著差异.砖厂建材的氧化潜势最高, DTT_m 为 (114.61±157.12) pmol/(min·μg).相比之下,玻璃陶瓷行业 DTT_m 值最低((11.88±9.98) pmol/(min·μg)),表明其 $PM_{2.5}$ 的氧化潜势最弱.DTT_v 呈现出与 DTT_m 相同的变化趋势,其中砖厂建材行业最高((6.33±5.84) nmol/(min·m^3)), 玻璃陶瓷行业最低((0.81±0.68) nmol/(min·m^3)).这些差异可能与不同行业的生产工艺、原料成分等导致的排放污染物的成分不同等相关.总体而言,砖厂建材和热电行业排放的 $PM_{2.5}$ 具有较高的氧化潜势,可能对环境和人体健康造成更大的影响,而玻璃陶瓷、锻造冶金行业的氧化潜势相对较低.

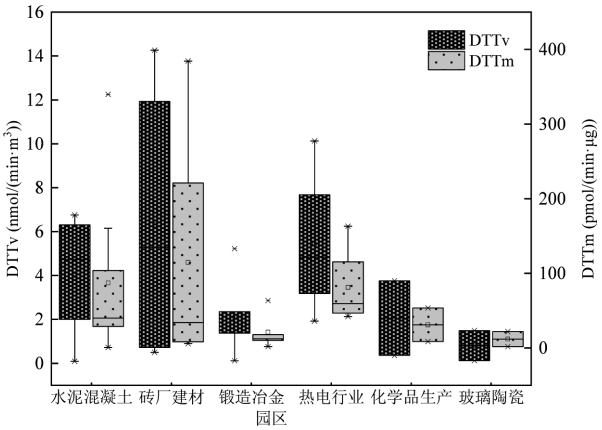


图 2 六类工业园区 $PM_{2.5}$ 的氧化潜势

Fig.2 Oxidation potential of $PM_{2.5}$ in different industrial zones

* P<0.05

采用皮尔逊相关性分析工业源 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC、离子及元素与 $PM_{2.5}$ 氧化潜势的关系(图 3).由于样品数量的限制,并未区分不同类型的工业.2 种 DTT 结果之间存在强相关性(r=0.78, P<0.01),这表明了两种方法具有良好的一致性. DTT_v 仅与 Al 呈现显著正相关(r=0.40, P<0.05),而与其他 $PM_{2.5}$ 组分相关性并不显著.这表明这些组分并非影响 $PM_{2.5}$ 氧化潜势的主要因素.DTT_m 被认为是衡量环境颗粒物固有的氧化潜势的指标,其对多类组分响应更敏感[34].本研究发现,DTT_m 与无机离子 SO_4^{2-}(0.68)、NH_4^{+}(0.65)和 NO_2^{-}(0.61)均呈显著正相关,p 均小于 0.01.这与 Zhao 等[11]发现的这几种离子可显著促进细胞氧化应激的结论一致.SO_4^{2-}和 NO_2^{-}可以通过结合氢离子增强颗粒物酸性,促进金属等物质溶解.离子接受 DTT 提供的电子被还原,随后通过电子传递生成活性氧物质,通过氧化还原循环持续催化反应.

产生的 ROS 具有强氧化性,能够进一步氧化 DTT,加快 DTT 的消耗速率,从而表现出较高的氧化潜势[35-36].此外,水溶性离子中 F^-(0.83)和 K^+(0.47)也与 DTT_m 呈显著正相关,且 P<0.05.证明这些离子可通过催化氧化还原循环,加快 DTT 的消耗,提升氧化潜势[37].可见,上述组分具有较高的氧化潜势,可通过催化氧化还原循环或者提供反应界面,促进 ROS 的生成,进而影响大气环境、危害人体健康[38].在碳组分中,仅 OP 和 EC2 能够显著促进 DTT_m 的消耗.多种金属元素与 DTT_m 呈显著正相关关系,其中 Ca(0.63)、Al(0.59)、Cd(0.51)、Cu(0.52)与 DTT_m 的相关性较强(P<0.01),该结果与其他[39-40]研究相似.金属元素在酸性等环境条件下溶解,之后通过催化氧化还原反应循环,是氧化潜势的主要贡献者[41].可见,SNA、大多数金属元素及 OP、EC2 是影响工业源 $PM_{2.5}$ 氧化潜势的关键因素,其通过促进 ROS 的生成进而对人类健康产生潜在影响.因此,应加强对这些组分的监测与管控,改善大气环境质量,保障公众健康.据此,未来污染治理应着力于强化对砖厂、热电、水泥等重点行业的管控,通过清洁能源替代与工艺升级,降低工业排放带来的环境健康风险.

