

圖 8 全負載定轉速各期程的 NOx 平均濃度

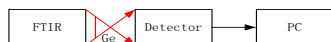
2.4 單位輸出馬力的污染排放量

一般柴油引擎進行污染排放量測時，所使用的單位為體積百分比(%或 ppm)，但真正要進行不同引擎之間的比較，或評估改善的成效，則必須轉換為單位輸出功的排放量(g/bhp-hr)。已知引擎排氣量與引擎運轉轉速，及各污染物的體積百分比，以下說明轉換如何進行。

首先將已知的引擎排氣量(L)與運轉轉速(rpm)計算當時轉速下的進氣流量($\frac{m^3}{min}$)，再將進氣流量由 m^3/min 轉換為 mole/hr。



其中 1183.9(g/m³) 為空氣在標準狀態下(100 kPa, 25°C)下的密度；而 28.97(g/mole) 為空氣平均分子量。由於理想氣體的體積百分比與莫耳百分比相同，所量測的污染物體積百分比即為莫耳百分比，故可直接將所量測的體積百分比乘上排氣莫耳流率，即可獲得各污染物的莫耳流率。以 NO_x 為例，其量測值為 NO_x (ppm)，則其以莫耳流率表示為



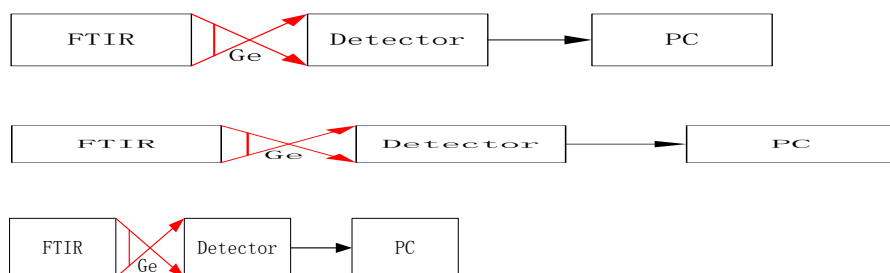
而當其為質量流率時表示為



再將污染物的質量流率除以當時所量測到的馬力，即可得到該測試點單位輸出功的污染物排放量(g/kW-hr)



例如一台柴油車的排氣量為 11.020 (L)，在全負載 100%轉速下所測得轉速為 2024rpm 馬力為 225hp 並量測得到 NO_x 濃度值 1524 (ppm)，換算成單位輸出馬力下的污染排放量如下



為了進行不同轉速及馬力的比較，將所量測到的單位濃度 (ppm) 轉換為單位輸出功的排放量 (g/bhp-hr)，其結果如圖 9 所示。全負載下各轉速的平均 NO_x 排放量以 40%轉速最高，為 9.03 g/bhp-hr，其次為 100%轉速，為 8.46 g/bhp-hr，而 60%轉速的 NO_x 排放量最低，為 7.78 g/bhp-hr。

