北京市大气颗粒物中生物质燃烧排放贡献的季节特征*

郑晓燕[①②] 刘咸德[①**] 赵峰华[②] 段凤魁[③] 虞 统[④] H. Cachier[⑤]

(① 中国环境科学研究院, 北京 100012; ② 中国矿业大学(北京)资源与安全工程学院, 北京 100083; ③ 清华大学环境工程系, 北京 100084; ④ 北京市环境保护监测中心, 北京 100044; ⑤ Laboratory of Climate and Environmental Sciences, National Center of Scientific Research-Commission of Atomic Energy (CNRS-CEA), Gif-sur-Yvette, F-91198 France)

摘要 研究了 1997 年 11 月~1998 年 10 月期间一年四季北京郊区十三陵(一号站)和市区天坛(五号站)采集的 110 个大气颗粒物样品中有机碳(OC)与水溶性钾(K^+)的质量浓度变化. 利用指示物 K^+定性识别了春耕(清明)、麦收、秋收、秋季落叶等 4 个生物质燃烧过程. 对 OC 与 K^+数据进行了回归分析, 用以表征生物质燃烧的特征, 并在此基础上评估了生物质燃烧对北京市大气颗粒物 OC 的贡献. 春耕(清明)、麦收、秋季落叶期间回归斜率在两站点之间比较一致, 表现了生物质燃烧排放的区域性特点. 回归截距的差异反映了两个站点的不同属性. 1998 年秋收时段北京市发生重污染事件, 二次有机碳大量形成, 生物质燃烧是主要排放源之一. 生物质燃烧排放具有季节性与周期性, 是北京市大气颗粒物有机碳的一个重要来源, 在生物质燃烧典型样品中, 其贡献高达三至六成.

关键词 生物质燃烧 水溶性钾 有机碳 大气颗粒物 回归分析

随着中国经济的快速增长和城市化过程, 许多城市空气污染形势比较严峻. 大气颗粒物是主要的污染物之一. 城市大气颗粒物污染主要来源于燃煤排放、土壤扬尘、工业粉尘、汽车尾气等.

生物质燃烧作为城市大气颗粒物污染来源之一, 其重要性在某种程度上被忽视. 2000 年 6 月 18~20 日的北京地区重大污染事件, 主要就是由于农田焚烧引起的生物质燃烧导致的[1]. 这在众多报道中作为偶发事件处理. 生物质燃烧的形式可以是农田焚烧、森林火灾, 也可以是农村生活燃料的使用. 生物质燃烧影响大气能见度, 危害人类健康, 具有气候效应, 正引起人们的更多关注[2]. 应该指出, 生物质燃烧是多

2005-01-28 收稿, 2005-04-18 收修改稿

* 国家重点基础研究专项经费(批准号: 2003CB415003)、国家自然科学基金(批准号: 20177036, 20477042)和中法先进研究计划(批准号: PRA E01-05)资助项目

** 联系人, E-mail: liuxdlxd@hotmail.com, liu.xiande@ua.ac.be

发事件, 具有季节性、周期性的特点.

生物质燃烧排放大气颗粒的主要组分为碳质颗粒和水溶性钾(K^+). 碳质颗粒的组分含量可以高达73%[3], 主要由有机碳(OC)和元素碳(EC)组成, 其中有机碳占碳质颗粒的 60%~90%. 碳质颗粒在总悬浮颗粒物(TSP)重量中约占 10%~15%, 在粒径小于 10 μm的可吸入尘(PM10)中占 20%~30%, 在粒径小于 2.5 μm的细颗粒(PM2.5)中约占 40%~60%[4]. 正是这些细小的颗粒对人体健康的影响最大, 对能见度和气候变化影响也更为显著.

K^+是生物质燃烧的指示物质之一[5], 可用于大气颗粒物中的生物质燃烧排放贡献的定性识别和评估. 本文研究讨论了 1997 年 11 月至 1998 年 10 月期间生物质燃烧排放的季节特征, 识别了 4 个生物质燃烧过程, 进而估算其对北京市大气颗粒物中OC的贡献.

