

较大，由于宿舍扫过地后拖地，扫地活动使室内颗粒物水平升高，使背景值升高。这也有可能监测当天的室外颗粒物污染水平有关。

(3) 当没有很强的室内发生源时，室外颗粒物浓度水平与室外人为活动对室内颗粒物的数浓度和  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度有较大的影响。比如，开窗会使室内颗粒物数浓度和  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度分别由 18724 particles  $\text{cm}^{-3}$  上升到 23065 particles  $\text{cm}^{-3}$ 、由 35.0  $\text{ug m}^{-3}$  上升到 43.3  $\text{ug m}^{-3}$ ；室外割草机割草会导致室内颗粒物数浓度和  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度分别由 22175 particles  $\text{cm}^{-3}$  上升到 42873 particles  $\text{cm}^{-3}$ 、203.8  $\text{ug m}^{-3}$  上升到 309.5  $\text{ug m}^{-3}$ 。

(4) 有些活动可以降低室内颗粒物污染水平，提高室内环境空气质量。例如，在不同场所，拖地可以不同程度的降低室内颗粒物的数浓度和  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度，改善室内空气质量，有助于人们身体健康。

## 致谢

在此向所有对完成这项研究所做出贡献和帮助的研究参与者表达最真诚的谢意，同时感谢对于这篇论文的写作编辑，如数据统计、绘图等方面给与建议和帮助的时庆金、侯文林硕士。感谢国家自然科学基金项目（21107084）的资助。

## 参考文献：

- [1] 朱天乐. 室内空气污染控制[M]. 北京：化学工业出版社, 2003.
- [2] 于成祥, 陈金霞, 冯雪莲. 室内空气污染的来源与防治[C]. 中国环境科学学会学术年会优秀论文集, 2006.
- [3] 银爱君, 邓起发. 室内空气污染的来源及控制措施[J]. 北方环境, 2010, 22(3):102-104.
- [4] 罗云莲. 冬季家庭居室内总悬浮颗粒物 TSP 浓度的影响因素[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(7):86-88.
- [5] 王 强, 气象因素对环境空气质量的影响[C]. 中国环境科学学会学术年会优秀论文集, 2008.
- [6] Christopher M.Long, Helen H.Suh, Petros Koutrakis. Characterization of Indoor Particle Sources Using Continuous Mass and Size Monitors (ISSN 1047-3289)[J]. J. Air & Waste Manage. Assoc. 50:1236-1250.
- [7] 李红, 曾凡刚, 邵龙义, 等. 可吸入颗粒物对人体健康危害的研究进展. 环境与健康杂志. 2002, 19(1):85-87.
- [8] 张颖, 赵彬, 李先庭. 室内颗粒物的来源和特点研究[J]. 暖通空调, 2005, 35(9):30-36.

## 中国春季人为和沙尘气溶胶对大气辐射的影响

(韩志伟, 李嘉伟, 夏祥鳌, 张仁健)

中国科学院大气物理研究所, 东亚区域气候-环境重点实验室, 北京 100029

**摘要:** 利用区域大气化学/气溶胶-气候耦合模式 RIEMS-Chem 详细研究了 2010 年我国春季气溶胶对大气辐射的影响以及沙尘和人为气溶胶产生的短波、长波和净辐射强迫。2010 年 3 月 19-22 日发生了一次特大沙尘暴, 使我国东部广大地区颗粒物浓度严重超标。

研究发现在这次特大沙尘暴期间, 我国戈壁沙漠地区气溶胶地面短波、长波辐射强迫最大达到  $-90 \text{ W/m}^2$  和  $+40 \text{ W/m}^2$ 。月均地面沙尘净辐射强迫在起沙区为  $-9 \sim -24 \text{ W/m}^2$ , 在广大的黄河和长江流域为  $-6 \sim -21 \text{ W/m}^2$ , 而大陆上大部分地区大气顶的辐射强迫在  $0 \sim +6 \text{ W/m}^2$ 。根据中国东部平均和月平均, 沙尘、人为气溶胶和总气溶胶在地表的净辐射强迫分别为  $-8.4 \text{ W/m}^2$ ,  $-10.2 \text{ W/m}^2$ ,  $-18.0 \text{ W/m}^2$ , 在大气顶的辐射强迫分别为  $+1.2 \text{ W/m}^2$ ,  $-4.3 \text{ W/m}^2$ ,  $-3.1 \text{ W/m}^2$ , 表明春季沙尘对大气的增暖作用和总体气溶胶的制冷作用。其中京津冀、长三角、珠三角地区总体气溶胶直接辐射强迫分别为  $-21 \sim -27 \text{ Wm}^{-2}$ ,  $-18 \sim -24 \text{ Wm}^{-2}$ ,  $-12 \sim -15 \text{ Wm}^{-2}$ , 京津冀地区辐射强迫最强, 这是因为我国北方沙尘气溶胶浓度更高, 对大气辐射的影响也更大。

研究发现沙尘对总体气溶胶地面辐射强迫的贡献可达 42%, 反映了我国春季沙尘气溶胶对辐射的影响具有与人为气溶胶相当的贡献。研究还发现沙尘的半直接效应可以通过减少云量影响大气辐射, 进而间接影响气溶胶辐射强迫。

## Characteristics, distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in fine particulate in Nanjing, China

(Jiabao He<sup>1</sup>, Shuxian Fan<sup>1,2</sup>, Fan Zu<sup>1</sup>, Qingzi Meng<sup>1</sup>, Jian Zhang<sup>1</sup>, Yu Sun<sup>1</sup>)

1. Department of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China

2. Key Laboratory for Meteorological Disaster, Ministry of Education, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China

**Abstract:** A study of 16 EPA priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with particulate matter (PM<sub>2.1</sub>) in the ambient air in Nanjing was carried out from November 2009 to July 2010. Total PAH concentrations during the sampling period were in the range of 25.91-102.25 ng/m<sup>3</sup> (average value: 58.09 ng/m<sup>3</sup>), with relatively higher values in nighttime rather than daytime. Differing from other studies, PM<sub>2.1</sub>-bound PAHs were found to be more abundant at suburban site, which was due to the sharp increase in vehicle numbers for recent years in suburban along with the development of urbanization and the unique industrial circumstance around the suburban site. What's more, similarities between the profiles for two sites were identified by using coefficient of divergence, predicting PAHs from the two districts have common sources. Correlation analysis proved the PM<sub>2.1</sub>-bound PAHs mainly derived from combustion activities and the species of BbF, Chr, Fla, InP, BeP, BghiP, all of which were vehicle markers, dominated the PAH profiles. The average concentrations in four seasons were in the order of winter > spring > autumn > summer, owing to both pollution sources local or external and meteorological factors. Apportioned by Diagnostic ratios and Principal component analyses (PCA), yearly potential sources of PM<sub>2.1</sub>-bound PAHs in Nanjing were traffic exhaust and coal consumption including coal combustion, coal gas production and coke oven. During autumn, local emission provided a higher level of contribution with the source of wood/biomass burning supplied. However, air masses in spring and winter were relatively aged and influenced more by long range transport. Particulates in summer were diluted by Asian monsoon with much degradation happened.

**Key words:** Concentration; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Correlation; sources

## 應用 WRF/Chem 模式研析熱帶氣旋對南台灣大氣臭氧濃度流佈與累積現象

(洪崇軒<sup>1,\*</sup>, 羅國誠<sup>1</sup>, 袁中新<sup>2</sup>)

1 高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系, 高雄。

2 中山大學環境工程研究所, 高雄。

**摘要:** 夏季期間本來為南台灣地區的大氣空氣品質, 較佳的季節, 然而當熱帶氣旋(颱風)侵台前, 南台灣空氣污染物濃度有短時間(1-2 日)偏高現象。因此, 基於希望能夠瞭解熱帶氣旋對此區域空氣品質之影響, 本研究旨在嘗試應用新一代的氣象/空品數值模式—WRF/Chem, 模擬研析熱帶氣旋對南台灣大氣臭氧濃度變化的影響, 並解析導致臭氧濃度累積的主要因素。本研究模擬南瑪都颱風侵台前後期間(2011 年 8 月 24-30 日), 南臺灣大氣臭氧濃度變化情形。研究中分析海上颱風警報發布前後 72 小時期間, 臭氧濃度變化的趨勢。模擬結果顯示: 於海上颱風警報發布日之前一日午後, 南台灣林園、大寮等區域臭氧有濃度較高的現象(90 ppb 以上)。由於臭氧為光化反應之二次污染物產物, 太陽輻射強弱與大氣擴散條件, 為影響該濃度高低分佈的主要因素。導致颱風侵台期間, 具有較高臭氧濃度的主要原因, 係因為南台灣地區之盛行風向為北風及西向風, 當颱風環流系統逐漸接近, 其地面風場與高層風場(500 hpa)形成相對高壓氣象場, 導致高雄區域形成局部低壓環流。當熱帶氣旋(颱風)受到導引而逐漸接近台灣南部區域前, 高層大氣燥熱下沉, 白晝雲量稀少, 太陽輻射較強, 導致大氣臭氧濃度的累積。本研究透過 WRF/Chem 光化反應模式, 模擬光化污染物臭氧濃度變化趨勢, 顯示氣象因素為影響此區域大氣空氣品質的重要關鍵因素。

**關鍵字:** WRF/Chem, 熱帶氣旋, 臭氧, 模式模擬

### 1. 研究緣起

台灣位居東亞, 各類工商業經濟活動相當活躍, 不過伴隨這些活躍經濟活動的發展, 也常常伴隨環境品質遭受不同程度的危害。以台灣南部高雄都會區為例, 由於大高雄地區是台灣地區重工業發展的重鎮, 尤其是石化、金屬等重工業, 更是以高雄地區為這些產業發展伊始之地, 使得此區域空氣污染物環境負荷相當沉重。事實上, 根據歷年來環保單位針對此區域環境空氣品質的長期監測結果即顯示, 高屏空品區為台灣空氣品質最不良的區域, 而導致此區域空氣品質不良之首要因素, 除了上述大量工業活動所衍生大量的空氣污染物之外, 台灣島特殊的地形因素與大環境氣象條件的相互結合, 更是導致高雄地區空氣品質不佳的關鍵因素<sup>[1]</sup>。普遍而言, 當大氣環流吹拂東北風時, 因遭受到中央山脈的阻隔(最高度接近 4000 m), 易在高屏地區形成背風尾流區, 空氣污染物擴散不易, 大氣環境對於空氣污染物之涵容能力不足, 良好的空氣品質難以達成。因此, 一般從秋季至隔年春季期間, 為高屏地區空氣品質普遍不良的季節<sup>[2]</sup>。然而相對地, 夏季期間本來應該是此區域空氣品質較理想的季節, 空氣污染物在夏季對流旺盛的氣流吹拂下, 其在大氣中的濃度並不高。然而特別的是, 當颱風逐漸接近侵襲台灣地區前, 此區域天氣反而成為較穩定的氣象條件, 大氣中空氣污染濃度有短時間迅速累積的現象, 其為此區域有別於台灣其他區域的特殊空氣污染特性。導致這



些現象的關鍵因素，仍待更深入的解析。

台灣在每年夏、秋兩季常受颱風影響，伴隨颱風與其外圍環流出現的強風及豪雨，更經常為台灣帶來嚴重天然災害。根據環保署監測資料及相關文獻顯示，當颱風中心距離台灣約 1000–2000 公里時，外圍環流即會受到中央山脈影響，台灣附近海域將出現低壓(或颱風環流)的氣象條件，此時即容易造成空氣污染物不易擴散的現象，使得空氣污染物濃度迅速上升，短時間內即可造成相關地區空氣品質的急速惡化。根據過往研究統計結果顯示，當發生高濃度空氣污染時( $PSI > 100$ )，颱風或熱帶低壓的位置大多集中在南海及台灣–菲律賓之間<sup>[3]</sup>，亦即當颱風西行通過台灣–菲律賓之間再北行時，或是颱風於南海生成時，皆易產生南台灣大氣空氣品質不良的現象。上述特殊的氣象條件，是導致南台灣夏季期間，空氣品質不良的重要因素。

高雄為一嚴重且持續受到光化學空氣污染物污染的區域，相關主管機關無不積極為了進一步瞭解其相關的物理和化學機制，本研究嘗試應用新一代的中尺度氣象/空品數值模式—WRF/Chem，模擬研析熱帶氣旋對南台灣大氣臭氧濃度變化影響情形，並進一步解析導致臭氧濃度累積的主要因素。本研究模擬南瑪都颱風侵台前後期間(2011 年 8 月 24–30 日)，南台灣大氣臭氧濃度變化情形。研究中仔細分析海上颱風警報發布前後 72 小時內，共計 7 日期間，臭氧濃度變化的趨勢。相關的分析結果，除了可提供學術研究近地表臭氧濃度，相關累積機制探討時的參考資訊外，亦可提供空氣品質管理單位研擬相關空氣品質改善計畫時的參考。

## 2. 研究方法

### 2.1 WRF/Chem 模式簡介

本研究選用 WRF/Chem 第 3 版模式(Weather Research Forecast/Chemistry)<sup>[4]</sup>進行氣象條件與空氣污染物濃度模擬，此模式為美國政府研究部門和學術單位所共同研發之新一代中尺度數值模式，以開發成具有高解析度和可移植性的多重巢狀網格數值模式為目標，希望可以達到維護易、擴充性佳、效率高、便捷引用方便等需求<sup>[5]</sup>。基本上，WRF 模式系統改善了不同尺度天氣特徵預報的精密度，網格解析度可以達到 1–10 公里。另外，WRF 模式結合先進的數值方法和資料同化技術，採用改進的物理過程，具備有多重嵌套與易於定位於不同地理位置等特性<sup>[6]</sup>。

本研究利用 WRF 模式中的 RADM2 模組<sup>[7]</sup>，進行大氣臭氧濃度的模擬與分析。事實上，WRF 模式中已針對化學參數設定部分提供許多選項，將化學物質可能產生的傳輸作用(對流和擴散)、乾濕沉降、化學轉化、光解、氣溶膠化學和動力學(包括無機和有機氣溶膠)等，皆列入考量。而 RADM2 模組特別採用反應性分子合併法(reactively lumped molecule)，將無機化學部分(含 14 類穩定性質、4 種活性中間體、以及氯、氮、水等三種穩定性質)，以及有機化學部分(含 26 種穩定物質和 16 種過氧化物自由基)，納入於模式考量中。另外，據估計，排放至大氣環境中的 VOCs 可能有數百種之多，故基於處理方便，RADM2 根據它們的氧化反應特性和排放量，予以分類，共分為 15 大類，其中也涵蓋了氫氧自由基參與之多種可能反應。但是由於各種 VOCs 反應性相差頗大，相關的二次反應也頗為複雜<sup>[8]</sup>，同時也可能會生成多種中間產物與最終產物，基於考量各種化學物質反應性上的差異，故也根據不同物質反應性的強弱，給予不同的加權。此外，由於臭氧、硫酸鹽、硝酸及過氧化氫之預測濃度值，易受到 NO<sub>x</sub> 和非甲烷碳氫化合物濃度的影響，彼此關係密切且複雜，屬於高度相關的氣相化學反應機制。由於執行地域性空品模式模擬時，需要正確地描述相關的化學反應機制，同時考量電腦計算速度，常需要將極端複雜的化學反應予以簡化<sup>[9, 10]</sup>，以利於有效執行。RADM2 反應機制符合上述需求，故本研究系統採用 RADM2 機制，模擬分析臭氧分佈擴散行為。

本研究針對氣象條件之模擬資料，以美國 NCEP Global Final Analyses  $1.0^{\circ} \times 1.0^{\circ}$  (簡稱 FNL) 解析度的全球模式分析場為初始場 (<http://rda.ucar.edu/datasets/ds083.2/>)，並以每 6 小時為分析間隔，進行相關模式的模擬，原則上每小時皆可輸出一筆模擬結果。模式操作時，先依據模擬颱風的移動路徑，共設定三層巢狀網格(如圖 1)，整體網格的中心點選定位於東經  $125^{\circ}$ 、北緯  $20^{\circ}$ 。其中，第一層 Domain 1(D1)網格解析度設定為  $27\text{ km} \times 27\text{ km}$ ；第二層 Domain 2(D2)網格解析度為  $9\text{ km} \times 9\text{ km}$ ；第三層 Domain 3(D3)網格解析度選定為  $3\text{ km} \times 3\text{ km}$ 。另外，本模式的地形解析度達接近 500 公尺(經緯度 30 秒)，地形座標使用蘭伯特(Lambert)投影。最外層的網域(區域 1)覆蓋的網格，則以太平洋海域為中心點，涵蓋中國大陸東南半部和台灣全部區域，水平網格數為  $115 \times 91$ ，網格間距 27 公里；區域 2 覆蓋區域，以台灣地區為主，其水平網格數為  $73 \times 73$ ，網格間距 9 公里；區域 3 則以台灣高雄區域為主，水平網格數  $31 \times 31$ ，網格間距為 3 公里(圖 1)。如前述，本研究藉由 WRF 數值模式，解析熱帶氣旋對於南台灣區域天氣系統所帶來的影響，相關的模式設定如表 1 所示。本研究也利用環保單位在高雄地區空氣品質監測檢測結果(監測站位置如圖 1)，並配合以台灣地區的污染源排放數據庫(簡稱 TEDS)，比對相關之模擬結果。另外，本研究討論發展過程的時間，均以(CST, China Standard Time, CST=UTC+8)為主要敘述時間序列。

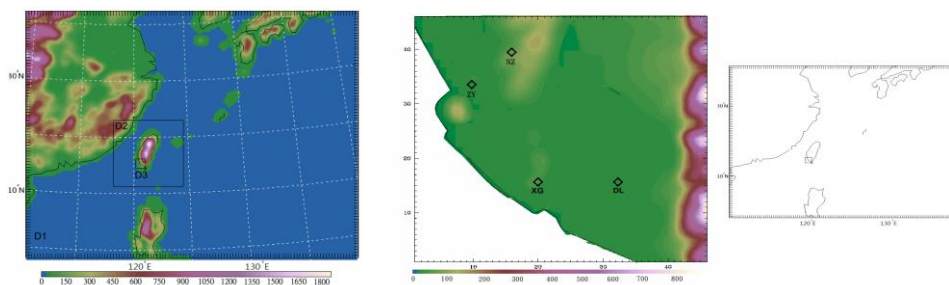


圖 1. 模式模擬時採用之三層巢狀網格區域(左圖)與高雄地區空氣品質監測站(圖中)之相關位置(空氣品質監測站：楠梓(NZ)、左營(ZY)、小港(XG)、大寮(DL)等站)

表 1: WRF-Chem 網格暨相關參數設定值

Type of setting	DM1	DM2	DM3
Horizontal grid(x,y)	115,91	73,73	46,46
Grid spacing	27 km	9 km	1 km
Meteorological time step	180 s	60 s	20 s
Chemical time step	180 s	60 s	60 s
Microphysics	WSM3-class simple ice scheme		
Cumulus physics option	Grell-Devenyi (domain D1 and D2),none for D3		
Chemistry option	RADM2 mechanism, no aerosol		
Dry deposition	Wesley,1989		
Photolysis option	Madronich,1987		
Long wave radiation	RRTM scheme		
Short wave radiation	GODDART scheme		
Subgrid convective transport	Turned on		
Photolysis option	Madronich photolysis		

## 2.2 模擬之颱風個案—南瑪都颱風(2011 年 8 月 24–30 日)

本研究模擬分析之熱帶氣旋個案為 2011 年 8 月 24–30 日期間，侵襲台灣南部的南瑪都颱風，其為當年度太平洋發生的第 11 個颱風。茲針對南瑪都颱風整個發展過程，敘述如下：8 月 22 日台灣氣象主管機關將位於菲律賓東南方的熱帶擾動，定義為熱帶性低氣壓，並在天氣圖上標示 TD，此後南瑪都颱風逐步往台灣東南部海面接近；8 月 26 日 14 時，南瑪都颱風增強為強烈颱風，8 月 27 日凌晨颱風環流通過菲律賓呂宋島東北角邊緣，且受地形影響後轉偏北北西移動，於 8 月 27 日晨間 5 時 30 分，中央氣象局發佈海上颱風警報，當時颱風中心最大風速可達  $53 \text{ m/s}^{-1}$  (260 km/h)，不過當日 14 時後，颱風環流受到台灣島中央山脈地形因素影響，強度漸減，降為中度颱風；當日 20 時，中央氣象局發布陸上颱風警報；此後，8 月 29 日 4 時 20 分，南瑪都颱風登陸台東縣大武鄉，並於同日上午 8 時，強度持續降為輕度颱風，並在 8 時 30 分再降為熱帶性低氣壓，同時解除颱風警報，同日 13 時於台南區域出海進入台灣海峽並緩慢向西北方向移動。整體而言，南瑪都颱風之移動路徑，屬於侵台典型九大颱風路徑中（參考中央氣象局侵台颱風資料庫），「路徑四」侵台颱風路徑，而此颱風侵台期間，基本上暴風暨環流強度屬於輕度至中度颱風。

## 3. 結果與討論

本研究旨在探討熱帶氣旋對於南台灣空氣品質之影響，基於空氣品質比較上的需要，本研究特別選取位於高雄的楠梓、左營、大寮、小港等空氣品質監測站，觀察颱風侵台前後，大氣臭氧濃度變化的情形。前述四個空品測站的位置座標，彙整於表 2 中，它們的位置，分別相對位於高雄都會區的北、西、東、南方。就高雄地區的地理位置而言，其地處台灣島西南邊，由於台灣本島上有接近 4000 公尺高的中央山脈由北至南橫互。故當台灣島附近的大氣環流吹拂東風或東北風時，高雄地區即成為一背風區，在下沉氣流的作用下，於此區域內所產生的空氣污染物，無論在垂直或水平方向的擴散，皆不理想，遂常導致不良空氣品質的生成。另外，本研究基於分析討論上的方便，於分析時間序列上，特別選定以發佈南瑪都海上颱風警報的時間，定義為「D day」（2011 年 8 月 27 日 05:30 CST），仔細分析 D day 前、後各 72 小時期間，高雄地區大氣臭氧濃度的變化趨勢，同時也比較對臭氧污染物濃度與當時風向、風速的關係，藉以分析區域環流分佈和變化與區域內大氣臭氧濃度變化的相關性。

表 2. 颱風侵台前後高雄市大氣臭氧濃度之當日最高與最低值

空氣品質 監測站	位置 (經緯度座標)	當日臭氧最高/最低濃度 (ppb)						
		D-3 day	D-2 day	D-1 day	D day	D+1 day	D+2 day	D+3 day
楠梓 (NZ)	22°44'1.20" (N) 120°19'41.84" (E)	58/13	74/4	112/7	73/9	51/4	25/5	36/5
左營 (ZY)	22°40'29.50" (N) 120°17'34.50" (E)	59/4	77/4	103/6	93/4	58/9	27/6	45/7
大寮 (DL)	22°33'56.69" (N) 120°25'30.29" (E)	65/5	90/2	127/6	80/6	43/11	26/8	43/15
小港 (XG)	22°33'57.00" (N) 120°20'15.85" (E)	51/7	73/7	92/8	63/7	52/6	23/6	42/4

圖 2 所示為模擬之臭氧濃度等濃度分布圖及地面和高空 (500 hpa) 重力位場圖和風場圖，圖 3 中則比較各測站臭氧濃度模擬值與實測值之差異，而圖 4 則彙整比較臭氧濃度於 2011 年 8 月 24–30 日

期間之時間變化趨勢圖。研究結果顯示，模擬的結果與整體臭氧濃度變化的趨勢頗為一致，就南瑪督颱風的移動路徑而言，D day (8 月 27 日) 上午 05:00，颱風離實際登陸時間仍約有 1 天，不過在此之前，颱風的外圍環流已開始影響台灣周邊的大氣環流，而高雄地區所在的南台灣背風區，已除逐漸形成，甚至可發現有渦流現象，這些氣象條件實相當不利於此區空氣污染物的擴散，尤其是在 D-1 日 (8 月 26 日) 下午時段，臭氧濃度達到最高值 (參考表 2)。整體而言，當颱風逐漸接近台灣東南海域 (巴士海峽) 區域時，在中央山脈的阻隔作用下，於南台灣的高雄、屏東等地形成背風區，空氣污染物擴散不易，也導致臭氧濃度的逐漸累積，最終在 D-1 天的下午時段，發生最高的臭氧濃度。此後，隨著颱風逐漸接近台灣，颱風外圍環流的擾流作用逐漸加劇，空氣污染物的濃度也隨之迅速降低。爾後，再加上颱風過後所引進的西南氣流，此區域產生明顯的濕沉降 (降雨)，污染物的濃度也降低至相對低濃度範圍。最後，等到颱風遠離後，此區域又逐漸回復典型的夏日氣象條件。因此，就整個熱帶氣旋發展移動過程，臭氧最高濃度可達 92-127 ppb，此為夏日時段最高的臭氧濃度值。相較於此期間的最低臭氧濃度 (5.3-7.6 ppb)，其約為最低濃度的 14.6-21.1 倍，也是平均是夏日平均濃度的 2.5-3.0 倍，顯示颱風的發展與移動過程，確實會導致空氣污染物濃度在短時間內產生明顯的變化<sup>[11]</sup>。

一般而言，西太平洋颱風的移動，主要受到「太平洋副熱帶高壓」與「西風環流」的交互影響牽引所致，而侵台的颱風，其一般須位於西太平洋海域上，並持續受到東風氣流的導引，才較可能登陸台灣區域。亦即，西移侵台颱風的必要條件是，在北緯 25 或 30 度以南，同時具備有持續且顯著的東風氣流，而且強盛勢力的「副熱帶高壓」穩定於北緯 25 或 30 度間，呈東西向發展。在高空氣流場上，颱風環流將位於副熱帶高壓南緣穩定的偏東氣流中，中心與同經度的與同經度的副熱帶高壓脊線相距在數個緯距，並向偏西方向快速移動，當在台灣東部或通過南部外海 (圖 2)，颱風路徑常為西移型。本研究透過 WRF/Chem 較高解析度 (3km) 之巢狀網格模擬後發現，隨南馬都颱風環流越接近台灣東半部時，台灣南部地區受相對高壓勢力影響空氣，呈現高溫下沉的狀態，並因位處中央山脈西側產生背風效應，颱風環流接近時，南台灣地區形成局部氣旋不利於擴散。上述的分析結果顯示，特殊的氣象因素與地形條件，造就了此區域於颱風侵台前，南台灣地區不良的空氣品質。由於近年來因地球暖化效應之影響日趨明顯，對於溫室效應所引起的全球氣象變遷趨勢，更加難以掌握，但是南太平洋地區近年來發生颱風的數量，似乎有日趨增多的趨勢，凸顯探討熱帶氣旋對此區域空氣品質影響之必要性。

另外，就南瑪都颱風對於高雄地區空氣品質之影響而言，本研究發現整體颱風對於此的空氣品質之影響，其較顯著影響的時間約有 7 天，若以本研究所訂定的 D-3 day 至 D+3 day 期間，就空氣污染物濃度隨的變化趨勢，其大致可分為三個時期，分別是：污染物濃度累積期 (D-3 day 至 D-1 day)、區域環流肇生變化期 (D day)、以及濃度平流消退期 (D+1 day 至 D+3 day) 等三個階段，茲針對各階段臭氧濃度變化情形，說明如下：

#### (1) 污染物濃度累積期 (D-3 day 至 D-1 day)

從模式模擬與空氣品質監測站趨勢圖皆可明顯發現，於海上颱風警報發布日之前 1 日 (D-1 day) 午後，臭氧濃度於大寮、楠梓、左營等測站累積濃度皆有超過 100 ppb 的現象，顯示臭氧濃度隨著颱風外圍環流的接近而逐漸累積。值此時期，在颱風外圍環流作用下，高雄地區白晝期間多半吹拂北風及西南向風，尤其是在南瑪都颱風環流登陸台灣之前 24 小時開始 (D-1 day)，高雄區域近地面屬環流背風面，平均氣壓值低，平均氣溫升高。此時段為南台灣空氣品質，受到颱風影響最為顯著的一段時間。

#### (2) 區域環流肇生變化期 (D day)

對於所謂的區域環流肇生變化期，為海上颱風警報已發布，但是颱風尚未實際接觸陸地的時段。雖然約在 1-2 天後颱風才實際在陸地產生較大的風速效應，但颱風外圍環流已逐漸接近，地面風速也逐漸增強<sup>[12]</sup>。此時，台灣上空處於高壓分部，因與颱風環流系統逐漸接近，其與高層 500 hpa 相對高壓氣象場相互影響，遂在台灣高雄地區形成背風面產生局部低壓環流，空氣燥熱下沉，於白晝及夜晚均處於雲量較為稀少的狀態。再加上太陽輻射增強，臭氧濃度迅速增加。由於臭氧為光化反應之衍生產物，故其所處環境之太陽輻射強弱，為影響該濃度高低分佈的主要因素。此外，再加上高空屬於下沉高壓的氣象條件下，低層大氣不利於污染物之垂直或水平擴散，大氣中空氣污染物的濃度即迅速地累積。本模擬個案中，透過 WRF 模式當南瑪都颱風發布海上颱風警報後，颱風環流逐漸接近台灣本島，因受到中央山脈地形阻擋效應的影響，在背風面區（即高雄區域）呈現明顯的背風迴流區，此區域空氣污染物更無法藉由大氣機械擴散作用，來降低其濃度。

### (3) 濃度平流消退期(D+1 day 至 D+3 day)

此後，隨著南瑪都颱風發布陸上颱風警報，南台灣地區逐漸被颱風環流所壟罩，地面風速增快，此時，空氣污染物在旺盛的地面風吹拂下，迅速消散，機械擾動擴散作用也相當明顯，臭氧濃度也明顯降低。爾後，當颱風逐漸離開陸地，在颱風過後所引進西南氣流系統影響下，高雄區域有明顯降雨現象，大氣中空氣污染物的濃度也迅速降低。分析模式與各空氣品質監測站監測值，於本時期濃度變化發現變化相吻合，呈現穩定持平低濃度狀態。

## 4 結論與建議

本研究透過 WRF/Chem 模式，模擬熱帶氣旋對南台灣大氣臭氧濃度的流佈與累積現象，並與環保單位空氣品質監測站的監測濃度值相互比對，獲得下列的主要結論：本透過 WRF/Chem 模式模擬，可掌握本個案所發現的臭氧濃度變化趨勢，相關係數均達 0.8 以上，相關模擬結果可茲作為相關現象肇因解析時的參考；研究發現，當颱風環流系統逐漸接近，地面風場與高層風場形成相對高壓氣象場，高雄區域形成局部低壓環流，導致區域內空氣污染物擴散不易；另外，當熱帶氣旋（颱風）逐漸接近台灣南部區域前，太平洋高壓消長分布狀況，導致高層大氣燥熱下沉，太陽輻射增強，南台灣大氣臭氧濃度也隨之累積；本研究針對個案臭氧污染物濃度累積分布趨勢，分為污染物濃度累積期、區域環流肇生變化期、以及濃度平流消退期等三個時期，其中，以污染物濃度累積期對於南台灣大氣空氣品質影響較大；透過分析南瑪都颱風發現本氣象特徵條件，對於空氣品質變化，具有關鍵的影響。相關變化趨勢，可據以做為侵台颱風前，空氣品質預報的重要參考指標；最後，本氣象空品模式對於模擬颱風環流與臭氧污染濃度變化之解析上，具有不錯的表現，不過對於模擬極高臭氧濃度的掌握方面，與實際監測值仍有較大差異，可為後續研究深入探討的重點。

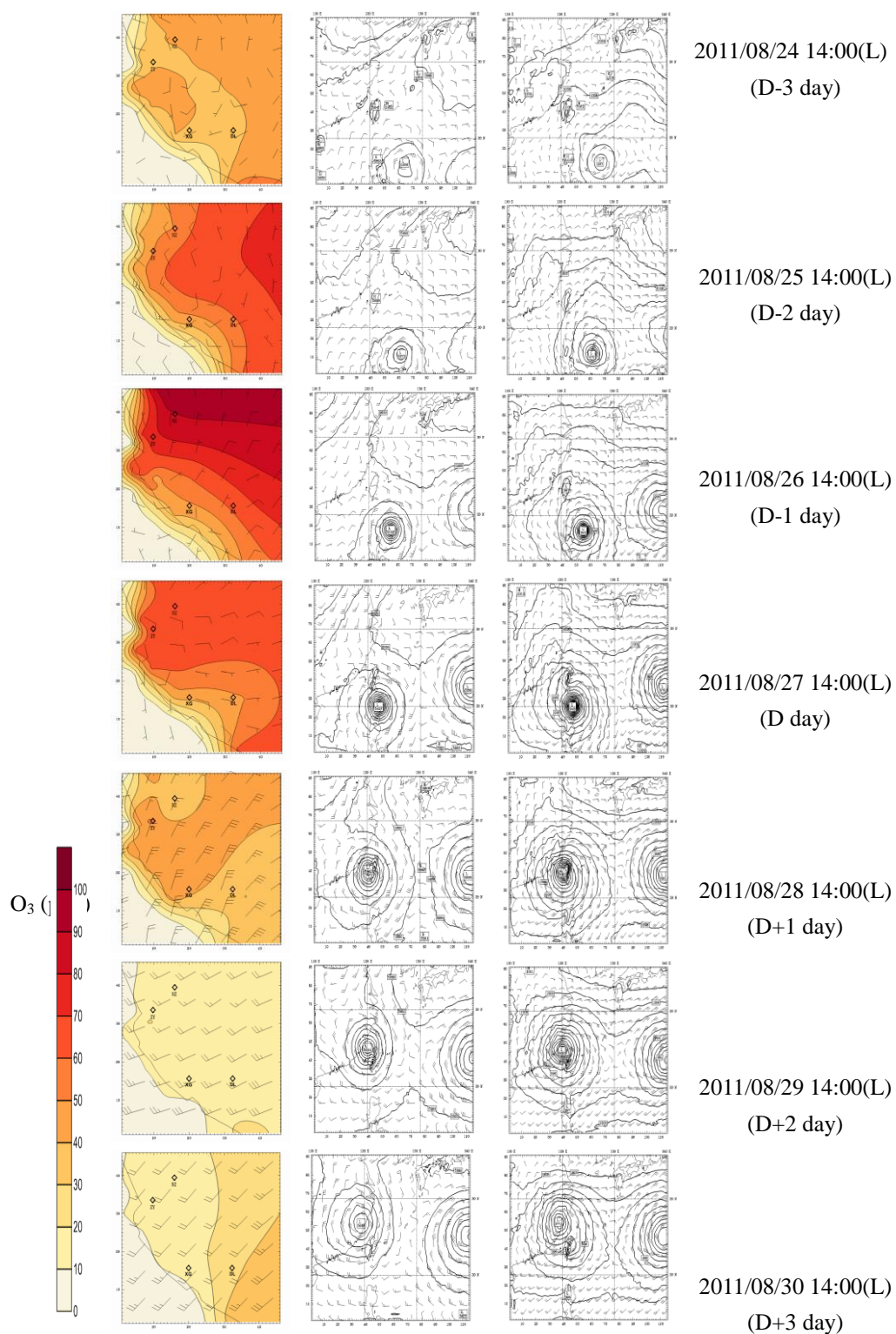


圖 2: 2011 年 8 月 24~30 日之 WRF/Chem 模式之臭氧濃度模擬結果(左)(單位為 ppb, 等值線間隔為 10ppb)、海平面(中)及 500hpa 氣壓(右)(單位為 hpa; 等值線間距 3hpa)與風場(full barb:  $5 \text{ ms}^{-1}$ )分佈圖



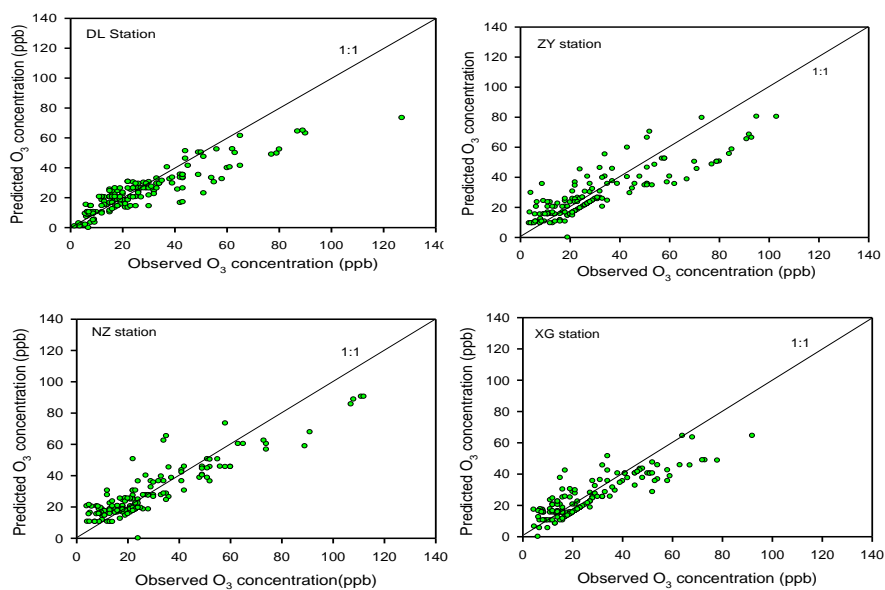


圖 3：空品監測站臭氧濃度監測結果與模擬結果之相關性。  
(測站代號：大寮(DL)、左營(ZY)、楠梓(NZ)、小港(XG))

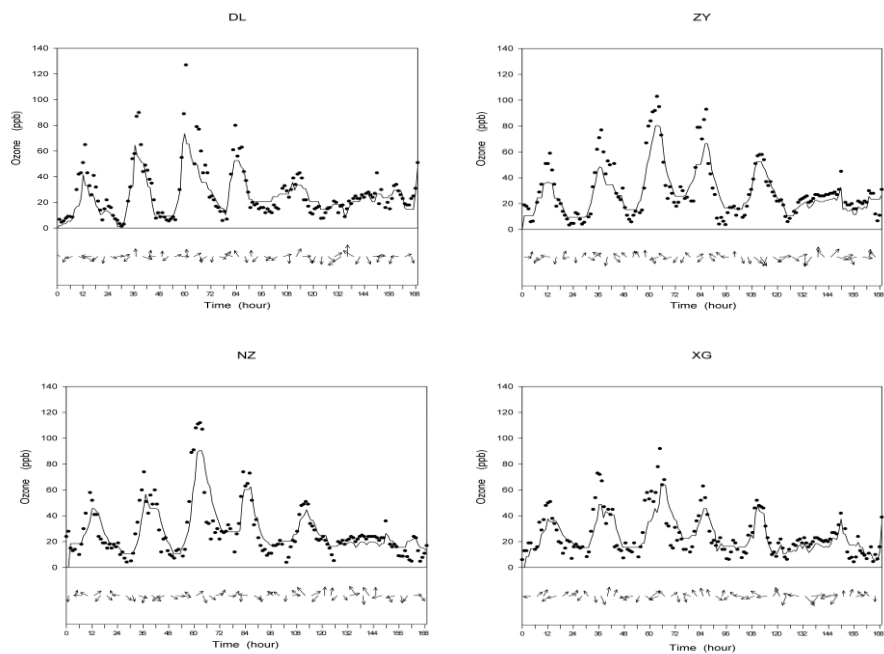


圖 4：各空品監測站之實測臭氧濃度(點)與模擬臭氧濃度之逐時變化趨勢圖(曲線)  
(測站代號：大寮(DL)、左營(ZY)、楠梓(NZ)、小港(XG))。

## 參考文獻

- [1] 袁中新、洪崇軒、李家偉、甯蜀光, 高污染石化工業區有害空氣污染物(HAPs)排放指紋特徵分析、擴散流佈調查、健康風險評估及改善策略研析計畫, 98 年度環保署/國科會空污防制科研合作計畫成果報告, NSC98-EPA-M-005-001, 2010
- [2] Lo, K.C.; Hung, C.H., “The Development and Application of Weather Research Forecast Chemistry model”, *International Journal of Advancements in Computing Technology*, **4**:138-145(2012).
- [3] Bagtasa, G., “Effect of Synoptic Scale Weather Disturbance to Philippine Transboundary Ozone Pollution using WRF-CHEM.”, *International Journal of Environment and Sustainable Development*, **2**(5):402-405(2011)
- [4] Forkel, R.; Werhahn, J.; Hansen, A.B.; McKeen, S.; Peckham, S.; Grell, G.; Suppan, P., “Effect of aerosol-radiation feedback on regional air quality-A case study with WRF/Chem”, *Atmosphere Environment*, **53**(1):202-211(2012).
- [5] Grell, G.A.; Peckham, S.E.; Schmitz, R.; McKeen, S.A.; Frost, G.; Skamarock, W.; Eder, B., “Fully coupled “online” chemistry within the WRF model”, *Atmospheric Environment*, **39**:6957-6975(2005).
- [6] Peckham, S.E.; Grell, G.A.; McKeen, S.A.; Ahmadov, R.; Barth, M.; Pfister, G.; Wiedinmyer, C.; Fast, J.D.; Gustafson, W.I.; Ghan, S.J.; Zaveri, R.; Easter, R.C.; Barnard, J.; Chapman, E.; Hewson, M.; Schmitz, R.; Salzmann, M.; Beck, V.; Freitas, S.R., “WRF/Chem Version 3.4 User’s Guide, NOAA Earth System Research laboratory”, National Center for Atmosphere Research, Boulder Colorado, USA, 2012.
- [7] Stockwell, W.R.; Middleton, P.; Chang, J.S.; Tang, X.Y., “The 2nd generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air-quality modeling”, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **95**(10):16343-16367(1990).
- [8] Schell, B.; Ackermann, I.J.; Hass, H.; Binkowski, F.S.; Ebel, A., “Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system.”, *Journal of Geophysical Research*, **106**:28275-28293(2001).
- [9] Streets, D.G.; Bond, T.C.; Carmichael, G.R.; Fernandes, S.D.; Fu, Q.; He, D.; Klimont, Z.; Nelson, S.M.; Tsai, N.Y.; Wang, M.Q.; Woo, J.H.; Yarber, K.F., “An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000”, *Journal of Geophysical Research*, **108**(D21):8809-8831(2003).
- [10] Klemp, J.B., “Weather research and forecasting model: a technical overview”, The 84<sup>th</sup> AMS Annual Meeting, Seattle, pp.10-15(2004).
- [11] Wang, Y.X.; McElroy, M.; Wang, T.; Palmer, P., “Asian emission of CO and NO<sub>x</sub>: constraints from aircraft and Chinese station data”, *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, **109**(10):1-26(2004).
- [12] Madronich, S., “Photodissociation in the atmosphere, 1, actinic flux and the effects of ground reflections and clouds”, *Journal of Geophysical Research*, **92**:9740-9752(1987).



## Continuous observations of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> over different seasons in Beijing: Variability, ions formation, and aerosol acidity

(Guoyuan Hu<sup>1</sup>, Yangmei Zhang<sup>2,\*</sup>, Junying Sun<sup>2</sup>, Weili Lin<sup>3</sup>, Yun Yang<sup>2</sup>)

1. Wuhan University, Wuhan, China

2. Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing, China;

3. Meteorological observation Center, Beijing, China

**Abstract :** Hourly real-time measurements of water-soluble ions including sulfate, nitrate, ammonium, sodium, calcium et al., in PM<sub>2.5</sub> were employed at an urban station from June to December in 2009. The average concentrations of total water soluble ions were 44  $\mu\text{g m}^{-3}$ , accounting for 38% of PM<sub>2.5</sub> mass concentration. Monthly characterizations of these water-soluble ions in aerosol and gas phase were summarized. The highest concentration also with highest sulfate is in July, lowest in September and October. SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> concentration increase while decrease for O<sub>3</sub> in November related with heating emission, low temperature, weak solar radiation. It is concluded that the average SO<sub>2</sub> oxidation ratio (SOR) for the whole campaign is about 63%, with maximum (82%) in August and minimum in November. Both nitrate oxidation ratio (NOR) and the mean mass ratio (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of NH<sub>3</sub>/NH<sub>x</sub> (NHR) were much lower than that of SOR, which was 15% in average, maximum in July and minimum in November. The same trend of NOR and NHR suggested that NH<sub>x</sub> (NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) was also influenced by local sources and underwent the same transformation process at the atmosphere. Dramatic diurnal pattern of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were monitored, but no obvious diurnal cycles for sodium, calcium and potassium were observed. The analysis of the equivalents of cations to anions revealed the existence of the acidic aerosols in PM<sub>2.5</sub> at the urban site. Most of time, sulfate aerosol exists as NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, large amount of anthropogenic emission and photo chemically aged result in the acidic aerosol.

Key words: PM<sub>2.5</sub>, water-soluble aerosol, SOR, NOR, acidic aerosol

## 西安市 PM<sub>2.5</sub> 中主要成分的质量浓度和数量浓度对比分析

(胡塔峰<sup>1</sup>, 曹军骥<sup>1,2</sup>)

1 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪国家重点实验室, 西安, 710075;

2 西安交通大学全球变化研究院, 西安, 710049

**摘 要:** 本文于 2010 年冬季, 采集了不同天气状况下西安市城区的大气 PM<sub>2.5</sub> 样品, 并借助配备有能谱的扫描电子显微镜 (SEM-EDX) 对样品进行了单颗粒分析。同时, 借助化学全分析手段获得了 PM<sub>2.5</sub> 样品中主要化学组成的质量浓度, 包括水溶性无机离子、元素组成、有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 等。颗粒物的数量浓度显示, 样品中烟炱颗粒占绝大多数 (数量浓度介于 74.7% ~ 82.7%), 而元素碳组分的质量浓度仅占了 PM<sub>2.5</sub> 质量的很小部分 (<8%)。相比 PM<sub>2.5</sub> 样品中地壳来源物质的质量浓度, 单颗粒分析检测到矿物尘和燃煤飞灰颗粒具有较低的数量浓度。因此, 在进行大气气溶胶的精细表征时, 应结合使用气溶胶化学全分析手段和单颗粒分析技术。

**关键词:** 气溶胶, 化学组成, 单颗粒分析

## Effect of NH<sub>3</sub> on the Formation of Indoor Secondary Pollutants from Ozone/Monoterpenes Reactions

(Yu Huang <sup>a</sup>, Shun Cheng Lee <sup>a,\*</sup> Kin Fai Ho <sup>b</sup>, Jiaping Wang <sup>a</sup>, and Xinyi Niu <sup>a</sup>)

<sup>a</sup> Department of Civil and Environmental Engineering,

Research Center for Environmental Technology and Management,

The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Hong Kong, China

<sup>b</sup>School of Public Health and Primary Care, The Chinese University of Hong Kong

\*Corresponding author tel.: 00-852-27666011; fax: 00-852-23346389.

E-mail address: [ceslee@polyu.edu.hk](mailto:ceslee@polyu.edu.hk) (Prof. S.C. Lee)

**Abstract:** D-limonene is one of the dominant terpenoids in indoor environment, which can be emitted from cleaning products and air fresheners. D-limonene is prone to oxidation resulting in the formation of secondary pollutants including secondary organic aerosol (SOA), hydrogen peroxide and organic peroxide which can pose health risks on residents. In this study, we investigated the effect of ammonia (NH<sub>3</sub>) on the formation of indoor SOA, hydrogen peroxide and organic peroxide from ozone/d-limonene reactions. The experimental results demonstrated that the presence of NH<sub>3</sub> (maximum concentration is 240 ppb) could significantly enhance the yields of SOA from the ozonolysis of d-limonene, but it had negligible effect on the production of hydrogen peroxide and organic peroxide. The maximum total particle number concentration generated from the oxidation reactions was up to  $1.3 \times 10^5 \text{ #cm}^{-3}$  in the presence of NH<sub>3</sub>, while it was  $5.7 \times 10^4 \text{ #cm}^{-3}$  which was 43% lower without NH<sub>3</sub>. The total peroxides concentration was approximately 0.9 ppb with and without NH<sub>3</sub> existence. The maximum concentrations of hydrogen peroxide and organic peroxide were 0.7 ppb and 0.2 ppb, respectively. The mechanism regarding to the NH<sub>3</sub> effect on the generation of indoor secondary pollutants from ozone/d-limonene reactions was further discussed.

**Keywords:** Indoor secondary pollutants; ozonolysis; ammonia effect; hydrogen peroxides and organic peroxides

## 利用多通道扫描式激光雷达监测大气污染物的 3D 分布

(黄忠伟<sup>1, 2</sup>, 倪简白<sup>2</sup>, 周天<sup>1</sup>)

<sup>1</sup> 兰州大学大气科学学院 半干旱气候变化教育部重点实验室, 甘肃, 兰州 730000

<sup>2</sup> 台湾中央大学, 台湾, 中坜 32001

**摘 要:** 随着社会经济的快速发展, 与人类生存和发展密切相关的环境污染和生态恶化已经成为各国政府和公众不可避免的重要问题。大气污染一方面严重影响人们的生活品质, 另一方面通过改变大气辐射水平影响辐射收支平衡, 从而影响到区域乃至全球的气候。因此, 治理环境污染与遏制生态恶化已成为人类二十一世纪刻不容缓的责任和使命。

作为先进的主动遥感技术, 激光雷达具有以高时空分辨率对大范围的大气污染进行实时、快速、连续、长期的遥感监测等优势。它不仅可以对污染物的时空分布及其扩散进行跟踪监测, 而且能够对污染物的相对浓度进行很好的反演。早在 1997 年国际上就有学者开始利用激光雷达对大气污染物进行探测; 我国相关单位也在北京奥运会期间利用激光雷达为空气质量保障提供了及时准确的预测和风险评估数据。因此, 由于激光雷达技术具有的独特优势, 逐渐成为近年来大气遥感和环境监测的主要手段之一。

台湾中央大学近几年来在利用激光雷达监测大气污染物 3D 分布方面已经开展了许多工作。已开发的激光雷达系统具有可立体扫描、多通道、低成本等特点, 本文将从系统的设计思路、主要功能、系统的优势、数据结果分析、下一步工作计划等几个方面介绍主要的最新研究进展。

**关键词:** 激光雷达, 立体扫描, 大气污染物, 3D 分布

## 評估堆肥場生物危害特性

(黃筱茜<sup>1</sup>、楊心豪<sup>1\*</sup>、王嗣涵<sup>2</sup>、洪柏宸<sup>3</sup>、羅金翔<sup>2</sup>)

1 稻江科技暨管理學院通識教育中心、臺灣

2 弘光科技大學環境工程研究所、臺灣

3 勞工安全研究所、臺灣

**摘要：**堆肥作業其環境具有侷限性，且內部具有土壤及廢棄物等各類型微生物來源，可能包括了細菌、真菌及病毒等。本研究之目標主要建立我國堆肥作業設施之生物氣膠種類與濃度分佈、內毒素與真菌毒素特性及堆肥作業環境背景資料庫，本研究選定台中市及南投縣各一個廚餘類堆肥作業環境與屏東縣及嘉義縣各一個農業廢棄物類堆肥作業環境進行調查。生物氣膠對人體之危害則包括過敏性疾病、感染性疾病及中毒等。可能之感染性疾病，例如退伍軍人症、肺結核病等；過敏性疾病，例如氣喘、過敏性肺炎及鼻炎等，另一部份則是革蘭氏陰性細菌之內毒素和真菌所產生之真菌毒素均可能造成人類呼吸道之健康症狀與衛生問題，因此本計畫即針對堆肥作業環境之生物氣膠中之內毒素與真菌毒素進行調查。在各類的堆肥作業場所中，利用個人採樣幫浦配合濾紙針對內毒素的調查結果顯示，內毒素濃度在 45-724 EU/m<sup>3</sup>。內毒素濃度最高區域則是在堆肥成品包裝區，黃麴毒素濃度在 0.141-315.65 ng/m<sup>3</sup>。黃麴毒素濃度最高區域則是在堆肥成品包裝區，赭麴毒素濃度在 0.076-163.14 ng/m<sup>3</sup>。赭麴毒素濃度最高區域則是在堆肥成品包裝區。

**關鍵字：**生物氣膠、內毒素、真菌毒素

## 1 計畫概述

### 1.1 前言

利用堆肥技術進行廢棄物處理是近年世界各國大力推廣之主要環境政策之一，就台灣而言，近十年來利用堆肥技術處理廚餘與農業廢棄物已成為廢棄物處理之主要方式之一。以廢棄物減量、回收、再利用的角度而言，堆肥是一個非常有成效的有機廢棄物回收再利用處理方式。

堆肥是指將有機廢棄物收集，並將微生物與有機物充分混合後，透過為生物進行新陳代謝而將有機物分解成為養分的過程[1]，所形成之有機產物包含微生物、代謝產物及無法分解轉化之物質。由於堆肥過程中使用大量有機廢棄物包括廚餘及腐敗蔬果等，並利用微生物進行好氧性發酵分解作用，因此，堆肥程序中微生物活性作用強。在堆肥作業場所中經常利用翻堆急送風程序提供足夠氧氣以加速微生物對有機物之好氧分解，而堆肥成熟後則需進行過篩去除雜質及分裝等作業，這些擾動過程會造成微生物及其代謝產物從肥堆中逸散至空氣，進而提高現場工作人員健康危害之風險。

「堆肥化」(composting)是微生物將有機資材予以消化、水解，利用這些生質能源進行細胞生長、繁殖和新陳代謝的過程，其間歷經化學和生化過程合成次生成物，再經過氧化聚合作用最終行程腐植質，因此，微生物的參與是影響堆肥化成敗最重要的因素。所謂「堆肥」(compost)就是堆肥化過程產生的穩定產物，主要包含菌體、二次代謝產物及未分解轉化的生質資材[2]。

生物氣膠係指空氣中之生物性來源之懸浮微粒，其組成包括細菌、真菌、放射菌、病毒、苔及蕨類之孢子、藻類及植物之細胞、花粉、昆蟲等有生命物體及不具生命之動植物其碎片與微生物代謝產物…等，微粒之氣動直徑約在  $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$  [3]。而生物氣膠對人體之危害則包括過敏性疾病、感染性疾病、及中毒等。可能之感染性疾病，例如退伍軍人症、肺結核病等；過敏性疾病，例如氣喘、過敏性肺炎及鼻炎等；另，革蘭氏陰性細菌之內毒素和真菌所產生之黴菌毒素均可能造成人類呼吸道之健康症狀與衛生問題[4]。

細菌內毒素主要來自革蘭氏陰性細菌之細胞壁，其化學組成為脂多醣體(lipopolysaccharide)化合物，其脂鏈為 3-hydroxyfatty acids。內毒素經呼吸道侵入人體後造成之健康效應主要為發燒、身體不適、白血球數量改變和呼吸道壓迫等[5]。

真菌毒素 (Mycotoxin) 係真菌類產生之有毒二次代謝物，此種代謝物具有毒性、藥性，對動物體可引起各種疾病，通常稱為真菌毒素症 (Mycotoxicoses) 真菌毒素主要由 *Aspergillus* spp.、*Fusarium* spp. 與 *Penicillium* spp. 等菌屬產生，於此三種菌屬約佔所有會產生真菌毒素菌株之 57% [6]。

真菌在食品的汙染，除了導致食品的腐敗，造成經濟損失外，其真菌毒素的產生亦會造人體健康的威脅，在 1960 年英國發生 10 萬隻以上的火雞因餵食花生餅飼料造成之死亡事件，稱為 Turkey-X-disease，原因在於黃麴菌 (*Aspergillus flavus*) 產生的毒性物質，因此命名為黃麴毒素，之後研究發現，*Aspergillus parasiticus* 也會產生黃麴毒素[7]。穀類、豆類、肉類、乳製品、植物油、米、麵製品等都可能受到黴菌感染而污染，但以穀類、豆類等植物性者較為常見，如保存條件不好，米、花生及小麥為最佳基質。花生在生長時，可能會受到土壤中 *A. flavus* 之污染，因此污染率較高，故須於成熟後盡速收割曬乾[8]。適合黃麴菌生長及產毒之溫度依菌種而異，範圍存於  $30 \sim 38^\circ\text{C}$  間，另黃麴菌生長受到水分之影響極大，穀類及飼料水分含量超過 15% 或相對濕度在 80% 以上，較適合黃麴菌之生長與產生毒素。故防止黃麴毒素污染，最直接的方式莫過於防止黃麴菌在穀類或飼料上生長，藉著適當控制水分、濕度及氧氣含量，可以有效的抑制黃麴毒素的產生[9]。黃麴毒素 AFB1 最常被檢出，約佔 77%，其毒性、致突變性及致癌性強弱呈  $\text{AFB1} > \text{AFB2} > \text{AFG1} > \text{AFG2}$  之趨勢[10]，黃麴毒素對動物有毒性，可導致肝毒害，引起組織出血、厭食及生長緩等症狀，飼養雞隻典型之黃麴毒素中毒症狀有嗜睡、垂翼、體溫上升和神經症狀，造成生長性能及飼料利用效率降低，胰臟消化酵素活性減低，免疫能力減弱，血液凝固延遲，肝臟腫大及脂肪移動 (mobilized) 失調等諸多毒害作用，並會影響許多動物，例如：鵪鶉、鴨子、小牛、小羊、豬[11]。在人類中由 aflatoxin 引起的食物中毒—黃麴毒素病(aflatoxicosis)，主要是一種肝疾病，肝癌發生率和黃麴毒素攝取量之間有關聯性，是目前所知致癌性最強之真菌毒素，因此，1987 年國際癌症研究協會 (International Agency of Research on Cancer) 將 AFB1 列為致癌物[12]。另經由食物鏈，乳品及畜產品亦可能遭受黃麴毒素之污染，其中 AFB1 在動物體內經由氫氧化作用代謝成 AFM1 而存在乳品中，研究顯示稚齡小孩，在斷奶前也可能接觸到黃麴毒素，原因係母親攝入污染黃麴毒素之食品並將 AFM1 分泌於乳汁中[13]。

## 1.2 研究目的

本研究之目標主要建立我國堆肥作業設施之生物氣膠(真菌與細菌)種類與濃度分佈、內毒素與真菌毒素特性及堆肥作業環境背景資料庫，並且評估堆肥環境作業人員之呼吸道微生物暴露情況。本計畫之執行目標及預期效益如下：

1. 以國內至少 2 家廚餘類堆肥作業設施為目標，進行生物氣膠(包括細菌與真菌)、並且針對

溫度、濕度、二氧化碳濃度以及風速等微環境條件進行監測。

2. 以國內至少 2 家農業廢棄物類堆肥作業設施為目標，進行生物氣膠(包括細菌與真菌)採樣，並且針對溫度、濕度、二氧化碳濃度以及風速等微環境條件進行監測。
3. 針對堆肥作業環境生物氣膠內所含之內毒素與真菌毒素分佈進行初步分析調查。
4. 瞭解上述堆肥作業空間中生物氣膠之品種、可能來源、時間變動濃度以及季節分佈濃度，並且與作業環境條件等資料進行分析比較，以瞭解影響其濃度變動因素，做為未來堆肥環境作業人員生物危害暴露減量措施之參考。

## 2 研究方法與流程

### 2.1 目標堆肥作業環境之選定

本研究針對堆肥作業環境生物氣膠之內毒素與真菌毒素之調查，預計針對廚餘堆肥作業環境以及農業廢棄物堆肥作業環境進行調查，個別堆肥作業環境選取兩個場所進行調查，選擇堆肥作業環境時會同時選擇大型堆肥場與小型堆肥場進行採樣調查。

表 1 四家堆肥場基本特色

堆肥場	廚餘類		農業廢棄物類	
	1	2	1	2
堆肥場面積(m <sup>2</sup> )	1500	400	1108	2840
堆肥主要成分	生廚餘	廚餘	雞糞、豬糞、牛糞	豬糞
混合量	1: 0.15	1: 2~3	1: 0.4~0.5	1: 1

### 2.2 採樣規劃

本研究之採樣策略規劃，主要依據堆肥作業環境中不同作業型態加以分區，並且評估區塊所占面積大小及數量設立採樣點。依照堆肥場之作業環境的不同，可分為廢棄物堆置區、廢棄物堆肥前處理區、堆肥半成品暫存區、堆肥半成品翻堆置放區及堆肥成品包裝區等五個區域。此外，採樣過程中亦量測溫度、濕度及風速等環境特性，以瞭解其對於生物氣膠濃度之影響，並作為暴露評估之輔助資料。堆肥作業內部之採樣位置，依照我國環保署 NIEA E301.11C「室內空氣中總細菌檢測方法」及 NIEA E401.11C「室內空氣中總真菌數檢測方法」之規範，採樣高度則為距離地面 100-150 cm 高，以模擬人類呼吸帶之暴露。採樣位置數目之規劃原則上以每 500-1,000 平方公尺設立一個採樣位置，並且依照堆肥作業環境內部勞工作業區塊與型態，增加採樣位置，以利取得堆肥場內部具代表性之生物性氣膠樣本及進行後續之堆肥環境作業人員暴露評估。

