

天津 2009 年 3 月气溶胶化学组成及其消光特性研究

姚青^{1*}, 韩素芹¹, 毕晓辉² (1.天津市气象科学研究所,天津 300061; 2.南开大学环境科学与工程学院,国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室,天津 300071)

摘要: 2009 年 3 月,采集天津城区 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品,分析其中的水溶性无机离子、有机碳(OC)和元素碳(EC),并估算其二次有机碳(SOC)浓度及消光系数.结果表明,天津城区 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 污染严重,水溶性无机离子和含碳物质在 PM₁₀ 中的比例为 24.8%和 10.0%,在 PM_{2.5} 中的比例为 26.6%和 13.9%;SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 Ca²⁺ 是主要的无机离子,霾日天气有利于 SO₂ 和 NO₂ 向硫酸盐和硝酸盐的二次转化;通过 OC/EC 最小比值法估算 SOC 的浓度,表明 SOC 与 OC 的比值分别为 38%(PM₁₀)和 24%(PM_{2.5}),霾日天气有利于 SOC 生成;二次离子(SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺)、粗粒子、OC 和 EC 是大气消光的主要贡献者,其消光贡献比例分别为 33.1%、22.6%、22.0%和 15.6%. 采用化学组分和相对湿度可以较好的拟合大气消光系数及大气能见度.

关键词: 气溶胶; 水溶性无机离子; OC; EC; 天津

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2012)02-0214-07

Main components and extinction characteristic of aerosol during March 2009 at Tianjin. YAO Qing^{1*}, HAN Su-qin¹, BI Xiao-hui² (1.Tianjin Institute of Meteorological Science, Tianjin 300074, China; 2.State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China). *China Environmental Science*, 2012,32(2): 214~220

Abstract: Main components and contribution to atmospheric extinction coefficient were studied using particulate sample data in spring at Tianjin. The pollution of aerosol was heavy, the water-soluble inorganic ion and carbonaceous were main components, accounted for about 24.8% and 10.0% of the total PM₁₀, 26.6% and 13.9% of the total PM_{2.5}, respectively. SO₄²⁻, NO₃⁻ and Ca²⁺ were main inorganic ions. The meteorological conditions were good for the transformation of sulfate and nitrate during haze days. The SOC mass concentration were estimated with the Minimum ratio method of OC/EC, the ratio of SOC and OC in PM₁₀ and PM_{2.5} was 38% and 24%. The second icons (SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺), coarse mass, OC and EC were main factors influencing the atmospheric extinction coefficient. The average contributions were 33.1%, 22.6%, 22.0% and 15.6%. The atmospheric extinction and visibility could be fitted well with components and relative humidity.

Key words: aerosol; water-soluble inorganic ion; organic carbon; elemental carbon; Tianjin

大气中可吸入颗粒物(PM₁₀)和细粒子(PM_{2.5})由水溶性无机离子、含碳物质及不溶性矿物质构成,其中水溶性无机离子和含碳物质主要来源于各类化石燃料及生物质的燃烧过程,以及气态污染物的二次转化^[1].水溶性无机离子不仅直接影响大气降水的酸度,而且因其吸湿性而影响云凝结核(CCN)的浓度,从而引起间接的辐射强迫作用.含碳物质主要包含有机碳(OC)和元素碳(EC),OC 含有多种高生理毒性的有机化合物,EC 以其高吸附能力,可作为多种有毒有害物质的载体,对人体健康影响极大,同时这类组分以其对光

的散射和吸收,直接影响大气能见度和地气系统的辐射平衡,进而影响区域或全球气候变化^[2].

天津作为环渤海地区的经济中心,近年来经济社会快速发展,城市大气环境不容乐观,目前天津市首要污染物为 PM₁₀,而其中的 PM_{2.5} 占有较高比例^[3].本研究于 2009 年 3 月采集 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品,通过分析其水溶性无机离子和含碳物质等化学组成,探讨天津春季 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的

收稿日期: 2011-05-12

基金项目: 国家环保公益性行业专项(201009001)

