

# 拉萨市气溶胶中碳同位素的组成及季节变化

黄杰<sup>1,6</sup>, 康世昌<sup>1,2</sup>, 沈承德<sup>3</sup>, 丛志远<sup>1</sup>, 刘克新<sup>5</sup>, 刘立超<sup>4</sup>

(1. 中国科学院青藏高原研究所青藏高原环境变化与地表过程重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州 730000; 3. 中国科学院广州地球化学研究所同位素年代学和地球化学重点实验室, 广州 510640; 4. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 兰州 730000; 5. 北京大学核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871; 6. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**2006年8月~2007年7月, 在西藏拉萨市西郊(29°38'N, 91°01'E)采集了30个大气总悬浮颗粒物(TSP)样品, 利用<sup>14</sup>C定量区分了碳质气溶胶的生物和化石来源并分析了其季节变化特征. 结果表明, 碳质气溶胶中生物碳所占比例的 $f_c$ 值在0.357~0.702之间变化, 均值为0.493, 明显高于东京和北京等大城市地区的 $f_c$ 均值, 但低于Launceston等郊区或偏远地区的 $f_c$ 均值, 说明拉萨碳质气溶胶的生物来源占较大比例.  $f_c$ 值季节变化明显, 冬季的均值最大, 春季逐渐降低, 夏、秋季较低. 冬季高值与拉萨西郊当地居民使用木材、农业废弃物、干牛粪等燃料的能源结构密切相关; 夏、秋季 $f_c$ 值低说明化石碳的增加, 与旅游旺季机动车尾气排放增加等相关.  $\delta^{13}C_{TC}$ 变化范围为-26.4‰~-25.1‰, 年均值为-25.8‰, 其季节变化特征并不明显, 但夏季 $\delta^{13}C_{TC}$ 偏大可能与化石碳增多有关. 全年碳质气溶胶的 $\delta^{13}C_{TC}$ 变化范围很小, 结合 $f_c$ 值的季节变化推断拉萨碳质气溶胶总体上受到生物质燃烧和机动车尾气等几个均匀混合的稳定来源影响.

**关键词:**大气气溶胶; <sup>14</sup>C;  $\delta^{13}C_{TC}$ ; 季节变化; 拉萨

中图分类号:X131.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)05-1139-07

## Composition and Seasonal Variations of Carbon Isotopes in Aerosols of Lhasa, Tibet

HUANG Jie<sup>1,6</sup>, KANG Shi-chang<sup>1,2</sup>, SHEN Cheng-de<sup>3</sup>, CONG Zhi-yuan<sup>1</sup>, LIU Ke-xin<sup>5</sup>, LIU Li-chao<sup>4</sup>

(1. Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. State Key Laboratory of Cryospheric Science, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3. Key Laboratory of Isotope Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 4. Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 5. State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, Peking University, Beijing 100871, China; 6. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** A total of 30 samples of total suspended particles were collected at an urban site in western of Lhasa city, Tibet from August 2006 to July 2007 for investigating carbonaceous aerosol features. <sup>14</sup>C was taken as a reference to quantitatively distinguish the fossil and biogenic-derived origins along with the characteristics of seasonal variations of all carbonaceous materials in Lhasa are discussed. The results showed that the  $f_c$  values in Lhasa ranged from 0.357 to 0.702, with an average of 0.493, which is higher than Beijing and Tokyo, but are far lower than that of remote/rural regions such as Launceston, indicating a major biogenic influence in Lhasa. Values of  $f_c$  displayed clear seasonal variations with higher mean value in winter, a decreasing trend in spring, while relatively lower values in summer and autumn. Higher  $f_c$  values in winter demonstrate that carbonaceous aerosol is mainly dominated by wood burning and incineration of agricultural wastes during the winter. The lower  $f_c$  values in summer and autumn might be caused by increased diesel engines, motor vehicles emissions, which are related to the tourism in Lhasa.  $\delta^{13}C$  values ranged from -26.4‰~-25.1‰, with an average of -25.8‰, and showed no clear seasonal variation. The relative higher values in summer reflected the increment of fossil carbon emissions.  $\delta^{13}C_{TC}$  values are relatively homogeneous at -25.8‰, considering the characteristics of seasonal variations of  $f_c$  values, it can be concluded that carbonaceous aerosol of Lhasa was mainly influenced by a constant mixing of several pollution sources such as motor vehicles and wood burning emissions.

**Key words:** aerosols; <sup>14</sup>C;  $\delta^{13}C$ ; seasonal variations; Lhasa

碳质气溶胶是大气气溶胶重要组成部分, 能直接或间接影响全球气候变化<sup>[1-3]</sup>, 也对环境质量、人类健康等会产生重要影响<sup>[4-6]</sup>. 大气中碳质气溶胶有多种来源, 包括化石燃料的燃烧、森林、植物秸秆的燃烧、地表植被和土壤中的植物残体的释放等.