### 2.3 活性細菌與真菌採樣

本研究計畫之生物氣膠採樣及監測工作，參考美國 ACGIH, 1999, Bioaerosols: Assessment and Control 及我國環保署 NIEA E301.11C、NIEA E401.11C 等建議及規範，使用衝擊式(impactor)生物氣膠採樣器(Biostage with Quick Take 30, SKC Inc., USA)，此採樣器上有 400 孔，孔徑為 0.25 mm，採樣時以充電電池啟動內置馬達抽取空氣，當氣流轉變方向時，細菌及真菌因慣性被收集到培養基上，採樣流量是 28.3 L/min，採樣前後該機器本身會自行校正其流量，使用之採樣介質為倒入 27 mL 培養基之直徑 90mm 可拋棄式塑膠培養皿。本研究採用二種培養基，Malt Extract Agar (MEA) 及 Trypticase Soy Agar (TSA)。其中 MEA 為美國工業衛生師協會 (American Conference of Government Industrial Hygienists, ACGIH) 推薦使用的廣效性培養基，可提供大部份的真菌生長，而 TSA 則用以收集培養空氣中之細菌。每個採樣點進行三次早上、中午與下午採樣，除在每個採樣點均附以重複試驗進行。樣後將培養基放入恆溫培養箱中培養。

### 2.4 堆肥作業環境生物氣膠內毒素與真菌毒素分析

本研究預計針對堆肥作業環境生物氣膠之內毒素與真菌毒素進行分析，以下即針對內毒素與真菌毒素分析方式進行說明。

### (1) 內毒素分析

使用目前國際公認且廣泛使用的內毒素分析方法-蠶變形細胞之萃取物基質比色分析法 (Limulus Amebocyte Lysate test, LAL test)，之動力學方式分析內毒素含量；利用微盤分光光度儀分析一系列已知濃度標準品之吸光值，並將標準品濃度與吸光值之關係繪製成檢量曲線；利用微盤分光光度儀檢測樣本所顯現之吸光值強度，並透過檢量線推算樣品中內毒素之濃度。

### (2) 真菌毒素分析

由於堆肥場主要堆肥來源為食物與果菜廢棄物，因此本研究在真菌毒素的偵測上則選擇食品檢驗時主要會檢測的真菌毒素，同時根據過去的文獻麴菌為國外堆肥場主要的菌種，故本研究真菌毒素為選擇黃麴毒素及赭麴毒素。檢測方式則是利用酵素免疫法進行測定。

## 3 結果與討論

### 3.1 堆肥場所內毒素分佈特性

本研究中針對四個堆肥場進行內毒素之採樣分析，利用個人採樣器進行採樣，可瞭解不同採樣點懸浮微粒中之內毒素。在每個堆肥場所中均選擇 5 個點進行採樣，分別在五大類作業區域之內，進以瞭解在不同作業區域中細菌內毒素之含量。

表 2 第一次採樣粒徑與內毒素濃度分佈

堆肥場	粒徑	廢棄物堆置區	廢棄物堆肥 前處理區	堆肥半成品 暫存區	堆肥半成品 翻堆置放區	堆肥成品 包裝區	
廚餘類	1	PM <sub>2.5</sub>	29	15	35	156	39
		PM <sub>2.5-10</sub>	9	4	11	45	13
		PM <sub>10</sub>	38	19	46	201	52
	2	PM <sub>2.5</sub>	28	27	30	121	36
		PM <sub>2.5-10</sub>	7	9	9	24	12
		PM <sub>10</sub>	35	36	39	145	48
農業廢棄物	1	PM <sub>2.5</sub>	153	256	231	378	145
		PM <sub>2.5-10</sub>	34	43	45	54	44
		PM <sub>10</sub>	187	299	276	432	189
	2	PM <sub>2.5</sub>	23	42	136	152	389
		PM <sub>2.5-10</sub>	6	11	26	27	63
		PM <sub>10</sub>	29	53	162	179	452

表 3 第二次採樣粒徑與內毒素濃度分佈

堆肥場	粒徑	廢棄物堆置區	廢棄物堆肥 前處理區	堆肥半成品 暫存區	堆肥半成品 翻堆置放區	堆肥成品 包裝區	
廚餘類	1	PM <sub>2.5</sub>	32	25	24	27	108
		PM <sub>2.5-10</sub>	11	6	8	8	21
		PM <sub>10</sub>	43	31	32	35	129
	2	PM <sub>2.5</sub>	35	26	13	31	139
		PM <sub>2.5-10</sub>	12	8	4	10	40
		PM <sub>10</sub>	46	34	17	41	179
農業廢棄物	1	PM <sub>2.5</sub>	346	20	37	121	135
		PM <sub>2.5-10</sub>	56	5	10	23	24



	PM <sub>10</sub>	402	26	47	144	159
	PM <sub>2.5</sub>	129	136	228	206	336
2	PM <sub>2.5-10</sub>	39	30	38	40	48
	PM <sub>10</sub>	168	166	266	246	384

表 4 第三次採樣粒徑與內毒素濃度分佈

堆肥場	粒徑	廢棄物堆置區	廢棄物堆肥 前處理區	堆肥半成品 暫存區	堆肥半成品 翻堆置放區	堆肥成品 包裝區
廚餘類	PM <sub>2.5</sub>	22	29	22	24	97
	1 PM <sub>2.5-10</sub>	6	11	8	8	22
	PM <sub>10</sub>	29	40	30	32	118
	PM <sub>2.5</sub>	18	311	34	109	122
	2 PM <sub>2.5-10</sub>	5	57	10	23	24
	PM <sub>10</sub>	24	368	44	132	146
農業廢棄物	PM <sub>2.5</sub>	23	31	12	28	125
	1 PM <sub>2.5-10</sub>	8	12	4	10	41
	PM <sub>10</sub>	31	43	16	38	165
	PM <sub>2.5</sub>	122	116	205	185	302
	2 PM <sub>2.5-10</sub>	31	40	39	41	49
	PM <sub>10</sub>	153	156	244	225	351

### 3.2 堆肥作業場所黃麴毒素分佈特性

本研究中針對四個堆肥場進行黃麴毒素之採樣分析，利用個人採樣器進行採樣，可瞭解不同採樣點懸浮微粒中之黃麴毒素。在每個堆肥場所中均選擇 5 個點進行採樣，分別在五大類作業區域之內，進以瞭解在不同作業區域中黃麴毒素之含量。

表 5 第一次採樣粒徑與黃麴毒素濃度分佈

堆肥場	粒徑	廢棄物堆置區	廢棄物堆肥 前處理區	堆肥半成品 暫存區	堆肥半成品 翻堆置放區	堆肥成品 包裝區
廚餘類	PM <sub>2.5</sub>	0.99	0.51	1.19	5.32	1.33
	1 PM <sub>2.5-10</sub>	0.31	0.14	0.38	1.54	0.44
	PM <sub>10</sub>	1.30	0.65	1.57	6.86	1.77
	PM <sub>2.5</sub>	5.22	8.74	7.88	12.90	4.95
	2 PM <sub>2.5-10</sub>	1.16	1.47	1.54	1.84	1.50
	PM <sub>10</sub>	6.38	10.20	9.42	14.74	6.45
農業廢棄物	PM <sub>2.5</sub>	0.96	0.92	1.02	4.13	1.23
	1 PM <sub>2.5-10</sub>	0.24	0.31	0.31	0.82	0.41
	PM <sub>10</sub>	1.19	1.23	1.33	4.95	1.64
	PM <sub>2.5</sub>	0.78	1.43	4.64	5.19	13.28
	2 PM <sub>2.5-10</sub>	0.20	0.38	0.89	0.92	2.15
	PM <sub>10</sub>	0.99	1.81	5.53	6.11	15.43

表 6 第二次採樣粒徑與黃麴毒素濃度分佈

堆肥場	粒徑	廢棄物堆置區	廢棄物堆肥 前處理區	堆肥半成品 暫存區	堆肥半成品 翻堆置放區	堆肥成品 包裝區
廚餘類	PM <sub>2.5</sub>	1.32	0.68	1.58	7.08	1.77
	1 PM <sub>2.5-10</sub>	0.38	0.17	0.46	1.86	0.53
	PM <sub>10</sub>	1.69	0.85	2.04	8.94	2.30
	PM <sub>2.5</sub>	1.28	1.22	1.36	5.49	1.64
	2 PM <sub>2.5-10</sub>	0.29	0.38	0.38	0.99	0.50
	PM <sub>10</sub>	1.57	1.60	1.73	6.49	2.13
農業廢棄物	PM <sub>2.5</sub>	6.94	11.62	10.48	17.16	6.58
	1 PM <sub>2.5-10</sub>	1.40	1.78	1.86	2.23	1.82
	PM <sub>10</sub>	8.35	13.40	12.34	19.38	8.40
	PM <sub>2.5</sub>	1.04	1.90	6.17	6.90	17.66
	2 PM <sub>2.5-10</sub>	0.24	0.46	1.08	1.11	2.60
	PM <sub>10</sub>	1.28	2.36	7.25	8.02	20.26

表 7 第三次採樣粒徑與黃麴毒素濃度分佈

堆肥場	粒徑	廢棄物堆置區	廢棄物堆肥 前處理區	堆肥半成品 暫存區	堆肥半成品 翻堆置放區	堆肥成品 包裝區
廚餘類	PM <sub>2.5</sub>	0.92	3.74	0.87	0.83	1.11
	1 PM <sub>2.5-10</sub>	0.27	0.71	0.21	0.27	0.36
	PM <sub>10</sub>	1.19	4.45	1.08	1.10	1.47
	PM <sub>2.5</sub>	1.08	4.81	0.90	0.46	1.20
	2 PM <sub>2.5-10</sub>	0.33	1.34	0.27	0.12	0.38
	PM <sub>10</sub>	1.41	6.15	1.17	0.58	1.59
農業廢棄物	PM <sub>2.5</sub>	7.13	11.67	4.72	7.90	4.48
	1 PM <sub>2.5-10</sub>	1.34	1.60	1.01	1.28	1.31
	PM <sub>10</sub>	8.47	13.27	5.73	9.19	5.78
	PM <sub>2.5</sub>	4.20	4.69	0.71	1.29	12.01
	2 PM <sub>2.5-10</sub>	0.78	0.80	0.17	0.33	1.87
	PM <sub>10</sub>	4.97	5.50	0.88	1.62	13.88

### 3.3 堆肥作業場所赭麴毒素分佈特性

本研究中針對四個堆肥場進行赭麴毒素之採樣分析，利用個人採樣器進行採樣，可瞭解不同採樣點懸浮微粒中之赭麴毒素。在每個堆肥場所中均選擇 5 個點進行採樣，分別在五大類作業區域之內，進以瞭解在不同作業區域中黃麴毒素之含量。

表 8 第一次採樣粒徑與赭麴毒素濃度分佈

堆肥場	粒徑	廢棄物堆置區	廢棄物堆肥 前處理區	堆肥半成品 暫存區	堆肥半成品 翻堆置放區	堆肥成品 包裝區
廚餘類	1 PM <sub>2.5</sub>	0.87	0.45	1.05	4.68	1.17

農業廢棄物	2	PM <sub>2.5-10</sub>	0.27	0.12	0.33	1.35	0.39
		PM <sub>10</sub>	1.14	0.57	1.38	6.04	1.56
		PM <sub>2.5</sub>	0.84	0.81	0.90	3.63	1.08
		PM <sub>2.5-10</sub>	0.21	0.27	0.27	0.72	0.36
		PM <sub>10</sub>	1.05	1.08	1.17	4.35	1.44
		PM <sub>2.5</sub>	4.59	7.69	6.94	11.35	4.35
	1	PM <sub>2.5-10</sub>	1.02	1.29	1.35	1.62	1.32
		PM <sub>10</sub>	5.62	8.98	8.29	12.97	5.68
		PM <sub>2.5</sub>	0.69	1.26	4.08	4.56	11.68
		PM <sub>2.5-10</sub>	0.18	0.33	0.78	0.81	1.89
		PM <sub>10</sub>	0.87	1.59	4.86	5.38	13.57

表 9 第二次採樣粒徑與赭麴毒素濃度分佈

堆肥場	粒徑	廢棄物堆置區	廢棄物堆肥 前處理區	堆肥半成品 暫存區	堆肥半成品 翻堆置放區	堆肥成品 包裝區	
廚餘類	1	PM <sub>2.5</sub>	1.12	1.08	1.20	4.83	1.44
		PM <sub>2.5-10</sub>	0.26	0.33	0.33	0.89	0.44
		PM <sub>10</sub>	1.38	1.41	1.53	5.71	1.88
	2	PM <sub>2.5</sub>	1.16	0.60	1.40	6.22	1.56
		PM <sub>2.5-10</sub>	0.33	0.15	0.41	1.66	0.48
		PM <sub>10</sub>	1.49	0.75	1.80	7.88	2.04
農業廢棄物	1	PM <sub>2.5</sub>	6.10	10.23	9.23	15.10	5.79
		PM <sub>2.5-10</sub>	1.25	1.59	1.66	1.99	1.62
		PM <sub>10</sub>	7.36	11.81	10.89	17.09	7.41
	2	PM <sub>2.5</sub>	0.92	1.68	5.43	6.06	15.53
		PM <sub>2.5-10</sub>	0.22	0.41	0.96	1.00	2.32
		PM <sub>10</sub>	1.14	2.08	6.39	7.06	17.86

表 10 第三次採樣粒徑與赭麴毒素濃度分佈

堆肥場	粒徑	廢棄物堆置區	廢棄物堆肥 前處理區	堆肥半成品 暫存區	堆肥半成品 翻堆置放區	堆肥成品 包裝區	
廚餘類	1	PM <sub>2.5</sub>	0.64	1.24	1.50	1.29	1.67
		PM <sub>2.5-10</sub>	0.16	0.36	0.44	0.36	0.52
		PM <sub>10</sub>	0.80	1.60	1.94	1.65	2.19
	2	PM <sub>2.5</sub>	1.20	1.16	5.19	6.69	1.54
		PM <sub>2.5-10</sub>	0.28	0.36	0.96	1.80	0.48
		PM <sub>10</sub>	1.48	1.52	6.15	8.49	2.02
農業廢棄物	1	PM <sub>2.5</sub>	0.99	1.80	6.52	9.92	6.22
		PM <sub>2.5-10</sub>	0.24	0.44	1.08	1.80	1.76
		PM <sub>10</sub>	1.23	2.24	7.60	11.72	7.98
	2	PM <sub>2.5</sub>	5.83	6.56	11.00	16.23	16.70
		PM <sub>2.5-10</sub>	1.04	1.36	1.72	2.15	2.51

PM <sub>10</sub>	6.87	7.92	12.71	18.39	19.22
------------------	------	------	-------	-------	-------

#### 4 結果與討論

當堆肥過程中從事翻攪、搬運及包裝等會產生揚塵之動作時，都會造成生物氣膠濃度之升高，生物氣膠之濃度變化也會影響各項毒素的濃度；在各類的堆肥作業場所中，利用個人採樣幫浦配合濾紙針對內毒素的調查結果顯示，內毒素濃度在 45-724 EU/m<sup>3</sup>。內毒素濃度最高區域則是在堆肥成品包裝區；在各類的堆肥作業場所中，利用個人採樣幫浦配合濾紙針對黃麴毒素的調查結果顯示，黃麴毒素濃度在 0.141-315.65 ng/m<sup>3</sup>。黃麴毒素濃度最高區域則是在堆肥成品包裝區；在各類的堆肥作業場所中，利用個人採樣幫浦配合濾紙針對赭麴毒素的調查結果顯示，赭麴毒素濃度在 0.076-163.14 ng/m<sup>3</sup>。赭麴毒素濃度最高區域則是在堆肥成品包裝區。

#### 5 謝誌

感謝國科會勞工安全衛生研究所提供經費贊助此研究，研究團隊致上最高敬意。

#### 6 參考文獻：

- Bauer H, Fuerhacker M, Zibuschka F, Schmid H, Puxbaum H. Bacteria and Fungi in Aerosols Generated by Two Different Types of Wastewater Treatment Plants. *Water Research* 2002; 36: 3965-3970.
- 林殿琪：論台灣家庭廚餘堆肥現況與未來發展探討(碩士論文)。台北，國立臺灣大學環境工程學研究所；1999。
- Cox CS, Wathes CM. *Bioaerosols handbook*, Lewis Publishers, New York USA; 1995.
- Jones AP. Indoor air quality and health. *Atmos. Environ* 1999; 33: 4535-4564.
- Castellan RM, Olenchock SA, Hankinson JL, Millner PD, Cocke JB, Bragg CK, Perkins HH, Jacobs RR. Acute bronchoconstriction induced by cotton dust: dose-related responses to endotoxin and other dust factors. *Annals of Internal Medicine* 1984; 101(2): 157-163.
- 曾聰徹：真菌毒素之最近研究趨勢。藥物食品檢驗局調查年報 1987；5：4-16。
- Sargeant K, Sheridan A, Kelly JO, Carmaghan, RBA. Toxicity associated with certain samples of ground nuns. *Nature* 1961; 192: 1096-1097.
- Cortyl M, Heidler D. Prevention and control of feed industry mycotoxins. *Feed Processing & Quality Control* 2008; ASA: 50-54.
- 方繼、林建谷、陳惠英：現代食品微生物學。偉明圖書出版社 1999：666-686。
- 李昭蓉：黃麴毒素生成基因的研究。食品工業 1999；31：56-62。
- 吳學華、嚴家清、郭忠政、沈天富：飼料中含低量黃麴毒素對小型有色肉雞的影響。中華農學會報 1990；150：66-73。
- Anonymous. Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans: some naturally occurring substances. In: *Food Items and Constituents Heterocyclic Aromatic Amines and Mycotoxins*. IARC 1993; 56: 245-395.
- Bryden WL. Mycotoxins in the food chain: human health implications. *Asia Pac. J. Clin. Nutr.* 2007; 16 (Suppl 1): 95-101.

## 抗菌沸石去除室內空氣中生物性氣膠之研究

(黃于珊<sup>1</sup>，謝祝欽<sup>1</sup>，翁郁絮<sup>1</sup>)

<sup>1</sup> 雲林科技大學環境與安全衛生工程系(所)，台灣

**摘要：**醫療院所室內空氣品質 (Indoor air quality, IAQ) 中超標的細菌及真菌等生物性氣膠 (Bioaerosol) 的問題已受到關注，為改善其問題，本文發表研製抗菌觸媒材料，可有效控制 IAQ 中 Bioaerosol 問題。本研究依結構分別發展顆粒狀及蜂巢狀沸石 (Zeolite) 為載體，含浸抗菌劑 (銀及碘) 以改質抗菌材料，並組裝抗菌設備應用於醫療院所內。抗菌材料並進行微結構特性分析包括：SEM、EDS、XRD、TGA 等。五種抗菌材料經八小時連續測試評估其抗菌效能，結果顯示顆粒狀與蜂巢狀結構對細菌皆有良好的抗菌效果，真菌部分以顆粒狀為優，推測與菌種本身繁殖方式及其構造不同所致。抗細菌率以蜂巢銀沸石  $618 \pm 111$  (CFU/g-hr) 為佳，其次為蜂巢碘沸石  $598 \pm 90$  (CFU/g-hr)，而抗真菌率中以顆粒銀沸石及碘沸石較佳分別為  $715 \pm 148$  (CFU/g-hr) 及  $550 \pm 123$  (CFU/g-hr)。測試結果顯示銀及碘皆有良好的抗菌效能，其中以銀為佳。另經兩個月長效性抗菌效能測試，得知長期抗細菌率為  $336 \pm 180$  (CFU/g-hr)、抗真菌率為  $623 \pm 389$  (CFU/g-hr)，本研究顯示研製抗菌材料具有良好的長效性能，可有效應用於控制醫療院所室內空氣中 Bioaerosol 問題。

**关键字：**多孔性材料，蜂巢狀，抗菌劑

## 应用颗粒物化学组分监测仪 (ACSM) 实时快速在线测定致霾细粒子化学组分和有机组分

(江琪<sup>①②</sup>, 孙业乐<sup>②\*</sup>, 王自发<sup>②</sup>, 银燕<sup>①</sup>, 王飞<sup>③</sup>)

南京信息工程大学, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 江苏南京, 210044;

中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理与大气化学国家重点实验室, 北京 100029

中国气象科学研究院, 北京 100081

**摘要:** 灰霾频频袭击北京在内的我国广大中东部地区, 不仅造成大范围的空气污染, 还严重危害人体健康。灰霾的形成与细颗粒物化学组分密切相关。本文详细报道了颗粒物化学组分监测仪 (ACSM) 在表征致霾细粒子化学组分, 包括有机物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯化物, 以及快速估算大气一次和二次有机组分中的应用。通过对 2012 年 9 月亚微米细颗粒物 (PM<sub>1</sub>) 观测研究发现, 北京秋季灰霾重污染天和清洁天的化学组分存在显著差异。有机物是 PM<sub>1</sub> 的主要化学组分, 在清洁天平均贡献 PM<sub>1</sub> 的 70%, 而在重霾污染天, 二次无机组分贡献量则显著增加, 超过 50%。

**关键词:** 长江三角洲, 灰霾, 干消光系数, 能见度, API

## Applying Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) real-time online fast monitoring of the Chemical and organic Composition of inducing haze fine particles

Jiang qi<sup>①②</sup>, Sun yele<sup>②\*</sup>, Wang zifa<sup>②</sup>, Yin yan<sup>①</sup>, Wang fei<sup>③</sup>

Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China

State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

Chinese academy of meteorological sciences, Beijing 100081, China

**Abstract** The haze attacked our country in the vast areas of eastern region including Beijing frequently, not only resulted in a wide range of air pollution, but also seriously harm to human health. The haze formation is closely related to the chemical composition of fine particulate matter. This paper reports the application of Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) in characterization of induced haze chemical composition of fine particles including organic matter, sulfate, nitrate, ammonium, chloride and rapidly

estimating of atmospheric primary and secondary organic components in detail. The observational studies of submicron aerosol species ( $PM_{10}$ ) in September, 2012 have found that the chemical composition of the haze heavy pollution days and the cleaning days exhibiting significant differences. The organic is the main chemical component of the  $PM_{10}$ , the average contribution to  $PM_{10}$  is ~70% in Cleaning days, but in heavy haze pollution days, the contribution of secondary inorganic species increasing significantly, more than 50%.

## Observation and Analysis of Optical Properties of Atmospheric Aerosols in Beijing Urban Area

(Jing Junshan<sup>1,2</sup>, Zhang Renjian<sup>1</sup>, Che Huizheng<sup>3</sup>, Wu Yunfei<sup>1</sup>, Xia Xiangao<sup>4</sup>, Yan Peng<sup>5</sup>, Zhao Deming<sup>1</sup>)

<sup>1</sup> Key Laboratory of Regional Climate-Environment Research for Temperate East Asia, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing

<sup>2</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing

<sup>3</sup> Key Laboratory of Atmospheric Chemistry, Centre for Atmosphere Watch and Services, Chinese Academy of Meteorological Sciences, China

<sup>4</sup> LAGEO, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing

<sup>5</sup> Meteorological Observation Center of CMA, Beijing

**Abstract:** One year (from June 2009 to May 2010) measurements of PM<sub>2.5</sub>, aerosol absorption coefficient and scattering coefficient were analysed at an urban site in Beijing. Annual averages of PM<sub>2.5</sub>, absorption coefficient, scattering coefficient, single scattering albedo, mass absorption efficiency and scattering efficiency were  $67.39 \pm 66.23 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $63.73 \pm 62.06 \text{ Mm}^{-1}$  and  $360.45 \pm 404.96 \text{ Mm}^{-1}$ , 0.82, 0.78 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 5.55 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively. With maximum during the night and minimum in the afternoon, absorption coefficient and scattering coefficient showed the same diurnal characteristics while SSA displayed contrary tendency. Wind reduced the impact of the aerosol optical properties on atmospheric visibility, but sometimes airflow derived from the southeast of Beijing could cause absorption coefficient and scattering coefficient increase in the summer and autumn. It was the accumulation of pollutants that resulting in the rise of absorption coefficient and scattering coefficient and the visibility deterioration in summer, autumn and winter while in spring, the airflows from the dust sources elevated the particulate concentrations several times, but had limited effect on absorption coefficient and scattering coefficient. The frequencies of haze in autumn was higher than other seasons and visibility exponentially decayed with increasing PM<sub>2.5</sub> concentration, which should be controlled lower than  $64 \mu\text{g m}^{-3}$  to preserve the visibility more than 10 km.

**Keywords:** Aerosol absorption coefficient, Aerosol scattering coefficient, Haze



## 多環芳香烴在台灣南部熱帶地區空氣氣態-顆粒態之濃度及分布

FUNG-CHI KO<sup>1, 2</sup>, JING-O CHENG<sup>1, 3</sup>, CHON-LIN LEE

(柯風溪, 鄭金娥, 李宗霖)

<sup>1</sup> National Museum of Marine Biology and Aquarium, Pingtung, Taiwan

<sup>2</sup> Institute of Marine Biodiversity and Evolutionary Biology, National Dong-Hwa University, Pingtung, Taiwan

<sup>3</sup> Department of Marine Environment and Engineering, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung, Taiwan

**Abstract:** The atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined in the tropical region of southern Taiwan. The concentrations of total suspended particulates (TSP) and total PAH (t-PAH; gas+particulate) ranged from 1.6 to 78.8  $\mu\text{g m}^{-3}$  and 400 to 4400  $\text{pg m}^{-3}$ , respectively. A seasonal variability in t-PAH concentrations was observed, with the highest levels of particle-associated PAHs found in winter/cold season. Diagnostic ratios showed that PAHs in the atmosphere predominantly come from vehicle emissions and biomass burning. The result of principal component analysis (PCA) indicated that due to long-range transport, PAHs in the southern Taiwan may originate from neighboring areas, such as the Kaohsiung metropolis during wintertime. In all samples, gas-particle partition coefficients ( $K_p$ ) of PAHs correlated with sub-cooled liquid vapor pressures ( $P^{\circ}_L$ ) and octanol-air partition coefficients ( $K_{oa}$ ). The regression slopes of  $\log K_p$  versus  $\log P^{\circ}_L$  of all the sample were greater than -0.6, which was shallower than other studies conducted in temperate and subtropical zones, and reflected a non-exchangeable PAH fraction in the aerosols, likely associated to the soot carbon phase. This phenomenon might be caused by the significant photolysis of gaseous PAHs by light intensity in tropic southern Taiwan and the slow depuration of particulate phase. Experimental gas-particle partition coefficients ( $K_p$ ) were compared to the predictions of octanol-air ( $K_{oa}$ ) and soot-air ( $K_{sa}$ ) partition coefficient models, showing that both  $K_{oa}$  and  $K_{sa}$  models underestimated the  $K_p$  values in this study. The preliminary observation of gas-particle partitioning of PAHs indicates the presence of a strong absorbent in the atmospheric aerosol, most likely soot carbon, in the tropic southern Taiwan.

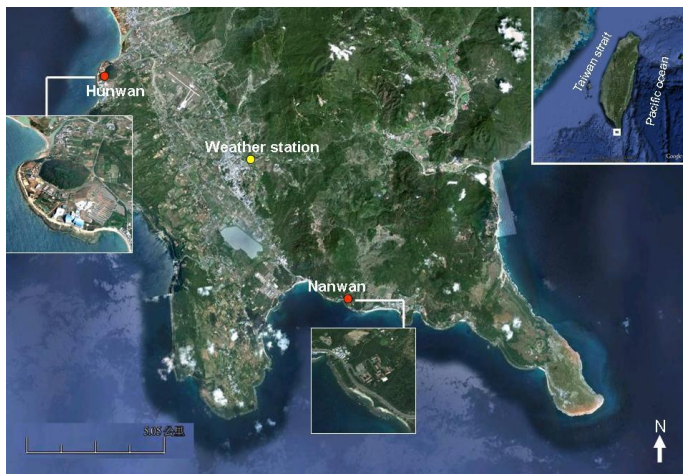
**Keywords:** PAHs, tropical area, gas-particle partitioning, soot carbon

### Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), containing two or more fused aromatic rings made up of carbon and hydrogen atoms, are a group of ubiquitous environmental persistent organic pollutants and have been recognized of major concern of environmental and health scientists due to their potential accumulation and mutagenic and carcinogenic effects in organisms (1). PAHs are mainly produced by incomplete combustion of organic material and fossil fuels. The largest emissions of PAHs in the atmosphere from vehicle exhaust, industrial discharge, home heating, biomass burning, and coal and wood combustion (2-4). In the atmosphere, PAH are partitioned between gas and particle phase, and the partitioning are by influenced on a number of factors, including the ambient temperature, the surface area of the particles per unit volume of

air, and the nature of the particles (5-7). The gas-particle partitioning is an important factor influencing PAHs fate in the environment, such as long-rang atmospheric transport, transformation between phase and phase, and removal from atmosphere via wet and dry deposition (8-10). In recent years, a lot number of studies have been conducted to determine the concentrations and spatial distribution of gas and particle phase (11-18). However, almost all of these studies have focused on urban area. Recently, some rural or regional background sites and high mountain region also be research and discussion (19,-21). But these studies were focused in temperate and subtropical zone, few studies in tropical area.

The objectives of this study were to measure the atmospheric PAH concentrations of gas and particle phases in southern Taiwan, to investigate the variation in seasonal and potential contributions of PAHs, and to study the correlation of observed gas-particle partition coefficients to the sub-cooled liquid vapor pressure ( $P^o_L$ ) and octanol-air partition coefficients ( $K_{oa}$ ).



## Materials and Methods



**Sampling Sites Description.** Ambient air sample were collected at two rural sites of Hengchun Peninsula in the South Taiwan (Fig. 1). The Hunwan station (HW, 22.046, 120.702) located west of Hengchun Peninsula. The Nanwan station (NW, 21.949, 120.781) located the southern end of Hengchun Peninsula. The local PAH sources in this study area are coke oven emission, fishing boats, tourist buses and other transportation vehicles. Meteorological parameters including temperature, precipitation, wind speeds and wind direction were obtained from hourly data measured by a meteorological station of the Central Weather Bureau in Hengchun during each sampling event (Meteorological data download from Data Bank for Atmospheric

Research).

Fig. Fig. 1. Map of the sampling site in Hengchun Peninsula, Taiwan.

**Sample Collection.** The air samples were collected with a high volume air sampler (TE-1000 PUF, Tisch Environmental, USA; Fig. 2) running at an average flow rate of  $0.195 \pm 0.009 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  for 48 h from January to December 2010 at least twice per month. The gas phase was captured on polyurethane foam (PUF; 3 cm x 5 cm), and the particulate phase was collected on quartz fiber filters (QFF, Tissuquartz, 2500QAT-UP, 102 mm, PALL). After sampling, each QFF and PUF was separately wrapped in aluminum foil and stored in a freezer at  $-20^\circ\text{C}$  until analysis. The flow rate of air sampler was calibrated every three

months. Air volumes collected were nominally by m<sup>3</sup>, based on the average of the initial and final air velocities for each sample.

Fig. 2. High volume air sampler (TE-1000 PUF).

Samples were collected from Jan to Dec 2010.

**Extraction and Analysis.** Each QFF and PUF was extracted in a Soxhlet apparatus for 24 h with n-hexane and petroleum ether. The sample extract was concentrated in a rotary evaporator and then fractionated through an alumina oxide column (deactivated with Milli-Q water) with n-hexane to remove any interference. The resulting extract was concentrated and transferred to a pre-combusted test tube. The extract was then reduced in volume to ~0.5 mL under a purified nitrogen stream and sealed in an amber vial for GC-MS analysis. All samples were analyzed on a gas chromatograph (GC, Varian CP-3800) and a mass spectrometer (Varian 320 MS) operated in selected ion monitoring mode. The column was a Factor Four VF-5ms capillary column of length 30 m, 0.25 mm i.d. and the stationary phase had a film thickness of 0.25  $\mu$ m. Helium was used as the carrier gas at a flow rate of 1 mL·min<sup>-1</sup>.

**Quality Assurance/Quality Control (QA/QC).** Field blanks, laboratory blanks and matrix samples were analyzed as quality control measurements. Four deuterated PAHs (d8-naphthalene, d10-fluorene, d10-fluoranthene and d12-perylene) were added to each sample and matrix blanks prior to extraction as surrogates to assess the overall analytical process recovery. In this study, the average recoveries for four surrogates were 74  $\pm$  9%, 85  $\pm$  79%, 76  $\pm$  18% and 95  $\pm$  11% for PUF samples and 83  $\pm$  10%, 84  $\pm$  8%, 89  $\pm$  15 and 83  $\pm$  15% for QFFs samples, respectively. Data was not adjusted for surrogate recoveries. Matrix blanks consisted of clean-up PUF for gas phase and QFFs for particulate phase. The method detection limits (MDLs) were derived from the blanks and defined as the mean concentration plus three times the standard deviation of each PAH. The MDLs of PAH compounds ranged from 1 to 339 pg·m<sup>-3</sup> and 0.6 to 7.3 pg·m<sup>-3</sup> for PUF and QFFs samples, respectively.

## Results and Discussion

**TSP and PAH Concentrations.** The TSP concentration in warm season was significantly lower (one-way ANOVA,  $p < 0.01$ ) than in cold season in both HW and NW stations. The similar observation concerning this result was reported for some studies (11, 15, 19). However, there was no temporal variation in the TSP concentration between two stations. Two possible explanations for the causing this higher concentration of TSP in cold season are due to the scavenging of atmospheric particulate during the warm season and the northeastern monsoon air mass which brings higher concentration of TSP from northern China to Hengchun Peninsula during the cold season.

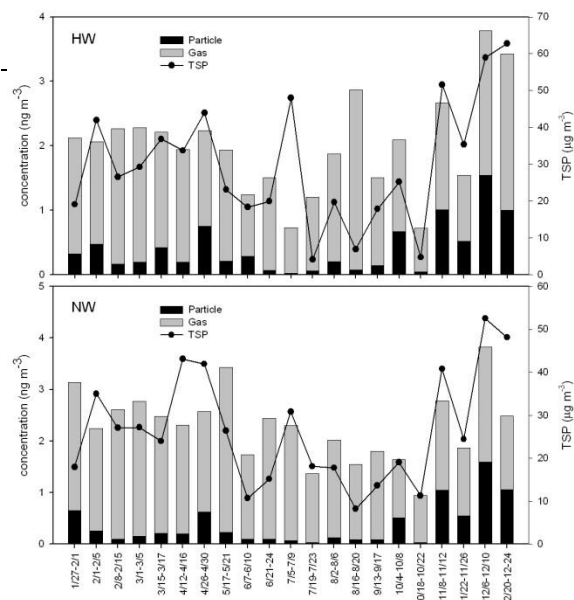


Fig. 3. Seasonal variations of  $\Sigma 36$ -PAHs concentrations and TSP at the HW and NW sampling stations in Hengchun Peninsula

The TSP concentrations varied from 4.1 to 62.8  $\mu\text{g m}^{-3}$  and 8.2 to 52.5  $\mu\text{g m}^{-3}$  for HW and NW station, respectively.

The total (gas+ particulate) PAH concentrations ranged from 0.72 to 3.78  $\text{ng m}^{-3}$  and 0.94 to 3.43  $\text{ng m}^{-3}$  for HW and NW station, respectively.

The TSP and total PAH concentrations were higher in the winter than those in the summer.

The higher TSP and PAH concentrations might be explained long-range transport PAHs in the winter.

The prevalent northeastern monsoon brought highly polluted air masses from northern areas (China, Japan and Korea) with used heating in the winter.

The abundant rainfall leads to the scavenging of atmospheric PAH in the summer.

The abundant rainfall leads to the scavenging of atmospheric PAH in the summer.

#### Effect of Meteorological Parameters on PAH Concentrations.

The effect of the meteorological parameters, including temperature, wind speed and wind direction, on atmospheric concentrations of individual PAHs was investigated using multiple linear regression (MLR) analysis (38).

$$C_t = m_1 T + m_2 U + m_3 \cos WD + b \quad (1)$$

where  $C_t$  is total (gas+particle phase) PAH concentration;  $T$  is the average atmospheric temperature( $^{\circ}\text{C}$ ) in every sampling event;  $U$  is the wind speed ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ );  $WD$  is the predominant wind direction for every sampling event; and  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  and  $b$  are regression parameters. Three variables, temperature, wind speed and wind direction, together explained 6% (2MeA) to 57% (BbFt) of the variance in atmospheric PAH concentrations. A significant negative relationship ( $p < 0.05$ ) was found between individual PAH compound and temperature ( $m_1$ ), except 2MeA, 1MeA, 1MeP, 4,6MeD, Pyr, BbF, and Cor. The fact shows that PAH concentrations increased with decreasing temperature. The intensive northeast monsoon in winter carries terrestrial pollutants from other cities and industrial zones in the north. There was a statistically significant relationship between wind speed ( $m_2$ ) and the concentration for most of the PAHs, negative relationship with low molecular weight and high volatility for PAH compounds and positive relationship with high molecular weight and low volatility of PAH compounds. The high wind speed event was frequently occurrence in the winter season. The high molecular weight PAHs are more affinity for the particulate matter than low molecular weight PAHs. The high temperature could make PAHs, especially the high volatile compounds easily shift to gas phase and re-volatilization from surfaces of particles. PAH

transmission from high latitudes to low latitudes with northeastern monsoon will trend gas phase. The atmospheric photochemical PAH reactions limit long-range transport of gas-phase PAH. The northern or northeastern wind was dominant during the sampling period in Hengchun Peninsula. The results were consistent with long-rang transport of predominant sources.

**Gas-Particle Partitioning.** The partitioning between gas and particle phases in the atmosphere was mainly influenced by the vapor pressure of PAHs, ambient air temperature, TSP concentration, surface area available for particle, and particle properties including particle size distribution and organic carbon content. The gas-particle partitioning of PAHs is usually using the gas-particle partitioning coefficient,  $K_p$  ( $\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$ ).

$$K_p = (C_p / \text{TSP}) / C_a$$

(2)

where  $C_p$  and  $C_a$  are the particulate and gas phase of PAH concentrations ( $\text{ng m}^{-3}$ ), respectively. The average  $\log K_p$  values of these compounds were no significantly variation in two seasons, except Acy, Ace, Flo and Ant were almost exclusively measured in the gas phase have significantly higher  $\log K_p$  values in warm season (one-way ANOVA,  $p < 0.05$ ). A small variation of temperature ( $25.8 \pm 2.9^\circ\text{C}$ ) can explain the significantly variation for the gas-particle partitioning of lower voltaic PAHs. As expected,  $K_p$  decreases by increasing temperature, leading an increase of gas-phase fraction of the higher voltaic PAH compounds. The atmospheric photochemical reactions of long-range transport of air PAH might influence the gas-particle partitioning of PAH in warm season. This result explained that the local emissions of PAHs dominate during the warm season and the combination with the transported PAHs during the cold season.

**The  $\log K_p$  and  $\log P_L^o$  Relationship.** The partition coefficients ( $\log K_p$ ) versus the corresponding subcooled liquid vapor pressure ( $\log P_L^o$ ) of PAHs are investigated under regression using the following equation:

$$\log K_p = m_r \log P_L^o + b_r \quad (3)$$

where slope  $m_r$  and the intercept  $b_r$  are constants. At equilibrium, the slope  $m_r$  equals to -1. Many studies (37,42) suggested that partitioning of PAHs contribute more in adsorption, while slope significantly steeper than -1. While the slopes were shallower than -0.6, it suggests that the absorption into an absorbent with high cohesive energy. Slopes in the range of -0.6 to -1 occur when either absorption or adsorption may be the mechanism (44).

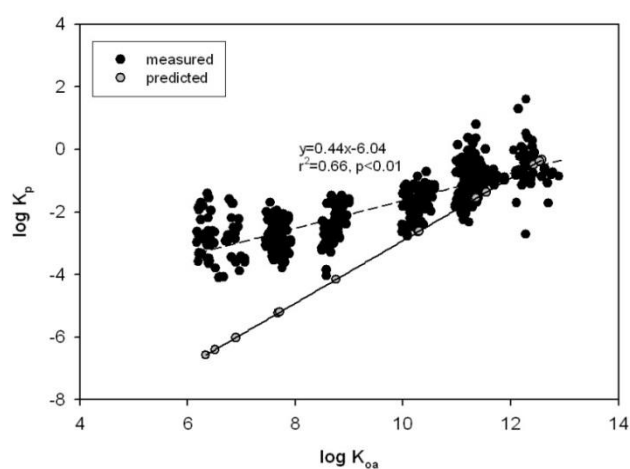


Fig. 5. Regression analysis of the  $\log K_p$  and  $\log K_{oa}$  for the samples. The values of predicted  $\log K_p$ , from Koa model assuming 10% of aerosol organic matter ( $f_{org}$ ) at  $25^\circ\text{C}$ .



Fig. 4 illustrates the relationship between  $\log K_p$  and  $\log P^o_L$  in this study. There was a significant linear correlation ( $r^2=0.65$ ,  $p<0.01$ ) between  $\log K_p$  and  $\log P^o_L$  and the slopes were -0.42, which was shallower than -0.6, suggesting that the gas-particle partitioning was absorption into an absorbent with high cohesive energy. The slopes deviating from -1 are very frequent in the literature, commonly attributed to non-equilibrium conditions or sampling artifacts (42). Some reports indicate that the slopes values deviating from -1 were the occurrence of a non-exchangeable PAH fraction in the aerosols (45).

**The  $\log K_p$  and  $\log K_{oa}$  Relationship.** The octanol-air partition coefficient ( $K_{oa}$ ) is also an excellent descriptor of gas/particle partitioning. They described the relationship between  $\log K_p$  and  $\log K_{oa}$  as follows:

$$\log K_p = a \log K_{oa} + b \quad (6)$$

Fig. 5 illustrates the relationship between  $\log K_p$  and  $\log K_{oa}$  for all samples. If the gas-particle partitioning was in equilibrium, the slop would be 1. In this study, a good relationship between  $\log K_p$  and  $\log K_{oa}$  have been obtained,  $r^2=0.66$ ,  $P<0.01$ . The slopes of  $\log K_p$  versus  $\log K_{oa}$  were 0.44 in this study. This result was similar to the  $\log K_p$  and  $\log P^o_L$  regression result and a strong absorbent was presence in the air particle, like soot matrix, at southern Taiwan. Comparison of the measured  $\log K_p$  with predictive ones derived from  $K_{oa}$  absorption model. Finizio et al. (50) suggested that  $K_{oa}$  are better descriptors of the gas-particle partitioning than  $P^o_L$  when predominant process is absorption. The relationship between  $K_p$  and  $K_{oa}$  was expressed the equation:

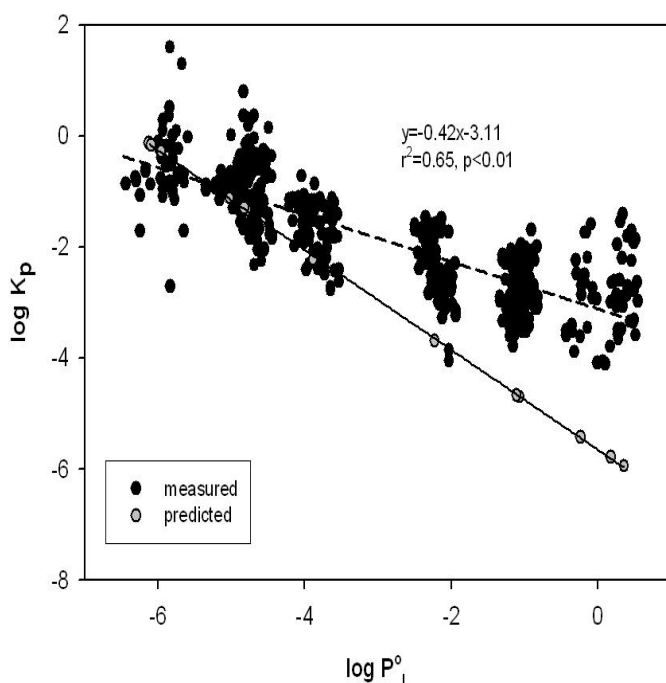


Fig. 4. Regression analysis of the  $\log K_p$  and  $\log P^o_L$  in southern Taiwan.

$$\log K_p = \log K_{oa} + \log f_{om} + \log 10^{-12} \left( \frac{\zeta_{OCT}}{\zeta_{om}} \right) \left( \frac{M}{M_{om}} \right) \quad (7)$$

In this study, we assumed that  $f_{om}=0.1$ ,  $MW_{OCT}/MW_{om}=1$ ,  $\zeta_{OCT}/\zeta_{om}=1$ , eq7 can be written as:

$$\log K_p = \log K_{oa} + \log f_{om} - 11.91 \quad (8)$$

The temperature dependent  $\log K_{oa}$  values were calculated according to Odabasi et al. (43) in average temperature of Hengchun Peninsula (25°C). The result of comparison of the measured and predicted  $K_p$  from  $K_{oa}$  model was similar from  $K_{sa}$  model (Fig. 5). In this study, the  $K_{sa}$  and  $K_{oa}$  model both underpredicted the measured  $K_p$  values, suggesting

that the photodegradation of the high volatile PAHs due to long-range transport to this study site and non-exchangeable fraction of PAHs.

**Principal Component Analysis (PCA).** In this study, two parent PAH isomers, Fluoranthene/(Fluoranthene+Pyrene) and

Indeno[1,2,3-c,d]pyrene/(indeno[1,2,3-c,d]pyrene+Benzo[g,h,i]perylene were used to identify the possible sources of PAHs. (Fig.

6). The values of  $Flt/(Flt+Pyr)$  range from 0.41 to 0.64 and 0.47 to 0.62 for warm and cold season, respectively, and the values of  $IP/(IP+BP)$  range from 0.02 to 0.87 and 0.42 to 0.57 for warm and cold season, respectively. This results suggests that petroleum combustion and grass, wood and coal combustion were major sources of PAHs.

Fig. 7 shows score plot of PCA for two seasons in this study and sources profiles from references. The 5 emission sources were represent that the sampling sites were mainly influence by vehicle traffic (diesel and gasoline engine), natural gas combustion (for

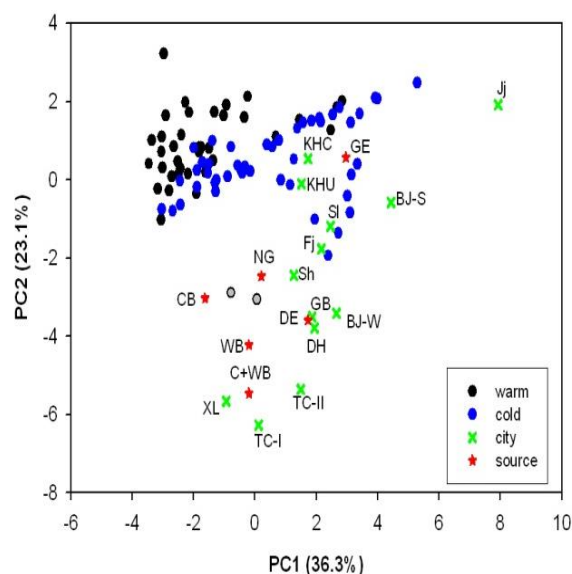


Fig. 7. Principal component (PC) score plot for PAH in the atmosphere of south Taiwan. PC1 and PC2 explained 36.3% and 23.1% of the data variation, respectively. DE: diesel engine; GE: gasoline engine; NG: natural gas combustion; WB: wood burning; CB: coal burning and C+WB: coal+wood burning (16). TC-I and TC-II : an industrial area and a suburban area in Taichung, Taiwan (56). KHU and KHC: urban site and coastal site in Kaohsiung, Taiwan (13). SI

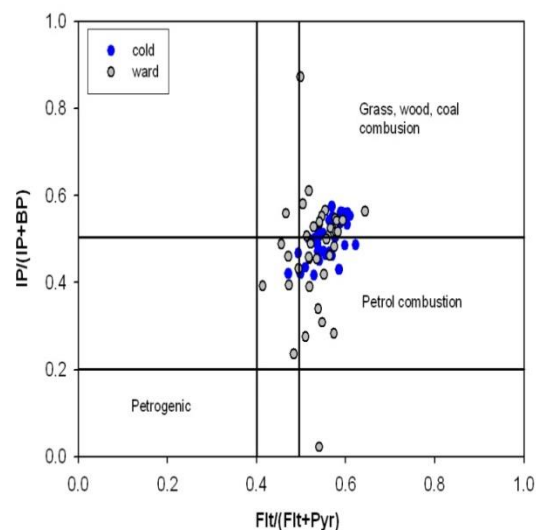


Fig. 6. The scatter plot for  $IP/(IP+BP)$  and  $Flu/(Flu+Pyr)$  ratio values for the two seasons

cooking), and coal and wood combustion (for residential heating in limited areas, cooking and agricultural burning). The results display the cold season in the southern Taiwan might be influenced by vehicle traffic. The PAH profiles were similar with Kaohsiung, located in the northwest of the stations in this study. The PAH profiles of the warm season in this study were close the cold season. The local emissions of PAHs dominate in the warm season and the long-range transport of PAH in the cold season.

## Similarities and diversities of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and TSP profiles for fugitive dust in a coastal oilfield city, China

(Shaofei Kong<sup>1</sup>, Yaqin Ji<sup>2</sup>, Bing Lu<sup>2</sup>, Xueyan Zhao<sup>2</sup>, Zhipeng Bai<sup>2, 3\*</sup>)

1. Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Ningliu Road 219, Nanjing, China

2. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Weijin Road 94 #, Tianjin, China;

3. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China

**Abstract:** PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and TSP source profiles for road dust, soil dust and re-suspended dust were established by adopting a re-suspension chamber in a coastal oilfield city-Dongying in 11/2009-4/2010. Thirty-nine elements, nine ions, organic and elemental carbon were analyzed by multiple methods. Results indicated that Ca, Si, OC, Ca<sup>2+</sup>, Al, Fe and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> were the most abundant species for all the three types of dust within the three fractions. OC/TC ratios were highest for dusts in Dongying when compared with literatures which may be related to the large amounts of oil exploited and consumed. Na, Mg and Na<sup>+</sup> in soil and road dust from Dongying also exhibited higher mass percentages than others indicating the influence of sea salt as the city was more adjacent to coastal line. Enrichment factors analysis showed that Cd, Ca, Cu, Zn, Ba, Ni, Pb, Cr, Mg and As were enriched and these elements were tended to concentrate in finer fraction. Similarities of the profiles for different size fractions and different types of dust were compared by coefficient of divergence (CD). The profiles for different types of dust were different to each other with the CD values mostly higher than 0.30; while the profiles for different size fractions of each dust were similar to each other with the CD values mostly lower or near to 0.30.

**Keyword:** Source profile, fugitive dust, size-differentiated, particle, oilfield city

### 1. Objective

Fugitive dust including soil dust, paved and unpaved road dust, construction dust and re-suspended dust deposited on building roofs or windowsills, etc has been identified to be a major contributor to TSP (particles with aerodynamic diameters <100 μm), PM<sub>10</sub> (particles with aerodynamic diameters <10 μm) and PM<sub>2.5</sub> (particles with aerodynamic diameters <2.5 μm) in many urban areas around the world. However, the data were still limited and there were no studies concerning road dust, soil dust and re-suspended dust in PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and TSP fractions synchronously. And also, only one report was conducted to investigate the source profiles of PM<sub>10</sub> for re-suspended dust around the world by Zhao et al. (2006) which may be an important type of fugitive dust especially for Northern China.



Particulate matter emitted from simplex source types including both natural and anthropological sources, such as crustal materials, volcanic ash, sea salt, coal combustion, vehicle emission (tire and brake wear, tail-gas exhaust, etc.), road surface wear, construction and demolition activities, other industrial activities and so on can enter into the air. Then they deposited on and relocated among various receiving surfaces such as road, topsoil, building surface to form road dust, surface soil dust and re-suspended dust by external forces, such as precipitation washes, surface runoff, wind blowing, weathering, gravitation and human force like traffic-generated turbulence. Then whether the source profiles for the three types of dust were similar or dissimilar with each other is still not well addressed.

An oilfield city-Dongying was selected as the target which was developed from 1960s. The dominated industries are oil and natural gas mining, machining and oil equipment manufacturing.

It locates at the estuary of Yellow River and there are large areas of bare land which may serve as a potential source of fugitive dust.

The objective was to develop chemical source profiles of several fugitive dust emitters that could be used for receptor modeling and update the global database. And also, the similarities and diversities among different types of fugitive dust and among different size fractions were compared to give some implications for source apportionment studies on atmospheric particulate matter.

## 2. Methodology

### 2.1 Study area description and sampling

Road dust and Soil dust samples were swept using a plastic brush and tray (Ho et al., 2003). RDB samples were collected from longtime un-cleaned windowsills or flat roofs which were 5-15 m high and was stored in polyethylene bags (Zhao et al., 2006). Care was taken to reduce the disturbance of fine particles. Any obvious extraneous matters such as cigarette ends or other debris were not collected with the sample. Each site 1-2 kg dust was collected. Each brush was used once only before giving a thorough cleaning. The coordinates of the sample locations were recorded with a GPS (Fig.1).

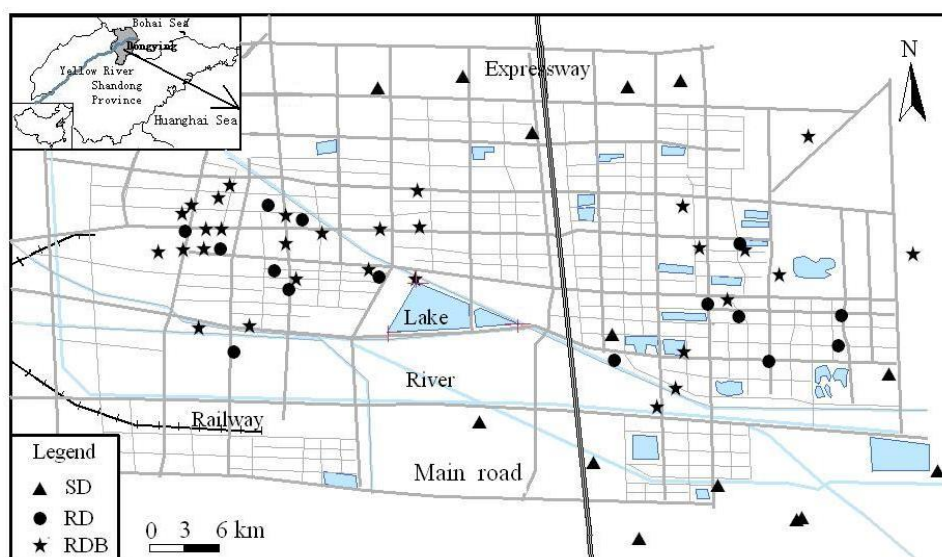


Fig.1 Sampling locations for road, soil and re-suspended dust in Dongying

## 2.2 Dust pre-treatment method

Samples were pre-treated using re-suspension method to collect particles (Fig.2) (Chow et al., 1994; Zhao et al., 2006; Kong et al., 2011). Each sample was weighed after being dried in the vacuum freeze dryer to remove moisture. After drying, the sample was sieved through a 160-mesh Tyler screen to remove fibers and other larger particles. About 0.5 g sieved material was placed in a 250 mL side-arm vacuum flask sealed with a rubber stopper. Air puffs into the flask introduced dust into a chamber and sampled through PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and PM<sub>100</sub> inlets with a flow rate of 20 L/min for about two minutes onto polypropylene and quartz-fiber filters.

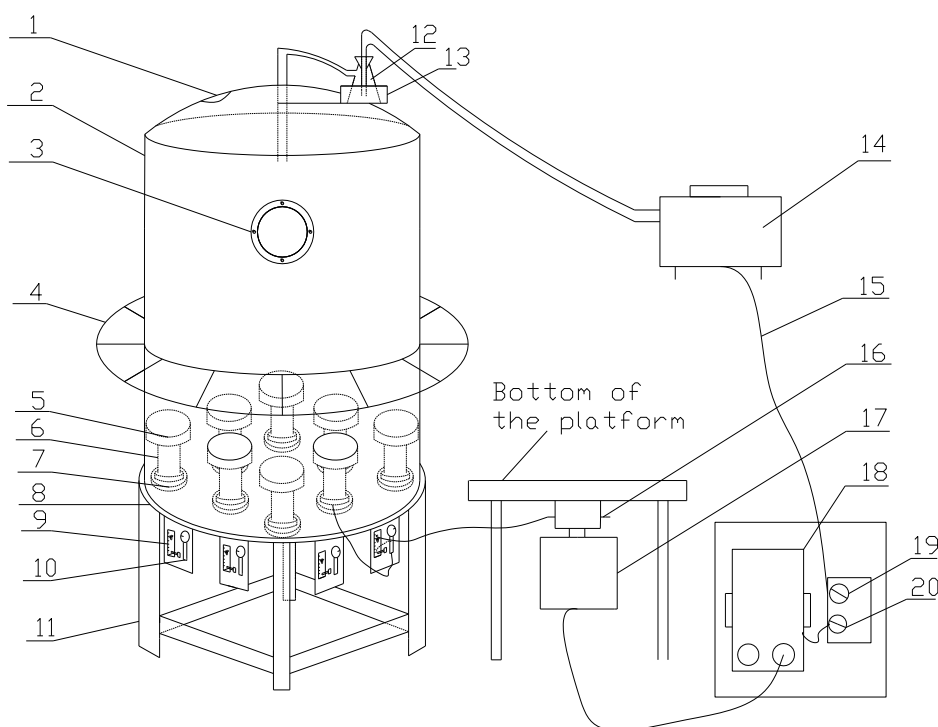


Fig.2 Re-suspension sampling system of College of Environmental Science and Engineering, Nankai University.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Chemical composition

Crustal elements were the most abundant species, contributing to 45.4%-48.5%, 38.4%-41.1% and 36.6%-46.1% for SD, RD and RDB, respectively (Fig.3). RDB held the highest mass percentages for trace elements as 1.21%, 1.18% and 1.10% for TSP, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>, respectively which were 8.5%, 233.7% and 154.7% higher than that for RD and were 318.0%, 241.9% and 208.6% higher than that for SD, respectively indicating that resuspended dust was more obviously influenced by anthropogenic sources. Ions showed highest mass percentages for PM<sub>2.5</sub> fractions as 9.74%, 9.48% and 7.41% for SD, RD and RDB which meant that they tended to concentrate in finer dust particles. OC also exhibited the highest mass percentages for PM<sub>2.5</sub> fractions as 3.54%, 7.41% and 4.38% for SD, RD and RDB, respectively.

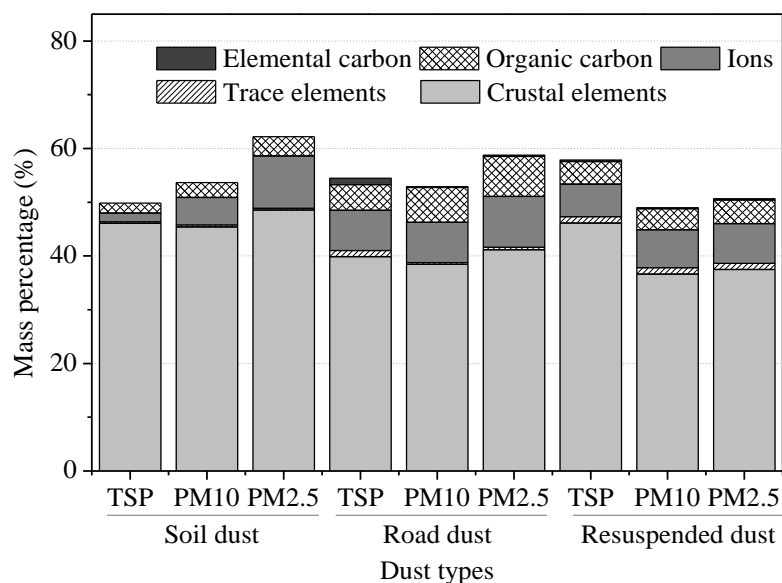


Fig.3 Major chemical components for TSP, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> source profiles of soil dust, road dust and resuspended dust from Dongying.

### 3.2 Specific elemental ratios-indication for Asian Dust studies

Though soil profiles may change substantially with respect to geological origin, elemental ratios were calculated in Fig. 4.

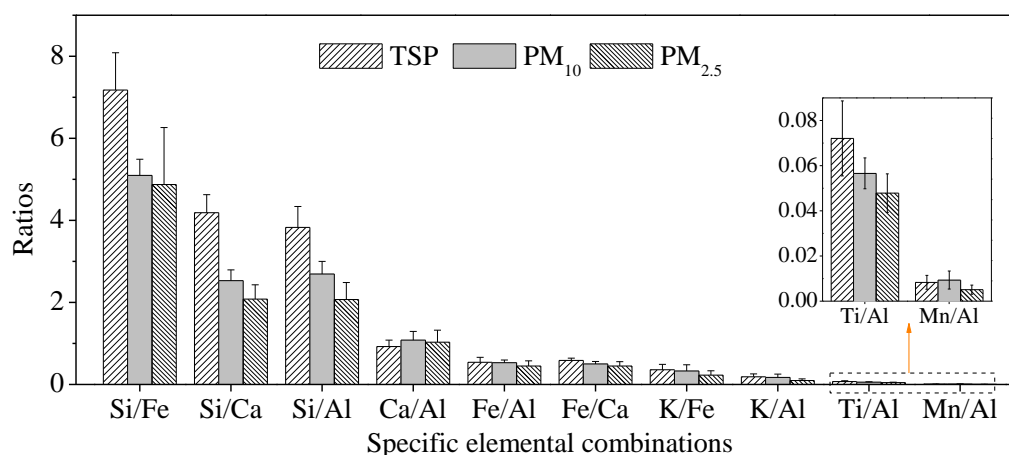


Fig.4 Elemental ratios for soil dust from Dongying for TSP, PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>.