1　实验部分

1.1　样品的采集

样品来自北京市的 2 个国控采样点, 一号站(1#)为北京北郊十三陵, 是清洁对照点; 五号站(5#)设在北京市区的天坛公园, 是城市居民生活区采样点. 从 1997 年 11 月至 1998 年 10 月, 每站每周分别采一个 24 小时大气总悬浮颗粒物(TSP)样品, 共 55 个样品. 两站点样品总数为 110, 其中 90%的样品在采样日期上对应一致. 采用大流量采样器(美国热电公司), 使用玻璃纤维滤膜(天津市造纸研究所提供)采集常规环境监测样品, 流量为 1.1 $m^3 \cdot min^{-1}$. 采样后滤膜避光保存.

1.2　水溶性钾的测定

准确称取大气颗粒物样品, 加入 30 mL 去离子水, 超声振荡 30 min, 取出后离心 20 min. 移取 5 mL 上清液, 加入 0.60 mL 硝酸铯, 定容至 10 mL. 用日立 Z-8200 型原子吸收光谱仪, 火焰原子吸收分光光度法测试水溶性钾的浓度.

1.3　有机碳和元素碳的测定

采用日本柳本(Yanaco)公司生产的 MT-5 型碳、氢、氮元素分析仪. 以含有 8%氧气的氦气为载气, 在 450℃条件下直接测定有机碳, 950℃测定OC和EC之总量, 差减法得EC值. 为避免碳酸盐干扰, 事先用加稀酸的方法将其去除[6]. 2003 年运用本方法和使用商业化的专用仪器(Sunset公司, 美国)热-光方法进行了测量比对. 10 个大气颗粒物样品的结果表明, 两种方法的总碳(OC+EC)均值比为 1.03, OC均值比为 1.05, EC均值比为 0.92, 数据一致性良好. 采用碳、氢、氮元素分析仪测量大气颗粒物OC和EC在前期研究工作中已得到成功应用[1,7].