* 责任作者, 工程师, yao.qing@163.com

污染现状、化学组成特征、二次污染状况及其消光特性。

1 实验部分

1.1 采样

采样点位于中国气象局天津大气边界层观测站(N39°04',E117°12',海拔高度 2.2m,台站编号:54517)院内,属于商业、居民混合点位,其北距城市快速路约 100m,东临友谊路一友谊南路,西面和南面主要为住宅区,交通源对它有一定的影响.采样日期为 2009 年 3 月 8 日~23 日,采用 TH-150A 型智能中流量采样器(武汉天虹智能仪表厂)采集 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品,每日持续采集 23h(当日 10:00~次日 9:00),记作当日采集样品,9 日因仪器故障,12 日因降雨停止采样,合计获得有效滤膜 30 张(包括 2 张空白滤膜)。

1.2 分析方法

采样前将石英纤维滤膜(Pallflex,90mm)于 550℃ 下灼烧 2h,以除去残留碳和其他杂质.采样前后滤膜均置于温度 (20±2)℃,相对湿度 40%±5%的天平室中平衡 48h,然后用电子天平称重.水溶性无机离子采用 DX-120 型离子色谱仪(美国戴安公司)测定.将 1/4 张样品滤膜剪碎,用 10mL 去离子水超声提取 20min,提取液经水系滤膜过滤器(孔径 0.22mm)过滤 2 次后进样分析.阳离子检测使用 IonPac CS12A 分离柱和 IonPacCG12A 抑制器,淋洗液为 20mmol/L 甲磺酸,流速为 1.0mL/min.阴离子检测使用 IonPac AS14 分离柱和 Ionpac AG14 抑制器,淋洗液为 3.5mmol/LNa₂CO₃ 与 1.0mmol/LNaHCO₃ 的混合液,流速为 1.2mL/min.采用外标法定性与定量.标准溶液中各种离子的测量误差在 10%以内,阴离子和阳离子的平均相对标准偏差分别为 3.0%和 4.0%.OC、EC 的浓度采用美国沙漠研究所(DRI)的 DRI Model 2001A 热光碳分析仪进行定量测量.在纯氮气环境下,分别在 120,250,450,550℃ 的温度下,对滤膜进行加热,再将样品在含 2%O₂ 的氮气环境下,分别于 550,700,800℃ 逐步加热.上述各个温度梯度下产生的 CO₂,经 MnO₂ 催化,于还原环境下转化为可通过火焰离子化检测器

(FID)检测的 CH₄.在测量过程中,采用波长 633nm 的氩-氟激光监测滤纸的反射光强,利用光强的变化指示出元素碳氧化的起始点。

2 结果与讨论

2.1 气溶胶浓度

采样期间 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 质量浓度,大气能见度日均值及天气现象记录见表 1,逐日气溶胶浓度及能见度变化较大,这与 3 月天津天气多变有关.采样期间,天津城区经历了 3 场降雨(12 日、15 日和 21 日),一次浮尘过程(3 月 15 日)以及一次连续低能见度过程(3 月 16 日~18 日),表明气象条件的剧烈变化是造成气溶胶浓度波动的重要原因.12 日间歇小雨(日降水量 5.4mm),该日停止采样,15 日和 21 日雨量不足 0.2mm,仪器正常采样,气溶胶成分分析结果予以保留,此外 3 月 9 日因仪器故障停止采样,合计 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 有效样本各 14 个,并采集空白样本 1 个,分析结果均扣除空白值。

表 1 采样期间 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 质量浓度及大气能见度
Table 1 Daily variations of visibility, PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations, 2009

日期	PM ₁₀ (μg/m ³)	PM _{2.5} (μg/m ³)	PM _{2.5} /PM ₁₀	能见度 (km)	天气现象
03-08	181.72	111.04	0.61	14.65	轻雾
03-09	-	-	-	-	-
03-10	207.33	149.10	0.72	15.88	
03-11	296.05	181.22	0.61	8.18	轻雾
03-12	-	-	-	-	小雨
03-13	276.26	184.56	0.67	15.28	
03-14	377.75	246.46	0.65	14.54	
03-15	769.82	333.74	0.43	11.43	浮尘
03-16	578.17	233.08	0.40	7.52	霾
03-17	607.54	265.42	0.44	5.98	霾
03-18	705.03	226.98	0.32	9.95	轻雾
03-19	196.55	130.13	0.66	19.17	
03-20	236.75	152.43	0.64	13.88	
03-21	558.55	288.24	0.52	12.85	
03-22	179.30	150.91	0.84	20.09	轻雾
03-23	189.54	118.10	0.62	16.50	

