

瞿群, 杨毅红, 宋丹林, 等. 2016. 成都典型秸秆燃烧季节 PM_{2.5} 中化学成分研究 [J]. 气候与环境研究, 21 (4): 439–448. Qu Qun, Yang Yihong, Song Danlin, et al. 2016. Chemical characterization of PM_{2.5} at urban Chengdu during the typical biomass burning season [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 21 (4): 439–448, doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2016.15140.

成都典型秸秆燃烧季节 PM_{2.5} 中化学成分研究

瞿群¹ 杨毅红² 宋丹林³ 曲兵³ 周来东³

¹ 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655

² 电子科技大学中山学院化学与生物工程学院, 中山 528402

³ 成都市环境保护科学研究院 成都 610072

摘 要 采集 2012 年春季和秋季成都城区的 PM_{2.5} (空气动力学当量直径小于等于 2.5 μm 的颗粒物, 即细颗粒物) 样品, 分析得到水溶性离子、有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 等化学成分。结果表明, 春季和秋季 PM_{2.5} 的浓度分别为 $101 \pm 64 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $88 \pm 30 \mu\text{g m}^{-3}$, 是环境空气质量标准 (GB3095–2012) 日均值的 1.3 倍和 1.2 倍。基于 K^+ 、OC/EC (OC 浓度/EC 浓度) 和 K^+/EC (K^+ 浓度/EC 浓度) 指标判别生物质燃烧事件, 结果发现春、秋季生物质燃烧期间 PM_{2.5} 中 OC、EC 和 K^+ 、 Cl^- 等成分明显高于非生物质燃烧期; SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 Na^+ 等其它水溶性离子浓度在生物质燃烧期均有不同程度升高。春、秋季生物质燃烧期间 OC 浓度分别是非生物质燃烧期的 4.2 倍和 1.8 倍, EC 为非生物质燃烧期的 2.3 倍和 2.3 倍。 K^+ 和 Cl^- 浓度在春季生物质燃烧期超过平均值的 3 倍, 在秋季生物质燃烧期超过平均浓度的 0.8 倍和 0.9 倍。

关键词 秸秆燃烧季节 PM_{2.5} 水溶性离子 碳组分

文章编号 1006-9585 (2016) 04-0439-10

中图分类号 P402

文献标识码 A

doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2016.15140

Chemical Characterization of PM_{2.5} at Urban Chengdu during the Typical Biomass Burning Season

QU Qun¹, YANG Yihong², SONG Danlin³, QU Bing³, and ZHOU Laidong³

¹ South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655

² School of Chemistry and Biology, Zhongshan Institute, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan 528402

³ Chengdu Research Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072

Abstract Daily PM_{2.5} samples were collected at an urban site in Chengdu in the spring and autumn of 2012. Samples were subjected to chemical analysis for various chemical components including major water-soluble ions, organic carbon (OC), and element carbon (EC). The results showed that the average concentrations of PM_{2.5} in the spring and autumn were $101 \pm 64 \mu\text{g m}^{-3}$ and $88 \pm 30 \mu\text{g m}^{-3}$, which were 1.3 times and 1.2 times of the daily average of the ambient air quality standard, respectively. Based on K^+ , OC/EC (OC concentration/EC concentration), and K^+/EC (K^+ concentration/EC concentration), biomass burning episodes were identified. It was found that OC, EC, K^+ , and Cl^- in PM_{2.5} during biomass burning episodes were obviously higher than that during non-biomass burning periods; SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , and Na^+ all increased in different levels during biomass burning episodes. OC during biomass burning episodes were 4.2 times and 1.8 times of that during non-biomass burning periods in the spring and autumn, respectively; and EC were 2.3

收稿日期 2015-05-28; 网络预出版日期 2016-01-06

作者简介 瞿群, 男, 1982 年出生, 硕士, 工程师, 主要研究方向为大气环境。E-mail: ququn@scies.org

通讯作者 杨毅红, E-mail: yang_yihong@163.com

资助项目 国家环境保护公益性行业科研专项项目 201009009

Funded by Special Scientific Research Funds for Environment Protection Commonweal Section (Grant 201009009)

times and 2.3 times of that during the non-biomass burning periods. Concentrations of K^+ and Cl^- during biomass burning episodes were three times higher than the average concentration in the spring, and 0.8 times and 0.9 times higher than the average concentration in the autumn.

Keywords Biomass burning season, PM_{2.5}, Water-soluble ions, Carbonaceous components

1 引言

碳气溶胶对全球气候变化、辐射平衡以及区域大气环境有着重要的影响作用 (Pöschl, 2005; Andreae, 2007)。此外, 碳气溶胶是城市大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 的重要组成部分 (Cao et al., 2007)。在全球尺度上, 碳气溶胶最主要的污染源是生物质燃烧源 (Andreae and Merlet, 2001; Duan et al., 2004; Radzi bin Abas et al., 2004; Tian et al., 2009; Engling et al., 2011), 其对一次有机碳 (POC) 和元素碳 (EC) 的贡献高达 93% 和 62% (Bond et al., 2004)。尽管在城市地区化石燃料源是 PM_{2.5} 的最为主要来源, 但已有的研究表明生物质燃烧源对我国城市 PM_{2.5} 贡献率达 10%~20% (Streets et al., 2003; Duan et al., 2004; Zhang et al., 2008), 可见对生物质燃烧源的贡献也不容忽视。尽管近几年来, 各级政府在农作物收获季节加强了对农村秸秆集中燃烧的控制, 但是对零散的秸秆燃烧的控制重视还不够。如发生以 PM_{2.5} 为首要污染物的重污染天气 (空气质量指数 AQI>300) 时, 通常还叠加了生物质燃烧源的影响, 使得重污染天气进一步恶化 (Sang et al., 2011; Chen and Xie, 2014; Tao et al., 2015)。因此, 掌握生物质燃烧期间 PM_{2.5} 的化学成分特征, 对于进一步基于在线化学成分资料判别生物质燃烧事件并及时制定应急控制方案缓解环境空气质量非常重要。

成都是我国西南地区的超大城市, 人口超过 1000×10^4 , 2011 年 PM_{2.5} 浓度年均值超过《环境空气质量标准》(GB3095-2012) 二级年平均浓度限值 ($35 \mu\text{g m}^{-3}$) 的 3 倍以上, 其中生物质燃烧对 PM_{2.5} 贡献达到 11% (Tao et al., 2014a)。由此可见, 生物质燃烧源是成都地区 PM_{2.5} 重要来源。已有的研究表明 (张智胜等, 2013; Chen and Xie, 2014; Tao et al., 2014a), 成都春季、秋季和冬季均存在较为严重的生物质燃烧, 冬季生物质燃烧主要与木材的燃烧有关, 而春、秋季则与秸秆燃烧有关。尽管已有研究对成都春季生物质燃烧期间的

PM_{2.5} 化学成分特征进行了报道 (张智胜等, 2013; Chen and Xie, 2014), 但针对成都地区农作物收获季节秸秆燃烧的期间的 PM_{2.5} 的全组分化学特征的对比研究还尚未见报道。为此, 本研究于 2012 年春季和秋季成都典型秸秆燃烧期间, 对 PM_{2.5} 的化学成分进行观测, 辨别生物质燃烧事件, 并探讨生物质燃烧事件期间 PM_{2.5} 的化学成分特征, 以期能为当地环保部门制定生物质燃烧控制应急预案和控制方案提供基础数据。

