

西安冬春季 PM_{10} 中碳气溶胶的昼夜变化特征

李建军^{1,2}, 沈振兴^{1,2*}, 同帜³, 曹军骥², 韩月梅¹, 刘随心², 朱崇抒²

(1. 西安交通大学环境科学与工程系, 动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049; 2. 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075; 3. 西安工程大学环境与化工学院, 西安 710048)

摘要:为探讨西安市大气碳气溶胶的季节变化和昼夜变化特征及来源,于2006-12-19~2007-01-21(冬季)和2007-04-01~2007-04-30(春季)连续采集了大气可吸入颗粒物(PM_{10})样品,并采用IMPROVE热光分析法分析了其中有机碳(OC)和元素碳(EC)的昼夜浓度.结果显示,冬季白天 PM_{10} 及其中OC和EC的平均浓度分别为455.0、62.4和7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,夜晚的平均浓度分别为448.7、66.1和6.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,对应春季白天的平均浓度分别为397.9、26.7和6.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,夜晚分别为362.1、31.9和8.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.冬季白天OC与EC的相关系数为0.44,较之春季0.81要差,主要与冬季采暖期燃料的多样性有关.碳气溶胶组分中,冬季白天和晚上二次有机碳气溶胶(SOC)的平均浓度为8.9和10.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,远高于春季(2.8和3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),说明冬季较高的OC排放及较低的大气扩散能力利于碳气溶胶中SOC的生成.对碳气溶胶8种组分的因子分析结果表明,冬季燃煤排放及郊区的生物质排放对碳气溶胶有重要的贡献,而春季机动车的贡献明显增加.

关键词:可吸入颗粒物(PM_{10});碳气溶胶;二次有机碳

中图分类号:X513 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)05-1506-08

Day-Night Variation of Carbonaceous Aerosols in PM_{10} During Winter and Spring over Xi'an

LI Jian-jun^{1,2}, SHEN Zhen-xing^{1,2}, TONG Zhi³, CAO Jun-ji², HAN Yue-mei¹, LIU Sui-xin², ZHU Chong-shu²

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China; 3. College of Environment and Chemical, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The purpose of this study was to investigate the day-night variation of carbonaceous aerosols in PM_{10} during spring and winter over Xi'an. PM_{10} samples were collected during 19 Dec 2006 to 21 Jan 2007 (Winter) and 1 Apr 2007 to 30 Apr 2007 (Spring). Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) concentrations were measured using thermal-optical method. PM_{10} , OC, and EC concentrations in winter were 455.0, 62.4, and 7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ during daytime, and 448.7, 66.1, and 6.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for nighttime, respectively, while in spring were 397.9, 26.7, and 6.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for daytime, and 362.1, 31.9, and 8.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for nighttime. The correlation coefficient of OC and EC during daytime in winter was 0.44, while a strong relationship between OC and EC was observed in spring daytime, indicating that the emission sources of carbonaceous aerosol in winter were more complicated than those in spring. Due to high OC levels and the weaker dispersal ability of atmosphere, the mean concentrations of SOC during winter (8.9 and 10.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at daytime and nighttime) were much higher than those in spring (2.8 and 3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Factor analysis on the eight carbon fraction indicated that coal combustion and biomass burning were the major sources for carbonaceous aerosol in winter, while vehicle exhaust played an important role in spring.

Key words: PM_{10} ; carbonaceous aerosol; secondary organic carbon (SOC)

大气气溶胶中可吸入颗粒物(PM_{10} , 空气动力学当量直径 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的悬浮颗粒物)对大气能见度、辐射强迫、区域降水及人体健康都有着显著的影响^[1~4].在城市地区,碳气溶胶是大气颗粒物中最重要的组分之一^[5,6].碳气溶胶主要含有两大组分——有机碳(organic carbon, OC)和元素碳(elemental carbon, EC).OC主要由一些脂肪族化合物、多环芳烃(PAHs)、有机酸及其它一些诱变或致癌有机物等组成,可以分为一次有机碳(primary organic carbon, POC)和二次有机碳(secondary organic carbon, SOC).POC主要由污染源直接排放,如汽车尾气、化

石燃料排放等.SOC主要是由一些气态有机前体物通过大气光化学反应生成;EC,又称黑碳(black carbon, BC),具有强烈的吸光性,来源于燃料的不完全燃烧,仅存在于一次气溶胶中,是大气中“温室效应”仅次于 CO_2 的重要组分^[7,8].

西安(北纬33°39'~34°45',东经107°40'~109°49')坐落于关中平原,南依秦岭山脉,北靠黄土

收稿日期:2008-08-23;修订日期:2008-11-05

基金项目:国家自然科学基金项目(40675081,40599422);西安交通大学加速器质谱专项基金项目

作者简介:李建军(1985~),男,博士研究生,主要研究方向为气溶胶化学.