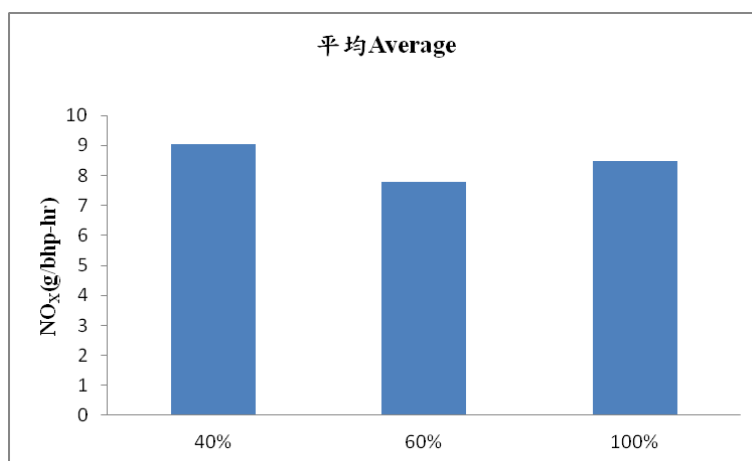


圖 9 全負載不同定轉速的 NO_x 平均排放量

2.5 使用中車輛 NO_x 排放量與管制成效

為了推估排放管制成效，本文將各期程車所量測的單位濃度 (ppm) 轉換為單位輸出功的排放量 (g/bhp-hr)，其結果如圖 10 所示。在全負載各轉速下的平均 NO_x 排放量皆以一期車排放為最高，依序為二期車，三期車，四期車。由於一期法規並無針對 NO_x 排放進行規範，因此所量測的排放量最大，自從二期法規開始制定 NO_x 排放標準，NO_x 排放量有隨著所制定期程越嚴格而降低，以四期車排放為最低。

二期排放標準為 NO_x 6.0 g/ bhp-hr，三期排放標準為 NO_x 5.0 g/ bhp-hr，四期排放標準為 NMHC+NO_x 2.4 g/ bhp-hr。排放標準所制定的污染值，是以行車型態方式進行，再將所有量測值取平均得排放標準值；而本文所有受測車輛之 NO_x 排放濃度，是以定轉速定負載的方式來進行量測，因此所量測到的 NO_x 排放濃度會比排放標準來得高。從圖中可看出二期使用中車輛在全負載各轉速下的平均 NO_x 排放量都超過新車法規標準，三期與四期之使用中車輛在 60%與 100%轉速下都非常接近新車法規標準，而在 40%轉速時，NO_x 排放量超過新車法規標準，表示加嚴排放標準，對於使用車 NO_x 排放有明顯改善。

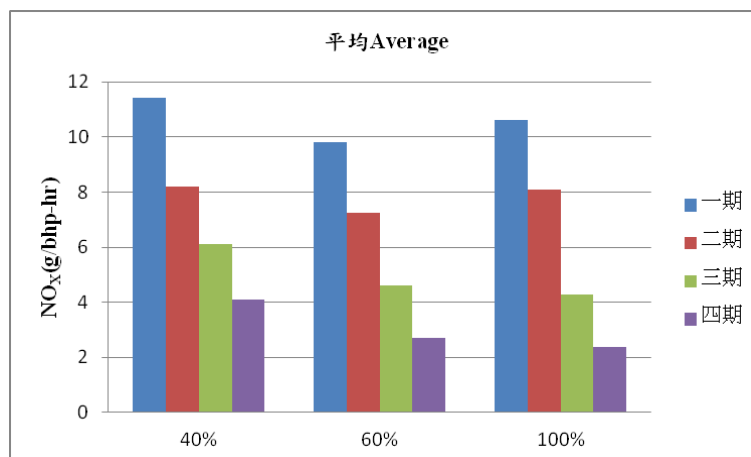


圖 10 全負載定轉速各期程的 NOx 平均排放量

3. 結論

NO_x 為柴油車所產生的排放污染物之一，為改善國內空氣品質，環保署加強機動車輛污染管制，本文以 2004~2011 年在嘉義縣檢驗站所量測數據為主，來探討 NO_x 方面改善與排放管制成效，分別討論新車排放、全負載不同轉速、不同排氣量與不同期程車對 NO_x 排放之影響，以下分別說明各項的結論：三期重型柴油車的 NO_x 新車平均審驗值為 3.74 g/ bhp-hr；而 PM 的平均值為 0.09 g/ bhp-hr，表示三期重型柴油車的 NO_x 與 PM 都相當接近排放標準。

各型柴油車的 NO_x 濃度分佈類似 γ 分佈。全負載 100% 轉速時與全負載 60% 轉速的 NO_x 濃度分佈較集中，而全負載 40% 轉速的 NO_x 濃度分佈較分散。

