

广州市灰霾期 PM₁₀ 的化学组成对能见度的影响

郭送军^{1,2}, 谭吉华^{2,3*}, 段菁春⁴, 马永亮², 盛国英⁴, 傅家谟⁴

(1. 广西大学环境学院 广西 南宁 530004; 2. 中国科学院计算地球动力学重点实验室 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 清华大学环境学院 北京 100084; 4. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室 广东 广州 510640)

摘要: 采集广州市大气可吸入颗粒物 (PM₁₀) 样品, 并分别对冬、夏两季灰霾和非灰霾期 PM₁₀ 中有机碳 (OC)、元素碳 (EC) 和水溶性离子进行分析。广州市灰霾期大气 PM₁₀ 中的主要化学成分按质量浓度大小排序为 OC > NO₃⁻ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > EC (非灰霾期则依次为 OC > SO₄²⁻ > EC > NH₄⁺ > NO₃⁻)。其质量浓度分别为非灰霾期的 4.7、12.5、3.7、3.2 和 2.3 倍。相关性分析表明, 灰霾期总碳 [TC (OC + EC)] 及 NO₃⁻ 的质量浓度对大气能见度的降低起主要作用, 而非灰霾期则主要是 TC 和 SO₄²⁻。

关键词: 灰霾; 可吸入颗粒物; 化学组分; 能见度; 广州

中图分类号: X511; X513 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)03-0024-05

Impact of Chemical Compositions in PM₁₀ on Visibility during Haze Period in Guangzhou

GUO Song-jun^{1,2}, TAN Ji-hua^{2,3*}, DUAN Jing-chun⁴, MA Yong-liang², SHENG Guo-ying⁴, FU Jia-mo⁴

(1. School of Environment, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China; 2. Key Laboratory of Computational Geodynamics, College of Earth Science, Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China)

Abstract: PM₁₀ samples were collected in Guangzhou during haze and normal days in the summer and the winter. Water-soluble ions, organic carbon (OC) and element carbon (EC) in PM₁₀ were analyzed. Concentrations of the component in PM₁₀ descended in the order of OC > NO₃⁻ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > EC in haze days, (but OC > SO₄²⁻ > EC > NH₄⁺ > NO₃⁻ in normal days) which were 4.7, 12.5, 3.7, 3.2 and 2.3 times than that in normal days, respectively. Correlative analysis showed that concentrations of TC (OC + EC) and NO₃⁻ had significantly negative effect on visibility in haze days, but TC and SO₄²⁻ had that in normal days.

Key words: Haze; PM₁₀; Chemical composition; Visibility; Guangzhou

研究表明, 大气颗粒物的化学组分与能见度密切相关, 其中颗粒物中的硫酸盐、硝酸盐和碳质组分是降低能见度的关键成分^[1-6], 尤其是含量较高且与人类活动密切相关的 NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺, 其对大气消光系数具有高的分担率, 是许多大都市能见度降低的主要原因^[7-8]。如 James 等^[9] 对涵盖美国的大气细粒子成分进行研究提出, 高质量浓度硫酸盐是影响能见度的最大因素, Appel 等^[10] 对

美国城市伯克利大气能见度的研究认为, 细粒子硝酸盐对光的散射效应比硫酸盐更强。另外, 颗粒物

收稿日期: 2011-07-18; 修订日期: 2012-03-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41105111; 41163008); 国家重点实验室专项基金资助项目 (10K13ESPCT); 广西大学科研基金资助项目 (XBZ111202)