2　结果与讨论

2.1　生物质燃烧的定性识别

图 1 显示了 1997 年 11 月~1998 年 10 月两站点

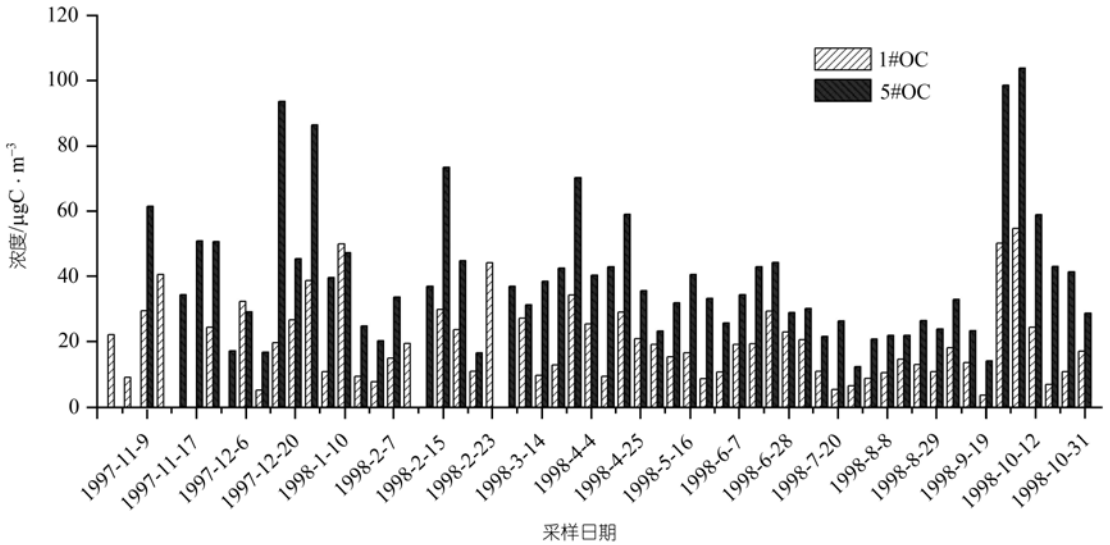


图 1　1997~1998 年度两采样点 OC 质量浓度变化时间序列图

大气颗粒物 OC 质量浓度变化的时间序列图. 由图 1 可知, 十三陵站 OC 浓度在 3.75 至 54.8 μgC • m^{-3} 之间变化, 年平均为 20.04 ± 12.07 μgC • m^{-3}; 天坛站 OC 浓度在 12.49 至 103.90 μgC • m^{-3} 之间变化, 年平均为 39.52 ± 20.60 μgC • m^{-3}, 几乎是十三陵站的两倍. 尽管两站间OC浓度相差较大, 但从其变化趋势上看基本一致, 都有夏季低, 秋冬季高的特点, 尤其是 1998 年 9 月底 10 月初两站点都同时发生了高浓度有机碳的大气颗粒物污染事件[8], 说明OC具有区域污染的特征. OC的来源比较复杂, 可以是直接排放的一次颗粒物, 也可以是通过大气化学反应生产的二次颗粒物. 作为一次颗粒物, OC可以来自各种燃烧过程如燃煤、燃油、汽车尾气、生物质燃烧等, 也可以是来自非燃烧过程如轮胎摩擦碎屑、含有腐殖酸的土壤尘.

图 2 是 1997 年 11 月~1998 年 10 月两采样点大气颗粒物 K^+质量浓度变化的时间序列图. 从图 2 可见, 十三陵站 K^+浓度在 0.03 至 3.90 μg • m^{-3} 之间变化, 年平均为 1.21 ± 0.97 μg • m^{-3}; 天坛站 K^+浓度在 0.13 至 6.0 μg • m^{-3} 之间变化, 年平均为 1.94 ± 1.39 μg • m^{-3}. 两站间的 K^+浓度变化趋势基本一致, 在 1997 年 11 月初、1998 年 3 月底至 4 月、5 至 6 月份、9 月底 10 月初这四个时段 K^+浓度明显高于相邻时段, 并且这四个时段分别对应秋季落叶、春耕与清明、麦收和秋收, 均是生物质燃烧过程频繁发生的时期. K^+是生物质燃烧的指示物质之一, 可认为 K^+浓度高是由于生物质燃烧引起的. 其中一号站和五号站的 K^+浓度最高值都出现在麦收期间, 分别为 3.90 和 6.00 μg • m^{-3}. 为了进一步研究生物质燃烧的季节特征, 围绕以上 4 个生物质燃烧过程我们划分了 4 个时段, 见表 1.

表 1 生物质燃烧过程的时段划分

生物质燃烧过程	时间
春耕(清明)	1998 年 3 月 14 日~1998 年 5 月 1 日
麦收	1998 年 5 月 1 日~1998 年 7 月 25 日
秋收	1998 年 9 月 19 日~1998 年 10 月 31 日
秋季落叶	1997 年 11 月 7 日~1997 年 12 月 7 日

2.2 不同季节的生物质燃烧过程的特征

有机碳和水溶性钾是生物质燃烧颗粒物的重要组分, OC 和 K^+的比率可用以表征不同季节的生物质燃烧排放. 对 OC 和 K^+的浓度数据进行了线性回归分析, 图 3 至 6 提供了秋收时段两个站点回归分析的结果. 一般说来, OC 可近似分为两部分: 一部分与水溶性钾无关, 对应于回归分析得到的截距; 另一部分与水溶性钾有关, 如生物质燃烧排放的 OC, 对应于