2 材料与方法

2.1 采集地点

成都市地处川西平原西部, 气候温和、雨量充沛, 常年种植水稻、玉米、小麦、油菜等粮食作物, 耕地面积达 670×10^4 亩 (1 亩 $\approx 666.7 \text{ m}^2$)。城区东西两侧分别为龙泉山脉和邛崃山脉, 地形较封闭且静小风频率高。采样点设在成都市环境保护科学研究院综合大楼楼顶 (7 楼, 距离地面 21 m, $30^\circ 39' \text{N}$, $104^\circ 02' \text{E}$), 周围是集中居住区, 5 km 范围内无明显工业大气污染源, 周围无建筑物遮挡视野比较开阔。观测数据在一定程度上代表了成都城市大气污染水平。

2.2 采样方案及采样方法

由于农作物产量大, 每当夏收、秋收季节, 成都地区田间焚烧秸秆现象严重, 导致期间成都市区大气重污染事件频发。本研究于 2012 年 5~6 月和 9~10 月成都地区典型生物质燃烧期间分别同步使用直径为 47 mm 石英滤膜和 Teflon 滤膜采集大气 PM_{2.5} 样品, 采样时段从当日 10:00 (北京时间, 下同) 到次日 10:00, 连续采集 24 h。采样仪器为配有 2.5 μm 切割头的便携式微流量采样器等 (Min-Vol Sampler, Airmetrics, USA), 设计流量为 5 L/min。采样期间定时为采样器进行例行校准, 并将采集完成的滤膜全部放在 -18°C 的冷藏柜中临时保存, 传输过程利用密封袋保存并包上冰袋, 以降低样品的挥发。采样前石英滤膜需在 800°C 的马弗炉中高温烘烤 3 h, 以防止可能的含碳物质污染。

石英滤纸在恒温恒湿箱(温度: 20~30 °C, 相对湿度: 35%~45%)中放置 24 h 至衡重, 然后使用精度为 1 µg 的微电子天平(Mettler M3, Switzerland)称重, 且两次称量前后的误差小于 10 µg(Chow and Watson, 1998)。滤膜采样前后的质量差除以采样体积即可获得 PM_{2.5} 质量浓度。

2.3 化学分析方法

OC 和 EC 分析采用 DRI Model 2001 热光碳分析仪。应用 IMPROVE 热光反射(Thermal Optical Reflectance, TOR)的试验方法进行样品分析(Chow et al., 1993), 该方法主要测试原理及详细步骤如下: 仪器的测试原理是在无氧纯氦(He)的环境中, 分别在 140 °C(OC1)、280 °C(OC2)、480 °C(OC3)和 580 °C(OC4)温度下, 对 0.526 cm² 的石英滤膜样品加热, 将滤膜上颗粒态碳转化为 CO₂; 然后再将样品在含 2%氧气的氦气环境下, 分别于 580 °C(EC1)、740 °C(EC2)和 840 °C(EC3)逐步升温加热, 此时样品中的元素碳完全释放出来。各温度梯度下产生的 CO₂ 经 MnO₂ 催化, 于还原环境下转化为可通过火焰离子检测器(Flame Ionization Detector, FID)检测的甲烷(CH₄)。样品在加热过程中, 部分有机碳发生碳化形成黑碳, 使滤膜变黑, 导致热谱图上有机碳与元素碳峰值不易区分。因此, 在测量过程中, 采用 633 nm 的氦-氖激光器(He-Ne laser)检测滤膜的反光光强, 利用光强准确指示出元素碳氧化的起始点。有机碳碳化过程中形成的碳化物称为光学检测裂解碳(Optically detected Pyrolyzed Carbon, OPC)。当样品测试完毕, 有机碳与元素碳的 8 个组分(OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、EC2、EC3、OPC)同时给出。IMPROVE 协议把碳组分定义为: 有机碳(OC)为 OC1+OC2+OC3+OC4+OPC, 元素碳(EC)为 EC1+EC2+EC3-OPC。OC 和 EC 检出限为 0.02 µg m⁻³。详细的质量保证和质量控制程序可见参考文献(Cao et al., 2003)。

水溶性离子分析采用 Dionex-600 型离子色谱仪对水溶性离子进行分析 Na⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、K⁺ 和 Ca²⁺ 5 种阳离子和 3 种阴离子 Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻, 具体分析方法如下: 剪取四分之一的石英膜加入 10 ml 去离子水(电阻率>18.2 MΩ cm), 超声萃取 1 h, 采用 0.45 µm 的过滤器过滤后, 用 Dionex-600 型离子色谱仪对水溶性离子进行分析。Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 5 种阳离子使用 CS12A 分析柱和

CG12A 保护柱及 CSRS 抑制器进行检测分析, 淋洗液使用浓度为 20 mmol L⁻¹ 的甲磺酸(MSA), 流速为 1 ml min⁻¹。3 种阴离子 Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 使用 AS11-HC 分析柱和 AG11-HC 保护柱及 ASRS 抑制器进行检测分析, 淋洗液是 20 mmol L⁻¹ 的 KOH, 流速为 1 ml min⁻¹。数据质量控制采用美国沙漠所(DRI)质量控制标准, 每测定 10 个样品复检 1 个, 样品质量浓度在 0.030~0.100 mg L⁻¹ 范围时, 允许的标准偏差为 ±30%; 质量浓度在 0.100~0.150 mg L⁻¹ 时, 要求标准偏差小于 20%; 样品质量浓度大于 0.150 mg L⁻¹ 时, 允许的标准偏差为 10%(Zhang et al., 2011)。Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 检出限范围为 0.01~0.04 µg m⁻³; F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 范围为 0.03~0.07 µg m⁻³。

3 结果与讨论

3.1 PM_{2.5} 及主要化学成分特征

观测期间成都 PM_{2.5} 及其化学成分的逐日变化趋势见图 1。根据空气质量指数(AQI)的分类, 当 PM_{2.5} 日均值浓度>150 µg m⁻³、75~150 µg m⁻³ 和 <75 µg m⁻³ 时, 空气质量分别定义为重污染、轻度污染和良好。2012 年成都春季有 4 d 为重污染天气, 而秋季仅为 1 d, 出现频率分别为 13%和 3%。春、秋季轻度污染出现频率分别为 39%和 56%。由此可见, 春季重污染天气相对较多, 秋季轻度污染天气相对较多。综合来看, 春、秋季观测期间, PM_{2.5} 浓度分别为 101±64 µg m⁻³ 和 88±30 µg m⁻³, 是《环境空气质量标准》(GB3095-2012)日均值标准(75 µg m⁻³)的 1.3 和 1.2 倍。