收稿日期:2009-07-13; 修订日期:2009-11-03  
基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB422004); 国家自然科学基金重点项目(40830743, 40771187, 40605034); 中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室自主研究项目(SKLCS-ZZ-2008-01)  
作者简介:黄杰(1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气环境与环境地球化学, E-mail: huangjie@itpcas.ac.cn

根据 Currie 等<sup>[7]</sup>提出的二元模型,可以将大气中碳质气溶胶简单地分为生物碳和化石碳,前者主要受生物影响,后者主要受工业生产、汽车使用等人类活动影响.通过加速器质谱(AMS)测得气溶胶样品中<sup>14</sup>C的pMC(percent modern carbon)值,可以定量分析碳质气溶胶中的化石碳和生物碳,被认为是大气气溶胶源解析的一种很有前景的方法<sup>[8]</sup>.从Clayton等<sup>[9]</sup>1955年首次将<sup>14</sup>C用于来源估计以来,全球开展了大量的相关研究<sup>[10-13]</sup>.尽管利用AMS是研究碳质气溶胶的一种新颖和有前景的方法,但由于大气气溶胶样品中碳含量低,用于AMS分析的样品制备前处理过程比较复杂.目前为止,此类研究在国内开展很少,仅仅报道过北京、青岛和湖南南岳pMC值<sup>[14,15]</sup>.

近年来,拉萨正在加速城市化进程,车辆的增长和旅游业的发展,将对当地的大气环境造成影响<sup>[16]</sup>.同时拉萨当地居民的生活方式、能源消费结构、宗教活动等造成的拉萨独特的大气污染过程也引人关注<sup>[16,17]</sup>.本研究利用<sup>14</sup>C和 $\delta^{13}\text{C}$ 的定量分析,认识大气气溶胶中化石碳和生物碳在不同季节

的变化特征,并对影响pMC值季节变化的原因进行探讨,以期对拉萨今后采取针对性治理大气环境措施提供有益参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与质量控制和质量保证

大气气溶胶采样地点(29°38'N, 91°01'E)设在拉萨市西郊的中国科学院青藏高原研究所拉萨部办公大楼楼顶(图1),气溶胶采样器距地面高度约为30 m.采样点临近拉萨市郊主干道(金珠西路),四周开阔,没有大规模空气污染排放源(如工厂等),大气主要受到交通、附近居民的生活排放及宗教活动影响,能够较好代表城市大气状况.采样仪器为大流量气溶胶采集仪KC-1000(青岛崂山电子仪器总厂),利用2种不同滤膜采样时,保证真空泵平均流量相同,均为 $0.9\text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,采样时间设为1周,空气流量按拉萨地区气象参数转化为标准体积.2006-08-05~2007-07-15共采集到30个样品(表1),其中用玻璃纤维膜采集的样品11个,特氟龙(teflon)膜采集的样品19个.收集到的滤膜用铝



图中粗线为金珠西路

图1 西藏拉萨市大气气溶胶采样点位置

Fig. 1 Map showing the sampling site in Lhasa, Tibetan Plateau

表 1 采样参数、TSP 浓度及  $f_c$ 、 $f_i$  和  $\delta^{13}\text{C}$  值<sup>1)</sup>  
 Table 1 Results of sampling parameters,  $f_c$ ,  $f_i$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values