本研究获得了关中工业园区 $PM_{2.5}$ 污染排放指纹特征,存在基于短时间采样结果的局限性.为进一步提升源谱的稳健性与普适性,未来还需通过多时段重复采样结合高时间分辨率在线监测的手段加以完善.另外,应系统评估不同季节及生产工况下源谱的变异性,以增强源谱在实际环境管理中的可靠应用.本研究颗粒物氧化潜势的研究方法不能全面代表所有化合物的结果,存在一定局限性,将相关性分析的结果视为一种指示性的证据,主要用于初步筛选工业源 $PM_{2.5}$ 氧化活性的潜在关键驱动因子.另外,由于具有氧化潜势的物质反应活性较强,因此未来应结合多种离线方法或在线仪器对颗粒物氧化潜势进行检测,更准确的厘清对其有主要贡献的化学组分.

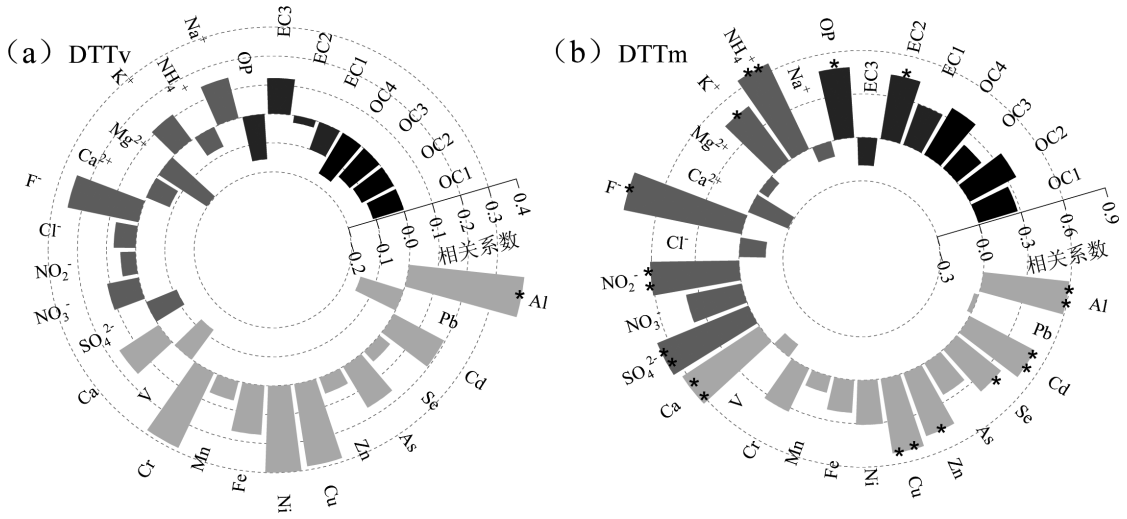


图 3　六类工业园区 DTTv, DTTm 与 $PM_{2.5}$ 各化学组分之间的相关性

Fig.3　Correlations between DTT_v, DTT_m and chemical components of $PM_{2.5}$ in six industrial zones

*P<0.05

3　结论

3.1　6 类工业园区中,水泥混凝土排放 $PM_{2.5}$ 中 OC3 较 OC2 占比突出, Ca^{2+}和 Ca 浓度显著高于其他行业,但 SNA 这些无机离子含量低.此外,砖厂建材行业 Al 浓度最高,与其他园区有明显差异. 热电行业的 3 种离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+在各园区中含量最低.化学品生产排放的 OC 和 EC 质量浓度在六类园区中最低.玻璃陶瓷园区 OC/EC 最低, EC 占比较高,尤其是 EC1.