The ratios of Si/Al, K/Al, Ca/Al, Ti/Al, Mn/Al, Fe/Al, Si/Ca, Si/Fe, Fe/Ca and K/Fe decreased mostly as the order: TSP>PM<sub>10</sub>>PM<sub>2.5</sub>, reflecting these elements preferred to concentrate in coarse particles. The Si/Al, Si/Ca, Si/Fe and Fe/Ca were obviously higher in Dongying soil than that in Chinese Loess Plateau for TSP fractions as the Si, Ca and Fe values were enhanced by local sources including construction and mechanical manufacturing activities. The values for Si/Al, K/Al, Ca/Al, Ti/Al, Mn/Al, Fe/Al, Si/Ca, Si/Fe,

Fe/Ca and K/Fe were  $2.07 \pm 0.41$ ,  $0.09 \pm 0.04$ ,  $1.03 \pm 0.29$ ,  $0.05 \pm 0.01$ ,  $0.005 \pm 0.002$ ,  $0.45 \pm 0.12$ ,  $2.08 \pm 0.34$ ,  $4.87 \pm 1.39$ ,  $0.45 \pm 0.11$  and  $0.23 \pm 0.11$  for  $PM_{2.5}$ , were  $2.69 \pm 0.31$ ,  $0.17 \pm 0.08$ ,  $1.08 \pm 0.21$ ,  $0.06 \pm 0.01$ ,  $0.009 \pm 0.004$ ,  $0.53 \pm 0.07$ ,  $2.53 \pm 0.62$ ,  $5.10 \pm 0.39$ ,  $0.50 \pm 0.06$  and  $0.33 \pm 0.15$  for  $PM_{10}$  and were  $3.83 \pm 0.51$ ,  $0.19 \pm 0.07$ ,  $0.92 \pm 0.16$ ,  $0.07 \pm 0.02$ ,  $0.008 \pm 0.003$ ,  $0.54 \pm 0.12$ ,  $4.19 \pm 0.44$ ,  $7.18 \pm 0.91$ ,  $0.59 \pm 0.05$  and  $0.36 \pm 0.13$  for TSP, respectively. The values were similar to that in Chinese Loess Plateau, implying these crustal elemental ratios may be used to trace the aerosol transport in Asian dust period.

### 3.3 Enrichment factors analysis

Enrichment factors (EFs), calculated relative to the composition of the background values of Chinese soil, have been used in fugitive dust studies (Cao et al., 2008). EFs were calculated by:

$$EF_i = \frac{(X_i/Al)_{\text{samples}}}{(X_i/Al)_{\text{crustal}}} \quad (1)$$

where  $X_i$  referred to the concentration of the element of interest and reference element referred to the concentration of crustal rock, most commonly Al or Si. Al was used as the reference element (Cao et al., 2008). The background geochemical compositions of the city soil types can be chosen as the background values (Ji et al., 2008). As background values were distinctly different among different soil types, values used in this study (for Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Pb) were referred to that of Jinan (Ji et al., 2008) considering it was more adjacent to Dongying. For background values of Cd ( $9.7E-06\%$ ) and As ( $0.00111\%$ ), they were referred to Kong et al (2010) for the background content of Chinese soil.

If EF approached unity, crustal material was probably the predominant source for element  $X_i$  (Cao et al., 2008). Fig. 5 showed that Cd and Ca were significantly enriched with EFs values higher than 5 for all the three types dust except for  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  fractions. While for road dust, most EFs values were higher than 2 for Cu, Zn, Ba, Ni, Pb, As, Cr and Mg and for resuspended dust, Zn, Pb, Cu, Ba, As, Ni, Mg and Cr exhibited EFs values higher than 2 indicating moderate enrichment (Han et al., 2006). The higher EFs values for Cd, Ca, Cu, Zn, Ba, Ni, Pb, Cr, Mg and As suggested they were mainly influenced by anthropogenic pollution sources including fossil fuel combustion, vehicle emission, construction and manufacturing activities as discussed before. The EFs for Al, Fe, Ti, Mn, Co, K, Na and V were mostly lower than 2 indicating deficiency to minimal enrichment which could be classified as crustal-related elements. Another conclusion could be drawn from Fig.5 was that the crustal-related elements tended to concentrate in coarse fraction with EFs values exhibiting decreasing trends as  $TSP > PM_{10} > PM_{2.5}$  (Al, Fe, Ti, K, Na and V for SD; Mg, Na, Fe, Mn, Al, K and V for RD; Ba, Al, Co, Ti, V and K for RDB) while for anthropogenic-related elements, they tended to concentrate in finer fraction with EFs values exhibiting decreasing trends as  $PM_{2.5} > PM_{10} > TSP$  (Cd, Zn, Cu, Pb, Cr, As and Ni for SD, Cd, Cu, Zn, Ni, Pb, As and Cr for RD, Cd, Zn, Ca, Pb, Cu, As, Ni and Cr for RDB).

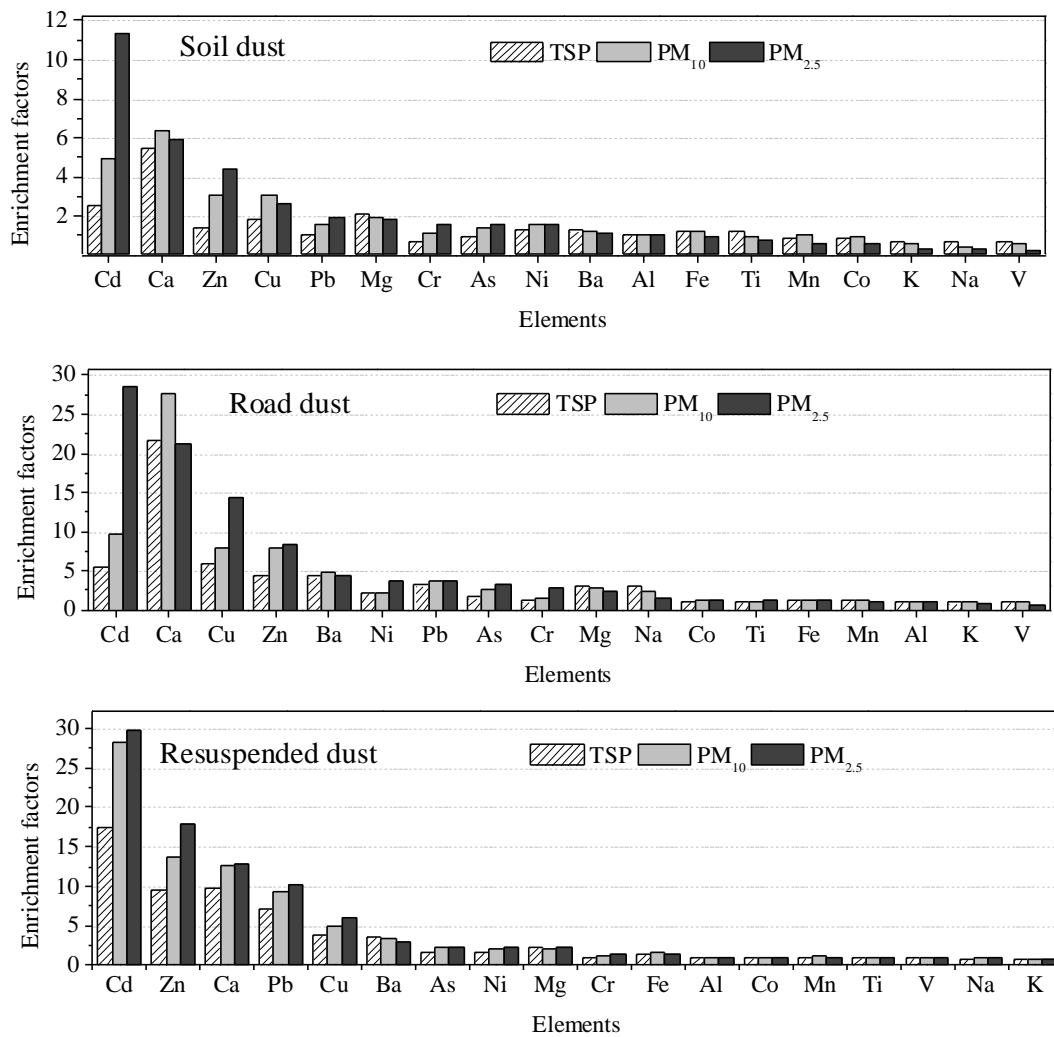


Fig.5 Enrichment factors relative to background values for Chinese soils for soil dust, road dust and resuspended dust. Al was used as the reference element.

### 3.4 Similarities of fugitive dust profiles with different types and different fractions

Similarities between the profiles for the three types of dust were identified by coefficient of divergence, a self-normalizing parameter used to measure the spread of the data points for two datasets. The parameter was determined as following:

$$CD_{jk} = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left( \frac{x_{ij} - x_{ik}}{x_{ij} + x_{ik}} \right)^2}$$

(2)

Where j and k were for the two profiles for sampling sites or fractions, p was the number of investigated components, and  $x_{ij}$  and  $x_{ik}$  represented the average mass concentrations of chemical component i for j and k (Wongphatarakul et al., 1998; Feng et al., 2007; Kong et al., 2011).

For the comparison among different types of dust, the CD values were 0.39, 0.40 and 0.47 for RD-SD, RD-RDB and SD-RDB for TSP, were 0.33, 0.33 and 0.38 for RD-SD, RD-RDB and SD-RDB for PM<sub>10</sub> and

were 0.27, 0.32 and 0.35 for RD-SD, RD-RDB and SD-RDB for  $PM_{2.5}$ , respectively indicating that the profiles were different from each other for the three types of dust with an example as RD-SD for  $PM_{2.5}$  excluded. In all the three fractions, the CD values were lowest for RD-SD and were highest for SD-RDB implying the soil dust and road dust may influenced by some similar sources as the surface soil dust were mainly collected close to major roads in this study.

For the comparison among different size fractions of each dust, the CD values were 0.27, 0.43 and 0.26 for TSP- $PM_{10}$ , TSP- $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$ - $PM_{2.5}$  for SD, were 0.19, 0.33 and 0.21 for TSP- $PM_{10}$ , TSP- $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$ - $PM_{2.5}$  for RD and, were 0.11, 0.18 and 0.10 for TSP- $PM_{10}$ , TSP- $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$ - $PM_{2.5}$  for RDB, respectively indicating that the profiles were similar to each other for the three size fractions with TSP- $PM_{2.5}$  for SD and RD excluded. It indicated that the source profiles for RDB within three fractions could be substitute for each other while for RD and SD, the TSP- $PM_{10}$  and  $PM_{10}$ - $PM_{2.5}$  profiles could substitute for each other, respectively. And also, the differences in  $PM_{2.5}$ -TSP were more obvious than that in  $PM_{2.5}$ - $PM_{10}$  and  $PM_{10}$ -TSP. For re-suspended dust, the CD values were all lower for  $PM_{10}$ -TSP,  $PM_{2.5}$ -TSP and  $PM_{2.5}$ - $PM_{10}$  than that of RD and SD indicating the diversities were low for this type of dust within different size fractions. Ho et al. (2003) also concluded that  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  chemical abundances for a given source type were similar for most species.

#### Reference:

- [1]Cao, J.J., Chow, J.C., Watson, J.G., Wu, F., Han, Y.M., Jin, Z.D., Shen, Z.X., An, Z.S. (2008). Size-differentiated source profiles for fugitive dust in the Chinese Loess Plateau. *Atmos. Environ.* 42: 2261-2275.
- [2]Chow, J.C., Watson, J.G., Houck, J.E., Pritchett, L.C., Rogers, C.F., Frazier, C.A., Egami, R.T., Ball, B.M. (1994). A laboratory resuspension chamber to measure fugitive dust size distribution and chemical composition. *Atmos. Environ.* 28: 3463-3481.
- [3]Feng, Y.C., Xue, Y.H., Chen, X.H., Wu, J.H., Zhu, T., Bai, Z.P. (2007). Source apportionment of ambient total suspended particulates and coarse particulate matter in urban areas of Jiaozuo, China. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 57: 561-575.
- [4]Han, Y.M., Du, P.X., Cao, J.J., Eric, S.P. (2006). Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Sci. Total Environ.* 355: 176-186.
- [5]Ho, K.F., Lee, S.C., Chow, J.C., Waston, J.G. (2003). Characterization of  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  source profiles for fugitive dust in Hong Kong. *Atmos. Environ.* 37: 1023-1032.
- [6]Ji, Y.Q., Feng Y.C., Wu J.H., Zhu, T., Bai, Z.P., Duan, C.Q. (2008). Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. *J. Environ. Sci.* 20: 571-578.
- [7]Kong, S.F., Lu, B., Ji, Y.Q., Zhao, X.Y., Chen, L., Li, Z.Y., Han, B., Bai, Z.P. (2010). Levels, risk assessment and sources of  $PM_{10}$  fraction heavy metals in four types dust from a coal-based city. *Microchem. J.* 2011, 98: 280-290.
- [8]Kong, S.F., Shi, J.W., Lu, B., Qiu, W.G., Zhang, B.S., Peng, Y., Zhang, B.W., Bai, Z.P. (2011). Characteristic of PAHs with  $PM_{10}$  fraction for ashes from coke production, iron smelt, heating station and power plant stacks in Liaoning Province, China. *Atmos. Environ.* 45: 3777-3785.
- [9]Wongphatarakul, V., Friedlander, S.K., Pinto, J.P. (1998). A comparative study of  $PM_{2.5}$  ambient aerosol chemical

databases. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3926-3934.

[10]Zhao, P.S., Feng, Y.C., Zhu, T., Wu, J.H. (2006). Characterizations of resuspended dust in six cities of North China. *Atmos. Environ.* 40: 5807-5814.

## 固定源排放 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 无机组分特征研

(孔少飞<sup>1, 2</sup>, 姬亚芹<sup>2</sup>, 李志勇<sup>2</sup>, 白志鹏<sup>2, 3\*</sup>)

1. 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室/南京信息工程大学大气物理学院, 南京, 210044

2. 南开大学环境科学与工程学院, 天津, 300071

3. 中国环境科学研究院, 北京, 100012

**摘 要:** 受体模型判断颗粒物来源的基础在于对各种可能的大气污染源排放颗粒物的化学组成或物理特征有详尽的了解。当前国内源排放颗粒物成分谱资料缺乏且陈旧, 源特征标识组分等相关信息匮乏, 尤其是受采样条件的限制, 现有的燃烧源排放颗粒物成分谱大多不能代表其真实排放。本研究采用稀释通道采样法采集了济南和东营 6 类 11 个固定源点位排放 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 样品, 分析了其中 39 种元素、9 种离子、元素碳 (EC) 和有机碳 (OC) 组分, 获得了其组分浓度、百分含量、标识组分、特征元素比值, 讨论了成分谱的相似性; 并结合现场实测和资料搜集, 建立了 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 上受关注化学组分的排放因子。

结果表明, 不同类型固定源排放 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的质量浓度变化范围分别为 8.2–79.4 mg/m<sup>3</sup> 和 23.3–156.7 mg/m<sup>3</sup>。浓度较高的几种组分为 Al、Ca、Fe、Si、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、OC 和 EC。

本次实验所得不同类型固定燃烧源排放 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中阴阳离子的当量浓度比值变化范围分别为 0.90–2.84 和 0.49–2.76, 表明大多数固定燃烧源排放出的颗粒为酸性, 仅水泥窑炉排放颗粒中该比值小于 1, 尤其是粗颗粒上该值仅为 0.49, 由此表明水泥窑炉排放出的颗粒物为碱性。电厂、工业锅炉、烧结机、焦炉等固定源排放出的颗粒越细, 酸性越高。固定燃烧源排放 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值变化范围分别为 0.03–0.66 和 0.14–0.85, 所有状况下该比值均小于 1。不同类型固定燃烧源排放 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 OC/EC 比值的变化范围分别为 2.5–13.1 和 1.1–17.2。两种粒径颗粒中 OC/EC 的值表现出一致的变化规律, 即供暖锅炉>燃煤电厂>水泥窑炉>焦炉>工业锅炉>烧结机, 从有机碳气溶胶控制的角度考虑, 应按照上述顺序有所侧重。而从控制黑碳气溶胶的角度, 则应按相反的顺序优先考虑。不同类型固定燃烧源排放 PM<sub>2.5</sub> 中 Cu/Sb、As/V、Ni/V、Zn/Pb 和 Zn/Cd 的比值变化范围分别为 15.6–182.3、0.4–8.1、2.3–7.6、2.0–4.6 和 159–6927, PM<sub>10</sub> 中 Cu/Sb、As/V、Ni/V、Zn/Pb 和 Zn/Cd 的变化范围分别为 11.2–71.6、0.4–2.3、0.4–5.5、1.9–5.2 和 160–2643。

成分谱中含量丰富的物种为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、OC、EC、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Al、Si 和 Ca, 其在 PM<sub>2.5</sub> 中的百分含量范围分别为 4.79%–30.31%、1.71%–11.15%、0.32%–4.18%、0.36%–5.14%、0.11%–3.81%、1.07%–6.65%、3.31%–10.48% 和 0.90%–7.28%; 在 PM<sub>10</sub> 中的百分含量范围分别为 6.55%–27.39%、8.09%–11.43%、0.40%–7.37%、2.56%–6.07%、0.72%–4.36%、2.20%–5.71%、4.98%–13.01% 和 1.11%–5.34%。

对于固定源排放 PM<sub>2.5</sub> 成分谱而言, 除水泥窑炉和工业锅炉两者的成分谱存在相似性外, 其余各种组合分歧系数均高于 0.30, 表明存在较大的差异。供暖锅炉排放细颗粒物与其余五种固定源排放颗粒物的分歧系数大于 0.50, 表明该种类型锅炉排放细颗粒物与其他几种固定源排放细颗粒存在显著的差异。对于固定源排放 PM<sub>10</sub> 成分谱而言, 大部分组合的分歧系数值高于 0.3, 但总得来看, 每种组合的分歧系数值比相应的细颗粒分歧系数值要低, 表明不同类型固定源排放颗粒物的差异主要体现在细颗粒上。



本研究建立了固定源排放 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中 OC、EC、10 种重金属 (V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb) 和离子组分的排放因子。得出结论认为我国固定燃煤源排放 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 及其上载带的化学组分排放因子由于除尘方式、除尘效率、锅炉类型和负荷、燃料组成等因素影响差异较大。因而, 基于稀释通道采样的固定源排放颗粒物中化学组分排放因子库需不断更新和完善。

**关键字:** 固定源, 稀释通道, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, 成分谱, 排放因子

通讯作者: 白志鹏 (baizp@craes.org.cn)

第一作者: 孔少飞 (kongshaofei@126.com)

**基金项目:** 2006-2007 年度国家环保公益性行业科研专项 (200709048), 城市大气颗粒物污染防治关键技术研究及典型工程示范 (200904015), 黄河三角洲大气颗粒物污染成因与关键防治对策研究

## 台灣中南部地區大氣垂直剖面臭氧濃度及光化指標特性之調查

(賴進興<sup>1</sup>, 吳義林<sup>2</sup>, 林清和<sup>1</sup>, 葉淑杏<sup>3</sup>, 葉旗福<sup>4</sup>)

<sup>1</sup> 輔英科技大學環境工程與科學系, 高雄;

<sup>2</sup> 成功大學環境工程學系, 台南;

<sup>3</sup> 輔英科技大學休閒與遊憩事業管理系, 高雄;

<sup>4</sup> 中山大學海洋環境工程學系, 高雄

**摘要:** 本研究針對台灣中南部區域選擇具代表性之觀測地點, 規劃春秋兩季進行實場密集之調查, 調查項目包括大氣垂直剖面空氣污染物臭氧濃度之量測及光化指標物種特性之量測, 探討觀測區域境內之污染物濃度與形成原因。研究結果發現: 觀測區域受來自西北方之污染相當顯著, 而臭氧逐時濃度出現峰值春秋兩季有不同之現象, 春季常有雙峰現象, 秋季主要以單峰狀態為主, 顯示光化反應為秋季臭氧之主要來源, 與春季觀測則有傳輸造成現象不同。垂直剖面臭氧濃度之量測結果, 海風層對於近地面臭氧濃度影響相當明顯, 層內濃度約為 80 ppb, 但層外可達 140 ppb; 且於春季觀測時夜間與清晨皆可發現受到點源排放 NO<sub>x</sub> 的影響, 有臭氧消耗之現象。另外, 光化採樣分析結果顯示: NO<sub>2</sub> 光解係數 ( $J_{\text{NO}_2}$ ) 秋季最大值為  $4.8 \times 10^{-3}$  (1/s), 此區域於秋季光化反應比春季更為強烈, 使得臭氧形成多以光化反應為主。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量測結果顯示: 秋季明顯高於春季, 且當區域性臭氧污染較為嚴重時, 同時可以發現夜間濃度大都在 2~3 ppb; 再由光化指標分析結果顯示: 春季主要為 VOCs-limited, 而秋季則為 NO<sub>x</sub>-limited, 顯示在台灣中南部區域之臭氧管制策略, 應依季節考量 NO<sub>x</sub> 與 VOCs 之控制。

**關鍵字:** 臭氧, 光解係數, 光化反應, 垂直剖面, VOCs

### 1 前言

高濃度臭氧形成之機制, 同時具有基礎科學發展與空氣污染防治應用之價值, 故一直是國際上熱門的研究主題。但此研究主題相當複雜, 因此造成高濃度臭氧之機制至今仍未能精準掌握 (Atkinson, 2000; Barletta et al., 2002; Boissard et al., 2001; Hindy, 2000; Karlik et al., 2002; Monks, 2000; Qin et al., 2004)。

美國自 1970 年代開始積極進行臭氧污染之改善, 經過 20 年的努力, 至 1990 年仍無法有效改善其臭氧污染之問題。因此自 1990-2000 年間投入相當大的資源, 進行臭氧實場研究 (Solomon et al., 2000; Wood et al., 2005)。這些實場研究的結果, 讓相關的研究者能更深入瞭解光化學反應、前驅物排放與氣象等因素, 如何造成高濃度臭氧之累積。前述之實場觀測結果中, 其中一項令人印象深刻的是強調高空氣象與空氣污染物量測之重要性, 尤其是高空臭氧儲留層 (Residual ozone) 之發現, 被認為是臭氧隔日累積之重要機制 (Solomon et al., 2000; Hindy, 2000; Fast et al., 2002; Banta et al., 1998)。大氣邊界層內 O<sub>3</sub> 是因 NO<sub>x</sub> 及 VOCs 受光催化後形成 (Derwent, 2000; Fehsenfeld et al., 1996; Finlayson-Pitts et al., 2000; Raga, 2000), 白天因大氣垂直方向之混合強烈, 因此臭氧可均勻分佈於整個大氣邊界層內 (混合層); 夜間則因大氣趨於穩定, 垂直混合之機制完全受限, 故白天生成之高濃度臭氧仍可成層分佈於夜間之大氣邊界層內, 並不因擴散作用而明顯降低其濃度。而相關實場量測的結果亦顯示, 夜間相關之化學反應對於臭氧之消耗亦相當少, 以上因素促使夜間高空能持續維持高濃度之臭氧, 稱為臭氧儲留層。但是接近地表地區, 臭氧因受乾沉降作用及地表 NO 排放源之滴定作用 ( $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ), 致使臭氧濃度相當低, 此與數百米以上之高濃度之儲留層臭氧, 形成強烈之對比。此外, 臭氧儲留層可於夜間持續傳輸至下風處, 傳輸之方向與距

離由夜間高層之風場決定，例如在靜滯之大氣條件下，可經整夜仍停留流於污染源或其產生區域附近；但在夜間射流 (Nocturnal jet) (Corsmeier et al., 1997; Banta, et al., 1998; Hindy, 2000; Salmond and McKendry, 2002; Velasco et al., 2008) 出現之情況下，亦可於夜間傳輸至數百公里之下風處。當隔日地表加熱混合層增高時，儲留層內之臭氧可藉由向下混合擴散作用，到達地面，導致下風處地面臭氧濃度之迅速上升，此被認為可能是臭氧隔日累積之主要機制，為形成大區域高濃度臭氧污染事件之主因 (Meagher, et al., 1998; Neu et al., 1994; Zhang and Rao, 1999; Aneja, et al., 2002)。由以上之分析可知，臭氧儲留層之形成與其夜間之傳輸特性，為下風處臭氧累積效應之主控因子，未來此方面之研究，將是釐清臭氧濃度累積機制之關鍵。

目前有關臭氧儲留層、臭氧前驅物質  $\text{NO}_x$ 、光化指標物種相關研究仍相當的少，主要是受限於實場觀測資料之缺乏，文獻中僅有之觀測數據，多是少數研究飛機之觀測結果。Solomon et al. (2000) 曾廣泛回顧最近十年來在北美及歐洲之臭氧實場研究，發現要瞭解大氣的傳輸、擴散，乃至於化學反應機制，絕對必須輔以垂直剖面上的量測值，因為地面上的量測結果經常受到污染源排放、乾沉降及特殊之大氣結構所影響，因此地面的量測結果與污染物在實際大氣環境中的行為或濃度分佈特性有極大之差異，且臭氧隔日之累積，則與夜間高空之風場特性有密切之關係。

台灣近二十年來已執行多項的空氣污染防治措施，各空氣品質管制區之不良空氣品質日數，雖然已經顯著的逐年降低，但是近年來臭氧所造成的不良空氣品質日數仍然大約相同，即臭氧污染所佔整體空氣品質不良之比例呈現逐年上升之趨勢，顯示現階段空氣品質管制區臭氧污染的控制並未達到預期之成效。造成臭氧污染控制成效不顯著之原因相當多，包括 (1) VOCs 排放成分、光化學反應特徵之掌握不充分；(2) 缺乏高空之氣象與臭氧監測資料，致使氣象與空氣品質模式無法進一步之驗證與率定；(3) 臭氧污染的主控機制未能充分掌握，例如臭氧儲留層 (臭氧隔日累積作用) 與臭氧背景濃度之變異，可能是過去未掌握之影響臭氧污染事件形成機制之重要因素 (林等, 2003; 賴等, 2003; 賴等, 2004; Chen et al., 2003; Lin et al., 2003; 2004; 2007a; 2007b; 2010a; 2010b; Wu et al., 2010; Yu and Chang, 2000)。

台灣中南部分成兩個重要的空氣品質管制區，即雲嘉南與高屏空氣品質管制區。特別的是雲嘉南空氣品質管制區的西部沿海旁，在十多年前開始開發了一座大型的石化工業區，其 VOCs 及  $\text{NO}_x$  污染物的排放導致中南部雲嘉南空氣品質管制區臭氧污染的管制問題更為複雜 (Cheng, 2001; Cheng et al., 2001; Cheng et al., 2002)。因此，本研究選定台灣中南部的嘉義地區進行大氣垂直剖面臭氧濃度分佈及大氣光化指標物種特性的量測，藉由觀測結果能瞭解此區域垂直剖面臭氧濃度的分布及解析光化反應生成臭氧的控制機制，研究成果可以提供作為訂定區域性臭氧污染管制策略之依據。

## 2 實驗量測設計與方法

### 2.1 觀測地點

台灣西部沿海離島工業區下風處之雲嘉南地區為環保署列管中南部之重要空氣品質管制區，地理位置對於觀測中南部區域臭氧污染之形成原因，非常重要。圖 1 顯示為觀測地點的位置，觀測站位於西部沿海離島工業區下風處之嘉義境內，離島工業區工廠設立之石化工廠位於觀測站之左上方，觀測站之周圍有環保署設立的空氣品質測站，包括 AQM-1、AQM-2、AQM-3、AQM-4、AQM-5，空氣品質測站可以提供之監測數據，包括地面  $\text{O}_3$ 、CO、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、NMHC、 $\text{PM}_{10}$  濃度及氣象參數等監測數據。本研究觀測站設於嘉義境內之四湖 (Sihhu)，即圖 1 中 Monitoring 所標示之位置。觀測期間量測項目包括：大氣垂直剖面  $\text{O}_3$  濃度分布、地面大氣中  $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_y$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3$  之濃度及  $\text{NO}_2$  之光解係數 ( $J_{\text{NO}_2}$ )。

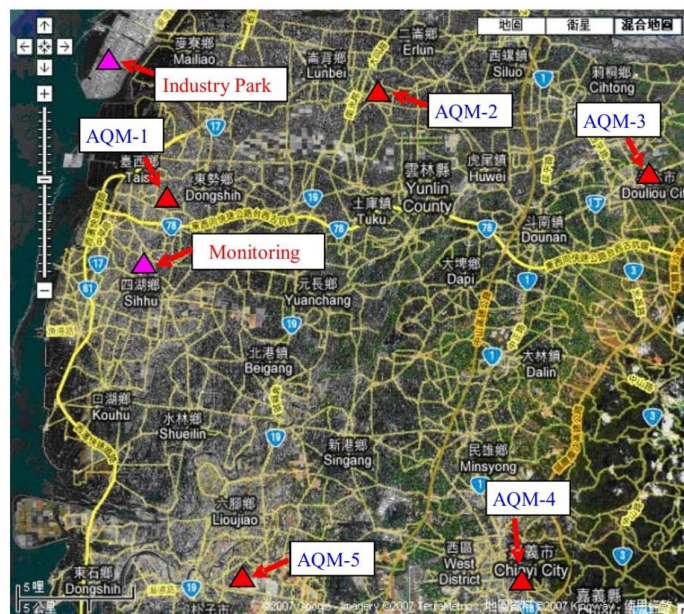


圖 1 觀測地點之位置圖

Figure 1 Topographic location of the field study site, Sihhu station

## 2.2 監測時程

本研究選定台灣中南部地區常發生高濃度臭氧污染的季節，即春季與秋季。監測的時程，依氣象條件春季選定於 2008 年 4 月 26 日至 5 月 8 日，春秋則選定於 2008 年 10 月 1 日至 10 月 1 日進行連續之實場量測。

## 2.3 大氣垂直剖面臭氧濃度分佈之量測

本研究使用 SPC (Science Pump Corporation, USA) 6A ECC (Electronic chemical electrode cell) 臭氧探空儀 (Ozonesonde) 來量測大氣垂直剖面之臭氧濃度。臭氧探空儀架設於一繫留氣球系統的纜線上，繫留氣球系統包括氣球、高強度纜線與電動絞盤三部份。氣球直徑 3 m，裝填 He 氣，纜線長度為 2,000 m，電動絞盤可控制氣球上升與下降。當氣球上升與下降之過程中，臭氧的量測數據可藉由無線電波傳回地面的電腦系統存檔。其中，SPC ECC 6A Ozonesode 是利用碘的氧化還原反應來量測 O<sub>3</sub> 濃度 (Lin et al., 2003; 2004; 2007a; 2007b; 2010a; 2010b)。

## 2.4 大氣光化指標物種之量測

光化學反應指標物種之量測，包含甲 NO<sub>y</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HN<sub>3</sub> 等物種及 NO<sub>2</sub> 之光解係數 (JNO<sub>2</sub>)。

### 2.4.1 總氮氧化物 (NO<sub>y</sub>) 之採樣分析

NO<sub>y</sub> 之量測利用鉬 (Mo) 轉化器在 350°C 將 NO<sub>2</sub>、PAN、HN<sub>3</sub>、HN<sub>2</sub> 物種轉化為 NO，再量測 NO 之濃度，此一方法為連續性監測，其轉化效率可達 95% 以上，NO<sub>x</sub> 之偵測極限為 1-2 ppb。

### 2.4.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之採樣分析

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 採樣是以 pH 值為 5.3 的磷酸緩衝液作為吸收液，大氣被吸入環狀管柱內 (coil) 與吸收液充分混合後，將液體收集於棕色瓶中，採樣時間為 1 小時，採樣後之液體樣品立刻以 HPLC (Hitachi, L-7100) 分析。

### 2.4.3 HN<sub>3</sub> 之採樣分析

HN<sub>3</sub> 是以環形氣固分離器 (Annular Denuder System) 來採樣，環形氣固分離器包括抽氣馬達、旋

風分離器 (Cyclone)、同心圓管、濾紙匣 (Filter pack) 四部分，同心圓管塗敷 K2CO<sub>3</sub> 溶液，用來收集氣相 HN<sub>3</sub>，實驗的採樣流量為 10 L/min，採樣後以超純水進行萃取，萃取樣品經過真空過濾後，以離子層析儀 (Ion Chromatography, IC) 進行分析。

#### 2.4.4 NO<sub>2</sub> 光解係數 ( $J_{NO_2}$ ) 之採樣分析

本項研究用來量測 NO<sub>2</sub> 光解係數  $J_{NO_2}$  的方法是利用一標準動態氣體產生器，結合一組 NO<sub>2</sub> 的滲透管來控制所產生的 NO<sub>2</sub> 濃度，並將產生已知濃度的 NO<sub>2</sub> 通入一定量體積的光解測試艙中，用以控制 NO<sub>2</sub> 暴露在陽光下的時間，使 NO<sub>2</sub> 受到適當的光解而生成 NO，並同時在光解測試艙之前後，以 NO<sub>x</sub> 監測儀器量測暴露前後 NO<sub>2</sub> 及 NO 的濃度，用以計算 NO<sub>2</sub> 光解係數  $J_{NO_2}$  的大小，光解係數  $J_{NO_2}$  如式 (1) 所示。

$$J_{NO_2} = \frac{1}{t} \ln \left( 1 - \frac{NO_{final}}{NO_x} \right) \quad (1)$$

#### 2.4.5 光化學指標之品保品管

光化學指標之品保品管作業包括採樣、樣品保存與運送、樣品萃取與分析等，而樣品萃取與分析檢量線之建立，其檢量線之回歸方程式相關性 (R<sup>2</sup>) 需大於 0.995 以上。另外，分析方法需要求偵測極限、標準偏差、精密度與準確度。

### 3 結果與討論

#### 3.1 大氣垂直剖面臭氧濃度之分佈

根據春季在調查區域設置的空氣品質監測站地面 O<sub>3</sub> 濃度之監測結果，指出觀測期間主要高臭氧濃度之污染日為 4/26 及 4/27 兩日。藉由圖 2(a) 春季觀測期間垂直剖面臭氧濃度之變化顯示，高污染發生時，日間臭氧濃度於混合層內均勻混合，地面高臭氧濃度普遍出現於中午前，中午後至傍晚時段地面臭氧濃度降低，且因混合層下降而出現臭氧濃度分層之現象。另外，每日逐時的臭氧濃度，常有雙峰之高濃度現象出現。特別是 4/26 日 18-19 時可見地面臭氧濃度為 80 ppb，但是混合層以上可達 140 ppb。此外，高污染期間高濃度 (80-120 ppb) 之臭氧，可擴散於 200-1,800 m 間，顯示臭氧儲留累積之效應顯著。在春季觀測期間，台灣中南部為西南氣流主控的天氣類型 (4/29-5/7 日)，顯示出混合層以上的臭氧濃度偏低，介於 20-40 ppb，表示西南氣團乾淨。觀測期間 4/30-5/4 夜間在 300-400 m 或 600-800 m 之高層處發現有臭氧消耗層 (臭氧濃度相當低，ND-20 ppb) 之存在，顯示受到區域性上風處工業區大型高煙囪點源排放 NO<sub>x</sub> 污染物之影響。此外，觀測期間夜間至清晨，經常測得地面臭氧濃度為 ND，顯示白天生成之臭氧在此期間發生了臭氧滴定作用 (NO+O<sub>3</sub>→NO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)，將地表之臭氧濃度消耗殆盡。

再根據秋季在調查區域設置的空氣品質監測站地面 O<sub>3</sub> 濃度之監測結果，指出觀測期間主要高臭氧濃度之污染日為 10/4 及 10/9 兩日，地面測得臭氧最大小時濃度均高於 140 ppb，臭氧污染嚴重。藉由圖 2(b) 秋季觀測期間垂直剖面臭氧濃度之變化顯示，秋季高污染期間，並無發現大量臭氧儲留的現象，顯示本區域白天臭氧濃度的高峰值 (僅形成單峰高濃度) 主要來自當日之光化反應產生。觀測期間 10/4 夜間及 10/9 清晨在 500-900 m 之高層處發現有臭氧消耗層 (臭氧濃度接近 ND) 之存在，顯示亦受到上風處工業區大型點源排放 NO<sub>x</sub> 污染物消耗之影響。此外，觀測期間夜間至清晨，亦經常測得地面臭氧濃度為 ND，顯示臭氧在此期間發生了臭氧滴定作用，將地表臭氧濃度消耗殆盡。

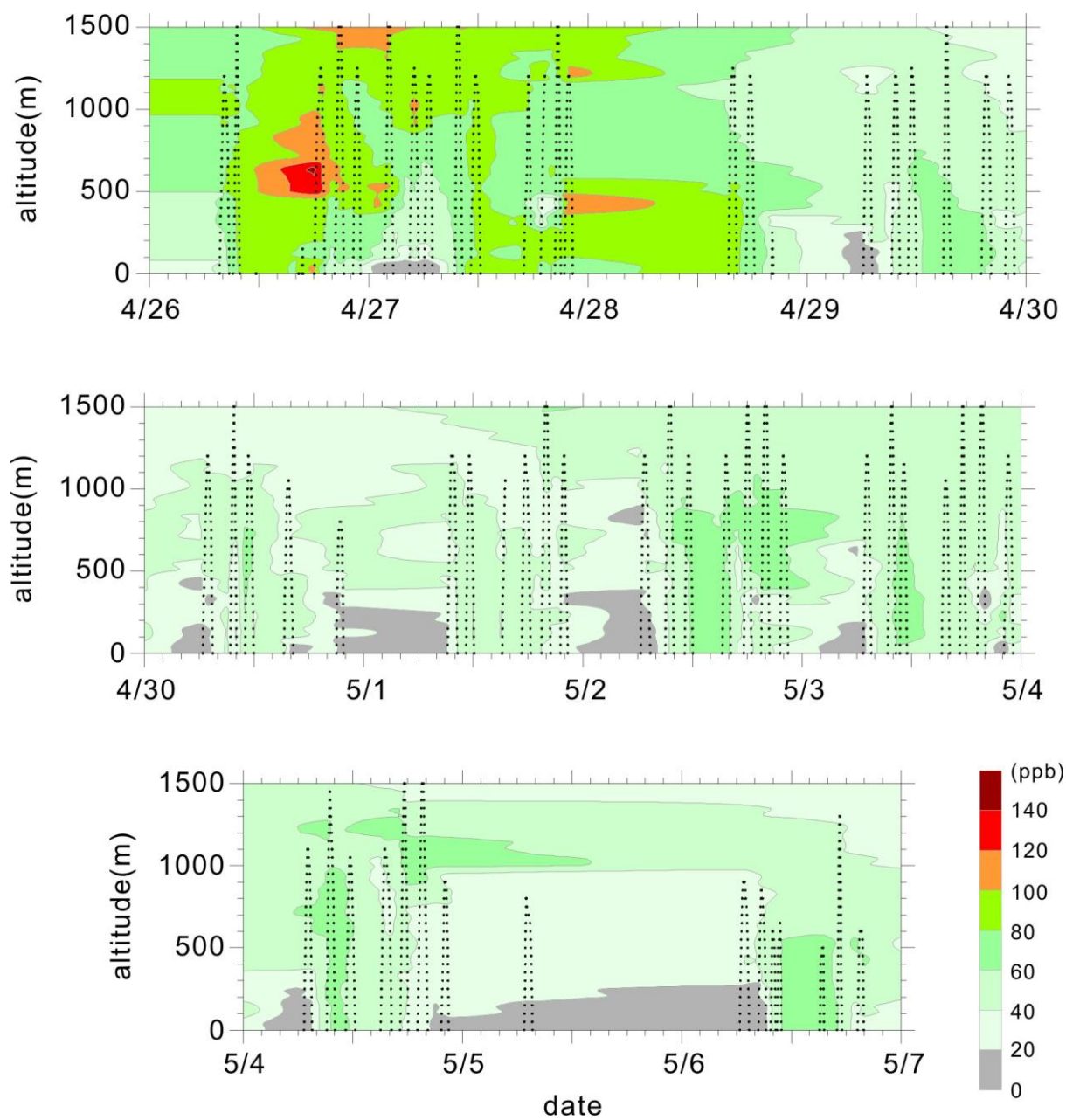


圖 2(a) 春季觀測期間垂直剖面臭氧濃度之變化

Figure 2(a) Vertical distribution of ozone concentration during an experimental investigation period in spring



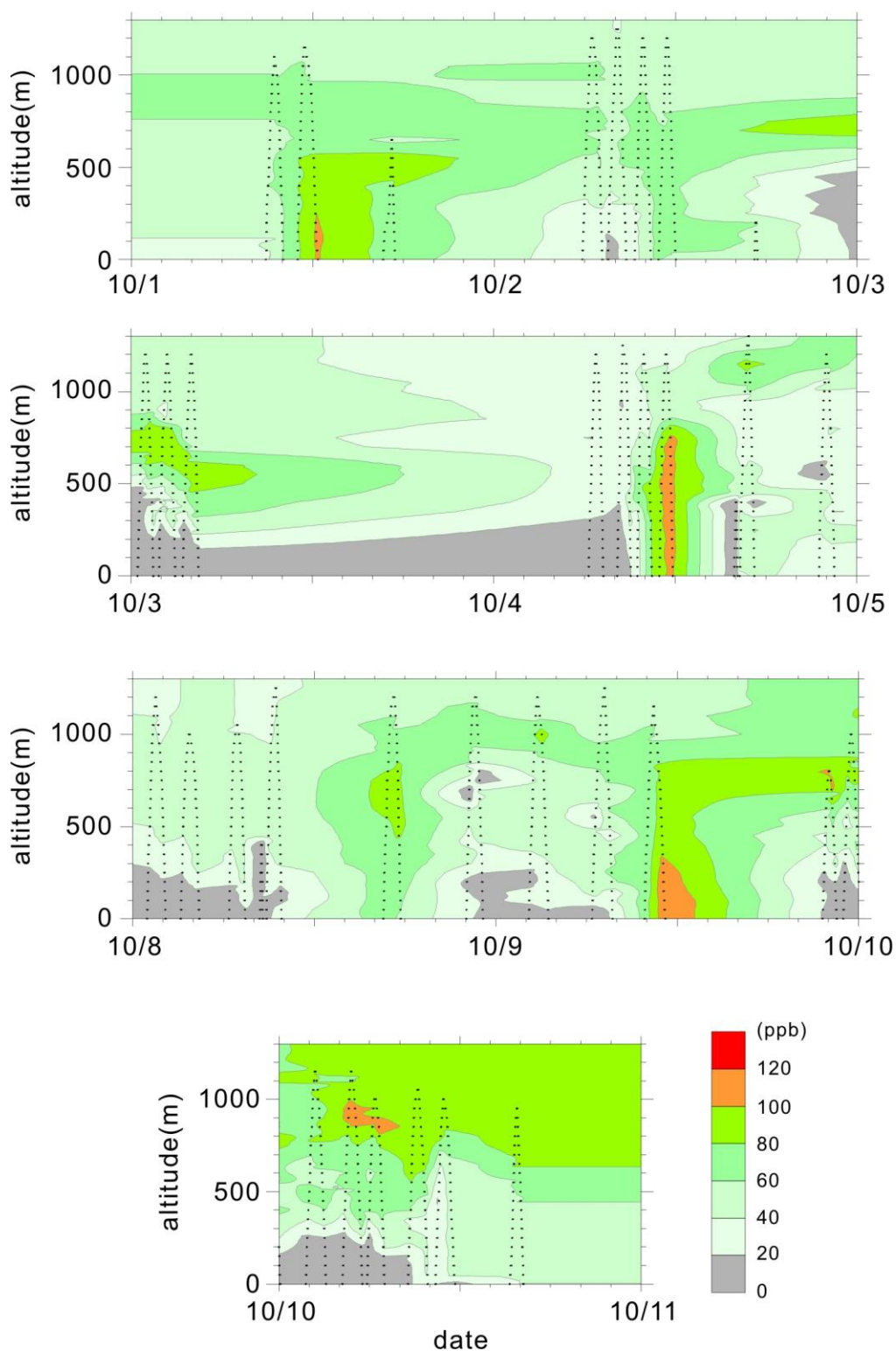


圖 2(b) 秋季觀測期間垂直剖面臭氧濃度之變化

Figure 2(b) Vertical distribution of ozone concentration during an experimental investigation period in autumn

### 3.2 光化指標物種之量測結果

### 3.2.1 NO<sub>2</sub> 光解係數 ( $J_{NO_2}$ )

為解析監測區域臭氧污染之形成原因，特別建立光化指標物種之量測，量測項目包括有 NO<sub>2</sub> 光解係數 ( $J_{NO_2}$ )、總氮氧化物 (NO<sub>y</sub>)、過氧化氫 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、硝酸 (HNO<sub>3</sub>)，並依量測到物種濃度之結果，進行本區域光化指標之評估。

藉由 NO<sub>x</sub> 連續監測儀器之量測，分析 NO、NO<sub>2</sub> 之濃度，再求得 NO<sub>2</sub> 之光解係數 ( $J_{NO_2}$ )。圖 3(a) 顯示出春季 NO<sub>2</sub> 光解係數之時間變化結果，此區域春季 NO<sub>2</sub> 光解係數最大值為  $2.4 \times 10^{-3}$  (1/s)，光解係數的大小會受到本區域日照強度及雲量之影響。根據文獻研究結果顯示：NO<sub>2</sub> 之光解係數值可達  $9 \times 10^{-3}$  (1/s) (Demerkian et al., 1980; Dickerson et al., 1982; Parnish et al., 1983)。而圖 3(b) 則為秋季 NO<sub>2</sub> 光解係數之時間變化結果，秋季 NO<sub>2</sub> 之光解係數最大值為  $4.8 \times 10^{-3}$  (1/s)。除了 10/5 及 10/6 兩日本區域受到鋒面的影響外，觀測期間光解係數值均介於  $3.5\text{--}5 \times 10^{-3}$  (1/s)。而春季觀測結果之最大值僅為  $2.4 \times 10^{-3}$  (1/s)，顯示秋季光化反應比春季更為強烈，使得臭氧的生成大多以光化學反應為主，此與春季高臭氧濃度是包含傳輸所造成之現象不相同。而研究團隊亦於台灣南部高雄地區量測春季之光解係數，其值為  $7 \times 10^{-3}$  (1/s)，顯示光解係數會受到地區、季節及氣象條件之影響 (林, 2005)。

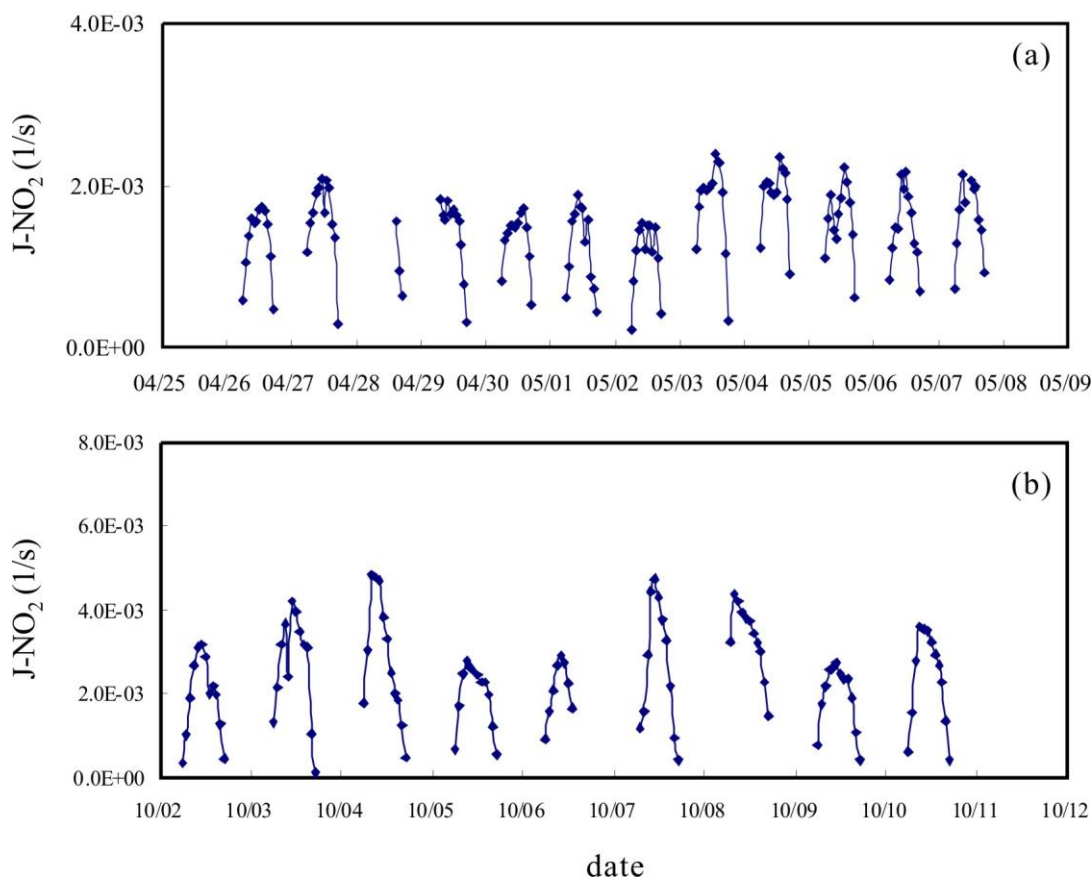


圖 3 (a) 春季 (b) 秋季光解係數 ( $J_{NO_2}$ ) 之時間變化

Figure 3 The photodissociation coefficient ( $J_{NO_2}$ ) of NO<sub>2</sub> under various time in (a) spring (b) autumn

### 3.2.2 總氮氧化物 NO<sub>y</sub>

NO<sub>y</sub> 為總氮氧化物，其主要成分有原生性 NO<sub>x</sub> 與反應性 NO<sub>x</sub> (HNO<sub>3</sub>、PAN、HNO<sub>2</sub> 等)。圖 4 顯示春季及秋



季總氮氧化物 ( $\text{NO}_y$ ) 濃度之時間變化結果, 春季測得  $\text{NO}_y$  之濃度範圍為 15–55 ppb, 圖 4(a)  $\text{NO}_y$  濃度之日夜變化顯示出每日清晨均會出現最高值, 其值可達 40–50 ppb。而秋季量測  $\text{NO}_y$  之濃度範圍為 15~60 ppb, 與春季觀測結果大致相似, 最高值亦出現清晨。

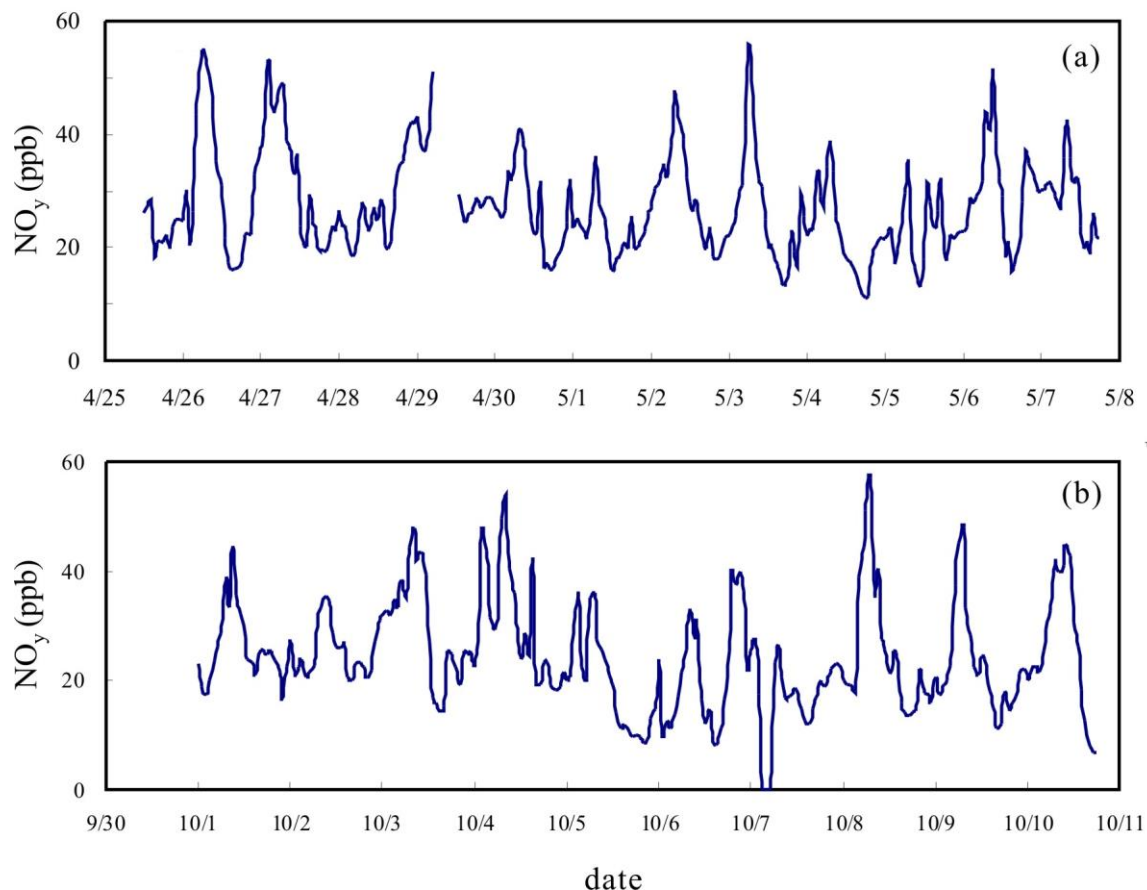


圖 4 (a) 春季 (b) 秋季總氮氧化物 ( $\text{NO}_y$ ) 濃度之時間變化

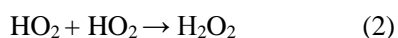
Figure 4 The concentration of  $\text{NO}_y$  under various time in (a) spring (b) autumn

### 3.2.3 過氧化氫 $\text{H}_2\text{O}_2$

圖 5 為春季及秋季  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度之時間變化結果。在春季,  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度於中午時段可測得最高值, 濃度範圍為 0.5–3.2 ppb。在秋季,  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度明顯高於春季, 其濃度是於午後 12–14 時之間出現最高值, 濃度範圍介於 2.5–6.3 ppb 之間, 以 10/1、10/2、10/8 三日之測值較高。

將上述結果, 與本觀測區域臭氧污染較為嚴重之時段比對, 可以發現  $\text{H}_2\text{O}_2$  夜間濃度大都在 2–3 ppb (如 10/2、10/3、10/9 三日), 且在圖 5(b) 中顯示 10/2 與 10/8 兩日  $\text{H}_2\text{O}_2$  均發生雙峰之濃度值; 再比對觀測期間最高臭氧濃度出現時間也是在午後的 14:00, 顯示本地區秋季高臭氧濃度之形成主要是因為光化反應所生成。

另外,  $\text{H}_2\text{O}_2$  之生成主要來自於  $\text{HO}_2$  radical 自身氧化還原反應, 如反應式 (2)。而  $\text{HO}_2$  於大氣中亦會與  $\text{NO}$  反應, 如反應式 (3), 當大氣中  $\text{NO}$  濃度較低時, 則有利於反應式 (2), 會生成更多的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。



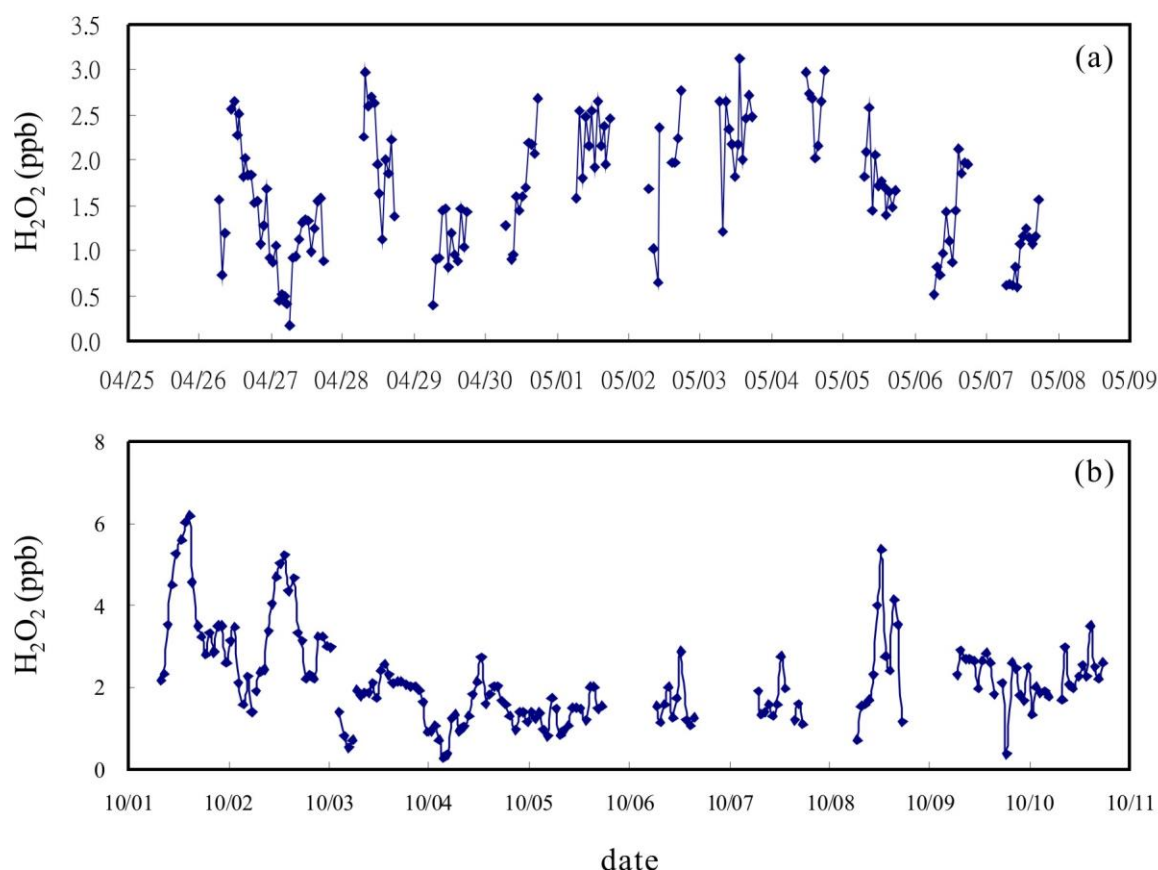


圖 5 (a) 春季 (b) 秋季  $H_2O_2$  濃度之時間變化

Figure 5 The concentration of  $H_2O_2$  under various time in (a) spring (b) autumn

### 3.3 光化指標之探討

為進一步解析量測區域臭氧污染形成之主因，本研究以 Observed base method (OBM) 方法，由量測期間測得之  $O_3$ 、 $H_2O_2$ 、 $HNO_3$  等光化指標物種之濃度，以 Sillman (1995) 所提出由 odd hydrogen 原理所建立  $H_2O_2/HNO_3$ 、 $O_3/HNO_3$  比值之方法來評估形成臭氧之敏感性物種指標，使用指標之界限值  $H_2O_2/HNO_3$  為 0.3–0.9 之範圍，而  $O_3/HNO_3$  則為 12–16 之範圍。

表 1 為春季觀測期間光化指標  $H_2O_2/HNO_3$ 、 $O_3/HNO_3$  之比值，表中  $H_2O_2/HNO_3$  之比值顯示：除了 5/3、5/4 及 5/7 分別為 0.40、0.32 及 0.50 外（數值亦接近 0.3），其他日期之比值均小於 0.3； $O_3/HNO_3$  之比值除了 5/7 為 32.96 外，其他日期之比值均小於 12；再者， $H_2O_2/HNO_3$ 、 $O_3/HNO_3$  之比值分別介於 0.09–0.50、2.98–32.96 之間，平均值分別為 0.23（小於 0.3）、7.83（小於 12）。此結果顯示，由  $H_2O_2/HNO_3$ 、 $O_3/HNO_3$  比值之判斷結果有一致性，均指出區域臭氧以 VOCs 控制 (VOCs-limited) 為主，顯示春季於量測區域臭氧之管制策略，應以 VOCs 排放量之控制為主。

表 2 為秋季觀測期間光化指標  $H_2O_2/HNO_3$ 、 $O_3/HNO_3$  之比值， $H_2O_2/HNO_3$  之比值均大於 0.9； $O_3/HNO_3$  之比值均大於 16；再者， $H_2O_2/HNO_3$ 、 $O_3/HNO_3$  之比值分別介於 1.05–6.37、28.92–91.69 之間，平均值分別為 4.00（大於 0.9）、55.22（大於 16）。此結果顯示本區域臭氧之管制策略，秋季應需以  $NO_x$  排放量為控制目標 ( $NO_x$ -limited)。

由上述之討論結果得知，台灣中南部地區雲嘉南空氣品質管制區在春季、秋季之臭氧管制策略，分別需要實施不同污染物 VOCs、 $NO_x$  之排放量控制。

表 1 春季觀測期間光化指標  $H_2O_2/HNO_3$ 、 $O_3/HNO_3$  之比值

Table 1 The ratios of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ 、 $\text{O}_3/\text{HNO}_3$  of phptpchemical reaction indicator during an experimental investigation period in spring

Ratio	4/26	4/27	4/28	4/29	4/30	5/1	5/2	5/3	5/4	5/5	5/6	5/7	Average
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$	0.23	0.12	0.17	0.09	0.17	0.24	0.27	0.40	0.32	0.15	0.10	0.50	0.23
$\text{O}_3/\text{HNO}_3$	8.23	6.12	4.47	3.15	5.04	4.41	5.04	10.06	8.46	2.98	3.05	32.96	7.83

表 2 秋季觀測期間光化指標  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ 、 $\text{O}_3/\text{HNO}_3$  之比值Table 2 The ratios of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ 、 $\text{O}_3/\text{HNO}_3$  of phptpchemical reaction indicator during an experimental investigation period in autumn

Ratio	10/1	10/2	10/3	10/4	10/5	10/6	10/7	10/8	10/9	10/10	Average
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$	6.37	3.55	2.67	1.05	1.08	5.33	14.40	1.58	1.19	2.81	4.00
$\text{O}_3/\text{HNO}_3$	91.69	67.89	50.77	28.92	34.75	58.50	104.35	31.94	31.86	51.50	55.22

#### 4 結論

本研究運用在台灣中南部的雲嘉南空氣品質管制區進行大氣垂直剖面臭氧濃度分佈及大氣光化指標物種特性的量測結果，解析此區域光化反應生成臭氧的控制機制，獲得下列重要結論：

觀測區域在高臭氧濃度污染期間，發現 80–140 ppb 高濃度之臭氧可擴散至 200–1,800 m 間，臭氧儲留累積的效應顯著。顯示臭氧儲留機制是台灣中南部區域形成高臭氧污染之重要因素。

觀測期間的夜間時段，在 300–400 m 或 600–800 m 之高層處，發現有臭氧消耗層（臭氧相當低，ND-20 ppb）之存在，顯示觀測區域受到上風處工業區大型高煙因點源排放  $\text{NO}_x$  污染物滴定效應之影響。

依據  $\text{NO}_2$  光解係數 ( $J_{\text{NO}_2}$ ) 之量測結果顯示：量測區域的  $\text{NO}_2$  光解係數在秋季是大於春季，秋季最大值為  $4.8 \times 10^{-3}$  (1/s)，春季最大值則為  $2.4 \times 10^{-3}$  (1/s)，秋季光化反應比春季更為強烈。

依據光化指標  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度量測結果顯示：秋季  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度明顯高於春季，秋季每日最高值濃度範圍為 2.5–6.3 ppb，春季最高值濃度範圍為 0.5–3.2 ppb，最大值均發生於中午時段附近。

依據觀測期間光化指標  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ 、 $\text{O}_3/\text{HNO}_3$  之比值來評估形成臭氧之敏感性物種，結果顯示：春季主要為 VOCs-limited，而秋季則為  $\text{NO}_x$ -limited，顯示觀測區域之臭氧管制策略應依季節需要實施不同污染物 VOCs、 $\text{NO}_x$  之控制。

#### 參考文獻：

- [1] 林清和、吳義林、賴進興、林博雄、賴信志、林沛練、王茂松 (2003) 高雄地區 2002 大氣邊界層氣象與空氣污染物實場觀測研究 (I)－觀測原理與主要結論，第二十屆空氣污染控制技術研討會論文集。
- [2] 林清和、吳義林、賴進興、林沛練、賴信志、宋偉國 (2005) 空氣品質分析監測，高雄縣政府環境保護局專案計畫。
- [3] 賴進興、吳義林、林清和、盧秉志、蘇智憲、吳佩陵 (2003) 高雄地區 2002 大氣邊界層氣象與空氣污染物實場觀測研究 (V)－無線電臭氧探空儀量測垂直剖面臭氧濃度分佈特性，第二十屆空氣污染控制技術研討會論文集。
- [4] 賴進興、林清和、吳義林、盧秉志、石正宏、王茂松、謝輔宸 (2004) 高雄地區夜間儲留臭氧層向下混合對地面臭氧濃度之影響，第二十一屆空氣污染控制技術研討會論文集。
- [5] Aneja, V. P., Mathur, R., Arya, S. P., Murray, J. R. and Manuszak, T. L. (2002). Coupling the vertical distribution of ozone in the atmospheric boundary layer, Environ. Sci. & Tech., 34, 2324-2329.
- [6] Atkinson, R. (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and  $\text{NO}_x$ , Atmospheric Environment, 34, 2063-2101.
- [7] Banta, R. M., Senff, C. J., White, A. B., Trainer, M., McNider, R. T., Valente, R. J., Mayor, S. D., Alvarez, R. J., Hardesty, R. M., Parrish, D. and Fehsenfeld, F. C. (1998) Daytime buildup and nighttime transport of urban ozone in the boundary layer during a stagnation episode. J. Geophysical Research, 103, 22519-22544.
- [8] Barletta, B., Meinardi, S., Simpson, I. J., Khwaja, H. A., Blake, D. R. and Rowland, F. S. (2002) Mixing ratios of volatile organic compound (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan, Atmospheric Environment, 36, 3429-3443.
- [9] Boissard, C., Cao, X. L., Juan, C. Y., Hewitt, C. N. and Gallagher, M. (2001) Seasonal variations in VOC emission rates

from gorse, *Atmospheric Environment*, 35, 917-927.

