

西南典型高原山地城市大气黑碳气溶胶污染特征及来源解析

周瑞国^{1,3}, 梁隆超^{2,3,*}, 肖德安⁴, 董 娴², 陈 卓^{2,5}, 仇广乐³

(1. 潍坊市勘察测绘研究院, 山东 潍坊 261041; 2. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵阳 550001;
3. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 4. 贵州理工学院
资源与环境工程学院, 贵阳 550003; 5. 贵阳市大气细粒子和大气污染化学重点实验室, 贵阳 550001)

摘 要: 利用大气细颗粒物采样仪器(青岛崂应 2050 型)和黑碳仪(SootScan™ Model OT21), 于 2016 年 5 月至 2017 年 4 月对贵阳市城区大气黑碳进行了连续采样和监测。结果表明, 大气黑碳的浓度为 1.17~12.77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均值为 5.19 \pm 1.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 季节变化特征呈现为冬季>秋季>春季~夏季。大气黑碳气溶胶含量与大气细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度及钾离子含量呈显著正相关性, 相关系数分别为 $R^2=0.64$ ($P<0.01$) 和 $R^2=0.31$ ($P<0.01$)。源解析结果显示, 化石燃料(51.9%)、生物质燃烧(32.4%)和餐饮油烟排放(15.7%)是大气黑碳气溶胶的主要来源。后向轨迹模型 HYSPLIT 显示, 贵阳市全年大气污染气团主要来自我国境内, 污染气团的来源与贵阳市大气主导风向有关。

关键词: 黑碳; 季节变化; 影响因素; 来源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2021)04-0375-06 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2021.49.028

黑碳(BC)气溶胶是大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)的重要组成部分之一。黑碳气溶胶因其多孔性、粒径小等特点, 易捕捉大气中污染物, 能吸收可见光而使得大气能见度下降^[1-3]。在大气边界层, 黑碳粒子易吸收太阳辐射, 造成气候变暖^[4-6]。流行病学研究表明, 黑碳会导致呼吸道及心血管疾病^[7-8]。Hvidtfeldt 等^[9]对长期暴露于黑碳气溶胶下的死亡率进行了研究, 认为许多疾病与黑碳暴露相关。

黑碳气溶胶的来源主要与化石燃料和生物质燃料的不完全燃烧有关^[10]。我国是全球大气黑碳排放量最大的国家, 约占总排放量的 17%^[11-12]。大气中的黑碳最终会通过大气干湿沉降返回地球表面^[13]。近年来, 随着我国大气污染的严峻形势, 人们对黑碳气溶胶的污染特征、来源及健康风险研究逐渐增多, 并取得了丰富的成果。大量调查数据显示, 我国城市大气黑碳日均浓度多介于 1.1~5.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 最高可达 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[14-23]。Liu 等^[24]对黑碳气溶胶微物理特性观测研究显示, 气溶胶粒径增加

会改变黑碳形貌和影响黑碳密度。Xie 等^[25]研究认为, 黑碳气溶胶的增加增强了季风系统动力环流, 导致全球季风的变化。

本研究拟对我国西南具有典型高原山地气候特征的贵阳市, 开展大气黑碳气溶胶的研究, 初步探讨大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 中黑碳气溶胶的污染特征、影响因素及潜在来源, 以期为我国城市大气污染物防治工作提供数据支持。

1 材料和方法

1.1 样品采集

采样时间 2016 年 5 月至 2017 年 4 月, 采样地点贵阳市云岩区($E106^{\circ}07' \sim 107^{\circ}17'$, $N26^{\circ}11' \sim 27^{\circ}22'$), 为城区交通、居住、商业和学习等综合区域。采样点设在距离地面 20 m 的 7 楼顶层, 周围无高大树木和建筑物遮挡, 无明显工业排放源。

1.2 实验室分析

大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 样品采集, 采用国产青岛崂

收稿日期: 2020-09-15; 改回日期: 2020-12-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(21767007); 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2011]2089); 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2018]1111); 贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[20175726])。

第一作者简介: 周瑞国(1970-), 男, 高级工程师, 注册土木工程师(岩土), 研究方向为水文地质、工程地质与环境地质。E-mail: 15689195866@163.com.

