

兰州远郊区春季碳气溶胶的质量浓度特征

李刚¹, 石广玉², 张武³, 李宏宇⁴

1. 中国气象局兰州干旱气象研究所, 甘肃省干旱气候变化与减灾重点实验室, 中国气象局干旱气候变化与减灾重点开放实验室, 兰州 730020
2. 中国科学院大气物理研究所, 大气科学和地球流体力学数值模拟国家重点实验室, 北京 100029
3. 兰州大学大气科学学院, 半干旱气候变化教育部重点实验室, 兰州 730000
4. 南京大学气候与全球变化研究院, 大气科学学院, 南京 210008

摘要 为探讨春季沙尘(暴)期间兰州大学半干旱气候与环境观测站(SACOL)碳气溶胶的变化特征, 2012年5月17—26日于SACOL站采用石英膜收集PM₁₀样品, 利用DRI-2001A热/光碳分析仪测量元素碳(EC)和有机碳(OC)的质量浓度。结果显示, 沙尘(暴)是导致OC、EC质量浓度增大的主要因素。采样期间EC、OC和总碳(TC)的平均质量浓度分别为2.71、11.26和13.97 μg/m³。进一步分析显示, 沙尘(暴)期间兰州城区碳气溶胶污染逐渐加重主要受本地源的影响。PM₁₀中OC和EC的相关系数达到0.94, 揭示SACOL站OC、EC的来源相对一致。OC/EC的均值为5.05, 表明春季SACOL站PM₁₀中碳气溶胶存在二次污染。二次有机碳(SOC)的质量浓度为3.37 μg/m³, 为OC的29.9%。结合考察周边环境, 分析表明SACOL站春季碳气溶胶的主要来源是直接污染源, 来自周边环境中的燃煤以及机动车尾气排放。对碳气溶胶8种组分的因子分析结果也表明, 周边环境的燃煤和机动车尾气排放是春季SACOL站碳气溶胶的主要贡献源。

关键词 可吸入颗粒物; 元素碳; 有机碳; 二次有机碳; 因子分析

中图分类号 P401

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.06.003

Characteristics of mass concentration of carbonaceous aerosols over outskirts of Lanzhou during spring

LI Gang¹, SHI Guangyu², ZHANG Wu³, LI Hongyu⁴

1. Key Laboratory of Arid Climatic Change and Disaster Reducing of Gansu Province; Key Open Laboratory of Arid Climatic Change and Disaster Reduction of China Meteorological Administration; Institute of Arid Meteorology, China Meteorological Administration, Lanzhou 730020, China
2. State Key Laboratory of Numerical Modeling for Atmospheric Sciences and Geophysical Fluid Dynamics; Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China
3. Key Laboratory for Semi-Arid Climate Change of the Ministry of Education; College of Atmospheric Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China
4. Institute for Climate and Global Change Research; School of Atmospheric Sciences, Nanjing University, Nanjing 210008, China

Abstract To investigate the variation characteristics and the sources of carbonaceous aerosols in PM₁₀ over outskirts of Lanzhou during spring, samples were collected during 17–26 May, 2012. Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) were measured by thermal/optical method using DRI-2001A. The results showed that the average mass concentrations of OC, EC and TC were 2.71,

收稿日期: 2015-02-06; 修回日期: 2015-03-04

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(lzujdky-2011-t05); 甘肃省自然科学基金项目(1010RJZA001); 甘肃省气象局气象科研项目(2010-15)

作者简介: 李刚, 助理研究员, 研究方向为大气气溶胶粒子理化分析及其环境气候效应, 电子信箱: lee_ligang@tom.com

引用格式: 李刚, 石广玉, 张武, 等. 兰州远郊区春季碳气溶胶的质量浓度特征[J]. 科技导报, 2015, 33(6): 27-30.

11.26 and 13.97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The dust aerosols played a dominant role in increasing the concentrations of OC and EC. Further analysis showed that the local source had a significant effect on the pollution of carbon aerosol during dust storm in Lanzhou. The correlation coefficient of OC and EC was 0.94, indicating the same emission source. The ratio of OC/EC (5.05) suggested a secondary pollution of carbonaceous aerosol in PM_{10} . The concentration of SOC was 3.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, accounting for 29.9% of total OC. Factor analysis on 8 components of carbonaceous indicated that coal combustion and vehicle emissions were the major sources of carbonaceous aerosol.