注:-表示未观测;天气现象中空白表示天气晴好,以晴朗和多云为主

采样期间 PM₁₀ 质量浓度平均 382.88μg/m³,

最大日均值发生在 3 月 15 日,为 $769.82\mu\text{g}/\text{m}^3$,最小值发生在 3 月 23 日,为 $179.30\mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度平均值 $197.96\mu\text{g}/\text{m}^3$,最大日均值发生在 3 月 15 日,为 $333.74\mu\text{g}/\text{m}^3$,最小值发生在 3 月 8 日,为 $111.04\mu\text{g}/\text{m}^3$; $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} 质量浓度的比值为 0.58 ± 0.14 ,最大值 0.84(3 月 22 日),最小值 0.32(3 月 18 日).本次采样期间, PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度明显高于此前在同一地点进行的历次观测值^[3-6],与 3 月 15 日~17 日的连续扬尘和霾事件直接有关,这几日 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 均低于 0.5,表明造成气溶胶质量浓度增大的主要原因在于粗粒子 ($\text{PM}_{2.5-10}$).

2.2 水溶性无机离子

对 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中水溶性无机离子和碳气溶胶的分析结果显示,2009 年春季大气 PM_{10} 中水溶性离子质量浓度为 $95.09\mu\text{g}/\text{m}^3$,含碳物质(有机物 OM+EC,OM 按 OC 的 1.4 倍计算)质量浓度为 $38.33\mu\text{g}/\text{m}^3$,分别占 PM_{10} 质量浓度的 24.8%和 10.0%; $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子质量浓度为 $52.60\mu\text{g}/\text{m}^3$,含碳物质质量浓度为 $27.43\mu\text{g}/\text{m}^3$,分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 26.6%和 13.9%,其他未检测成分,如矿物元素、土壤及建筑扬尘等所占的比重在 60%以上,无机水溶性离子和含碳物质的比重低于李伟芳^[3]等在同一地点进行的冬季观

测,表明春季大气气溶胶组成成分除受人为源排放影响外,扬沙等天气过程也会造成重要的影响.

本次观测共检测 5 种阳离子和 4 种阴离子(表 2),其中因仪器故障, NH_4^+ 在部分 PM_{10} 样品中未检测,造成 NH_4^+ 浓度在 PM_{10} 中低于 $\text{PM}_{2.5}$,采用其浓度参与计算可能带来一定误差,此外 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中仅有 2 次检出 F^- , F^- 浓度几乎可以忽略,考虑到这 2 种离子浓度较低,在总水溶性离子质量浓度中所占的比例均低于 5%,因此在以后的计算和讨论中保留其数值. PM_{10} 中离子质量浓度由大到小依次为 $\text{SO}_4^{2-}>\text{NO}_3^->\text{Ca}^{2+}>\text{Cl}^->\text{Na}^+>\text{K}^+>\text{NH}_4^+>\text{F}^->\text{Mg}^{2+}$,其中前 3 种离子质量浓度分别占总离子浓度的 56.6%,16.2%和 15.4%. $\text{PM}_{2.5}$ 中离子质量浓度由大到小依次为 $\text{SO}_4^{2-}>\text{NO}_3^->\text{Ca}^{2+}>\text{Cl}^->\text{NH}_4^+>\text{K}^+>\text{Na}^+>\text{Mg}^{2+}>\text{F}^-$,其中前 3 种离子质量浓度分别占总离子浓度的 65.4%,11.2%和 8.3%. SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+ (SNA) 3 种离子通常作为二次气溶胶的主要组成部分,其总浓度在水溶性无机离子中的比值可作为衡量人为活动对气溶胶离子组成贡献率高低的重要指标,本次观测获得的 SNA 比值为 0.74(PM_{10})和 0.81($\text{PM}_{2.5}$),与 2007 年的观测基本一致^[3-4],SNA 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的富集表明人类活动,如化石燃料燃烧、汽车尾气排放等是气溶胶中离子成分的主要来源.