* 通讯联系人, E-mail: zxshen@mail.xjtu.edu.cn

高原,是我国西北地区最大的城市之一。Cao 等^[9]在 2003 年对西安秋、冬两季的碳气溶胶变化特征进行了研究;李杨等^[10]在 2003 年秋季对西安大气中黑碳气溶胶的演化特征进行了研究。但关于西安碳气溶胶昼夜变化的相关研究还鲜见相应的研究报道,国际上对于碳气溶胶昼夜特征的研究也相对较少。本研究收集了西安市区冬、春两季 PM₁₀ 白天及夜晚的样品,目的是了解西安 2 个重要季节里 PM₁₀ 中碳组分的昼夜变化特征及其来源。

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品的采集使用青岛崂山电子仪器总厂有限公司生产的 KC-120H 型中流量采样器,配带 PM₁₀ 采样头。采样流量范围为 80 ~ 110 L/min,采样头入口速度为 0.3 m/s,滤膜夹直径为 90 mm。颗粒物样品采集使用微纤维石英质滤纸(φ90 mm, Whatman, England),使用前在 900℃ 高温下灼烧,已消除碳质污染物。

采样地点设在西安交通大学环化楼楼顶,其西南角是由西安市三条重要交通干道(南二环路、兴庆路及友谊东路)交汇形成的交叉路口,车流量大;东北角为人口密集的居民区,居民生活污染排放严重。采样点的位置能很好反映西安市各种污染源排放的混合特征。采样点离地面的高度约为 18 m。采样时间为 2006 ~ 2007 年冬、春两季,每个季节采样 1 个月,分别为 2006-12-19 ~ 2007-01-21、2007-04-01 ~ 2007-04-30。昼夜分开采样,白天样品采样时间为 08:00 ~ 18:00,夜晚样品为 20:00 ~ 次日 06:00。每张滤纸采 2 次,共 20 h。每 2 d 获得 1 套白天与夜晚的对照样品,共获得冬、春季样品各 15 套。

1.2 样品分析

用电子微量天平(Mettler M3, Switzerland, 灵敏度 1 μg)对采样前后的滤纸进行称重,获得采样期间大气气溶胶 PM₁₀ 质量浓度。采样前后滤膜均储存在 4℃ 冰箱中,以防止样品中物质的挥发和污染。

样品中 OC 及 EC 组分的分析采用中国科学院地球环境研究所的 DRI Model 2001 热光碳分析仪,该仪器采用 IMPROVE (interagency monitoring of protected visual environments)热光反射的实验方法。其测试原理为:根据 IMPROVE 协议对 OC 及 EC 的定义(OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OP, EC = EC1 + EC2 + EC3 - OP),在不同温度梯度及气体环境下,对样品加热使其转化为 CO₂。所得 CO₂ 经 MnO₂ 催化还

原为 CH₄ 以用于火焰离子检测器(FID)检测,再辅以 633 nm 的氦-氖激光监测滤纸的反光光强以指示光学检测裂解碳(OP)的产生,以获得 8 个不同碳组分(OC1、OC2、OC3、OC4、OP、EC1、EC2、EC3)的浓度水平,详细的分析方法描述参见文献[11]。

1.3 质量控制和质量保证

空白滤膜及采样滤膜在每次称重前都必须在恒温恒湿箱中平衡 24 h 以上,恒温恒湿箱相对湿度控制在 30% ~ 40% 之间,温度控制在 20 ~ 23℃ 之间。要求两次称量误差分别 < 15 μg (空白滤膜)和 20 μg (采样滤膜),如果超过规定范围需要重新称重。

在分析样品的 OC/EC 时,检测前后均用 CH₄/CO₂ 标准气体校准。此外,每 10 个样品中任选 1 个样品进行重复检测,要求检测出的总碳气溶胶偏差 < 5%,OC 和 EC 的偏差 < 10%。每周收集一套野外空白样品,以保证分析样品过程中不含其它气体杂质。为提高数据的精确性,所有样品的 OC 和 EC 含量都必须减去野外空白滤膜的测量值。

2 结果与讨论

2.1 PM、OC、EC 质量浓度的变化特征

图 1 描述了本次工作的 2 个季节中大气 PM₁₀ 样品中 PM、OC 和 EC 的昼夜质量浓度变化特征。在冬季,PM 与 OC 的相关系数分别为 0.96 (白天)和 0.89 (晚上),说明冬季西安可吸入颗粒物的主要污染源所释放的 OC 含量较高,如交通排放源和燃煤排放。而在春季,PM 与 OC 的相关性则较冬季要差(0.79 及 0.64),这是因为春季大量的矿物质气溶胶从东亚北部随风运输到西安,会引起西安大气中颗粒物浓度的增加^[12,13],而矿物粉尘对碳气溶胶的贡献很小。

表 1 为不同时期 PM、OC、EC 的平均浓度,2006 ~ 2007 年西安冬季白天及晚上 PM₁₀ 质量浓度的变化范围分别为 129.3 ~ 754.3 μg/m³ 和 196.1 ~ 752.2 μg/m³,平均浓度为 455.0 μg/m³ 和 448.7 μg/m³。春季白天及晚上的 PM₁₀ 质量浓度变化范围分别为 239.9 ~ 722.6 μg/m³ 和 214.5 ~ 560.8 μg/m³,平均浓度分别为 397.9 μg/m³ 和 362.1 μg/m³。本研究结果较西安市环境监测站在同时期对西安市兴庆小区的监测数据(冬季平均值为 210.4 μg/m³,春季 155.0 μg/m³)要高(<http://www.xianemc.gov.cn/>),这是因为本研究的采样点处于城市交通干线附近,车辆流量大,较兴庆小区站点污染相对严重。