春、秋季是成都典型的生物质燃烧季节, 传统露天焚烧作物秸秆的现象导致期间成都市区重污染事件频发(唐协林, 1999), “白雾”袭城的新闻也频见报端。1998 年成都市政府颁布并推行地方性政策规章《成都市禁止焚烧农作物秸秆规定》, 但由于配套的秸秆综合利用措施未到位、监管不严等多种因素的影响, 秸秆焚烧现象仍屡禁不止。随着民众对秸秆焚烧导致的大气污染日趋关注, 自 2010 年后当地政府不断加强督察监管力度(如组建巡查队巡逻、五市联防联控等), 进一步减少农作物秸秆的露天燃烧现象。2012 年(本研究)与 2009 年和 2011 年同期观测结果比较见表 1。2012 年春季 PM_{2.5} 浓度分别下降 24%和 20%, 秋季 PM_{2.5} 浓度

表 1 成都不同生物质燃烧期间 PM_{2.5} 主要化学成分及部分气象参数特征Table 1 Characteristics of major chemical components of PM_{2.5} and certain meteorological parameters in Chengdu during different biomass burning periods

	浓度/ $\mu\text{g m}^{-3}$				OC/EC	K ⁺ /EC	总降雨 风速/		气温/ $^{\circ}\text{C}$	相对湿度	来源
	PM _{2.5}	OC	EC	K ⁺	(OC 浓度/ EC 浓度)	(K ⁺ 浓度/ EC 浓度)	量/mm	m s^{-1}			
2012 年 春季 (5~6 月)	101±64	22.7±20.2	4.7±2.4	2.5±4.4	5.0	0.35	90.4	1.0±0.4	23.4±3.2	63.7%±13.5%	本研究
秋季 (9~10 月)	88±30	14.4±5.5	6.0±3.0	0.6±0.3	2.5	0.11	90.2	0.9±0.4	19.7±2.1	76.3%±10.1%	本研究
2011 年 春季 (4~5 月)	126±66	15.0±7.0	7.0±5.0	1.5±0.8	2.0	0.21	23.0	1.1±0.5	20.3±4.8	68.0%±11.0%	Tao et al. (2014a)
秋季 (10 月)	111±49	20.0±9.0	7.0±3.0	1.8±0.7	2.9	0.23	21.4	0.9±0.4	18.5±2.3	72.0%±10.0%	Tao et al. (2014a)
2010 年 春季 (4~5 月)	133±56	20.7±6.0	5.7±1.8	3.0±1.8	3.8	0.53	49.0	0.7±0.4	20.0±1.9	67.9%±11.2%	张智胜等 (2013)
秋季 (10~11 月)	188±107	23.3±9.7	11.6±8.0	4.1±2.0	2.5	0.35	11.0	0.5±0.5	12.3±4.8	75.8%±7.0%	张智胜等 (2013)

分别下降 53%和 20%，这可能与当地政府加强对农作物秸秆露天焚烧的控制有关。此外，气象因子对上述结果也存在一定影响，比如 2012 年观测期降雨量(春、秋季分别为 90.4 mm 和 90.2 mm)较 2009 年 (49.0 mm 和 11.0 mm) 和 2011 年 (23.0 mm 和 21.4 mm) 更高。一方面降雨对 PM_{2.5} 有一定清除作用；另一方面降雨使得秸秆露天焚烧可能性降低，从而使生物质燃烧源对 PM_{2.5} 的浓度贡献也相对降低。

就 PM_{2.5} 中主要化学成分而言，春、秋季总水溶性离子浓度分别为 $38.6\pm25.8 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $34.2\pm14.6 \mu\text{g m}^{-3}$ ，分别占 PM_{2.5} 质量浓度的 $37.3\%\pm7.2\%$ 和 $38.6\%\pm9.1\%$ 。此外，春、秋季 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 3 种离子浓度分别达到 $31.9 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $29.6 \mu\text{g m}^{-3}$ ，分别占其 PM_{2.5} 质量浓度的 31.5%和 33.4%，表明水溶性二次离子是 PM_{2.5} 的主要组成成分。成都春季水溶性二次离子浓度水平略高于秋季，但其对 PM_{2.5} 的贡献反而稍低。这可能与春、秋季 PM_{2.5} 各来源的相对贡献发生改变有关。

春季 OC 浓度显著高于秋季 OC (t 检验, $p<0.05$)，分别为 $22.7\pm20.2 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $14.4\pm5.5 \mu\text{g m}^{-3}$ ，EC 浓度分别为 $4.7\pm2.4 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $6.0\pm3.0 \mu\text{g m}^{-3}$ 。春、秋两季 TC (OC+EC) 浓度分别为 $27.7\pm21.9 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $20.4\pm8.4 \mu\text{g m}^{-3}$ ，分别占 PM_{2.5} 质量浓度的 $27.3\%\pm7.0\%$ 和 $20.4\%\pm8.4\%$ ，表明碳组分是 PM_{2.5} 的重要组成部分。EC 常被认作高温燃烧源一次气溶胶的指示物 (Turpin and Huntzicker, 1995)，而 OC 来源广泛，包括污染源直接排放的一次有机碳，以及挥发性有机物经过大气氧化作用生成的二次有机碳等 (Pandis et al., 1992)。此外，OC/EC 比值可辅助分析碳气溶胶来

源，如燃煤源、机动车和生物质燃烧源 OC/EC 比值范围为 0.3~7.6、0.7~2.4 和 4.1~14.5 (Watson et al., 2001)。由春、秋季 OC 和 EC 的相关关系可知，OC 与 EC 均呈显著线性拟合关系 ($p<0.01$)，表明碳气溶胶主要受燃烧源的影响。同时发现春季 OC 与 EC 之间相关性系数 ($R=0.776$) 明显低于秋季 ($R=0.951$)，且春季 OC/EC 比值 (5.0) 显著高于秋季 (2.5) (t 检验, $p<0.05$)，表明春季碳气溶胶来源比较复杂，且生物质燃烧源是重要来源，而秋季则主要与燃煤有关。

此外，由图 1 可见，春季和秋季均有重污染天气事件，分别为 5 月 17~20 日和 9 月 19 日。当发生 PM_{2.5} 重度污染天气事件时，其主要化学成分如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、OC 和 EC 均有明显升高。同时，由观测期间成都主要气象因子逐日变化趋势 (见图 2) 可知，观测期间多次出现降雨 (春季：14 d，平均降雨量 6.0 mm；秋季：14 d，平均降雨量 6.5 mm)；日平均风速变化较大 [春季：0.3~2.0 m s^{-1} ($1.0\pm0.4 \text{ m s}^{-1}$)，秋季：0.2~2.0 m s^{-1} ($0.9\pm0.4 \text{ m s}^{-1}$)]；日平均温度变化也较大 [春季：16.4~28.8 $^{\circ}\text{C}$ ($23.4\pm3.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$)；秋季：15.7~23.1 $^{\circ}\text{C}$ ($19.7\pm2.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$)]。其中，春季 4 d 重污染期的气温持续较高 (26.0~28.0 $^{\circ}\text{C}$)，除 5 月 20 日外，风速均较小 (0.8~0.9 m s^{-1}) 且无降雨。秋季的重污染期 (9 月 19 日) 的风速极低 (0.2 m s^{-1})，气温较高 (20.9 $^{\circ}\text{C}$) 且无降雨。进一步对有无降雨天气的 PM_{2.5} 浓度进行对比可发现，春季有降雨和无降雨天气 PM_{2.5} 平均浓度分别为 $84.8 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $114.6 \mu\text{g m}^{-3}$ ，秋季有降雨和无降雨天气 PM_{2.5} 平均浓度分别为 $72.4 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $99.8 \mu\text{g m}^{-3}$ 。这反映了观测期间降雨对大气 PM_{2.5} 有一定的清除作用。