3.2　与其他研究相比,关中工业园区 $PM_{2.5}$ 污染既呈现出工业源的共性特征,如 SNA 与重金属组分贡献显著;又凸显因能源结构与传统重工业为主(建材、冶金)所导致的特异性,即高颗粒物排放浓度、OC/EC 高比值及 Cr、Cd、Al 煤炭燃烧标识元素占比突出等.

3.3 $PM_{2.5}$ 各化学组分对 $PM_{2.5}$ 氧化潜势的影响存在较大差异, DTT_v 仅与 Al 呈显著正相关; DTT_m 与无机离子 SNA 和 Ca、Al、Cd 等多种元素呈显著正相关,表明这些组分是 $PM_{2.5}$ 氧化潜势的重要贡献因素,需要重点管控.

参考文献:

[1] 程先富,周志凌,蔡菁菁.基于模式模拟的苏皖鲁豫交界区典型月份 $PM_{2.5}$ 来源解析 [J]. 环境科学学报, 2023,43(2):365-375.
Cheng X, Zhou Z, Cai J. Source analysis of $PM_{2.5}$ in typical months in the border area of Jiangsu, Anhui, Shandong and Henan based on model simulation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023,43(2):365-375.

[2] 胡亚男,马晓燕,沙 桐,等.不同排放源对华东地区 $PM_{2.5}$ 影响的数值模拟 [J]. 中国环境科学, 2018,38(5):1616-1628.
Hu Y, Ma X, Sha T, et al. Impact of different emission sources on $PM_{2.5}$ over East China based on numerical study [J]. China Environmental Science, 2018,38(5):1616-1628.

[3] 郭旸旸,朱廷钰,高 翔,等.我国工业源 $PM_{2.5}$ 源谱的建立方法及行业排放特征分析 [J]. 环境工程, 2016,34(8):158-165.
Guo Y, Zhu T, Gao X, et al. Establishment method and characteristics analysis on industrial $PM_{2.5}$ source profiles in China [J]. Environmental Engineering, 2016,34(8):158-165.

[4] 郑 玫,张延君,闫才青,等.上海 $PM_{2.5}$ 工业源谱的建立 [J]. 中国环境科学, 2013,33(8):1354-1359.
Zheng M, Zhang Y, Yang C, et al. Establishing $PM_{2.5}$ industrial source profiles in Shanghai [J]. China Environmental Science, 2013,33(8):1354-1359.

[5] 朱 俊,王琼真,丁 皓,等.环杭州湾区域秋冬季 $PM_{2.5}$ 中有机碳和元素碳污染特征及来源 [J]. 环境污染与防治, 2021,43(7):864-870.
Zhu J, Wang Q, Ding H, et al. Characteristics and sources of organic carbon and elemental carbon in $PM_{2.5}$in autumn and winter of Hangzhou Bay area [J]. Environmental Pollution & Control, 2021,43(7):864-870.

[6] 洪秀萍,周其香,王义甲.典型工业园大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子污染特征及来源分析 [J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2021,37(10):47-51.
Hong X, Zhou Q, Wang Y. Pollution characteristics and source analysis of water - soluble inorganic ions in atmospheric $PM_{2.5}$ in typical industrial parks [J]. Journal of Chifeng University(Natural Science Edition), 2021,37(10):47-51.

[7] Patil R S, Kumar R, Menon R, et al. Development of particulate matter speciation profiles for major sources in six cities in India [J]. Atmospheric Research, 2013,132:1-11.

[8] Lin Y C, Hsu S C, Lin S H, et al. Metallic elements emitted from industrial sources in Taiwan: Implications for source identification using airborne PM [J]. Atmospheric Pollution Research, 2020,11(4):10.

[9] 孙浩尧,王玛敏,陈庆彩.大气活性氧物质污染特征、机制及其来源研究进展 [J]. 环境化学, 2022,41(6):2052-2061.
Sun H, Wang M, Chen Q. Advances in research on the pollution characteristics, mechanisms and sources of activereactive oxygen species in the atmosphere [J]. Environmental Chemistry, 2022,41(6):2052-2061.

[10] 吴继炎,杨 池,张春燕,等.保定市冬季 $PM_{2.5}$ 的氧化潜势特征及其影响来源分析 [J]. 环境科学, 2022,43(6):2878-2887.
Wu J, Yang C, Zhang C, et al. Analysis on the characteristics of oxidation potential and influence sources of $PM_{2.5}$ in Baoding city in winter [J]. Environmental Science, 2022,43(6):2878-2887.