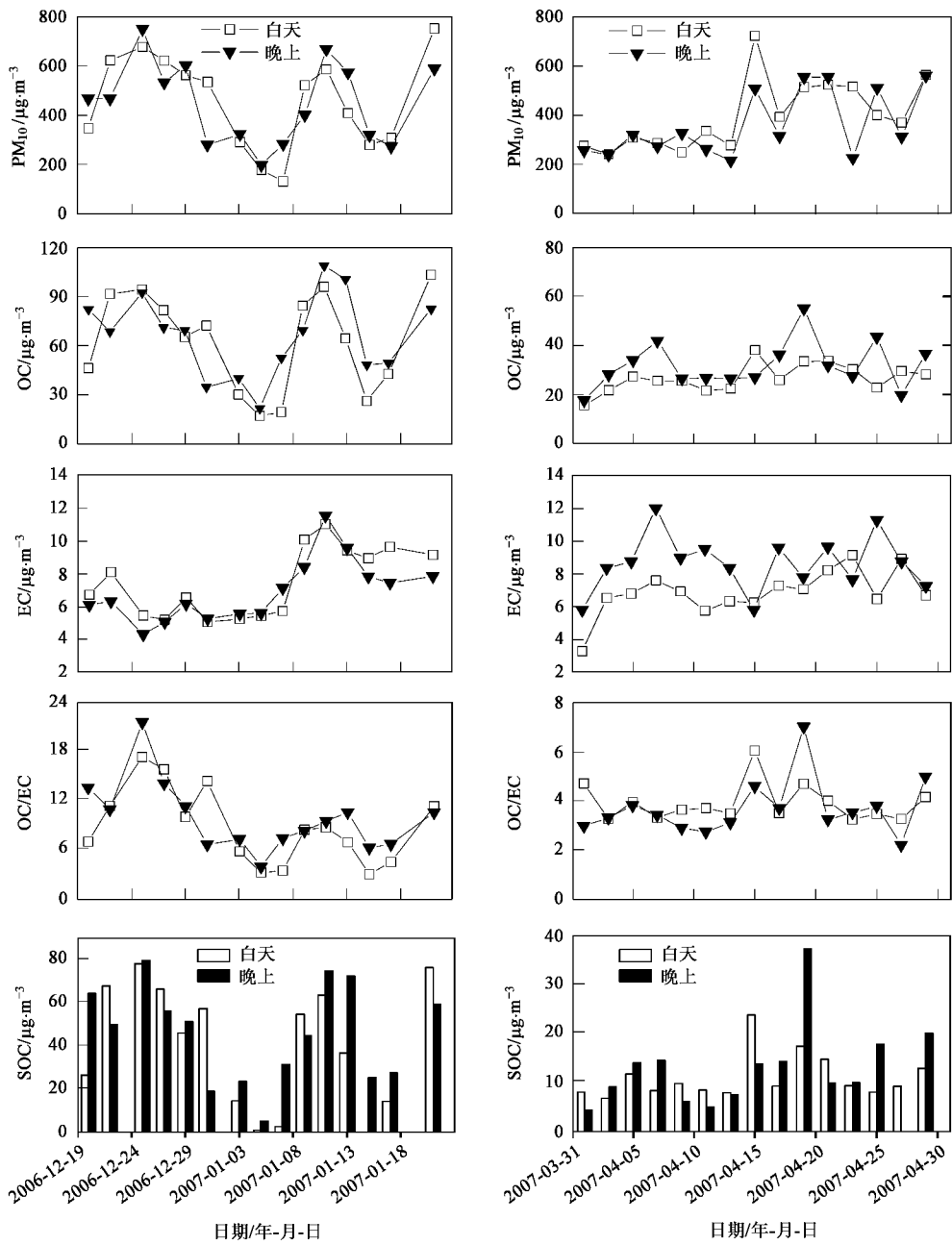


图 1 2006 ~ 2007 年冬、春季西安大气 PM_{10} 、OC、EC、SOC 及 OC/EC 的昼夜变化

Fig. 1 Temporal variations of PM, OC, EC, SOC, and OC/EC ratios at day-night in winter and spring, 2006-2007

表 1 2006 ~ 2007 年西安冬春季 PM_{10} 、OC、EC 及 OC/EC 的平均值

Table 1 Average of PM_{10} , OC, EC and OC/EC ratios in Xi'an during winter and spring, 2006-2007

采样时期		$PM_{10}/\mu g \cdot m^{-3}$		$OC/\mu g \cdot m^{-3}$		$EC/\mu g \cdot m^{-3}$		OC/EC	
		范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
冬季	白天	129.3 ~ 754.3	455.0	17.0 ~ 103.5	62.4	5.0 ~ 11.1	7.5	2.9 ~ 17.3	8.7
	晚上	196.1 ~ 752.2	448.7	21.5 ~ 109.0	66.1	4.3 ~ 11.6	6.9	3.9 ~ 21.6	9.9
	平均值		451.8		64.2		7.2		9.3
春季	白天	239.9 ~ 722.6	397.9	15.5 ~ 38.0	26.7	3.2 ~ 9.2	6.9	3.3 ~ 6.1	4.0
	晚上	214.5 ~ 560.8	362.1	17.5 ~ 55.0	31.9	5.8 ~ 12.0	8.6	2.3 ~ 7.1	3.8
	平均值		380.0		29.3		7.8		3.9