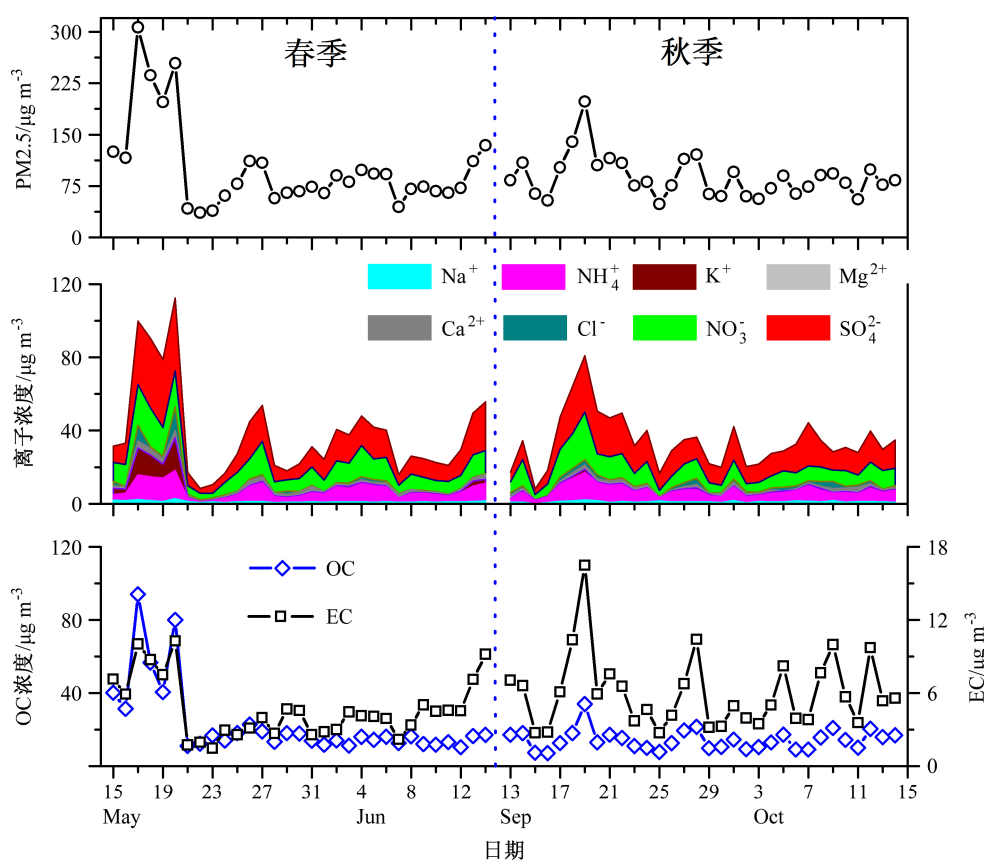
图1 2012年成都春季和秋季PM_{2.5}及其主要化学成分的逐日变化趋势

Fig. 1 Variations of daily average PM_{2.5} and chemical components in Chengdu in the spring and autumn of 2012 (OC and EC indicate organic carbon and element carbon, separately)

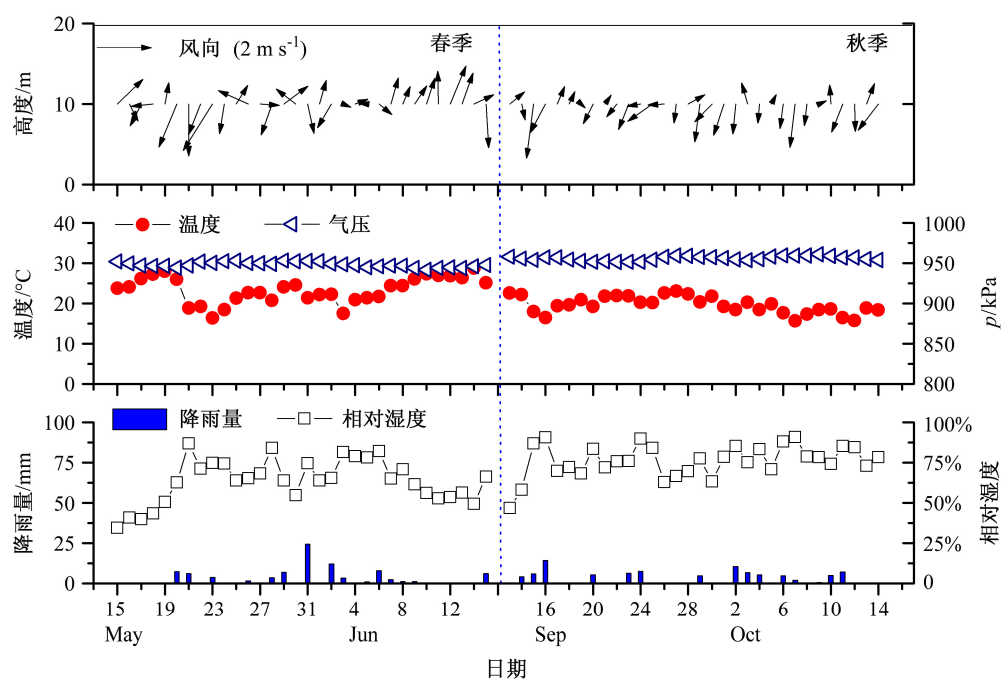


图2 2012年成都春季和秋季主要气象因子的逐日变化趋势

Fig. 2 Variations of daily meteorological factors in Chengdu in the spring and autumn of 2012

成都地区已有的研究表明 (Yang et al., 2012; Tao et al., 2013a, 2013b, 2014a, 2014b), 春、秋季是典型的生物质燃烧季节, 如 2009 年春季发生了多次生物质燃烧事件, 使得生物质燃烧对 PM_{2.5} 贡献高达 33% (Tao et al., 2013b), 但是 2011 年春季当地政府加强了对秸秆焚烧的控制, 生物质燃烧对 PM_{2.5} 贡献仅为 7% (Tao et al., 2014a)。相对于春季, 当地政府对秋季生物质燃烧的控制意识相对薄弱, 2011 年秋季生物质燃烧对 PM_{2.5} 的贡献高达 19% (Tao et al., 2014a)。通常情况下, 水溶性离子 K^+ 可以用于判别生物质燃烧事件 (Yamasoe et al., 2000; Andreae and Merlet, 2001; Fine et al., 2001; Duan et al., 2004)。由图 1 可知, 春季 PM_{2.5} 污染事件期间 (5 月 17~20 日), K^+ 显著升高 ($>7.7 \mu\text{g m}^{-3}$); 秋季污染事件 (9 月 19 日) 期间, K^+ 也有较为明显的升高 ($1.7 \mu\text{g m}^{-3}$, 均值为 $0.7 \mu\text{g m}^{-3}$)。