[11] Zhao K N, Zhang Y X, Shang J, et al. Impact of Beijing's "Coal to Electricity" program on ambient $PM_{2.5}$ and the associated reactive oxygen species (ROS) [J]. Journal of Environmental Sciences, 2023,133:93-106.

[12] 张 东,张元勋,尚 晶,等.北京市 $PM_{2.5}$ 中类腐殖质的生物氧化应激效应初探 [J]. 环境科学研究, 2022,35(8):1986-1995.
Zhang D, Zhang Y, Shang J, et al. Preliminary study on biological oxidative stress effects of humic-like substances in $PM_{2.5}$ in Beijing [J]. Research of Environmental Sciences, 2022,35(8):1986-1995.

[13] 王 静,赵雪艳,殷宝辉,等.城市间 $PM_{2.5}$ 源的碳成分谱比较 [J]. 中国环境科学, 2022,42(12):5523-5532.
Wang J, Zhao X, Yin B, et al. Comparison of carbonaceous profiles of $PM_{2.5}$ sources within different cities [J]. China Environmental Science, 2022,42(12):5523-5532.

[14] 王 静,徐 勃,郭丽瑶,等.热光法测量扬尘碳组分的激光分割点偏移 [J]. 中国环境科学, 2022,42(3):1073-1081.
Wang J, Xu B, Guo L, et al. Laser split point shift in measuring carbon components of fugitive dust by thermal-optical method [J]. China Environmental Science, 2022,42(3):1073-1081.

[15] Chow J C, Watson J G, Chen L W A, et al. The IMPROVE-A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: maintaining consistency with a long-term database [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2007,57(9):1014-1023.

[16] 李 朋,周卫青,徐其春,等.民用煤排放 $PM_{2.5}$ 中碳组分与水溶性离子特征 [J]. 中国环境科学, 2022,42(11):5047-5054.
Li P, Zhou W, Xu Q, et al. Emission characteristics of carbonaceous components and water-soluble ions in $PM_{2.5}$ from residential coal combustion [J]. China Environmental Science, 2022,42(11):5047-5054.

[17] Wang Z X, Xu H M, Gu Y X, et al. Chemical characterization of $PM_{2.5}$ in heavy polluted industrial zones in the Guanzhong Plain, northwest China: Determination of fingerprint source profiles [J]. Science of the Total Environment, 2022,840:9.

[18] Bates J T, Fang T, Verma V, et al. Review of acellular assays of ambient particulate matter oxidative potential: Methods and relationships with composition, sources, and health effects [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(8):4003-4019.

[19] Jiang H H, Ahmed C M S, Canchola A, et al. Use of dithiothreitol assay to evaluate the oxidative potential of atmospheric aerosols [J]. Atmosphere, 2019,10(10):21.

[20] Luo Y, Yang X T, Wang D W, et al. Insights the dominant contribution of biomass burning to methanol-soluble $PM_{2.5}$ bounded oxidation potential based on multilayer perceptron neural network analysis in Xi'an, China [J]. Science of the Total Environment, 2024,908:8.

[21] 张曼曼,李慧蓉,杨闻达,等.基于 DTT 法测量广州市区 $PM_{2.5}$ 的氧化

潜势 [J]. 中国环境科学, 2019,39(6):2258−2266.
Zhang M, Li H, Yang W, et al. Measurement based on DTT method of the $PM_{2.5}$ oxidative potential in Guangzhou urban area [J]. China Environmental Science, 2019,39(6):2258−2266.

[22] Li Q F, Wyatt A, Kamens R M. Oxidant generation and toxicity enhancement of aged−diesel exhaust [J]. Atmospheric Environment, 2009,43(5):1037−1042.

[23] 杨建军,杜利劳,马启翔,等.水泥企业不同固定源 $PM_{2.5}$ 排放特性 [J]. 环境科学研究, 2018,31(6):1049−1056.
Yang J, Du L, Ma Q, et al. $PM_{2.5}$ emission characteristics of different stationary sources in cement enterprise [J]. Research of Environmental Sciences, 2018,31(6):1049−1056.