- [10]Chen, K.S., Ho, Y. T., Lai, C. H. and Chou, Y. M. (2003) Photochemical modeling and analysis of meteorological parameters during ozone episodes in Kaohsiung, Taiwan, *Atmospheric Environment*, 37, 1811-1823.
- [11]Cheng, W. L. (2001) Synoptic weather patterns and their relationship to high ozone concentrations in the Taichung Basin, *Atmospheric Environment*, 35, 4971 - 4994.
- [12]Cheng, W. L., Pai, J. L., Tsuang, B. J. and Chen, C. L. (2001) Synoptic patterns in relationship to ozone concentrations in West-central Taiwan, *Meteorology and Atmospheric Physics*, 78, 11-21.
- [13]Chen, C. L., Tsuang, B. J., Tu, C. Y., Cheng, W. L. and Lin, M. D. (2002) Wintertime vertical profiles of air pollutants over a suburban area in central Taiwan, *Atmospheric Environment*, 36, 2049-2059.
- [14]Corsmeier, U., Kalthoff, N., Kolle, O., Kotzian, M. and Fiedler, F. (1997) Ozone concentration jump in the stable nocturnal boundary layer during a LLJ-event, *Atmospheric Environment*, 31, 1977-1989.
- [15]Derwent, R. G. (2000) Ozone formation downwind of an industrial source of hydrocarbons under European conditions, *Atmospheric Environment*, 34, 3689-3700.
- [16]Fast, J. D., Zaveri, R. A., Bian, X., Chapman, E. G. and Easter, R. C. (2002) Effect of regional-scale transport on oxidants in the vicinity of Philadelphia during the 1999 NE-OPS field campaign, *J. Geophysical Research*, 107, 10.1029/2001JD000980.
- [17]Fehsenfeld, F. C., Daum, P., Leaitch, W. R., Trainer, M., Parrish, D. D. and Hubler, G. (1996) Transport and processing of O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> precursors over the North Atlantic: An overview of the 1993 North Atlantic Regional Experiment (NARE) summer intensive, *J. Geophysical Research*, 101, 877-891.
- [18]Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. J. N. (2000) *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic, San Diego, California.
- [19]Hidy, G. M. (2000) Ozone process insights from field experiments Part I: overview, *Atmospheric Environment*, 34, 2001-2022.
- [20]Karlik, J. F., McKay, A. H., Welch, J. M. and Winer, A. M. (2002) A survey of California plant species with a portable VOC analyzer for biogenic emission inventory development, *Atmospheric Environment*, 36, 5221-5233.
- [21]Lin, C. H., Wu, Y. L., Lai, C. H., Lin, P. H., Lai, H. C. and Lin, P. L. (2004) Experimental investigation of ozone accumulation overnight during a wintertime ozone episode in south Taiwan, *Atmospheric Environment*, 38, 4267-4278.
- [22]Lin, C. H. and Wu, Y. L. (2003) Semi-statistical model for evaluating the effects of source emissions and meteorological effects on daily average NO<sub>x</sub> concentrations in south Taiwan, *Atmospheric Environmental*, 37, 2051-2059.
- [23]Lin, C. H., Lai, C.H., Wu, Y.L., Lai, H.C., Lin, P. H. (2007a) Vertical ozone distributions observed using tethered ozonesondes in a coastal industrial city, Kaohsiung, in southern Taiwan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 127, 253-270.
- [24]Lin, C. H., Wu, Y. L. and Lai, C. H. (2010a) Ozone reservoir layers in a coastal environment - a case study in Southern Taiwan. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 4439-4452.
- [25]Lin, C. H., Lai, C. H., Wu, Y. L. and Chen, M. J. (2010b) Simple model for estimating dry deposition velocity of ozone and its destruction in a polluted nocturnal boundary layer, *Atmospheric Environment*, 44, 4364-4371.
- [26]Lin, C. H., Lai, C. H., Wu, Y. L., Lin, P. H. and Lai, H. C. (2007b) Impact of ozone-rich sea-breeze air masses on inland surface ozone concentrations, a case study of the northern coast of Taiwan, *J. of Geography Research-Atmosphere.*, 112, D14309, doi:10.1029/2006JD008123.
- [27]Meagher, J. F., Cowling, E. B., Fehsenfeld, F. C. and Parkhurst, W. J. (1998) Ozone formation and transport in southeastern United States: Overview of the SOS Nashville/Middle Tennessee Ozone Study, *J. Geophysical Research*, 103, 213-223.
- [28]Monks, P. S. (2000) A review of the observations and origins of the spring ozone maximum, *Atmospheric Environment* 34,3545-3561.
- [29]Neu, U., Kunzle, T. and Wanner, H. (1994) On the relation between ozone storage in the residual layer and daily variation in near-surface ozone concentration – A case study, *Boundary-layer meteorology*, 69, 221-247.
- [30]Qin, Y., Tonnesen, G. S. and Wang, Z. (2004) Weekend weekday differences of ozone, NO<sub>x</sub>, CO, VOCs, PM<sub>10</sub> and the light scatter during ozone season in southern California, *Atmospheric Environment*, 38, 3069-3087.
- [31]Raga, G. B. and Raga, A. C. (2000) On the formation of an elevated ozone peak in Mexico City, *Atmospheric Environment* 31, 4097-4102.
- [32]Salmond, J. A. and McKendry, I. G. (2002) Secondary ozone maxima in a very stable nocturnal boundary layer: observations from the Lower Fraser Valley, BC, *Atmospheric Environment*, 36, 5771-5782.
- [33]Sillman, S. (1995). The use of NO<sub>y</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> as indicators for O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-ROG sensitivity un urban locations. *J. of Geophys. Res.*, 110, 14175-14188.

- [34]Solomon, P., Cowling, E., Hidy, G. and Furiness, C. (2000) Comparision of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe, *Atmospheric Environment*, 34, 1885-1920.
- [35]Velasco, E., Marquez, C., Bueno, E., Bernabe, R.M., Sanchez, A., Fentanes, O., Wohrschimmel, H., Cardenas, B., Kamilla, A.,Wakamatsu, S., Molina, L.T., (2008) Vertical distribution of ozone and VOCs in the low boundary layer of Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3061-3079.
- [36]Wood, E.C., Bertram, T.H., Wooldridge, P.J., Cohen, R.C., (2005) Measurements of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> east of the San Fransisco Bay. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 483-491.
- [37]Wu Y. L., Lin, C. H., Lai, C. H., Lai, H. C. and Young, C. Y. (2010). Effect of local circulations, turbulent internal boundary layers, and elevated industrial plumes on coastal ozone pollution in the downwind urban-industrial Kaohsiung Complex. *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences*, 21(2), 343-357.
- [38]Yu, T. Y. and Chang, L. F. W. (2000) Selection of the scenarios of ozone pollution at southern Taiwan area utilizing principal component analysis,” *Atmospheric Environment*, 34, 4499-4509.
- [39]Zhang, J. and Rao, S. T. (1999) The role of vertical mixing in the temporal evolution of ground-level zone concentrations, *J. Applied Meteorology*, 38, 1674-1691.

## **Aqueous-phase photochemical oxidation and direct photolysis of vanillin as a model compound of methoxy-phenols from biomass burning**

(Yong Jie LI<sup>1, #</sup>, Heidi H.Y. CHEUNG<sup>1</sup>, Dan Dan HUANG<sup>2</sup>, Wei Hong FAN<sup>3</sup>, Liya E. YU<sup>3</sup>, and Chak K. CHAN<sup>1, 2, \*</sup>)

<sup>1</sup>*Division of Environment, Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Hong Kong*

<sup>2</sup>*Dept. Chem. & Biomole. Eng., Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Hong Kong*

<sup>3</sup>*Division of Environmental Science and Engineering, National University of Singapore, Singapore*

**Keywords:** aqueous-phase, SOA, vanillin, biomass.

<sup>#</sup>*Presenting author email:* [lakeli@ust.hk](mailto:lakeli@ust.hk); <sup>\*</sup>*Corresponding author email:* [keckchan@ust.hk](mailto:keckchan@ust.hk)

Aqueous-phase reactions of organic compounds are an important source of secondary organic aerosol (SOA) (Ervens 2011). Laboratory studies focused mostly on small aldehydes such as glyoxal (De Haan 2009; Tan 2009) as precursors, and on pinene oxidation products (Lee 2011).

We showed experimental results of aqueous-phase reactions of a semi-volatile and slightly water soluble methoxy-phenol from biomass burning, vanillin (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>). Reactions were performed in a vessel (Lee 2011) with UV (254 nm) irradiation under two conditions: (1) photochemical oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an OH radical source; and (2) direct photolysis without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> added. Solution of the resulted products, as well as the ammonium sulfate added (Lee 2011), was atomized continuously and dried before on-line analyses. An Aerodyne High-resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) was used to measure the dried particle compositions, and a Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer (HTDMA) and a Cloud Condensation Nuclei counter (CCNc) were used to determine the particle growth factor and CCN activity respectively.

Without UV irradiation, most of vanillin evaporated to the gas phase during drying and gave negligible organic mass in particles (Figure 1, before time < 0 min). A large amount of SOA was formed and retained after reactions under both conditions, although products might be different under these two conditions according to HR-ToF-AMS characterization (Figure 1). Off-line analyses by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) also confirmed that the product identities from these two conditions are different. Organic mass first increased rapidly and then decreased under condition (1), but kept increasing slowly under condition (2), as shown in Figure 1A and 1C, respectively. It was found that the degree of oxygenation of products from condition (1) first increased and then decreased, suggesting a competition between functionalization and fragmentation (Kroll 2009; Lee 2011), while it kept decreasing under condition (2). Hygroscopic behavior and CCN activity of ammonium sulfate decreased substantially with the organic products retained in the particles.

The resolved growth factor of organics correlated with the increase of degree of oxygenation (O:C ratio) of organics formed.

Our results suggest that aqueous-phase reactions of methoxy-phenolic compounds from biomass burning can retain this portion of carbon mass in the particle phase even after extensive drying/dilution processes. This portion of carbon mass, once retained, significantly alters the particle hygroscopicity and CCN activity.

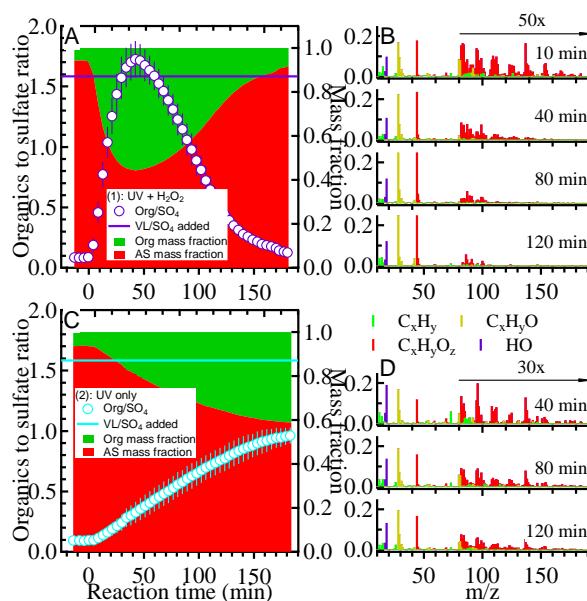


Figure 1. Changes of organic to sulfate ratio, organic mass fraction, and mass spectral feature during reactions under conditions (1) (A and B) and (2) (C and D).

This work was supported by the Research Grants Council (610909), the University Grants Committee (SEG-HKUST07) and the Environmental Conservation Funds (ECF) of Hong Kong (ECWW09EG04).

De Haan, Corrigan, Smith, Stroik, Turley, Lee, Tolbert, Jimenez, Cordova, and Ferrell, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2818-2824, 2009.

Ervens, Turpin, and Weber, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11069-11102, 2011.

Kroll, Smith, Che, Kessler, Worsnop, and Wilson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 8005-8014, 2009.

Lee, Herckes, Leaitch, Macdonald, and Abbatt, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L11805, doi: 11810.11029/12011gl047439, 2011.

Tan, Perri, Seitzinger, and Turpin, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 8105-8112, 2009.

## **Aerosol radiative effects on the meteorology and concentrations of pollutants in Mega-Cities**

*(Guohui Li<sup>(1,2)</sup>, Naifang Bei<sup>(3,2)</sup>, and Luisa T. Molina<sup>(2)</sup>)*

*(1) Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, China*

*(2) Molina Center for the Energy and the Environment, La Jolla, CA, USA*

*(3) School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China*

**Abstract:** Aerosols scatter or absorb incoming solar radiation, perturb the temperature structure of the atmosphere, and impact meteorological fields and further the distribution of gas phase species and aerosols. In the present study, the aerosol radiative effects on the meteorology and photochemistry in Mexico City are first investigated using the WRF-CHEM model during the period from March 24<sup>th</sup> to 29<sup>th</sup> associated with the MILAGRO-2006 campaign. Aerosols decrease incoming solar radiation by up to 20% and reduce the surface temperature by up to 0.5 °C due to scattering and absorbing the incoming solar radiation in Mexico City. The absorption of black carbon aerosols can also enhance slightly the temperature in the planet boundary layer (PBL). Generally, the change of the PBL height in the city is less than 200 m during daytime due to the aerosol-induced perturbation of temperature profile. Wind fields are also adjusted with the variation of temperatures, but all the aerosol-induced meteorological changes cannot significantly influence the distribution of pollutants in the city. In addition, when convective events occur in the city, the aerosol radiative effects reduce the convective available potential energy (CAPE) and the convective precipitation is generally decreased. Further studies are also performed to evaluate the aerosol direct effect on the meteorology and concentrations in Mega-Cities in China under the heavy haze condition.



## **Influences of Fireworks Display on Gaseous Ambient Air Pollutants and Titration Effects during the Taiwanese Lantern Festival**

*(Chung-Shin Yuan<sup>1</sup>, Chang-Gai Lee<sup>2</sup>)*

*1 台灣中山大學環境工程研究所, 高雄 80424*

*2 大仁科技大學觀光事業系, 屏東, 90741;*

**摘 要:** The display of fireworks is a traditional way to celebrate very important Chinese festivals such as New Year and Lantern Festival. This study investigated the influences of firework displays on ambient air quality during the Taiwanese Lantern Festival in Kaohsiung City. Both of the organic (methane, NMHC, THC, benzene and toluene) and inorganic (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, and O<sub>3</sub>) gaseous pollutants were measured to fulfill the investigation. For organic gaseous pollutants, an increasing of THC concentration due to the firework displays was found. The concentration peaks of THC were caused mainly by the obvious increase of NMHC. The concentrations of NMHC were approximately 2.3 times higher than those during the non-firework periods. Moreover, the concentration peak of toluene during the firework periods was approximately 2.2~4.1 times higher than those during the non-firework periods, while benzene remained almost the same level as usual. For the inorganic gaseous pollutants, the concentration peaks of NO, NO<sub>2</sub> and CO were observed during the firework displays periods. The concentrations of NO and NO<sub>2</sub> was approximately twice and 3 times higher than those during the non-firework periods, respectively. This study further revealed that, even at nighttime, ambient O<sub>3</sub> could be reduced dramatically during the firework periods, when as NO<sub>2</sub> concentration increased concurrently, due to titration effects resulting from the prompt reaction of NO with O<sub>3</sub> to form NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. This study revealed that firework displays for celebrating the Taiwanese Lantern Festival contributes significantly high amount of gaseous pollutants to the atmosphere of Kaohsiung City.

## 冬季兰州城市大气 PM<sub>2.5</sub> 中碳气溶胶的污染特征与来源

(李刚<sup>1</sup>, 石广玉<sup>2</sup>, 李宏宇<sup>1,3</sup>, 邓祖琴<sup>1</sup>)

(1、中国气象局兰州干旱气象研究所, 兰州, 730020

甘肃省干旱气候变化与减灾重点实验室, 兰州, 730020

中国气象局干旱气候变化与减灾重点开放实验室, 兰州, 730020

2、中国科学院大气物理研究所 LASG 国家重点实验室, 北京, 100029

3、南京大学气候与全球变化研究院, 大气科学学院, 江苏 南京 210008)

**摘要:** 利用 DRI-2001A 热/光碳分析仪测量 PM<sub>2.5</sub> 中的元素碳 (EC) 和有机碳 (OC)。结果显示: EC、OC 和总碳 (TC) 的平均浓度分别为 7.48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 22.71  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 30.19  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。碳气溶胶占 PM<sub>2.5</sub> 的 38.8%, OC 和 EC 的相关系数为 97.6%, 表明兰州冬季城市大气 PM<sub>2.5</sub> 中碳气溶胶的污染来源相对简单, 主要是燃煤以及机动车尾气排放。二次有机碳 (SOC) 的浓度是 2.95  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 占 OC 含量的 14.35%, 表明冬季 OC 的主要来源是直接污染源。因子分析结果也表明, 冬季的燃煤和机动车尾气排放对碳气溶胶有最主要的贡献。

**关键词:** 大气细粒子, 元素碳, 有机碳, 二次有机碳, 因子分析

## Pollution Characteristics and Sources of Carbonaceous Aerosols in PM<sub>2.5</sub> During Winter in Lanzhou

Li gang<sup>1</sup> Shi guang-yu<sup>2</sup> Li hong-yu<sup>1,3</sup> Deng zu-qin<sup>1</sup>

(1、Institute of Arid Meteorology, china, Key Laboratory of Arid Climatic Change and Reducing Disaster of Gansu Province, Key Open Laboratory of Arid Climate Change and Disaster Reduction of CMA, Lanzhou 730020, china

2、LASG, Insitute of Atmospheric Physics, CAS, Beijing 100029, china

3、Institute for Climate and Global Change Research, School of Atmospheric Sciences, Nanjing University, Jiangsu Nanjing, 210008, China, )

**Abstract:** The Purpose of this study was to investigate the concentration characteristics and sources of carbonaceous aerosols in PM<sub>2.5</sub> during winter in Lanzhou. Organic carbon(OC) and elemental carbon(EC) were measured by thermal/optical method using DRI-2001A. The average mass concentrations of OC、EC and TC were 7.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 22.71 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  and 30.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Carbonaceous aerosol account for 38.8% of PM<sub>2.5</sub>. The correlation coefficient of OC and EC was 97.6%. Mass concentration of SOC is 2.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Factor analysis on the eight carbon fraction indicated that coal combustion and vehicle emissions were the major sources for carbonaceous aerosol.

**Key words:** PM<sub>2.5</sub>, OC, EC, SOC, Factor analysis

## 2011 年夏季新疆天山大气 PM<sub>2.5</sub> 中碳气溶胶特征与来源分析

(李刚<sup>1, 2</sup> 周军<sup>2</sup> 石广玉<sup>3</sup> 李忠勤<sup>4</sup> 王文彬<sup>4</sup> 李宏宇<sup>1, 5</sup> 邓祖琴<sup>1</sup>)

1、中国气象局兰州干旱气象研究所, 甘肃省干旱气候变化与减灾重点实验

中国气象局干旱气候变化与减灾重点开放实验室, 甘肃 兰州, 730020

2、中国科学院大气成分与光学重点实验室, 安徽 合肥, 230031

3、中国科学院大气物理研究所 LASG 国家重点实验室, 北京, 100029

4、中国科学院寒区旱区环境与工程研究所 冰冻圈科学国家重点实验室/天山冰川观测试验站, 甘肃 兰州 730000

5、南京大学气候与全球变化研究院, 大气科学学院, 江苏 南京, 210008

**摘 要:** 2011 年 7 月 1-22 日于中国科学院天山冰川观测站采样点连续采集 PM<sub>2.5</sub> 气溶胶样品。利用 DRI-2001A 热/光碳分析仪测定了其中元素碳 (EC) 和有机碳 (OC) 的浓度, 结果显示: EC 平均浓度、OC 平均浓度和 TC (总碳) 平均浓度分别为 1.38  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 5.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 6.43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。PM<sub>2.5</sub> 中 OC 和 EC 的相关系数为 0.33, 表明夏季新疆天山大气 PM<sub>2.5</sub> 中碳气溶胶的污染来源相对复杂, 呈现多样性。OC/EC 的平均值是 3.86, 表明夏季新疆天山大气 PM<sub>2.5</sub> 中导致二次污染的光化学反应比较活跃, 二次有机碳 (SOC) 的浓度为 2.35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 约占 OC 含量的 46.5%。对碳气溶胶的 8 种组分因子分析结果表明, 人类活动对夏季新疆天山碳气溶胶的变化起着最大的贡献, 森林作用也不容忽视。

**关键词:** 大气细粒子, 元素碳, 有机碳, 二次有机碳

大气气溶胶是大气与悬浮在其中的固体和液体微粒共同组成的多相体系, 大气细粒子 PM<sub>2.5</sub> 是指其中空气动力学直径小于 2.5  $\mu\text{m}$  的这部分细粒子。研究表明, PM<sub>2.5</sub> 不仅能够改变大气能见度, 影响地球的辐射平衡以及云凝结和冰凝结形成过程等, 而且 PM<sub>2.5</sub> 可以通过呼吸系统进入人的肺部进而影响人体健康。碳是 PM<sub>2.5</sub> 中主要富含元素之一, 总碳 (total carbon, TC) 通常由元素碳 (element carbon, EC) 和有机碳 (organic carbon, OC) 组成<sup>[1-3]</sup>。其中 EC 主要源于煤、柴油和汽油等燃料燃烧的直接排放以及天然气和生物排放; 而 OC 主要包括由燃烧等过程直接排放的一次有机碳 (primary organic carbon, POC) 和由前驱性气体在大气中经过复杂的化学反应 (气-粒反应) 而生成的二次有机碳 (secondary organic carbon, SOC)。EC 和 OC 分别对光产生吸收和散射, 并能够引起净冷却效应并使得大气能见度降低。此外, 二者还都是对动物以及人体有害有毒物质的潜在载体。近年来, 随着快速的城市化和工业化进程, 西北地区大气环境中碳气溶胶污染状况日趋严重。当前, 针对西北地区碳气溶胶的研究热点很多, 但是, 目前对于西北地区高山碳气溶胶的研究相对还比较少<sup>[4]</sup>。

本次研究连续采集了夏季新疆天山大气中 PM<sub>2.5</sub> 样品, 通过分析颗粒物中 OC 和 EC 的含量, 详细探讨了夏季新疆天山大气 PM<sub>2.5</sub> 中 EC、OC 的污染特征及来源。本研究可为制定西北高山地区背景的大气污染控制对策提供良好的基础数据。

## 1 样品采集及分析

### 采样地点

采样点位于中国科学院天山冰川观测试验站, 海拔 2130 米, 采样高度约 1.5m。此处位于西北干旱与半干旱区中心位置, 地处天山深处, 乌鲁木齐河谷地带, 属哈萨克牧民游牧区。距离周围最近的集镇-后峡镇有近 7km, 该镇有钢铁厂和水泥厂等一些工业部门, 附近有 216 国道经过。采样点周围没有明显的污染源, 采样点位置能够很好的反映夏季新疆天山大气中碳气溶胶排放的混合特征。

### 采样分析

#### 1.2.1 采样仪器及参数

采样仪器为武汉天虹产 TH-150C 型智能中流量总悬浮微粒采样器加配 PM2.5 切割头。膜片采用美国 PALL 公司产 90mm 石英片。采样时间 12 小时/次, 膜片使用前用马氟炉进行烘干。

#### 1.2.2 样品采集

2011 年 7 月 1 日-22 日。每天 8:00-20:00 进行 PM2.5 样品采样。为控制样品质量, 每隔 10 天进行 1 个空白样品采集。

#### 1.2.3 样品分析

质量浓度采用灵敏度为  $1\mu\text{g}$  的电子微量天平 (Mettler AB204s, Switzerland) 进行测量。EC 和 OC 的分析采用美国沙漠研究所研制的 DRI-2001A 热/光碳分析仪【5】。该仪器采用 IMPROVE 协议的热光反射法 (TOR) 进行检测, 检出限 EC 为  $0.20\mu\text{g C/cm}^2$ , OC 为  $0.82\mu\text{g C/cm}^2$ 。

## 2 结果和讨论

### OC、EC 和 TC 浓度及其分布

观测期间大气 PM2.5 中 EC、OC 和 TC 的浓度趋势变化见图-1, 采样期间 PM2.5 中 EC 平均浓度、OC 平均浓度和 TC (总碳) 平均浓度分别为  $1.38\mu\text{g/m}^3$ ,  $5.05\mu\text{g/m}^3$  和  $6.43\mu\text{g/m}^3$ 。7 月 10 日上午位于测场上风向的哈萨克牧民在焚烧建筑垃圾, 导致本日 EC、OC 和 TC 浓度达到最大值, 分别为  $6.60\mu\text{g/m}^3$ ,  $25.32\mu\text{g/m}^3$  和  $31.92\mu\text{g/m}^3$ 。除去此日以外, 采样期间 EC 浓度范围  $0.86\text{--}3.07\mu\text{g/m}^3$ , OC 浓度范围  $3.08\text{--}8.58\mu\text{g/m}^3$ , TC 浓度范围  $4.10\text{--}10.02\mu\text{g/m}^3$ 。中国目前制定的 PM2.5 标准里日平均浓度值为  $75\mu\text{g/m}^3$ 。而美国环保局 (EPA) 所制定的国家大气 PM2.5 环境标准 (NAAQS) 日均浓度值为  $35\mu\text{g/m}^3$ 。结果表明, 当前夏季新疆天山大气 PM2.5 中碳类气溶胶的污染非常轻。

图-1 EC、OC 和 TC 的浓度变化

Fig.1 Variation of EC OC and TC

### OC 和 EC 的相关性及来源分析

OC 和 EC 的来源主要有燃煤、机动车尾气和生物质燃烧。Turpin 等认为【6】, 通过研究 OC 和 EC 的关系, 可以识别碳气溶胶的来源, 如果 OC 和 EC 的相关性较好, 则表明 OC、EC 来自于相同的污染源。

因此，利用 EC 和 OC 的相关性可以对碳气溶胶的来源进行定性分析。

对新疆天山此次采集的 PM<sub>2.5</sub> 样品中的 EC 与 OC 做线性回归（置信度 99%），结果见图-2，夏季 PM<sub>2.5</sub> 中 EC 和 OC 的相关系数不高，仅为 0.33。表明夏季新疆大气 PM<sub>2.5</sub> 中碳气溶胶（EC、OC）的来源呈现多样性，结合考察采样点周围环境，可能包含了人类活动（包含牧民的放牧生产、燃煤和机动车尾气）以及森林作用的贡献。

图-2 EC 和 OC 的相关性

Fig.relationship between EC and OC

### 2.3 OC/EC 的比值和 SOC 值

由于 EC 为惰性污染性，全部为一次排放，而 OC 在大气中会由于合适的温度、光照容易发生各种光化学反应，形成二次有机碳（SOC），使得 OC/EC 的比值升高。Chow 等【7】研究指出：当 OC/EC 的比值大于 2.0 时，可以认为存在二次有机碳（SOC）。由于不同排放源的 OC/EC 比值变化非常大，故可以通过考察 OC/EC 比值可研究碳气溶胶的排放和转化特征：1.0-4.2 表明有柴油车和汽油车的尾气排放【8-9】；2.5-10.5 表明有燃煤的排放【10】；16.8-40.0 表明有生物质的燃烧排放【12】。由图-3 可知，此次天山采样期间 OC/EC 值变化范围是 1.96-8.14，平均值为 3.86。较高的 OC/EC 值主要来源于周围环境的多种排放源有关，同时表明夏季新疆天山存在二次有机碳（SOC）污染，采样期间的平均温度是 23.0℃，根据 Castro 等【11】的经验公式，本次采样期间夏季新疆天山大气 PM<sub>2.5</sub> 中 SOC 的质量浓度是 2.35 μg/m<sup>3</sup>，约占 OC 的 46.5%，表明 2011 年夏季新疆天山大气 PM<sub>2.5</sub> 中碳气溶胶不仅存在直接排放源，大气环境中还存在导致碳气溶胶二次污染的光化学反应比较活跃。

图-3 OC/EC 比值的变化趋势

Fig. Variation of OC/EC

### 2.4 碳组分分析

DRI-2001A 热/光分析仪采用热光反射法（TOR）碳测定程序升温的方法测量每个样品，同时给出 8 个碳组分（OC<sub>1</sub>、OC<sub>2</sub>、OC<sub>3</sub>、OC<sub>4</sub>、EC<sub>1</sub>、EC<sub>2</sub>、EC<sub>3</sub>、OPC）。其中定义：OC=OC<sub>1</sub>+OC<sub>2</sub>+OC<sub>3</sub>+OC<sub>4</sub>+OPC；EC=EC<sub>1</sub>+EC<sub>2</sub>+EC<sub>3</sub>+OPC

样品中 8 个碳组分的丰度可以表现其一定的源谱特征。Cao 等【12】的研究指出：OC<sub>1</sub> 和 OPC 在生物质燃烧中最丰富；OC<sub>2</sub>、OC<sub>3</sub>、OC<sub>4</sub> 及 EC<sub>1</sub> 是燃煤和机动车尾气中最丰富的碳组分；而 EC<sub>2</sub> 和 EC<sub>3</sub> 是柴油车尾气中最丰富碳组分。

见图-4，夏季新疆天山大气 PM2.5 中 8 个碳组分的质量分数，OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、EC2、EC3、OPC 分别占的比例是 1.48%，24.2%，20.4%，9.82%，18.9%，8.04%，4.51%，12.7%。

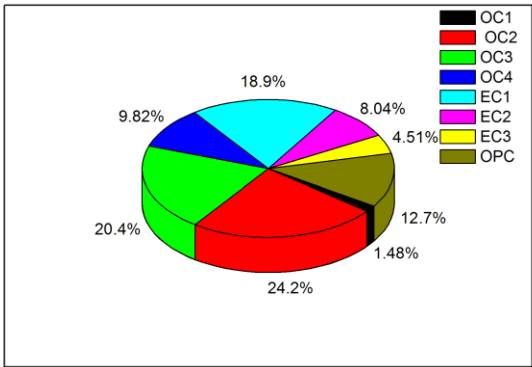


图-4 8 种碳组分的构成  
Fig.4 eight carbon fraction

其中生物质燃烧（OC1、OPC）占 14.18%，燃煤和机动车尾气（OC2、OC3、OC4、EC1）占 73.32%，柴油车（EC2、EC3）占 12.5%。表明夏季新疆天山大气碳气溶胶污染已经受到人类活动的影响(周围牧民的生活生产及机动车尾气排放)，森林作用也不容忽视。

在 8 种碳组分的构成上，OC2、OC3、EC1 占了前三位，再次表明目前夏季新疆天山大气 PM2.5 中碳气溶胶的污染主要是来自人类的影响（燃煤和机动车尾气）。

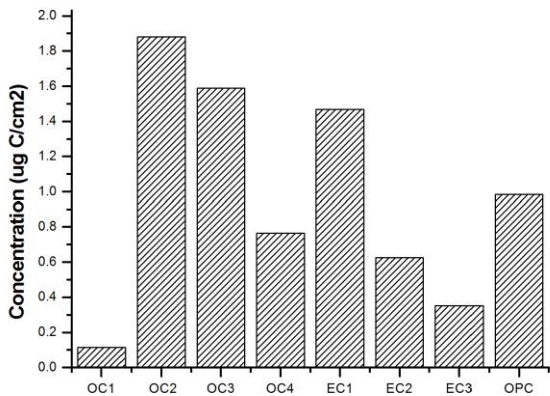


图-5 8 种碳组分的构成  
Fig.5 variation of eight carbon fraction

### 3 结论

1、夏季新疆天山大气 PM2.5 中 OC、EC 和 TC 的平均质量浓度分别为：1.38  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，5.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 6.43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。平常 OC、EC 变化范围较窄，周边环境 中人类活动对 OC、EC 的影响巨大。

- 2、夏季新疆天山大气 PM<sub>2.5</sub> 中 OC、EC 的相关性比较低, 相关系数为 0.33, 说明 OC 和 EC 的来源比较复杂, 碳气溶胶的污染源主要源于周边人类活动和森林作用。
- 3、OC/EC 值的平均值是 3.86, SOC 值为  $2.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 约占 OC 含量的 46.5%。表明夏季新疆天山大气 PM<sub>2.5</sub> 中碳气溶胶污染源不仅存在直接排放源, 还存在经过二次光化学反应过程产生的二次污染源。
- 4、碳组分因子分析结果同样表明, 夏季新疆天山大气 PM<sub>2.5</sub> 中碳气溶胶的污染来源主要是来人类活动, 森林作用也不容忽视。

致谢: 本项研究得到中国科学院天山冰川观测试验站的大力支持, 谨此对站上工作人员周平、金爽等表示衷心感谢。

#### 参考文献:

- [1]Cao J J, Lee S C, 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
- [2]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
- [3]黄虹, 李顺诚等, 气溶胶有机碳元素碳基本特征研究的前沿动态[J], 环境科学与技术, 2005, 28 (3), 112-114
- [4]G. Wang et al, Observation of atmospheric aerosols at Mt. Hua and Mt. Tai in central and east China during spring 2009-Part 1: EC, OC and inorganic ions. Atmos. Chem. Phys., 11, 4221-4235, 2011.
- [5]Chow J C, Chen L W, Chang M C, et.al.,Journal of the Air & Waster Management association[J],2007,57:1014
- [6]李建军, 沈振兴, 同帆, 曹军骥等, 西安冬春季 PM<sub>10</sub> 中碳气溶胶的昼夜变化特征[J], 环境科学, 2009, 30 (5): 1506-1513
- [7]李杏茹, 王英峰, 郭雪清, 王跃思, 2008 年奥运期间北京不同粒径大气颗粒物中元素碳和有机碳的变化特征[J], 环境科学, 2011, 32 (2): 313-318
- [8]Turpin B J, et.al.,Time-resolved analyzed for aerosol organic and elemental carbon, Aerosol Science Technology,1990, 12, 161-171
- [9]Chow J C, Watson J G, Lu Z, et al., Descriptive analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at regionally representative locations during SJVAQAS/AUSPEX[J], Atmospheric Environment,1996, 30(12),2079-2112
- [10]Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al., Measurement of emission from air pollution sources 2 C<sub>1</sub> through C<sub>30</sub> organic compounds from medium duty diesel trucks[J], Environmental Science and Technology, 1999, 33: 1578-1180
- [11]Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al., Measurement of emission from air pollution sources 5 C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> organic compounds from gasoline-powered motor vehicle[J], Environmental Science and Technology, 2002, 36: 1169-1587
- [12]Chen Y, Zhi G, Feng Y, et al., Measurement of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion of wood[J], Geophysical Research Letter, 2006, 33: L20815. doi:10 1029/2006GLO26966
- [13]Castro L M, Pio C A, Harrison R M, et al., Carbonaceous aerosol in urban and rural Eurpean atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations[J], Atmospheric Environment,1999,33:2771-2781

[14]Cao J J,Lee S C,et al.,Charac research,terization of roadside fine particulate carbon and its eight fractions in hong kong, aerosol air quality research,2006,6(2),106-122

基金项目：中国科学院大气成分与光学重点实验室开放课题基金项目（JJ-10-01）

作者简介：李刚，1971 生，籍贯江苏常州，中国气象局兰州干旱气象研究所，助理研究员，大气物理与大气环境专业，现主要关注气溶胶粒子理化分析及气候环境效应方面的研究。E-mail: [lee\\_ligang@tom.com](mailto:lee_ligang@tom.com)



## **Preliminary study of the influence of OH radical source on the formation process of secondary organic aerosol in smog chamber experiment\***

(Hong LI<sup>#</sup>, Kei SATO<sup>2</sup>, Akinori TAKAMI<sup>2</sup>, Xuezhong WANG<sup>1</sup>)

*1 State Key Laboratory of Environmental Criteria and Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 10012, China*

*2 National Institute for Environmental Sciences, Tsukuba 305-8506, Japan*

**Abstract:** The isoprene/NO<sub>x</sub>, isoprene/NO<sub>x</sub>/CH<sub>3</sub>ONO and isoprene/NO<sub>x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mixtures were irradiated separately to simulate the formation of secondary organic aerosol (SOA) from the OH-initiated isoprene photo-oxidation reaction in a 6-m<sup>3</sup>, teflon-coated, stainless steel indoor smog chamber; An in-situ Long-path FTIR, a SMPS and a AMS were used to measure the concentrations of reactants and gaseous products, the size distribution and volume concentrations of SOA and mass concentration of organic aerosol and inorganic components of aerosols. Oxidation process of isoprene, the product yields of main gaseous reaction products, and the SOA formation process were investigated and compared among the three mixtures irradiation systems to study the effects of OH radical sources on the formation process of secondary organic aerosols.

**Key words:** Secondary organic aerosol, OH radical sources, Isoprene photo-oxidation reaction, Indoor smog chamber

---

\*This study was supported by a project of “Strategy Adjustment Expenses for International Environmental Research in Asia and Other Regions” from National Institute for Environmental Sciences of Japan.

<sup>#</sup> Corresponding author: lihong@craes.org.cn

## 操作電壓對靜電集塵器收集微粒效率之影響

(李嘉塗，國立屏東科技大學環境工程與科學系副教授)

莊崇賢，國立屏東科技大學環境工程與科學系研究生)

**摘要:**工業時代崛起，各類空氣汙染物質、量濃度日益劇增，雖當今有相當多類型集塵器，皆能有效去除分佈於空氣粒、氣物質，其中靜電集塵器收集效率最高，亦可以達到 99%以上，為達最佳效果，關鍵則在於操作電壓值與流量大小。本研究探討六種圓球粒徑大小粒子運動度、粒子帶電荷數，並以外徑 1.5 英吋、內徑 0.05 英吋管柱電極管在不同操作電壓下探討軸心線所帶電情況，得知最大電場強度，並可對不同操做電壓值估計其電流量值，之後將六種粒徑大小探討每立方公分在六種不同電壓操作下可攜帶飽和電荷，並計算其顆粒帶電所可飄移速度，最後再利用長 5 英吋之電極管，考慮六種操作電壓下及流量 0.5ft<sup>3</sup>/min 參數條件下，探討收集效率。研究結果顯示，當操作電壓值越高、氣流流量越小且所收集到顆粒粒徑越大情況下，則越符合靜電集塵器收集效率指標。

**關鍵字:** 靜電集塵器，電量放電，微米粒狀物，電壓，電流

### 一、前言

工業發展迅速，使生活日益便利，然而國民所生活環境卻是每況愈下，雖現處環境有許多環保法令依據各工廠規模、生產量等給予多少可排放量、濃度等相關規範，但仍無法百分百達至法規制定標準，有相當多種可能因素，包含當日大氣條件、工廠本身處理系統出問題、線上連續監測系統故障等等相關因素。

而現今有許多工廠都有加裝廢氣處理相關設備，如袋式集塵、旋風集塵器、濕式洗滌塔等相關設備，而靜電集塵器具有很高效率處理高氣體流量能力、對次微米粒子有較高收集效率，亦可處理高溫廢氣等相關優點，其靜電集塵原理，則是利用直流電對電集施予負電性高電壓，再放電極線與接地集板間建立起電場，氣流中自由電子經過集線附近的強力電場時，被加速而得到足夠強大動能去撞集氣體分子，產生一個正電性的離子與另一個新的自由電子，依照此原理可產生大量正離子與自由電子。當粒狀汙染物粉塵粒子通過高壓電場達到去除目的，其作用可分成四個階段：

1. 使通過氣流因電子衝撞所致氣體激發及而產生離子化狀態。
2. 使氣流中粉塵粒子產生帶電荷狀態並由向電極板，與負離子結合而帶負電。
3. 帶負電粒子塵附著在帶正電性電極上。
4. 操作結束後以拍擊或震動方式清除集塵板上沉降微粒物質。

### 二、研究目的

雖然此處理系統有高效率收集效能，但缺點為初始設備成本昂貴、對不同大小煙塵負荷及流率變化較敏感、可能因粉塵電阻係數影響導致部分粉塵微粒無法收集、操作電壓高容易有安全顧慮、使用越久收集效率反而越低等種種因素，因此導致許多工廠仍對靜電集塵器卻始終難以投資，所耗費電能也相當損耗成本。

而此設備系統最關切則在通入多大電壓後，以多少流量能達到多少收集除率，是否符合經濟效益，因此本研究則是探討在不同電壓與粒徑下顆粒帶電荷情況、計算出收集效率等研究。

### 三、實驗模式

#### 3.1 系統未加入飛灰粒子前

- (1) 六種圓球粒徑大小粒子，假設各帶有 100 單位電荷，以估算各粒徑大小粒子運動程度。
- (2) 估算六種圓球粒子在單位時間內通過該系統設備所能攜帶多少電荷數量，其參數包含離子濃度為  $5 \times 10^8 \text{ ion/cm}^3$ ，離子平均熱速度則為過去一位懷特學者所提出方程式  $20000 \text{ cm/sec}$  為條件參數。
- (3) 以六種不同操作電壓，估算此靜電採樣器電極外部管徑尺寸 1.5inch、內部有一條直徑約 0.05

英寸電極線做軸心線，估算最大電場強度數值。

(4) 以六種不同操作電壓，估算在攝氏溫度為 20°C、離子運動度 2cm<sup>2</sup>/Vs、導線粗糙度為 0.5，藉以估算該系統在離子空間下所產生電場強度。

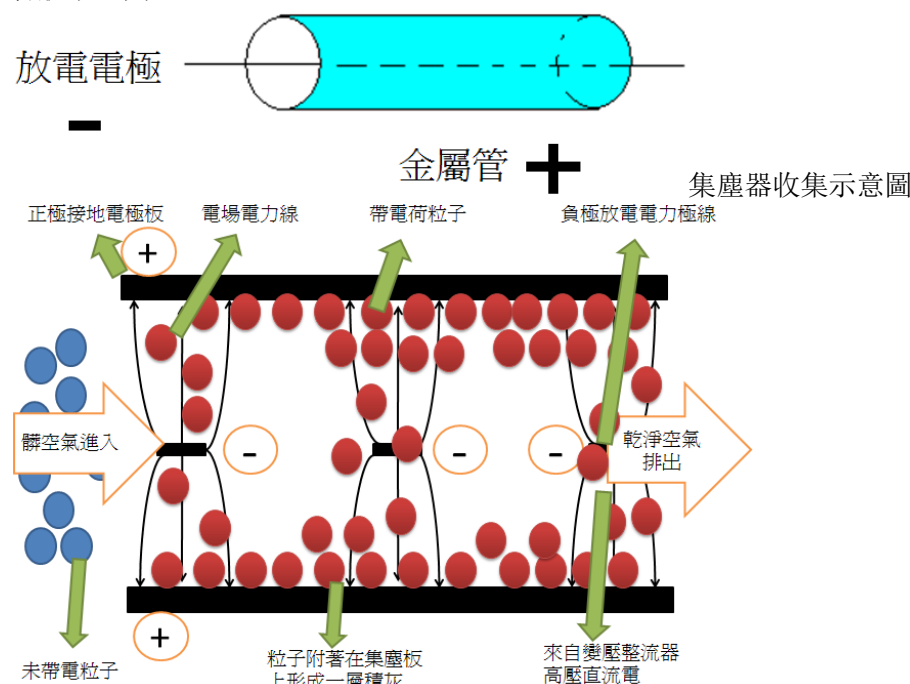
### 3.2 系統加入飛灰粒子後

(1) 將六種不同大小圓球粒子於不同操作電壓下，導入於該系統內，其假設該粒子濃度為 1g/m<sup>3</sup> 條件下，估算電壓與電場強度所上升數值。

(2) 估算六種大小圓球粒子於六種操作電壓下，在考慮一般空氣黏滯度參數條件下，估算飛灰通過該系統帶電荷後其飄移速度。

(3) 最後則估算六種粒徑在不同操作電壓下通過該系統管徑長度為 5inch、流量為 0.5cfm 操作條件下，估算飛灰粒子收集效率為何。

管狀示意圖



## 四、初步結果與討論

### (一)、各粒徑大小在帶電狀態下運動度

探討 0.5、1、1.5、2、2.5、3 等六種微米粒徑運動度，假設該顆粒皆為圓形球體，以及將該顆粒經通電後帶有多少單位電荷，其計算公式如下：

$$Z_p = \frac{qCc}{3\pi\mu d} = \frac{neCc}{3\pi\mu d} = qB$$

n: 假設為 100 單位電荷

e: 在 cgs 制中 =  $4.8 \times 10^{-10}$  靜單位電荷

Cc: 1 靜伏特/公分

d: 粒徑大小 (cm)

數值依此公式 (如圖一) 所示，得知隨粒徑越大，運動度越低，可能因素為顆粒於相同電力場作用下，顆粒帶電電荷量與其顆粒表面接觸面積有關，粒徑越大所接觸到電力場也就越大，而顆粒受電力場作用後呈帶電狀態，粒徑越大者，所運動距離則呈現越低狀態。

## (二)、各種粒徑在相同濃度、停留時間點上電荷數數量

探討 0.5、1、1.5、2、2.5、3 等六種微米粒徑擴散帶電電荷數量，粒徑必假設成圓球形、單一粒徑分佈、粒子間不發生任何作用、粒子附近離子濃度和電場強度分佈均勻條件下才可成立，在溫度  $20^{\circ}\text{C}$ 、離子濃度為  $5 \times 10^8 \text{ ion/cm}^3$ 、時間 10 秒、離子平均速度約  $2 \times 10^4 \text{ cm/sec}$  情況下，計算各粒徑所帶電荷數量，計算公式如下：

$$n = \frac{dkT}{2e^2} \times \ln\left(1 + \frac{\pi d v_{avg} N e^2 t}{2kT}\right)$$

d: 粒徑大小 (cm)

T: 絕對溫度

N: 離子濃度

Vavg: 離子平均速度

t: 時間

k:  $1.38 \times 10^{-16}$

e: cgs 制中  $= 4.8 \times 10^{-10}$  靜單位電荷

其粒徑電荷數值依此公式計算(如圖二)所示，得知在參數條件定值下，粒徑越大，帶電荷數也就跟著越增加，主要因素為空氣中粒狀物大多屬不帶電情況，電力啟動後，粒徑將會產生帶電荷情況，顆粒越大，所接觸到帶電表面積越大，因此呈現出帶電電荷數則呈現越大趨勢。

## (三)、六種靜電電壓最大電場強度

在 8.5、9、9.5、10、10.5、11KV 六種操作電壓、依管徑大小計算電極管邊緣最大電場強度，計算公式如下：

$$E = \left(\frac{1}{r_0}\right) \times \frac{V}{\ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right)}$$

V: 靜電電壓

$r_0$ : 外部管徑

$r_i$ : 內部管徑

其數值依此公式計算(如圖三)所示，得知在相同管徑尺寸下，電壓強度越強，所得電壓值亦越大，在此情況下軸心線周圍易產生電暈放電現象，且操作電壓值越大，該種現象則會越明顯。

## (四)、探討有電暈放電現象且啟動電壓後估算其電流值

探討有電暈現象亦啟動電壓時，管線粗糙係數為 0.5，則可依下列公式計算：

$$V_0 = 100 f r_i \delta \left(1 + \frac{0.3}{\sqrt{r_i}}\right) \times \ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right)$$

f: 導線粗糙度

$r_0$ : 外部管徑

$r_i$ : 內部管徑

$$\delta: \text{溫度和壓力修正係數 } \delta = \frac{293}{T} \times \frac{P}{760}$$

六種操作電壓下，離子運動度為  $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、管徑大小為定值、且粒子尚未於系統中，估算電暈現象電流值，可依下列公式計算：

$$i = V \times (V - V_0) \times \left( \frac{2 \times Z}{r_0^2 \times \ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right)} \right)$$

V: 各種電壓大小

V<sub>0</sub>: 電暈啟動電壓值(如上)

Z: 離子運動度

r<sub>0</sub>: 外部管徑

r<sub>i</sub>: 內部管徑

其電流值算法依此公式計算(如圖四)所示, 其中在相同管徑大小條件下, 影響電壓值大小取決於該系統內導線粗糙係數, 數值越大則電流值亦越大。

計算出電流值後, 即可計算出電場強度, 計算公式如下:

$$E = \sqrt{\frac{2i}{Z}}$$

其電場強度數值依此公式計算(如圖五)所示, 在管徑大小、導線粗糙係數為定值下, 隨操作電壓上升, 電流值亦呈現上升趨勢。

#### (五)、探討加入粒徑後所增加電壓量

將不同大小粒徑粒子加入該系統與不同操作電壓下, 每粒子所能攜帶飽和電荷量, 假設該粒子質量濃度為 1g/m<sup>3</sup>, 探討出現電暈現象後電壓值增加量, 探討前必先估算各粒徑粒子在不同操作電壓下可帶多少靜電單位數值, 計算公式如下:

$$\rho_0 = \frac{3xmE_0^3}{2\pi d\rho}$$

m: 粒子質量濃度

d: 粒徑大小

$\rho$ : 粒子密度

其靜電單位數值依此公式計算(如圖六)所示, 以趨勢上來說明, 電暈起使值越高且顆粒粒徑越小者, 因小顆粒容易產生電暈放電現象, 導致收集效率比較不顯著, 而電暈啟動電壓 V<sub>0</sub> 情況下, 將增加多少電壓量其計算公式如下:

$$\pi\rho_0 R_0^2$$

其電壓增加量依此公式計算(如圖七)所示, 得知粒徑質量濃度為定值下, 不論粒徑大小為何, 隨著操作電壓值上升, 則增加量亦增加, 尤顆粒粒徑越小, 操作電壓值越大, 其增加幅度量相較下比大粒徑者幅度較為顯著。

#### (六)、探討將顆粒粒子加入上述靜電集塵器內其電流值與電場強度改變量

導入飛灰於集塵器系統後, 其電流值改變量計算公式如下:

$$V_0 = V_0 + (\pi\rho_0 R_0^2)$$

V=各操作靜電壓值

$$i = V \times (V - V_0) \times \left( \frac{2 \times Z}{r_0^2 \times \ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right)} \right)$$

其電流值依此公式計算(如圖八)所示, 得知飛灰加入後, 影響本身系統, 導致原始電流值有降低趨

勢，尤越細微粉塵粒徑其影響越明顯，電流數值下降趨勢則越明顯，但隨粒徑越增加，電流值呈現回穩情況，原因可能為隨粒徑越增加，粒子所能接觸到電場作用表面積增加，使顆粒帶電比率提升。

另電場強度，增加量如公式  $\sqrt{1 + \frac{3mr_0}{d\rho_p}}$ ，導入飛灰後，電場強度改變如下：

$$E = \sqrt{\frac{2i}{Z}} \times \sqrt{1 + \frac{3mr_0}{d\rho_p}}$$

其電場強度數值依此公式計算(如圖九)所示，得知導入飛灰粒徑後，因原先該系統已經發生電量放電現象，導致後續所增強電場強度並無法完全彌補產生電量現象後所下降電壓值。

#### (七)、探討各粒徑在各種操作電壓下飄移速度與收集效率關係

探討將六種不同粒徑大小於六種操作電壓下探討飛灰帶電飄移速度，其計算公式如下：

$$\omega = \frac{EE_0 d}{12\pi\mu}$$

E：收集電場強度

E0：產生粒子電荷電場強度

$\mu$ ：空氣黏滯度

其飄移速度依此公式計算(圖十~十五)所示，得知相同粒徑、不同操作電壓下，將會改變電流值大小，粒徑越大，其電流值則越大，電場強度值與此定值系統內有關聯，電場強度數值亦越大，且在粒徑越大情況下，所接觸電場強度其表面積越大，飄移速度與操作電壓值成正比關係。

從上述得知各粒徑飄移速度後，我們亦可得知六種粒徑大小在不同操作電壓下，收集效率情況，在集塵器為管狀、流量大小為 0.5ft<sup>3</sup>/min、5 英吋管徑長條件下，探討六種粒徑收集效率計算公式如下：

$$\varepsilon = 1 - \exp\left(\frac{-A \times \omega}{Q}\right)$$

其收集效率數值依此公式計算(圖十~十五)所示，得知相同粒徑、不同操作電壓下，電壓值越高、粒徑越大者，收集效率與飄移速度值呈正比關係，原因可能為越高操作電壓下，粒徑通過該系統其表面積則越容易產生電荷，又以越大粒徑效果越顯著，對越大粒徑者在越高操作電壓條件下，收集效率則呈現越顯著情況。

### 五、結論

1. 研究結果得知，相同粒徑大小在不同操作電壓條件，提升操作電壓條件值，對於粒徑越小者，其收集效遠低於較大粒徑者，若要提升，則必須提高生操作電壓，其優點為對於所排放廢氣濃度與量較可達到環檢所排放值，但其缺點是電費耗用量大，工廠所負擔電費也相當可觀。

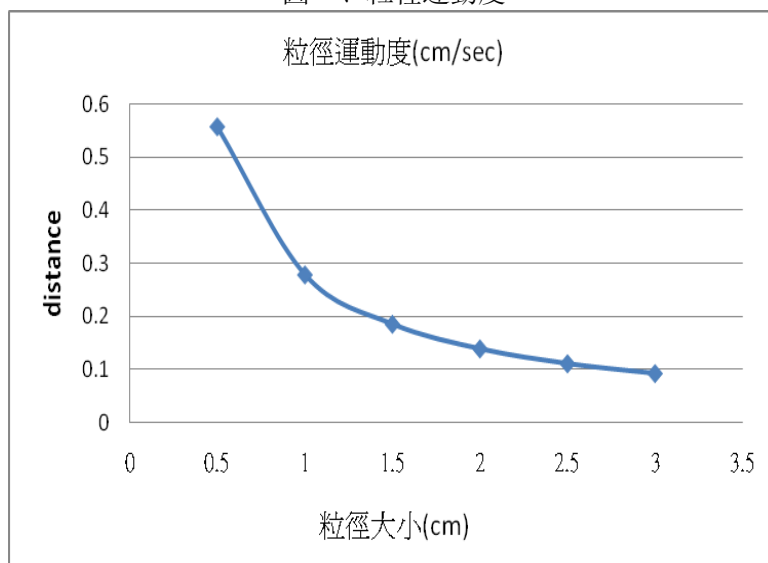
2. 另外影響該系統收集效率上，則與操作電壓高低、氣體流量大小與所接觸到集塵板面積大小有關，若操作電壓越高、氣體流量小且微粒所能接觸到集塵板面積越大者情況下，其收集效率越接近百分之百，反則之。

### 六、參考文獻：

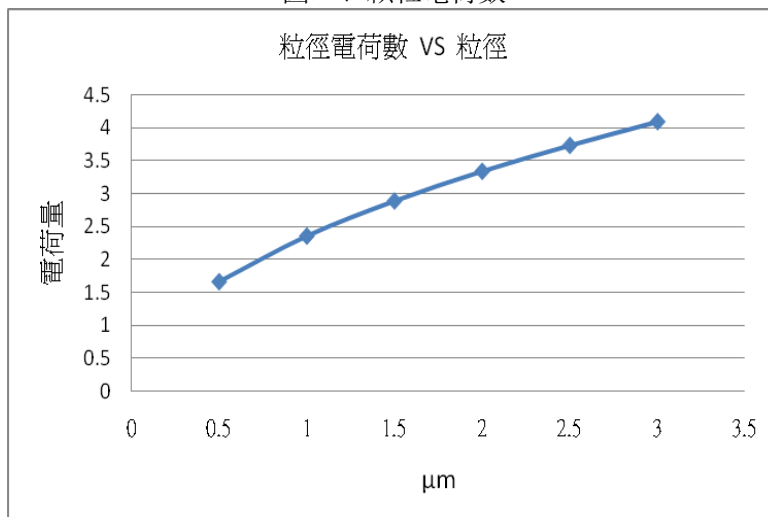
- [1]陳維新、江金龍，空氣污染物控制，第 6 章 P6-34~6-38 頁，高立圖書有限公司。
- [2]Parker C.Reist，微粒導論，第 12 章~第 13 章，P242~P300 頁，華泰文化有限公司。
- [3]M. Adachi, Y. Kawada, Y. Ehara, T. Takahashi, T. Ito, A. Zukeran, T. Takamatsu, Characteristics of electrode length and mean gas velocity with barrier discharge type ESP, J. Aerosol. Sci. 32 (2001) s943-s944.
- [4]Y. Kawada, Y. Ehara, T. Takahashi, T. Ito, A. Zukeran, T. Takamatsu, Particle agglomeration on the electrode in

electrostatic precipitator with barrier discharge, Proceedings of the 10th Asian Conference