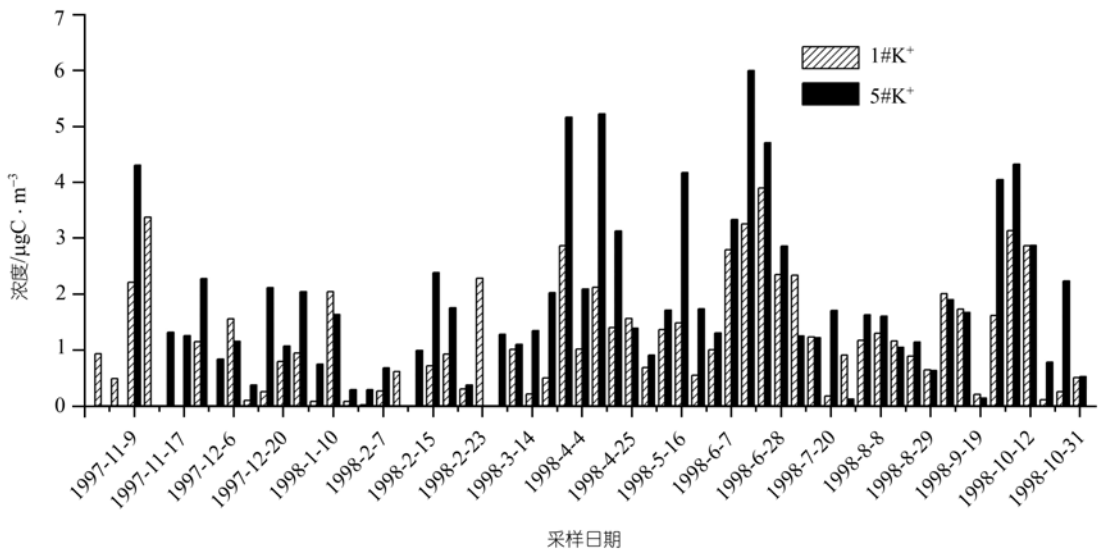


图 2 1997~1998 年度两采样点水溶性钾质量浓度变化时间序列图

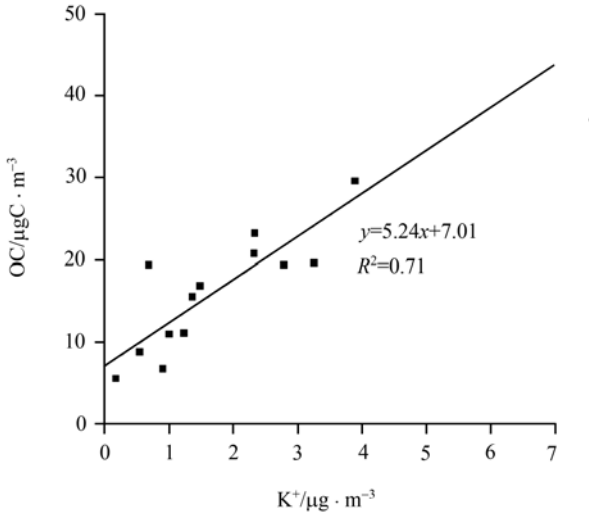


图 3　一号站麦收时段 OC 与 K^+回归分析图

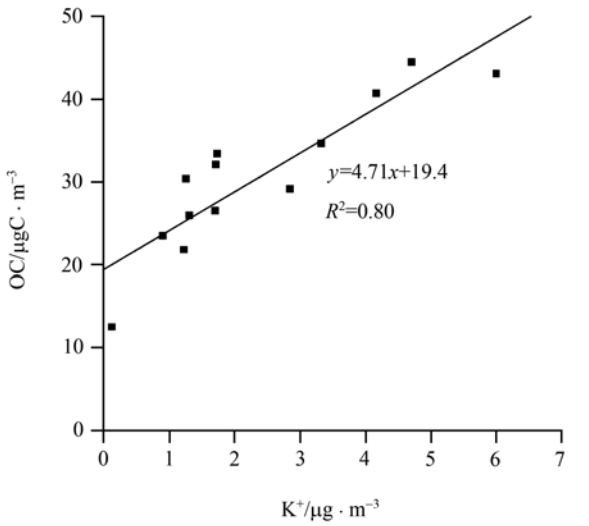


图 4　五号站麦收时段 OC 与 K^+回归分析图

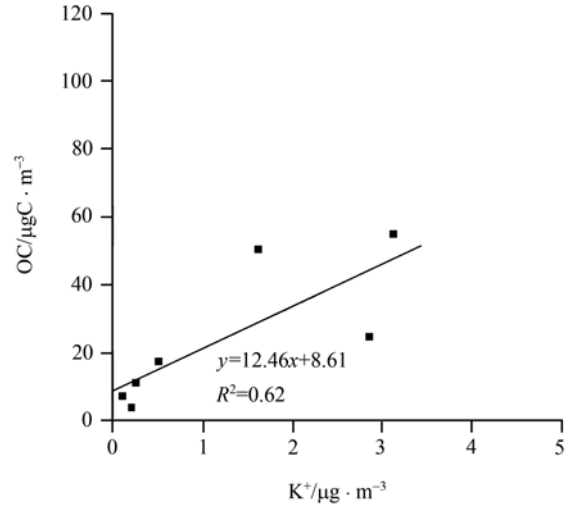


图 5　一号站秋收时段 OC 与 K^+回归分析图

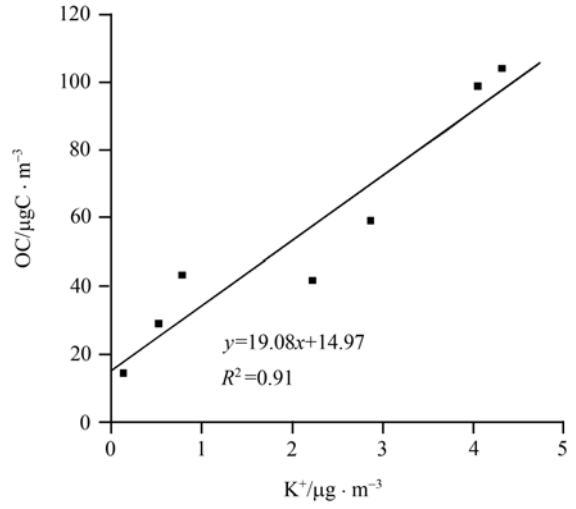


图 6　五号站秋收时段 OC 与 K^+回归分析图

回归分析得到的和 K^+线性相关部分. 利用这个特性, 可定量计算出水溶性钾与生物质燃烧排放的 OC 之间的关系, 进而定量估算 OC 总量中生物质燃烧贡献的大小. 表 2 列出了 4 个时段两个站点回归分析的结果, 其中 n 为样品数目.

从表 2 可见, 在生物质燃烧事件发生期间, OC 可分为两部份. 一部份 OC 对应于回归截距, 与 K^+无关, 一号站在 7~13 μgC • m^{-3} 范围内变化; 五号站在 15~27 μgC • m^{-3} 范围内变化, 明显高于一号站. 这主要是因为五号站位于市中心, 人为排放比较活跃复杂, 产生的与 K^+无关的 OC 相对较多, 如图 5、和 6 所示, 秋收时段一号站有 8.61 μgC • m^{-3} 和五号站有 15.0 μgC • m^{-3} 是由与 K^+无关的 OC 来源引起的. 另一部分 OC 与 K^+有关, 与 K^+有关的 OC 高值在一号站出现在 1998 年 9 月 28 日的 45 μgC • m^{-3} 和 10 月 5 日的 47 μgC •m^{-3} 左右, 五号站高值也出现在这两天, 分别为 86 μgC • m^{-3} 和 91 μgC • m^{-3} 左右(见图 5、图 6).