全負載 100% 定轉速下不同範圍排氣量的 NO_x 濃度可看出 3000cc 是個明顯的分界點。3000cc 以下柴油車的 NO_x 排放隨著測試轉速降低而上升；3000cc 以上柴油車的 NO_x 排放濃度隨著排氣量增加而上升，也會隨著測試轉速降低而升高。

自從全面實施第四期柴油車輛排放標準，2007 年以後的 NO_x 平均排放濃度有明顯的降低趨勢。全負載 100% 轉速下的 NO_x 平均排放濃度，從 2004 年至 2011 年減少了 44%，顯示加嚴排放法規，控制 NO_x 污染排放有明顯的效果。

平均 NO_x 排放濃度以 40% 轉速最高，為 844ppm，其次為 60% 轉速，為 768ppm，而 100% 轉速的 NO_x 排放濃度最低，為 643ppm。

在全負載各轉速下的平均 NO_x 濃度以一期車排放最高。在全負載 40% 轉速與 60% 轉速下的三期車排放有稍微比二期車還多，四期車所量測的排放濃度為最低。在全負載 100% 轉速下的 NO_x 排放濃度隨著排氣法規所制定期程越嚴格而降低。

當單位為輸出功的排放量 (g/bhp-hr) 時，平均 NO_x 排放量以 40% 轉速最高，為 9.03 g/bhp-hr，其次為 100% 轉速，為 8.46 g/bhp-hr，而 60% 轉速的 NO_x 排放量最低，為 7.78 g/bhp-hr。

排放標準所制定的污染值，是以行車型態放式進行，再將所有量測值取平均得排放標準值；而本文所有受測車輛之 NO_x 排放濃度，是以定轉速定負載的方式來進行量測，因此所量測到的 NO_x 排放濃

度會比排放標準來得高。二期車至四期車之排放量有明顯降低，表示加嚴排放標準，對於使用車 NO_x 排放有明顯改善。

參考文獻：

中華民國交通統計月報，2012 年 12 月

能源局能源統計，<http://www.moeaboe.gov.tw/opengovinfo/Plan/oilgas/>

【3】財團法人車輛研究測試中心，「執行柴油引擎汽車新車型審驗、新車抽驗及使用中車輛召回改正調查測試專案計畫」期末報告，行政院環境保護署委辦計畫，EPA-100-FA13-03-D086，2011 年 4 月

【4】盧昭暉，李維忠，石育岑，(2002)，”台灣地區柴油車 NO_x 排放現況調查”，第八屆海峽兩岸環境保護學術研討會。

【5】行政院環保署，(2013)，「移動污染源排放總量推估即管制、綠色運輸推廣與地方執行成效考評專案計畫」期末報告，EPA-101-FA13-03-A216，2013 年 3 月。

【6】曾頤華，楊禮豪，蔡瀛逸，鄭曼婷，盧昭暉，姜嘉瑞，楊錫賢，王琳麒 (2012)，”含水丁醇混合柴油與噴油正時調整對重型柴油引擎懸浮微粒之數量排放特性”，第十九國際氣膠科技研討會暨細懸浮微粒管制策略研討會。

【7】余岳川，”生活與化學”，中華民國中山學術文化基金會中山文庫，頁 39-40。

【8】Barnard, W.R. and William M. Hodan, “Evaluating the Contribution of PM_{2.5} Precursor Gases and Re-entrained Road Emissions to Mobile Source PM_{2.5} Particulate Matter Emissions”, Federal Highway Administration Federal Highway Administration, Office of Natural and Human Environment. Emission Inventory Conference ‘Working for Clean Air in Clearwater,’ June 7-10, 2004 in Clearwater, Florida.

【9】Biswas, S., Hu, S., Verma, V., Herner, J., Robertson, W.J., Ayala A., Sioutas, C., “Physical properties of particulate matter (PM) from late model heavy duty diesel vehicles operating with advanced emission control technologies“, Atmospheric Environment, 42, 5622-5634 (2008).