* 通讯作者: 梁隆超(1986-), 男, 博士, 研究方向为大气污染及来源解析。E-mail: liangle139@126.com.

应 2050 型智能空气综合采样器,样品以石英滤膜($\phi = 90 \text{ mm}$, Waterman) 收集,气体流量为 100 L/min ,每个样品采集 24 h (早晨 8:00~次日早晨 8:00),共采集样品 189 个。样品采集前,石英滤膜进行超净处理,置于马弗炉中, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 5 h ; 采样前与采集后,石英滤膜进行恒重处理,置于恒温恒湿箱(HWS-250BX,天津泰斯特公司) 48 h ,以 0.01 mg 精度分析天平(Mettler-Toledo XP205,瑞士梅特勒-托利多)称重并记录,计算样品大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度。大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 样品采集后,采用元素分析仪(Elementar vario MACRO cube,德国艾利蒙塔公司)分析总碳,采用黑碳仪(SootScan™ Model OT21,美国 Magee 科学公司)分析黑碳,总碳与黑碳的差值为有机碳。本文黑碳观测数据以 880 nm 红外光作为检测光,黑碳质量衰减系数为 $16.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[26]。大气颗粒物中钾离子(K^+),采用高温密闭消解,电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS (Agilent 7700, USA) 进行检测。

1.3 数据质量控制

以空白和平行样品(每 10 个样品插入 1 个平行样)控制实验数据质量。空白滤膜未检测出黑碳和有机碳(OC),平行样品分析结果相对标准偏差均小于 5%。钾离子测量数据质量,采用空白、平行和标准物质(GBW07305a)进行控制,其空白值低于检出限 $0.1 \text{ } \mu\text{g/L}$,精密度 $< 3\%$,标准物质回收率为 $97.1\% \sim 120.5\%$ 。

2 结果与分析

2.1 黑碳浓度变化特征

贵阳市大气黑碳日平均浓度介于 $1.17 \sim 12.77$

$\mu\text{g}/\text{m}^3$,平均值为 $5.19 \pm 1.97 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。月平均浓度,见表 1。由表 1 可以看出,黑碳浓度在 12 月和 1 月较高,最大值出现在 1 月;7 月、4 月和 2 月较低,最小值出现在 2 月。有机碳日均含量介于 $7.14 \sim 52.66 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$,平均值为 $17.06 \pm 7.29 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。有机碳浓度在 12 月和 1 月较高,最大值出现在 1 月;2 月至 8 月较低,最小值出现在 7 月。本次研究的大气黑碳日平均浓度($5.19 \pm 1.97 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$),略高于仇广乐等^[27]报道的 2008 年贵阳市大气黑碳日平均浓度 $4.13 \pm 1.79 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$,可能与贵阳市近年来工矿业经济快速发展有关。

全年黑碳浓度频数呈现出对数正态分布($p = 0.065$),主要分布在 $2 \sim 8 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间,占 91%,其次是 $8 \sim 9 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $9 \sim 10 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1 \sim 2 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $10 \sim 13 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$,分别各占 3.7%、3.2%、2.6%、2.6%(图 1a)。有机碳浓度频数亦呈对数正态分布($p = 0.200$),主要分布在 $5 \sim 35 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间,所占比例为 98.9%,其它浓度区间分布频数相对较少(图 1b)。

贵阳市大气黑碳和有机碳浓度季节变化特征见图 2。大气黑碳浓度季节变化呈现冬季>秋季>夏季 \approx 春季的特征(图 2a)。冬季最高,取暖燃煤用量的增加,可能是导致高浓度的直接因素。有机碳浓度季节变化呈现与黑碳一致的变化规律,总体冬季>秋季,而春季和夏季差异不显著(图 2b)。

2.2 影响因素

由图 3a 可见,黑碳与大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度呈显著正相关性,相关系数为 $R^2 = 0.65$ ($P < 0.001$),说明两者的潜在同源性。图 3b 所示,黑碳浓度与大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 中的钾离子(K^+)浓度,呈现出显著的相关性 $R^2 = 0.31$ ($P < 0.01$)。由于钾离子是生物质