在 4 个生物质燃烧过程中, 麦收时段的 OC 与 K^+浓度数据相关性强, R^2 分别为 0.71 和 0.80. 回归斜率

表 2 OC 与 K^+回归分析的结果

	一号站				五号站			
	斜率	截距	n	R^2	斜率	截距	n	R^2
春耕(清明)	5.58±3.56	13.0±5.5	8	0.29	6.29±2.33	27.5±7.2	8	0.55
麦收	5.24±1.00	7.01±2.02	14	0.71	4.71±0.71	19.4±2.1	13	0.80
秋收	12.5±4.4	8.61±7.56	7	0.62	19.1±2.7	15.0±7.3	7	0.91
秋季落叶	10.5±2.0	8.69±3.40	7	0.85	11.2±3.3	19.0±6.8	7	0.68

分别是 5.24 和 4.71, 在表 2 中处于最低值, 表现出典型的农田焚烧水溶性钾排放高的特征[1].

春耕时段与清明时段重合, 易发生山林火灾, 农作物秸秆焚烧和山林大火都会对 OC 和 K^+有贡献. 这两种生物质燃烧排放组成不同, 数据分散, 表现为 R^2 值较低, 回归斜率高于麦收时段.

深秋时节的落叶时段的数据表现出较好的相关性和较高的回归斜率, 体现了落叶燃烧排放中K^+含量较低的显著特征. 以上 3 个时段的数据与文献报道是一致的[3,9~12]. 两站点回归斜率相近表明了燃烧事件区域性的特点(图 3 和 4).

同为农业活动, 秋收时段与麦收时段比较, 回归斜率差异较大, 是 4 个时段中最高的, 而且两个站点的回归斜率明显不同(见图 5 和图 6). 首先, 秋收时段燃烧的主要为玉米杆, 玉米杆不如麦秸燃烧充分, 易产生更多的OC. 其次, Lavado等[13]的实验数据表明, 玉米杆对土壤中钾的吸收量为 11.0~11.2 g • kg^{-1}, 麦秸为 13.5~14.0 g • kg^{-1}, 玉米杆低于麦秸. 但是, 这两方面的些微差异解释不了秋收时段回归斜率的高值.

从图 1 和 2 可见, OC的最高值在秋收时段, 而K^+的最高值在麦收时段. 1998 年的秋收时段发生了著名的北京秋季重污染事件[8]. TSP在 9 月 28 日和 10 月 5 日分别高达 597 和 545 μg • m^{-3}, 而OC的含量从 9 月 19 日的 16.4%增长到 10 月 5 日的 19.4%, OC/EC的比值从 9 月 19 日的 3.6 攀升至 13.7, 指示有大量二次OC的生成. 由于稳定的气象条件不利于污染物的稀释和扩散, 多种污染物浓度同步上升, 表现出相关性. 如图 2 所示, 在秋收时段确有K^+的峰值出现, 指示生物质燃烧的贡献, 但是不能将重污染事件的OC高值全部归因于生物质燃烧. 换言之, 表 2 秋收时段的回归斜率的高值不能正确反映秋收时段生物质燃烧的特征.

2.3 生物质燃烧排放对有机碳的贡献

生物质燃烧过程的显著特征是排放大量的K^+和 OC, K^+/OC的比值可用于生物质燃烧的表征. Chow等[9]在研究各类源排放时发现居民燃木取暖排放的K^+/OC值为 0.03; 一些学者在研究热带草原大火时发现K^+/OC值在 0.08~0.10 之间[3,10,11]; Andreae[12]等报道了农田焚烧的 K^+/OC 值在 0.04~0.13 之间. 由表 2 的回归斜率的倒数可以推算本次研究的 3 个生物质燃烧过程的 K^+/OC 值, 在 0.09~0.21 范围内. Duan等[1]已对农田焚烧排放K^+/OC数值较高的原因进行了讨论, 钾肥使用是重要原因.

和生物质燃烧排放主导的典型样品相反, 每一燃烧时段中也都有一些样品K^+和OC浓度值较低, 相应的 K^+/OC 值也较低, 可以认为生物质燃烧排放贡献在这些样品中没有或者很少, 可以忽略不计. 这些所谓的“非生物质燃烧”样品提供了一个燃烧时段的K^+/OC 的背景值, 主要表征了土壤和扬尘的特征. 根据 K^+和 OC 的浓度、K^+/OC 值的高低可以区分和选择各时段生物质燃烧典型样品和“非生物质燃烧”样品.