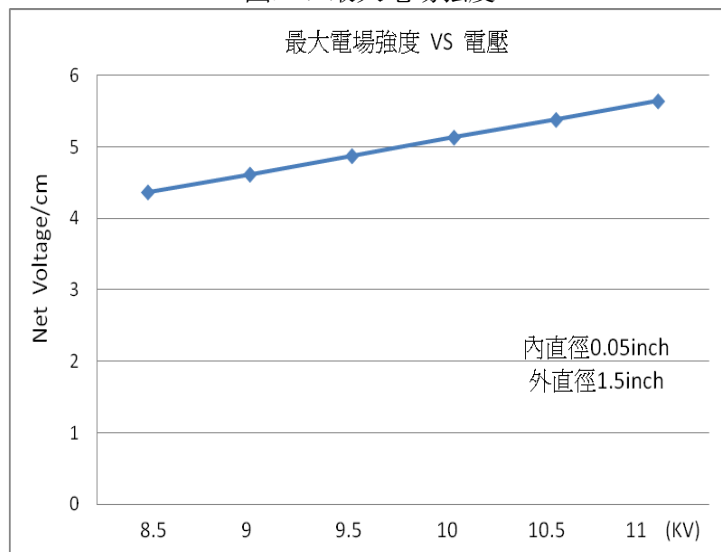
圖一、粒徑運動度



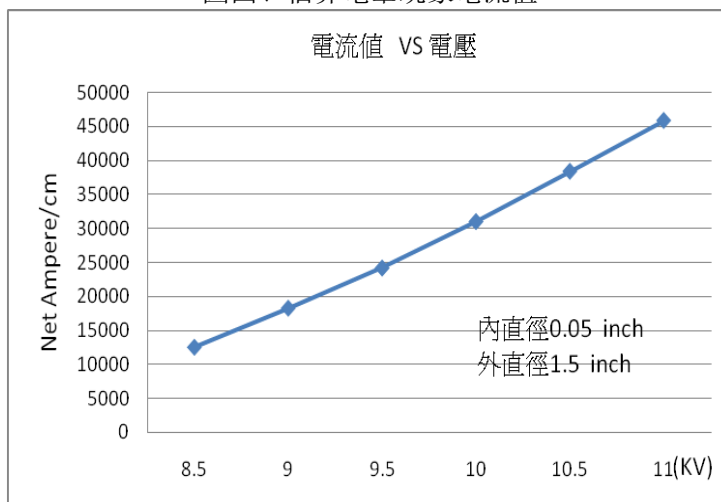
圖二、顆粒電荷數



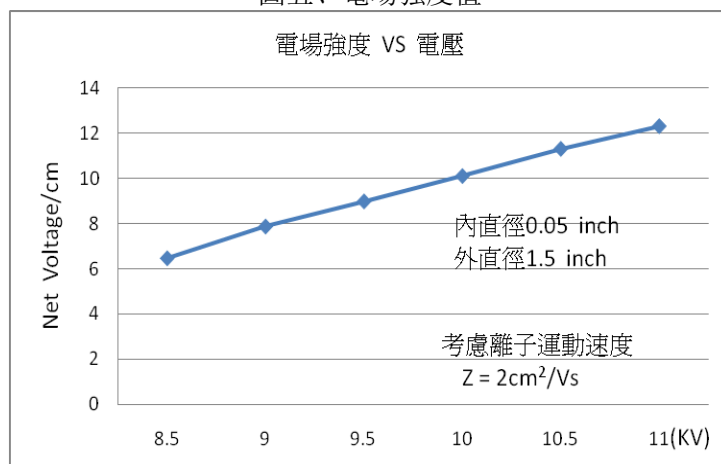
圖三、最大電場強度



圖四、估算電暈現象電流值

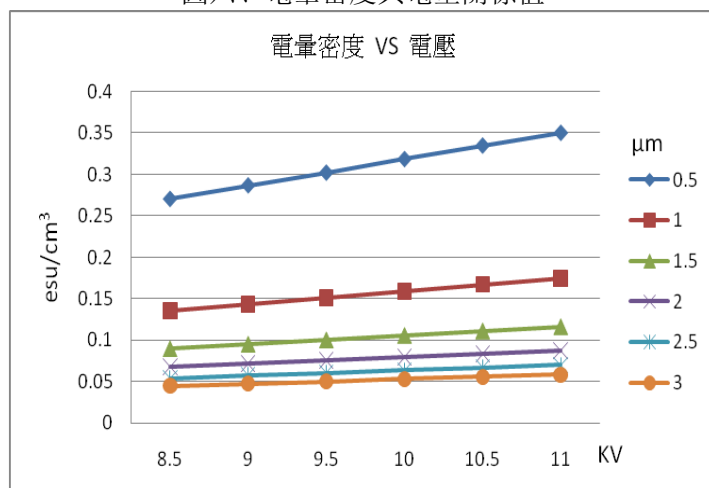


圖五、電場強度值

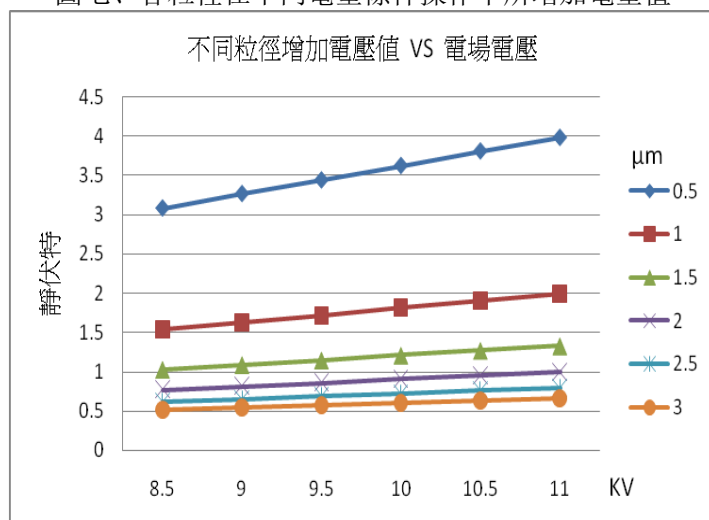




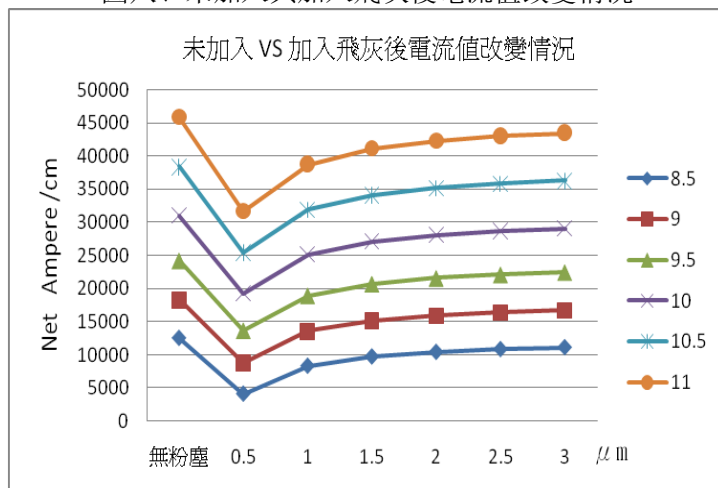
圖六、電暈密度與電壓關係值



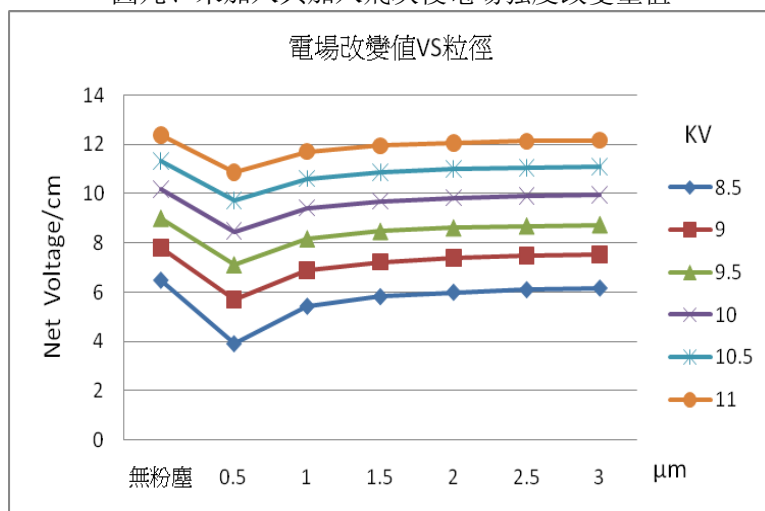
圖七、各粒徑在不同電壓條件操作下所增加電壓值



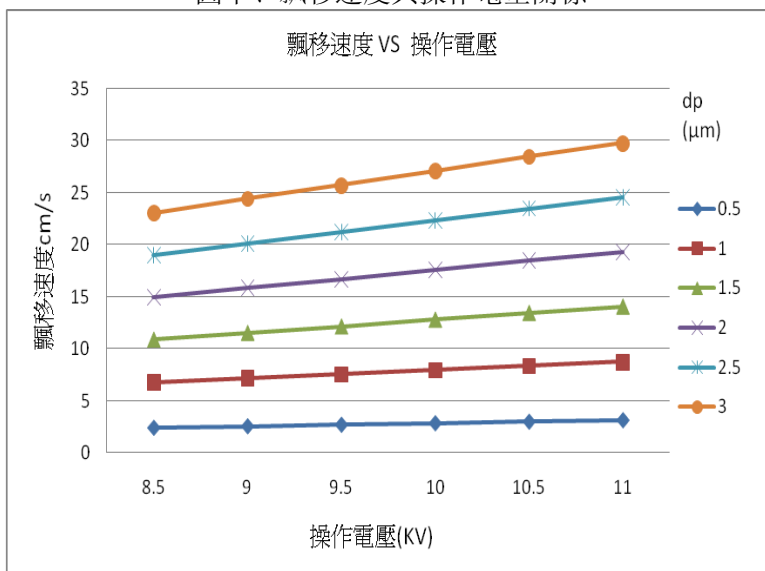
圖八、未加入與加入飛灰後電流值改變情況



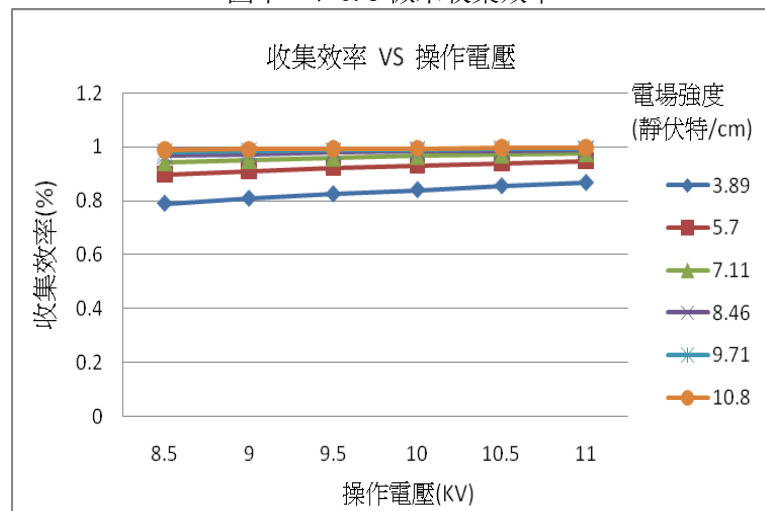
圖九、未加入與加入飛灰後電場強度改變量值



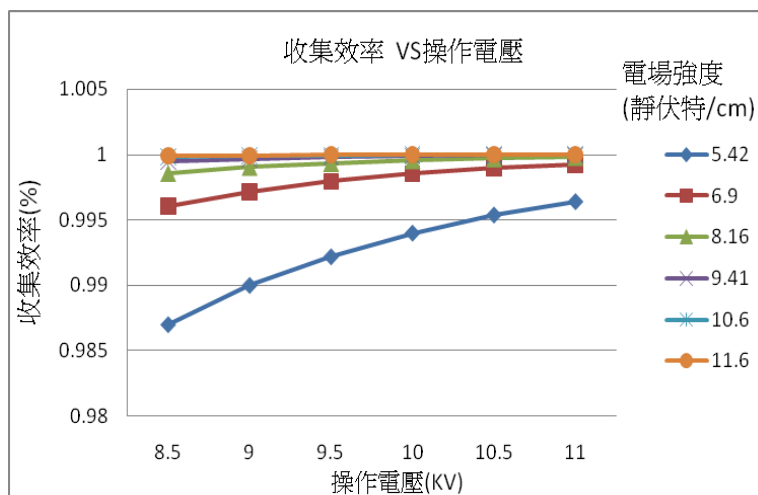
圖十、飄移速度與操作電壓關係



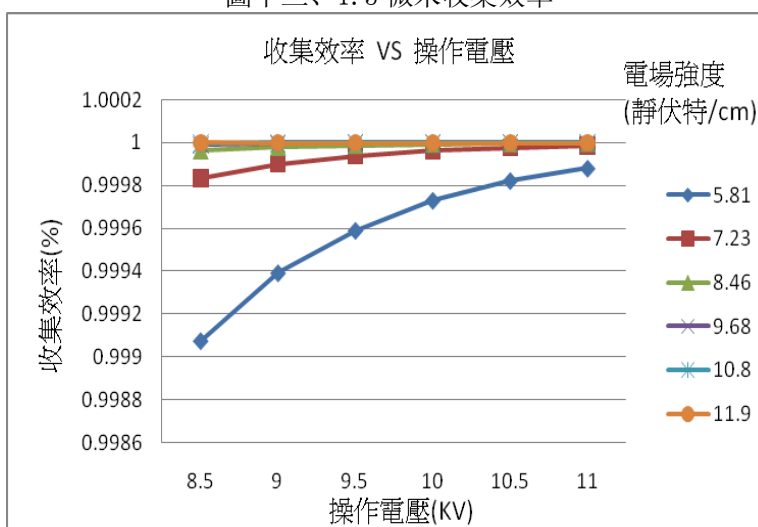
圖十一、0.5 微米收集效率



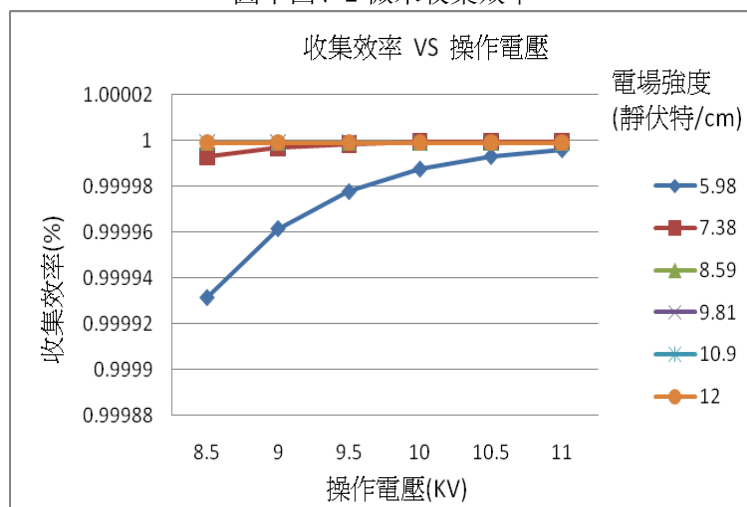
圖十二、1 微米收集效率



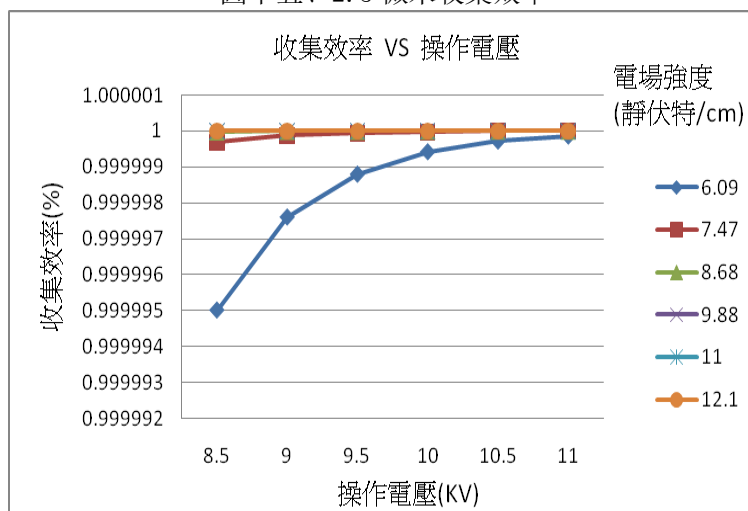
圖十三、1.5 微米收集效率



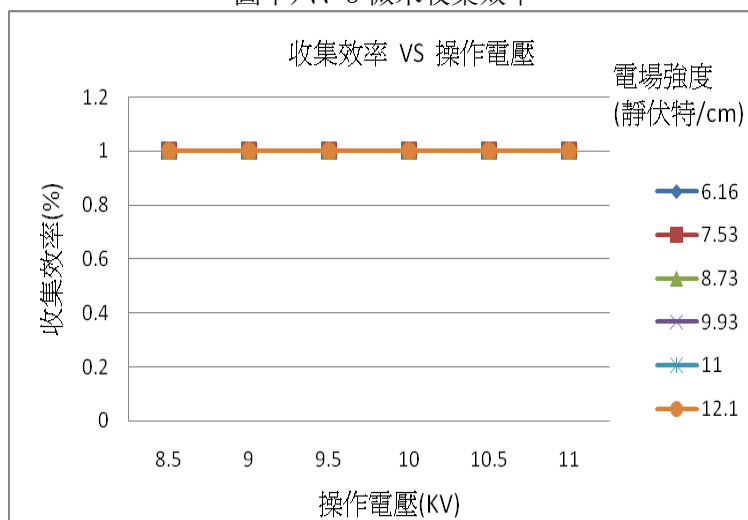
圖十四、2 微米收集效率



圖十五、2.5 微米收集效率



圖十六、3 微米收集效率



## 二維噴管內氣流流動數值模擬研究

(李嘉塗, 邱怡樺)

屏東科技大學環境工程與科學系, 屏東, 91201;

**摘要：**實驗測量方法是理論分析和數值方法的基礎，然而，實現往往受到模型尺寸、流場環境、人為因素和測量精準度的限制，且還需投入相對較多的經費、人力和物力。CFD 方法克服了理論分析與實驗研究的弱點，利用電腦計算，方便快速的展現氣體流動情形。在自然環境中和工程裝置中的流動通常是湍流流動，根據所建立的模型所需要的微分方程式的數目，可以分為零方程式模型(代數方程式模型)、單方程式模型和雙方程式模型。本模擬研究使用 FLUENT-2D 求解器計算，是以一個二維漏斗型噴管，利用兩端高低壓力差，採用 Spalart-Allmaras 單方程式湍流模型，藉以觀察噴管內氣體流動的各種狀態，並以馬赫數等數值方法呈現。

**关键字：**FLUENT、CFD、湍流模型

## 2010 年春季东亚地区气溶胶的模拟研究

(李嘉伟, 韩志伟\*, 张仁健)

中国科学院大气物理研究所, 东亚区域气候-环境重点实验室, 北京 100029

**摘 要:** 利用区域空气质量模式系统 RAQMS, 模拟研究 2010 年 3 月东亚地区 PM<sub>10</sub> 气溶胶和沙尘气溶胶的空间分布和时间变化, 着重研究 19–23 日爆发的特大沙尘暴过程。3 月 19 日, 沙尘气溶胶主要在戈壁地区产生, 随后横扫东亚大部分地区。模式模拟结果与中国 17 个城市的地面空气污染指数 (API) 观测数据、卫星反演数据、日本的激光雷达观测资料进行了对比验证。检验结果证明, RAQMS 模式能够很好地反映东亚地区 PM<sub>10</sub> 气溶胶的时空分布, 能够模拟沙尘暴的主要特征和演变过程。总体上, 模式在中国东部地区表现优于西部地区。近地面月平均 PM<sub>10</sub> 浓度在中国西部地区超过 400  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 在华北和华中地区为 200–400  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 在中国及东亚其余地方则低于 100  $\mu\text{g m}^{-3}$ 。在研究时段内, 沙尘气溶胶是 PM<sub>10</sub> 质量浓度的最主要成分, 占中国西部地区 PM<sub>10</sub> 质量浓度的 80% 以上, 在华北和华中沙尘气溶胶所占比例为 30%–60%, 在华南和西太平洋地区, 该比例为 20%–40%。2010 年 3 月爆发的沙尘暴在其影响范围和输送路径上都具有独特性, 因为此次沙尘暴的影响最远到达华南珠江三角洲地区 (如香港)。沙尘含量年际变化分析显示, 2010 年 3 月东亚地区沙尘气溶胶的起沙量、沉降量及其在大气中的含量均高于沙尘活动同样活跃的 2002 年和 2006 年同期。2010 年 3 月东亚沙尘总起沙量约为 110.4 Mt, 其中大约 68% 通过干沉降和湿清除过程重新沉降到地表, 剩余的 32% 则悬浮于大气中, 参与长距离输送过程。

## 基于 CMAQ 模式的珠三角地区碳气溶胶排放研究

(李楠<sup>1,2</sup> 傅宗政<sup>3</sup> 曹军骥<sup>1,4</sup>)

1 中科院地球环境研究所, 西安, 710075

2 中国科学院大学, 北京, 100049

3 北京大学物理学院大气与海洋科学系, 北京, 100871

4 西安交通大学全球变化研究院, 西安, 710049

**摘 要:** 碳气溶胶是大气细颗粒物的重要组成, 主要包括元素碳和有机碳。燃烧过程可以直接向大气中排放碳气溶胶。有机碳气溶胶也可以通过挥发性有机化合物经过氧化反应而生成, 此类有机碳气溶胶称为二次有机气溶胶。本研究利用区域化学传输模式 CMAQ 对珠三角地区的碳气溶胶进行模拟研究, 并将模拟结果与观测进行比较。我们的研究目的是为了更好量化珠三角地区一次和二次碳气溶胶来源。我们利用目前最为先进的源排放清单做模式模拟基础, 结合观测资料, 对源排放清单进行 top-down 估算。并耦合加入液相二羰基类二次有机气溶胶生成机制, 进一步研究珠三角地区二次有机气溶胶的来源。研究结果表明: 1) 利用优化的 top-down 排放清单, 模式对于碳气溶胶的模拟能力大幅提高; 2) 二羰基类二次有机气溶胶是珠三角地区二次有机气溶胶的主要组成部分。

**关键词:** 碳气溶胶, 二次有机气溶胶, 源排放, CMAQ

## 人类黑碳气溶胶与东亚夏季气候年代际变化

(李双林、*Rashed Mahmood*, 万江华)

(中国科学院大气物理研究所; 中国科学院气候变化研究中心; 北京 100029.

Email: [shuanglin.li@mail.iap.ac.cn](mailto:shuanglin.li@mail.iap.ac.cn))

**Abstract:** Two inter-decadal shifts in East China summer rainfall during the last three decades of the 20th century have been identified. One shift occurred in the late 1970s and featured more rainfall in the Yangtze River valley and prolonged drought in North China, along with the substantial weakening of East Asian summer monsoon (EASM). The other shift occurred in the early 1990s and featured increased rainfall in South China, in accompany with the further weakening of EASM. In this study, the authors used Geophysical Fluid Dynamics Laboratory's (GFDL's) atmospheric general circulation model known as Atmosphere and Land Model (AM2.1), which has been shown to capture East Asian climate variability well, to investigate the influence of anthropogenic black carbon (BC) aerosols by conducting sensitive experiments with or without historical BC. The results suggest that the model with the prescribed BC over East Asia reproduces the first shift well, including intensified rainfall in the Yangtze River and weakened monsoonal circulation. However, the model captures only a fraction of the observed variations for the second shift event. Further experiments with prescribed remote upstream BC are conducted, and the results suggest that the decreased BC over Europe around the early 1990s may have contributed to the second shift of EASM. Thus, the role of BC in modulating the two shift events is different. The local BC's impact is relatively less important for the early 1990s event, while the interdecadal decrease of European BC around the early 1990s may have played an important role.



## Reduction of both NO<sub>x</sub> and PM emission by using water containing diesel fuels

(Yu-Cheng Chang<sup>1</sup>, Wen-Jhy Lee<sup>1</sup>)

<sup>1</sup> Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University, Tainan 70101, Taiwan

**Abstract** Diesel engines are widely employed in both heavy-duty vehicles and generators, due to its high thermal efficiency, high power output and low emissions of regulated pollutants, such as carbon monoxide (CO) and hydrocarbon (HC). However, the International Agency for Research on Cancer (IARC) has classified diesel engine exhaust as carcinogenic to humans (Group 1), and research has shown that there is a significantly increased risk of mortality from lung cancer with increased exposure to diesel exhaust.<sup>1</sup> Cleaner and more efficient diesel engines have been developed over the past few decades. For example, the exhaust gas recirculation (EGR) process was developed to reduce NO<sub>x</sub> emissions. However, due to the trade-off relationship between NO<sub>x</sub> and PM, the EGR is not effective for simultaneously removing NO<sub>x</sub> and PM<sup>2, 3</sup>. Now the focus of pollutant reduction techniques is mainly on cleaner alternative fuels.<sup>4</sup> Numerous studies have investigated the emission and energy performance of diesel engines that are fueled with biodiesel<sup>5-11</sup>. Their findings show that the related particulate matter (PM), carbon monoxide (CO), total hydrocarbons, sulfur dioxide, and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions are lower than those of regular diesel. In addition, these fuels improved the engine performance. However, many of these studies also indicated that the use of biodiesel and related diesel blends lead to higher NO<sub>x</sub> emissions, which are strictly controlled by emissions standards in many countries<sup>12-14</sup>. Thus, NO<sub>x</sub> emissions are a critical barrier for the adoption of biodiesel.

Alcohol additives, such as ethanol and butanol can reduce NO<sub>x</sub> formation, while reducing PM and CO emissions and improving energy performance. These types of alcohol could be produced by fermenting biomass feedstocks; however, high water content in the fermentation products make it difficult to use without dehydration. The removal of water during product fermentation will require additional energy and increase production costs.

Recently, several studies have reported that water-containing alcohol-diesel blends improve the energy efficiency of diesel engines and reduce pollutant emissions (NO<sub>x</sub>, PM, Total-PAHs and Total-BaP<sub>eq</sub>)<sup>8, 15, 16</sup>. The addition of water-containing alcohol-diesel blends is beneficial in terms of saving energy and reducing pollution. The high oxygen concentrations of the alcohol-diesel blends could result in more complete combustion, which would increase energy efficiency and lower PM, CO and PAH emissions. In addition, the oxygenated additives and the small amount of water could result in a cooling effect that reduces the combustion temperature. This process would also reduce the NO<sub>x</sub> emissions. However, previous studies

have only considered individual oxygenated fuels rather than the typical compounds that are produced from the biomass feedstock fermentation process. These compounds include acetone, butanol and ethanol at volume percentages of approximately 22-33, 62-74 and 1-6%, respectively<sup>17-19</sup>.

Here, a water-containing acetone-butanol-ethanol (ABE) solution, which simulates products that are produced from biomass fermentation without dehydration processing, was investigated as a biodiesel-diesel blend additive to lower NO<sub>x</sub> emissions from diesel engines. Although biodiesel had a greater NO<sub>x</sub> emission, the blends that contained 25% of the water containing ABE solution had significantly lower NO<sub>x</sub> (4.30-30.7 %), PM (10.9-63.1 %), and PAH emissions (26.7-67.6 %) than the biodiesel-diesel blends and regular diesel, respectively. In addition, the thermal energy efficiency of this new blend was 0.372-7.88 % higher with respect to both the biodiesel-diesel blends and regular diesel. Because dehydration and surfactant additions are not necessary, the application of water containing ABE-biodiesel-diesel blends can simplify fuel production processes, reduce energy consumption, and lower pollutant emissions. Thus, the water containing ABE-biodiesel-diesel blend is a highly potential green fuel in the future.

**Keyword:** water-containing ABE, diesel engine, PM, NO<sub>x</sub>

#### Reference

1. Silverman, D. T.; Samanic, C. M.; Lubin, J. H.; Blair, A. E.; Stewart, P. A.; Vermeulen, R.; Coble, J. B.; Rothman, N.; Schleiff, P. L.; Travis, W. D.; Ziegler, R. G.; Wacholder, S.; Attfield, M. D., The Diesel Exhaust in Miners Study: A Nested Case-Control Study of Lung Cancer and Diesel Exhaust. *J. Natl. Cancer Inst.* **2012**,*104*, (11), 855-868.
2. Maiboom, A.; Tauzia, X.; Het, J.-F., Influence of EGR unequal distribution from cylinder to cylinder on NO<sub>x</sub>-PM trade-off of a HSDI automotive Diesel engine. *Appl Therm Eng* **2009**,*29*, (10), 2043-2050.
3. Lhde, T.; Ronkk, T.; Virtanen, A.; Solla, A.; Kyt, M.; Sderstrm, C.; Keskinen, J., Dependence between Nonvolatile Nucleation Mode Particle and Soot Number Concentrations in an EGR Equipped Heavy-Duty Diesel Engine Exhaust. *Environ Sci Technol* **2010**,*44*, (8), 3175-3180.
4. Rakopoulos, D. C.; Rakopoulos, C. D.; Hountalas, D. T.; Kakaras, E. C.; Giakoumis, E. G.; Papagiannakis, R. G., Investigation of the performance and emissions of bus engine operating on butanol/diesel fuel blends. *Fuel* **2010**,*89*, (10), 2781-2790.
5. Chotwichien, A.; Luengnaruemitchai, A.; Jai-In, S., Utilization of palm oil alkyl esters as an additive in ethanol-diesel and butanol-diesel blends. *Fuel* **2009**,*88*, (9), 1618-1624.
6. Demirbas, A., Biodiesel from oilgae, biofixation of carbon dioxide by microalgae: A solution to pollution problems. *Appl Energy* **2011**,*88*, (10), 3541-3547.
7. Guido, C.; Beatrice, C.; Napolitano, P., Application of bioethanol/RME/diesel blend in a Euro5 automotive diesel engine: Potentiality of closed loop combustion control technology. *ApplEnergy* **2013**,*102*, (0), 13-23.
8. Lin, S.L.; Lee, W.J.; Lee, C.F.; Chen, S.J., Energy Savings and Emission Reduction of Nitrogen Oxides, Particulate Matter, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Adding Water-Containing Acetone and Neat Soybean Oil to a Diesel-Fueled Engine Generator. *Energy Fuels* **2010**,*24*, (8), 4522-4533.
9. Lin, Y.C.; Lee, W.J.; Hou, H.C., PAH emissions and energy efficiency of palm-biodiesel blends fueled on diesel

generator. *Atmos Environ* **2006**,*40*, (21), 3930-3940.

10. Ribeiro, N. M.; Pinto, A. C.; Quintella, C. M.; da Rocha, G. O.; Teixeira, L. S. G.; Guarieiro, L. L. N.; do Carmo Rangel, M.; Veloso, M. C. C.; Rezende, M. J. C.; Serpa da Cruz, R.; de Oliveira, A. M.; Torres, E. A.; de Andrade, J. B., The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review. *Energy Fuels* **2007**,*21*, (4), 2433-2445.

11. Tsai, J.H.; Chen, S.J.; Huang, K.L.; Lin, Y.C.; Lee, W.J.; Lin, C.C.; Lin, W.Y., PM, carbon, and PAH emissions from a diesel generator fuelled with soy-biodiesel blends. *J Hazard Mater* **2010**,*179*, (1-3), 237-243.

12. Xue, J.; Grift, T. E.; Hansen, A. C., Effect of biodiesel on engine performances and emissions. *Renew Sust Energy Rev* **2011**,*15*, (2), 1098-1116.

13. Ozsezen, A. N.; Canakci, M.; Turkcan, A.; Sayin, C., Performance and combustion characteristics of a DI diesel engine fueled with waste palm oil and canola oil methyl esters. *Fuel* **2009**,*88*, (4), 629-636.

14. Wu, H.W.; Wu, Z.Y., Using Taguchi method on combustion performance of a diesel engine with diesel/biodiesel blend and port-inducting H<sub>2</sub>. *Appl Energy* **2013**,*104*, (0), 362-370.

15. Lee, W.J.; Liu, Y.C.; Mwangi, F. K.; Chen, W.H.; Lin, S.L.; Fukushima, Y.; Liao, C.-N.; Wang, L.-C., Assessment of energy performance and air pollutant emissions in a diesel engine generator fueled with water-containing ethanol–biodiesel–diesel blend of fuels. *Energy* **2011**,*36*, (9), 5591-5599.

16. Lin, S.L.; Lee, W.J.; Lee, C.f. F.; Wu, Y.p., Reduction in emissions of nitrogen oxides, particulate matter, and polycyclic aromatic hydrocarbon by adding water-containing butanol into a diesel-fueled engine generator. *Fuel* **2012**,*93*, (0), 364-372.

17. Jahanmiri, A.; Rasooli, H., On-line states and parameter identification of acetone-butanol-ethanol fermentation process. *Biochem Eng* **2005**,*24*, (2), 115-123.

18. Liang, H.; Chen, L.; Bai, F., Optimized culture medium and fermentation conditions for acetone-butanol-ethanol (ABE) production by *Clostridium acetobutylicum* ATCC824. *J Biotechnol* **2008**,*136*, (Supplement 1), S340-S340.

19. Tashiro, Y.; Takeda, K.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K., High production of acetone-butanol-ethanol with high cell density culture by cell-recycling and bleeding. *J Biotechnol* **2005**,*120*, (2), 197-206.

## 气溶胶标准化发展概况及对策

(李兆军<sup>1</sup> 李劲松<sup>2</sup>)

<sup>1</sup> 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

<sup>2</sup> 军事医学科学院微生物流行病学研究所, 北京 100071

**摘 要:** 本文在分析了国内外, 包括美国标准学会、ASTM、英国、德国、法国、欧洲标准学会等发达国家有关气溶胶标准的基础上, 提出了, 要适应我国经济和社会飞速发展, 以及人们对环境 and 安全关注度与日俱增的现实, 如气溶胶与人体健康、周边大气的质量、人员聚集区域空气微生物超标应急相应等, 应特别重视气溶胶的标准化研究, 包括气溶胶的采集、观测、特性分析等方面的标准, 使得气溶胶的科研成果尽快形成相应的标准, 进而指导气溶胶科研仪器的自主创新, 进一步推动气溶胶的科研开发工作, 使气溶胶的研发走向良性循环的道路。

**关键字:** 气溶胶, 标准化, 发展, 概况

### 1、概述

气溶胶是指悬浮在气体中的固体和(或)液体微粒与气体载体共同组成的多相体系。一直到 20 世纪 70 年代, 由于人们环境意识的进一步加强和对空气污染给予人体健康危害严重性的进一步认识, 气溶胶科学变得越来越重要, 其研究变得越来越活跃, 在这几十年中, 我国在这一领域取得了长足进步【1, 2】, 如: 我国沙尘气溶胶的研究、碳气溶胶的观测和模拟、气溶胶质谱但颗粒分析、有机单体分析、同位素分析等先进的分析测试技术得到应用、气溶胶环境效应的研究、气溶胶对人体健康研究等, 在微生物气溶胶方面, 我国在室内外空气微生物的调查、微生物气溶胶免疫及其防护研究、空气微生物监测技术和仪器的研究、生物气溶胶的来源于人工发生及粒度、浓度的控制和各种采样器、生物洁净与生物安全(包括各种滤材对微生物气溶胶的阻拦)、生物气溶胶的稳定性(包括影响空气微生物存活的因素)、分子空气微生物(包括基因改构微生物的存活和空气微生物的 PCR 检测)等。

但是, 我国对气溶胶研究还有很多不足, 如在研究方法不统一、采用的仪器不统一、缺乏先进分析仪器器的设计开发等。

针对这些问题方面的不足, 笔者认为, 这一领域的科研人员进行科研的同时, 应特别重视气溶胶的标准化研究, 包括气溶胶的采集、观测、特性分析等方面的标准, 使得气溶胶的科研成果尽快形成相应的标准, 进而指导气溶胶科研仪器的自主创新, 进一步推动气溶胶的科研开发工作, 使气溶胶的研发走向良性循环的道路。

所谓标准就是为在一定范围内获得最佳秩序, 经协商一致并由公认机构批准, 共同使用和重复使用的一种规范性文件。它以科学、技术的综合成果为基础, 以促进最佳共同效益为目的; 标准化是为在一定的范围内获得最佳秩序, 以现实问题或潜在问题制定共同使用和重复使用的条款的活动。显然, 从理论上, 标准化可以部分解决上述存在的不统一现象, 提供先进分析仪器设计开发的根基。

## 2、国内外状况

表 1 给出了目前国际上存在的一些与气溶胶相关的标准。

表 1. 国外或国际组织与气溶胶相关的标准

Tab.1 Standards relating to aerosol of international and developed countries

序号	国别	标准号	标准名称	备注
1	国际	ISO 10154-199	薄壁金属容器 镀锡版缩颈三片喷雾罐 顶端尺寸	
2	国际	ISO 13982-1-2011	防固体颗粒用防护服. 第 1 部分:提供对身体全方位保护的防空气传播固体微粒的化学防护服性能要求	
3	国际	ISO 13982-2-2004	防固体颗粒用防护服. 第 2 部分:测定细粒气溶胶向服装内渗漏量的试验方法	
4	国际	ISO 15767-2009	工作场所空气称重已收集大气悬浮物的控制与表征不确定度	
5	国际	ISO 14698-1-2003	洁净室及相关受控环境生物污染控制—第 1 部分: 通用原理和方法	
6	国际	ISO/TR 27628-2007	工作场所空气. 超细微米粒子和微米结构浮质. 吸入暴露特征和评价	
7	欧洲	EN14854-2005	气溶胶容器. 玻璃容器. 瓶颈涂层尺寸	
8	欧洲	EN12469-2000	生物安全柜	
8	欧洲/ 德国	DIN EN 943-1-2002	抗液体和气体化学制品(包括液态气溶胶和固体颗粒)的防护服. 第 1 部分:透气式和不透气式“气密型”(1 型)和“非气密型”(2 型)防化服的性能要求	
9	欧洲/ 德国	DIN EN 943-2-2002	抗液体和气体化学制品包括液态气溶胶和固体颗粒的防护服装. 第 2 部分:急救队(ET)用气密性(1 型)式防化服的性能要求	
10	欧洲/ 德国	DIN EN 60761-2-2005	气态排出物放射性连续监控设备. 第 2 部分:包括超铀元素气溶胶的气溶胶监测器的特殊要求	
11	欧洲/ 德国	DIN EN 14852-2006	气溶胶容器. 喷雾器点火距离的测定	
12	欧洲/ 德国	DIN EN 15009-2006	空气溶胶容器. 双层空气溶胶容器	
13	欧洲/ 德国	DIN EN 15010-2006	空气溶胶容器. 铝罐. 牢固连接基本尺寸公差	
14	欧洲/ 德国	DIN EN 14902-2005	环境空气质量. 悬浮颗粒物质的 PM10 部分中 Pb、Cd、As 和 Ni 的标准测量方法	
15	欧洲/ 德国	DIN EN 14851-2006	气溶胶容器. 气溶胶泡沫可燃性试验	

16	欧洲/ 英国	BS EN 15010-2006	空气溶胶容器. 铝罐. 与链扣连接的基准尺寸规格公差	
17	欧洲/ 英国	BS EN 14853-2005	气溶胶容器. 封闭空间点燃试验	
18	欧洲/ 英国	BS EN 14852-2005	气溶胶容器. 喷雾器点火距离的测定	
19	欧洲/ 英国	BS EN 1822-2-2009	高效空气过滤器 (HEPA 和 ULPA). 气溶胶产品、测量设备、颗粒计数统计	
20	美国	ASTM D 6062M-1996	与健康有关的气溶胶馏分 (米制) 的取样人的标准指南	
21	美国	ASTM D 6062-2007	与健康有关气溶胶分馏物的取样人用标准指南	
22	美国	ASTM C1737-2010	评定在配施前和配施后温度对气溶胶泡沫密封剂的影响的标准指南	
23	美国	ANSI/NFPA 2010-2010	固定烟雾剂灭火系统用标准	
24	美国	ASTM D 3061-1997	三铰钢和马口铁制直壁和边缘向内弯曲的气溶胶罐标准导则	
25	美国	NSF-49-2002	II 级 (层流式) 生物安全柜标准	
26	美国	ANSI/ASTM E2144-2002	工作场所大气环境里金属加工流体气溶胶中内毒素的人体取样和分析的实施规范	
27	美国	ANSI/NFPA 30B-2007	气溶胶产品制造和存储规范	
28	美国	ANSI/ASTM D6061-2001	呼吸式气溶胶采样器性能评价惯例	
29	美国	ASTM F1471-2001	高效粒子空气过滤器系统空气净化功能的试验方法	
30	德国	DIN 25423-1-1999	大气放射性监控的取样方法. 第 1 部分: 一般要求	
31	德国	DIN 25423-2-2000	大气放射性监控的取样方法. 第 2 部分: 从管道和烟囱取样的特殊要求	
32	英国	BS 5597-1991	容量可达 1000ml 一次使用的塑料气溶胶分配器规范	
33	英国	BS 12500-1-2007	ISO 压缩空气过滤器. 试验方法. 油气溶胶	
34	法国	NF H44-006-2007	雾化剂罐. 铝罐. 牢固连接基准尺寸公差	
35	法国	NF H44-052-2006	气溶胶容器. 玻璃容器. 瓶颈尺寸	
36	日本	JIS K3836-1995	空气微生物采样器取样效率的检验方法	
37	日本	JIS K3803-1990	空气消毒用深度过滤器悬浮物滞留量测定的检验方法	
38	日本	JIS Z4316-2006	放射性气溶胶监测仪	

表 2 给出了国内目前已有的与气溶胶相关的标准。

表 2. 国内与气溶胶相关的技术标准  
Tab.2 Standards relating to aerosol of China

序号	国别	标准号	标准名称	备注
1	中国	GB50263-2007	气体灭火系统施工及验收规范	
2	中国	GB***	大气气溶胶观测术语	(送审稿)
3	中国	GA500-2004	气溶胶灭火剂	
4	中国	GA 499.1-2004	气溶胶灭火系统 第1部分热气溶胶灭火装置	
5	中国	GB6167.2-1985	尘埃粒子技术器性能试验方法颗粒数浓度	
6	中国	GB 19083-2010	《医用防护口罩技术要求》	
7	中国	GB/T yyyyy.1-20nn	洁净室及相关受控环境生物污染控制—第1部分：通用原理和方法	(报批稿)
8	中国	GB19489-2008	实验室生物安全通用要求	
9	中国	YY0569—2005	生物安全柜	

由于国际标准、地区标准（如欧洲标准）和各国家标准会等效采用，因此有些标准是相同的，标准号也有关联。

同时，国内与气溶胶相关标准方面的研究也有很多【3-7】，提出了很多很好的方法，做出了很深入的研究工作。

### 3、亟待解决的问题

从表 1 可以看出，发达国家可以实时地将具有共性的科研成果形成标准，然后在这达成共识的基础上进一步发展，使学科建设和发展有持续性，同时，为设备的研发奠定了理论和实验基础。

为此，提出如下建议：

**3.1 科研人员重视标准化研究：**我们知道，标准以科学、技术的综合成果为基础，以促进最佳共同效益为目的，把科研成果，包括专利转化为不同层次的标准是每个科研人员应尽的义务。同时，将自己的科研成果转化为标准，也会加速科技成果转化成为生产力，在科技成果产业化的过程中，只有使新产品开发、设计、试制到批量生产环环紧扣，用标准化做平台，才能缩短转化周期。知识经济时代，技术标准具有更广泛的适应性和更强的渗透性，是一切生产活动、经济活动与社会生活都离不开的基本要素。2000 年 3 月，欧盟在里斯本峰会上发布《增长与就业》战略，提出了将标准化视作促进创新、不断进步的一个重要手段，其理由之一是：“标准实施有助于知识的传播并促进技术的推广和应用，这也能促进创新，尤其是服务业的非技术创新。标准作为知识的一种载体，其重要的作用之一就是促进技术(或知识)的传播和应用。而新技术在走向市场的过程中与标准化相结合一定会加速产业化过程，从而产生促进创新的作用。此外，相关的科研人员，测试人员，使用者等联合将相关科技成果转化为标准，会为后人的再创新奠定良好的基础。因此为了创新，为了成果转化，为了后来者，科研人员应重视标准化研究。同时，科研管理单位也应关注科研产出中除论文、专利外标准的分量。

从气溶胶所涉及的领域看，它事关环境与安全，如果没有标准化的支撑，则可能会出现重大事件。

从表 1 中也可以看出, 关于安全方面的标准占的比重较大。

**3.2、国家加大对基础性标准的投入:** 发达国家的标准化战略已取得了一定的经验, 为其国内的产业发展搭建了比较好的竞争平台。近年来, 我国的标准化工作虽也取得了一定的成绩, 但由于经济发展水平以及技术水平的制约, 我国对标准化工作的重视程度与发达国家相比还有较大的差距, 标准化工作也与主要发达国家存在较大的差距。据 2011 年 6 月 16 日《京华时报》, 全国人大常委会食品安全法执法检查组最近完成了对各地的检查, 日前在北京举行执法检查组第二次全体会议, 梳理、分析检查中发现的问题。据了解, 我国目前 2200 种食品添加剂中, 有检验标准的只占总数的近四成。这也就意味着, 由于技术的限制, 食品添加剂中有六成无法检测。从这一点就能看出, 对基础性标准投入低, 则会造成重大不良后果。

#### 四、结论

鉴于气溶胶的研究事关生态环境、生活环境、身体健康、反恐等内容, 与国家安全和人们生活息息相关, 科研人员应特别重视气溶胶的标准化研究, 包括气溶胶的采集、观测、特性分析等方面的标准, 国家应加大在这些基础性标准项目的投入, 使得气溶胶的科研成果尽快形成相应的标准, 进而指导气溶胶科研仪器的自主创新, 进一步推动气溶胶的科研开发工作, 使气溶胶的研发走向良性循环的道路。

#### 参考文献

- [1] 中国颗粒学会编著,《颗粒学学科发展报告》, 中国科学技术出版社
- [2] 车凤翔 主编,《空气生物学原理及应用》, 科学出版社, 2004 年。
- [3] 郭创成等, 分级式气溶胶发生器的研制, 原子能科学技术, 2002, 第三期
- [4] 刘悦, 尘埃粒子计数器的校准方法, 上海计量测试, 2010, 第四期
- [5] 胡庆轩, 徐秀芝等, 三种空气微生物采样方法的比较 城市环境与城市生态, 1996, 第三期
- [6] 陈烈贤; 周淑玉等, 空气微生物采样器的进展 卫生研究 1994 S1 期
- [7] 吴金辉; 郝丽梅等, 医用面罩材料空气微生物过滤效率标准测试方法与装置的研究 中华医药感染学杂志 2009 09 期



## 閩江口大氣懸浮微粒濃度季節變化趨勢及污染源貢獻量分析

(廖建欽<sup>1</sup>、李宗璋<sup>1</sup>、張正馳<sup>1</sup>、陳光暉<sup>2</sup>、袁中新<sup>1</sup>、張章堂<sup>2</sup>、江士豪)

1 國立中山大學環境工程研究所, 高雄 80424

2 國立宜蘭大學環境工程學系, 宜蘭 26041

3 連江縣東引鄉公所, 連江 21241

**摘要:** 馬祖列島位於台灣海峽西北方, 四面環海, 東距基隆 114 哩, 西與福建閩江口僅一水之隔。近年來, 大陸東南沿海地區經濟及工業快速發展, 石化燃料消耗量及人為污染物的排放量均大幅增加, 再加上區域性生質燃燒等影響, 將東南亞地區所排放的空氣污染物在西南季風引導下經由長程傳輸, 對馬祖地區的空气品質產生一定程度的影響。有鑒於此, 本研究自 2012 年 7 月 1 日至 12 月 31 日於閩江口附近陸地及海島設置六處懸浮微粒採樣站, 同步進行 PM<sub>10</sub> 懸浮微粒採樣, 將所採集之懸浮微粒進行離子成份(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>等九種)、金屬元素(Mg、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、Al、As、Pb、K、Cd)及碳成份(OC、EC)分析, 再利用化學分析結果進行主成份分析(PCA)及化學質量平衡受體模式(CMB receptor model)模擬, 解析大氣懸浮微粒之污染源種類及貢獻量。採樣結果顯示馬祖地區秋季空氣品質尚佳(55±24 μg/m<sup>3</sup>), 但秋末及冬初則有高濃度懸浮微粒情形發生(102±25 μg/m<sup>3</sup>)。就整體空間分佈而言, 懸浮微粒濃度大致呈現西高東低的趨勢, 夏季期間 PM<sub>10</sub> 濃度最高值常發生於黃岐中學採樣站, 秋季過後 PM<sub>10</sub> 濃度最高值常發生於梅花中學採樣站, 而東引鄉鄉民代表會在不同季節 PM<sub>10</sub> 濃度皆屬最低。就懸浮微粒污染源種類及貢獻量而言, 馬祖及福州地區主要以逸散性揚塵(12.5~38.5%)、二次衍生性氣膠(13.1~29.8%)、交通污染源(9.1~27.7%)、海鹽飛沫(6.4~28.3%)、農廢燃燒(2.87~11.28%)為主;而秋季過後及空氣品質劣化期間, 工業污染源貢獻量呈明顯上升趨勢(17.8~33%), 然而連江縣轄內並無大型相關工業, 因此推測工業性污染主要由境外輸入。

**关键字:** 馬祖列島, 大氣懸浮微粒, 長程傳輸, 主成份分析, 化學質量平衡受體模式

## 大氣中 VOC 垂直層化分佈觀測及其對臭氧空氣品質之影響探討

(廖思婷<sup>1</sup> 高英暉<sup>1</sup> 林啟燦<sup>1</sup> 洪崇軒<sup>2</sup> 袁中新<sup>3</sup>)

1 高雄海洋科技大學海洋環境工程系

2 高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系

3 中山大學環境工程研究所

**摘要：**空氣污染物水平傳輸與垂直擴散之速率截然不同，以往大多數空氣污染物的監測及研究也多在地面上進行，垂直高空之空氣污染分佈，則較少被探討。如今化學工業區製程漸多，高煙囪數量也急遽增加，污染物在高空的排放也相對較多；且污染物容易經光化學反應衍生出二次污染物，如臭氧、過氧醯基硝酸酯(PAN)及光化學煙霧等問題，也是當前所關注的重要議題。但當前臭氧空氣品質推估模式，皆假設前驅污染物之垂直高度範圍是均勻混合的。近年來，陸續有文獻指出大氣 VOCs 濃度會受氣象條件、季節、時間等因素影響，而產生層化現象；此層化現象是否存在？是否會影響臭氧空氣品質之推估？仍未被清楚的研究。為印證層化現象是否存在！本研究以繫留氣球採樣法，於 2011 年在北高雄地區高海科大及文府國小兩測站，夏冬兩季各採一天連續 24 小時，每間隔 6 小時採集一組層化分佈之樣品(由地面至 800 公尺，每 100 公尺採一樣)，再進行氣樣 VOCs 之分析，共計 64 個樣品(16 組垂直濃度變化)，以觀察北高雄地區 VOCs 垂直層化現象。研究結果顯示，16 組數據中，有 14 組呈現層化現象；對於大氣垂直分佈而言，日夜間污染平均濃度多半呈現「高空」大於「地面」的趨勢，而此情況發生機率高達 87.5%之多；顯示大氣中 VOC 垂直濃度分佈，確實有層化現象存在。層化所造成 VOCs 容易累積的高度會因季節有所不同，夏季高度約為 700 公尺，而到了冬季則下降至 100 及 400 公尺。就不同高層光化學反應性而言，夏季高海科大及文府國小最大 MIR，分別出現在 400 公尺及地面，其貢獻物種為甲苯及丙酮；冬季高海科大及文府國小最大 MIR，則分別出現在 500 及 800 公尺，其主要貢獻物種為 BTEX 及十二烷。MIR 為影響臭氧空氣品質模式之重要指標；前述結果顯示，MIR 估算值亦隨不同高度而有差異；因此，合理推論，臭氧前驅物在大氣中所呈現之層化分佈，極可能會影響空氣品質模式之推估結果，值得相關研究學者持續深入探討。

**关键字：**揮發性有機化合物(VOCs)、臭氧空氣品質、垂直分佈、層化現象、MIR

## **Study of long-range transport air pollutants to Taiwan during Southeast**

### **Asia biomass burning events**

*(Chuan-Yao Lin<sup>1</sup>, Chun Zhao<sup>2</sup>, Xiaohong Liu<sup>2</sup>, Neng-Huei Lin<sup>3</sup>, Kai-Hsien Chi<sup>4</sup>)*

*1. Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taipei, Taiwan*

*2. Atmospheric Science and global change division, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, USA*

*3. Department of Atmospheric Science, National Central University, Taiwan*

*4. Institute of Environmental and Occupational Health Sciences*

**Abstract:** Biomass burning in the Indochina Peninsula (Indochina) is one of the important ozone sources in the low troposphere over East Asia in springtime. Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) data show that 20,000 or more active fire detections occurred annually in spring only from 2000 to 2011. In this study, WRF-Chem model was employed to evaluate the biomass burning products transport from Indochina during the episodes between 15 and 19 March, 2008. Hourly Data at background Liulin mountain station (2862 m elevation) shows that CO, O<sub>3</sub> and PM<sub>10</sub> are ranging about 200-300 ppb, 30-60 ppb and 50-80 ug/m<sup>3</sup>, respectively. It was estimated that the concentrations of those species are about factor of 2-3 higher than other seasons during study period. Simulation results demonstrate that the leeside troughs over Indochina play a dominant role in the uplift of the air pollutants below 3 km. Furthermore, the impact of biomass burning from Indochina on downward shortwave flux could as high as around 20- 30 Wm<sup>-2</sup> in northern Taiwan during study period.

## 高雄市都會區大氣細懸浮微粒濃度時空變異特徵

(林銳敏<sup>1</sup>，李瑞龍<sup>1</sup>)

<sup>1</sup> 臺灣高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系，高雄，811

**摘要：**本研究以高雄市境內 11 處空氣品質監測站為評估對象，針對 2010 年細懸浮微粒(PM<sub>2.5</sub>)逐時濃度進行統計評析，探討 PM<sub>2.5</sub> 濃度之時間/空間分佈及變異特徵。各測站 PM<sub>2.5</sub> 監測濃度之相關性分析結果顯示，各測站之 PM<sub>2.5</sub> 濃度變化，短期時間(1-hr)內，不同測站易受測站周邊鄰近污染源影響；隨著大氣擴散，各測站長時間(24-hr)濃度變化趨勢較相近，因此各測站間 24-hr 濃度相關係數較高於各測站間 1-hr 濃度相關係數。然而以配對統計(paired t-test)檢定，發現測站間仍有顯著差異( $p < 0.05$ )，表示各測站濃度變化雖可能因區域環境影響而趨勢相近(高相關係數)，但各測站受其周邊污染源的影響而造成各測站間濃度水準有顯著的差異。高雄市 PM<sub>2.5</sub> 年平均濃度為 41  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，全年超過預警值(65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )百分比為 13.08 %，其中以大寮及林園測站超標比例最高，主要原因可能因為林園及小港區為工業區所在地，當盛行風向為西南風時，位於下風處之大寮站則發生高濃度；反之，美濃測站超標比例最低，可能因為位置靠近山區且人口數較少，整體環境型態與市中心之型態明顯不同。四季中 PM<sub>2.5</sub> 日平均濃度的季節變化以夏季濃度最低(平均 23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )；冬季濃度最高(平均 62  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )且濃度變化大，且冬季將近 40%時間濃度超過預警值(65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。研究結果亦顯示較高的 PM<sub>2.5</sub> 濃度值主要發生於冬季盛行風向(北風)及夏季盛行風向(西南風)低風速條件，且高雄市主要以大寮及林園測站為高濃度熱點地區。本研究的成果可以提供環保單位進一步的進行 PM<sub>2.5</sub> 高濃度熱點地區民眾的暴露評估，及規劃有效的污染源排放管制策略。

**关键字：**細懸浮微粒，PM<sub>2.5</sub>，污染熱點，時空變化，都會區

## Development of an optimal method for <sup>14</sup>C-based source apportionment of PM<sub>2.5</sub> carbonaceous aerosols at a background site in East China

(Di Liu<sup>1,4</sup>, Jun Li<sup>1</sup>✉\*, Yanlin Zhang<sup>1</sup>, Yue Xu<sup>1</sup>, Xiang Liu<sup>1</sup>, Ping Ding<sup>2</sup>, Chengde Shen<sup>2</sup>, Yingjun Chen<sup>3</sup>, Chongguo Tian<sup>3</sup>, and Gan Zhang<sup>1</sup>)

*1 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*

*2 State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*

*3 Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China*

*4 Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*

### Introduction

Carbonaceous aerosol is one of the most abundant components (20-80%) of atmospheric fine particulates (PM<sub>2.5</sub>) [1] and substantially affects both climate and human health. Based on their optical properties, carbonaceous aerosols can be classified as organic carbon (OC) or elemental carbon (EC). In general, EC is a primary pollutant derived exclusively from the incomplete combustion of fossil fuels and biomass burning, whereas OC is a complex mixture of primary and secondary organic aerosols (POA and SOA, respectively).

Compared with other methods, such as the use of the OC/EC ratio only, radiocarbon (<sup>14</sup>C) analysis facilitates the direct differentiation of modern carbon sources from fossil fuel sources [2, 3]. To date, many <sup>14</sup>C studies have focused on the amount of total carbon (TC) in aerosols [4-6], and only a few studies have separately analyzed both OC and EC due to limitations of the technique, the bulk samples required, and the high cost for <sup>14</sup>C measurement. Furthermore, due to their ambiguous artificial boundary, the identification of the individual OC and EC fractions in carbonaceous aerosols is depends significantly on the method [7]. Because EC is emitted into the atmosphere solely from either fossil fuel combustion or biomass burning as primary particles, a clear distinction of the EC source between these two sources can be achieved [8, 9]. As a result, the use of a combination of OC/EC separation and <sup>14</sup>C analysis for the identification of the source, regardless of whether its origin is fossil or non-fossil, is more effective than the analysis of the <sup>14</sup>C in the TC.

Due to the rapid economic growth and high population density in China, the aerosols and their precursor emissions have drawn significant attention in recent decades. As one of the three largest economic hubs in China, the Yangtze River Delta (YRD) experiences serious air pollution but few monitoring station of <sup>14</sup>C-related studies. Ningbo Atmospheric Environmental Observatory (NAEO) , where close to the East China Sea and in the southern part of the YRD, was established since it is a key site or outlet for the aerosol

---

\* Corresponding author. Phone: +86-20-85291508; fax: +86-20-85290706; email: [junli@gig.ac.cn](mailto:junli@gig.ac.cn)

transport routes from the Chinese sub-continent to the Pacific Ocean.

The objectives of this study were the following: 1) set up an off-line EC separation method and system for  $^{14}\text{C}$  determination and 2) quantitatively apportion the contemporary and fossil sources of OC and EC using this method and clarify their source seasonality at a regional background site in East China. In addition, the concentrations and seasonal variations of OC, EC, and levoglucosan ( an indicator of biomass burning) in  $\text{PM}_{2.5}$  were also investigated to substantiate the  $^{14}\text{C}$ -based source apportionment results.

## Material and Methods

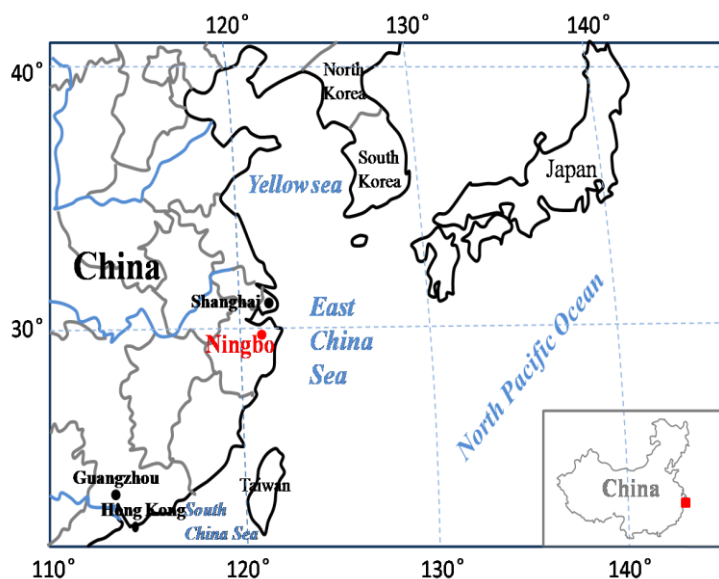


FIGURE 1. Ningbo Atmospheric Environment Observatory (NAEO).

**Sample Collection.** Ningbo Atmospheric Environment Observatory (NAEO) ( $29^{\circ}40.8'\text{N}$ ,  $121^{\circ}37'\text{E}$ , 550 m ASL) is located on a rural mountaintop in East China and is a regional background site (FIGURE 1).