作者简介: 郭送军 (1975—), 男, 湖北监利人, 副教授, 博士, 从事大气污染研究与控制工作。

* 通讯作者: 谭吉华 E-mail: tanjh@gucas.ac.cn

中有 OC 和 EC 能够通过散射和吸收作用而占城市大气总消光的 30% ~ 40%^[11]。

近年来,由颗粒物引起的“灰霾”已成为广州及周边大气污染的研究热点。监测表明,广州市的“灰霾”天气频频出现及其能见度下降与高质量浓度可吸入颗粒物(PM₁₀)污染密切相关^[12]。已有的关于广州市灰霾期能见度的报道主要涉及物理层面^[13-15]。近年来,对于广州市 PM₁₀中水溶性组分和碳质组分及其对能见度影响的研究渐见报道,如黄健等^[16]认为细粒子污染是广州市能见度降低的主要原因;吴兑^[17]发现广州市能见度的降低主要与细粒子的质量浓度关系较大;夏冬等^[18]监测广州市气溶胶和水溶性成分谱发现,在气溶胶水溶性离子成分中,质量浓度最高的阴离子是 SO₄²⁻和 NO₃⁻,质量浓度最高的阳离子是 NH₄⁺和 Na⁺。鉴于目前对灰霾期颗粒物化学组成方面的研究仍然欠缺,该实验探讨了广州市灰霾期大气 PM₁₀中水溶性和碳质组分及其与能见度的关系,实验结果对于准确认识引起广州市“灰霾”的主要化学因素和改善广州市大气能见度具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集

实验采样点设在广州市中国科学院广州地球化学研究所情报楼顶,距离地面 20 m^[19],采样仪器为美国 Anderson PM₁₀(Model GUV-16HBL)大流量采样器,流量为 1.13 m³/min,石英滤膜采样(QM-Whatman, 20.3 cm × 25.4 cm),采样前滤

膜置于马弗炉中 450 °C 焙烧 4 h,样品称重前置于 25 °C、相对湿度 50% 的恒温恒湿箱中平衡 24 h,然后低温保存。采样时间为 2002 年 3 月 12 日—2003 年 6 月 30 日,每 24 h 更换 1 次滤膜,采样点每周采集 1 个 PM₁₀样品,共收集样品 112 个,同时记录温度、湿度、风速和风向等各种气象数据。

1.2 分析测试

离子质量浓度分析:分取一定面积的样品滤膜,用去离子水超声提取,每次 15 min 共提取 3 次,提取液经 0.22 μm 醋酸纤维滤膜过滤,然后把提取液转入 20 mL 比色管中并定容后于 4 °C 保存;使用 DX-120 离子色谱仪分析水溶性无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、Br⁻、SO₄²⁻)和阳离子(Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺);水体中各离子的检出限介于 0.02 μg/L ~ 0.25 μg/L 之间,相对标准偏差均小于 3.6%。OC/EC 分析:使用美国 Sunset Laboratory Inc 的碳分析仪进行碳质组分分析^[20],标准样品的回收率为 98% ~ 102%;每日随机选取部分样品进行平行测试分析,相对标准偏差 EC 为 8.7%,OC 为 3.6%,且 EC 和 OC 的检测限分别为 0.001 μg/m³ 和 0.1 μg/m³。

1.3 气象条件

广州地处亚热带,全年平均气温 20 °C ~ 22 °C,日平均气温 21 °C 以上。灰霾期的平均温度和相对湿度高于非灰霾期,风速小于非灰霾期,且灰霾期间 SO₂ 和 NO₂ 污染严重,其质量浓度远高于非灰霾期,特别是冬季,采样期间的气象条件见表 1。

表 1 广州市采样期间的气象条件

Table 1 Meteorological conditions during sampling periods in Guangzhou

天气	采样时间	样品数 n/个	能见度 /km	温度 θ/°C	RH /%	v(风) /(m·s ⁻¹)	ρ(SO ₂) /(μg·m ⁻³)	ρ(NO ₂) /(μg·m ⁻³)
灰霾期	夏天	8	5.7 ± 0.7	27.7 ± 1.2	73.6 ± 9.4	1.4 ± 0.2	68.1 ± 5.3	45.4 ± 6.3
	冬天	7	3.3 ± 1.4	19.2 ± 2.3	71.8 ± 7.4	0.9 ± 0.3	83.6 ± 7.8	102.2 ± 16.8
非灰霾期	夏天	10	9.7 ± 0.4	29.6 ± 1.2	68.7 ± 2.2	2.6 ± 0.6	34.5 ± 9.5	23.6 ± 6.4
	冬天	6	9.5 ± 0.2	13.2 ± 2.2	57.3 ± 5.2	4.5 ± 1.2	16.8 ± 7.2	32.1 ± 7.9