表 1 贵阳市黑碳和有机碳月变化浓度

Table 1 Monthly variations of black carbon and organic carbon concentrations in Guiyang

$\mu\text{g}/\text{m}^3$

时间	有机碳		黑碳		样品数/个
	平均值	范围	平均值	范围	
2016年05月	13.02±3.36	8.24~20.44	4.7±1.75	2.24~9.13	19
2016年06月	13.09±1.97	10.36~16.73	5.48±2.08	2.64~9.17	14
2016年07月	11.80±0.47	22.61~10.44	2.62±0.45	2.11~3.22	5
2016年08月	14.81±3.91	10.36~16.75	4.33±0.54	3.31~5.07	7
2016年09月	16.63±3.58	12.64~22.29	5.52±1.56	3.73~8.26	7
2016年10月	21.06±6.67	12.54~31.95	5.99±1.56	4.39~9.00	13
2016年11月	16.46±2.61	11.57~21.22	5.30±0.94	3.36~6.75	11
2016年12月	26.13±4.29	19.68~34.56	7.28±1.18	5.67~11.11	17
2017年01月	26.04±10.04	7.14~52.66	7.24±2.27	3.63~12.77	23
2017年02月	13.56±3.39	7.66~18.76	4.08±1.46	1.17~6.86	19
2017年03月	14.49±4.88	7.20~24.57	4.50±1.49	2.18~7.83	27
2017年04月	13.60±5.29	7.79~25.39	3.94±1.11	2.26~5.97	27

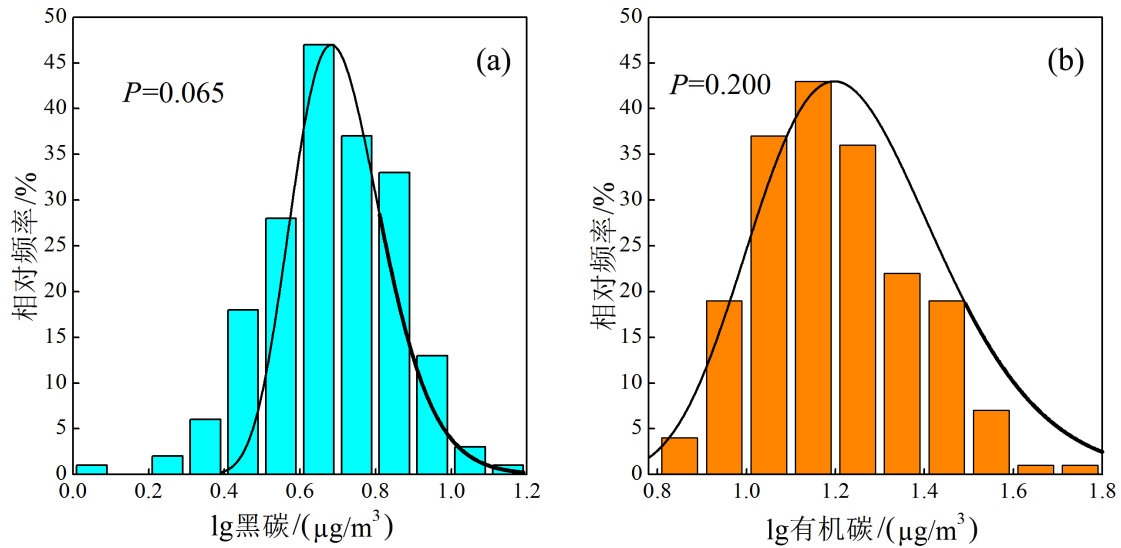
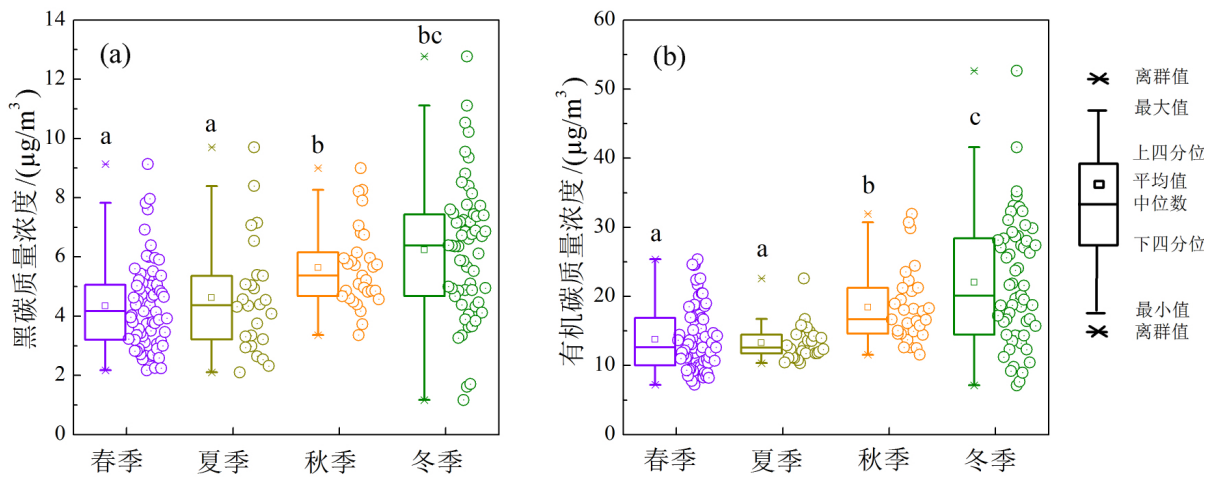