3.2 生物质燃烧事件的识别

由 3.1 节可知, 生物质燃烧是导致春、秋季 PM_{2.5} 重污染事件重要污染源。鉴于 K^+ 可能来源于其它污染源, 因此有必要进一步对生物质燃烧事件进行识别。通常情况下, 除了水溶性离子 K^+ 外, OC/EC 和 K^+/EC 比值也可以用于判别生物燃烧事件。如生物质燃烧源和化石燃料源 K^+/EC 比值范围分别为 0.2~0.5 和 0.03~0.09 (Andreae, 1983; Vicente et al., 2013)。左旋葡聚糖对于判别生物质燃烧事件更加直接 (Simoneit et al., 1999; Puxbaum et al., 2007), 但是本次观测未进行检测, 因此主要从常规化学组分角度来识别生物质燃烧事件。总体来看, 春、秋季 K^+ 浓度分别为 $2.5 \pm 4.4 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $0.7 \pm 0.3 \mu\text{g m}^{-3}$, OC/EC 比值分别为 5.0 ± 2.1 和 2.5 ± 0.4 , K^+/EC 比值分别为 0.35 ± 0.43 和 0.11 ± 0.03 。综合来看, 春季生物质燃烧源对 PM_{2.5} 的影响更为显著。

在春季 PM_{2.5} 重污染事件期间 (5 月 17~20 日), OC、EC、生物质燃烧示踪物 K^+ 和水溶性二次离子浓度 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 均显著升高, 分别为整个春季观测期其相应平均值的 2.9、1.9、5.3 和 2.3 倍。由图 2 可知期间相对湿度和温度较高, 而且风速较低大气扩散条件较差, 有利于二次离子的生成和累积。春季污染事件期间, 二次离子占 PM_{2.5} 的比例 (29.1%) 略微低于均值 (31.5%); 而污染事件期间碳气溶胶比例 (30.4%) 却高于均

值 (27.3%) (见图 3)。此外, 生物质燃烧示踪物 K^+ 浓度显著升高, OC/EC 比值和 K^+/EC 比值也明显升高 (见图 3) (Andreae, 1983; Watson et al., 2001; Vicente et al., 2013)。由此可见, 此次污染事件生物质燃烧事件起到主导作用。

秋季 PM_{2.5} 重污染事件 (9 月 19 日) 期间, OC、EC、生物质燃烧示踪物 K^+ 和水溶性二次离子浓度 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 均显著升高, 分别为整个秋季观测期其相应平均值的 2.4、2.7、2.6 和 2.4 倍。二次离子在重污染事件期其占 PM_{2.5} 的比例为 36.3%, 比秋季二次离子占 PM_{2.5} 的平均比例 (33.4%) 高。反映二次离子在此次污染事件的相对贡献增加。同时尽管 K^+ 浓度较高 (相对于秋季均值 $0.7 \mu\text{g m}^{-3}$), 但是 OC/EC 和 K^+/EC 比值仅为 2.1 和 0.1, 可见生物质燃烧对此次 PM_{2.5} 重污染事件贡献不显著。结合图 1 可知, 春、秋季两次污染事件期间, PM_{2.5} 碳组分变化差异较为明显, 即春季重污染事件期间 OC 浓度升高幅度明显高于 EC, 而秋季重污染事件期间 EC 浓度上升幅度高于 OC。再结合图 4 可知, 春季 OC 和 EC 相关性明显低于秋季, 且春季 OC/EC 线性回归比值为 6.4, 而秋季仅为 1.8, 进一步表明春季 OC 和 EC 来源相对比较复杂, 生物质燃烧对高浓度的碳组分贡献比较明显, 而秋季 OC 和 EC 来源于机动车和燃煤, 生物质燃烧源的贡献不显著。综合来看, 春季 PM_{2.5} 重污染事件与生物质燃烧源的贡献关系密切, 而秋季 PM_{2.5} 重污染事件与生物质燃烧源关系不大。

3.3 生物质燃烧与非生物质燃烧期间 PM_{2.5} 化学成分对比

为了进一步探讨生物质燃烧对成都春、秋季 PM_{2.5} 的化学成分的影响, 利用均一化浓度方法分别对春季和秋季的生物质燃烧和非生物质燃烧期间化学成分进行对比 (Yang et al., 2012)。以 K^+ 浓度大于其平均值加 1 个标准差为标准, 划分生物质燃烧期和非生物质燃烧期, 即春季 K^+ 浓度大于 $6.9 \mu\text{g m}^{-3}$, 秋季 K^+ 浓度大于 $1.0 \mu\text{g m}^{-3}$ 。可得到春季生物质燃烧期为 4 d (5 月 17~20 日), 秋季生物质燃烧期为 4 d (9 月 18~19 日、9 月 28 日、10 月 12 日)。

春、秋季生物质燃烧和非生物质燃烧期间化学成分质量浓度和均一化浓度, 均一化浓度 = (样品浓度 - 平均浓度) / 平均浓度, 分布见图 5。由图 5 可见, 生物质燃烧期间 PM_{2.5} 中 OC、EC 和主要离

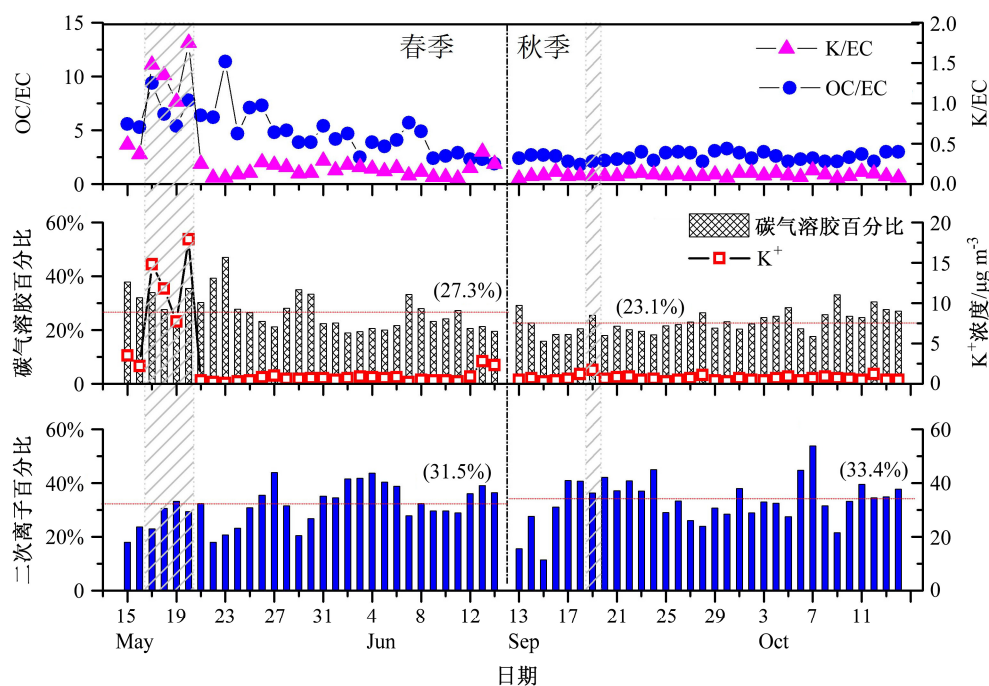


图3 2012年成都春、秋季二次离子百分比、碳气溶胶百分比、 K^+ 、OC/EC、 K^+/EC 逐日变化趋势

Fig. 3 Variations of daily contributions of secondary ions and carbonaceous aerosol, K^+ , OC/EC (OC concentration/EC concentration), and K^+/EC (K^+ concentration/EC concentration) in Chengdu in the spring and autumn of 2012