2 结果与讨论

2.1 不同时期 PM₁₀的化学组成及含量

碳质组分(OC 和 EC)和水溶性离子(SO₄²⁻、NH₄⁺和 NO₃⁻)是广州市 PM₁₀中主要的化学成分。广州市 PM₁₀的化学组成中,用 OC × 1.4 估算含氧

的有机物组分^[5],硫酸盐(SO₄²⁻)、硝酸盐(NO₃⁻)和铵盐(NH₄⁺)在水溶性离子成分中占有主导地位,约占可溶性离子总量的 71% ~ 93%,占 PM₁₀的 21% ~ 53%。不同采样期 PM₁₀的化学组分及含量差异显著。5 种主要化学组分的质量浓度在灰

霾期由大到小的排列顺序为 $OC > SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > EC$; 非灰霾期间为 $OC > SO_4^{2-} > EC > NO_3^- > NH_4^+ > EC$ 。灰霾期 OC 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 EC 的质量浓度分别是非灰霾期的 4.7、3.7、12.5、3.2 和 2.3 倍。从非灰霾期到灰霾期, 最主要的化学组分为 OC 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 其中 NO_3^- 质量浓度增长幅度最大。不同采样期 PM₁₀ 的化学组成的平均质量浓度及比例见图 1 (a) (b)。

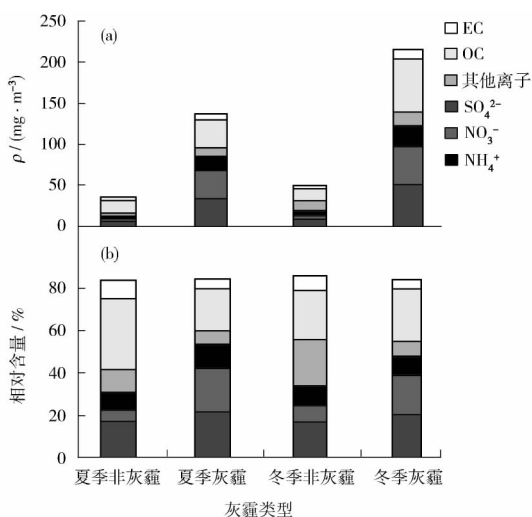


图 1 采样期间 PM₁₀ 中主要化学组分的质量浓度及其占总量化学组分的相对含量

Fig. 1 Concentration distributions of chemical components in PM₁₀ and their percentage in total chemical composition during sampling periods

2.2 能见度与 PM₁₀、NO₂ 和 SO₂ 的相关性

研究表明, 空气中大气颗粒物对光具有吸收和散射作用, 其质量浓度的增加会使大气能见度下降。在冬、夏两个季节里的采样期间, 能见度和 PM₁₀ 污染水平呈现显著负相关 ($R^2 = -0.67$)。

在城市大气中, NO_2 对可见光吸收的最强, 因此气态污染物中只考虑 NO_2 对能见度的影响。 SO_2 作为硫酸盐的前驱物, 对能见度也有较大的影响^[21]。

相关性分析表明, 大气能见度与 NO_2 ($R^2 = -0.48$)