实验室编号	样品号	采样日期	PM <sub>TSP</sub> 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$f_c$	$f_i$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}/\text{‰}$
Z1831	T <sub>1</sub>	2006-08-05 ~ 2006-08-13	—	0.452 ± 0.002	0.548 ± 0.002	-26.17
GZ1832	T <sub>2</sub>	2006-08-15 ~ 2006-08-19	—	0.541 ± 0.002	0.459 ± 0.002	-26.02
GZ1833	T <sub>3</sub>	2006-09-01 ~ 2006-09-05	—	0.385 ± 0.002	0.615 ± 0.002	-25.82
GZ1834	T <sub>4</sub>	2006-09-15 ~ 2006-09-21	—	0.348 ± 0.003	0.652 ± 0.002	-25.76
GZ1835	T <sub>5</sub>	2006-10-01 ~ 2006-10-05	—	0.536 ± 0.002	0.464 ± 0.002	-26.40
GZ1836	T <sub>6</sub>	2006-10-15 ~ 2006-10-20	—	0.379 ± 0.002	0.621 ± 0.002	-25.85
GZ1837	T <sub>7</sub>	2006-11-01 ~ 2006-11-07	—	0.474 ± 0.002	0.526 ± 0.002	-25.86
GZ1838	T <sub>8</sub>	2006-11-15 ~ 2006-11-20	—	0.492 ± 0.002	0.508 ± 0.002	-25.44
GZ1839	T <sub>9</sub>	2006-12-01 ~ 2006-12-05	—	0.555 ± 0.002	0.445 ± 0.002	-25.70
GZ1840	T <sub>10</sub>	2006-12-15 ~ 2006-12-20	—	0.558 ± 0.002	0.442 ± 0.002	-25.10
GZ2001	T <sub>11</sub>	2007-01-01 ~ 2007-01-05	—	0.562 ± 0.002	0.438 ± 0.002	-25.53
GZ2002	T <sub>12</sub>	2007-01-15 ~ 2007-01-20	—	0.508 ± 0.002	0.492 ± 0.002	-25.47
GZ2003	T <sub>13</sub>	2007-02-01 ~ 2007-02-05	—	0.508 ± 0.002	0.492 ± 0.002	-25.51
GZ1750	GF <sub>01</sub>	2007-02-05 ~ 2007-02-15	147.8	0.585 ± 0.002	0.415 ± 0.002	-25.53
GZ2004	T <sub>14</sub>	2007-02-15 ~ 2007-02-19	—	0.702 ± 0.003	0.298 ± 0.002	-25.50
GZ1751	GF <sub>02</sub>	2007-02-19 ~ 2007-03-01	154.3	0.620 ± 0.003	0.380 ± 0.002	-25.15
GZ2005	T <sub>15</sub>	2007-03-01 ~ 2007-03-05	—	0.560 ± 0.002	0.440 ± 0.002	-25.23
GZ1752	GF <sub>03</sub>	2007-03-05 ~ 2007-03-15	175.4	0.559 ± 0.002	0.441 ± 0.002	-25.22
GZ2006	T <sub>16</sub>	2007-03-15 ~ 2007-03-19	—	0.487 ± 0.002	0.513 ± 0.002	-25.53
GZ1753	GF <sub>04</sub>	2007-03-19 ~ 2007-04-01	212.1	0.490 ± 0.003	0.510 ± 0.002	-25.58
GZ2007	T <sub>17</sub>	2007-04-01 ~ 2007-04-07	—	0.475 ± 0.002	0.525 ± 0.002	-25.77
GZ1754	GF <sub>05</sub>	2007-04-07 ~ 2007-04-15	292.1	0.425 ± 0.002	0.575 ± 0.002	-25.90
GZ2008	T <sub>18</sub>	2007-04-15 ~ 2007-04-19	—	0.485 ± 0.002	0.515 ± 0.002	-25.90
GZ1755	GF <sub>06</sub>	2007-04-20 ~ 2007-05-01	221.1	0.449 ± 0.002	0.551 ± 0.002	-25.95
GZ2009	T <sub>19</sub>	2007-05-01 ~ 2007-05-05	—	0.396 ± 0.002	0.604 ± 0.002	-25.77
GZ1756	GF <sub>07</sub>	2007-05-05 ~ 2007-05-15	185.4	0.511 ± 0.003	0.489 ± 0.002	-25.66
GZ1757	GF <sub>08</sub>	2007-05-19 ~ 2007-06-01	211.1	0.524 ± 0.002	0.476 ± 0.002	-26.32
GZ1758	GF <sub>09</sub>	2007-06-05 ~ 2007-06-15	173.3	0.402 ± 0.002	0.598 ± 0.002	-26.31
GZ1759	GF <sub>10</sub>	2007-06-19 ~ 2007-07-01	134.1	0.394 ± 0.002	0.606 ± 0.002	-26.30
GZ1760	GF <sub>11</sub>	2007-07-05 ~ 2007-07-15	90.2	0.426 ± 0.002	0.574 ± 0.002	-26.34

1) “—” 表示数据未测

箔包好, 避光冷藏保存. 采样之前, 首先将玻璃纤维野外滤膜和特富龙 (teflon) 空白滤膜做对比分析. 采用 3A (acid-alkali-acid) 流程尽可能将滤膜上的物质洗脱之后, 利用同于分析样品的操作分析流程进行前处理和测试. 北京大学核物理与核技术国家重点实验室的小型化加速质谱 (PCAMS) 对  $^{14}\text{C}$  的测量灵敏度为  $6 \times 10^{-15}$ , 测量误差  $< 0.5\%$  [18], 利用 PCAMS 测试每个样品至少重复测定 2 次, 结果表明, 滤膜的本底  $^{14}\text{C}$  含量 (pMC 值) 均近似等于 0 ( $f_c \approx 0, n = 6$ ), 2 种滤膜均适合本研究. 采样过程中, 设计采集的若干野外空白滤膜中  $^{14}\text{C}$  含量 (pMC 值) 也近似等于 0. 在样品测试过程中, 任意挑选出 3 个样品进行了重复测试, 重复测试样品的总碳 (total carbon) 偏差均在 5% 以内, 利用 PCAMS 测的  $^{14}\text{C}$  的 pMC 值精度控制在 1% ~ 2%.