表 2 天津春季大气中 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 及其化学组分的质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Table 2 Average data of pollutant concentrations in Tianjin spring atmosphere($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

项目	质量浓度	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	OC	EC	
PM_{10}	平均值	382.88	1.59	1.21*	1.45	0.21	14.61	0.25	6.51	15.41	53.85	23.06	6.05
	标准偏差	214.49	1.27	0.53	0.71	0.10	13.60	0.13	4.52	14.28	48.03	12.15	1.55
$\text{PM}_{2.5}$	平均值	197.96	1.26	2.18	1.36	0.15	4.37	0.14**	2.65	6.10	34.39	15.43	5.83
	标准偏差	68.63	1.42	1.32	0.47	0.04	2.15	0.02	2.90	4.91	25.31	5.56	1.58

注:*因仪器故障,部分 PM_{10} 样品未检测 NH_4^+ ,造成 NH_4^+ 浓度在 PM_{10} 中低于 $\text{PM}_{2.5}$; ** $\text{PM}_{2.5}$ 样品中仅有 2 次检出 F^-

K^+ 作为生物质转化的重要标志,与 SNA 一同作为人为源排放的标志性离子,离子在粗细粒子间的分配可采用参数 η 来表示, $\eta=1$ 表示该离子在气溶胶中均匀分布,其分配与粒径无关, $\eta=1.93$ (极限比, $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$)则表示该离子全部富集在 $\text{PM}_{2.5}$ 中.

$$\eta=(I_{2.5}/\text{PM}_{2.5})/(I_{10}/\text{PM}_{10}), \quad (1)$$

式中: $I_{2.5}$ 为 $\text{PM}_{2.5}$ 中 I 离子浓度, I_{10} 同理.

计算后得到 K^+ 的富集比为 1.81,高于 Na^+ (1.53), Mg^{2+} (1.38)和 SO_4^{2-} (1.24),表明绝大部分 K^+ 和多数 Na^+ , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 都集中在细粒子 $\text{PM}_{2.5}$ 中, Cl^- (0.79), NO_3^- (0.77)和 Ca^{2+} (0.58)均不同程度的富集在粗粒子中, Cl^- 和 Ca^{2+} 的主要来源于海盐气溶胶和建筑扬尘,这部分一次气溶胶通

常以粗粒子形式存在, NO_3^- 在粗粒子中的相对富集表明, 除人为源外, 海盐气溶胶也是 NO_3^- 不可忽视的重要来源, 与同为滨海城市的厦门研究结果类似^[7].

大气气溶胶中的硫酸盐和硝酸盐是典型的二次气溶胶, 主要来源于化石燃料(煤和石油等)燃烧产生的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在大气中的转化. 不同化石燃料燃烧产生的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 存在差异, 所以可以使用 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ (质量比) 反映机动车和燃煤对大气气溶胶中水溶性组分的相对贡献, 即作为移动排放源(机动车)和固定排放源(燃煤)排放强度的指示因子^[8]. PM_{10} 的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ (0.29) 和 $\text{PM}_{2.5}$ (0.18) 均小于 1, 表明污染物固定源的排放远高于移动源排放, 固定源排放主要来源于燃煤采暖所排放的大量 SO_2 .

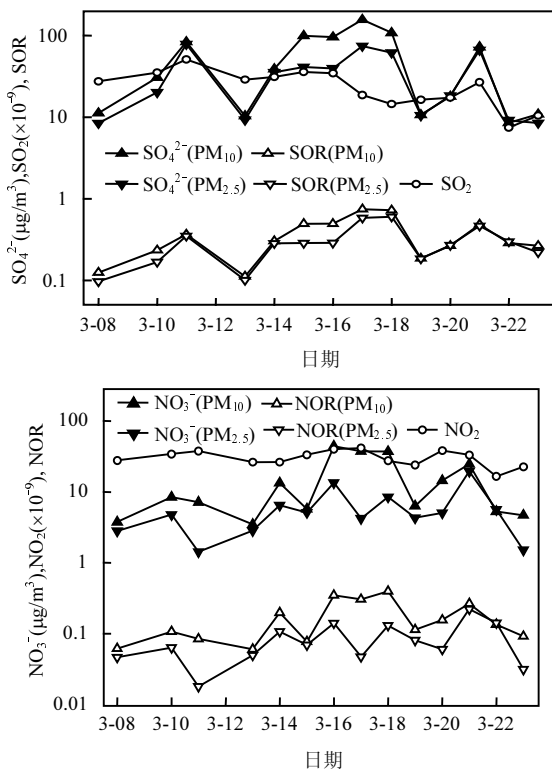


图 1 采样期间 SOR 和 NOR 变化

Fig.1 Daily variations of SOR and NOR in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$