冬季 OC 浓度的变化范围分别是 17.0 ~ 103.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (白天)和 21.5 ~ 109.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (夜晚), 平均浓度分别为 62.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 66.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 春季的变化范围分别为 15.5 ~ 38.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (白天)和 17.5 ~ 55.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (夜晚), 平均浓度分别为 26.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 31.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 冬季白天和晚上 OC 浓度变化非常明显, 最大值与最小值的比值分别达到了 6.1 和 5.1, 远高于春季(2.5 和 3.1). 冬季 OC 的平均浓度大约为春季平均浓度的 2.2 倍, 表明冬季采暖期间燃煤排放对大气污染的贡献十分显著. 无论是冬季还是春季, 白天 OC 的浓度都要低于夜晚的浓度, 这个结果与文献[14, 15]对北京及台湾的研究结果一致, 其原因主要是由于夜晚温度较低, 大气平均混合层的高度要低于白天, 限制了大气的垂直扩散.

冬季 EC 的质量浓度变化范围分别为 5.0 ~ 11.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (白天)和 4.3 ~ 11.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (夜晚), 对应的平均浓度分别为 7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 6.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 春季的 EC 浓度变化范围分别为 3.2 ~ 9.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (白天)和 5.8 ~ 12.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (夜晚), 平均浓度分别为 6.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 8.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 冬、春两季平均浓度分别为 7.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 7.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 没有显著的变化. 冬季, 白天的 EC 浓度高于夜晚的 EC 浓度, 显然这是由于夜晚机动车辆的减少降低了夜间 EC 的排放. 而在春季, 白天的 EC 浓度明显低于夜晚的 EC 浓度, 这应该与西安春季昼夜间风速的变化有关. 2007 年 4 月份西安春季白天(08:00 ~ 18:00)的平均风速为 1.59 m/s, 约为夜间(20:00 ~ 次日 06:00)平均风速(0.57 m/s)的 3 倍. 白天的风速较高促进了大气的水平扩散作用, 碳气溶胶得到迅速的扩散. 而晚上风速的下降使大气水平扩散作用降低, 大气滞留时间长, 从而导致夜间 EC 的平均浓度要高于白天.

在此次采样期间, 12 月 24 日晚正是一年一度的平安夜, 西安市内烟花燃放量大, 这种大量的烟花燃放会影响空气中颗粒物的浓度及化学组成. 在 12 月 24 ~ 25 日样品中, 白天及晚上 PM₁₀ 的质量浓度均达到了极值, 并且夜晚浓度达到了整个冬季的最高值(如图 1); OC 的质量浓度也有明显的增高; EC 的质量浓度却没有随之增高. 并且样品中的 OC/EC 的比值也达到了冬季昼夜的最高值, 说明烟花的燃放所释放的碳气溶胶组分主要是 OC, EC 的排放相对很少.

2.2 OC 与 EC 的相关性及 OC/EC

OC 与 EC 之间的相关性能在一定程度上解释大气中 OC 与 EC 是否来自相同的排放源. 在 2 个季

节里昼夜间所有 OC、EC 的数据中, 去除每组 OC/EC 比最高值的数据, 最终所得到的各组 OC 与 EC 的相关性如图 2 所示. 冬季白天 OC 与 EC 相关系数为 0.44, 较春季白天的相关性(0.82)要差, 而晚上冬春季的相关系数接近, 冬季相关性较差与采暖期的取暖燃料复杂多样有关.

图 3 为 2 个季节昼夜的 OC/EC. 冬季白天及晚上的 OC/EC 的变化范围分别为 2.9 ~ 17.3 和 3.9 ~ 21.6, 平均值分别为 8.7 和 9.9. 白天 OC/EC 比值明显要低于夜间, 引起这种现象的原因有 2 个: ①机动车辆有较低的 OC/EC, 夜间机动车辆相对白天要少; ②在西安郊区村民夜晚采用生物质燃烧取暖所排放的气体传输到市内, 由于生物质燃烧有较高的 OC/EC 比率, 导致市内夜间 PM₁₀ 中 OC/EC 比值较高. 春季白天及晚上 OC/EC 比值的变化范围分别为 3.3 ~ 6.1 和 2.3 ~ 7.1, 平均值分别为 4.0 和 3.8. 与冬季不同, 春季昼夜 OC/EC 比值的变化并不明显.

此次对 2006 ~ 2007 年西安冬春两季 OC/EC 的观测值较 Cao 等^[9]及刘随心等^[11]于 2003 年冬季和 2005 年春季对西安 OC/EC 的观测值明显较高(表 2). 由于他们选取的采样点都是在中国科学院西安地球环境研究所内, 采样区偏离西安主城区, 绿化程度好, 附近没有较大的人为排放源; 而此次研究的地点为交通排放与生活排放的混合区, 人为排放十分明显, 且附近存在冬季集中供热站, 燃煤排放显著, 导致了 OC/EC 偏高. 同国内其他城市相比, 西安 OC/EC 要低于重庆及云南地区, 而比香港、广州、深