图 1 贵阳市大气颗粒物 PM_{2.5} 黑碳与有机碳浓度频率分布

Fig. 1 Frequency distribution of black carbon and organic carbon of PM_{2.5} in Guiyang



图中不同的小写字母表示不同季节之间黑碳、有机碳质量浓度差异显著 ($P < 0.05$)

图 2 贵阳市黑碳与有机碳含量的季节变化

Fig. 2 Concentration of black carbon and organic carbon in the four seasons

燃烧的标识元素^[28],两者之间的正相关关系暗示了黑碳来源于生物质燃烧,诸如贵阳市周边秸秆、枯枝落叶等有关。

贵阳市周边秸秆、落叶等焚烧以及燃煤取暖等活动,主要发生在秋季、冬季。进一步分析发现,秋冬季节与春夏季节黑碳与钾离子浓度的相关系数,分别为 $R^2=0.312$ ($P < 0.01$, $n=89$) 和 $R^2=0.147$ ($P < 0.05$, $n=95$),暗示了秋冬季节生物质燃烧与燃煤取暖对黑碳气溶胶的影响,与春夏季节相比更为显著,这可能也是秋冬季节黑碳浓度升高的重要原因之一。通常,气象要素因子,例如:风速、温度、湿度及光照等,均可能影响大气颗粒物、黑碳气溶胶的

迁移演化^[29]。

2.3 黑碳气溶胶的来源解析

采用正交矩阵因子分析方法 (PMF5.0, EPA; 运行条件: 参数因子设置 3,黑碳模拟值与实测值相关系数 $R^2 > 0.99$, 组分信噪比 $S/N > 2$),对大气黑碳的潜在来源进行分析。由图 4 可知,因子 1 以 K、Na、OC 为主要成分,占黑碳贡献的 32.4%,代表了生物质燃烧来源;因子 2 以 OC、Al、Fe、Ca、Mn、Cu、Zn、As、Pb 为主要成分,贡献率为 51.9%,代表了化石燃料燃烧排放,包括燃煤、石油等来源;因子 3 以 OC、Na、Ca、Mg、Ni、Mo 为主要成分,贡献率为 15.7%,代表了餐饮油烟类来源。这一结果表明,贵阳市黑碳