Keywords PM_{10} ; organic carbon; elemental carbon; secondary organic carbon; factor analysis

可吸入颗粒物是指空气动力学当量直径 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的颗粒物,又称为 PM_{10} ,已经成为国内外许多城市面临的重要环境问题。研究表明: PM_{10} 不仅对城市的大气能见度产生重大影响,而且通过吸收和散射太阳辐射,直接改变地气系统的能量收支平衡^[1]。另外, PM_{10} 还可以通过水平输送传输到其他地区,典型的如沙尘气溶胶^[2]。碳气溶胶作为 PM_{10} 中最重要的组分之一,主要由元素碳(element carbon, EC)和有机碳(organic carbon, OC)组成。其中EC主要源于煤、柴油和汽油等燃料燃烧的直接排放以及天然气和生物排放^[3];而OC主要包括由燃烧等过程直接排放的一次有机碳(primary organic carbon, POC)和一些气态有机前体物在大气中经过复杂的光化学反应而生成的二次有机碳(secondary organic carbon, SOC)^[4]。

近年来,随着城市化和工业化进程的加快,地处黄河河谷盆地的兰州市大气环境污染状况越来越引起人们的重视,特别是春季沙尘(暴)发生期间。但目前对春季沙尘(暴)期间兰州市中心城区与远郊区大气碳气溶胶污染的研究还较少^[5],本研究的开展有助于人们了解碳气溶胶与沙尘的相互影响机制。

本研究连续采集兰州大学SACOL站春季 PM_{10} 样品,拟通过测量颗粒物中OC和EC的质量浓度,并与同期在兰州市区的采样分析结果做比较,详细探讨兰州市远郊区春季大气 PM_{10} 中EC、OC污染特征及来源。同时揭示春季沙尘(暴)期间兰州市中心城区大气中碳气溶胶污染加重的原因。

1 样品采集及分析

1.1 采样地点

采样点位于兰州大学半干旱气候与环境观测站(SACOL),海拔为1965.8 m,距离兰州市主城区东面约47 km的兰州大学榆中校区萃英山顶(104.08°E, 35.57°N),该采样点属于典型的黄土高原地貌,春季位于兰州市的下风向,能很好地反映兰州市远郊区各种污染源排放的混合特征。

1.2 采样分析

1.2.1 采样仪器及参数

采样仪器为武汉天虹生产的TH-150C型智能中流量总悬浮微粒(TSP)采样器+ PM_{10} 切割头。膜片为美国PALL公司生产的直径为90 mm的石英滤膜。

1.2.2 样品采集

2012年5月17—26日,每天8:30—20:30进行 PM_{10} 采样,采样高度约1.5 m,单个样品采样时长为12 h。为消除石英滤膜暴露在空气中以及在样品采集、运输过程中可能引起的污染,采样期间加采1个空白样品,共采集11个样品。采样方案设计:采样前征询兰州中心气象台的天气预报前景,实际采样过程中经历了春季多种代表性天气过程:晴天、多云、阴天、沙尘以及降水,采样样品能够大体代表整个春季的特征。

1.2.3 样品分析

样品使用前用马氟炉在900℃下烘干3 h,以去除杂质。EC和OC的测量采用美国沙漠研究所(DRI)研制的2001A热/光碳分析仪,该仪器利用IMPROVE协议的热光反射法(TOR)进行检测,详细步骤参见文献[6],总碳 $\text{TC}=\text{OC}+\text{EC}$ 。检出限EC为0.20 $\mu\text{g C}/\text{cm}^2$,OC为0.82 $\mu\text{g C}/\text{cm}^2$,OC、EC数据测量控制采用美国沙漠所(DRI)质量控制标准,TC、OC和EC的实验误差均小于5%^[7]。

2 结果与分析

2.1 PM_{10} 中OC、EC和TC的质量浓度特征

PM_{10} 中OC、EC和TC的质量浓度变化如图1所示。采样期间 PM_{10} 中OC的质量浓度均高于EC,这说明春季SACOL站 PM_{10} 的主要污染源所释放的OC较高,受人类活动的影响较大。

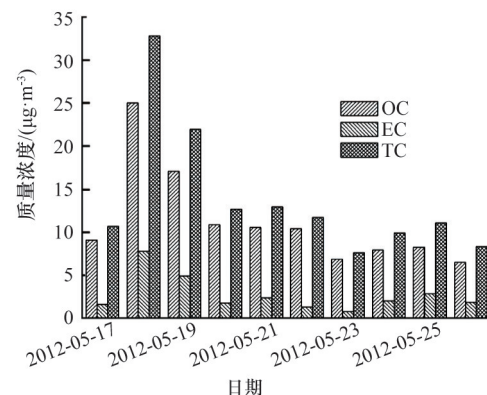


图1 OC、EC和TC的质量浓度变化

Fig. 1 Mass concentration variations of OC, EC and TC

春季EC、OC和TC的平均质量浓度分别为2.71、11.26和13.97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。EC的质量浓度范围为0.77~7.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,OC的