和 SO_2 ($R^2 = -0.51$) 呈现出负相关, 见图 2 (a) (b) (c)。

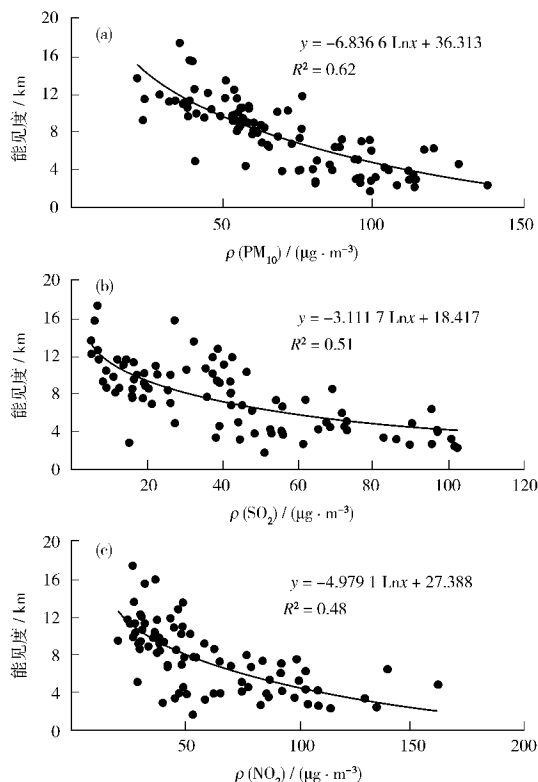


图 2 广州市大气日均能见度与 PM₁₀、NO₂ 和 SO₂ 相关关系

Fig. 2 Relationships of daily averaged visibility with PM₁₀, NO₂ and SO₂ in Guangzhou

2.3 能见度与气象及化学组分的相关性

灰霾期大气能见度降低是多因子共同作用的结果, 3 种常规大气污染物 (PM_{10} 、 NO_2 和 SO_2) 中 PM_{10} 与大气能见度的相关性最密切。灰霾期 PM_{10} 与大气能见度的相关系数为 -0.78 。从气象要素中温度 (θ)、相对湿度 (RH) 和风速 (v) 与大气能见度的相关系数中可以看出, 能见度与风速和温度正相关, 与相对湿度负相关 (-0.67), 见表 2。

大气主要化学成分当中, TC ($OC + EC$)、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 与能见度相关性较大, 分别为 -0.95 、 -0.86 、 -0.82 和 -0.75 , 说明灰霾期化学组分中 TC 和 NO_3^- 对能见度的影响最大。

表 2 灰霾期大气能见度与化学组分及气象因素之间的相关矩阵^①

Table 2 Correlation of atmospheric visibility verse chemical component and meteorological parameters during haze period

项目	Vis	PM ₁₀	TC	θ	RH	v	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
Vis	1								
PM ₁₀	-0.78	1							
TC	-0.95	0.89	1						
θ	0.21	0.22	-0.33	1					
RH	-0.67	0.30	0.22	0.27	1				
v	0.34	-0.45	-0.46	-0.39	-0.28	1			
SO ₄ ²⁻	-0.82	0.67	0.69	-0.47	0.36	-0.48	1		
NO ₃ ⁻	-0.86	0.47	0.53	-0.13	-0.01	-0.18	0.65	1	
NH ₄ ⁺	-0.75	0.63	0.47	-0.31	-0.04	-0.24	0.85	0.80	1

① Vis: 能见度; TC: 总碳; θ : 温度; RH: 相对湿度; v : 风速; 相关性分析的显著水平为 99.5%

为进一步探讨非灰霾期影响能见度主要化学影响因素,同时也对非灰霾期大气中主要化学成分(TC、NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺)和主要气象要素与能见度进行相关性分析,结果表明,TC、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺和相对湿度与能见度的相关系数分别为-0.72、-0.32、-0.84、-0.67和-0.59,说明非灰霾期TC和SO₄²⁻是影响能见度的主要因素。

由于在非污染地区NO₂对大气能见度有较大的影响,而在大气污染较严重的地区如广州市,大气颗粒物,尤其是其中的OC、EC、NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺是大气能见度降低的最主要因素,因此,在对大气能见度与污染成分进行拟合的时候,通常采用OC、EC、NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺,实验中并没有选择NO₂因子。为了对影响能见度的化学因素进行更加深入的探讨,实验综合上述能见度与大气化学组成相关分析,选取与能见度相关性较好的有关因子(TC、NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺)同步资料,通过多元线性回归模型的建立,利用SPSS软件求出各回归系数,设显著性水平 $\alpha=0.05$,统计 t 检验表明各个因子对大气能见度有显著性影响;同时,对日均能见度与大气化学组成日均浓度进行多元回归分析,分别得到灰霾期和非灰霾期的多元回归统计公式:

$$\text{Vis} = 25.45 - 0.151 [\text{SO}_4^{2-}] - 0.216 [\text{NO}_3^-] - 0.237 [\text{TC}] - 0.065 [\text{NH}_4^+] \quad (R^2 = 0.89) \quad (1)$$

$$\text{Vis} = 16.58 - 0.436 [\text{SO}_4^{2-}] - 0.063 [\text{NO}_3^-] - 0.341 [\text{TC}] - 0.137 [\text{NH}_4^+] \quad (R^2 = 0.92) \quad (2)$$