## 1.2 样品前处理

### 1.2.1 化学前处理过程

对玻璃纤维膜和特富龙膜, 采用目前国内、外实验室通用的 3A (acid-alkali-acid) 流程. 首先加入过量  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl, 加热去除碳酸盐, 洗成中性后加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH, 浸泡 8 ~ 12 h, 去除其中吸附的腐殖酸, 洗成中性后加入少量  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl, 除去在以上处理过程中可能产生的次生碳酸盐, 最后洗成中性并烘干备用.

### 1.2.2 总碳的转化

将适量样品加入已添加线状氧化铜和银丝并在  $600^\circ\text{C}$  高温下处理过的石英管中, 然后接入真空系统, 在  $1 \times 10^{-3}$  真空条件下抽取 3 h 以上后, 用液化气 + 氧气焰密封焊断. 密封好的石英管样品置于马弗炉中, 在  $860^\circ\text{C}$  条件下, 加热 2 h, 将样品中有机碳转化为  $\text{CO}_2$  气体.

### 1.2.3 提纯和合成

将上述处理好的样品置于 Crack 管中, 接入真空系统, 抽真空后, 将石英管在 Crack 管中破碎, 样品中的气体释放, 通过液氮 + 酒精的冷阱(温度控制在  $-70 \sim -100^{\circ}\text{C}$  之间)除去其中的水蒸气, 液氮冷阱将  $\text{CO}_2$  气体冷冻分离. 将其中一份  $\text{CO}_2$  气体做  $^{13}\text{C}$  同位素分析, 另一份  $\text{CO}_2$  气体再提纯 2~3 次后, 用液氮冷阱将其收集在置有 Zn、TiH<sub>2</sub> 和 Fe 粉并抽好真空的玻璃管中, 用火焊焊断封管. 将上一步所得到的样品玻璃管置于马弗炉中  $500^{\circ}\text{C}$  加热 3 h,  $600^{\circ}\text{C}$  加热 4 h 合成 AMS- $^{14}\text{C}$  测量专用石墨靶.

### 1.3 样品分析

$^{13}\text{C}$  同位素分析采用 Finnigan DELTA plus XL 质谱进行分析. 每个样品测定 2 次, 结果取其平均值, 仪器的测定相对标准偏差为  $\pm 0.1\%$ ;  $^{14}\text{C}$  的 pMC 值使用北京大学 NEC 公司小型化加速质谱 (PCAMS) 测定, 测量采用美国国家标准局 NBS OX I 和 OX II  $^{14}\text{C}$  草酸标准. 所有样品的石墨靶制备、 $^{13}\text{C}$  和总碳的分析均在中国科学院广州地球化学所实验室完成,  $^{14}\text{C}$  测定由北京大学核物理与技术国家重点实验室完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳质气溶胶的来源估计方法

大气中碳质气溶胶来源简单地分为生物碳和化石碳<sup>[7]</sup>. AMS 测定的  $^{14}\text{C}$  是样品相对于标准样品  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  的同位素丰度比, 以 pMC 表示, 其值代表碳质气溶胶中生物碳所占的比例(也用  $f_m$  表示). 生物体形成化石碳的漫长过程中  $^{14}\text{C}$  完全衰变, 最终经化石燃料燃烧等形式释放到大气中, 其 pMC 值为 0. 生物碳排放源保持与大气的物质交换, 产生的气溶胶中含有  $^{14}\text{C}$ , 由于受 20 世纪 50 年代以来热核武器试验影响, 生物来源碳的 pMC 值为  $107\%$ <sup>[19]</sup>, 近似为 1.1. 为消除核爆炸效应影响, 通过公式(1)和(2)校正<sup>[20]</sup>可得到消除核爆影响后的碳质气溶胶中生物碳所占比例  $f_c$ (表 1)和化石碳所占比例  $f_f$ .

$$f_c = \frac{f_m}{1.1} \quad (1)$$

$$f_f = 1 - f_c = 1 - \frac{f_m}{1.1} \quad (2)$$

### 2.2 TSP 浓度、生物碳和化石碳含量季节变化特征

本研究获得了 2007 年 2~7 月玻璃纤维滤膜样品的 TSP (total suspended particles) 质量浓度(表 1), 采样期间 TSP 浓度最高值出现 4 月中旬, 为