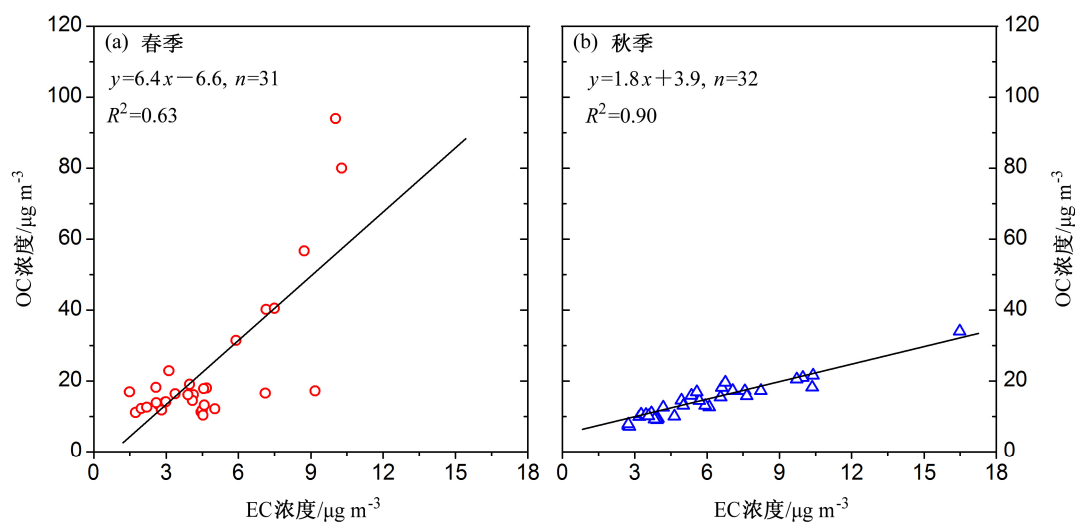


图4 2012年成都 (a) 春季和 (b) 秋季 OC 与 EC 相关关系

Fig. 4 Relationship between OC and EC in Chengdu in the (a) spring and (b) autumn of 2012

子成分浓度均明显高于非生物质燃烧期间, 而且春季生物质燃烧期和非生物质燃烧期的化学成分差异比秋季更大。其中, 春季生物质燃烧与非生物质燃烧期间 PM_{2.5} 浓度分别为 $248.6 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $79.3 \mu\text{g m}^{-3}$, 生物质燃烧是非生物质燃烧期的 3.1 倍; 而秋季两个时期差值相对较小, 生物质燃烧时期 PM_{2.5} 浓度是非生物质燃烧期的 1.7 倍 (浓度分别

为 $139.3 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $80.5 \mu\text{g m}^{-3}$)。这可能与春季受到更多生物质燃烧事件影响有关 (见 3.2 讨论部分), 春、秋季观测期间美国中分辨率成像光谱仪 (MODerate-resolution Imaging Spectroradiometer, MODIS) 卫星火点图也显示春季观测期间火点数明显多于秋季 (见图 6)。这与 Chen and Xie (2014) 于 2012 年春季同期在成都的观测和研究结果一致。

在 OC、EC 浓度方面, 春季生物质燃烧期 OC 浓度是非生物质燃烧期的 4.2 倍 (浓度分别为 $67.8 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $16.1 \mu\text{g m}^{-3}$), 秋季则为 1.8 倍 (浓度分别为 $23.6 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $13.2 \mu\text{g m}^{-3}$), 春、秋生物质燃烧期 EC 浓度均为非生物质燃烧期的 2.3 倍 (春季分

别为 $9.1 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $4.0 \mu\text{g m}^{-3}$; 秋季分别为: $11.7 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $5.2 \mu\text{g m}^{-3}$)。春季 OC/EC 值在生物质燃烧和非燃烧期分别为 7.3 和 4.3, 而秋季 OC/EC 值分别为 2.0 和 2.6。春季的 OC/EC 值与其它研究报道的生物质燃烧期间高 OC/EC 比值现象一致, 如 Cao

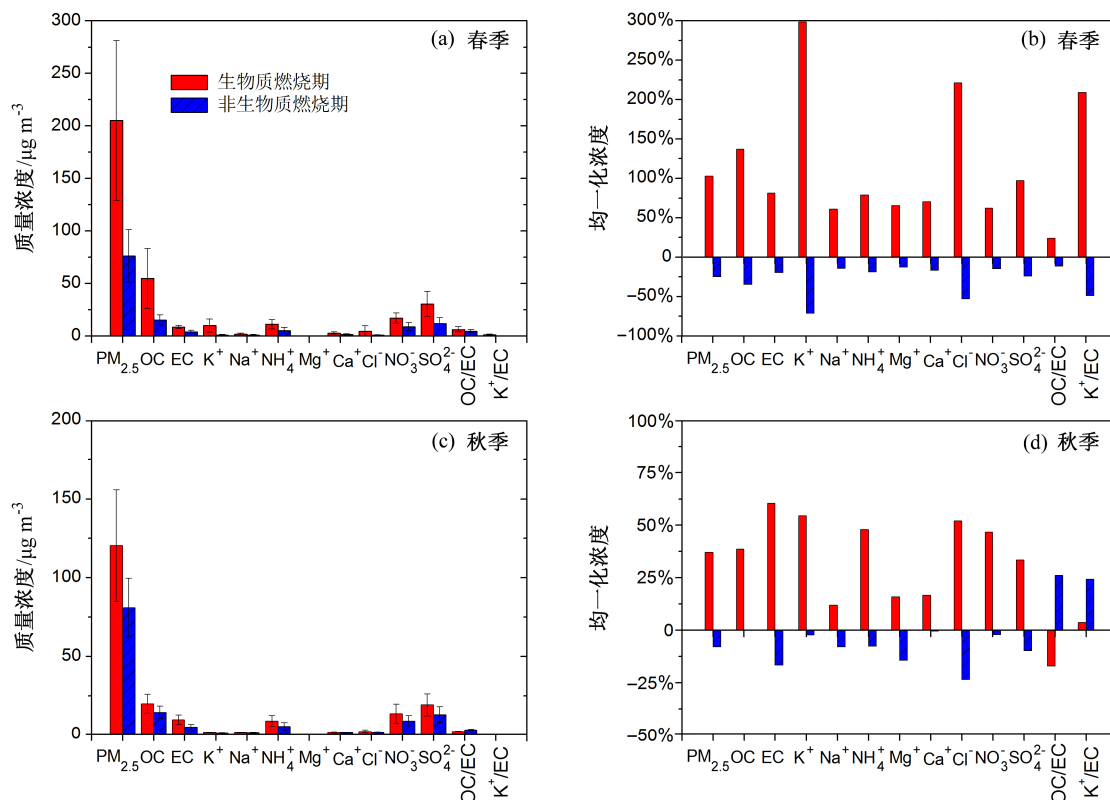


图5 (a、b) 春、(c、d) 秋季生物质燃烧和非生物质燃烧期间化学成分 (a、c) 质量浓度和 (b、d) 均一化浓度

Fig. 5 (a, c) Mass concentrations and (b, d) nomalized concentrations of chemical components during biomass burning and non-biomass burning periods in the (a, b) spring and (c, d) autumn