为研究 SO_2 与硫酸盐, NO_2 与硝酸盐之间的转化率, 通常用硫的氧化率(SOR)和氮的氧化率

(NOR)来表示二次气溶胶的形成和转化过程, 其中 $\text{SOR} = [\text{nss}-\text{SO}_4^{2-}]/(\text{nss}-[\text{SO}_4^{2-}] + \text{SO}_2)$, (非海盐硫酸根离子 $[\text{nss}-\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.2517[\text{Na}^+]$), $\text{NOR} = [\text{NO}_3^-]/([\text{NO}_3^-] + \text{NO}_2)$. 研究发现, 一次污染物中 SOR 和 NOR 的值通常小于 0.1, 高 SOR 值和高 NOR 值表示更多的 SO_2 和 NO_2 转化为二次气溶胶粒子^[9]. 本次采样期间 PM_{10} 中 SOR 为 0.36 ± 0.20 , NOR 为 0.17, $\text{PM}_{2.5}$ 中 SOR 为 0.30 ± 0.16 , NOR 为 0.09, 高 SOR 值和 NOR 值显示了较强的二次转化过程, 且 SO_2 的转化率超过 NO_2 . 逐日 SOR 和 NOR 如图 1 所示, 可见霾日和浮尘天气下(15~17 日) PM_{10} 中 SOR 和 NOR 值最高, 达到 0.58 ± 0.15 和 0.35 ± 0.05 , 轻雾天气下(8 日、11 日、18 日和 21~22 日)为 0.40 ± 0.22 和 0.19 ± 0.14 , 晴天天气下(13~14 日、19~20 日和 23 日)为 0.23 ± 0.07 和 0.12 ± 0.05 ; $\text{PM}_{2.5}$ 中霾日和浮尘天气、轻雾天气和晴天天气下 SOR(NOR) 值依次为 0.39 ± 0.17 (0.09 ± 0.05), 0.36 ± 0.19 (0.11 ± 0.08) 和 0.20 ± 0.07 (0.07 ± 0.03), 表明霾日天气最有利于 SO_2 和 NO_2 向硫酸盐和硝酸盐转化, 这与 SO_2 的非均相反应及 NO_2 参与的光化学反应有关.

2.3 OC 和 EC

碳组分是气溶胶的重要组成部分之一, 主要以 OC 和 EC 的形式存在, 其中 OC 既包括由污染源直接排放的一次有机碳(POC), 也包括有机气体在大气中发生光化学氧化生成的二次有机碳(SOC), EC 则来自于化石燃料或生物质的不完全燃烧, 由污染源直接排放. OC/EC 和 SOC/OC 可用以表征大气中二次污染的程度, 比值越高表明二次污染程度越高.

本研究中 PM_{10} 样品 OC 和 EC 的平均浓度分别为 $(23.06 \pm 12.15) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(6.05 \pm 1.55) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{10} 的 $6.0\% \pm 3.2\%$ 和 $1.6\% \pm 0.4\%$, 而 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的平均浓度为 $(15.43 \pm 5.56) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(5.83 \pm 1.58) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 $7.8\% \pm 2.8\%$ 和 $2.9\% \pm 0.8\%$, OC 和 EC 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中均有一定程度的富集, 尤其 EC 几乎全部集中在 $\text{PM}_{2.5}$ 中, 表明相对于可吸入颗粒物, 细粒子由于数浓度和比表面积更大, 更容易吸附有机气体和元素碳, 因而碳气溶胶浓度更高.

Chow 等^[10]设定 OC/EC=2, 作为 SOC 存在的

判据,本研究中 OC/EC 值为 3.8(PM₁₀)和 2.6(PM_{2.5}),表明存在一定的 SOC 污染,SOC/OC 越高,表明二次污染越高.目前并无 SOC 的直接测定方法,国内外学者多采用间接方法来估算,本文采用 OC/EC 最小比值法^[11]来估算样品中的 SOC,该方法认为在采样期内得到的含有最小 OC/EC 的样品,其中的 SOC 浓度可以忽略不计,则其他样品中的 SOC 可以按下式估算:

$$SOC = OC - (OC/EC)_{\min} \cdot EC \quad (4)$$

式中:(OC/EC)_{min}为采样期内观测到的 OC/EC 的最小值.本研究中(OC/EC)_{min}为 2.07(PM₁₀)和 1.97(PM_{2.5}),经计算 SOC 为 11.34μg/m³(PM₁₀)和 4.26μg/m³(PM_{2.5}),分别占 OC 的 38%(PM₁₀)和 24%(PM_{2.5}),低于李伟芳等^[3]2007 年的采样结果.SOC/OC 主要受控于气温,高温利于提高 SOC 转化速率,观测期内除 3 月 15 日~19 日气温较高(日平均气温 11.6~20.4℃)外,其他时间日平均气温一般低于 10℃,不利于 SOC 转化,因而 SOC/OC 较低,但不同天气条件下 SOC/OC 差异较大,SOC/OC 逐日变化趋势如图 2 所示,霾日天气下 SOC/OC 最高,这是由于霾天气不利于大气扩散,气态污染物作为 SOC 前体物在大气中停留时

间长,增加了 SOC 的生成几率,导致二次气溶胶浓度增大.

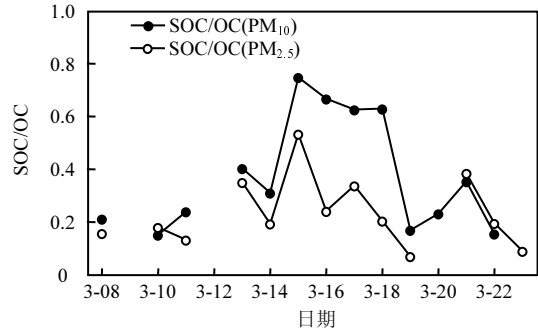


图2 PM₁₀和 PM_{2.5}中 SOC/OC 逐日分布
Fig.2 Daily variations of SOC/OC in PM₁₀ and PM_{2.5}

2.4 消光特性

利用美国 IMPROVE 研究计划获得的气溶胶消光系数计算公式^[12],计算天津春季大气气溶胶消光系数,公式如式(5).

$$\sigma_{\text{ext}} = 3f(\text{RH})[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3] + 4[\text{POM}] + 10[\text{LAC}] + 1[\text{fine soil}] + 0.6[\text{coarse mass}] + 10 \quad (5)$$

式中:σ_{ext}为消光系数,f(RH)为相对湿度增长系数(随 RH 变化,表 3).

表 3 不同相对湿度条件下 f(RH)值^[13]

Table 3 Statistical summary of mean f(RH) values in selected relative humidity ranges

项目	RH (%)														
	20~25	25~30	30~35	35~40	40~45	45~50	50~55	55~60	60~65	65~70	70~75	75~80	80~85	85~90	>90
f(RH)	1.06	1.11	1.16	1.21	1.22	1.27	1.33	1.38	1.45	1.55	1.65	1.83	2.10	2.46	3.17

(NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 为主要的吸湿性无机物,本研究以 SO₄²⁻,NO₃⁻和 NH₄⁺之和(SNA)代替,POM 为有机物,其值约为 OC 的 1.4 倍,LAC 为吸光性碳 EC,粗粒子(coarse mass)可采用 PM₁₀-PM_{2.5} 替代,忽略土壤粒子(fine soil)对 σ_{ext} 的影响,此外考虑到 NO₂ 对可见光的吸收作用以及干洁大气的散射作用,本研究将该公式修正和简化为:

$$\sigma_{\text{ext-com}} = 3f(\text{RH})\text{SNA} + 5.6\text{OC} + 10\text{EC} + 0.6(\text{PM}_{10} - \text{PM}_{2.5}) + 0.33[\text{NO}_2] + 13 \quad (6)$$

式中:σ_{ext}单位 Mm⁻¹,SNA,OC,EC,PM₁₀ 和 PM_{2.5}

单位 μg/m³,[NO₂]单位×10⁻⁹.

该简化公式中考虑了气溶胶粒子、空气分子和水汽对大气消光系数的影响,计算各因子对消光系数的贡献(表 4),其中 SNA 散射消光的贡献比例为 33.1%,有机物散射消光为 22.0%,EC 吸收消光为 15.6%,粗粒子消光为 22.6%,NO₂ 吸收消光为 2.8%,干洁空气分子散射消光为 4.0%,这一比例与广州的研究结果^[14]不一致,主要原因在于天津春季大气粗粒子浓度较高,其消光作用不可忽视.