表 2 西安 OC/EC 比值与国内其他城市的比较			
Table 2 Comparison of OC/EC ratios at Xi'an with other cities in China			
时期	地点	OC/EC	文献
2006 年, 冬季	西安(碑林区)	9.3	本研究
2007 年, 春季	西安(碑林区)	3.9	本研究
2003 年, 冬季	西安(高新区)	4.2	[9]
2005 年, 春季	西安(高新区)	2.8	[11]
2001 年, 冬季	香港	2.3	[1]
	广州	2.7	
	深圳	2.2	
	珠海	2.4	
2004 年, 冬季	深圳	1.6	[16]
1999 年, 冬季	Chao-Chou	0.60	[17]
	Da-Liau	0.72	
	Lin-Yuan	0.67	
	Hsiao-Kang	0.62	
2003 年, 冬季	北京	2.3	[14]
2004 年, 冬季	云南	11.92	[18]
2006 年, 春季	重庆	5.9	[19]
1999 年, 冬季	成都	6.3	[20]

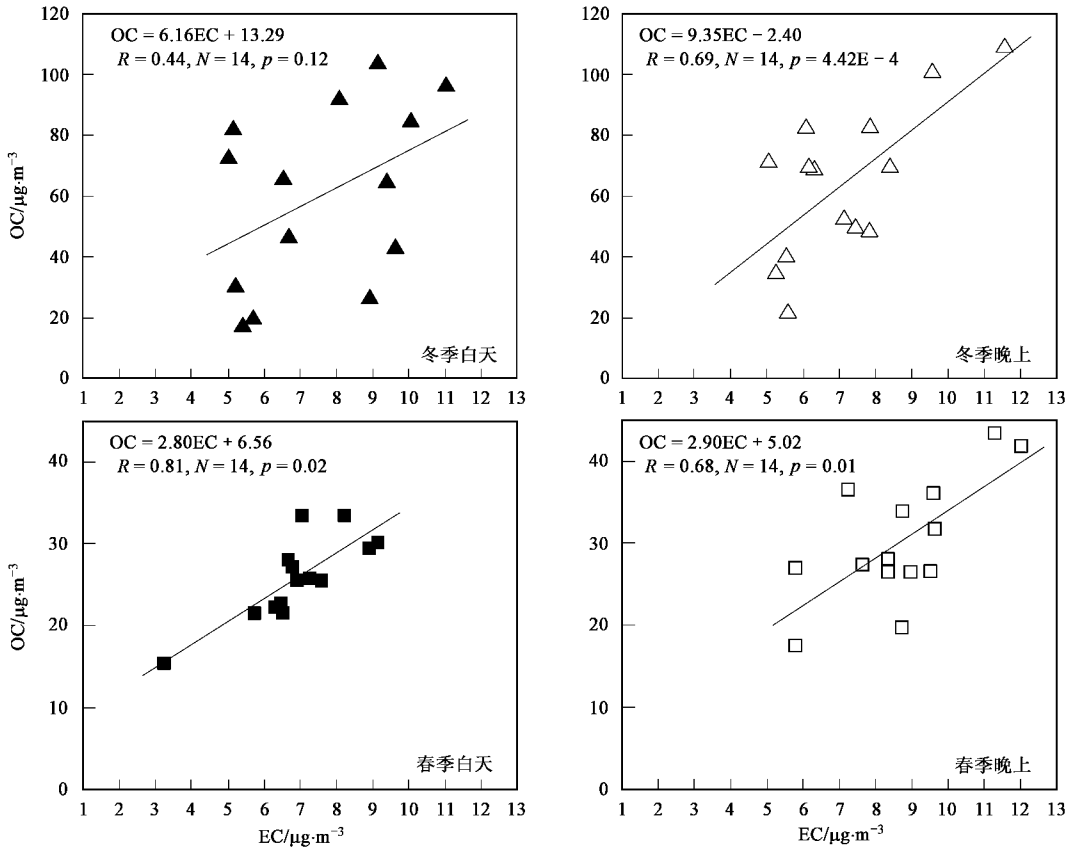


图 2 OC 和 EC 的相关性
Fig.2 Relationship between OC and EC concentrations

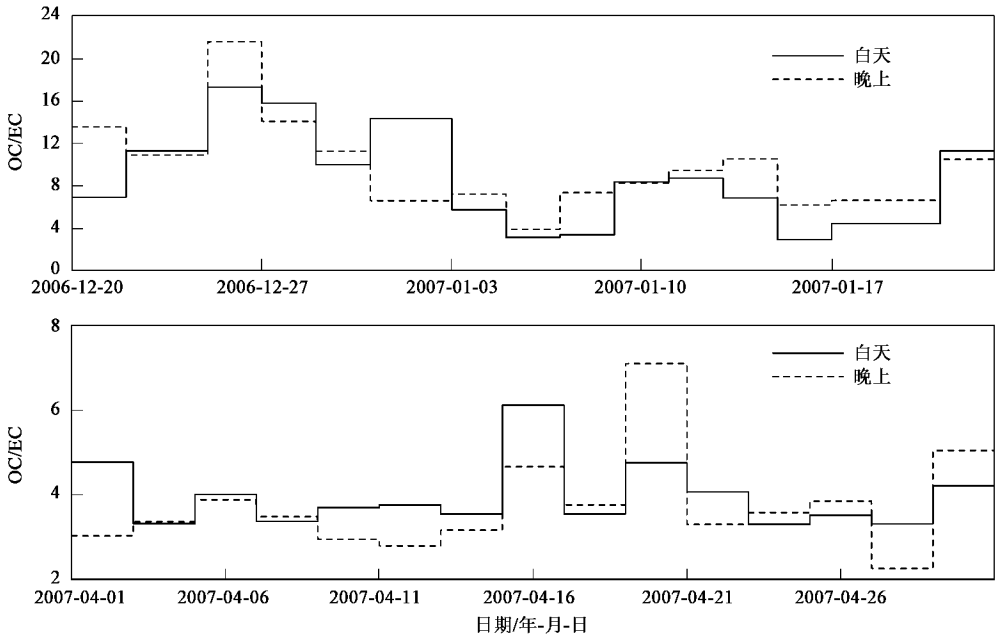


图 3 冬春两季白天及晚上 OC/EC 比值随日期的变化
Fig.3 Temporal variability of OC/EC ratios at daytime and nighttime in winter and spring

圳、珠海、北京等地区的 OC/EC 高出了 2~4 倍,与台湾各个城市相比更是高出 10 倍.

2.3 二次有机碳(SOC)

大气中的有机碳除了一次排放以外,大气化学过程也可以形成有机碳,即二次有机碳.研究表明,当 OC/EC 的比值相对较高时,可能指示大气中存在 SOC^[21].由图 3 可以知道 2 个季节里所有 OC/EC 的比值均超过 2.0 且变化范围较大,暗示西安地区冬春两季里存在 SOC.由于目前对 SOC 的定量并没有一种简单直接的计算方法,本研究通过各个季节 OC/EC 比值的最低值来估算 SOC 的含量.简单来讲,此方法的原理是认为每个季节里 OC/EC 的最低值所表征的正是该季节中一次污染物中 OC/EC 的比值,即大气中不存在 SOC 时 OC/EC 的值^[22].其余日期 SOC 的含量可用方程(1)来估算:

$$OC_{SEC} = OC_{PM} - EC \times (OC/EC)_{min} \quad (1)$$