[24] 岳朴杰,孟　磊,王长清,等.300MW 燃煤电厂生命周期排放气态有机污染物环境影响 [J]. 洁净煤技术, 2022,28(5):173−181.
Yue P, Meng L, Wang C, et al. Environmental impact of gaseous organic pollutants emitted from 300MW coal−fired power plant during life cycle [J]. Clean Coal Technology, 2022,28(5):173−181.

[25] 杜　翔,赵普生,董　群,等.气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征 [J]. 环境科学, 2019,40(9):3849−3855.
Du X, Zhao P, Dong Q, et al. Size distributions of different carbonaceous components in ambient aerosols [J]. Environmental Science, 2019,40(9):3849−3855.

[26] Guo Z H, Hao Y, Tian H Z, et al. Field measurements on emission characteristics, chemical profiles, and emission factors of size−segregated PM from cement plants in China [J]. Science of the Total Environment, 2022,818:10.

[27] Yang Z Z, Tang S Q, Zhang Z T, et al. Characterization of PM_{10} surrounding a cement plant with integrated facilities for co−processing of hazardous wastes [J]. Journal of Cleaner Production, 2018,186:831−839.

[28] Querol X, Viana M, Alastuey A, et al. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain [J]. Atmospheric Environment, 2007,41(34):7219−7231.

[29] Moreno T, Querol X, Alastuey A, et al. Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air [J]. Science of the Total Environment, 2010,408(20):4569−4579.

[30] Cheng K, He Y J, Zhong Y T, et al. Source apportionment and health risk assessment of $PM_{2.5}$−bound elements on winter pollution days in industrial cities on the northern slope of Tianshan Mountain, China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2024,15(4):9.

[31] 齐　堃,戴春岭,冯　媛,等.石家庄市 $PM_{2.5}$ 工业源成分谱的建立及分析 [J]. 河北工业科技, 2015,32(1):78−84.
Qi K, Dai C, Feng Y, et al. Establishment and analysis of $PM_{2.5}$ industrial sourceprofiles in Shijiazhuang City [J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2015,32(1):78−84.

[32] Tian H Z, Wang Y, Xue Z G, et al. Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980~2007 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010,10(23):11905−11919.

[33] 侯素霞,郭京豪,李　博.玻璃行业 $PM_{2.5}$ 排放特征及源谱分析 [J]. 化工环保, 2021,41(4):500−506.
Hou S, Guo J, Li B. Analysis on emission characteristics and source profile of $PM_{2.5}$ in glass industry [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021,41(4):500−506.

[34] Lyu Y, Guo H B, Cheng T T, et al. Particle size distributions of oxidative potential of lung−deposited particles: Assessing contributions from quinones and water−soluble metals [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(11):6592−6600.

[35] Shahpoury P, Lelieveld S, Johannessen C, et al. Influence of aerosol acidity and organic ligands on transition metal solubility and oxidative potential of fine particulate matter in urban environments [J]. The Science of the Total Environment, 2023,906:167405−167405.

[36] Shahpoury P, Zhang Z W, Arangio A, et al. The influence of chemical composition, aerosol acidity, and metal dissolution on the oxidative potential of fine particulate matter and redox potential of the lung lining fluid [J]. Environment International, 2021,148:106343−106343.

[37] Charrier J G, Anastasio C. On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012,12(5):11317−11350.

[38] Yu H R, Wei J L, Cheng Y L, et al. Synergistic and antagonistic interactions among the particulate matter components in generating reactive oxygen species based on the dithiothreitol assay [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(4):2261−2270.

[39] Brehmer C, Lai A, Clark S, et al. The oxidative potential of personal and household $PM_{2.5}$ in a rural setting in Southwestern China [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(5):2788−2798.

[40] Verma V, Ning Z, Cho A K, et al. Redox activity of urban quasi−ultrafine particles from primary and secondary sources [J]. Atmospheric Environment, 2009,43(40):6360−6368.

[41] Fang T, Guo H Y, Zeng L H, et al. Highly acidic ambient particles, soluble metals, and oxidative potential: a link between sulfate and aerosol toxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(5):2611−2620.

作者简介：刘栎妍(2001−),女,山东菏泽人,西安交通大学硕士研究生,研究方向为大气污染与人体健康效应.发表论文 3 篇.LLY_lly0110@stu.xjtu.edu.cn.