质量浓度范围为 6.51~25.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, TC 的质量浓度范围为 7.62~32.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。OC、EC 质量浓度随时间的变化趋势相同, 由于采样期间采样点附近的污染源情况大致稳定, 因此, 气象条件是导致 OC、EC 质量浓度随时间变化的重要因素。将采样期间的气温、相对湿度、气压、风向、风速、能见度(沙尘)及降水量等数据(SACOL 站提供)与 OC、EC 的质量浓度进行对比分析。在诸多气象要素中, 沙尘及降水过程对 OC、EC 的质量浓度变化影响最明显。5 月 18 日的沙尘天气使 OC、EC 质量浓度均处在观测期间的最高值, 而 5 月 23 日的降水使得 OC、EC 质量浓度处在低值区。

此次的数据与同期在兰州市区采样得到的 OC、EC 质量浓度相比, 采样期间 SOCAL 站 EC、OC 质量浓度最高值分别是 7.78 和 25.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 而兰州中心城区 EC、OC 质量浓度最高值分别是 18.56 和 60.75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 揭示出春季沙尘(暴)期间兰州市中心城区的碳气溶胶污染比远郊区(SACOL 站)高 2 倍以上。表明春季沙尘(暴)期间兰州城市大气中碳气溶胶污染有加重趋势。另外, 本研究结果与张磊等^[8]在 SACOL 站做的黑碳质量浓度研究结果相比(表 1), 两者差别较大, 原因可能是本次采样周期较短, 粒子类型不同且仪器分析原理也有所不同。

表 1 兰州远郊区 OC、EC 比较

Table 1 Comparison of OC and EC in outskirts of Lanzhou

采样点	采样时间	OC/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	EC/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	OC/ EC	粒径 类型	仪器
兰州 SACOL 站	2012-05- 17—26	11.26	2.71	5.05	PM ₁₀	DRI- 2001A
兰州 SACOL 站	2007-01- 01—2009- 08—28		1.23 (春季)		TSP	黑碳仪

2.2 OC 和 EC 的相关性及来源分析

考察 OC 和 EC 的来源, 主要有燃煤、机动车尾气和生物质燃烧。Turpin 等^[9]认为, 通过研究 OC 和 EC 的关系, 可以识别碳气溶胶的来源, 如果同地区的 OC 和 EC 的相关性较好, 则表明 OC、EC 来自于相同的污染源。因此, 利用 EC 和 OC 的相关性可以对碳气溶胶的来源进行定性分析。

对 SACOL 站采集的 PM₁₀ 样品中的 EC 与 OC 做线性回归(置信度 99%), 结果见图 2。EC 和 OC 的相关系数较高, 达 0.94, 这表明春季 SACOL 站大气 PM₁₀ 中 EC、OC 的来源相对一致。结合采样点周围环境, SACOL 站山脚下有一个制砖厂, 远处有国道 312, 碳气溶胶应主要来源于燃煤和机动车尾气的排放。

2.3 OC/EC 值和 SOC 值

碳气溶胶来源复杂, 包括一次来源和光化学转化的二次来源^[10]。由于 EC 比较稳定, 通常不参与大气化学反应, 所以常被用来当作人为污染源的示踪物。当大气化学反应活跃

时, OC 中的二次有机碳(SOC)含量上升, 导致 OC/EC 值增加。通过考察 OC/EC 值可研究碳气溶胶的排放和转化特征: 1.0~4.2 表明有柴油车和汽油车的尾气排放^[11,12]; 2.5~10.5 表明有燃煤的排放^[13]; 16.8~40.0 表明有生物质的燃烧排放^[14]。一般认为当 OC/EC 值大于 2.0 时, 表明 SOC 的存在^[15]。由图 3 可知, 本研究中 OC/EC 值范围是 2.91~8.93, OC/EC 平均值为 5.05。这表明尽管春季温度较低, 但光照充足, SACOL 站大气依然出现了光化学反应。另外采样区附近的山脚下存在一个使用煤炭的制砖厂, 远处是国道 312, 这也导致了 OC/EC 值偏高。