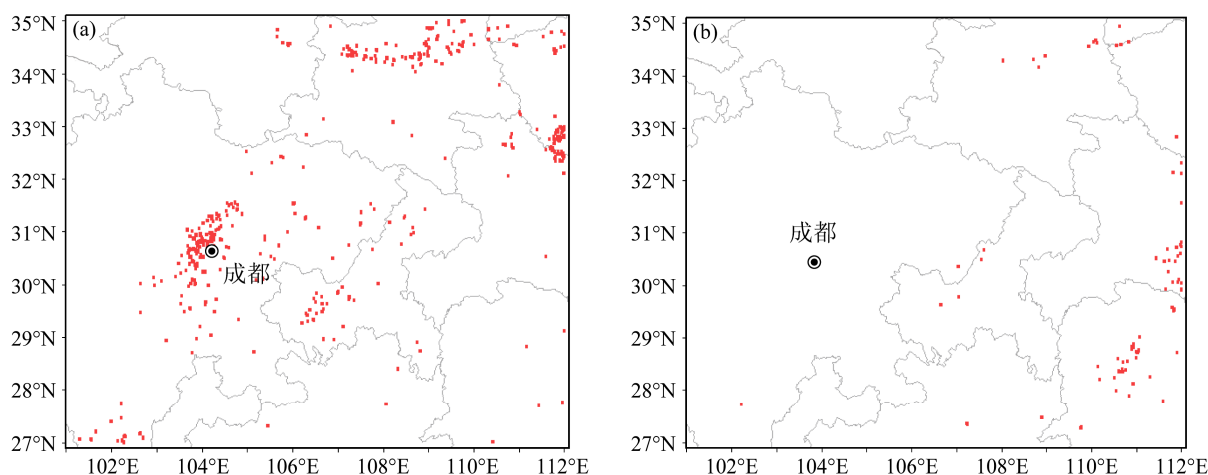


图6 春、秋季观测期间成都及周边地区 MODIS 卫星火点分布图 (火点数据来源于 NASA, <https://earthdata.nasa.gov/data/near-real-time-data/firms/active-fire-data> [2015-05-12]): (a) 2012 年 5 月 15 日至 6 月 14 日; (b) 2012 年 9 月 13 日至 10 月 14 日

Fig. 6 Fire information observed by MODIS (MODERate-resolution Imaging Spectroradiometer) satellite remote sensing throughout the study period in Chengdu (fire data was from NASA, <https://earthdata.nasa.gov/data/near-real-time-data/firms/active-fire-data> [2015-05-12]): (a) 15 May 2012 to 14 June 2012; (b) 13 September 2012 to 14 October 2012

et al. (2006) 报道的生物质露天燃烧时观测到 OC/EC 为 7.1。Tao et al. (2013b) 对成都小麦和油菜秸秆燃烧源样品分析结果显示, 小麦秸秆燃烧源 OC/EC 值分别为 16.4, 油菜秸秆燃烧源样品 OC/EC 值为 2.3。本研究中春季 OC/EC 的较高比值也进一步反映生物质燃烧事件对春季生物质燃烧期的碳气溶胶有重要的影响, 而秋季 OC/EC 比值较低可能与燃烧源类型以及其它污染源贡献有关。

在水溶性离子方面, 春季 K^+ 和 Cl^- 等生物质燃烧的特征离子浓度在生物质燃烧期显著增加, 超过平均浓度 300% 以上, 可见生物质燃烧对其影响很大; 秋季 K^+ 和 Cl^- 浓度在生物质燃烧期增加比例分别为 84% 和 90%, 表明其也受到一定的生物质燃烧源的影响。其它水溶性离子在生物质燃烧期均有不同程度增加, 例如春季 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 Na^+ 超过其平均值分别为 144%、121%、112%、64%、89% 和 76%; 秋季 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 Na^+ 超过其平均值分别为 48%、71%、41%、48%、77%、30%。此外, 春、秋季生物然燃烧期 K^+/EC 值分别为 1.4 和 0.11, 而非生物质燃烧期 K^+/EC 值分别为 0.2 和 0.11 也反映了春季生物质燃烧期生物质燃烧事件的影响较大, 而秋季生物质燃烧事件影响相对较小。综合来讲, 春、秋季生物质燃烧期间 PM_{2.5} 及其主要化学成分比非生物质燃烧期间的浓度均有不同程度的增加, 但是 OC、 K^+ 、 Cl^- 、OC/EC 和 K^+/EC 增加更为明显, 因此上述化学成分浓度或比值可以用来作为进一步在线监测并判别生物质燃烧事件的参数。

4 结论

(1) 成都城区春、秋季 PM_{2.5} 浓度分别为 $101 \pm 64 \mu g m^{-3}$ 和 $88 \pm 30 \mu g m^{-3}$, 与国内外城市相比处于相对较高的浓度水平, 是环境空气质量标准日均值的 1.3 倍和 1.2 倍。

(2) 成都城区春、秋季大气 PM_{2.5} 中水溶性二次离子浓度分别占 PM_{2.5} 质量浓度的 31.5% 和 33.4%, TC 占 PM_{2.5} 的 27.3% 和 20.4%, 是 PM_{2.5} 的主要组成部分。春、秋季 K^+ 浓度分别为 $2.5 \pm 4.4 \mu g m^{-3}$ 和 $0.7 \pm 0.3 \mu g m^{-3}$, OC/EC 比值分别为 5.0 ± 2.1 和 2.5 ± 0.4 , K^+/EC 比值分别为 0.35 ± 0.43 和 0.11 ± 0.03 。表明春季生物质燃烧源对 PM_{2.5} 的影响更为显著。

(3) 生物质燃烧期间 PM_{2.5} 中 OC、 K^+ 、 Cl^- 、OC/EC 和 K^+/EC 显著高于非生物质燃烧期, 可作为进一步在线监测并判别生物质燃烧的因子。

参考文献 (References)