【10】Robert, M.A., Kleeman, Jakober, C.A., Size and composition distributions of particulate matter emissions: Part 2-Heavy-duty diesel vehicles. Journal of Air and Waste Management Association. 57, 1429-1438 (2007).

【11】Schneider, Hock, N., Weimer S., Borrmann, S., “Nucleation Particles in Diesel Exhaust: Composition Inferred from In Situ Mass Spectrometric Analysis”, Environmental Science and Technology, 39, 6153-6161 (2005).

【12】US EPA (US Environmental Protection Agency), Health assessment document for diesel engine exhaust. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, for the Office of Transportation and Air Quality; EPA/600/8-90/057F (2002).

【13】Lin, Y.C., Lee, C.F., Fang, T. “Characterization of Particle Size Distribution from Diesel Engines Fueled with Palm-biodiesel Blends and Paraffinic-Fuel Blends”, Atmospheric Environment, 42, 1133-1143 (2008).

【14】Yanowitz, J., McCormick, R.L., Graboski, M.S., “In-Use Emission from Heavy-Duty Diesel Vehicles”, Environ. Sci. Technol., 34, 729-740 (2000).

北京夏季大气气溶胶吸收特性——多仪器比对观测

(武云飞¹, 张仁健¹, 颜鹏², 田平¹, 张养梅², 陈聪³)

1 中国科学院大气物理研究所, 北京, 100029

2 中国气象科学研究院, 北京, 100081

3 南京信息工程大学, 南京, 210044

摘 要: 2012 年 6 月, 利用光声气溶胶消光仪 PAX、多角度吸收光度计 MAAP、黑碳仪 AE-31、炭黑吸收光度计 PSAP 对北京城区气溶胶吸收及黑碳浓度进行同步对比观测, 并参考经验订正方案对测量的吸收系数进行订正。结果表明几种气溶胶吸收仪器的测量结果具有较好的一致性, 订正后的不同仪器获得的吸收系数 (532 nm) 偏差小于 10%。实验期间气溶胶吸收系数 (532 nm) 均值±标准差为 $28.01 \pm 20.02 \text{ Mm}^{-1}$, 黑碳质量浓度及其质量吸收效率 (532 nm) 分别为 $4.63 \pm 3.04 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $5.60 \pm 1.00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。订正后 AE-31 和 PSAP 的吸收波长依赖性 (吸收 Angstrom 指数) 均有一定程度的增大, 需进一步探讨经验订正方案在不同波段的订正效果。污染期间, 质量吸收效率及吸收 Angstrom 指数都略有增加, 表明污染期间可能纯在少量非黑碳的吸收性成分 (如棕碳等) 的贡献。

关键字: 吸收系数, 比对观测, 波长依赖性

2000~2010 年中国地区人为排放源年际变化趋势研究

(谢祖欣, 韩志伟*)

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: 本文利用 TRACE-P, INTEX-B 和 MEIC 排放清单对 2000-2010 年中国地区人为排放源分布及其变化特征进行了分析研究, 得到如下结论: (1) 2000-2010 年, PM_{10} , $PM_{2.5}$ 和 SO_2 的排放量在 2006 年最大。2010 年 $PM_{2.5}$ 和 SO_2 的排放量略有降低, PM_{10} 的排放量大幅减少。 NO_x 的排放量一直处于上升状态, 2010 年比 2000 年的排放量高出约 80%, 超过了同年 SO_2 的排放量, 增长较快。 NO_x 的大幅增加与近年来机动车保有量的大量增加、能源结构的变化有关。此外, BC、OC 和 NMVOC 的排放量变化不大。(2) 排放量最大的区域依次为华东、华北和西南地区。2000 至 2006 年, 各地区污染物排放整体呈现上升趋势。2006 年后, 华东和西南地区污染物排放总体上有一定程度的减少, 尤其是 SO_2 和 NO_x 的减少较为显著, 2010 年 SO_2 和 NO_x 在华东地区排放比 2006 年分别减少了 1.8Tg 和 0.9Tg, 在西南地区的减少量分别为 1.8Tg 和 1.5Tg。而华北地区除 PM_{10} 大量减少外, $PM_{2.5}$ 、 SO_2 和 NMVOC 排放量基本不变, NO_x 的排放比 2006 年增加了 0.9Tg。(3) 各种成分排放强度的高值区集中于华北、长江中下游、四川和重庆地区、珠江三角洲等地。与 2000 年相比, 2006 年 SO_2 、 NO_x 和 BC 高值区的覆盖面积和排放强度均有所增加。2010 年各种成分排放强度高值区所覆盖的面积较 2006 年略有缩小, 而大中城市等人为活动最为密集的地区排放强度则有明显增加, 突显出我国快速化城市进程所带来的城市大气污染问题的加剧。