式中:[SO₄²⁻],[NO₃⁻],[NH₄⁺]和[TC]的单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,能见度(Vis)的单位为km。公式(1)和公式(2)分别代表灰霾期和非灰霾期的统计结果,公式中回归系数代表该变量对因变量的贡献率。统计结果表明,非灰霾期间拟合较好,灰霾期则拟合稍差一点;同时,统计分析表明,灰霾期TC和NO₃⁻对能见度的降低起主要的影响作用,而非灰霾期TC和SO₄²⁻是造成能见度降低的主要因素。

2.4 能见度与化学组分的变化趋势

非灰霾期的主要化学组分为OC、SO₄²⁻、EC,而灰霾期则为OC、NO₃⁻和SO₄²⁻。大气能见度与PM₁₀化学组分显现明显的负相关,灰霾期大气能见度出现低值,PM₁₀及其化学组分出现峰值。PM₁₀质量浓度越高,能见度越低,NO₃⁻在PM₁₀占的比例越高。该观测结果与2002年3月12日—2003年6月30日采样的实验结果趋于一致。研究表明,当NO_x排放率高于产生自由基离子来源的排放,HNO₃的形成导致自由基离子的减少。

灰霾期在较高NO_x的作用下,OH和H₂O₂质量浓度减少,使得SO₄²⁻生成量的减少,结果导致灰霾期NO₃⁻质量浓度接近SO₄²⁻,甚至在严重灰霾期超过了SO₄²⁻。所以,灰霾期大气PM₁₀及其化学组分,特别是NO₃⁻的大幅度增加,是导致大气能见度降低的主要原因。广州采样点2007年12月11日—2008年1月12日期间大气PM₁₀化学组分与能见度的变化趋势见图3。

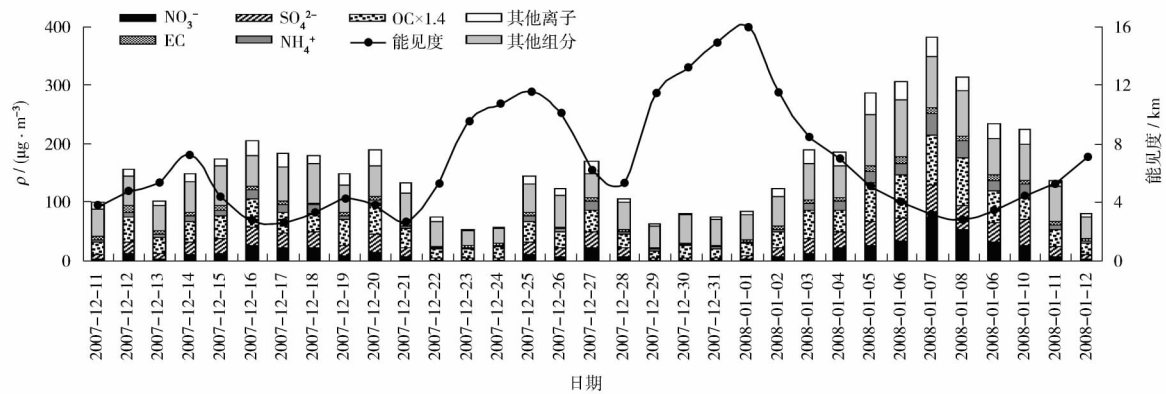


图 3 广州市 2007 年 12 月 11 日—2008 年 1 月 12 日大气 PM₁₀ 化学组分与能见度的变化趋势

Fig. 3 Variations of chemical component in PM₁₀ and visibility from 2007 - 12 - 11 to 2008 - 01 - 12