**Sample Treatment and Analytical Procedure.** The  $\text{PM}_{2.5}$  samples were collected at the rooftop of a building using high-volume (hi-vol.) samplers operating at  $0.3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ . A total of 36 aerosol samples were collected once a week from July 2009 to March 2010. The air particles were collected on  $8 \times 10$ -inch quartz microfiber filters (PALL). Field and laboratory blank filters were collected and weighed before and after the collection of the samples.

**Determination of  $^{14}\text{C}$  in OC.** The measurement of the  $^{14}\text{C}$  in the OC was performed using the OC/EC separation system described previously [10] with slight modifications.

**Determination of  $^{14}\text{C}$  in EC.** In this study, the determination of the  $^{14}\text{C}$  in the EC was performed by the evaporation of the OC at  $375^{\circ}\text{C}$  in a muffle furnace in the presence of air [11-13].

**Target preparation and AMS measurement.** The preparation of graphite targets for accelerator mass spectrometry (AMS) analysis was performed using the graphitization line at the Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS through the hydrogen and zinc reduction method [14]. The  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios in the graphite samples were determined through NEC compact accelerator mass spectrometry (AMS) at Peking

University.

**Determination of the OC and EC concentrations.** A punch (0.526 cm<sup>2</sup>) of each filter was analyzed to determine the OC and EC concentrations through thermal-optical analysis with a DRI Model 2001 (Atmoslytic, Inc., Calabasas, CA, USA) following the Interagency Monitoring Protected Visual Environment (IMPROVE) thermal optical reflectance (TOR) protocol [15].

**Determination of levoglucosan concentration.** The concentration of levoglucosan on the filters was quantified by analyzing trimethylsilyl (TMS) derivatives using a Hewlett-Packard (HP) 6890 gas chromatograph mass spectrometer (GC-MS).

## **Results and Discussion.**

**Seasonal variation and concentration levels of PM<sub>2.5</sub>, OC, and EC.** The high values of OC and EC could be attributed to the anthropogenic emission sources from the northern part of China and the coastal area in Southeast China. A seasonal variation with a maximum in the winter was observed. The 5-day back trajectory analysis demonstrated that the seasonal variations of carbonaceous materials were consistent with the changes in the winter and summer monsoons.

**Seasonal variation and concentration levels of levoglucosan.** The high concentration of levoglucosan was observed during the summer. The seasonal characteristics of the levoglucosan concentration at background sites can be explained through the combined impact of climatic conditions and regional pollutant emissions.

**Analysis of standard reference material.** The  $f_m$  results, in conjunction with the uncertainties obtained in this study, were in good agreement with other investigated values, which indicates considerable confidence in the consistency of the measurements.

**Source apportionment of carbonaceous aerosols from <sup>14</sup>C in OC and EC.** Biomass burning and biogenic sources were the major contribution to OC, whereas fossil fuel was the dominant contributor to EC in East China.

**Acknowledgements:** This work was supported by the "Strategic Priority Research Program (B)" of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB05040503), the Natural Science Foundation of China (NSFC; No. 41125014 and 41273117), and the Earmarked Fund of the State Key Laboratory of Organic Geochemistry (No. OGL-200804). The authors thank the National Oceanic and Atmospheric Administration's Air Resources Laboratory for providing the HYSPLIT transport model and the READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>).

## **Reference:**

- [1]Lim, H. J.; Turpin, B. J., Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: Results' of time-resolved measurements during the Atlanta supersite experiment. *Environ Sci Technol* 2002, 36, (21), 4489-4496.
- [2]Szidat, S.; Ruff, M.; Perron, N.; Wacker, L.; Synal, H.-A.; Hallquist, M.; Shannigrahi, A. S.; Yttri, K.;

- Dye, C.; Simpson, D., Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2009, 9, (5), 1521-1535.
- [3]Gustafsson, Ö.; Kruså M.; Zencak, Z.; Sheesley, R. J.; Granat, L.; Engström, E.; Praveen, P.; Rao, P.; Leck, C.; Rodhe, H., Brown clouds over South Asia: biomass or fossil fuel combustion? *science* 2009, 323, (5913), 495-498.
- [4]Lewis, C. W.; Stiles, D. C., Radiocarbon Content of PM<sub>2.5</sub> Ambient Aerosol in Tampa, FL. *Aerosol Science and Technology* 2006, 40, (3), 189-196.
- [5]Lemire, K. R., Fine particulate matter source attribution for Southeast Texas using <sup>14</sup>C/<sup>13</sup>C ratios. *Journal of Geophysical Research*. 2002, 107, (D22).
- [6]Sun, X.; Hu, M.; Guo, S.; Liu, K.; Zhou, L., <sup>14</sup>C-Based source assessment of carbonaceous aerosols at a rural site. *Atmospheric Environment* 2012, 50, 36-40.
- [7]Schmid, H.; Laskus, L.; Jürgen Abraham, H.; Baltensperger, U.; Lavanchy, V.; Bizjak, M.; Burba, P.; Cachier, H.; Crow, D.; Chow, J.; Gnauk, T.; Even, A.; ten Brink, H. M.; Giesen, K.-P.; Hitzenberger, R.; Hueglin, C.; Maenhaut, W.; Pio, C.; Carvalho, A.; Putaud, J.-P.; Toom-Sauntry, D.; Puxbaum, H., Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment* 2001, 35, (12), 2111-2121.
- [8]Currie, L. A.; Benner, B.; Kessler, J.; Klinedinst, D.; Klouda, G.; Marolf, J.; Slater, J. F.; Wise, S.; Cachier, H.; Cary, R., A critical evaluation of interlaboratory data on total, elemental, and isotopic carbon in the carbonaceous particle reference material, NIST SRM 1649a. 2002.
- [9]Slater, J. F.; Currie, L. A.; Dibb, J. E.; Benner Jr, B. A., Distinguishing the relative contribution of fossil fuel and biomass combustion aerosols deposited at Summit, Greenland through isotopic and molecular characterization of insoluble carbon. *Atmospheric Environment* 2002, 36, (28), 4463-4477.
- [10]Zhang, Y.; Liu, D.; Shen, C.; Ding, P.; Zhang, G., Development of a preparation system for the radiocarbon analysis of organic carbon in carbonaceous aerosols in China. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2010, 268, (17), 2831-2834.
- [11]Gustafsson, Ö.; Bucheli, T. D.; Kukulska, Z.; Andersson, M.; Largeau, C.; Rouzaud, J.-N.; Reddy, C. M.; Eglinton, T. I., Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments. *Global Biogeochemical Cycles* 2001, 15, (4), 881-890.
- [12]Gustafsson, Ö.; Haghseta, F.; Chan, C.; MacFarlane, J.; Gschwend, P. M., Quantification of the Dilute Sedimentary Soot Phase: Implications for PAH Speciation and Bioavailability. *Environmental Science & Technology* 1996, 31, (1), 203-209.
- [13]Szidat, S.; Jenk, T. M.; Gägeler, H. W.; Synal, H. A.; Hajdas, I.; Bonani, G.; Saurer, M., THEODORE, a two-step heating system for the EC/OC determination of radiocarbon (<sup>14</sup>C) in the environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2004, 223-224, 829-836.
- [14]Xu, X.; Trumbore, S. E.; Zheng, S.; Southon, J. R.; McDuffee, K. E.; Luttgen, M.; Liu, J. C.,



Modifying a sealed tube zinc reduction method for preparation of AMS graphite targets: Reducing background and attaining high precision. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2007, 259, (1), 320-329.

[15]Chow, J. C.; Watson, J. G.; Pritchett, L. C.; Pierson, W. R.; Frazier, C. A.; Purcell, R. G., The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in US air quality studies. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 1993, 27, (8), 1185-1201.

## 重庆城市灰霾特征与数值模拟研究

(刘红年<sup>1</sup> 吕梦瑶<sup>1,2</sup>)

<sup>1</sup> 南京大学大气科学学院, 南京, 210093

<sup>2</sup> 中国气象局国家气象中心, 北京, 100081

**摘要:** 近年来, 随着我国国民经济的迅速发展及城市化进程的加剧, 城市空气污染问题越来越突出, 尤其是灰霾天气日趋严重。低能见度与灰霾天气已成为当前国内外许多城市面临的重要环境问题。本文利用重庆 2007 年污染物浓度监测资料及南京大学空气质量预报系统 (NJU-CAQPS2.0), 对重庆地区的灰霾特征进行了统计分析和数值模拟研究, 得出了以下一些主要结论: (1) 2007 年重庆主城区年平均能见度为 5.63KM; 无论是季节平均还是年平均, 每日 4 个时次的能见度都小于 10KM, 冬季能见度最低, 在 08、14、20、02 四个时次的气象观测记录中, 08 时能见度最低, 14 时和 20 时能见度较高。(2) 2007 全年, 重庆市主城区有 162 天是灰霾天, 占全年的 44.4%, 其中干霾天气有 125 天, 湿霾天气有 37 天, 分别占总灰霾天数的 77.2%和 22.8%。春季和冬季发生灰霾的天数最多, 冬季湿霾天气发生频率较高。从灰霾污染的等级来看, 轻微灰霾发生次数较多, 一共有 80 天, 占总灰霾天数的 49.4%, 重度灰霾发生的次数最少, 只有 20 天, 占总灰霾天数的 12.3%; 春季、夏季和秋季都以轻微灰霾天气为主; 冬季灰霾天以重度、中度灰霾天气为主。重度灰霾和中度灰霾多由湿霾天气造成, 而轻度灰霾和轻微灰霾多由干霾天气引起。(3) 数值模拟结果显示, 夜间 02:00 至清晨 08:00 左右出现贴地逆温, 与重污染出现的时间基本一致。各个时次的 BC、POC、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 和能见度的水平分布与排放源及气象条件密切相关, 08 时左右的污染物浓度最高。各污染物的日平均浓度具有显著的空间分布特征, 与排放源的位置关系密切, 污染源排放较大的区域相应污染物浓度值也较高; 各污染物的浓度值均是城区高于郊区, 而能见度城区低于郊区。(4) 颗粒物对消光系数的贡献率超过 80%, 春夏两季, 有机物和黑碳气溶胶是能见度下降的最重要的贡献者, 春季二者所占比例可达 45.8% (城区) 和 59.3% (郊区), 夏季二者所占比例可达 51.8% (城区) 和 64.5% (郊区); 秋季, 城区硫酸盐 (21.3%)、硝酸盐 (16%)、有机物 (27.1%)、黑碳 (16.2%) 所占比例大致相同, 是能见度下降的最重要贡献者, 但是在郊区硫酸盐 (24.8%) 和硝酸盐 (41.4%) 的贡献率最高, 二者之和超过了 65%。各成分对消光系数的贡献率受源排放和相对湿度等气象条件的影响。

**关键字:** 灰霾, 能见度, 重庆, 南京大学城市空气质量模式

## 全球沙尘气溶胶源汇分布及其变化特征的模拟分析

(刘建慧<sup>1</sup>, 赵天良<sup>1,\*</sup>, 韩永翔<sup>1</sup>, S. L. Gong<sup>2</sup>, 熊洁<sup>1</sup>)

(1. 南京信息工程大学 大气物理学院, 江苏 南京; 2. Air Quality Research Division, Science & Technology Branch, Environment Canada, Toronto, Ontario M310044H 5T4, Canada)

**摘 要:** 根据全球沙尘气溶胶气候模式 GEM-AQ/EC 模拟的 1995–2004 年的沙尘起沙量和干湿沉降量, 分析了沙尘气溶胶源汇的全球时空变化特征。全球沙尘起沙量集中在各个主要沙漠地区, 北非对全球沙尘气溶胶贡献最大为 66.6%。沙尘气溶胶沉降的高值区分布在沙漠源区及其紧临的下风地区。最大净沙尘气溶胶接收主要分布在沙漠周围地区并形成净接收量大于  $10 \text{ tkm}^{-2}\text{yr}^{-1}$  的位于  $0^{\circ} \text{ N} \sim 60^{\circ} \text{ N}$  之间的北非、欧亚大陆、西太平洋, 北印度洋, 北美和大西洋的带状分布。在北非、阿拉伯半岛、中亚、东亚和澳洲 5 个主要沙漠地区中, 起沙量和沉降量都存在明显的季节变化, 除中亚其他 4 个区域干湿沉降量和起沙的季节变化基本一致; 东亚地区沙尘气溶胶起沙量和总沉降量的季节变化最为明显, 而北非沙漠起沙量和总沉降量的季节变化最小, 其它三个区域的季节变化幅度基本相同。中亚起沙峰值和阿拉伯半岛起沙次峰值出现在夏季, 其他区域的峰值均出现在春季。10 年间全球陆地年平均起沙量为  $1500 \pm 94 \text{ MT}$ , 保持略微上升趋势。以北非沙漠起沙量年际变化率最低 (6.3%), 而以东亚 (28.3%) 和澳洲 (45.0%) 起沙量年际变化最为明显; 全球陆地的沙尘气溶胶沉降量以约  $9.9 \text{ MT/yr}$  的速率递减, 全球海洋的沙尘气溶胶沉降递增。

**关键字:** 沙尘气溶胶, 起沙量, 干湿沉降量

## 武汉光谷地区春季大气颗粒物的粒径分布特征

(刘珏 1, 胡辉 1\*, 刘立 1)

1 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北武汉 430074

**摘 要:** 2013 年 2 月~4 月间在武汉市光谷地区使用粒径谱仪对粒径范围在  $0.25\mu\text{m}$  至  $32\mu\text{m}$  之间共 31 个通道的大气颗粒物的数浓度以及  $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_1$  的质量浓度进行监测。监测结果说明, 大气颗粒物个数中, 粒径在  $0.25\mu\text{m}$  至  $0.58\mu\text{m}$  之间的颗粒物占绝大部分, 其中灰霾天时占约 92.6%, 非灰霾天时占约 96.5%。粒径在  $0.25\mu\text{m}$  至  $32\mu\text{m}$  之间的颗粒物数浓度变化趋势与质量浓度的变化趋势大体相同。灰霾天颗粒物数浓度明显高于非灰霾天, 而且无论是灰霾天还是非灰霾天, 趋势大致都是颗粒物的数浓度随着时间由白天到傍晚逐渐降低。

**关键词:** 亚微米粒子, 数浓度, 粒径分布, 灰霾天, 非灰霾天

### 1 引言

大气颗粒物, 其不仅能危害人体健康, 还能对大气能见度、全球气候等产生重要影响。颗粒物的数浓度及其粒径分布特征是大气颗粒物的重要性质, 其反映了不同环境下大气光化学过程、气团来源性质及地区排放源特征的差异。了解颗粒物的这些性质及其来源有助于深入分析颗粒物对大气辐射平衡以及大气化学过程及区域气候的影响, 并有助于细颗粒物控制对策的制定。以往的研究多数笼统的针对于超细颗粒物或积聚模态等, 选取的粒径范围比较大, 而本研究在春季期间于武汉市光谷地区针对粒径范围在  $0.25\mu\text{m}$  至  $32\mu\text{m}$  之间共 31 个通道的大气颗粒物的个数浓度以及  $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_1$  的质量浓度进行了测量及分析, 每个粒径通道的范围很小, 并比较分析了非灰霾天与典型灰霾天之间的区别, 反映出武汉市典型城区大气颗粒物的一些特点。

### 2 实验方法

本实验监测点设在武汉市洪山区鲁磨路光谷广场车站附近的一栋居民楼开阔的平台上, 距离鲁磨路车道直线距离不到 100 米, 距离地面高度约 25 米。每次监测的时间是从早晨 9 点到下午 5 点共 8 小时, 每个月监测 5 次。监测项目有由  $0.25\mu\text{m}$  至  $32\mu\text{m}$  之间共 31 个通道的大气颗粒物的每小时个数浓度及  $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_1$  的质量浓度。

2013 年 2 月~4 月 18 日期间, 采样 10 次, 其中灰霾天 5 次, 非灰霾天 5 次。共 10 组数据参照对比。

### 3 结果与分析

错误!未找到引用源。表示的是灰霾天与非灰霾天各粒径的个数浓度占总浓度百分比的一个比较。可

以发现，无论是灰霾天还是非灰霾天，粒径大于 2 微米的颗粒物数量非常少，占大气中颗粒物总数的百分比不足 0.1%。而粒径在  $0.25\mu\text{m}$  至  $0.58\mu\text{m}$  之间的颗粒物数量则占绝大部分，其中灰霾天时占约 92.6%，非灰霾天时占约 96.5%。

从图中还可看出，在非灰霾天，粒径在  $0.25\mu\text{m}$  到  $0.35\mu\text{m}$  之间的颗粒物所占比例要稍高于灰霾天，其中粒径在  $0.25\mu\text{m}$  到  $0.28\mu\text{m}$  之间的颗粒物比例很高。灰霾天时，粒径在  $0.25\mu\text{m}$ – $0.28\mu\text{m}$ ， $0.28\mu\text{m}$ – $0.3\mu\text{m}$ ， $0.3\mu\text{m}$ – $0.35\mu\text{m}$ ， $0.35\mu\text{m}$ – $0.4\mu\text{m}$  这四个粒径段的颗粒物比例非常接近，粒径在  $0.4\mu\text{m}$ – $0.65\mu\text{m}$  之间的颗粒物所占比例明显高于非

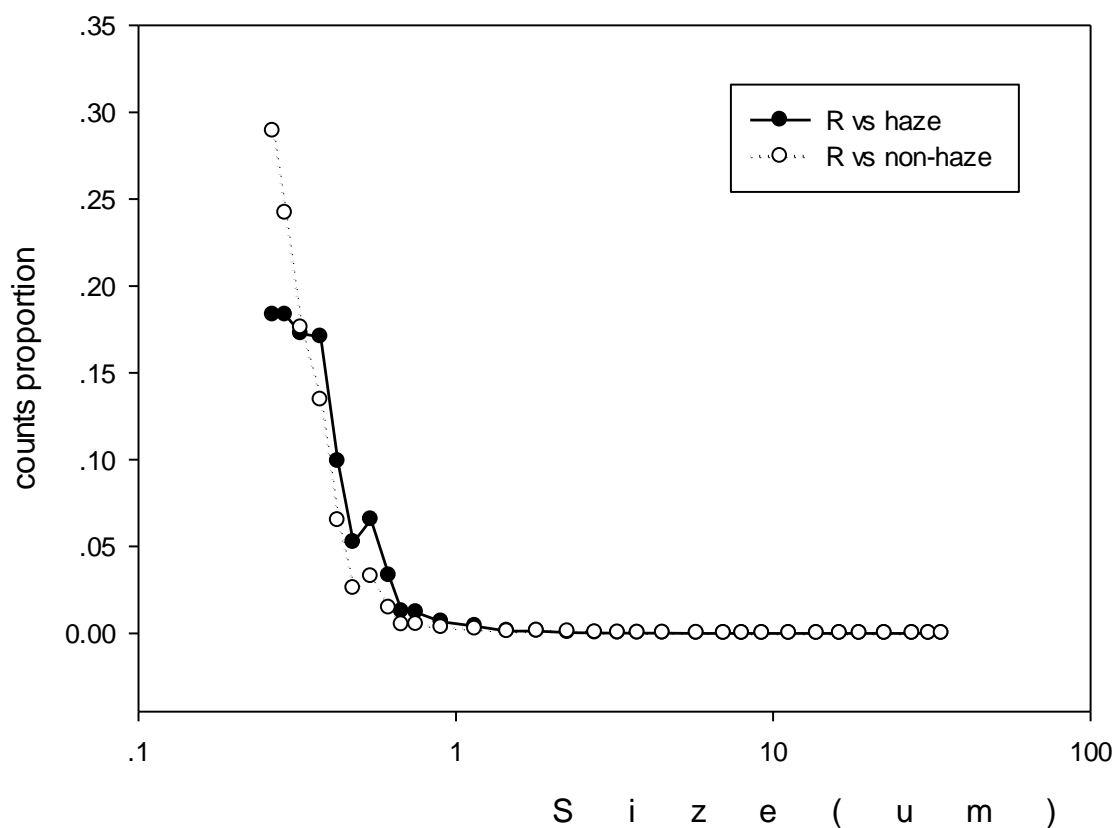


图 -

1 灰霾天与非灰霾天各粒径的个数浓度占总浓度的平均比例比较

**错误!未找到引用源。**是颗粒物 8 小时的平均个数浓度与  $\text{PM}_{10}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_1$  的质量浓度的趋势。由图 2 可知，粒径在  $0.25\mu\text{m}$  至  $32\mu\text{m}$  之间的颗粒物数浓度变化趋势与质量浓度的变化趋势大体相同。而前人报道，2005 年上海某监测点测得  $\text{PM}_{2.5}$  范围颗粒物个数浓度与质量浓度之间无相关性<sup>[1]</sup>。

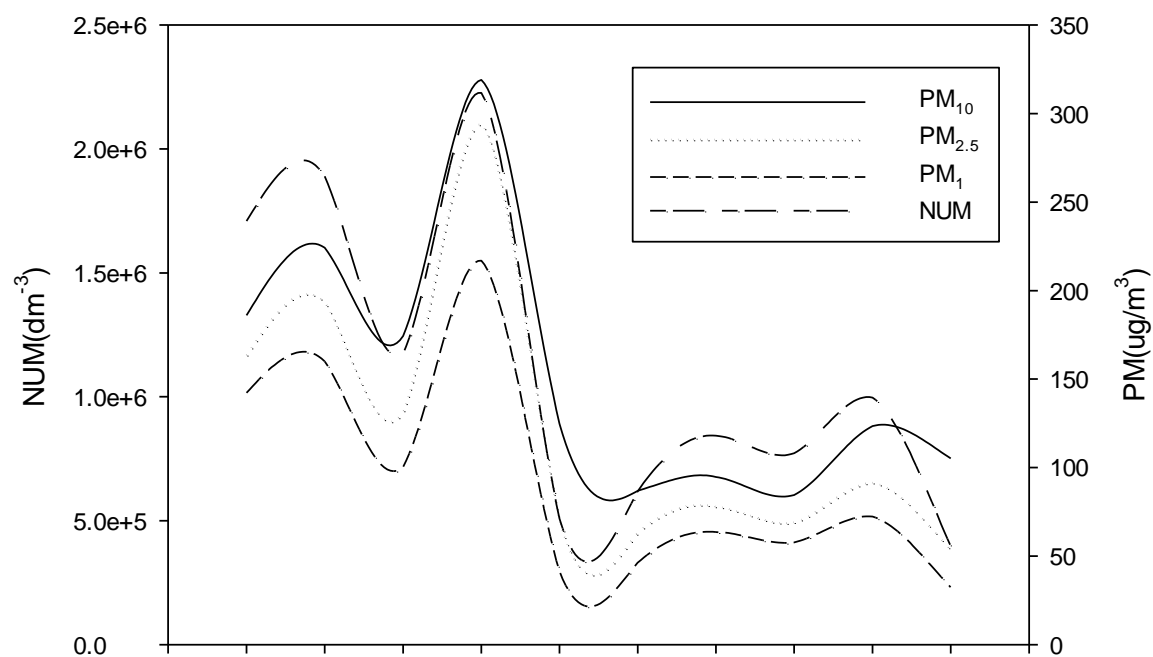


图- 2 颗粒物的质量浓度与个数浓度趋势比较

错误!未找到引用源。表示的是灰霾天与非灰霾天颗粒物的个数浓度随时间的变化。可以看出灰霾天颗粒物数浓度明显高于非灰霾天，而且无论是灰霾天还是非灰霾天，趋势大致都是颗粒物的数浓度随着时间由白天到傍晚逐渐降低。

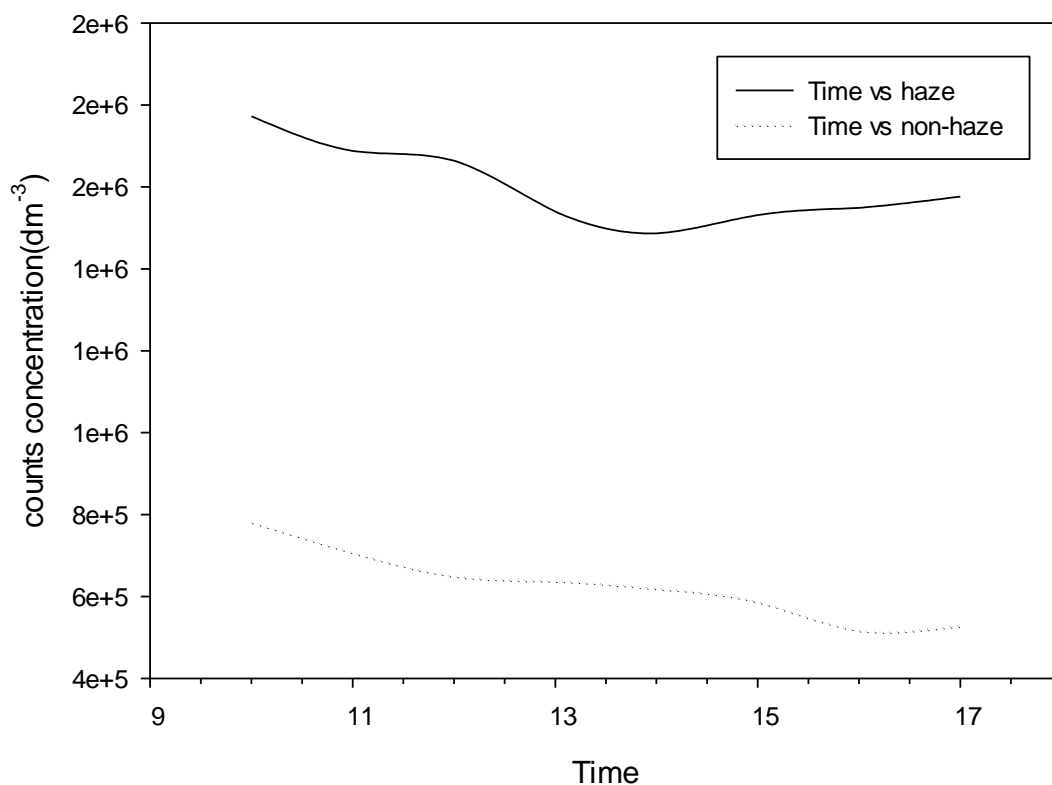


图- 3 灰霾天与非灰霾天颗粒物的个数浓度随时间变化比较

#### 4 结论

(1) 大气所有颗粒物中, 粒径在  $0.25\mu\text{m}$  至  $0.58\mu\text{m}$  之间的颗粒物数量占绝大部分, 其中灰霾天时约占 92.6%, 非灰霾天时约占 96.5%。

(2) 粒径在  $0.25\mu\text{m}$  至  $32\mu\text{m}$  之间的颗粒物数浓度变化趋势与质量浓度的变化趋势大体相同。

(3) 灰霾天颗粒物数浓度明显高于非灰霾天, 而且无论是灰霾天还是非灰霾天, 趋势大致都是颗粒物的数浓度随着时间由白天到傍晚逐渐降低。

#### 参考文献:

[1] 高健. 大气颗粒物个数浓度、粒径分布及颗粒物生成——成长过程研究[D]. 山东大学, 2008.

# The PAH concentrations and compositions in aerosol over Marginal and Open sea in the North Pacific Ocean

(Junwen Liu<sup>a,b</sup>, Yue, Xu<sup>a</sup>, Jun Li<sup>a\*</sup>, Gan Zhang<sup>a</sup>)

<sup>a</sup>State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

<sup>b</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

\*Telephone + 86 20 8529 1508; Fax: +86 20 8529 0706

E-mail address: [junli@gig.ac.cn](mailto:junli@gig.ac.cn)

**Abstract:** As a group of ubiquitous contaminants in environment, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmosphere can be formed and emitted by natural and anthropogenic combustion processes. In this paper, we selected some filter samples collected aboard the R/V DayangYihao in the year of 2007 and analyzed 15 USEPA priority control PAHs over Asian marginal seas and remote North Pacific Ocean, respectively. The results showed that particulate PAHs over marginal sea were higher than that over the remote North Pacific Ocean by a factor of  $\sim 5-10$ . The PAH composition profile over marginal Sea was in agreement with that emitted by the continental emission sources, however, different pattern was observed for the PAHs over the remote North Pacific Ocean.

**Keywords:** polycyclic aromatic; hydrocarbons (PAHs); ocean; composition; profile

## 1 Introduction

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), produced by the incomplete combustion of the carbon containing materials, are ubiquitous in environment and concerned widely due to their negative impacts on human beings (Brunekeef and Holgate, 2002) and ecosystem (Howsam et al., 2001). Generally, highest PAHs level was occurred in the urban/industrial regions (Li et al., 2009; Liu et al., 2007) because of the large consumption demand of the fuels in these areas.

Marginal sea, as the interface between continents and oceans, can be reflective of the airborne PAHs outflow from the continents (Lang et al., 2008; Xu et al., 2012). If the meteorological conditions were appropriate, PAHs derived from emission sources will penetrate the land-sea interface and transport to the remote open oceans through long range atmosphere transport (LRAT). Up to now, reports on PAHs over marginal sea and remote open oceans are limited. In this study, aerosol samples collected over Asian marginal sea and North Pacific Oceans with the aim to 1) measure the PAHs concentrations in aerosols 2) make a comparison between marginal seas and open oceans for the PAH composition profile.

## 2 Materials and Method

### 2.1 Sampling



During the cruise aerosol samples over Asian Marginal Seas and North Pacific Ocean were collected onboard the R/V DayangYihao. Air volumes of ~400-1200 m<sup>3</sup> were drawn through a Quartz microfiber filter (QFF) (Grade GF/A, 20.3 ×25.4 cm, Whatman, Maidstone, England) using a high-volume sampler (Anderson type) at a flow rate of 300 m<sup>3</sup>/min, which was placed at the front of the ship with the purpose to avoid contamination from ship exhaust. Prior to sampling, QFFs were baked at 450°C for 12 hours to remove any organic contaminants. After sampling, QFFs were wrapped with prebaked aluminium foil and sealed with 2 layers of polyethylene bags, then stored at -20°C until analysis. Six clean QFFs exposed to air for a few seconds and then stored in freezer during the whole voyage were used as field blank samples.

## **2.2 PAHs analysis**

Before the extraction, filters were spiked with 1000 ng of deuterated PAHs as surrogates and Soxhlet-extracted with DCM for 48 hours. Extract was concentrated by a rotary evaporator and solvent-exchange was completed using hexane. Purification was accomplished by a 8 mm in diameter alumina/silica column in turn containing anhydrous sodium sulphate (1 cm), neutral silica gel (3 cm, 3% deactivated) and neutral alumina (3 cm, 3% deactivated). PAH fractions were eluted by 15 mL of a mixture of DCM and hexane (1:1 by volume). The eluent solvent was blown down to a final volume of 200 µL in hexane under a gentle stream of nitrogen. Prior to analysis, 1000 ng of hexamethylbenzene (Aldrich Chemical, Gillingham, Dorset, USA) was added as an internal standard.

PAHs were analyzed by an Agilent 7890 gas chromatograph equipped with a capillary column (DB-5MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm) and a mass spectrometric detector (MSD, Agilent 5975). Samples (1 µL) were injected under splitless mode with a 10 min solvent delay time. High purity helium was used as carrier gas with a flow velocity of 1.83 mL/min. The temperature of injector and transfer line was 290 °C and 300 °C, respectively. The initial oven temperature was set at 60 °C for 1 min and raised to 290 °C at a rate of 3 °C/min and held for 20 min. 15 PAHs were quantified: acenaphthene (Ace), acenaphthylene (Acy), fluorene (Flo), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Fla), pyrene (Pyr), benzo[a]anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), dibenzo[a,h]anthracene (DahA), benzo[g,h,i]perylene (BghiP) and indeno[1,2,3-c,d]pyrene (IcdP).

Mixture and deuterated PAHs standards used in this study were obtained from Ultra Scientific Inc. (North Kingston, RI, USA), and all reagents were purchased from Honeywell Burdick & Jackson Company (Morristown, NJ, USA).

## **2.3. Quality control and quality assurance**

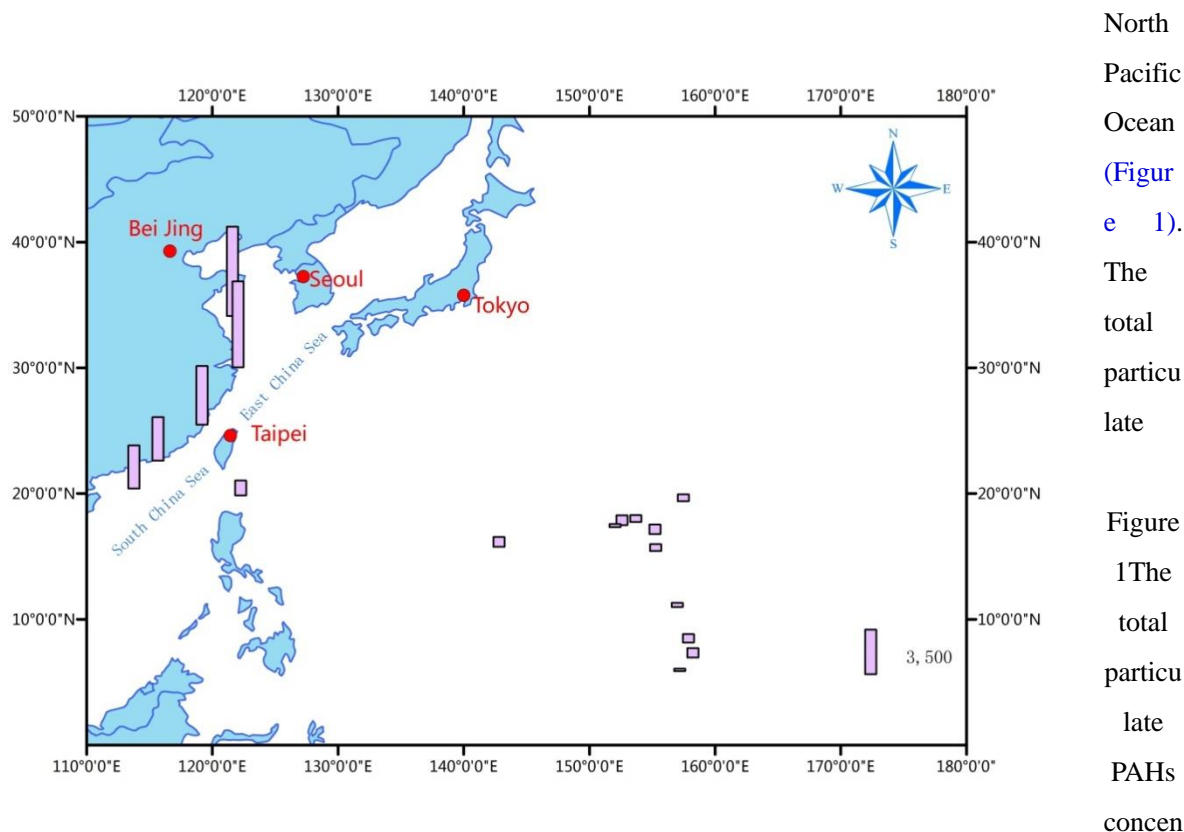
The standards of PAHs were injected to the instrument for checking its stability daily and deviation of the instrument was less than ±10%. Isotope-labeled PAHs were added into samples and field blanks to monitor the analytical procedure. The method detection limits (MDLs) were assigned as average values of blanks, with 3 times of standard deviations of obtained from the blanks. When the compounds were not detected in the blanks, 3 times of the instrumental detection limit (IDL) were used for calculating the MDLs. The IDL values were calculated from the lowest standards, extrapolating to the corresponding amount of analyte that

would generate a signal-to-noise ratio of 3:1. All target compounds in the field and lab blanks were under the IDLs. The data reported in this study were not corrected by the percentage of recoveries.

### 3 Results and Discussions

#### 3.1 Concentration level

Total particulate PAH concentrations over Asian marginal sea were obviously higher than that over remote



trations over Chinese Marginal Seas and North Pacific Ocean ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )

PAH concentrations over marginal sea ranged from 3,300 to 6,900  $\text{pg}/\text{m}^3$ , while the corresponding levels decreased by a factor of 5 to 10 over the remote North Pacific Ocean. This concentration level measured in this study was consistent with other studies performed in the similar oceanic region (Ding et al., 2007). Relative higher PAH concentration in the atmosphere over marginal sea indicated that continents have significant impact on the atmospheric PAHs, as the emission sources of PAHs from oceans are negligible. For the remote North Pacific Ocean, the relative low particle-bound PAHs might be migrated from distant emission sources through long range atmospheric transport (LRAT). During the LRAT, PAHs would be eliminated due to the atmospheric removal mechanism, such as dry/wet deposition (Li et al., 2009) and atmospheric reaction (Butler and Crossley, 1981). It also should be noted that PAH concentrations over the East China Sea were higher than that in the atmosphere of the South China Sea, suggested the emission sources in North China were much intensive than that in South China for the particulate PAHs. This can be contributed to the extensive usage of coal and biofuel in North China in winter time. Similar result was observed by Liu et al. (Liu et al., 2007).

### 3.2 Composition profile

There was a significant difference between the Marginal Seas and the Open Ocean for the PAH composition profile (Figure 2). For the Marginal Seas the largest contributors to PAHs were the high

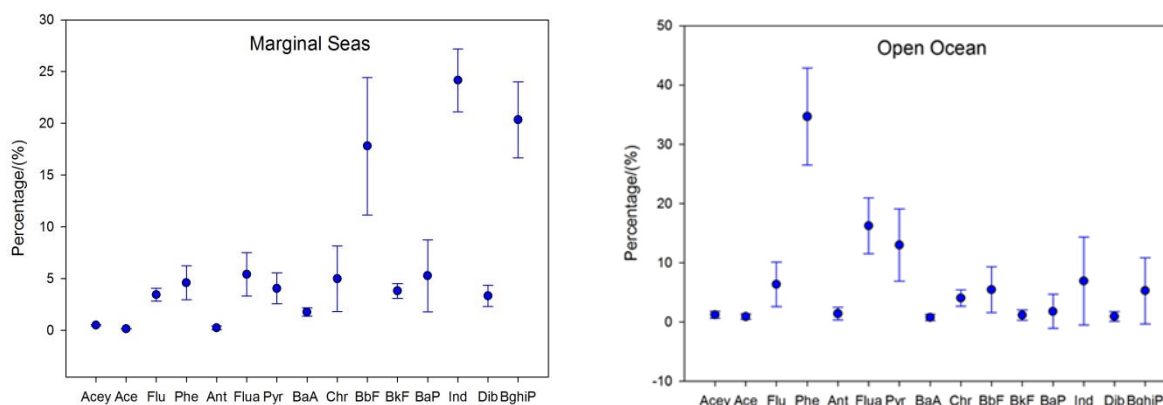


Figure 2 The particulate PAHs composition profile over Marginal seas and Open Ocean

molecular compounds (BbF, Ind and BghiP), however, moderate molecular compounds (Phe, Flua and Pyr) dominated the composition profile over the Open Ocean. High molecular weight PAHs are mainly dominated by the particular phase due to their lowest vapor pressure, thus they will hard to re-enter to the atmosphere once scavenged through atmospheric removal effect during the LRAT. However, Phe, Flua, and Pyr can re-volatilize to the atmosphere from the oceanic surface (Jaward et al., 2004) and then partitioning between two phase to the equilibrium due to their appropriate vapor pressure (Liu et al., 2013; Ollivon et al., 2002) with the change of the ambient temperature.

### 4 Conclusions

The concentrations of PAHs in aerosols over Asian marginal seas were obviously higher than that in North Pacific Ocean, which suggested that the emissions from the continents can render significant negative impact on the seas. Remarkable difference of the PAH composition profile was found between Asian marginal sea and North Pacific Ocean. This result might be caused by the intensive atmosphere physical and chemical reaction during the LRAT.

Acknowledgement:

We would like to acknowledge the funding support from the Natural Science Foundation of China (NSFC) (40821003 and 41073080).

### References:

- [1] Brunekreef, B., Holgate, S.T., 2002. Air pollution and health. *The Lancet* 360, 1233-1242.
- [2] Butler, J.D., Crossley, P., 1981. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. *Atmospheric*

Environment (1967) 15, 91-94.

[3]Ding, X., Wang, X.-M., Xie, Z.-Q., Xiang, C.-H., Mai, B.-X., Sun, L.-G., Zheng, M., Sheng, G.-Y., Fu, J.-M., Pöschl, U., 2007. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: Spatial distribution and source identification. *Atmospheric Environment* 41, 2061-2072.

[4]Howsam, M., Jones, K.C., Ineson, P., 2001. Dynamics of PAH deposition, cycling and storage in a mixed-deciduous (*Quercus-Fraxinus*) woodland ecosystem. *Environmental Pollution* 113, 163-176.

[5]Jaward, F.M., Barber, J.L., Booi, K., Jones, K.C., 2004. Spatial distribution of atmospheric PAHs and PCNs along a north-south Atlantic transect. *Environmental Pollution* 132, 173-181.

[6]Lang, C., Tao, S., Liu, W., Zhang, Y., Simonich, S., 2008. Atmospheric Transport and Outflow of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from China. *Environmental science & technology* 42, 5196-5201.

[7]Li, J., Cheng, H., Zhang, G., Qi, S., Li, X., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and exchange at the air-water interface of Luhu, an urban lake in Guangzhou, China. *Environmental Pollution* 157, 273-279.

[8]Liu, J., Li, J., Lin, T., Liu, D., Xu, Y., Chaemfa, C., Qi, S., Liu, F., Zhang, G., 2013. Diurnal and nocturnal variations of PAHs in the Lhasa atmosphere, Tibetan Plateau: Implication for local sources and the impact of atmospheric degradation processing. *Atmospheric Research* 124, 34-43.

[9]Liu, S., Tao, S., Liu, W., Liu, Y., Dou, H., Zhao, J., Wang, L., Wang, J., Tian, Z., Gao, Y., 2007. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in North China: a winter-time study. *Environmental science & technology* 41, 8256-8261.

[10]Ollivon, D., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Garban, B., 2002. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. *Atmospheric Environment* 36, 2891-2900.

[11]Xu, Y., Zhang, Y.-L., Li, J., Gioia, R., Zhang, G., Li, X.-D., Spiro, B., Bhatia, R.S., Jones, K.C., 2012. The spatial distribution and potential sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) over the Asian marginal seas and the Indian and Atlantic Oceans. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117, n/a-n/a.

## 东莞市不同区域气溶胶细粒子 PM<sub>1</sub> 及其中重金属元素的污染特征

(刘立<sup>1</sup>, 胡辉<sup>1,\*</sup>, 李娴<sup>2</sup>, 黄免彦<sup>3</sup>, 蔡勋江<sup>3</sup>, 张国斐<sup>3</sup>)

<sup>1</sup> 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北武汉 430074

<sup>2</sup> 东莞市环境保护监察分局, 广东东莞 523000

<sup>3</sup> 东莞市环境监测中心站, 广东东莞 523000

**摘要:** 2011 年 8 月到 2012 年 7 月期间使用中流量大气采样器在东莞市两点(生活区 A 点和工业区 B 点)进行 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>1</sub> 的采集, 并用 ICP-MS 分析颗粒物中的 Pb、Cu、Zn、As、Cd、V、Mn、Cr、Mn、Hg 和 Al 等 10 种元素。分析结果显示, 工业区 B 点气溶胶细粒子及其中重金属污染明显较生活区 A 点严重, PM<sub>1</sub> 及其中 Zn、Pb、Mn、Cu、V、Hg、As、Cr、Cd 等元素的浓度年均值分别是 A 点的 1.20 倍、1.21 倍、1.17 倍、1.11 倍、1.12 倍、1.22 倍、1.16 倍、1.20 倍、1.20 倍、1.22 倍和 1.15 倍。各重金属元素及其富集因子(EF)具有明显的季节分布特征, 均为冬季>秋季>春季>夏季。富集因子法的分析结果表明, 东莞市无论生活区 A 还是工业区 B 点, 其气溶胶细粒子 PM<sub>1</sub> 中重金属元素主要受人为源影响。

**关键词:** PM<sub>1</sub>; 不同区域; 重金属元素; 富集因子

## 1 引言

气溶胶细粒子(PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>1</sub>等)可以通过人体呼吸系统进入并深入到人体内部器官, 危害人体健康。前人研究指出大气颗粒物的粒径对其在人体的沉积部位、沉积量、携带有害物质种类和量等有极大关系<sup>[1-3]</sup>。M. Svartengren 等<sup>[4]</sup>2.5 μm 粒径的颗粒物在肺中沉积量的数浓度占其中沉积颗粒物总量的 83%。白志鹏等<sup>[5]</sup>指出 Pb、Cd、Mn、Zn、V 等重金属元素主要积聚在大气细粒子 PM<sub>2.5</sub> 中。同时, 有研究指出重金属 V 在环境空气中的增加与某些癌症的死亡率有较好相关性<sup>[6]</sup>。细粒子中不仅携带着大量的重金属, 同时还包括大量的致癌性的持久性污染物, 两者的协同作用从而对人体产生更大的危害<sup>[7, 8]</sup>。故气溶胶细粒子中重金属的污染受到了众多学者的关注, 但多是 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中重金属的污染特征<sup>[9-12]</sup>。而粒径更小, 对人体危害更大的 PM<sub>1</sub> 细粒子<sup>[3]</sup>研究却相当有限。

东莞, 作为珠三角主要的工业城市, 其不仅拥有大量的工厂, 同时也面临着严重的大气污染问题。本文于 2011 年 8 月到 2012 年 8 月期间对东莞市工业区和生活区不同的两点进行 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>1</sub> 样品的采集, 并用 ICP-MS 进行颗粒物中 Pb、Cu、Zn、As、Cd、V、Mn、Cr、Mn、Hg 等 9 种重金属元素和 Al 元素的检测, 着重分析了细粒子 PM<sub>1</sub> 及其中重金属元素的污染特征。

## 2 采样和分析

### 2.1 样品采集

#### 2.1.1 采样点介绍

生活区采样点 A 点 ( $23^{\circ} 01' N, 113^{\circ} 44' E$ , 海拔 15m) 位于广东省东莞市南城区体育馆楼顶, 距地面约 18m, 南城元岭大气环境自动监测子站西侧约 5 米处, 体育馆周围为居民区和商业区; 工业区 B 点 ( $23^{\circ} 05' N, 113^{\circ} 40' E$ , 海拔 2m) 位于广东省东莞市中堂镇自来水厂办公楼楼顶, 距地面约 18m, 办公楼离东江某支流约 10m, 东侧紧靠一片农田, 向西约 150m 为中堂大桥, 桥上白天车流量为 2448~3528 辆/小时, 水厂附近有多处建筑工地, 周边多为造纸厂、水泥厂等各类工厂。两点具体的地理位置如错误!未找到引用源。所示。

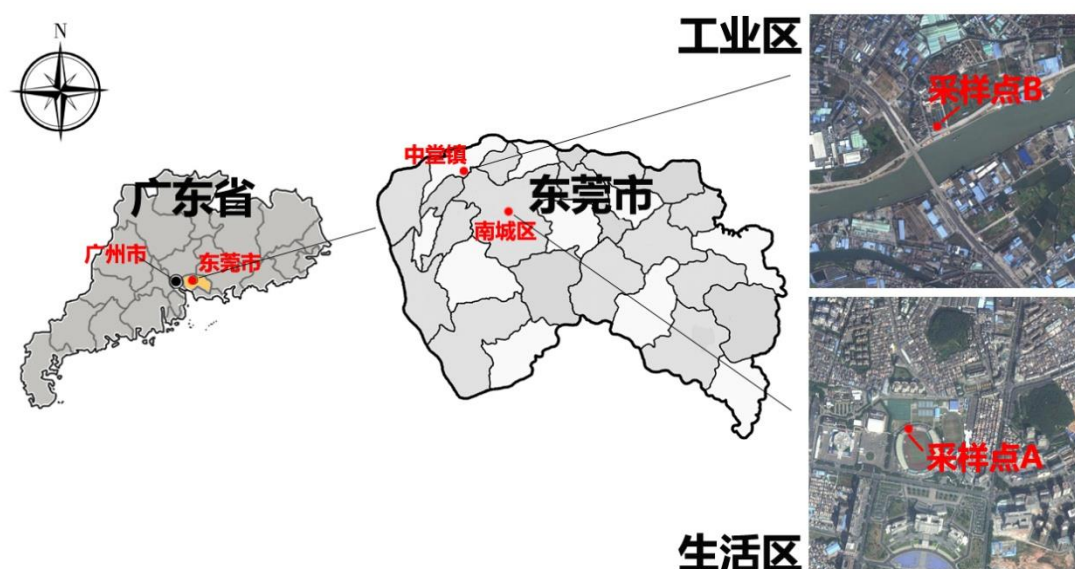


图 1 采样点的地理位置 (A: 生活区; B: 工业区)

#### 2.1.2 采样材料及仪器

采样仪器为 TH-150C 型中流量 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>1.0</sub> 三级大气采样器 (流速为 100L/min, 武汉天虹仪表厂)。

采样滤膜包括两种形状的玻璃纤维滤膜 (武汉天虹仪表厂), 分别为直径 90mm 的圆形和外径 60 mm, 内径 15mm 的环形。采样前, 滤膜先经马弗炉 450℃ 焙烧 4h, 并在恒温 ( $20 \pm 5^{\circ}C$ ) 恒湿 ( $50 \pm 5\%$ ) 箱中平衡 24h 以上, 经十万分之一电子天平 (型号为: Sartorius GENIUS, 精确度 0.00001g) 称重。采样后在同样条件下平衡 24h 以上, 称重, 用差值法确定颗粒物质量。最后计算出颗粒物质量浓度。

#### 2.1.3 采样方法

采样时间为 2011 年 8 月 ~2012 年 7 月, 每月至少有分布均匀的 5 天采样 (按 GB3095-1996 环境空

气质量标准中要求), 每次采样 A、B 两个点同时进行, 从第一天上午 9:00 到次日上午 9:00, 共 24h 连续采样, 总计 62 组样品, 每组样品涉及 2 个点位、3 种粒径的颗粒物, 共 6 张膜。

## 2.2 样品的消解与元素测定

取 1/2 滤膜在微波消解仪中消解, 用浓硝酸 8mL, 盐酸 3mL, 氢氟酸 3mL, 高氯酸 5mL 的混合液浸泡滤膜, 在 1200W 的功率, 200℃, 18 个大气压的条件下消解 30min。定容、低温、避光保存, 直至分析。分析使用了 ICP-MS (7500series, 美国安捷伦), 对预处理获得的溶液进行 Pb、Cu、Zn、As、Cd、V、Mn、Cr、Hg 和 Al 等 9 种元素的定量检测。样品空白、试剂空白和操作空白等三种空白试验结果都表明, 实验过程中这些元素的空白本底值均低于检出值得 1%, 不影响检测结果。回收率试验的回收率波动范围为 91.3%~102.3%, 表明样品中元素被完全消解进入预处理液中。

## 3 结果和分析

### 3.1 PM<sub>1</sub> 的浓度水平

错误!未找到引用源。所示为 2011 年 8 月到 2012 年 7 月采样期间 A 和 B 两点 PM<sub>1</sub> 日均浓度和各个月的月均浓度的变化图, 其中 3 月~5 月为春季, 6 月~8 月为夏季, 9 月~11 月为秋季, 12 月~2 月为冬季。从错误!未找到引用源。可知:

(1) 工业区 B 点细颗粒物(PM<sub>1</sub>)污染较生活区 A 点严重。A 点 PM<sub>1</sub> 质量浓度年均值分别  $40 \pm 21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 波动范围为  $10 \sim 105 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 而 B 点均值为 A 点的 1.2 倍, 波动范围为  $12 \sim 113 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(2) A、B 两点 PM<sub>1</sub> 的质量浓度季节分布特征相同, 均为冬季>秋季>春季>夏季。例如, 生活区 A 点 PM<sub>1</sub> 浓度各季节均值的大小顺序为冬季 ( $51 \pm 24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 秋季 ( $42 \pm 17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 春季 ( $39 \pm 17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > 夏季 ( $27 \pm 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 冬季 12 月份( $67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )浓度最高, 夏季 6 月份( $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )浓度最低。

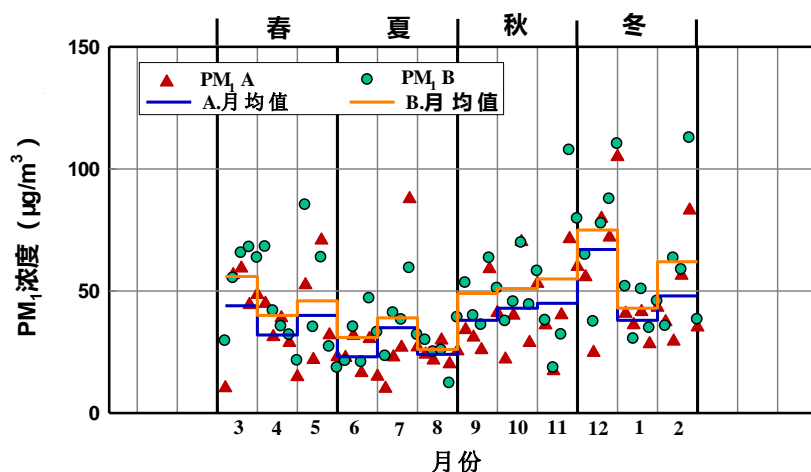


图 2 PM<sub>1</sub> 质量浓度全年分布散点图

根据研究报道, 其他国家地区的 PM<sub>1</sub> 污染水平如错误!未找到引用源。所示。结合东莞地区两点 PM<sub>1</sub>

浓度，表现出亚洲地区 PM1 浓度整体较德国 Melpitz、英国伯明翰、希腊 Lykovrissi 四个地区都要高，同时生活区 A 点的 PM1 浓度（40 μg/m<sup>3</sup>）稍高于香港（35 μg/m<sup>3</sup>），而工业区 B 点 PM1 浓度（48 μg/m<sup>3</sup>），稍低于台湾重工业发达的高雄地区（52 μg/m<sup>3</sup>）。

**错误!未找到引用源。**为两采样点 PM1/PM10 和 PM1/PM2.5 比值四季均值的分布情况。A、B 亮点两组比值无明显差异，其中 A 点 PM1/PM10 和 PM1/PM2.5 比值的年均值分别为 0.446±0.067、0.688±0.109，而 B 点的分别为 0.447±0.078、0.688±0.093。可见，细粒子 PM1 在颗粒物中占很大比例。无论是 PM1 浓度低的欧盟地区，还是 PM1 浓度相对较高的亚洲地区，PM1 在颗粒物中均占有较大比例。故 PM1 的高比例是世界各地共有的特征。

表 1 世界各地 PM<sub>1</sub> 浓度、PM<sub>1</sub>/PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>1</sub>/PM<sub>2.5</sub> 比值

地区	时间	PM <sub>1</sub>	PM <sub>1</sub> /PM <sub>10</sub>	PM <sub>1</sub> /PM <sub>2.5</sub>	参考文献
德国 Melpitz	2004	13	0.65	0.87	[13]
	2005	13	0.59	0.72	
	2006	12	0.50	0.63	
	2007	12	0.55	0.71	
	1999-2002,夏季	10	0.42	0.76	[14]
	1999-2002,冬季	14	0.61	0.75	
英国 Birmingham	2004-2005	12	0.75	0.45	[15]
希腊 Lykovrissi	2004-2005	19	0.36	0.78	[16]
台湾高雄	2000-2001	52	0.52	—	[17]
中国香港	2005.5-2005.9	35	0.69	0.92	[18]
	2004.8-2005.11	44	—	—	[19]
东莞 A	2011-2012	40	0.446	0.688	本文
东莞 B		48	0.442	0.682	

3.2 PM<sub>1</sub> 中重金属元素的污染特征

3.2.1 重金属元素的浓度水平

**错误!未找到引用源。**为各元素采样期间四季浓度，可知工业区 B 点重金属污染整体较生活区 A 点严重，其中 A 点 Zn、Pb、Mn、Cu、V、Hg、As、Cr、Cd 浓度的年均值分别为 0.5153 μg/m<sup>3</sup>，0.1875 μg/m<sup>3</sup>，0.2253 μg/m<sup>3</sup>，0.1144 μg/m<sup>3</sup>，0.0110 μg/m<sup>3</sup>，0.0075 μg/m<sup>3</sup>，0.0074 μg/m<sup>3</sup>，0.0074 μg/m<sup>3</sup>，0.0036 μg/m<sup>3</sup>，0.0007 μg/m<sup>3</sup>，而 B 点对应重金属元素分别均是 A 点的 1.21 倍、1.17 倍、1.11 倍、1.12 倍、1.22 倍、1.16 倍、1.20 倍、1.20 倍、1.22 倍和 1.15 倍。同时，Zn、Pb、Mn 浓度明显高于其他六种重金属元素，其中 Pb 浓度最高，Zn 次之，然后是 Mn 元素。各检测的元素季节特征均为冬季>秋季>春季>夏季。



表 2 采样期间各元素的四季浓度 (单位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

元素	A					B				
	春季	夏季	秋季	冬季	全年	春季	夏季	秋季	冬季	全年
Al	0.4401	0.2754	0.5454	0.8005	0.5153	0.5128	0.3415	0.6515	0.9970	0.6257
Zn	0.1571	0.1088	0.1917	0.2925	0.1875	0.1815	0.1235	0.2344	0.3376	0.2192
Pb	0.1822	0.1192	0.2385	0.3612	0.2253	0.2095	0.1476	0.2823	0.3652	0.2512
Mn	0.0966	0.0596	0.1231	0.1785	0.1144	0.1028	0.0714	0.1301	0.2063	0.1276
Cu	0.0093	0.0064	0.0119	0.0163	0.0110	0.0104	0.0073	0.0139	0.0218	0.0134
V	0.0061	0.0042	0.0082	0.0114	0.0075	0.0072	0.0049	0.0098	0.0130	0.0087
Hg	0.0063	0.0041	0.0080	0.0113	0.0074	0.0068	0.0050	0.0097	0.0140	0.0089
As	0.0065	0.0041	0.0072	0.0118	0.0074	0.0071	0.0051	0.0091	0.0140	0.0088
Cr	0.0031	0.0021	0.0041	0.0052	0.0036	0.0037	0.0025	0.0047	0.0070	0.0045
Cd	0.0007	0.0004	0.0008	0.0011	0.0007	0.0007	0.0004	0.0010	0.0014	0.0009

### 3.2.2 重金属元素的富集因子 (EF)

为了区别颗粒物中各元素是来自天然源还是人为源, 可以使用富集因子 (EF) 法进行区分。其中 EF 的计算公式如下:

$$EF = \frac{\left( \frac{X_i}{X_R} \right)_{\text{气溶胶}}}{\left( \frac{X_i}{X_R} \right)_{\text{土壤}}} \quad (1)$$

其中,

$X_i$ ——研究元素  $i$  的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$X_R$ ——参比元素  $R$  的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

下标“气溶胶”, 指气溶胶中各元素的浓度比值;

下标“土壤”, 指土壤中各元素的丰度或浓度比值;

当 EF 值小于 10 时, 则认为相对土壤来源没有富集, 主要由于土壤或岩石风化尘埃被风吹入环境空气中; 当 EF 值在 10~100 之间时, 则可认为该元素不仅有地壳的贡献, 也有人为源的贡献。**错误!未找到引用源。**为 A、B 两点各元素四季的 EF 值, 可知工业区各重金属元素的 EF 值要稍高于生活区, 但同时无论是生活区还是工业区, 各重金属元素的 EF 都较高, 各元素 EF 年均值中只有 A 点的 V、Mn 和 Cr 元素, 以及 B 点的 Cr 元素 EF 值小于 100, 其他均高于 100, 最高的 Hg, A、B 点 EF 值分别高达 58720 和 140501。可见东莞地区气溶胶细粒子 PM<sub>1</sub> 中重金属元素主要受人为源影响。同时, 各元素的 EF 值具有明显的季节分布特征, 即冬季>秋季>春季>夏季。

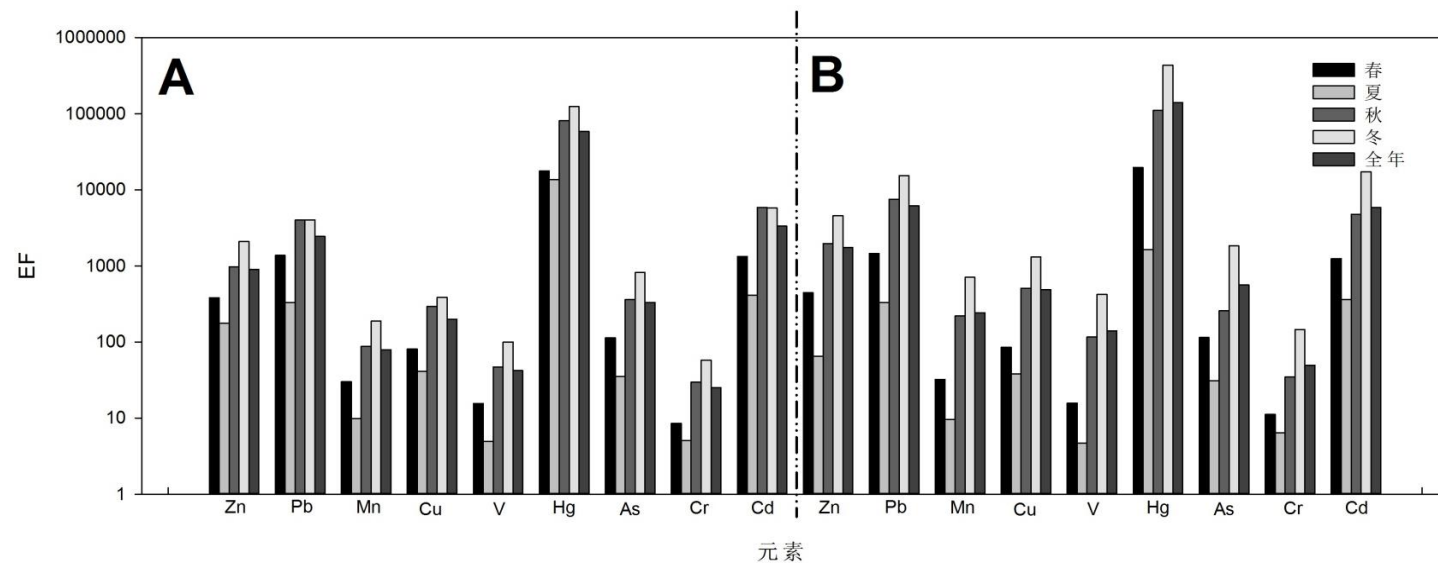


图 3 两点各元素四季 EF 值

## 4 结论

本文简单对东莞市生活区 A 和工业区 B 点的 PM<sub>1</sub> 及其中重金属元素的污染特征进行了介绍分析, 其主要结论如下:

(1) 工业区 B 点气溶胶细粒子 PM<sub>1</sub> 及其中重金属污染明显比生活区 A 点严重, 其中 PM<sub>1</sub> 及其中 Zn、Pb、Mn、Cu、V、Hg、As、Cr、Cd 等元素的浓度年均值分别是 A 点的 1.20 倍、1.21 倍、1.17 倍、1.11 倍、1.12 倍、1.22 倍、1.16 倍、1.20 倍、1.20 倍、1.22 倍和 1.15 倍。

(2) 无论是 PM<sub>1</sub> 浓度, 还是重金属元素浓度, 或者重金属元素的 EF 值, 其季节分布特征均为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季。

(3) 东莞市无论生活区 A 点还是工业区 B 点, 其气溶胶细粒子 PM<sub>1</sub> 中重金属元素均主要受人为源的影响。

## 参考文献

- [1]李红, 曾凡刚, 邵龙义, 时宗波. 可吸入颗粒物对人体健康危害的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2002. **19**(1): 85-87.
- [2]王臻王辰. 可吸入颗粒物对呼吸系统危害的研究进展[J]. 国外医学: 呼吸系统分册, 2004. **24**(4): 231-232.
- [3]de Kok, T.M., H.A. Driece, J.G. Hogervorst, and J.J. Briedé Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: a review of recent studies[J]. Mutation research. Reviews in mutation research, 2006. **613**(2-3): 103-122.
- [4]Svartengren, M., R. Falk, L. Linnman, K. Philipson, and P. Camner, Deposition of large particles in human lung[J]. Experimental lung research, 1987. **12**(1): 75-88.
- [5]白志鹏, 蔡斌彬, 董海燕, 边海. 灰霾的健康效应[J]. 环境污染与防治, 2006. **28**(3): 198-200.
- [6]吴涛兰昌云. 环境中的钒及其对人体健康的影响[J]. 广东微量元素科学, 2004. **11**(1).
- [7]Hou, X., G. Zhuang, Y. Sun, and Z. An, Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM<sub>2.5</sub> aerosols in dust season in China[J]. Atmospheric Environment, 2006. **40**(18): 3251-3262.
- [8]Tan, J.-H., X.-H. Bi, J.-C. Duan, K.A. Rahn, G.-Y. Sheng, and J.-M. Fu, Seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM<sub>10</sub> in Guangzhou, China[J]. Atmospheric Research, 2006. **80**(4): 250-262.
- [8]段国霞, 西安市南郊 PM<sub>2.5</sub>和 PM<sub>10</sub>中重金属分布特征与化学形态分析[D]. 2012, 西安建筑科技大学
- [9]李凯, 西安市南郊空气中 PM<sub>2.5</sub>及其重金属污染特征研究[D]. 2009, 西安建筑科技大学
- [10]鞍山市环境空气颗粒物中重金属元素分布特征[J]. 中国环境监测, 2009(05): 103-106.
- [11]金昌市颗粒物中重金属污染特征研究[J]. 甘肃科技, 2012(06): 34-36.
- [12]Spindler, G., E. Brüggemann, T. Gnauk, A. Grüner, K. Müller, and H. Herrmann, A four-year size-segregated characterization study of particles PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> depending on air mass origin at Melpitz[J]. Atmospheric environment, 2010. **44**(2): 164-173.
- [13]Spindler, G., K. Müller, E. Brüggemann, T. Gnauk, and H. Herrmann, Long-term size-segregated characterization of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>1</sub> at the IfT research station Melpitz downwind of Leipzig (Germany) using high and low-volume filter samplers[J]. Atmospheric Environment, 2004. **38**(31): 5333-5347.
- [14]Yin, J. and R.M. Harrison, Pragmatic mass closure study for PM<sub>1.0</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at roadside, urban background and rural sites[J]. Atmospheric Environment, 2008. **42**(5): 980-988.
- [15]Koulouri, G., E. Grivas, A. Gerasopoulos, N. Chaloulakou, N. Mihalopoulos, and Spyrellis, Study of segerated particle(PM<sub>10</sub>,PM<sub>2.5</sub>,PM<sub>1.0</sub>) over Greece[J]. Global NEST Journal, 2008. **10**(2): 132-139.
- [16]Lin, J.J. and L.-C. Lee, Characterization of the concentration and distribution of urban submicron (PM<sub>1</sub>) aerosol particles[J]. Atmospheric Environment, 2004. **38**(3): 469-475.
- [17]Cheng, Y., K. Ho, S. Lee, and S. Law, Seasonal and diurnal variations of PM<sub>1.0</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in the roadside environment of hong kong[J]. China Particuology, 2006. **4**(6): 312-315.
- [18]Cheng, Y., S. Zou, S. Lee, J. Chow, K. Ho, J. Watson, Y. Han, R. Zhang, F. Zhang, and P. Yau, Characteristics and source apportionment of PM<sub>1</sub> emissions at a roadside station[J]. Journal of hazardous materials, 2011. **195**: 82-91.