此外大气消光系数也可以通过

Koschmieder's 公式^[15]获得:

表 4 不同成分的消光份额

Table 4 The major contributors to ambient light extinction coefficient

成分	消光份额(%)			
	平均值	标准差	最小值	最大值
SNA	33.1	11.2	15.3	59.2
OC	22.0	6.4	13.7	36.8
EC	15.6	5.1	8.2	22.5
粗粒子	22.6	9.8	9.2	43.1
NO ₂	2.8	1.2	1.2	4.6
干洁大气	4.0	2.1	1.7	7.4
总消光系数(Mm ⁻¹)	438.47	229.45	176.56	761.83

$$\sigma_{\text{ext-vis}} = 3912/\text{vis} \quad (7)$$

式中:vis 为大气能见度, km

2 种方法计算的大气消光系数如图 3 所示, 本研究中利用 PM₁₀ 中化学组份计算大气消光系数($\sigma_{\text{ext-com}}$)为(438.47±229.45)Mm⁻¹, 经大气能见度反算的消光系数($\sigma_{\text{ext-vis}}$)为(332.09±133.97)Mm⁻¹, 二者的拟合关系式如下:

$$\sigma_{\text{ext-com}} = 1.38\sigma_{\text{ext-vis}} - 19.46, R=0.81, \\ N=14, P<0.001 \quad (8)$$

吸湿性无机离子、有机碳、无机碳、粗粒子及水汽含量等影响大气消光系数的主要因子, 均可通过气溶胶成分分析及相关气象资料获得, 公式(6)可用以计算大气消光系数及能见度. 观测期内大气消光系数计算值与观测值的线性相关性较好, 表明采用化学组份拟合大气消光系数是可行的; 而多数观测日的大气消光系数计算值大于观测值, 可能与本研究中引用的 IMPROVE 公式中各成分的比消光系数并不完全满足天津大气组成实际有关, 相关参数需要进行进一步修正. 值得注意的是, 3 月 15~18 日以及 21 日 $\sigma_{\text{ext-com}}$ 显著高于 $\sigma_{\text{ext-vis}}$, 可能与气象条件有关. 15~18 日天津发生连续浮尘或霾天气, 气溶胶中粗粒子比重较高(PM_{2.5}/PM₁₀ 为 0.32~0.44, 低于观测期间平均值), 造成公式 7 中粗粒子部分的消光值显著高于其他观测日; 21 日天津城区全天维持阴雨天气(晴空指数 $K_s=0.19$, 降水量 0.2mm), 细粒子吸湿性增长, 当日 PM_{2.5} 质量浓度为 288.24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 远高

于前两日的 130.13, 152.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 主要消光物 OC 和 SNA 浓度的显著增加是导致 $\sigma_{\text{ext-com}}$ 出现高值的主要原因, 而 21 日能见度平均值 12.85km, 与前一日(13.87km)相差无几, 导致大气消光系数变化不大. 这可能与前向散射式能见度仪的测量原理有关, 当光程有限, 且忽略大气对光的吸收时, 可认为一定范围内所测的散射系数正比于消光系数, 并由此计算能见度, 而能见度仪实际采样体积约 0.02m³, 如此小体积内气溶胶化学组份的变化可能并不会对散射系数产生显著的影响, 进一步的原因还需要深入探讨.

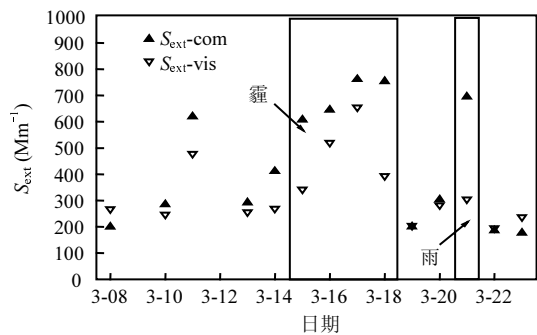


图 3 逐日大气消光系数

Fig. 3 Daily variations of ambient light extinction coefficients

3 结论

3.1 天津城区 2009 年 3 月 15d 观测期间 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 质量浓度平均值分别为 382.88, 179.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 水溶性无机离子在 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中的比重为 24.8%和 26.6%, 含碳物质的比重为 10.0%和 13.9%, 表明主要污染物质在 PM_{2.5} 中富集.