3 结论

广州市冬夏灰霾和非灰霾期大气 PM₁₀ 中质量浓度大小排序为 $OC > NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > EC$; 非灰霾期则依次为 $OC > SO_4^{2-} > EC > NH_4^+ > NO_3^-$, 且灰霾期的质量浓度分别为非灰霾期的 4.7、12.5、3.7、3.2 和 2.3 倍。相关性和多元回归分析表明, 灰霾期对能见度降低起主要作用的是 TC (OC + EC) 和 NO_3^- , 而非灰霾期则是 TC 和 SO_4^{2-} 。

[参考文献]

- [1] 高晓梅, 王韬, 周杨, 等. 泰山春、夏两季大气颗粒物及其水溶性无机离子的粒径分布特征 [J]. 环境化学, 2011, 30 (3): 686 - 692.
- [2] 董海燕, 古金霞, 陈魁, 等. 一次连续在线观测分析天津市细颗粒物污染特征 [J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22 (6): 42 - 50.
- [3] 吴建兰, 王悦, 姚颖, 等. 秸秆焚烧对南通市空气质量的影响分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23 (2): 61 - 63.
- [4] 韩毓. 灰霾天气条件下天津市环境空气中颗粒物污染特征分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21 (4): 32 - 35.
- [5] HE K B, YANG F M, MA Y L, et al. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (29): 4959 - 4970.
- [6] WANG Y, ZHUANG G S, SUN Y L, et al. Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season: evidence of the mixing between mineral and pollution aerosol [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39 (37): 7020 - 7029.
- [7] LIN J J. Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles [J]. Environment International, 2002, 28 (2): 55 - 61.
- [8] WANG H B, SHOOTER D. Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (34): 6031 - 6040.
- [9] JAMES F S, MALM W C. The relative importance of soluble aerosols to spatial and seasonal trends of impaired visibility in the United States [J]. Atmospheric Environment, 1994, 28 (5): 851 - 862.
- [10] APPLE B R, HEALTN S. Berkeley visibility as related to atmospheric aerosol constituents [J]. Atmospheric Environment, 1985, 19 (9): 1525 - 1534.
- [11] PRATSINIS S, NOVAKOV T, ELLIS EC, et al. The carbon-containing component of the Los Angeles aerosol: source apportionment and contributions to the visibility budget [J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1984, 34 (6): 643 - 650.
- [12] 沈家芬, 冯建军, 谢利, 等. 广州市大气能见度的特征及其影响因子分析 [J]. 生态环境, 2007, 16 (4): 1672 - 2175.
- [13] 陶俊, 谢文彰, 许振成, 等. 冬季广州大气能见度影响因子分析 [J]. 城市环境与城市生态, 2007, 20 (1): 17 - 20.
- [14] 段菁春, 毕新慧, 谭吉华, 等. 广州灰霾期大气颗粒物中 PAHs 粒径分布研究 [J]. 中国环境科学, 2006, 26 (1): 6 - 10.
- [15] 赵金平, 谭吉华, 毕新慧, 等. 广州市灰霾期大气颗粒物中无机元素的质量浓度 [J]. 环境化学, 2008, 27 (3): 322 - 326.
- [16] 黄健, 吴兑, 黄敏辉, 等. 1954—2004 年珠江三角洲大气能见度变化趋势 [J]. 应用气象学报, 2008, 19 (1): 61 - 70.
- [17] 吴兑. 沿海工业城市灰霾天气增多与海盐气溶胶粒子的关系 [J]. 广东气象, 2009, 31 (2): 1 - 3.
- [18] 夏冬, 杨少杰, 吴兑, 等. 广州市气溶胶质量谱和水溶性成分谱分析 [J]. 热带气象学报, 2009, 25 (6): 675 - 680.
- [19] 谭吉华, 毕新慧, 段菁春, 等. 广州市大气可吸入颗粒物 PM₁₀ 中多环芳烃的季节变化 [J]. 环境科学学报, 2005, 25 (7): 855 - 862.
- [20] 唐小玲, 毕新慧, 陈颖军, 等. 不同粒径大气颗粒物中有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 的分布 [J]. 环境科学研究, 2006, 19 (1): 104 - 108.
- [21] 王淑英, 张小玲, 徐晓峰. 北京地区大气能见度变化规律及影响因子统计分析 [J]. 气象科技, 2003, 31 (2): 109 - 114.