# 南京城市群区大气污染对地表气象要素及能量收支的影响研究

(刘丽霞<sup>1</sup>, 凌肖露<sup>1\*</sup>, 郭维栋<sup>1</sup>)

1 南京大学气候与全球变化研究院, 南京大学大气科学学院, 南京 210093

**摘要:** 利用 2012 年 4-6 月南京溧水野外观测站近地层微气象、地表辐射和通量交换数据, 结合南京大学地球系统区域过程综合观测研究站 (SORPES-NJU) 的 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度及环境保护部发布的空气污染指数 (API), 使用聚类分析和合成分析的方法, 定量分析了南京地区不同大气污染程度下地表能量收支和气象要素的变化及响应特征。进而针对 2012 年 6 月上旬一次因作物秸秆燃烧导致的严重空气污染事件, 开展了细致的典型个例分析。从日变化的角度分析了污染演化过程中微气象学特征量和辐射量的响应特性。结果表明, 南京地区污染天日均气压比清洁天气低约 4hPa, 盛行南风 and 偏南风, 且风速比清洁天气低约 13.5%。气溶胶污染物导致地面接收的净辐射通量减小, 最大净辐射差值高达 120 W·m<sup>-2</sup>; 污染天、清洁天的最大感热通量分别占净辐射的 30 %和 36 %, 而潜热通量的变化并不明显。个例分析表明, 污染过程爆发前期, 气压降低, 风速迅速减弱; 气溶胶浓度维持高值期间, 气压与地面风速较低, 污染物的扩散受到抑制, 同时气温明显降低, 日最低相对湿度升高; 之后伴随着风速增大、气压回升、气温升高, 气溶胶扩散条件较为有利, PM<sub>2.5</sub> 浓度逐渐回落。

**关键词:** 城市群区, 气溶胶, 气象要素, 地表能量收支

## 1 引言

全球和区域气候变化是当今科学界和各国政府密切关注的重大问题。大气气溶胶作为影响气候变化的重要因子, 它对天气以及气候的影响已成为大气、环境等学科的重要前沿研究领域。IPCC 第四次评估报告 [1] 指出, 在所有的气候变化影响因子中, 气溶胶的辐射强迫作用的不确定性最大; 另一方面, 耦合气候模式的模拟性能也受到气溶胶模块的影响。因此, 气溶胶的时空分布、物化特性及其气候环境效应等都有待进一步的研究 [2]。

气溶胶可以通过改变大气的光学特性、辐射传输过程以及参与云-气溶胶-降水反馈过程而对天气和气候变化产生影响。然而, 由于局地下垫面的复杂反馈过程会对地表能量收支平衡及气象要素产生显著的影响, 这种影响又不可避免地会对局地大气甚至气候变化产生直接的影响条件。由于气溶胶物理化学性质和天气背景等的不同, 由气溶胶导致的大气辐射强迫特征也不同 [3]。Haywood 等在对人为硫酸盐气溶胶及黑碳气溶胶直接强迫辐射的敏感性试验中指出, 近地面硫酸盐气溶胶由于相对湿度的作用会产生较大的直接辐射强迫, 而近地面黑碳气溶胶的辐射强迫则相对较弱 [4]。

我国学者对此也进行了一系列相关研究。罗云峰等和杨琨等分别利用 1961-1990 中国 46 个甲种

资助课题: 973 项目 (2010CB428503), 江苏省博士生创新项目以及国家人才培养基金 (J1103410) 联合资助。

\* 通讯作者: [lingxl08@126.com](mailto:lingxl08@126.com)

日射站辐射资料、1999–2003 中国 70 个常规观测站的水汽压及能见度资料进行大气气溶胶光学厚度反演,指出自 1970 年代开始长江中下游地区、华南沿海大气光学厚度 (AOD) 存在明显增加的趋势,21 世纪初两地出现了全国范围 AOD 次大值区[5、6]。徐祥德等以迅速发展的城市群落–北京及周边区域为样本,利用地面边界层观测资料以及相关的气象要素、卫星反演气溶胶光学厚度等综合资料,进行了“点–面”空间结构动力–统计合成分析,剖析北京大城市及周边区域大气污染影响域的空间结构及多尺度特征[7];邵振艳等利用 PM<sub>10</sub> 日监测数据与地面总辐射日观测数据定量分析了 2000–2003 年中国 33 个重点城市的人类活动排放的污染物质与地面总辐射的关系,结果得到各观测站点的总辐射随 PM<sub>10</sub> 浓度的增大而减小,且 2001–2003 年间人类活动产生的气溶胶使我国晴天地面总辐射减少  $20.1 \pm 1.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  [8]。同时,利用地基观测及卫星遥感气溶胶产品针对处于不同气候带的中国典型城市群区的研究也逐渐增多,结果得到北京气溶胶含量春夏高,秋冬低,主要为细模态粒子;兰州夏季最低,秋冬较高,年均状态为粗模态粒子;而上海无明显季节变化,钢铁工业排尘和燃煤排尘是禁止使用加铅汽油后上海市地区大气铅污染的最主要排放源;珠江三角洲区域工业化和城市化的发展使 MODIS 反演的气溶胶吸收性被低估[9–11]。

经济发达区域的多个城市可构成“城市群”。其城区与郊区排放源之间的污染扩散、混合或特大城市之间的羽流影响效应,构成了区域性大范围污染扩散、混合现象[12]。长江三角洲城市群作为中国最大的城市群区,毗邻污染状况严峻的中国北方平原,加之其自身迅速的城市化进程及高人口密度造成的特殊城市下垫面条件,其污染问题引起了社会的广泛关注。同时,城市化也会导致区域性大气污染物增加,悬浮在城市上空的气溶胶通过改变到达地表的大气辐射,造成大气内部的辐射加热或冷却,从而对区域气候产生影响。段婧等分析了 2000~2005 年长江三角洲区域气溶胶光学厚度的分布和季节变化,发现长江三角洲气溶胶光学厚度值较高的区域逐年增加,光学厚度大于 1.0 的区域面积增加最快,且平原城市群光学厚度增加速度大于山区城市群[13]。Jin Xu 等利用 1999 年临安、常熟、余山的气溶胶观测数据分析了长江三角洲气溶胶的物理、化学及辐射特性,指出长三角地区的气溶胶含量高,PM<sub>2.5</sub> 浓度远高于美国 PM<sub>2.5</sub> 24 小时浓度标准,而有机成分在 PM<sub>2.5</sub> 中比重约 50%[14]。夏祥鳌等利用 EAST-AIRE 实验中太湖观测站 2005–2006 气溶胶和辐射数据分析了长江三角洲地区气溶胶光学特性及辐射效应,指出该地区高浓度气溶胶的存在造成到达地面的总太阳短波辐射、直接短波辐射分别减小  $112.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $45.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ,而散射短波辐射增大  $67.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  [15]。本文拟以南京地区为研究重点,结合大气污染物浓度以及野外观测站的微气象要素和辐射收支、地表通量交换试验数据,分析这一地区大气污染对地表气象因子和能量收支的影响。以期为该地区大气污染的辐射强迫和气候环境效应研究提供一个定量的分析结果,也为包含气溶胶模块的气候模式在该地区的模拟性能检验和模式发展提供基础科学数据。

## 2 资料和方法

### 2.1 资料

本文研究所用的空气污染指数 (API) 资料来源于中华人民共和国环境保护部–政府网站数据中心发布的 2012. 4. 1–2012. 6. 30 南京市逐日 API 资料。该指数反映了南京市多个监测站前日 1200LST 至当日 1200LST 24 小时内颗粒物、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 的综合浓度状况,数值越大则污染程度越高。

气溶胶浓度资料取自于南京大学地球系统区域过程综合观测研究试验站（SORPES-NJU）同时段的PM<sub>2.5</sub>逐时观测数据。该观测站由南京大学和芬兰赫尔辛基大学合作建立，于2011年夏季起投入使用。仙林站位于南京东北部市郊南京大学仙林校区（32.12° N, 118.95° E）约40m高的山顶，下垫面为自然植被，周边基本无严重的局地污染源影响，旨在观测长江三角洲地区的背景气团。目前该站进行气溶胶、痕量气体、通量、辐射及气象要素的观测。本文所使用的PM<sub>2.5</sub>质量浓度来自质量分析仪（SHARP-5030），详见文献[16]。

气象要素、辐射和地表通量数据取自设于南京南部近郊溧水县的野外观测试验站同时段的观测数据。该站是仙林综合观测站的一个卫星站，自2012年1月起投入使用。试验站以江南茅草地为下垫面，周边无大型局地排放源影响。该站建有常规气象要素观测仪器、0-80cm土壤温度和湿度观测设备以及四分量辐射仪和地表热量、水分和CO<sub>2</sub>通量涡动相关观测系统。本文使用的该站近地层微气象要素包括气温（Ta）、气压（P）、相对湿度（RH）、风速（Ws）、风向（Wd）资料，采样高度2.5m，时间间隔为30min。同时也包括逐时的降水记录。地表辐射观测包括向上、向下太阳辐射和向上、向下长波辐射，测量的辐射计均安装于1.5m高度上，采样时间间隔均为30min。地表通量数据包括感热通量、潜热通量，采样频率为10Hz。采集的原始高频通量观测数据经过严格的质量控制和湍流通量后处理程序转变为30min间隔输出数据。

需要指出，本文研究采用的两个单点观测站—仙林观测站和溧水观测站位于长江以南南京市北、南郊区，水平距离约50km，海拔高度相当。在空气污染这一区域尺度问题的研究中，具有一致的代表性。

## 2.2 方法

本文主要采用聚类分析、合成分析以及典型个例分析三种研究方法。首先结合PM<sub>2.5</sub>浓度和API指数，剔除降水影响，挑选出研究时段内4例完整的空气污染过程。并从中分别挑选出典型污染日和清洁日各6天，通过算术平均得到不同气溶胶浓度背景下近地层气象要素和辐射通量的平均日变化，以减少局地天气过程或特殊个例对分析造成的偶然性影响。通过对地表微气象学特征量和辐射通量日变化的对比，具体分析了城市气溶胶与地面气象要素、能量收支的相互作用，定性地得到城市群区大气污染物对大气的辐射强迫、对大气的加热或冷却效应及在地表能量平衡中的作用。

为了检验上述分析结果，进一步深入分析了污染过程中各要素及动量通量的演变过程。通过选择研究期内一次典型的重污染事件（2012.6.7-6.13因作物秸秆燃烧导致的严重空气污染），从时间演变的角度分析了此次重污染过程中微气象学特征、辐射通量及热量通量与城市气溶胶的相互作用。

## 3 不同天气状况下各气象要素及辐射收支的对比分析

### 3.1 天气状况分类

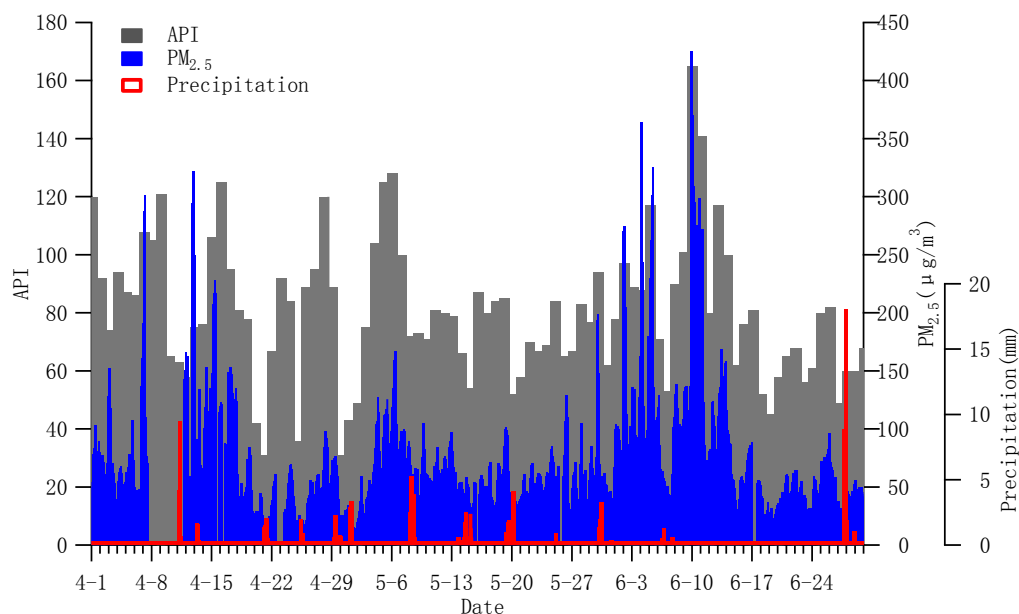

 图 1 2012.4.1-6.30 PM<sub>2.5</sub> 小时平均质量浓度及逐日 API 值

 Fig.1 Hourly averaged PM<sub>2.5</sub> concentration and daily averaged API index from 1 April to 30 June 2012.

图 1 对比了 2012 年 4 月 1 日-6 月 30 日的 PM<sub>2.5</sub> 小时平均质量浓度和逐日 API 值。尽管 PM<sub>2.5</sub> 和 API 的变化幅度和相位存在一定的差异，但两者的变化趋势大致相符，呈显著的正相关关系。究其原因，API 反映的是多个监测站前一天中午 12 点至当天中午 12 点的 24 小时综合的污染物浓度状况，相对于 PM<sub>2.5</sub> 的小时变化存在一定的滞后性和偏差，且 API 中包含的颗粒物为 PM<sub>10</sub>，两者的代表性并不完全相同。鉴于所研究时间段内 API 对应的首要污染物全部为颗粒物，因此两者均可作为描述大气气溶胶浓度的参考资料。本文兼顾 API 和 PM<sub>2.5</sub> 浓度，进行天气类型划分。

从 4 月 1 日至 6 月 30 日这 91 天中，剔除降水天及相邻前后 2 天后尚有 21 天，以其算术平均值作为背景值。以 API 连续超过 48 h 大于 100（空气质量轻污染标准），且 PM<sub>2.5</sub> 小时平均浓度超过  $164.37 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $\mu + 2\sigma$ :  $67.97 + 2 \times 48.20 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 为标准，挑选了 4 例污染物从爆发到减弱的天气过程，分别是 4.7-4.9, 4.15-4.16, 5.4-5.6, 6.9-6.11。进一步从 4 例污染过程中剔除有降水天的情况，得到典型污染天 6 天；在每例污染过程的前后 5 天内，同样剔除降水过程并以 API 值 100 为上限，挑选典型清洁天 6 天，以此为基础进行对比分析。本文挑选的个例发生时间集中在 5-6 月，可以从一定程度上剔除太阳高度角及季节变化的影响；背景值及典型天气中剔除了降水天及相邻前后 2 天，以最大限度地剔除云及降水的影响；另外，选择邻近的典型天气对比以尽可能消除不同天气过程对地面气象要素及辐射收支的影响，使结论的可信度加强。通过上述标准的遴选，得到的背景天气 API 值为 92, PM<sub>2.5</sub> 浓度为  $74.98 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ；污染天 API 值为 122, PM<sub>2.5</sub> 浓度为  $156.25 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ；清洁天 API 值为 78, PM<sub>2.5</sub> 浓度为  $54.42 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，具体挑选记录见表 1。

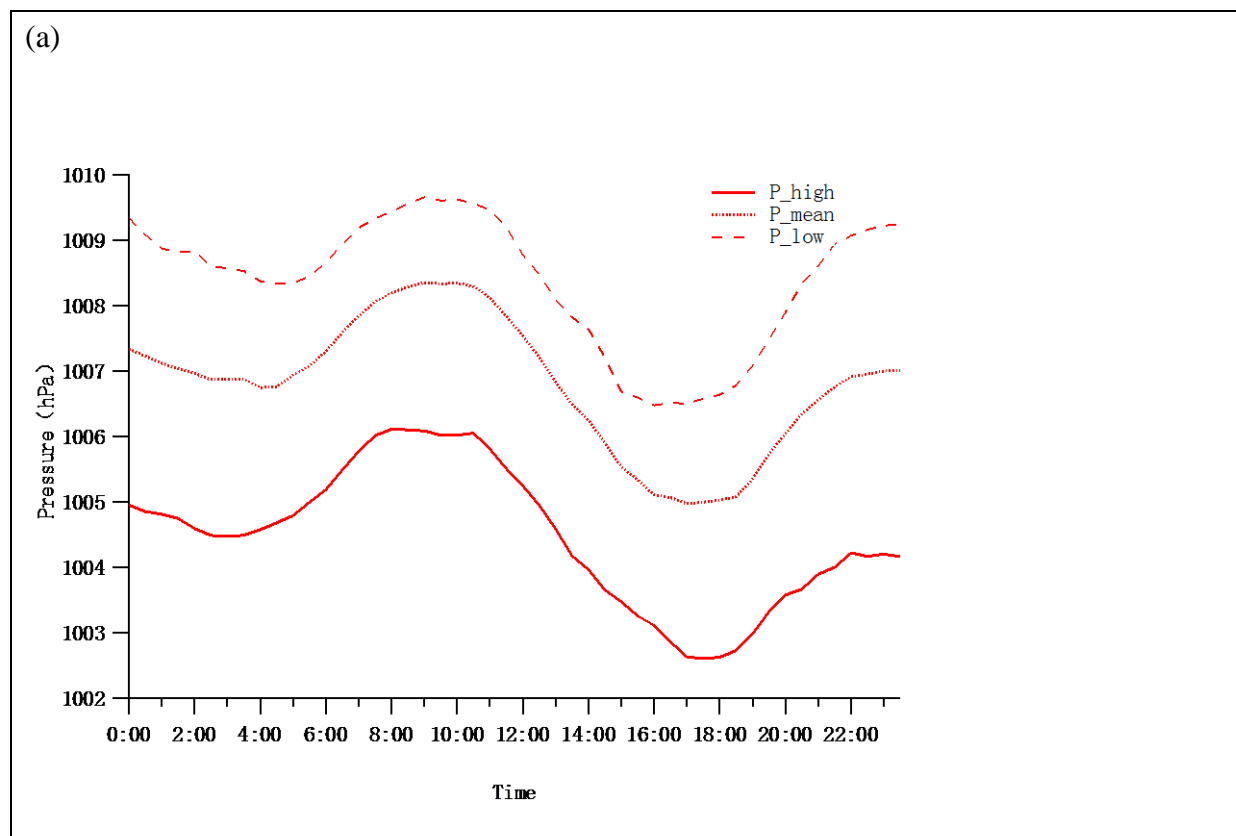


表 1 典型污染天和清洁天的选取

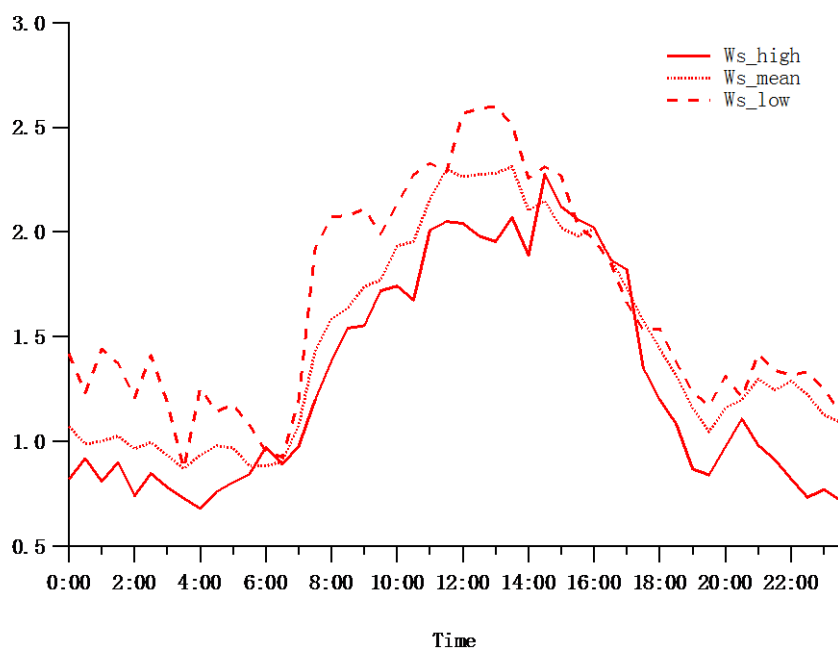
Table 1 Details of typical polluted days and clean days

天气类型	日期	$PM_{2.5}$		天气类型	日期	$PM_{2.5}$	
		$/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$API$			$/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$API$
污染天	2012.4.7	—	108	清洁天	2012.4.5	67.16	87
	2012.4.15	—	106		2012.4.6	—	86
	2012.5.5	96.12	125		2012.4.18	40.92	81
	2012.5.6	109.34	128		2012.5.10	55.55	71
	2012.6.9	175.29	101		2012.5.11	65.57	81
	2012.6.10	244.25	165		2012.6.15	42.91	62

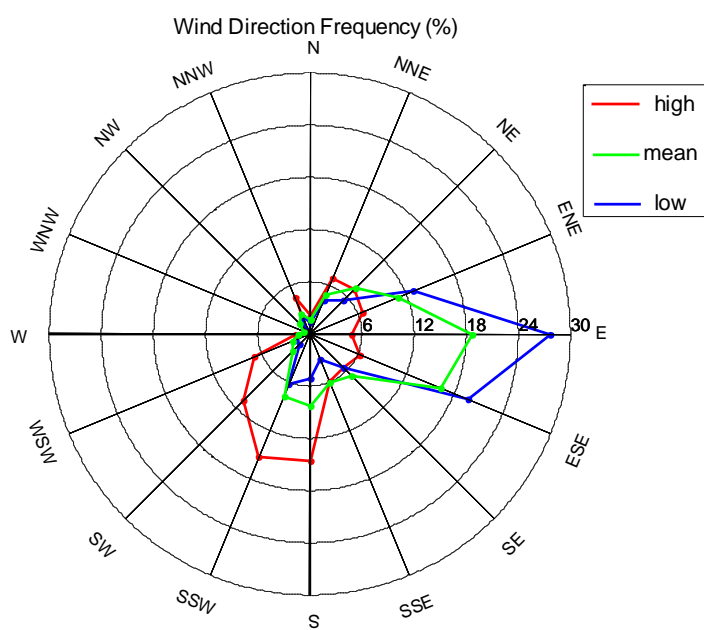
## 3.2地面气象要素的差别



(b)



(c)



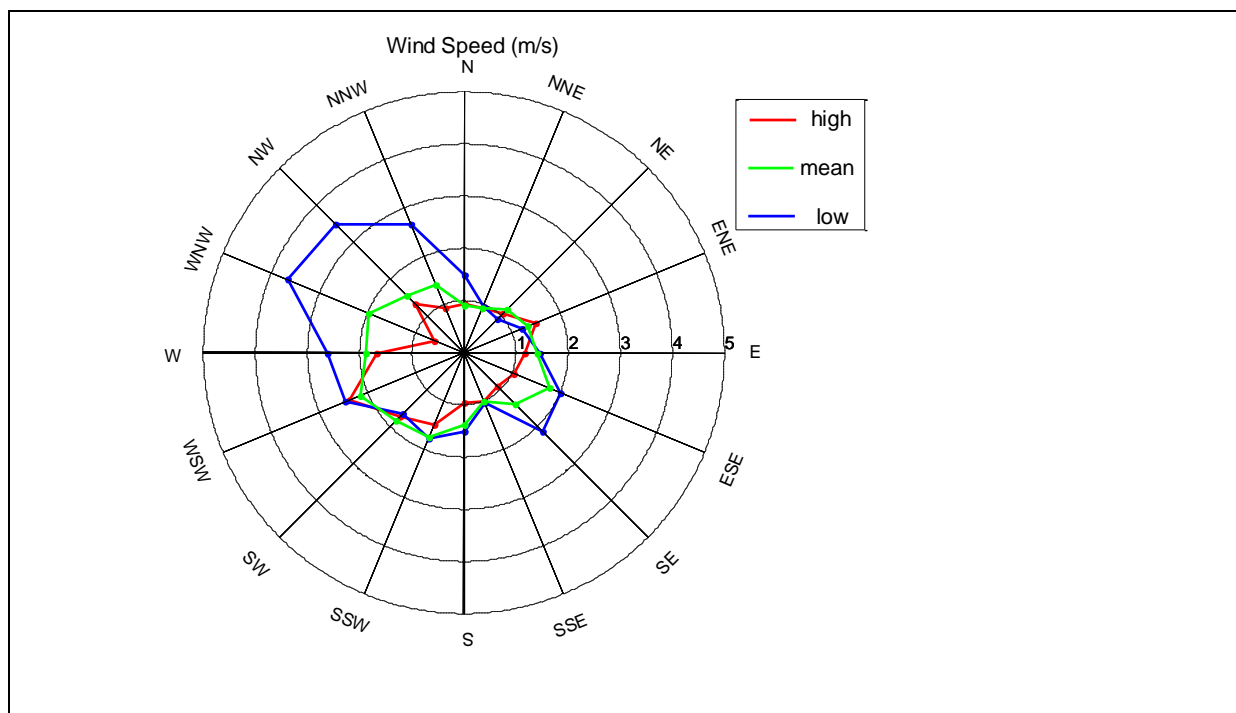


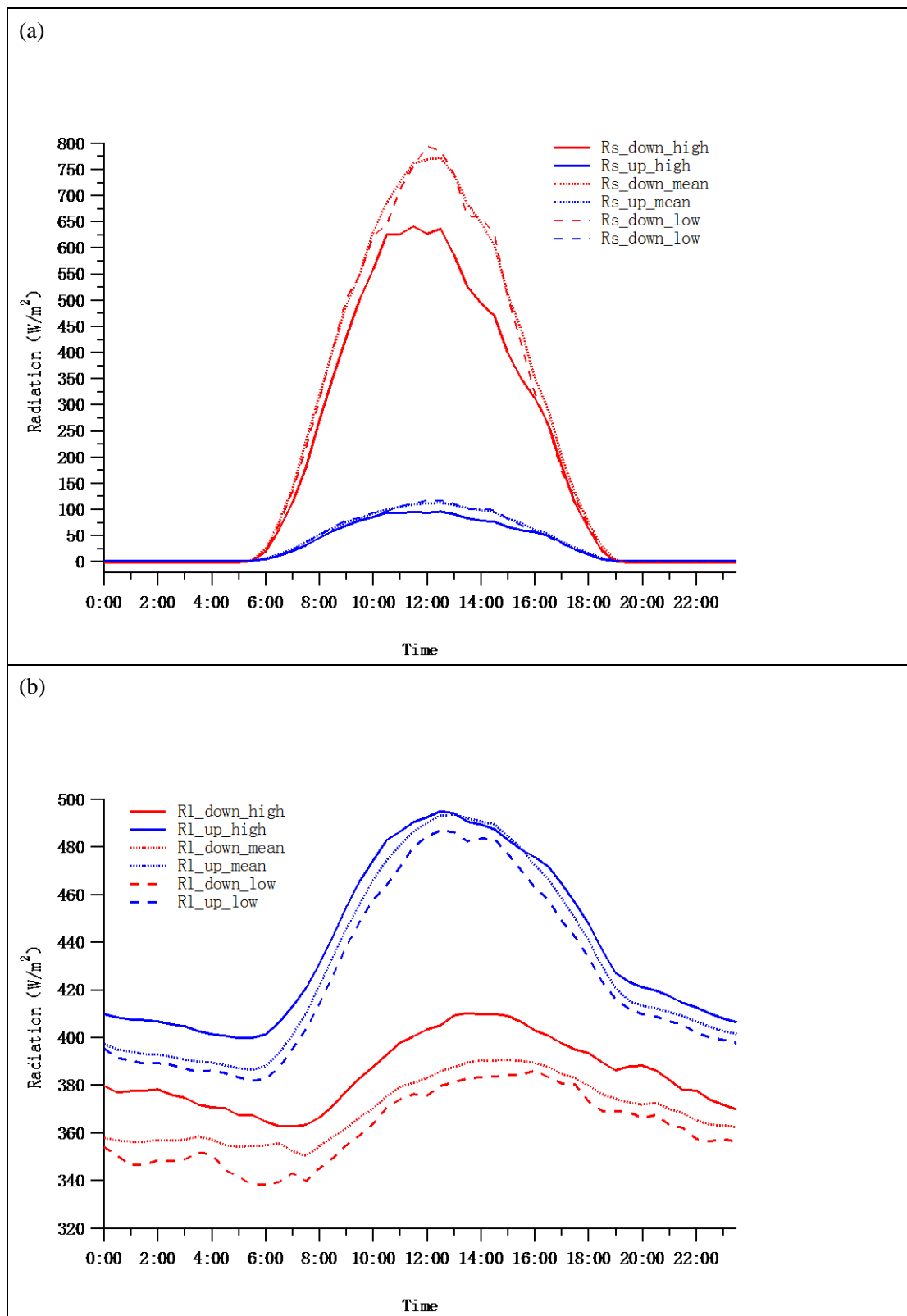
图 2 3 种天气状况下地面微气象学特征量的日变化对比：(a) 地面气压  $P$ ；(b) 风速  $W_s$ ；(c) 风向风速玫瑰图

Fig.2 The diurnal variations of meteorological factors under three typical weather conditions:  
land surface air pressure; (b) wind speed; (c) wind rose

图 2 为 2012 年 4~6 月典型污染和清洁天气状况下地面气压、风速的 6 日合成日变化对比及风向风速的玫瑰分布图。由图 2a 可知，污染天、清洁天的气压日变化型态与背景天气的变化型态十分一致。但很明显的是，气溶胶平均浓度越大则气压越低。污染天与清洁天的气压平均振幅差为 4~5 hPa，可见污染天气多与低气压有关。图 2b 中，污染天和清洁天状况下的风速日变化趋势一致，0000~0700LST 左右风速基本维持在  $1\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，随后风速增大，0900~1800LST 之间风速维持较高值，之后又迅速下降并维持在  $1\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。但清洁天风速跃升时刻提前于污染天，而风速下降时刻却滞后，即清洁天风速维持高值的时段长于污染天；同时，清洁天风速值全天基本都高于污染天，这种差异在风速跃升及维持高值的 0700~1400LST 尤为明显，而在 1400~1600LST 时段内基本相当。图 2c 是三种天气状况下的风向玫瑰图（上）和风速玫瑰图（下）。总体上，清洁天盛行 E 风，对应风速值多小于  $2\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ；值得注意的是，虽然 WNW 和 NW 风发生频率小，但风速明显大于其他风向对应的风速。参考张予燕等（2009）指出的南京市重点工业区污染源分布[17]，结合仙林观测站与污染源的相对位置，可以推断造成观测地点 PM<sub>2.5</sub> 浓度低的风向风速条件如下：因仙林观测站东侧分布有山脉、水库，并无严重的工业区污染源，E 风盛行时，带来清洁气流，虽然风速较小，但空气状况良好；盛行 WNW 和 NW 风时，虽然扬子石化工业区、金陵石化化工园区[17]位于观测站上风向，但 WNW 和 NW 风出现时间短，且较大的风速有利于污染物的清洁，故并未导致异常高的 PM<sub>2.5</sub> 浓度。反之，高污染天气条件下，风向以 SSW 和 S 风为主。由于梅山化工园区和秦淮科技园区、江宁高新开发区[18]

都位于观测站上风向，加之低风速限制了污染扩散条件，有利于  $PM_{2.5}$  浓度增高，这与半干旱区大风引起气溶胶浓度升高的起沙机制不同 [18]。

### 3.3 地面能量收支的差异



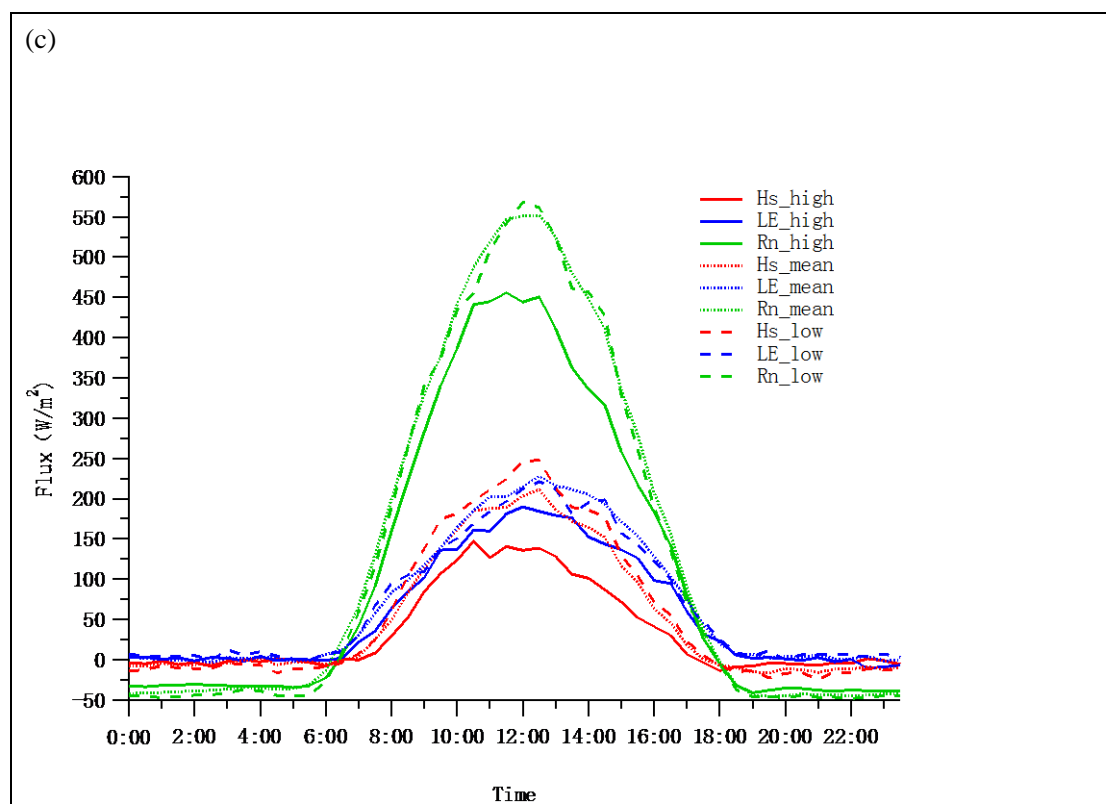


图 3 3 种天气状况下地表能量平衡各分量的日变化对比：(a) 短波辐射通量  $R_s$ ；(b) 长波辐射通量  $R_l$ ；(c) 净辐射通量  $R_n$ 、感热通量  $H_s$  和潜热通量  $LE$

Fig.3 The diurnal variations of the land surface energy budget under three typical weather conditions: (a) Shortwave radiation flux; (b) longwave radiation flux; (c) net radiation flux, sensible heat flux and latent heat flux

气溶胶影响气候的一种途径是通过吸收和散射太阳辐射而改变地气系统的能量收支，即气溶胶的直接效应。图 3 是南京地区 2012 年 4~6 月典型污染、清洁天气及平均天气状况下地表长波辐射、短波辐射、净辐射、感热和潜热通量的日变化对比。

由图 3a 所示的污染天、清洁天及背景天气下的向上和向下短波辐射变化，可以看出向上短波辐射和向下短波辐射在地面特征不变的情况下，其变化特征一致。白天，污染天的向下、向上短波辐射均小于晴天。可以推断，悬浮在大气中的气溶胶粒子，在一定程度上衰减了到达地面的太阳短波辐射，削减了太阳的加热作用；因地表性质稳定，反射的太阳短波辐射也相应减少。图 3b 中，向上、向下长波辐射也表现出单峰型的日变化特征，但与气溶胶对短波辐射的影响不同，污染天到达地面的长波辐射和地表放射的向上长波辐射全天均大于清洁天值，全天的平均差值分别在  $15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  和  $8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  左右。

综合长波辐射和短波辐射的共同作用，可以推测，夜间长波辐射占主导作用，悬浮在大气中的气溶胶粒子将地面和低层大气发射的长波辐射反射回地表，使得地面接收的长波辐射增多，悬浮在大气中的气溶胶起到了一层保温层的作用；白天，虽然向下的长波辐射仍然对地面有保温作用，但短波

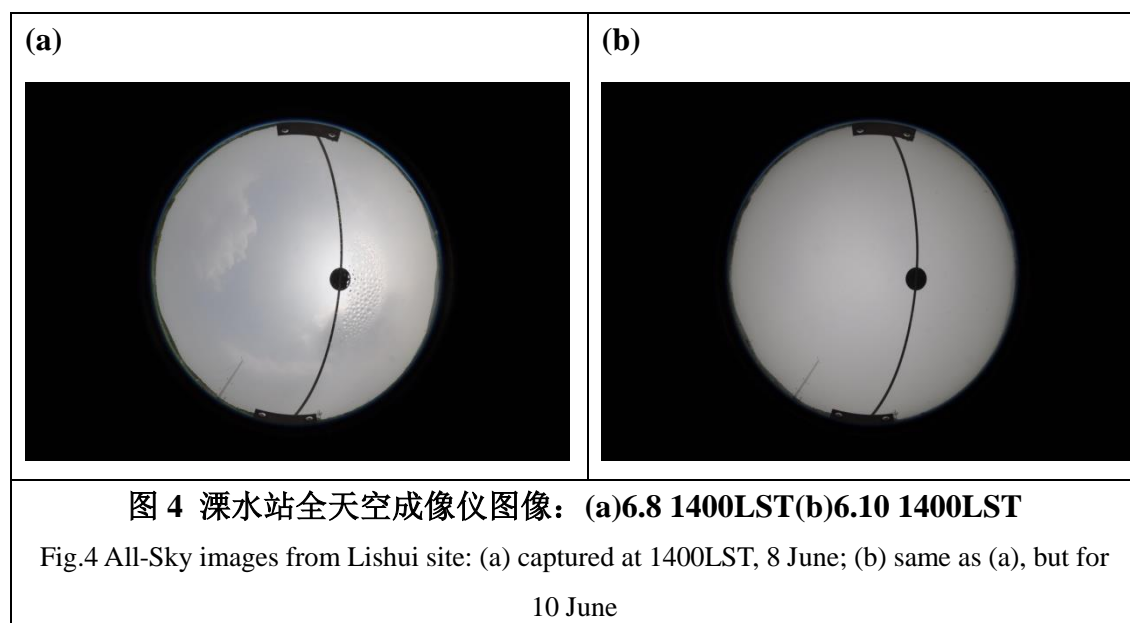
辐射的作用更强, 悬浮的气溶胶反射并散射向下短波辐射, 使得到达地面的短波辐射大量减少, 导致了污染天的净辐射在白天远小于晴天, 而在夜间却略大于晴天的变化特征。另外, 地面净辐射与当日云量云高的分布及气溶胶浓度的垂直分布也有一定关系, 限于资料, 本文不作讨论。

从图 3c 可见, 3 种天气状况下, 地面净辐射通量均呈现明显的单峰态分布, 且白天 (6:00–19:00) 清洁天的净辐射通量明显高于污染天气, 峰值差超过  $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。相比之下, 不同天气情况下夜晚的净辐射值则相差很小, 且污染天的净辐射略高于清洁天。就全天而言, 污染天比清洁天的净辐射通量减少  $20.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。因此, 气溶胶辐射效应对地气系统的影响, 不仅限于气溶胶对低层大气的增温作用, 还应考虑到由于气溶胶的存在减弱地面的净辐射, 从而减弱地气系统能量的作用[19]。另外, 城市群区 4~6 月感热通量和潜热通量日变化与净辐射相似, 呈现一致的单峰形态。污染天的潜热通量高于感热通量, 两者分别占净辐射通量的 51% 和 30%, 白天 (7:00–18:30) 的比例分别为 44.3% 和 27.9%, 夜晚 (19:00–6:30) 的比例分别为 0.8% 和 11.1%。清洁天的感热通量与潜热通量相对大小在上午和下午发生 2 次变化: 在 0600–0900LST 及 1400–1800LST 两个时段内, 潜热通量大于感热通量, 而在太阳辐射强烈的 0900–1400LST 期间, 感热通量大于潜热通量。清洁天潜热通量及感热通量分别占净辐射通量的 51% 和 36%, 虽然在与污染天气下潜热通量占主导作用相同, 但相对作用的差异小于污染天。潜热和感热占净辐射的比例在白天为 43.2% 和 40.6%, 夜晚为 12.6% 和 29.8%, 夜晚两项的相对大小与白天相反, 且潜热通量的传递方向发生转变。同时, 清洁天感热潜热通量及净辐射峰值出现时间均滞后于污染天。总体看, 污染天的感热通量和潜热通量均小于清洁天, 差别峰值分别为  $73 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  和  $52 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ , 这与半干旱地区沙尘气溶胶对感热潜热的影响相似[18]。需要指出, 在夜间, 污染天和清洁天气状况下的潜热通量相差不大, 而感热通量在污染天大于清洁天。可能的原因是由于气溶胶粒子层的保温作用, 增加了大气向下长波辐射, 使得地表的净辐射通量高于清洁天 (图 3b、3c), 能够分配给感热通量和潜热通量值也相应增多, 而夜晚由于地气温差的增大, 感热通量相对于潜热通量变化更大, 因而呈现出感热通量夜间反而高于清洁天的特征。

## 4 典型天气个例分析

为从时间演变的角度进一步分析城市群区气溶胶对一次天气过程中气象要素、地表辐射收支、感热/潜热通量交换的具体影响, 本文挑选一例典型重污染过程进行研究。

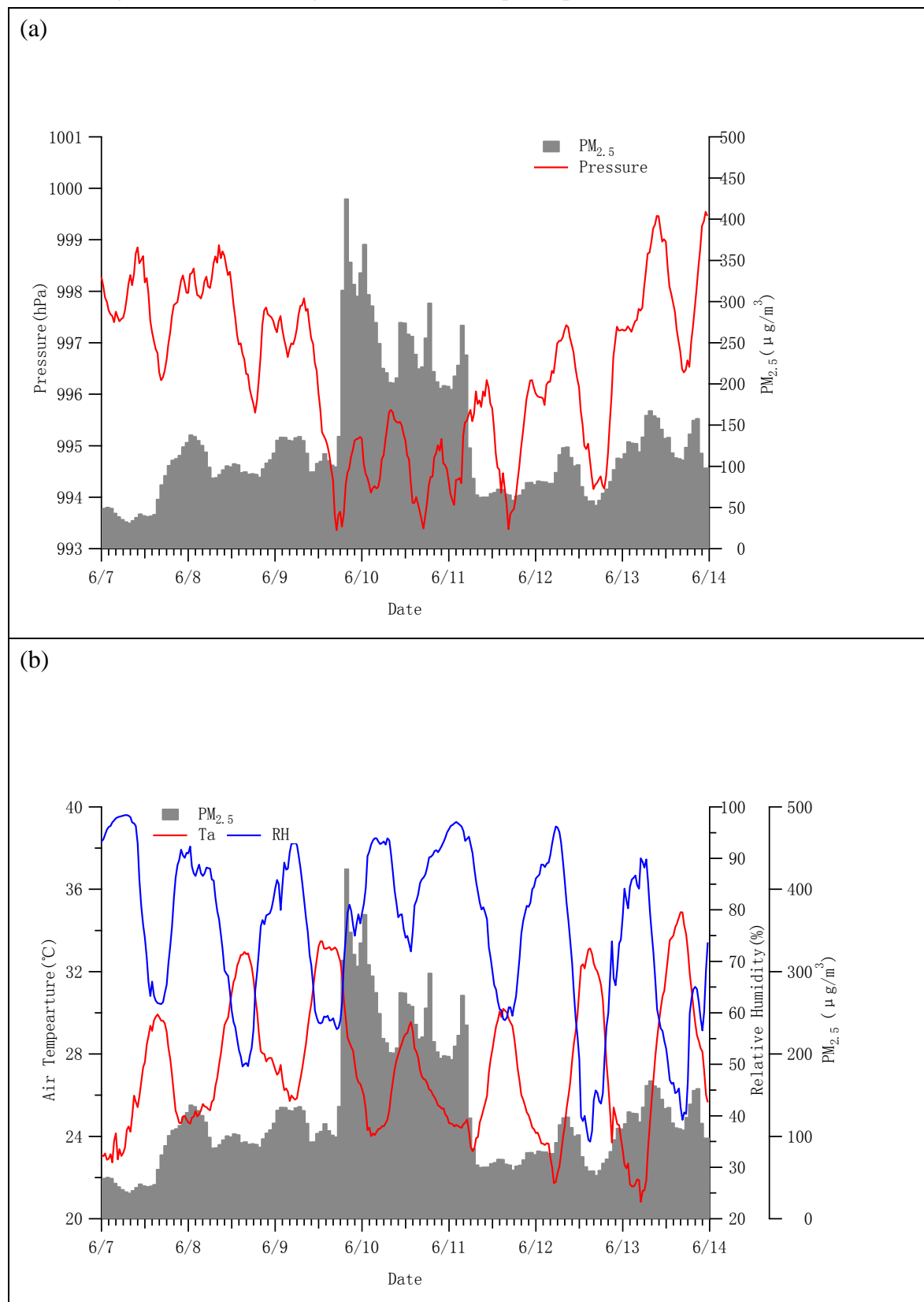
### 4.1 天气实况



2012 年 6 月 9 日-6 月 11 日，由于大面积集中的秸秆燃烧，南京及周边地区发生了严重的空气污染事件。据南京市 9 个国控点监测数据显示：6 月 9 日夜间，南京仙林大学城 PM<sub>2.5</sub> 瞬时浓度最高达 700 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  以上，24 小时平均浓度超过 300 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，属于严重污染水平。6 月 10 日 0012 LST，南京 PM<sub>2.5</sub> 浓度再次呈现上升趋势；6 月 10 日 1800LST，PM<sub>2.5</sub> 的浓度值开始减小，污染状况有所缓解[20]。特别值得注意的是：这次空气污染过程中南京实际观测到的气温、降水实况与 WRF 模式的预报结果发生较大偏差。6 月 10 日南京实际气温明显低于 WRF 模式预报气温，差值最大达 7.1℃！相对于南京 6 月 10 日将发生降水的预报结果，实际降水推迟到 6 月 11 日，且降水的落区较预报地点发生较大偏移\*。图 4 为溧水站全天空成像仪记录的 6.8 与 6.10 1400LST 天空状况，可以作为当时天气状况的一个辅证。图 4 (a) 中，6 月 8 日大气能见度较高，天空云量云状清晰可辨；而图 4 (b) 中，6 月 10 日天空被灰霾覆盖导致能见度严重下降。本节将从日变化对比的角度讨论此次重污染过程中各气象要素的演变特征。

## 4.2 地面气象要素的变化

\* A. J. Ding, C. B. Fu, X. Q. Yang, et al. Intense atmospheric pollution modifies weather (to be submitted)





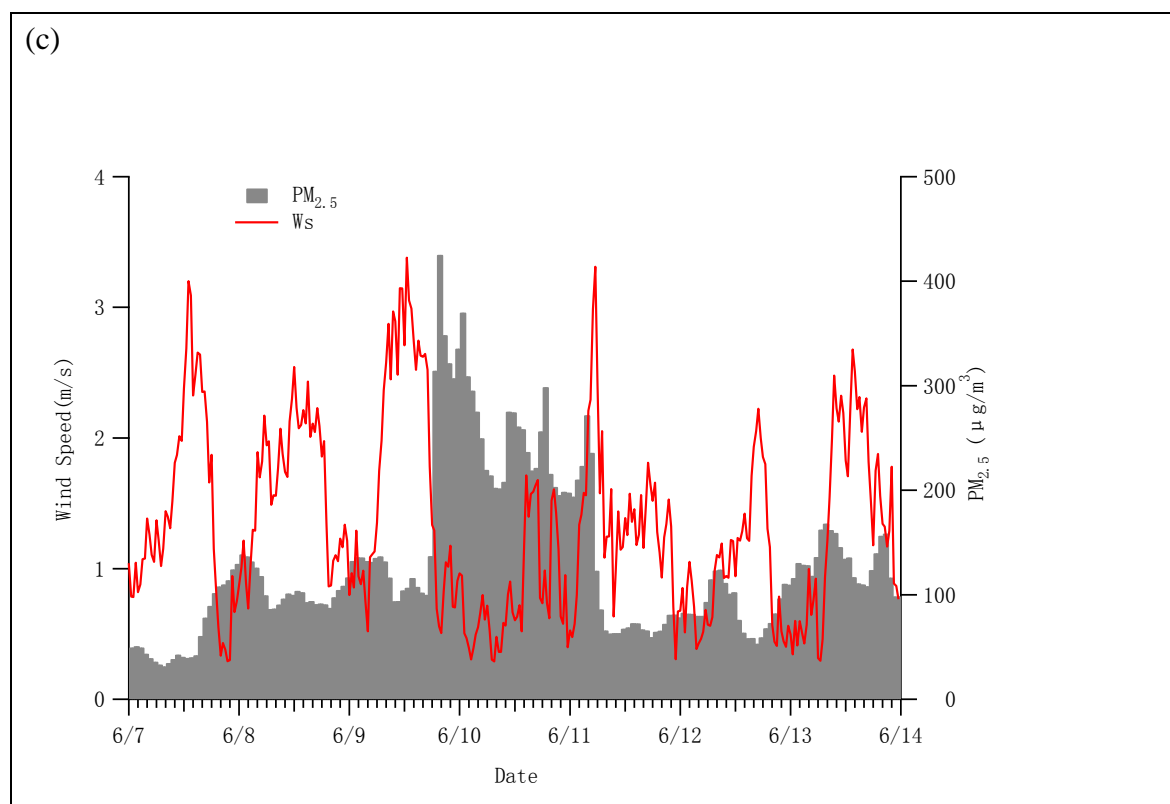


图 5 2012 年 6 月 7~13 日地面微气象学特征量的逐日变化: (a) 气压  $P$ ; (b) 气温  $T_a$  和相对湿度  $RH$ ; (c) 风速  $W_s$

Fig. 5 Variations of micrometeorological factors from 7 Jun to 13 Jun 2012: (a) Air pressure; (b) air temperature and relative humidity; (c) wind speed

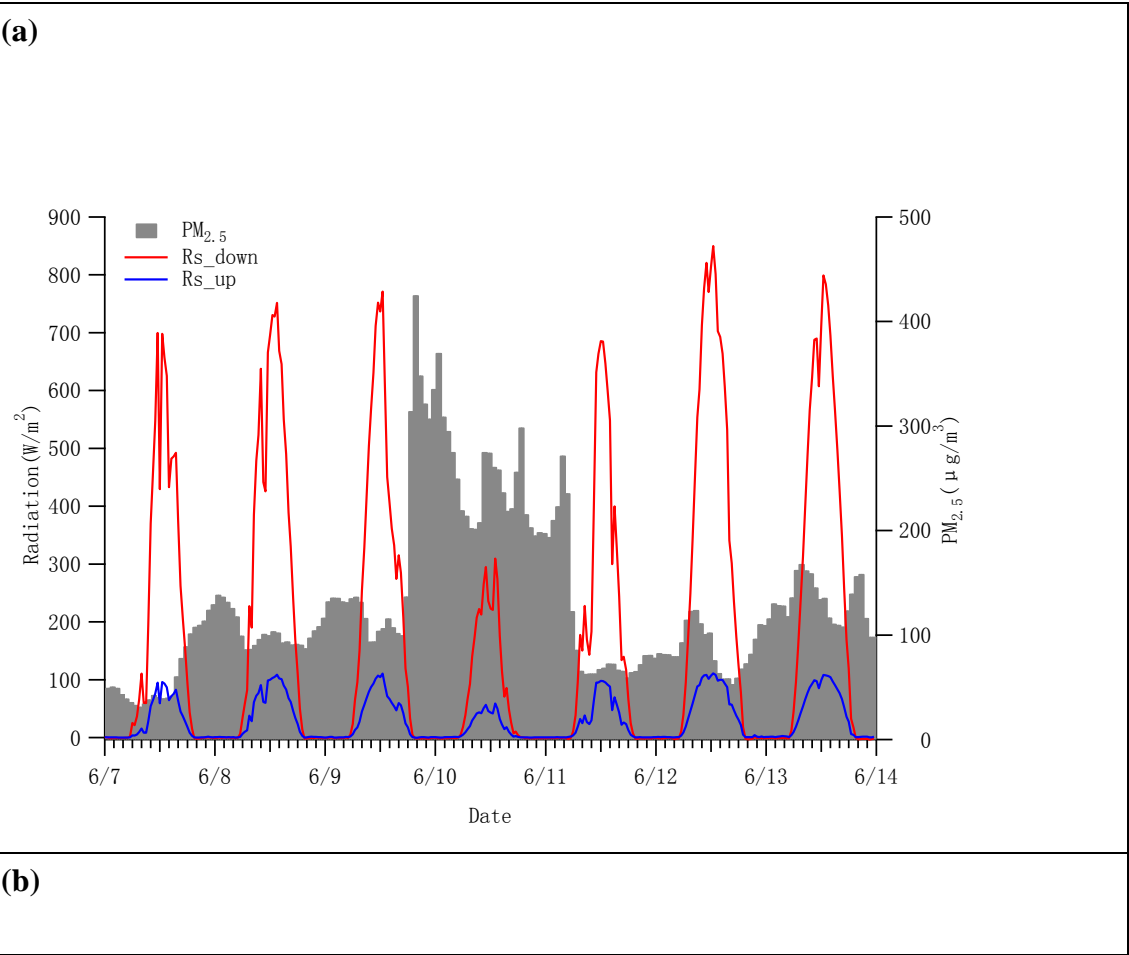
图 5 为此次污染过程地面气象要素的响应。可见气象要素在遵循日变化规律的基础上,也呈现出与气溶胶粒子浓度很好的响应关系。图 5a 中,6 月 7~8 日地表气压波动式下降,6 月 9 日 0900–1800 LST 气压迅速从 998hPa 降至低于 984hPa,随后从 1900LST 起  $PM_{2.5}$  浓度陡然增高甚至超过  $300\mu g \cdot m^{-3}$ 。从 6 月 10 日 1900LST 至 6 月 11 日 0500LST,气压维持在 995hPa 这样一个较低的水平,同时  $PM_{2.5}$  持续在  $200\mu g \cdot m^{-3}$  以上。此后气压震荡调整并有所回升, $PM_{2.5}$  浓度也逐渐回落。污染天与清洁天的气压呈现明显的等级差,可见气溶胶浓度的骤升骤降与气压的变化有很好的对应关系,可以推断低气压系统及其相伴的弱辐合场是造成此次污染事件爆发的重要天气成因。

由图 5b 可知,整个天气过程中,气温的变化趋势与相对湿度呈明显的反相位关系。6 月 7 日至 9 日,气温在震荡中表现出明显的升高趋势,1200–1500LST 维持在日最高水平,其后 1700LST–6 月 10 日 0200LST 气温迅速回落, $PM_{2.5}$  浓度骤升;在  $PM_{2.5}$  维持高浓度的 6 月 10 日,日最高气温和最低气温较前一日降低  $2^{\circ}C$  左右;此后  $PM_{2.5}$  浓度逐渐下降,气温也随之调整回升。相对湿度对于气溶胶浓度变化的响应,主要表现在日最低相对湿度的差异:6 月 7 日至 9 日日最低相对湿度为 61.7%、49.6% 和 56.8%,而 6 月 10 日日最低相对湿度高达 71.9%,其后日最低相对湿度呈缓慢振荡式下降。说明气溶胶含量与相对湿度呈正相关关系,较高的相对湿度为气溶胶粒子的吸湿增长提供条件,气溶胶