方程中,OC_{SEC}指估算的 SOC 的含量;OC_{PM}和 EC 分别是指各个 PM₁₀ 样品中所含的 OC 和 EC 的质量浓度;(OC/EC)_{min}指的是各个季节里 OC/EC 的最低值.

此次采样过程中,冬季 OC/EC 的最低值出现在 2007-01-15 白天(2.9);春季出现在 2007-04-27 夜晚(2.3).表 3 所示为通过方程(1)所估算的西安冬、春两季白天、晚上及总平均的 SOC 质量浓度,以及 SOC 在 OC 和 PM₁₀ 中所占的比率.冬季西安 SOC 的浓度及其在在 OC 和 PM₁₀ 中所占的比率分别是 40.6 μg/m³, 65.1%, 8.9%(白天)和 45.9 μg/m³, 69.4%, 10.2%(夜晚);春季分别为 11.2 μg/m³, 41.8%, 2.8%(白天)和 12.4 μg/m³, 38.7%, 3.4%(夜晚).冬季 SOC 的平均浓度及其在 OC 和 PM₁₀ 中的比率(43.3 μg/m³, 67.3%, 9.6%)都要高于春季(11.8 μg/m³, 40.3%, 3.1%),这不仅是由于冬季 OC 的排放量要高于春季,还与春季季风的盛行有关.季风的盛行促进了大气的扩散,降低了大气滞留时间,导致

表 3 西安冬、春两季 SOC 的浓度水平

Table 3 Levels of secondary organic carbon (SOC) at Xi'an in winter and spring				
季节	时期	浓度/μg·m ⁻³	SOC/OC/%	SOC/Mass/%
冬季	白天	40.6	65.1	8.9
	晚上	45.9	69.4	10.2
	平均值	43.3	67.3	9.6
春季	白天	11.2	41.8	2.8
	晚上	12.4	38.7	3.4
	平均值	11.8	40.3	3.1

一些气态前体物无法转化为有机气溶胶,从而降低了大气中 SOC 的含量.

2.4 碳气溶胶的源解析

图 4 所示为样品经热光分析法检测获得的 8 个碳组之间的质量相对百分含量.两季昼夜气溶胶的 8 个不同组分中,所占比重最大的均是 EC1.春季碳气溶胶中的 OC3 及 OC4 组分要明显高于冬季,而 OC1、OP 及 EC1 则要明显低于冬季.冬季碳气溶胶的 8 个组分昼夜变化比较小,说明冬季大气的滞留时间比较长.这是由于冬季气温及风速较低限制了大气的扩散作用.2006 年西安冬季的降水较少降低了对大气颗粒物的冲刷作用也会导致大气颗粒物的滞留时间增加.在春季,由于昼夜间的风速变化较大,大气在白天和晚上的扩散作用差距比较明显,所以碳气溶胶的 8 个组分变化也比较明显.