3.2 SO₄²⁻、NO₃⁻和 Ca²⁺作为主要的无机离子, 占总无机离子的 88.2%和 84.9%, 霾日天气最有利于 SO₂ 和 NO₂ 向硫酸盐和硝酸盐的二次转化.

3.3 OC 和 EC 在 PM_{2.5} 中存在一定程度的富集, 通过 OC/EC 最小比值法估算 SOC 的浓度, SOC/OC 分别为 38%(PM₁₀)和 24%(PM_{2.5}), 霾日天气有利于 SOC 生成.

3.4 天津春季大气消光的主要贡献者为 SNA、粗粒子、OC 和 EC, 其消光贡献比例依次为 33.1%, 22.6%, 22.0%和 15.6%, 占全部的 93.3%, 采用化学

组分和相对湿度可以较好的拟合大气消光系数及大气能见度。

参考文献:

- [1] Jacobson M C, Hansson H C, Noone K J, et al. Organic atmospheric aerosols: review and state of the science [J]. *Reviews of Geophysics*, 2000,38:19342-19369.
- [2] Ramanathan V, Crutzen P J, Lelieveld J, et al. Indian Ocean experiment: an integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001,106:28371-28398.
- [3] 李伟芳,白志鹏,魏静东,等.天津冬季大气中PM_{2.5}及其主要组分的污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2008,28(6):481-486.
- [4] 姚青,李伟芳,黄鹤,等.天津冬春季大气细粒子水溶性组分污染特征[C]//中国气象学会2008年年会论文集,北京, 2008:530-536.
- [5] 李伟芳,白志鹏,史建武,等.天津市环境空气中细粒子的污染特征与来源 [J].*环境科学研究*, 2010,23(4):394-399.
- [6] 吴琳,冯银厂,戴莉,等.天津市大气中PM₁₀、PM_{2.5}及其碳组分污染特征分析 [J]. *中国环境科学*, 2009,29(11):1134-1139.
- [7] 赵金平,张福旺,徐亚,等.滨海城市不同粒径大气颗粒物中水溶性离子的分布特征[J].*生态环境学报*,2010, 19(2): 300-306.
- [8] Yao X H, Chan C K, Fang M, et al. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China [J].*Atmospheric Environment*, 2002,36:4223-4234.
- [9] Wang Y, Zhang G S, Tang A H, et al. The ion chemistry and the sources of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment* 2002, 6:1299-1307.
- [10] Chow J C, Waston J G, Lu Z, et al. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/PAUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 1996,30: 2079-2112.
- [11] 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*, 1999,33:2771-2781.
- [12] Sisler J F, Malm W C. Interpretation of Trends of PM_{2.5} and Reconstructed Visibility from the IMPROVE Network [J]. *J. Air and Waste Manage. Assoc*, 2000,50:775-789.
- [13] Malm W C, Derek E D. Estimates of aerosol species scattering characteristics as a function of relative humidity [J]. *Atmos. Environ.*, 2001, 35: 2845-2860.
- [14] 陶俊,张仁健,许振成,等.广州冬季大气消光系数的贡献因子研究 [J]. *气候与环境研究*, 2009,14(5):484-490.
- [15] E J 麦卡特尼.大气光学-分子和粒子散射 [M]. 北京:科学出版社, 1988.

作者简介: 姚青(1980-),男,湖北宜昌人,工程师,硕士,主要从事大气环境与大气化学研究工作.发表论文10余篇.

日本公布福岛核事故调查中期报告

福岛核事故委员会近日发布中期调查报告称,福岛第一核电站运营商东京电力公司及其监管机构均未能履行自己的职责,没有为重大突发事件做好充足准备并迅速做出回应,以致在去年3月11日海啸之后发生了25年来最严重的核事故。

委员会称,东京电力公司的远程应急总部所在大楼“在最初设计时没有考虑抵御增强的辐射水平,尽管他们打算在发生核事故时启用这些设施”,他们甚至没有空气净化过滤器。

由10位独立专家组成的委员会是受政府委托进行调查的.委员会还认为信息收集不充分,政府、监管机构和东京电力公司沟通不畅是造成局势恶化的主要因素.委员会将在今年夏季完成最终调查.现在的结论称,日本的预防核灾难方案“存在严重缺陷”,日本应“根本转变”其预防灾难的方式。

据悉,东京电力公司为补偿受害者和由于停运受损核电站而产生的成本有可能导致负债超过资产.为防止破产,其正面临被国有化的前景。