- Andreae M O. 1983. Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion-derived aerosols [J]. *Science*, 220 (4602): 1148–1151, doi: 10.1126/science.220.4602.1148.
- Andreae M O. 2007. Atmospheric aerosols versus greenhouse gases in the twenty-first century [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365 (1856): 1915–1923, doi: 10.1098/rsta.2007.2051.
- Andreae M O, Merlet P. 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 15 (4): 955–966, doi: 10.1029/2000GB001382.
- Bond T C, Streets D G, Yarber K F, et al. 2004. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion [J]. *J. Geophys. Res.*, 109(D14): D14203, doi: 10.1029/2003JD003697.
- Cao G L, Zhang X Y, Zheng F C. 2006. Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China [J]. *Atmos. Environ.*, 40 (34): 6516–6527, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.05.070.
- Cao J J, Lee S C, Ho K F, et al. 2003. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta region, China during 2001 winter period [J]. *Atmos. Environ.*, 37 (11): 1451–1460, doi: 10.1016/S1352-2310(02)01002-6.
- Cao J J, Lee S C, Watson J C, et al. 2007. Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China [J]. *J. Geophys. Res.*, 112 (D22): D22S11, doi: 10.1029/2006JD008205.
- Chen Y, Xie S D. 2014. Characteristics and formation mechanism of a heavy air pollution episode caused by biomass burning in Chengdu, Southwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 473–474: 507–517, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.069.
- Chow J C, Watson J G, Pritchett L C, et al. 1993. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies [J]. *Atmos. Environ.*, 27A (8): 1185–1201, doi: 10.1016/0960-1686(93)90245-T.
- Chow J C, Watson J G. 1998. Guideline on speciated particulate monitoring [R]. U. S. Environ. Protection Agency.
- Duan F K, Liu X D, Yu T, et al. 2004. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing [J]. *Atmos. Environ.*, 38 (9): 1275–1282, doi: 10.1016/j.atmosenv.2003.11.037.
- Engling G, Zhang Y N, Chan C Y, et al. 2011. Characterization and sources of aerosol particles over the southeastern Tibetan Plateau during the Southeast Asia biomass-burning season [J]. *Tellus B*, 63 (1): 117–128, doi: 10.1111/j.1600-0889.2010.00512.x.
- Fine P M, Cass G R, Simoneit B R T. 2001. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 35 (13): 2665–2675, doi: 10.1021/es001466k.

- Pandis S N, Harley R A, Cass G R, et al. 1992. Secondary organic aerosol formation and transport [J]. *Atmos. Environ.*, 26A (13): 2269–2282, doi: 10.1016/0960-1686(92)90358-R.
- Pöschl U. 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44 (46): 7520–7540, doi: 10.1002/anie.200501122.
- Puxbaum H, Caseiro A, Sánchez-Ochoa A, et al. 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background [J]. *J. Geophys. Res.*, 112: D23S05, doi:10.1029/2006JD008114.
- Radzi bin Abas M, Oros D R, Simoneit B R T. 2004. Biomass burning as the main source of organic aerosol particulate matter in Malaysia during haze episodes [J]. *Chemosphere*, 55 (8): 1089–1095, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.02.002.
- Sang X F, Chan C Y, Engling G, et al. 2011. Levoglucosan enhancement in ambient aerosol during springtime transport events of biomass burning smoke to Southeast China [J]. *Tellus B*, 63 (1): 129–139, doi: 10.1111/j.1600-0889.2010.00515.x.
- Simoneit B R T, Schauer J J, Nolte C G, et al. 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles [J]. *Atmos. Environ.*, 33 (2): 173–182, doi: 10.1016/S1352-2310(98)00145-9.
- Streets D G, Yarber K F, Woo J H, et al. 2003. Biomass burning in Asia: Annual and seasonal estimates and atmospheric emissions [J]. *Global Biogeochem Cycles*, 17 (4): 1099, doi: 10.1029/2003GB002040.
- 唐协林. 1999. 成都地区农民焚烧秸秆问题研究 [J]. *西南民族学院学报 (哲学社会科学版)*, 20 (增刊): 290–292. Tang Xiulin. 1999. Study of Farmers burning straw in Chengdu [J]. *Journal of Southwest Institute for Ethnic Groups. Philosophy and Social Sciences*, 20 (supplement): 290–292.
- Tao J, Cheng T T, Zhang R J, et al. 2013a. Chemical composition of PM_{2.5} at an urban site of Chengdu in southwestern China [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 30 (4): 1070–1084, doi: 10.1007/s00376-012-2168-7.
- Tao J, Zhang L M, Engling G, et al. 2013b. Chemical composition of PM_{2.5} in an urban environment in Chengdu, China: Importance of springtime dust storms and biomass burning [J]. *Atmos. Res.*, 122: 270–283, doi: 10.1016/j.atmosres.2012.11.004.
- Tao J, Gao J, Zhang L, et al. 2014a. PM_{2.5} pollution in a megacity of Southwest China: Source apportionment and implication [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14 (16): 8679–8699, doi: 10.5194/acp-14-8679-2014.
- Tao J, Zhang L M, Cao J J, et al. 2014b. Characterization and source apportionment of aerosol light extinction in Chengdu, Southwest China [J]. *Atmos. Environ.*, 95: 552–562, doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.07.017.
- Tao J, Zhang L M, Gao J, et al. 2015. Aerosol chemical composition and light scattering during a winter season in Beijing [J]. *Atmos. Environ.*, 110: 36–44, doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.03.037.
- Tian D, Hu Y T, Wang Y H, et al. 2009. Assessment of biomass burning emissions and their impacts on urban and regional PM_{2.5}: A georgia case study [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2): 299–305, doi: 10.1021/es801827s.
- Turpin B J, Huntzicker J J. 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmos. Environ.*, 29 (23): 3527–3544, doi: 10.1016/1352-2310(94)00276-Q.
- Vicente A, Alves C, Calvo A I, et al. 2013. Emission factors and detailed chemical composition of smoke particles from the 2010 wildfire season [J]. *Atmos. Environ.*, 71: 295–303, doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.01.062.
- Watson J G, Chow J C, Houck J E. 2001. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in northwestern Colorado during 1995 [J]. *Chemosphere*, 43 (8): 1141–1151, doi: 10.1016/S0045-6535(00)00171-5.
- Yamasoe M A, Artaxo P, Miguel A H, et al. 2000. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: Water-soluble species and trace elements [J]. *Atmos. Environ.*, 34 (10): 1641–1653, doi: 10.1016/S1352-2310(99)00329-5.
- Yang Y H, Chan C-Y, Tao J, et al. 2012. Observation of elevated fungal tracers due to biomass burning in the Sichuan Basin at Chengdu City, China [J]. *Science of the Total Environment*, 431: 68–77, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.05.033.
- Zhang T, Claeys M, Cachier H, et al. 2008. Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker [J]. *Atmos. Environ.*, 42 (29): 7013–7021, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.04.050.
- Zhang T, Cao J J, Tie X X, et al. 2011. Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources [J]. *Atmospheric Research*, 102 (1–2): 110–119, doi: 10.1016/j.atmosres.2011.06.014.
- 张智胜, 陶俊, 谢绍东, 等. 2013. 成都城区 PM_{2.5} 季节污染特征及来源解析 [J]. *环境科学学报*, 33 (11): 2947–2952. Zhang Zhisheng, Tao Jun, Xie Shaocong, et al. 2013. Seasonal variations and source apportionment of PM_{2.5} at urban area of Chengdu [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (in Chinese)*, 33 (11): 2947–2952.