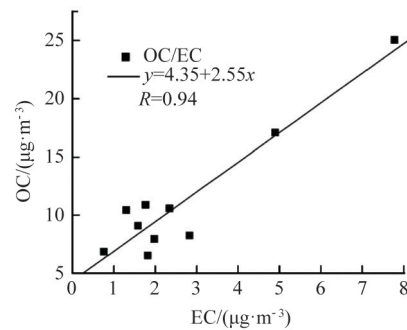


图 2 OC 和 EC 的相关性

Fig. 2 Relationship between OC and EC

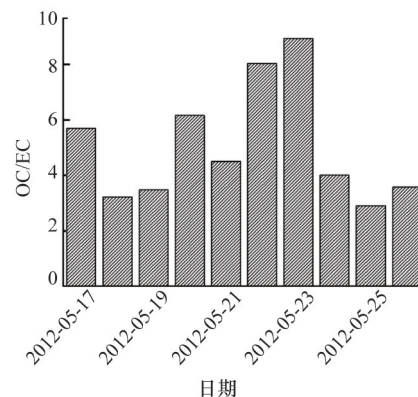


图 3 OC/EC 值的变化

Fig. 3 Variation of OC/EC

本研究采用 Castro 等^[16]的经验公式计算 SOC, 得到 SOC 质量浓度为 3.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 约为 OC 质量浓度的 29.9%。表明春季 SACOL 站由于温度过低, 大气中导致二次污染的碳气溶胶含量很低, 因而 OC 主要来自直接污染源, 即燃煤和机动车尾气的排放。

与同期在兰州城区的采样结果比较, 尽管两地在沙尘天气时 OC、EC 的质量浓度均处于高值, 但需指出的是此时两地存在不同之处: SACOL 站沙尘天气时(5 月 18 日) OC/EC 值是 3.22, 位于采样期间的低值区; 而兰州城区发生沙尘天气时(4 月 11、19、23 与 24 日) OC/EC 值均位于采样期间的高值区。再结合兰州城区地处特殊的黄河河谷盆地特征, 表明: 在春季沙尘(暴)期间, 兰州城区表现出的大气中碳气溶胶污染加重

趋势的根源在于本地源,与外来源无关。

2.4 碳组分分析

DRI-2001A 热/光分析仪采用热光反射法(TOR)碳测定程序升温的方法测量每个样品,同时给出8个碳组分(OC₁、OC₂、OC₃、OC₄、EC₁、EC₂、EC₃、OPC(聚合碳)),其中定义 OC=OC₁+OC₂+OC₃+OC₄+OPC; EC=EC₁+EC₂+EC₃-OPC; TC=OC+EC。

样品中8个碳组分的丰度可以表现其一定的源谱特征, Cao 等^[17]的研究指出: OC₁和 OPC 在生物质燃烧中最丰富; OC₂、OC₃、OC₄及 EC₁是燃煤和机动车尾气中最丰富的碳组分; 而 EC₂和 EC₃是柴油车尾气中最丰富的碳组分。

春季 SACOL 站大气 PM₁₀ 中8个碳组分的质量分数, OC₁、OC₂、OC₃、OC₄、EC₁、EC₂、EC₃、OPC 所占的比例是 0.993%、18.5%、18.2%、16.9%、22.7%、6.69%、1.03%和 15%。其中生物质燃烧(OC₁、OPC)占 16%, 燃煤和机动车尾气(OC₂、OC₃、OC₄、EC₁)占 76.3%, 柴油车(EC₂、EC₃)占 7.7%。表明春季 SACOL 站大气 PM₁₀ 中碳气溶胶的污染源主要来自燃煤和机动车尾气。

3 结论

1) 春季兰州远郊 SACOL 站 PM₁₀ 中 OC、EC 和 TC 的平均质量浓度分别为: 2.71, 11.26 和 13.97 μg/m³。春季降水及沙尘(暴)是影响 OC、EC 变化的主要因素。降水使得 OC、EC 值减小, 而沙尘(暴)使得 OC、EC 有升高趋势。

2) 春季兰州远郊 SACOL 站 PM₁₀ 中 OC、EC 的相关性较高, 相关系数达 0.94, 表明 SACOL 站 OC、EC 的来源相对一致。考察周边环境, 主要源于燃煤和机动车尾气排放。

3) 春季兰州远郊 SACOL 站 PM₁₀ 中 OC/EC 值的平均值是 5.05, SOC 质量浓度为 3.37 μg/m³, 约为 OC 含量的 29.9%。表明春季 SACOL 站 PM₁₀ 中 OC 的主要来源是直接污染源。