$292.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 平均浓度为  $188.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 与 Zhang 等<sup>[16]</sup>报道的拉萨“风季”(5~11 月) TSP 平均值  $176.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  相当. 由于气象因素可以影响气溶胶各成分的浓度, 因此在讨论生物碳和化石碳随时间的变化趋势时, 一般用其碳所占的质量分数代替浓度值<sup>[21]</sup>. 采样期间 TC (total carbon) 占 TSP 的质量分数平均为 7.57%, 变化范围在 4.65%~14.09% (图 2). 由  $f_c$  和  $f_f$  值乘以 TC 占 TSP 的质量分数分别得到生物碳和化石碳的质量分数. 从图 2 可以看出, 采样期间化石碳含量波动幅度较小, 说明气溶胶中化石碳存在稳定来源<sup>[21]</sup>. 虽然采样点位于拉萨市区西郊, 但靠近拉萨市区东、西向主干道的金珠西路, 交通排放的尾气常年来源稳定, 因此化石碳主要是来自机动车的排放. 生物碳质量分数从 2 月份下旬以来显著减少, 变化范围从 2.5%~8.7%, 冬季生物碳质量分数明显高于春季和夏季, 与冬季  $f_c$  均值高于其它季节一致(图 3).

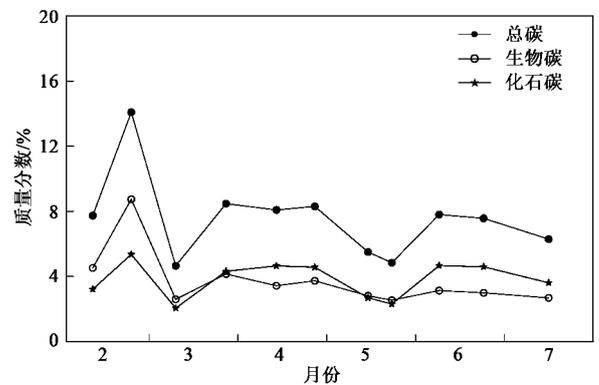


图 2 TC 和化石碳、生物碳含量变化

Fig. 2 Variations of content ratio of total carbon, fossil carbon and biogenic-derived carbon

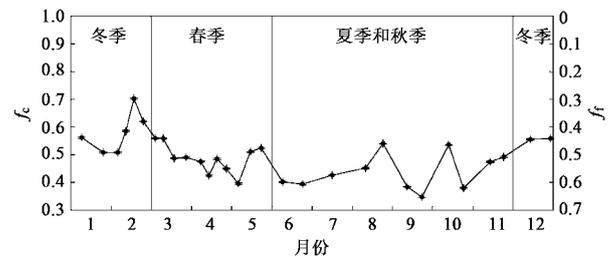


图 3  $f_c$  值和  $f_f$  值 ( $f_f = 1 - f_c$ ) 季节变化

Fig. 3 Seasonal variations of  $f_c$  and  $f_f$  ( $f_f = 1 - f_c$ ) values

### 2.3 拉萨 $f_c$ 值与世界其它地区对比

表 2 列出了拉萨与世界其它地区的  $f_c$  值. 世界范围对比可见, 城市  $f_c$  ( $f_f$ ) 值均低 (高) 于郊区或偏

远地区,说明城市碳质气溶胶中来自化石碳的比例较大,而化石碳主要受工业燃料燃烧和交通尾气等来源的影响, $f_c$  ( $f_i$ ) 值低(高)值反映城市大气环境污染状况相对严重.从城市地区对比可以看出,拉萨  $f_c$  均值为 0.493,高于北京、东京(表 2),说明拉萨大气环境受人类活动影响远小于世界上特大城市,与拉萨经济发展、工业生产水平相对落后,是我国大气污染程度低、空气质量较好的城市相符<sup>[22,23]</sup>.从郊区或偏远地区对比可以看出(表 2),

郊区或偏远地区  $f_c$  均值高于拉萨,这与 Tennessee Valley Region、Conroe<sup>[13,24]</sup> 等采样点周边植被状况较好,碳质气溶胶来源以生物源为主密切相关.如 Launceston 地区主要为植被覆盖,远离人类活动影响且没有化石碳的排放源,当地  $f_c$  值远高于拉萨等世界其它地区<sup>[12]</sup>.本研究采样地点位于拉萨市西郊,碳质气溶胶受汽车尾气排放等来源影响,同时也受周边植被状况、附近居民生产活动等产生的生物碳影响, $f_c$  均值表现出高于城市地区而低于郊区

表 2 拉萨市  $f_c$  值与世界其它地区对比Table 2 Comparison between  $f_c$  values in Lhasa and other regions in the world