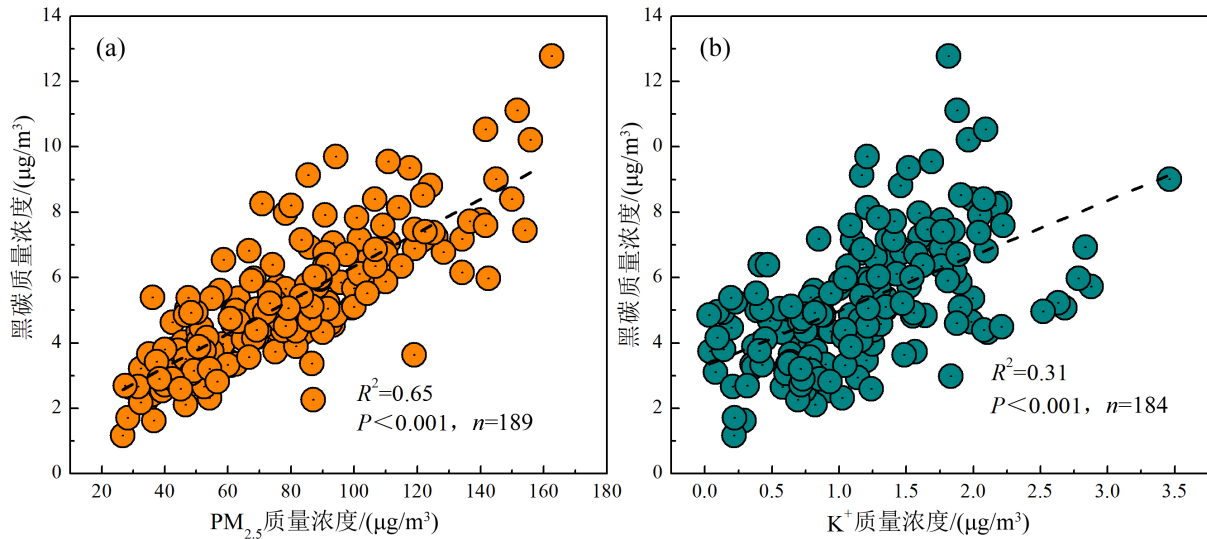
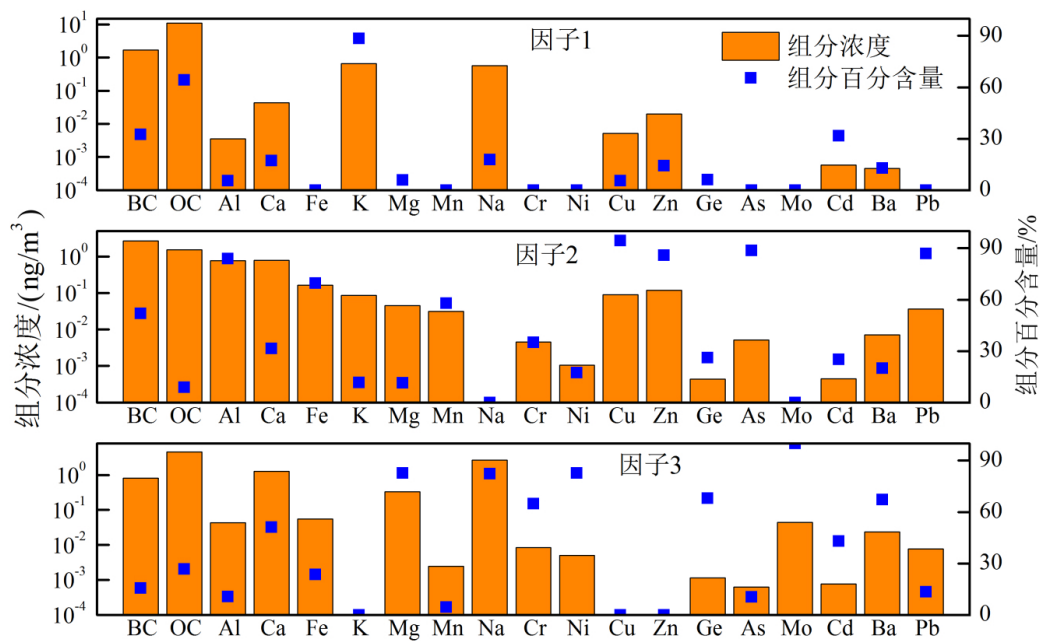
图3 贵阳市大气黑碳浓度与大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 及 K^+ 之间的关系Fig. 3 Relationships between Black carbon and $PM_{2.5}$ concentration and K^+ concentration