由于各时段的非生物质燃烧特征背景值可能不同, 将 12 个月的样品分成 4 部分, 分别是 1997 年 11 月~1998 年 1 月、1998 年 2 月~1998 年 5 月 1 日、1998 年 5 月 1 日~1998 年 7 月、1998 年 8 月~1998 年 10 月, 分别包括了秋季落叶、春耕(清明)、麦收和秋收 4 个生物质燃烧过程. 选择的非生物质燃烧样品和生物质燃烧样品的情况见表 3. 可见, 表中所列“非生物质燃烧”样品 K^+/OC 均值均小于本次研究生物质燃烧过程的 K^+/OC 值(0.09~0.21).

表 3　“非生物质燃烧”样品和生物质燃烧典型样品的选择

燃烧过程	一号站			五号站		
	“非生物质燃烧”		生物质燃烧	“非生物质燃烧”		生物质燃烧
	样品数	K^+/OC 均值	典型样品数	样品数	K^+/OC 均值	典型样品数
春耕(清明)	5	0.02	6	4	0.03	7
麦收	2	0.03	11	3	0.03	10
秋收	4	0.03	2	4	0.02	4
落叶	7	0.02	6	8	0.02	5

在上述 4 个燃烧过程中, 对一个典型样品, 由生物质燃烧产生的 OC 占 OC 总量的百分比可以由下式计算

$$OC\%=\frac{(OC/K^+)_{回归斜率}\times K^+_{生物质燃烧}}{OC_{测量值}}\times 100\%. \quad (1)$$

其中$(OC/K^+)_{回归斜率}$为某一特征时段某一站位的回归斜率(见表 2), $OC_{测量值}$ 为该样品 OC 浓度测量值, $K^+_{生物质燃烧}$ 对应于生物质燃烧排放的 K^+.

与水溶性钾相关的 OC 既有生物质燃烧排放的贡献, 也有非生物质燃烧排放的贡献, 如土壤尘和道路扬尘. 当我们定量估算典型样品中生物质燃烧排放对 OC 总量的贡献时, 首先我们近似假设水溶性钾的测量值全部来自生物质燃烧, 忽略非生物质燃烧排放的贡献, 如此按(1)式计算得到的生物质燃烧排放贡献率是高估值.

其次, 我们假设与水溶性钾有关的 OC 全部来自非生物质燃烧排放的贡献. 采用表 3 所列 K^+/OC 均值, 计算出相应的非生物质燃烧的水溶性钾; 再从水溶性钾测量值中减去这个数值, 即可得到对应于生物质燃烧贡献的水溶性钾的修正值, 用此值代入(1)式计算得到生物质燃烧排放贡献率. 由于所用假设高估了非生物质燃烧水溶性钾, 这样计算得到的生物质燃烧贡献率是低估值. 3 个生物质燃烧过程的计算结果见表 4.

从表 4 可见, 生物质燃烧排放贡献表达为一个范围, 定性描述其重要性. 其他学者也对生物质燃烧OC占OC总量的百分率做了类似研究, Szidat等[14]用 ^{14}C技术对瑞士苏黎世 2002 年 8 月 12 日~8 月 29 日的城市大气颗粒物的研究时发现, 由生物质排放贡献的OC占OC总量的 51%~80%. Zhang等[15]用左旋葡聚糖作为生物质燃烧指示物对 2002 年 7 月~2003 年 8 月北京市大气颗粒物样品进行研究发现, 在PM2.5 中有 12%~40%的OC由生物质燃烧贡献, PM10 中有 10%~33%. 应该指出, Zhang等[15]的结果是基于 13 个月所有样品; 本文表 4 中是针对 3 个生物质燃烧过程的典型样品. 从以上结果可见生物质燃烧对北京市颗粒物有机碳贡献一般情况下不应忽视, 在生物质燃烧过程中格外突出.