4) 在沙尘(暴)期间 OC、EC 质量浓度均增大的情况下, 比较春季兰州远郊 SACOL 站的 OC/EC 值与兰州城区同期的采样结果, 表明春季沙尘(暴)发生期间兰州城市 PM₁₀ 中碳气溶胶污染加重的趋势是因为本地源, 与外来源无关。

5) 碳组分因子分析结果再次表明, 春季兰州远郊 SACOL 站 PM₁₀ 中碳气溶胶的污染来源主要来自燃煤和机动车尾气的排放。

参考文献(References)

[1] 吴兑. 近十年中国灰霾天气研究综述[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2): 257-269.
Wu Dui. Hazy weather research in China in the last decade: A review [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(2): 257-269.

[2] 李嘉伟, 韩志伟, 张仁健. 2010年春季东亚地区沙尘气溶胶和PM₁₀的模拟研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(10): 1600-1608.
Li Jiawei, Han Zhiwei, Zhang Renjian. Simulation study on dust aerosol PM₁₀ in East Asia, during spring 2010[J]. China Environmental Science, 2011, 31(10): 1600-1608.

[3] Cao J J, Lee S C, Ho K F, et al. Spatial and seasonal variations of

atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(27): 4447-4456.

[4] 段凤魁, 贺克斌, 刘咸德, 等. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和元素碳[J]. 环境工程学报, 2007, 1(8): 1-8.
Duan Fengkui, He Kebin, Liu Xiande, et al. Review of carbonaceous aerosol studies: Organic carbon and elemental carbon[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(8): 1-8.

[5] 李刚, 石广玉, 李宏宇, 等. 冬季兰州城市大气PM_{2.5}中碳气溶胶的污染特征[J]. 中国科学院大学学报, 2014, 31(3): 440-443.
Li Gang, Shi Guangyu, Li Hongyu, et al. Pollution characteristics of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} during winter in Lanzhou[J]. Journal of University of Chinese Academy Sciences, 2014, 31(3): 440-443.

[6] 李建军, 沈振兴, 同帆, 等. 西安冬春季PM₁₀中碳气溶胶的昼夜变化特征[J]. 环境科学, 2009, 30(5): 1506-1513.
Li Jianjun, Shen Zhenxing, Tong Zhi, et al. Day-night variation of carbonaceous aerosols in PM₁₀ during winter and spring over Xi'an[J]. Environmental Science, 2009, 30(5): 1506-1513.

[7] 李杏茹, 王英峰, 郭雪清, 等. 2008年奥运期间北京不同粒径大气颗粒物中元素碳和有机碳的变化特征[J]. 环境科学, 2011, 32(2): 313-318.
Li Xingru, Wang Yingfeng, Guo Xueqing, et al. Size distribution and characterization of EC and OC in aerosols during the olympics of Beijing, China[J]. Environmental Science, 2011, 32(2): 313-318.

[8] 张磊, 张镭, 张丁玲, 等. 兰州远郊区黑碳气溶胶浓度特征[J]. 中国环境科学, 2011, 31(8): 1248-1255.
Zhang Lei, Zhang Lei, Zhang Dingling, et al. Property of black carbon concentration over outskirts of Lanzhou, northwest China[J]. China Environmental Science, 2011, 31(8): 1248-1255.

[9] Turpin B J, Cary R A, Huntzicker J J. An in situ, time-resolved analyzed for aerosol organic and elemental carbon[J]. Aerosol Science and Technology, 1990, 12(1): 161-171.

[10] Zhang R, Jing J, Tao I, et al. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing seasonal perspective[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(4): 9953-10007.

[11] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. Measurement of emission from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks[J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33: 1578-1587.

[12] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. Measurement of emission from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicle[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(6): 1169-1180.

[13] Chen Y J, Zhi G R, Feng Y L, et al. Measurement of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion of wood[J]. Geophysical Research Letter, 2006, 33(20): 1-4.

[14] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. Measurement of emission from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(9): 1716-1728.

[15] Chow J C, Watson J G, Lu Z, et al. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQAS/AUSPEX [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(12): 2079-2112.

[16] Castro L M, Pio C A, Harrison R M, et al. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(17): 2771-2781.

[17] Cao J J, Lee S C, Ho K F, et al. Charac research, terization of roadside fine particulate carbon and its eight fractions in Hong Kong [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2006, 6(2): 106-122.

(责任编辑 王媛媛)