图4 黑碳因子源谱图

Fig. 4 Source profiles of black carbon

气溶胶来源,主要包括化石燃料燃烧、生物质燃烧和餐饮油烟排放。

3 结论

本研究以连续一年的大气细颗粒物 $PM_{2.5}$ 为对象,开展了贵阳市城区大气黑碳气溶胶含量特征、季节变化规律、影响因素和污染物潜在来源等方面的研究,取得以下主要结论:

1) 贵阳市大气黑碳日均浓度介于 $1.17 \sim 12.77$

$\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均值为 $5.19 \pm 1.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 季节变化特征呈现冬季 > 秋季 > 春季 \approx 夏季。大气黑碳浓度与大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 质量浓度和钾离子浓度呈正相关关系, 相关系数分别为 $R^2 = 0.65$ ($P < 0.01$) 和 $R^2 = 0.31$ ($P < 0.01$)。

2) 贵阳市大气黑碳气溶胶来源初步分析发现, 化石燃料燃烧、生物质燃烧及餐饮油烟排放是大气黑碳气溶胶的3个主要来源, 贡献率分别为 51.9%、32.4% 和 15.7%。

参 考 文 献

- [1] 许黎,冈田菊夫,张鹏,等. 北京地区春末-秋初气溶胶理化特性的观测研究[J]. 大气科学,2002,26(3): 401-411.
- [2] Bond T C, Zarzycki C, Flanner M G, et al. Quantifying immediate radiative forcing by black carbon and organic matter with the specific forcing pulse [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(4): 1505-1525.
- [3] McConnell J R, Edwards R, Kok G L, et al. 20 Th-century industrial black carbon emissions altered arctic climate forcing [J]. Science, 2007, 317(5843): 1381-1384.
- [4] Chung C E, Ramanathan V, Carmichael G, et al. Anthropogenic aerosol radiative forcing in Asia derived from regional models with atmospheric and aerosol data assimilation [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(13): 6007-6024.
- [5] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon [J]. Nature Geoscience, 2008, 1(4): 221-227.
- [6] Zhou J M, Zhang R J, Cao J J, et al. Carbonaceous and ionic components of atmospheric fine particles in Beijing and their impact on atmospheric visibility [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2012, 12(4): 492-502.
- [7] Geng F H, Hua J, Mu Z, et al. Differentiating the associations of black carbon and fine particle with daily mortality in a Chinese city [J]. Environmental Research, 2013, 120: 27-32.
- [8] Janssen N A, Hoek G, Simic-Lawson M, et al. Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM₁₀ and PM_{2.5} [J]. Environmental Health Perspectives, 2011, 119(12): 1691-1699.
- [9] Hvidtfeldt U A, Geels G, Ketzel M, et al. Long-term residential exposure to PM_{2.5} constituents and mortality in a Danish cohort [J]. Environment International, 2019, 133: 105268.
- [10] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Report to Congress on Black Carbon[R]. 2012. <http://www.epa.gov/blackcarbon/2012report/fullreport.pdf>.
- [11] Chameides W L, Bergin M. Climate change soot takes center stage [J]. Science, 2002, 297(5590): 2214-2215.
- [12] Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, et al. Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(14): 5131-5153.
- [13] Bond T C, Doherty S J, Fahey D W, et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2013, 118(11): 5380-5552.
- [14] Zhang T R, Wooster M J, Green D C, et al. New field-based agricultural biomass burning trace gas, PM_{2.5}, and black carbon emission ratios and factors measured in situ at crop residue fires in Eastern China [J]. Atmospheric Environment, 2015, 121(SI): 22-34.
- [15] 张昕,李忠勤,明镜,等. 乌鲁木齐河源区黑碳气溶胶浓度特征及其来源分析[J]. 环境科学学报, 2019, 39(1): 212-221.
- [16] 程丁,吴晨,吴兑,等. 深圳市城区和郊区黑碳气溶胶对比研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(5): 1653-1662.
- [17] 黄超,赵锦慧,何超,等. 2015年秋冬季武汉城区黑碳气溶胶的分布及源区分析[J]. 生态环境学报, 2018, 27(3): 542-549.