采样地点	$f_c$ 值			采样时间	碳种类	文献	
	最小值	最大值	平均值				
城市地区	拉萨	0.357	0.702	0.493	2006 年 8 月 ~ 2007 年 7 月	TC	本研究
	北京(东单)	0.023	0.160	0.090	1993 年 9 ~ 12 月	TC	[14]
	北京(中关村)	0.190	0.360	0.280	1993 年 9 ~ 12 月	TC	[14]
	Tokyo			0.367	2002 年 4 月 ~ 2003 年 2 月	TC	[25]
郊区或偏远地区	Tennessee Valley Region	0.480	0.950	0.670	2001 ~ 2004 年	TC	[13]
	Nashville, TN	0.510	0.730	0.640	1999 年 6 月 21 日 ~ 7 月 13 日	TC	[26]
	Launceston, Tasmania	0.857	1.106	0.954	2002 年冬季、2003 年夏季、 冬季和 2004 年夏季	TC 和 OC	[12]
	Conroe, Houston	0.412	0.723	0.578	2000 年 8 月	TC	[24]

或偏远地区.

#### 2.4 $f_c$ 季节变化特征及来源探讨

前人研究工作大多限于短期采样,无法对不同季节的  $f_c$  值进行比较(表 2).拉萨气溶胶采样周期持续为 1 a,  $f_c$  值的季节变化(图 3)特征表现为冬季较高,春季降低,而夏、秋季较低.

冬季  $f_c$  均值为 0.575,高于年平均均值 0.493,表明碳质气溶胶以生物碳来源为主.文献[13,27]研究表明,冬季生物碳主要来源为居民使用木材取暖、农业废弃物燃料及森林火灾.事实上,冬季太阳辐射弱、气温较低、对流层底部层结稳定、光合作用弱等因素会促使植物产生的 VOCs 等生物碳减少<sup>[12,13]</sup>,导致冬季  $f_c$  将出现低值.拉萨冬季  $f_c$  高值的主要原因应归结于当地居民使用木材、农业废弃物、干牛粪等作为燃料的独特能源消耗结构.春季  $f_c$  处于一个下降阶段,主要是春季来自居民使用木材、农业废弃物、牛粪等燃料取暖产生的生物碳减少.尽管夏季和秋季  $f_c$  有波动,但总体上为全年的低值.碳质气溶胶中化石碳增加可能原因是 6 月拉萨进入旅游旺季,旅游的人数迅速增多,主干道上机动车使用增加等造成大气中化石碳含量的升高.值得注意的是,在 8 月下旬和 10 月中旬出现 2 个  $f_c$  异常高值(图 5),与采样点原始记录的附近路面施

工日期一致,表明地面扬尘中含有土壤表层有机质的碳质气溶胶的释放可能使  $f_c$  值增大<sup>[28,29]</sup>.

#### 2.5 $^{13}\text{C}$ 季节变化特征及来源探讨

不同季节大气 TSP 中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  的变化情况,按春(3~5 月)、夏(6~8 月)、秋(9~11 月)、冬(12~2 月)4 个季节分别进行统计,结果表明(表 3), $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  在 4 个季节的平均值变化很小(-26.1‰ ~ -25.5‰),春、夏季的值略高于秋、冬季. Cachier 等<sup>[30]</sup> 研究认为,气溶胶中来自非生物源的  $\delta^{13}\text{C}$  值高于生物源的值,拉萨夏季  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  偏大可能是由于夏季碳质气溶胶中非生物源的化石碳的增加.研究表明<sup>[31-33]</sup>,不同来源的碳有不同的  $\delta^{13}\text{C}$  范围: $\text{C}_4$  植物  $\delta^{13}\text{C}$  范围为 -18‰ ~ -8‰;  $\text{C}_3$  植物  $\delta^{13}\text{C}$  为 -33‰ ~ -22‰;煤  $\delta^{13}\text{C}$  为 -27‰ ~ -22‰;天然气为 -60‰ ~ -35‰;化石燃料为 -40‰ ~ -25‰.由于不同来源碳的  $\delta^{13}\text{C}$  存在差异,通过  $\delta^{13}\text{C}$  探讨碳的来源成为可能<sup>[34-36]</sup>.拉萨  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  变化范围(表 1)包含在多种碳源的  $\delta^{13}\text{C}$  值范围之内,因而通过  $\delta^{13}\text{C}$  很难确定其碳质气溶胶的来源. Ke 等<sup>[13]</sup> 在 Tennessee Valley Region 类似研究也表明,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$  变化范围很小(-27.2‰ ~ -25.0‰),仅利用  $\delta^{13}\text{C}$  不能识别出碳质气溶胶的具体来源.文献[13,36,

37]指出,  $\delta^{13}C_{TC}$  变化范围很小, 说明碳来源为单一, 或受几个稳定均匀混合源的影响. 拉萨  $\delta^{13}C_{TC}$  的变化范围很小(表 1 和表 3), 其来源可能单一,

但考虑到<sup>14</sup>C 分析结果(图 3), 碳质气溶胶来源是不可能归结为单一来源, 应该受到生物质燃烧、机动车尾气等几个均匀混合的稳定来源的影响.