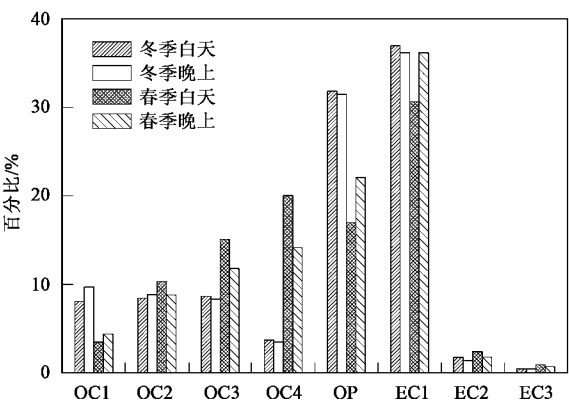


图 4 热光分析法所检测的各个碳组分与其总和的质量比
Fig.4 Percentage of eight thermally-derived carbon fractions in total carbon

对碳气溶胶的 8 个不同组分进行因子分析可以在一定程度上实现对碳气溶胶的源解析.表 4 所示为 2 个季节里昼夜不同的碳气溶胶 8 组分因子分析结果.冬季白天与晚上碳气溶胶的组分变化很小.因子 1 中 OC1、OC2、OP、EC1 的贡献明显,该特征与 Cao 等^[9]在 2003 年冬季在西安的分析结果相似,揭示燃煤及生物质排放是重要的大气碳气溶胶排放源.因子 2 中 OC2、EC2、EC3 的贡献显著,是柴油车辆排放的典型特征^[23~26].因子 3 中仅有 OC4 组分的作用比较显著,指示了汽油车排放源的贡献.这 3 个因子可以解释冬季碳气溶胶来源的 95%(夜间)和 96%(白天).

西安春季白天与晚上大气污染源的排放贡献比发生了比较大的变化.白天的分析结果中,因子 1 中 OC2、OC3、OC4、EC2 及 EC3 的贡献显著,推断应为燃

表 4 因子分析结果				
Table 4 Factor analysis results of samples				
时间	项目	因子 1	因子 2	因子 3
冬季 白天	OC1	0.94	0.32	0.11
	OC2	0.90	0.41	0.11
	OC3	0.57	0.78	0.06
	OC4	0.13	-0.03	0.99
	OP	0.95	0.29	0.08
	EC1	0.94	0.34	0.08
	EC2	0.38	0.87	-0.01
	EC3	0.23	0.89	-0.04
	贡献值	50%	33%	13%
	特征值	4.00	2.62	1.02
冬季 晚上	来源	燃煤和生物质排放	柴油车排放	汽油车排放
	OC1	0.84	0.49	0.08
	OC2	0.84	0.53	0.06
	OC3	0.66	0.71	-0.07
	OC4	-0.02	-0.03	0.99
	OP	0.95	0.23	-0.09
	EC1	0.95	0.27	-0.09
	EC2	0.62	0.66	-0.35
	EC3	0.27	0.92	0.01
	贡献值	51%	30%	14%
春季 白天	特征值	4.09	2.41	1.15
	来源	燃煤和生物质排放	柴油车排放	汽油车排放
	OC1	-0.03	0.24	0.96
	OC2	0.63	0.61	-0.30
	OC3	0.77	0.43	0.02
	OC4	0.92	0.01	-0.03
	OP	0.19	0.94	0.23
	EC1	0.16	0.96	0.20
	EC2	0.75	0.32	-0.06
	EC3	0.84	0.08	0.04
春季 晚上	贡献值	39%	31%	14%
	特征值	3.16	2.52	1.11
	来源	燃煤和柴油车排放	汽油车排放	生物质排放
	OC1	0.93	0.14	-0.02
	OC2	0.74	0.59	0.20
	OC3	0.36	0.81	0.38
	OC4	-0.01	0.93	0.29
	OP	0.97	0.13	0.11
	EC1	0.98	0.01	0.11
	EC2	0.05	0.23	0.90
	EC3	0.10	0.29	0.83
	贡献值	43%	26%	22%
	特征值	3.48	2.04	1.78
	来源	生物质和汽油车排放	燃煤排放	柴油车排放

煤和柴油车辆排放,因子 2 中 OP 及 EC1 的贡献较为明显,与汽油车辆排放的特征相似,其对碳气溶胶也有重要的影响.因子 3 中仅 OC1 的贡献显著,为生物质燃烧的典型特征.这 3 个因子可以解释碳气溶胶来源的 84%.晚上的分析结果中,因子 1 中 OC1、OC2、OP 及 EC1 的贡献比较显著,应该为生物质燃烧与汽油车辆排放的共同作用所致,是碳气溶

胶的主要来源.因子 2 中贡献比较明显的组分为 OC3 和 OC4,指示燃煤排放源.因子 3 为典型的柴油车辆排放特征.这 3 个因子可以解释碳气溶胶来源的 91%.

3 结论

(1) 2006~2007 年西安冬季 PM₁₀ 及其中 OC 和 EC 的平均浓度在白天分别为 455.0、62.4 和 7.5 μg/m³,晚上分别为 448.7、66.1 和 6.9 μg/m³,对应的春季白天分别为 397.9、26.7 和 6.9 μg/m³,晚上为 362.1、31.9 和 8.6 μg/m³.OC 的昼夜变化表明白天的气温较高有利于颗粒物有机组分的扩散.冬季白天 EC 的浓度高于夜晚,说明夜间机动车辆的减少降低了 EC 的排放量.春季风速的变化对大气颗粒物的扩散影响显著.