浓度的增大又引起气温降低进而导致相对湿度增大。这种污染过程中相对湿度的变化不同于半干旱区沙尘气溶胶影响下相对湿度降低的响应特征[18]。

由图 5c 可见，在 6 月 7 日至 6 月 9 日 1800LST，风速经历了相似的单峰型日变化。6 月 9 日 1200LST 风速达到日最高值  $3.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，180–1900LST 风速迅速由  $2.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  降至  $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，同时  $\text{PM}_{2.5}$  浓度迅速升高。此后直至 11 日 0300LST，风速维持较低值，11 日风速的峰值也仅为  $1.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  左右，期间  $\text{PM}_{2.5}$  浓度居高不下。11 日 0300LST 随着风速的迅速升高， $\text{PM}_{2.5}$  浓度逐步下降；此后风速阶梯式逐渐调整减弱并维持在  $1.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $\text{PM}_{2.5}$  浓度稳定在  $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。由此可以推断风速急增从污染源输送来大量气溶胶污染物，其后风速的调整减弱破坏了污染物的扩散条件，引起污染物的积累，从而导致污染事件的爆发。

4.3地面辐射收支和能量平衡的变化



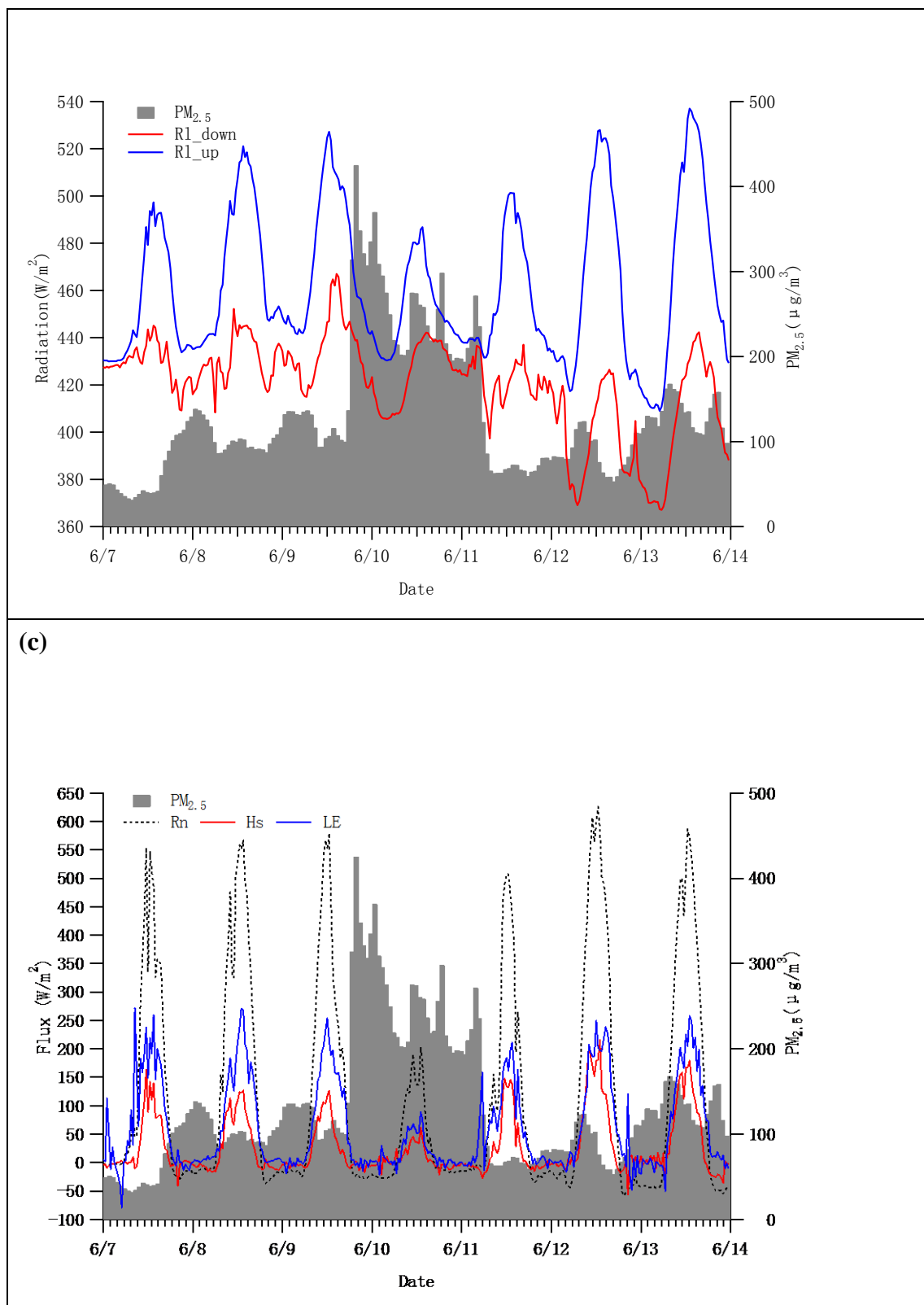


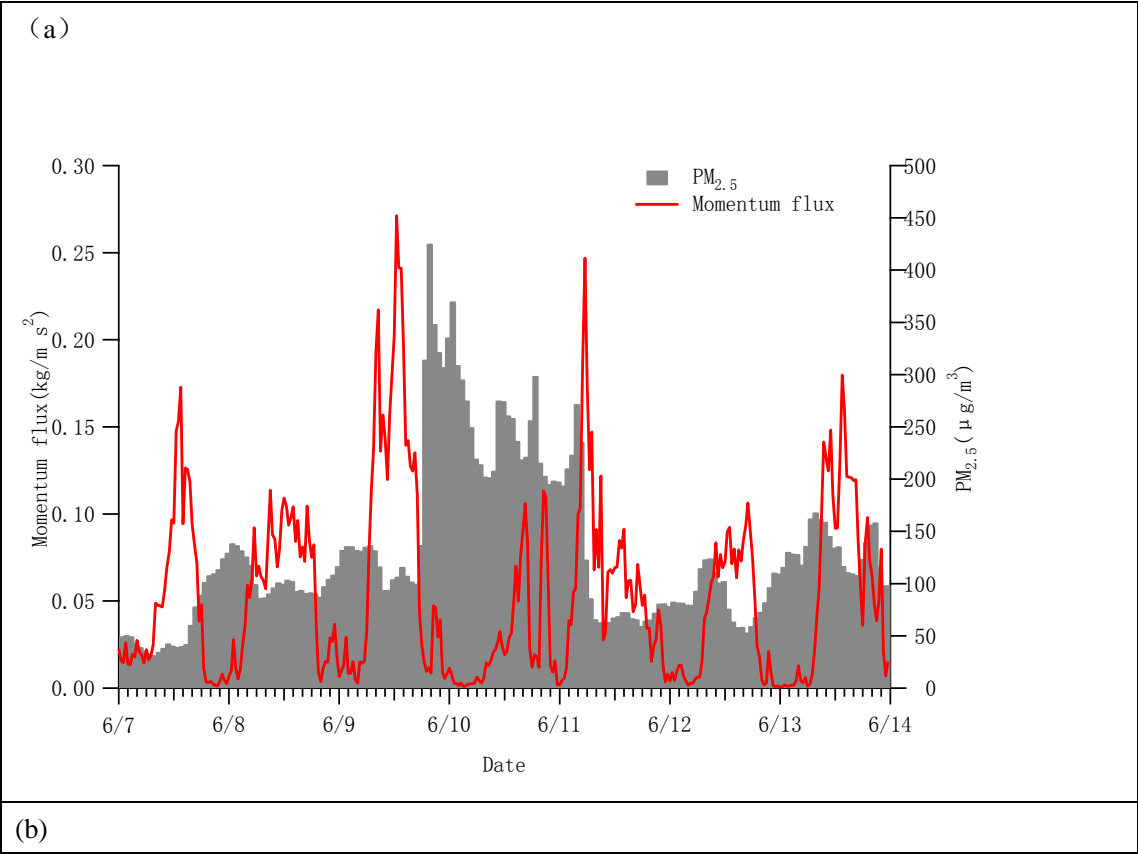
图 6 2012 年 6 月 7~13 日地面辐射收支量的逐日变化: (a) 短波辐射通量  $R_s$ ; (b) 长波辐射通量  $R_l$ ; (c) 净辐射通量  $R_n$ 、感热通量  $H_s$  和潜热通量  $LE$

Fig.6 Variations of the surface fluxes from 7 Jun to 13 Jun 2012: (a) Shortwave radiation flux; (b)

longwave radiation flux; (c) net radiation flux, sensible heat flux and latent heat flux

图 6a 为上述时段地面短波辐射的逐日变化。可见到达地面和反射的短波辐射均呈典型的单峰型日变化，且夜间短波辐射稳定为 0 无变化。6 月 10 日，PM<sub>2.5</sub> 维持高值过程中，到达地面的短波辐射明显小于清洁天，在地面状况大致稳定的状态下，反射的短波辐射也相应地减小。而向上、向下长波辐射的响应则有所不同（图 6b），地面向上长波辐射呈单峰型日变化，其变化趋势与气温的变化趋势一致。向下长波辐射日变化虽大致呈单峰型，但变化率较向上长波辐射大。值得注意的是，在 6 月 9 日 18 点-6 月 11 日 6 点，PM<sub>2.5</sub> 维持高值过程中，向下长波辐射与 PM<sub>2.5</sub> 浓度变化一致，而在 PM<sub>2.5</sub> 浓度相对较低的时段，向下长波辐射与 PM<sub>2.5</sub> 浓度变化相反。图 4c 中，污染天的白天净辐射通量明显小于清洁天，而夜间明显高于清洁天。结合图 6a、6b，推断其原因为：气溶胶粒子悬浮于大气中，对短波辐射的影响程度大于长波辐射，白天地面的净辐射主要因向下太阳辐射被削弱而明显减弱；而夜间，短波辐射作用几乎为零，主要由于悬浮于大气中的气溶胶粒子反射回地面放射的长波辐射，起到了“保温层”的作用，同时其悬浮于大气也会一定程度上加热大气，使得地面净辐射呈现增多的趋势。感热通量和潜热通量的响应也随着净辐射的减弱而减弱，其中潜热通量的响应更加明显，从 6 月 9 日至 6 月 10 日，感热通量减小 67% 而潜热通量减小 73%。相对于 6 月 9 日感热通量和潜热通量分别占净辐射的比例 17% 和 50%，6 月 10 日的相应比例为 23% 和 55%。

4.4地面动力因子响应



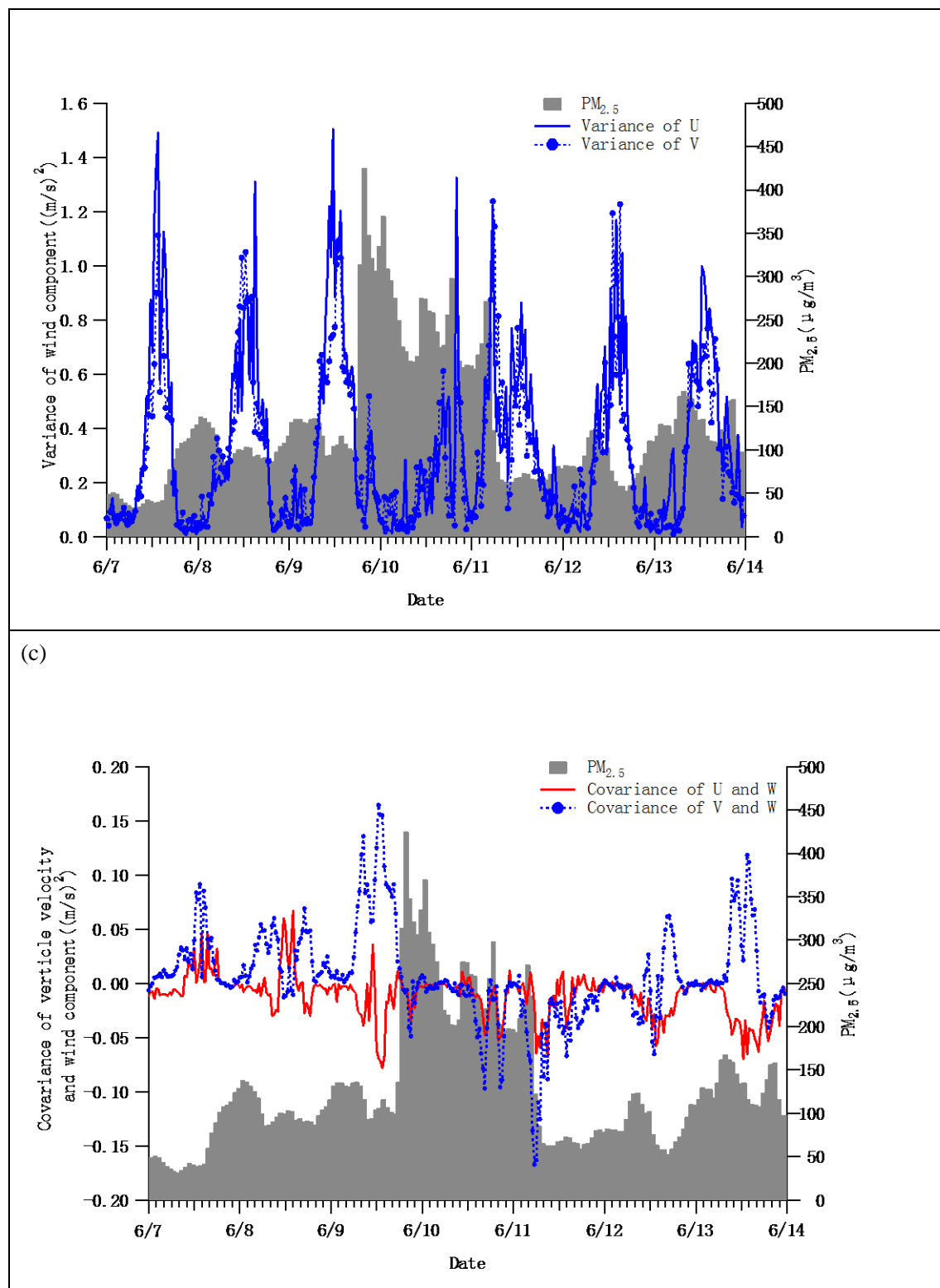


图7 2012年6月7~13日地面动力因子的逐日变化: (a) 垂直速度方差; (b) 风分量方差; (c) 垂直速度与风分量协方差

Fig.7 Variations of the surface dynamic factors from 7 Jun to 13 Jun 2012: (a) vertical velocity variances; (b) horizontal wind variances; (c) covariance of vertical velocity and horizontal wind components.

图 7 为此次污染过程地面动力因子的响应,用于分析污染事件爆发前后水平风分量和垂直速度的脉动变化。图 7a 和 7b 为垂直速度和水平风分量方差,衡量整个过程中垂直速度及水平风分量围绕平均值的平均变化幅度。由图 7a 可以得到,垂直速度的脉动变化有明显的单峰型日变化,日最大值出现在中午时段。污染过程中,这种日变化的峰值及其出现时间有所改变。垂直速度脉动变化幅度最强烈的时段出现在 6 月 9 日 12 点和 6 月 11 日 6 点左右,与此相对应,PM<sub>2.5</sub> 质量浓度出现骤升和骤降现象,且垂直速度脉动的变化略超前于 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的变化。可见垂直速度在短时内的迅速变化影响了气溶胶浓度的变化。由图 7b 可见,东西向和南北向水平风分量的变化形势几乎同步。与图 7a 对比,可知水平风速分量方差与垂直速度脉动变化特点相一致。图 7c 为垂直速度和水平风分量的协方差,以此衡量本次污染过程中水平风分量与垂直风速之间正负相关关系。污染过程爆发前,南北风分量与垂直速度间分别出现明显的正相关关系。可以推断,增大的偏南风促使南京南部的秸秆燃烧污染源向北部输送,同时增强的上升气流造成低空污染物的上扬,伴随着增大的水平风分量及垂直速度波动加强造成了污染物在该地区快速汇集和混合(图 7a、7b)。可见水平风与垂直速度共同作用影响了气溶胶浓度的变化。直到 6 月 11 日的降水过程来临并伴随着下沉气流促成了该地区气溶胶的沉降,导致 PM<sub>2.5</sub> 浓度急速下降,也造成了水平风分量与垂直风速协方差的突变。

## 5 小结

本文通过对南京地区不同空气污染物浓度条件下的气象要素及地表能量平衡的对比以及个例分析的结果,得到以下结论:

(1) 以南京为代表的长江三角洲城市群区,污染天日均气压比清洁天低约 4hPa,盛行南风 and 偏南风,且风速比清洁天气低约 13.5%。

(2) 气溶胶导致地面接收的净辐射减少,典型污染天与清洁天的最大净辐射差可达到  $120 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。气溶胶对净辐射的影响主要通过减弱白天的短波辐射,同时夜晚作为“保温层”减少地表向外长波辐射。污染天、清洁天的最大感热/潜热通量分别约占净辐射通量的 30 % / 51 %, 36 % / 51 %,可见气溶胶的存在主要影响感热通量在能量平衡中占的比重。

(3) 污染过程爆发前,气压降低,风速从较大值迅速减弱。气溶胶浓度维持高值期间,气压与地面风速都维持较低,污染物的扩散受到抑制,同时气温明显较前几日低,日最低相对湿度升高。气温的降低是气溶胶所在气层吸收辐射增温及气溶胶衰减太阳辐射造成地气系统能量减小的共同所用结果,而气温降低一定程度上影响了相对湿度的变化。伴随着风速增大、气压回升、气温升高,气溶胶扩散条件转化,PM<sub>2.5</sub> 浓度回落。污染过程中,地面能量平衡各分量在遵循日变化规律的基础上也表现出的气溶胶对其的作用。

(4) 污染过程中,垂直速度脉动的变化与水平速度方差的变化一致,且略超前于 PM<sub>2.5</sub> 浓度的变化,速度方差在短时内的迅速变化影响气溶胶浓度。污染爆发前南北风分量与垂直速度间关系分别出现明显的正、负极值,因此推断污染物的扩散是水平风分量与垂直速度共同作用的结果。

需要指出,由于所用资料的长度有限,本文的研究结果尚待更长时段观测数据的检验。同时,城市群区的大气污染物来源比较复杂,而不同理化性质的大气污染物其辐射强迫效应也有所不同。因此,结合该地区污染物来源解析及细致的组分分析,进一步深化本文的研究结果也是今后亟需开展的一

项工作。

致谢：感谢丁爱军教授提供仙林综合观测站 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度数据。

### 参考文献

- [1]IPCC. 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [M]. Solomon S, Qin D, Manning M, et al.,Eds. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 996 pp.
- [2]Zhang Xiaoye. Aerosol over China and their climate effect[J]. Advances in Earth Science, 2007, 22(1): 12-16.
- 张小曳. 中国大气气溶胶及其气候效应的研究[J]. 地球科学进展, 2007, 22(1):12-16.
- [3]Li Xia, Zhang Lei, Cao Xianjie. Analysis of aerosol radiative properties and surface radiation characteristics over Lanzhou in the winter of 2008[J]. Journal of Lanzhou University, 2010, 46(5): 56-62.
- 李霞, 张镭, 曹贤杰. 2008年冬季兰州气溶胶辐射特性及地表辐射特征分析[J]. 兰州大学学报, 2010, 46(5): 56-62.
- [4]J.M.Haywood, V.Ramaswamy. Global sensitivity studies of the direct radiation forcing due to anthropogenic sulfate and black carbon aerosols [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres. 1998,103:6043-6058.
- [5]Luo Yunfeng, Lu Daren, Zhou Xiuji, et al. Analyses on the spatial distribution of aerosol optical depth over China in recent 30 years [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2002, 26(6): 721-730.
- 罗云峰, 吕达仁, 周秀骥等. 30年来我国大气气溶胶光学厚度平均分布特征分析. [J]大气科学, 2002, 26(6): 721-730.
- [6]Yang Kun, Sun Zhaobo, Ni Donghong. Characteristics of atmospheric aerosol optical depth over China during 1999-2003[J]. Journal of Nanjing Institute of Meteorology, 2008, 31(1): 92-96.
- 杨琨, 孙照渤, 倪东鸿. 1999-2003年我国气溶胶光学厚度的变化特征. [J]南京气象学院学报, 2008, 31(1): 92-96.
- [7]徐祥德, 周秀骥, 施晓晖. 城市群大气污染源影响的空间结构及尺度特征. [J], 中国科学 D 辑, 地球科学, 2005, 35(增刊 I): 1-19.
- [8]Shao Zhenyan, Zhou Tao, Shi Peijun, et al. Spatial-temporal characteristics of the influence atmospheric pollutant on surface solar radiation changes for Chinese key cities[J]. Plateau Meteorology, 2009, 28(5): 1105-1114.
- 邵振艳, 周涛, 史培军, 等. 大气污染对中国重点城市地面总辐射影响的时空特征. [J] 高原气象, 2009, 28(5): 1105-1114.
- [9]Wang Xiaoyuan, Xin Jinyuan, Wang Lili, et al. Aerosol optical depth observed by Chinese sunhazemeter network and comparison with MODIS products in three typical cities in China[J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 2012, 17(1): 37-45.
- 王晓元, 辛金元, 王莉莉, 等. 中国3个典型城市气溶胶光学厚度地基观测及其MODIS气溶胶产品精度分析. [J] 气候与环境研究, 2012, 17(1): 37-45.
- [10]Li Xiaolin, Bao Liangman, Liu Jiangfeng, et al. Source identification of single lead-containing particles in the ambient air of Shanghai city in winter 2004[J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2007, 24(5): 688-691.
- 李晓林, 包良满, 刘江峰, 等. 上海2004年冬季城市大气气溶胶含Pb单颗粒物的来源查证. [J] 中国科学院研究生院

学报, 2007, 24(5): 688-691.

[11]Huang Jian, Li Fei, Deng Xuejiao, et al. Evaluation of the MODIS aerosol depth product over urban areas of the pearl river delta[J]. Journal of Tropical Meteorology, 2010, 26(5): 526-532.

黄健, 李菲, 邓雪娇, 等. 珠江三角洲城市地区MODIS气溶胶光学厚度产品的检验分析[J], 2010, 热带气象快报, 26(5): 526-532.

[12]任阵海, 黄美元, 董保群, 等. 我国酸性物质的大气输送研究. 北京: 国家环保总局, 1995. 1-27.

[13]Duan Jing, Mao Jietai. Study on the distribution and variation trends of atmospheric aerosol optical depth over the Yangtze River Delta[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(4): 537-543.

段婧, 毛节泰. 长江三角洲大气气溶胶光学厚度分布和变化趋势研究. [J]环境科学学报, 2007, 27(4): 537-543.

[14]Jin Xu, M.H.Bergin, X.Yu, et al. Measurement of aerosol chemical, physical and radiative properties in the Yangtze delta region of China [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 161-173.

[15]Xiangao Xia, Zhanqing Li, Brent Holben, et al. Aerosol optical properties and radiative effects in the Yangtze Delta region of China [J]. Journal of Geophysical Research, 2007, 112: D22S12.

[16]A. J. Ding, C. B. Fu, X. Q. Yang, et al. Ozone and fine particle in the western Yangtze River Delta: an overview of 1-yr data at the SORPES station [J]. Atoms. Chem. Phys., 2013, 13:2835-2876.

[17]Zhang Yuyan, Rui Dongmei, Liu Jun, et al. Influence of air quality by key sources in Nanjing urban area[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2009, 21(6):62-64.

张予燕, 芮冬梅, 刘军等. 南京市重点污染源对城区空气质量的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(6): 62-64.

[18]Ling Xiaolu, Zhang Lei, Guo Weidong, et al. A preliminary study of the impacts of dust aerosols on micrometeorological characteristics in semi-arid area of China[J]. Climatic and Environmental Research, 2010, 15(3): 279-288.

凌肖露, 张镭, 郭维栋, 等. 沙尘气溶胶对半干旱区微气象学特征影响的初步研究[J]. 气候与环境研究, 2010, 15(3): 279-288.

[19]Tian Wenshou, Chen Changhe, Huang Jianguo, et al. The solar heating effect of the winter aerosol in Lanzhou and its influence on evolution of the mixed layer [J]. Quarterly Journal of Applied Meteorology, 1997, 8(3):292-301.

田文寿, 陈长和, 黄建国等. 兰州冬季气溶胶的短波加热效应及其对混合层发展的影响[J]. 应用气象学报, 1997, 8(3): 292-301.

[20]南京 10 日污染远超警戒 <http://www.sina.com.cn> 2012 年 06 月 11 日 09:20 人民网.

[21] Shen Zhibao, Wen Jun. The atmospheric turbidity and the influence of the dust atmosphere on the surface radiation balance in desert in region spring[J]. Plateau Meteorology, 1994, 13(3): 330 - 338.

沈志宝, 文军. 沙漠地区春季的大气混浊度及沙尘大气对地面辐射平衡的影响[J]. 高原气象, 1994, 13(3): 330 - 338.

[22]Wang Yujie, Huang Jianping, Wang Tianhe. The influences of dust aerosols on cloud properties and radiative forcing in a sandstorm weather process[J]. Arid Meteorology, 2006, 24(3): 14 - 18.

王玉洁, 黄建平, 王天河. 一次沙尘暴过程中沙尘气溶胶对云物理量和辐射强迫的影响[J]. 干旱气象, 2006, 24(3): 14 - 18.



[23]Wei Li, Shen Zhibao. The radiative characteristics of atmospheric dust observed from satellite[J]. Plateau Meteorology, 1998, 17 (4): 347 - 354.

魏丽, 沈志宝. 大气沙尘辐射特性的卫星测量分析[J]. 高原气象, 2008, 17 (4): 347 - 354.

[24]Hu Zeyong, Huang Ronghui, Wei Guoan, et al. Variations of surface atmospheric variables and energy budget during a sandstorm passing Dunhuang on June 6 of 2000[J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2002, 26 (1): 1 - 8.

胡泽勇, 黄荣辉, 卫国安, 等. 2000 年6月4日沙尘暴过境时敦煌地面气象要素及地表能量平衡特征的变化[J]. 大气科学, 2002, 26 (1): 1 - 8.

[25]Wang Xihong, Shi Guangyu. Estimation of the direct radiative forcing due to anthropogenic sulfate over Eastern Asia[J]. Plateau Meteorology, 2001, 20(3): 258-263.

王喜红, 石广玉. 东亚地区人为硫酸盐的直接辐射强迫. 高原气象, 2001, 20 (3): 258-263.

[26]Zheng Fei, Zhang Lei, Zhu Jiang. Responses of urban atmospheric boundary layer to aerosol radiative effect over complex terrains in winter[J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2006, 30(1): 171-178.

郑飞, 张镭, 朱江. 复杂地形城市冬季边界层对气溶胶辐射效应的响应[J]. 大气科学, 2006, 30 (1): 171-178.

[27]Deng Tao, Zhang Lei, Chen Min, et al. The influence of high cloud and aerosol radiative effect on boundary layer[J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2010, 34(5): 979-987.

邓涛, 张镭, 陈敏. 高云和气溶胶辐射效应对边界层的影响. [J]大气科学, 2010, 34 (5): 979-987.

[28]付培健, 张镭, 张文煜等. 河谷城市低空风温场观测研究. 复杂地形上的大气边界层和大气扩散. 北京: 气象出版社, 1993. 12-17.

[29]陈长和, 黄建国, 王海啸等. 兰州烟雾层的辐射效应及其混合层发展的影响. 复杂地形上的大气边界层和大气扩散. 北京: 气象出版社, 1993. 1-11.

## **Is formation of $\text{NH}_4\text{NO}_3$ a critical factor for the growth of > 10 nm new particles to cloud condensation nuclei size in marine boundary layer?**

*(Xiaohuan Liu, Yujiao Zhu, Huiwang Gao, Tianran Zhang, Yao Xiaohong<sup>\*</sup>)*

*Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education of China, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*

**Abstract:** In the last three decades, huge efforts have been taken to improve understanding of the relationship between ambient nucleation of new particles and its impact on the climate in marine boundary layer (MBL), e.g., CLAW hypothesis and studies related. However, only >40-50 nm new particles could be activated as cloud condensation nuclei (CCN) under typical range of water supersaturations occurring in MBL. The knowledge gap still existed, i.e., which chemicals are critical factors in growing nucleated particles to CCN size in MBL. In this study, we found that nucleated particles in MBL cannot grow over 40 nm in absence of strong formation of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . However, the strong formation of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  together with organics can grow nucleated particles close to or over 50 nm in MBL. These indicate that the strong formation of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  is a critical factor to grow nucleated particles to CCN size in MBL. However, the strong formation of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  occurred only in polluted air mass in MBL. Thus, ambient nucleation of new particles in clear and remote MBL is probably not a source of CCN due to lack of a strong formation of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and the nucleation may have no impact on the climate.

**Keywords:** new particle formation,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , secondary organics, China Seas, CMAQ model

## 长江三角洲地区 1980–2009 年灰霾分布特征及影响因子研究

(刘晓慧, 朱彬\*, 王红磊, 张恩红)

(南京信息工程大学, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 江苏, 南京 210044)

**摘要:** 本文选取中国长江三角洲地区 38 个观测站 1980~2009 年的地面观测资料和 2001~2009 年国家环境保护总局公布的 API 数据, 统计分析了三江地区近 30 年灰霾分布情况. 计算了观测站点的消光系数并进行了两次订正, 给出了其季均值和年均值分布情况, 对比了 1 个背景站(黄山光明顶观测站)和 3 个典型站(南京、杭州和合肥)的能见度与灰霾日数、干消光系数和 API 之间的关系. 结果表明, 近 30 年来, 三江地区的灰霾日数整体呈增长趋势, 有 72% 的站点灰霾日数的年平均增长率大于零. 订正后的消光系数冬季高, 夏季低. 南京、杭州和合肥灰霾日数与干消光系数的增长趋势一致, 在霾日, 南京、杭州和合肥三地, 能见度与 API 呈负相关, 其相关性随相对湿度的增加而增强.

**关键词:** 长江三角洲, 灰霾, 干消光系数, 能见度, API

## Haze trends and its factor influencing over the Yangtze River Delta Region of China, 1980–2009.

LIU Xiao-hui, ZHU Bin\*, WANG Hong-lei, ZHANG En-hong

(Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

**Abstract:** Based on the meteorological data from 38 observation stations, haze variations over the Yangtze River Delta region for the period of 1980~2009 are presented. The extinction coefficient of each observation was also modified and analyzed. The corrected extinction coefficient for each station was highest in winter, lowest in summer. Over the past 30 years, there has been a significant increase in haze days. Horizontal visibility, haze days, dry coefficient and air quality index (API) of the three typical pollution station (Nanjing, Hangzhou, Hefei) and one background station (Huangshan) were analyzed. It was discovered that in haze days, visibility was anti-related with API, and the correlation gradually increased with relative humidity.

**Keywords:** the Yangtze River Delta Region; haze; dry extinction coefficient; visual range; API

霾是一种大量极细微的干尘粒等悬浮在空中, 使水平能见度低于 10km, 对视程造成障碍的天气现象<sup>[1]</sup>. 灰霾发生时, 气溶胶细粒子浓度增加, 污染气体增多, 能见度降低. 灰霾天细粒子还会携带多种有毒物质, 对人体健康造成极大危害. Goldberg 等<sup>[2]</sup>根据 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>、总悬浮颗粒物、消光系数和硫酸盐的指

---

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(41275143); 江苏省高校自然科学研究重大基础项目(12KJA170003); 江苏省“333”高层次人才培养工程项目; 江苏省“六大人才高峰”计划; 江苏省江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD); 江苏高校研究生创新计划项目(NO782002146)

\* 责任作者, 教授, binzhu@nuist.edu.cn

标分析了蒙特利尔和魁北克地区的非意外死亡率与颗粒物浓度变化的相关性,发现细粒子和可吸入颗粒物的浓度与日死亡率正相关.在工业比较发达的城市,灰霾更为严重,其中广州<sup>[3]</sup>和杭州<sup>[4]</sup>近几年每年的灰霾日数达到 100–200d 以上,严重威胁了交通安全与人体健康.

目前针对灰霾天气展开了较多研究,深入探讨了灰霾的变化趋势、时空分布及形成机制等.在灰霾变化趋势及时空分布方面,Schichtel 等<sup>[5]</sup>,Husar 等<sup>[6]</sup>,Ghim 等<sup>[7]</sup>分别对美国、全球和韩国的灰霾和能见度的变化趋势作了分析,发现灰霾主要集中在气溶胶偏高的地区,大气污染物能够显著降低能见度;范引琪等<sup>[8]</sup>,Gao lina 等<sup>[9]</sup>分别采用 Ridit 分析法和累计百分比法对河北省和长三角地区的能见度趋势做了分析,发现河北有 11 个城市能见度显著下降,长三角地区南京和杭州也呈下降趋势;高歌<sup>[10]</sup>发现 1961–2005 年中国的霾日空间分布呈东多西少的分布特征;在灰霾的形成机制方面,吴兑等<sup>[11]</sup>对珠江三角洲地区进行了深入研究,发现在珠江三角洲上空长期稳定存在的气溶胶云造成了严重的灰霾天气.曹军骥等<sup>[12]</sup>分析了 2009 年 2–12 月西安地区颗粒物的光学特性和化学组分对能见度的影响,发现能见度小于 10km 时  $PM_{2.5}$  质量浓度达到  $88 \mu g \cdot m^{-3}$ ,硫酸盐和硝酸盐的消光占到 40%.长江三角洲地区近年来灰霾污染比较严重.目前针对该地区灰霾天气特征和机理的相关研究较多<sup>[13–18]</sup>,但是针对灰霾的长时间变化趋势研究很少,特别是针对长三角地区能见度与空气质量的关系,以及不同相对湿度下能见度和灰霾的变化特征的综合研究不够.目前气象上对于灰霾日的定义没有考虑 API,而环保部门所测量的 API 是由仪器测量污染物的浓度换算出来的,因此有必要探讨灰霾日与 API 之间的关系.本文使用长三角地区 1980–2009 年的地面观测数据,分析了该地区的灰霾日长期变化趋势和订正后消光系数的季节变化和年变化,选取黄山观测站作为区域背景点和三个典型灰霾高值中心站点的数据,对比分析了四站点的能见度与灰霾日、订正的消光系数、API 和与相对湿度之间的关系,期望可以为提高长三角地区能见度,改善该地区空气质量提供一些理论依据.

## 1 数据来源及研究方法

### 1.1 数据来源及处理

本文所使用长三角地区 1980~2009 年 38 个观测站的常规观测资料源自中国气象局信息中心(<http://cdc.cma.gov.cn>),其中上海 1980~1990 年使用龙华站观测数据,1991 年龙华站迁至宝山,因此 1991~2009 年使用宝山站观测数据.测站地理分布如图 2 所示.在近 30 年的资料中,除 2000 年 1~7 月数据缺失外均为连续数据,为保证讨论结果的准确性,本文将 2000 年数据全部剔除.本文中空气污染指数 API 源自国家环境保护总局公布的全国重点城市空气质量日报(<http://www.zhb.gov.cn>),时间为 2001~2009 年.

本文使用能见度、天气现象和相对湿度来综合判断灰霾,即采用 Doyle and Dorling<sup>[19]</sup>、范引琪<sup>[20]</sup>和吴兑<sup>[21]</sup>所处理的方法,要满足以下 3 个条件:1)使用北京时 14 时的实测数据,该时刻的能见度比其他时刻更能代表所研究区域的能见度水平;2)天气代码为 01(露)、02(霜)、03(结冰)、04(烟幕)、05(霾)、10(轻雾)、42(雾);3)能见度小于 10km,相对湿度小于 90%.

### 1.2 研究方法

本文对消光系数做了两次订正.具体订正方法如下:

一个干气溶胶粒子吸湿后,其密度、折射指数和前向散射都会发生改变,进而影响到大气能见度<sup>[22]</sup>.

第一次订正是对不同相对湿度的消光系数进行订正来减少相对湿度对能见度的消光影响,得到了干消光系数<sup>[22-23]</sup>.

$$b_{\text{ext}} = \begin{cases} \frac{b_{\text{ext}}^w}{0.85} & (\text{RH} \leq 30\%) \\ \frac{b_{\text{ext}}^w}{(\text{RH} - 30\%) * 0.05 + 0.85} & (30\% < \text{RH} \leq 40\%) \\ \frac{b_{\text{ext}}^w}{(\text{RH} - 40\%) * 0.05 + 0.90} & (40\% < \text{RH} \leq 50\%) \\ \frac{b_{\text{ext}}^w}{(\text{RH} - 50\%) * 0.05 + 0.95} & (50\% < \text{RH} \leq 60\%) \\ \frac{b_{\text{ext}}^w}{(\text{RH} - 60\%) * 0.05 + 1.00} & (60\% < \text{RH} \leq 70\%) \\ \frac{b_{\text{ext}}^w}{(\text{RH} - 70\%) * 0.03 + 1.05} & (70\% < \text{RH} \leq 75\%) \\ \frac{b_{\text{ext}}^w}{(\text{RH} - 75\%) * 0.04 + 1.20} & (75\% < \text{RH} \leq 80\%) \\ \frac{b_{\text{ext}}^w}{(\text{RH} - 80\%) * 0.05 + 1.40} & (80\% < \text{RH} \leq 85\%) \\ \frac{b_{\text{ext}}^w}{(\text{RH} - 85\%) * 0.29 + 1.65} & (85\% < \text{RH} \leq 90\%) \end{cases}$$

式中  $b_{\text{ext}}$  为干消光系数; RH 为相对湿度;  $b_{\text{ext}}^w$  为未经过修订的消光系数, 可由 Koschmieder 关系式

$b_{\text{ext}}^w = K/V$  计算得到, K 取值为 1.9[24]; V 为能见度的观测值, 单位为 km.

高山观测站因相对湿度的测量不准确, 容易将雾判断成霾, 这种误判会导致干消光系数偏高, 从而影响该地区整体的干消光系数分布. 因此需对消光系数再次进行订正, 即将每个站点的干消光系数乘以该站点发生灰霾日的概率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 灰霾日分布及其年平均增长率

图 1 显示, 长三角地区的灰霾高值区主要集中在南京、杭州、合肥、衢州、上海和盐城一带, 其中南京、杭州、合肥和衢州灰霾更为严重. 由图 2 可看出, 长三角地区有 27 个站灰霾的年平均增长率大于 0, 除安徽的砀山、亳州、宿县和霍山和浙江的屯溪、金华、天目山和嵊县外其他站的灰霾年平均增长率大于 0, 其中江苏的阜阳灰霾年平均增长率最大为 14.5%.

衢州、上海龙华站、杭州、南京和合肥的年平均灰霾日分别为 84d、63d、104d、101d 和 58d, 年平均增长率分别为 0.8%、1.8%、2.95%、4.05%和 5.25%. 衢州的灰霾日一直处于高值区主要是受地形的影响, 衢州地处金衢盆地, 受四周山脉阻挡污染物扩散条件差, 导致灰霾日污染比较严重. 上海龙华站灰霾日在 1980~1990 年间呈现先增长后降低的趋势: 1980~1987 年灰霾日增加明显, 平均年增长率为 6.2%, 1988~1990 年开始下降, 年平均增长率为 -5.8%. 1991 年上海的龙华站迁至宝山后, 灰霾日逐渐减少. 这可能是由于龙华站位于市区, 机动车所排放氮氧化物、挥发性有机物和颗粒物对灰霾日有一定的影响, 宝山站位于沿海郊区, 空气相对较清洁. 史军, 吴蔚[25]在上海灰霾气候数据序列重建及其

时空特征的研究中得出了上海灰霾日在 20 世纪 80 年代(1981~1990 年)增加较多,上海灰霾日数呈现市区较多,东北部较少的变化趋势的结论,与本文中研究一致. 由于受经济发展和人类活动的影响,南京合肥和杭州的灰霾比较严重. 查阅统计年鉴发现,南京、合肥和杭州的机动车辆的增加和能源的消耗明显,使空气污染不断加剧,灰霾天气日益增多.

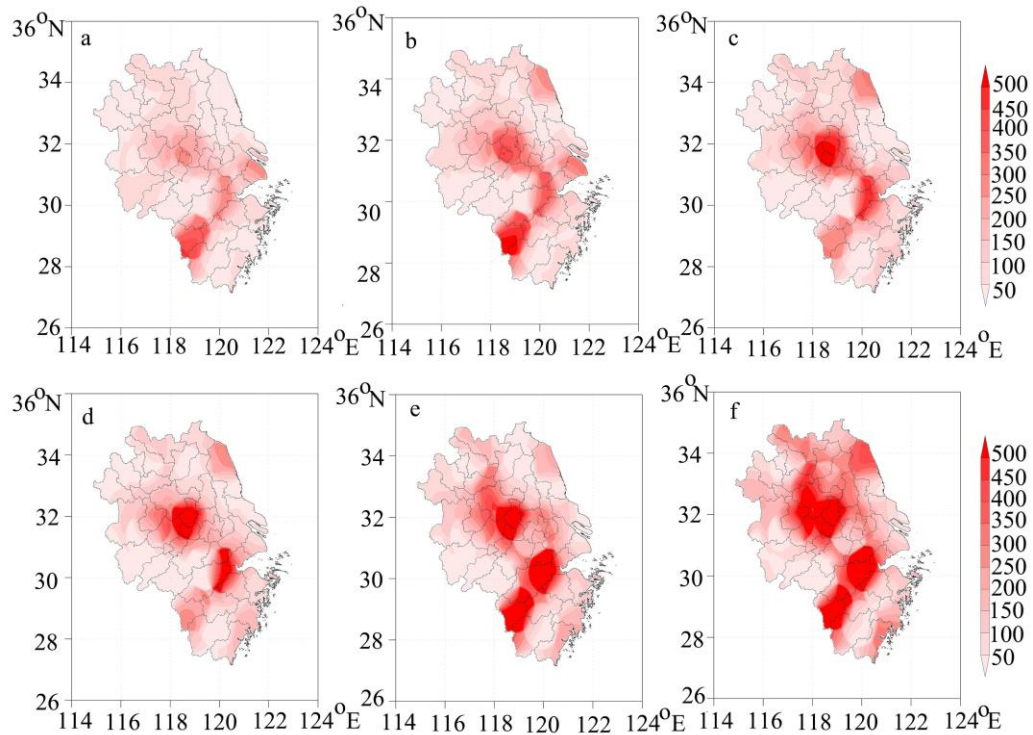


图 1 1980-2009 年长三角地区逐五年累计灰霾日分布

(a)80-84 年,(b)85-89 年,(c)90-94 年,(d)95-99 年,(e)01-04,(f)05-09 年

Fig.1 The distribution of haze in Ysngtze River Delta region

(a)1980-1984,(b)1985-1989,(c)1990-1994,(d)1995-1999,(e)2001-2004,(f)2005-2009

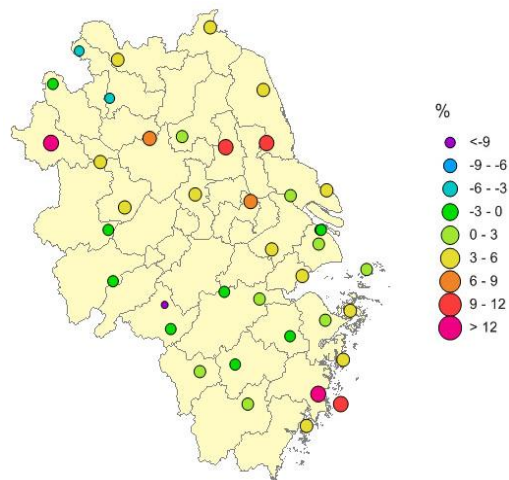


图 2 长三角地区气象观测站点地理分布及霾日年平均增长率(1980-2009)

Fig.2 geographical distribution of meteorological observation stations and the average annual growth rate of haze days over  
Ysngtze River Delta region(1980-2009)

## 2.2 订正后消光系数的变化特征

图3给出了两次订正后的消光系数的季平均和年平均分布情况,春季(3-5月)、夏季(6-8月)、秋季(9-11月)和冬季(12-2月)可以看出,在灰霾高发区,订正后的干消光系数也较高,说明了气溶胶污染严重的地区也是灰霾的高发区.从年平均分布来看,订正后的干消光系数的高值区主要分布在安徽的中南部(合肥和蚌埠),江苏的(盐城、南京、苏州、常州),浙江的(杭州和衢州)以及上海(龙华),内陆要高于沿海.整体来看,长三角地区订正后的干消光系数的季节平均值为:冬季>秋季>春季>夏季.这是由于冬季为采暖季,受北方燃煤取暖的影响,排向大气中的颗粒物增多,气溶胶的消光作用增强.秋收季节因秸秆焚烧,排放大量细粒子以及污染气体,会造成消光系数的增加.张秋晨等[26]对比了南京3种不同大气污染过程下气溶胶水溶性无机离子的特征,研究发现,秸秆焚烧中PM<sub>2.1</sub>/PM<sub>10</sub>比值最高为0.7,PM<sub>1.1</sub>/PM<sub>2.1</sub>比值高达0.83,秸秆焚烧过程中各种水溶性无机离子质量浓度均高于其他时期.春季空气干燥,降水少,北方沙尘的长距离输送对长三角地区的空气质量造成影响.秋季的秸秆焚烧和春季的沙尘输送发生频率要低于冬季的燃煤取暖,所以冬季的干消光系数订正值最高.夏季降水多,气溶胶湿清除明显,并且夏季的边界层高度高,污染物容易扩散,所以夏季的干消光系数订正值最低.由此可见,经过两次订正后的消光系数能很好的反映长三角地区霾日的分布.

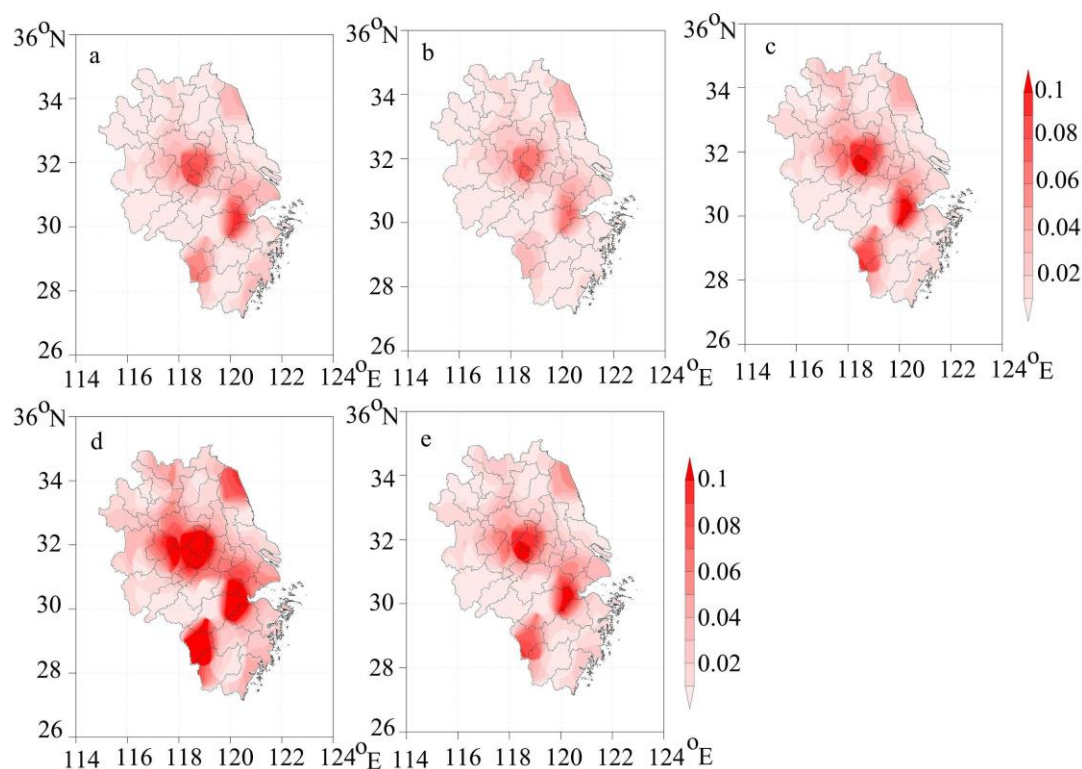


图3 订正后干消光系数的季平均和年平均分布(单位:  $\text{km}^{-1}$ )

(a)春季,(b)夏季,(c)秋季,(d)冬季,(e)年平均

Fig3. The distribution of the annual and seasonal means of the corrected extinction coefficient



(a)spring,(b)summer,(c)fall,(d)winter,(e)annual average

## 2.3 四个站点空气污染对能见度的影响

由图 1 可看出灰霾日的高值区只要集中在南京、杭州、合肥和衢州. 由于缺少衢州的 API 数据, 因此选择南京、杭州和合肥这三个站点的数据, 并选择了黄山光明顶观测站作为背景站, 进一步对比分析空气污染及相对湿度对能见度的影响.

### 2.3.1 灰霾日—能见度—干消光系数的变化趋势

图 4 中 a、b 和 c 为南京、杭州和合肥的能见度和干消光系数在灰霾天气下的年均值, d 为在排除降水和相对湿度大于 90%数据后计算的黄山的能见度和干消光系数的年均值. 由图可以看出, 南京、杭州、合肥的灰霾日数和干消光系数增长趋势明显, 灰霾天气下能见度逐渐降低而干消光系数逐渐增加. 南京、杭州和合肥的灰霾日数与干消光系数的相关系数分别为 0.79、0.83 和 0.73. 图中红实线为干消光系数的拟合线, 南京、杭州和黄山的干消光系数呈直线上升趋势, 相关系数分别为 0.87、0.83 和 0.70, 合肥的干消光系数呈指数上升的趋势, 曲线相关系数为 0.78. 灰霾日数的增长趋势与干相关系数的增长趋势一致. 从 1990 年开始南京的灰霾日数和干消光系数缓慢增加, 2000 年以后呈波动式增长. 杭州的灰霾日数和干消光系数是从 1985 年开始增长, 直到 2001 年以后逐渐趋于平稳. 而合肥在 1999 年以前灰霾日和干消光系数增长缓慢, 其变化以震荡为主, 2003 年以后增长明显. 相比较与南京、杭州和合肥, 黄山的干消光系数都在 0.125 以下, 能见度较好, 但整体下降趋势非常明显, 年平均下降率为 0.6%. 能见度仅在 1980~1987 年明显增加, 在 1987 年达到最高, 为 36.7km, 1988 到 2002 年显著下降, 2002 年能见度最低为 18.5km, 之后又略有上升. 虽然黄山观测站海拔高没有灰霾发生, 但是如果不对灰霾天气进行有效的控制, 黄山的空气质量也将会受到影响.

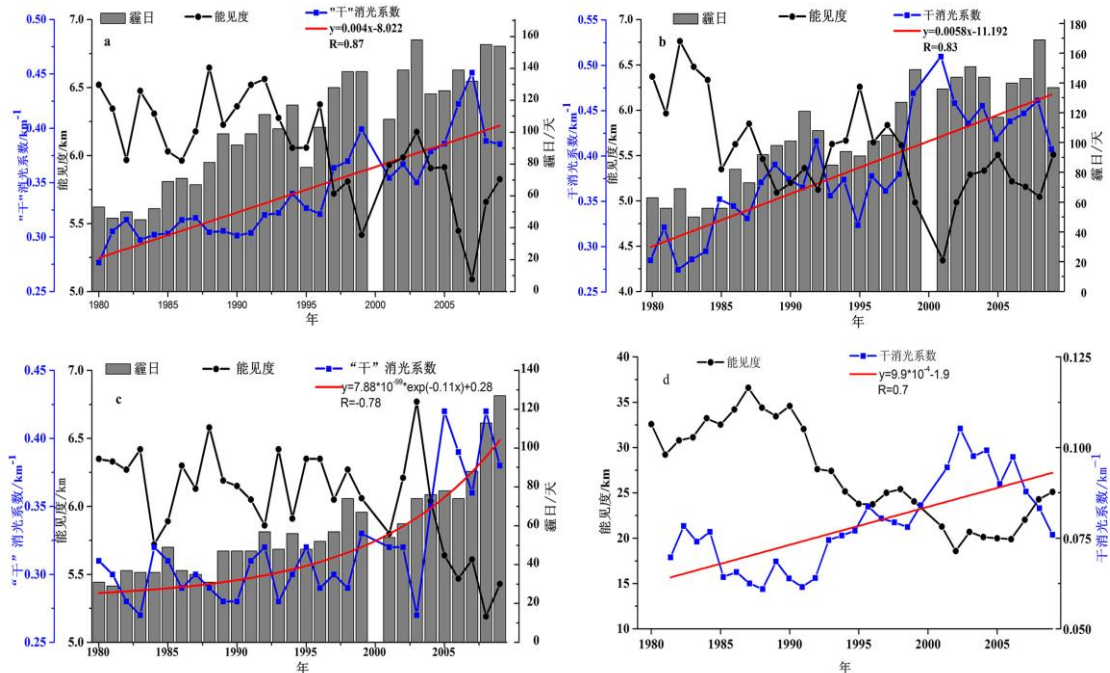


图 4 南京(a)、杭州(b)、合肥(c)和黄山(d)的灰霾日、能见度和干消光系数的变化趋势

Fig4. trends of haze days,visibility and dry extinction coefficient in Nanjing, Hangzhou and Hefei



为进一步分析杭州、南京和合肥灰霾天气下能见度、干消光系数季节变化情况,分别计算了这3个站点的干消光系数与灰霾日数的逐年季均值的相关性、能见度季均值的第90百分位数、灰霾日数均值和干消光系数均值.如表1所示.从季节变化来看,杭州、南京和合肥的干消光系数与灰霾日数的相关系数在冬季最高,分别为0.81、0.84和0.55.这3个站点中能见度季均值的第90百分位数都是在冬季最低,夏季最高,其中杭州冬季最低,即杭州在冬季的灰霾天气下,能见度有90%低于5.3km,杭州的其他季节的能见度季均值第90百分位数也都低于6km;合肥夏季能见度最高,能见度在夏季有90%低于7.2km.灰霾日数和干消光系数的季均值也都是在冬季最高,夏季最低.每个季节的灰霾日数均值都在20天以上,其中南京冬季灰霾天数最多,达到34天,对应的干消光系数也达到了0.38.

表1 杭州、南京和合肥季节平均能见度、干消光系数和灰霾日统计

	杭州				南京				合肥			
	春季	夏季	秋季	冬季	春季	夏季	秋季	冬季	春季	夏季	秋季	冬季
a	0.70**	0.61**	0.78**	0.81**	0.63**	0.76**	0.69**	0.84**	0.43*	0.36	0.53**	0.55**
b	5.5	5.8	5.8	5.3	6.6	7	6.9	6.2	6.7	7.2	7	6.2
c	23	24	25	26	23	20	24	34	23	24	25	26
d	0.36	0.35	0.36	0.42	0.32	0.29	0.33	0.38	0.36	0.35	0.36	0.42

注

a 干消光系数与灰霾日数的相关系数 \*\*表示在0.01水平双侧上显著相关,\*表示在0.05水平双侧上显著相关

b 能见度季节均值的第90百分位数

c 灰霾日数季均值

d 干消光系数季均值

### 2.3.2 API指数、相对湿度和能见度之间的关系

灰霾天气导致能见度的下降,污染物的排放是内因,气象条件是外因.不同的相对湿度下,气溶胶的吸湿增长的程度不同.高相对湿度下,气溶胶会因吸湿增长,增强对能见度的消光作用.

本文筛选出南京、杭州和合肥首要污染物为可吸入颗粒物 $PM_{10}$ 的API数据,将相对湿度分为四档,比较了南京、杭州和合肥在霾日和非灰霾日两种情况下,API与能见度之间的关系,由于缺少黄山光明顶API数据,因此排除了降水和相对湿度大于90%的数据用黄山光明顶的干消光系数来代替API.

图5所示,灰霾期间,南京和合肥在低相对湿度( $50\% \leq RH < 70\%$ )下,能见度随着API的增长呈直线下降,在高相对湿度( $70\% \leq RH < 90\%$ )下,能见度随API的增长呈指数下降;杭州在不同的相对湿度下,能见度随API的增加都呈指数下降;能见度与API的相关性随着相对湿度的增加而增加;非灰霾期间,南京、杭州和合肥在低相对湿度下,能见度随着API的增长呈指数下降;在高相对湿度下,能见度随着API的增长呈直线下降;在低相对湿度下,能见度与API的相关系数要比在高相对湿度下高.从图6中可看出,黄山光明顶观测站,能见度受相对湿度影响较大,在同一干消光系数下,随着能见度的降低,相对湿度逐渐向高档变化,说明相对湿度的增大,增强大气的消光作用.

灰霾期间与非灰霾期间之间对比发现,在不同档的相对湿度下,灰霾期间能见度与 API 的相关性要比非灰霾期间显著偏高.计算这 3 个站点在非灰霾期间不同相对湿度下的 API 均值发现,  $50 \leq RH < 60$  时南京、杭州和合肥的 API 均值分别为 78、75 和 79,  $60 \leq RH < 70$  时南京、杭州和合肥的 API 均值分别为 71、67 和 73,  $70 \leq RH < 80$  时南京、杭州和合肥的 API 均值分别为 62、57 和 62,  $80 \leq RH < 90$  时南京、杭州和合肥的 API 均值分别为 49、45 和 51. 因此为改善灰霾天,需根据相对湿度对 API 进行适当的控制.当  $50 \leq RH < 60$  时,API 需控制在 75 以下;当  $60 \leq RH < 70$  时,API 需控制在 65 以下;当  $70 \leq RH < 80$  时,API 需控制在 55 以下;当  $80 \leq RH < 90$  时,API 需控制在 45 以下.

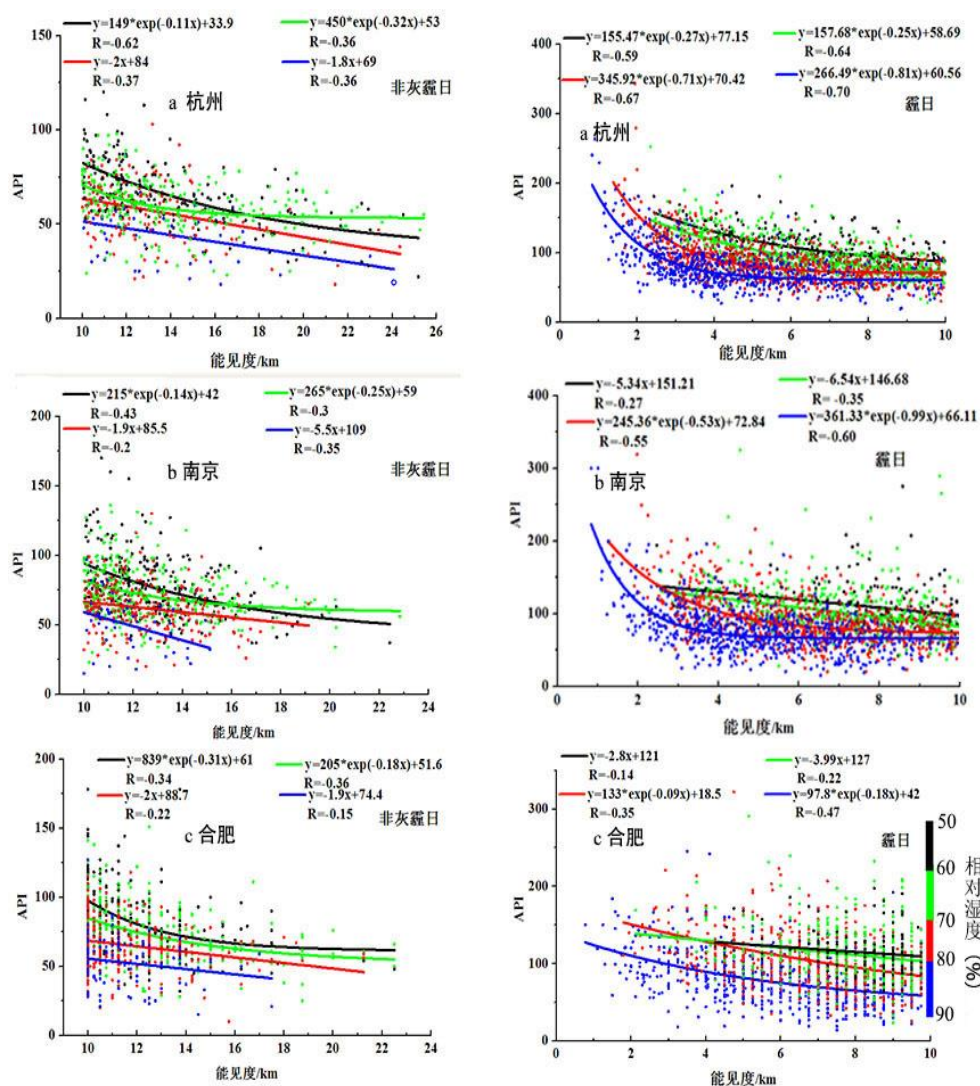


图 5 三个站点的霾日和非灰霾日能见度、相对湿度和 API 的散点图(2000-2009 年)

Fig5. Scatter plots between visibility, relative humidity and API of haze days and non-haze days in three sites (2000 -2009)