3　结论

以水溶性钾为指示参数, 可以定性识别春耕(清明)、麦收、秋收和秋季落叶 4 个生物质燃烧时段. 对 OC 和 K^+的数据进行回归分析可以表征生物质燃烧排放及其季节特征. 和秋季落叶相比, 农田秸秆焚烧一般具有较低的 OC/K^+比值. 城区与郊区两个站点相似的回归斜率表明生物质燃烧排放的区域性的特征, 两个站点的回归截距不同体现了站点的特异性. 1998 年秋收时段北京市发生重污染事件, 二次有机碳大量形成, 生物质燃烧是主要排放源之一. 生物质燃烧

表 4　生物质燃烧排放 OC 占 OC 总量的百分率/%

燃烧过程	一号站		五号站	
	高估值	修正值	高估值	修正值
春耕(清明)	31	25	39	32
麦收	61	52	41	35
落叶	64	51	57	46

排放具有季节性与周期性，是北京市大气颗粒物有机碳的一个重要来源，在生物质燃烧典型样品中，其贡献高达三至六成.

参 考 文 献

1 Duan F K, Liu X D, Yu T, et al. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing. Atmospheric Environment, 2004, 38: 1275~1282[DOI]

2 Koe L C C, Avellano A F, McGregor J L. Investigating the haze transport from 1997 biomass burning in Southeast Asia: its impact upon Singapore. Atmospheric Environment, 2001, 35: 2723~2734[DOI]

3 Cachier H, Liousse C, Buat-Menard P, et al. Particulate content of savanna fire emissions. Journal of Atmospheric Chemistry, 1995, 22: 123~148 [DOI]

4 Adams F, Liu X D. Characterisation of biomass burning particles. In: Boutron C ed., European Research Course on Atmosphere (ERCA), Volume 4, Chapter 6, Les Ulis: EDP Sciences, 2000. 83~99

5 Chow J C, Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. Journal of the Air and Waste Management Association, 1995, 45: 320~382

6 迟旭光，狄一安，董树屏，等. 大气颗粒物样品中有机碳和元素碳的测定. 中国环境监测, 1999, 15(4): 11~13

7 Dan M, Zhuang G S, Li X X, et al. The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM2.5 in Beijing. Atmospheic Environment, 2004, 38: 3443~3452[DOI]

8 迟旭光，段凤魁，董树屏，等. 北京大气颗粒物中有机碳和元素碳的浓度水平和季节变化. 中国环境监测, 2000, 16(3): 35~ 38

9 Chow J C, Watson J G. Guideline on speciated particulate on monitoring. US EPA, 1998: 32~34. http://www.epa.gov

10 Echalar F, Gaudichet A, Cachier H, et al. Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes. Geophysical Research Letters, 1995, 22: 3034~3042

11 Maenhaut W, Salma I, Cafmeyer J, et al. Regional atmospheric aerosol composition and sources in the eastern Transvaal, South Africa and impact of biomass burning. Journal of Geophysical Research, 1996, 101(D19): 23631~23650[DOI]

12 Andreae M O, Merlet P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. Global Biogeochemical Cycles, 2001, 15(4): 955~966[DOI]

13 Lavado R S, Porcelli C A, Alvarez R. Nutrient and heavy metal concentration and distribution in corn, soybean and wheat as affected by different tillage systems in the Argentine Pampas. Soil & Tillage Research, 2001, 62: 55~60[DOI]

14 Szidat S, Jenk T M, Gäggeler H W, et al. Radiocarbon (^{14}C)-deduced biogenic and anthropogenic contributions to organic carbon (OC) of urban aerosols from Zurich, Switzerland. Atmospheric Environment, 2004, 38: 4035~4044[DOI]

15 Zhang T, Liu X D, Dong S P, et al. Determination of levoglucosan, a marker for biomass burning, in urban aerosols from Beijing, P. R. China. In: Proceedings of the 8th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere. Wien, 2004, C25