(2) 冬季白天 OC 与 EC 的相关系数(0.44)较春季白天(0.81)要差,可能与冬季采暖期的燃料的多样性有关.冬季白天 OC/EC 比值明显要低于夜间,主要与夜间机动车辆的减少和郊区村民采用生物质燃烧取暖有关.

(3) 因子分析结果显示,燃煤和生物质燃烧对冬季碳气溶胶的贡献显著;而春季机动车对碳气溶胶的贡献较大.

参考文献:

[1] Cao J J, Lee S C, Ho K F, *et al.* Characteristics of Carbonaceous Aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 Winter Period[J]. Atmos Environ, 2003, **37**: 1451-1460.

[2] 黄虹,李顺诚,曹军骥,等.气溶胶有机碳元素碳基本特征研究的前沿动向[J].环境科学与技术,2005, **28**(3): 112-114.

[3] 董雪玲.大气可吸入颗粒物对环境 and 人体健康的危害[J].资源·产业,2004, **6**(5): 50-53.

[4] Horvath H. Black smoke as a surrogate for PM₁₀ in health studies[J]. Atmos Environ, 1996, **30**: 2649-2650.

[5] Duan F K, He K B, Ma Y L, *et al.* Characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing, China[J]. Chemosphere, 2005, **60**: 355-364.

[6] Viana M, Chi X, Maenhaut W, *et al.* Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain[J]. Atmos Environ, 2006, **40**: 2180-2193.

[7] 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]. Atmos Environ, 2004, **38**: 4447-4456.

[8] Na K, Sawant A A, Song C, *et al.* Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California[J]. Atmos Environ, 2004, **38**: 1345-1355.

[9] Cao J J, Wu F, Chow J C, *et al.* Characterization and Source Apportionment of Atmospheric Organic and Elemental Carbon during

- Fall and Winter of 2003 in Xi'an, China[J]. *Atmos Chem Phys*, 2005, **5**: 3561-3593.
- [10] 李杨, 曹军骥, 张小曳, 等. 2003 秋季西安大气中黑碳气溶胶的演化特征及其来源分析[J]. *气候与环境研究*, 2005, **10**(2): 229-237.
- [11] 刘随心, 张二科, 曹军骥, 等. 西安 2005 年春季大气碳气溶胶的理化特征[J]. *过程工程学报*, 2006, **6**(增刊): 5-9.
- [12] Zhang X Y, Cao J J, Li L M, *et al.* Characterization of atmospheric aerosol over Xi'an in the south margin of the Loess Plateau, China [J]. *Atmos Environ*, 2002, **36**(26): 4189-4199.
- [13] Wang Y Q, Zhang X Y, Arimoto R. The contribution from distant dust sources to the atmospheric particulate matter loadings at Xi'an, China during spring[J]. *Sci Total Environ*, 2006, **368**: 875-883.
- [14] Zhang R J, Cao J J, Lee S C, *et al.* Carbonaceous aerosols in PM₁₀ and pollution gases in winter in Beijing[J]. *J Environ Sci*, 2007, **19**(5): 564-571.
- [15] Tsaia Y I, Chen C L. Atmospheric aerosol composition and source apportionments to aerosol in southern Taiwan[J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**: 4751-4763.
- [16] 牛戣文, 何凌燕, 胡敏, 等. 深圳冬、夏季大气细粒子及其二次组分的污染特征[J]. *中国科学 B 辑*, 2006, **36**(2): 173-180.
- [17] Chen S C, Hsieh L T, Tsai C C, *et al.* Characterization of atmospheric PM₁₀ and related chemical species in southern Taiwan during the episode days[J]. *Chemosphere*, 2003, **53**: 29-41.
- [18] 屈文军, 张小曳, 王亚强, 等. 云南迪庆地区大气本底碳气溶胶的理化特征[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(3): 266-270.
- [19] Ye D, Zhao Q, Jiang C T, *et al.* Characteristics of elemental carbon and organic carbon in PM₁₀ during spring and autumn in Chongqing, China[J]. *China Particuology*, 2007, **5**: 255-260.
- [20] 王淑兰, 柴发合, 张远航, 等. 成都市大气颗粒物污染特征及其来源分析[J]. *地理科学*, 2004, **24**(4): 488-492.
- [21] Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, *et al.* Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX[J]. *Atmos Environ*, 1996, **30**(12): 2079-2112.
- [22] Salma I, Chi X, Maenhaut W. Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary [J]. *Atmos Environ*, 2004, **38**: 27-36.
- [23] Chow J C, Watson J G, Kuhns H, *et al.* Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study[J]. *Chemosphere*, 2004, **54**: 185-208.
- [24] Chow J C, Watson J G, Ashbaugh L L, *et al.* Similarities and differences in PM₁₀ chemical source profiles for geological dust from the San Joaquin Valley, California[J]. *Atmos Environ*, 2003, **37**: 1317-1340.
- [25] Cao J J, Lee S C, Ho K F, *et al.* Characterization of Roadside Fine Particulate Carbon and its Eight Fractions in Hong Kong[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2006, **6**(2): 106-122.
- [26] Watson J G, Chow J C, Lowenthal D H, *et al.* Differences in the Carbon Composition of Source Profiles for Diesel-and Gasoline-Powered Vehicles[J]. *Atmos Environ*, 1994, **28**: 2493-2505.