表 3 不同季节 TC 的  $\delta^{13}C_{TC}$  值统计结果<sup>1)</sup>/‰

Table 3 Seasonal statistical data of  $\delta^{13}C/‰$

年平均值	春季			夏季			秋季			冬季		
	最大值	最小值	平均值									
-25.8	-25.1	-25.9	-25.5	-25.2	-25.9	-25.6	-25.7	-26.3	-26.0	-25.8	-26.4	-26.1

1) 春、夏、秋、冬样品数分别为 11、5、6、8

### 3 结论

(1) 拉萨  $f_c(f_i)$  均值要明显高(低)于东京、北京等特大城市, 拉萨大气受机动车尾气排放产生的化石碳影响较小, 城市空气质量较好.

(2)  $f_c$  值的季节变化明显, 冬季较高, 夏、秋季较低. 冬季高值主要与当地独特的能源消费结构所产生的大量生物碳有关. 夏、秋季旅游旺季机动车的大量使用所排放的尾气可能造成了  $f_c$  值的较低值. 化石碳质量分数变化说明, 以机动车尾气排放为主的化石碳来源稳定, 生物碳质量分数变化也解释了冬季  $f_c$  出现高值的原因.

(3)  $\delta^{13}C_{TC}$  季节变化特征并不明显, 春、夏季略高于秋、冬季, 夏季  $\delta^{13}C_{TC}$  偏大可能是由于夏季碳质气溶胶中非生物源的化石碳的增加.  $\delta^{13}C_{TC}$  变化范围很小, 无法用来判断碳质气溶胶的具体来源, 但结合  $f_c$  值判断, 拉萨碳质气溶胶可能受到生物质燃烧、机动车尾气等几个均匀混合的稳定来源的影响.

致谢: 西洛为样品采集做了大量工作, 在此表示感谢. 中国科学院青藏高原研究所拉萨部工作人员对本文的完成也提供很大帮助, 一并表示致谢.

#### 参考文献:

- [1] IPCC WG II. The physical science basis, changes in atmospheric constituents and in radiative forcing [R]. Cambridge UK: Cambridge University Press, 2007. 56-69.
- [2] Venkataraman C, Habib G, Eiguren F A, *et al.* Residential biofuels in south Asia: Carbonaceous aerosol emissions and climate impacts [J]. *Science*, 2005, **307**(5714): 1454-1456.
- [3] Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J T, *et al.* Aerosols, climate, and the hydrological cycle [J]. *Science*, 2001, **294**(5549): 2119-2124.
- [4] Künzli N, Kaiser R, Medina S, *et al.* Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment [J]. *Lancet*, 2000, **356**(9232): 795-801.
- [5] Chow J C, Watson J G, Chen L W, *et al.* Exposure to PM<sub>2.5</sub> and PAHs from the Tong Liang, China epidemiological study [J]. *J*

*Environ Sci Heal A*, 2006, **41**(4): 517-542.

- [6] Shao L, Shi Z, Jones T P, *et al.* Bioreactivity of particulate matter in Beijing air: Results from plasmid DNA assay [J]. *Sci Total Environ*, 2006, **367**(1): 261-272.
- [7] Currie L A, Klouda G A, Cooper J A. Mini-radiocarbon measurements, chemical selectivity, and the impact of man on environmental pollution and climate [J]. *Radiocarbon*, 1980, **22**: 349-362.
- [8] Currie L A. Evolution and multidisciplinary frontiers of <sup>14</sup>C aerosol science [J]. *Radiocarbon*, 2000, **42**(1): 115-126.
- [9] Clayton G D, Arnold J R, Patty F A. Determination of sources of particulate atmospheric carbon [J]. *Science*, 1955, **122**(3173): 751-753.
- [10] Hildemann L M, Klinedinst D B, Klouda G A, *et al.* Sources of urban contemporary carbon aerosol [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**(9): 1565-1576.
- [11] Szidat S, Jenk T M, Gaggeler H W, *et al.* Source apportionment of aerosols by <sup>14</sup>C measurements in different carbonaceous particle fractions [J]. *Radiocarbon*, 2004, **46**(1): 475-484.
- [12] Jordan T B, Seen A J, Jacobsen G E, *et al.* Radiocarbon determination of woodsmoke contribution to air particulate matter in Launceston, Tasmania [J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**(14): 2575-2582.
- [13] Ke L, Ding X, Tanner R L, *et al.* Source contributions to carbonaceous aerosols in the Tennessee Valley Region [J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**(39): 8898-8923.
- [14] 邵敏, 李金龙, 唐孝炎, 等. 大气气溶胶含碳组分的来源研究: 加速器质谱法 [J]. *核化学与放射化学*, 1996, **18**(4): 234-238.
- [15] Yang F, He K, Ye B, *et al.* One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai [J]. *Atmos Chem Phys*, 2005, **5**(9): 1449-1457.
- [16] Zhang D D, Peart M, Jim C Y, *et al.* Precipitation chemistry of Lhasa and other remote towns, Tibet [J]. *Atmos Environ*, 2003, **37**(2): 231-240.
- [17] Zhang D, Iwasaka Y, Shi G, *et al.* Soot particles and their impacts on the mass cycle in the Tibetan atmosphere [J]. *Atmos Environ*, 2001, **35**(34): 5883-5894.
- [18] Liu K, Guo Z, Lu X, *et al.* Improvements of PKUAMS for precision <sup>14</sup>C analysis of the project of Xia-Shang-Zhou Chronology [J]. *Nucl Instrum Meth B*, 2000, **172**(1-4): 70-