- [18] Wang Q Y, Huang R J, Cao J J, et al. Contribution of regional transport to the black carbon aerosol during winter haze period in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2016, 132: 11-18.
- [19] Yan C Q, Zheng M, Shen G F. Characterization of carbon fractions in carbonaceous aerosols from typical fossil fuel combustion sources [J]. Fuel, 2019, 254: 115620.
- [20] 花艳,汤莉莉,刘丹彤,等. 南京春夏秸秆焚烧期间大气黑碳气溶胶来源解析[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(1): 147-155.
- [21] 孙天乐,何凌燕,曾立武,等. 无锡市大气PM_{2.5}中黑碳的粒径分布与混合态特征[J]. 中国环境科学, 2015, 35(4): 970-975.
- [22] 魏桢,朱余,张劲松,等. 合肥市黑炭气溶胶浓度分布和变化特征研究[J]. 中国环境监测, 2015, 31(6): 22-27.
- [23] 杨卫芬,程钟,沈琰. 常州城区秋冬季黑炭气溶胶的浓度变化特征[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(5): 11-14.
- [24] Liu H, Pan X L, Liu D T, et al. Mixing characteristics of refractory black carbon aerosols at an urban site in Beijing [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, 20: 5771-5785.
- [25] Xie X, Myhre G, Liu X, et al. Distinct responses of Asian summer monsoon to black carbon aerosols and greenhouse gases [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, 20: 11823-11839.
- [26] Greiling M, Drinovec L, Močnik G, et al. Evaluation of measurements of light transmission for the determination of black carbon on filters from different station types [J]. Atmospheric Environment, 2019, 198: 1-11.
- [27] 仇广乐,刘娜,冯新斌,等. 贵阳市大气黑碳污染特征[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 1018-1022.
- [28] Cheng Y, Engling G, He K B, et al. Biomass burning contribution to Beijing aerosol [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(15): 7765-7781.
- [29] Chen Y, Schleicher N, Fricker M, et al. Long-term variation of black carbon and PM_{2.5} in Beijing, China with respect to meteorological conditions and governmental measures [J]. Environmental Pollution, 2016, 212: 269-278.

Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in the Atmosphere of Typical Plateau City in Southwest China

ZHOU Ruiguo^{1,3}, LIANG Longchao^{2,3}, XIAO Dean⁴, DONG Xian²,
CHEN Zhuo^{2,5}, QIU Guangle³

(1. Weifang Institute of Exploration and Mapping, Weifang 261041, China; 2. School of Chemistry and Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 4. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China; 5. State Key Laboratory of Atmospheric Fine Particles and Air Pollution Chemistry of Guiyang, Guiyang 550001, China)

Abstract: Atmospheric fine particle in Guiyang City was collected with Laoying Model 2050 during May 2016 to April 2017 and measured for black carbon (BC) using Aethalometer (SootScan™ Model OT21). Results showed that concentrations of BC ranged from 1.17 to 12.77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, with an average of $5.19 \pm 1.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Seasonal variation of BC was in the order of winter > autumn > spring \approx summer. Significantly positive correlations between BC and $\text{PM}_{2.5}$ ($R^2=0.64$, $P < 0.01$) as well as between potassium ion ($R^2 = 0.31$, $P < 0.01$) were observed. Sources apportionment suggested BC originated from fossil fuels (51.9%), biomass burning dust (32.4%), and catering fume emissions (15.7%). Cluster analyses on back-trajectories illustrated that the impacted air mass mainly came from domestic regions, and was controlled by dominant wind directions in Guiyang.

Key words: black carbon; seasonal variation; influencing factors; source apportionment