- 74.
- [19] Levin I, Kromer B. The tropospheric  $^{14}\text{C}$  level in mid-latitudes of the Northern Hemisphere (1959-2003) [J]. *Radiocarbon*, 2004, **46**(3): 1261-1272.
- [20] Levin I, Hesshaimer V. Radiocarbon—A unique tracer of global carbon cycle dynamics [J]. *Radiocarbon*, 2000, **42**(1): 69-80.
- [21] Takahashi K, Hirabayashi M, Tanabe K, *et al.* Radiocarbon content in urban atmospheric aerosols [J]. *Water Air Soil Poll*, 2007, **185**(1-4): 69-80.
- [22] 黄琼中. 拉萨市环境空气质量与气象特征分析 [J]. *中国环境监测*, 2001, **17**(6): 50-53.
- [23] 西藏自治区环境保护局. 西藏自治区环境公报 [R]. 2006-2007.
- [24] Lemire K R, Allen D T, Klouda G A, *et al.* Fine particulate matter source attribution for Southeast Texas using  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratios [J]. *J Geophys Res*, 2002, **107**(D22): 4631-4638.
- [25] Shibata K, Endo M, Yamamoto N, *et al.* Temporal variation of radiocarbon concentration in airborne particulate matter in Tokyo [J]. *Radiocarbon*, 2004, **46**(1): 485-490.
- [26] Lewis C W, Klouda G A, Ellenson W D, *et al.* Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime  $\text{PM}_{2.5}$  ambient aerosol in Nashville, TN [J]. *Atmos Environ*, 2004, **38**(35): 6053-6061.
- [27] Tanner R L, Parkhurst W J, Menichol A P, *et al.* Fossil sources of ambient aerosol carbon based on  $^{14}\text{C}$  measurements [J]. *Aerosol Sci Tech*, 2004, **38**(14): 133-139.
- [28] Hildemann L M, Markowski G R, Cass G R, *et al.* Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol [J]. *Environ Sci Technol*, 1991, **25**(4): 744-759.
- [29] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, *et al.* Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, **27**(13): 2700-2711.
- [30] Cachier H. Combustion carbonaceous aerosols in the atmosphere: implications for ice-core studies [A]. In: *Ice-core studies of biogeochemical cycles* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 313-346.
- [31] Fritz P, Fontes J C. *Handbook of environmental isotope geochemistry* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1980. 488-496.
- [32] Schoell M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, **44**(5): 649-661.
- [33] Whiticar M J. Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases [J]. *Int J Coal Geol*, 1996, **32**(1-4): 191-215.
- [34] Currie L A, Klouda G A, Benner B A, *et al.* Isotopic and molecular fractionation in combustion; three routes to molecular marker validation, including direct molecular 'dating' (GC/AMS) [J]. *Atmos Environ*, 1999, **33**(17): 2789-2806.
- [35] Wang Y Q, Zhang X Y, Arimoto R, *et al.* Characteristics of carbonate content and carbon and oxygen isotopic composition of northern China soil and dust aerosol and its application to tracing dust sources [J]. *Atmos Environ*, 2005, **39**(14): 2631-2642.
- [36] Widory D, Roy S, Le Moullec Y, *et al.* The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes [J]. *Atmos Environ*, 2004, **38**(7): 953-961.
- [37] Ho K F, Lee S C, Cao J J, *et al.* Variability of organic and elemental carbon, water soluble organic carbon, and isotopes in Hong Kong [J]. *Atmos Chem Phys*, 2006, **6**(19): 4569-4576.