青藏高原沙漠化对东亚沙尘气溶胶贡献的敏感性模拟试验分析

(熊洁¹, 赵天良^{1*}, 刘煜², 韩永翔¹, Feng Liu³)

¹ 南京信息工程大学大气物理学院, 江苏南京

² 中国气象科学研究院大气成分研究所, 北京

³ Center for Atmospheric Science, Division of Illinois State Water Survey, Prairie Research Institute,
University of Illinois at Urban-Champaign, Champaign, Illinois, USA

摘要: 目前青藏高原沙尘气溶胶的研究主要在地面观测和卫星遥感分析方面, 而其沙尘模拟的缺陷在于目前无详尽的高原沙漠分布。为了认识青藏高原的严重沙漠化产生的沙尘气溶胶及其影响, 应用全球气溶胶气候模式 CAM3.1 针对高原沙漠对东亚大气气溶胶的最大可能贡献进行敏感性模拟试验。试验分析表明: 青藏高原上潜在的起沙源区主要分布在临近柴达木盆地的高原西部、藏南地区以及青南高原; 高原的起沙量春季最大, 秋季次之, 冬季第三, 夏季最小。沙漠化的高原除了显著地增加了高原上大气沙尘气溶胶的浓度, 近地面的大气边界层沙尘气溶胶显著增多区域的是中国中西部地区, 对流层中部沙尘气溶胶增多显著区域自中国中西部地区东伸到达中国东海岸、甚至朝鲜半岛、日本直至太平洋上空。青藏高原沙源在近源区即青藏高原及周边地区的高贡献率主要在低层, 而在远源区如日本岛南部海域及中太平洋区域, 其贡献率主要在高层。高原沙尘气溶胶极易被扬升到西风带, 成为全球最高效率的沙尘远程传输源地。青藏高原沙漠化可能使其成为全球重要的沙气溶胶源地。

关键词: 青藏高原, 沙尘气溶胶, 沙漠化, CAM3.1, 敏感性模拟试验

Sensitivity simulation of contribution of desertification over Tibetan

Plateau to East Asian dust aerosols

ABSTRACT: By using the climate model CAM3.1, a sensitivity study of potential desertification over Tibetan Plateau(TP) has been conducted. The simulations show that the potential dust emission sources over the TP are mainly distributed in the western plateau near to Qaidam Basin, southern Tibet, southern Qinghai plateau; The sand emissions vary seasonally with the peak in spring, the low in summer, Besides the dust aerosol concentrations over the TP are greatly enhanced, the dust aerosols emitted from the TP could significantly increase dust aerosols in the lower troposphere over central-western China and in the mid-troposphere from central-western China, Korea, Japan to West Pacific. The contributions of the TP-desertification to East Asian dust aerosols are high mainly in the lower-troposphere near to the TP, while in the far-source region such as the south of Japan and the Middle Pacific region was highly in high-rise. Plateau dust aerosol could be easily ascended to westerlies, becoming the world's highest efficiency dust-distance transmission source.

Key words: Tibetan Plateau; Dust aerosol; Desertification; CAM3.1; Sensitivity simulation test

作为“世界屋脊”的青藏高原平均海拔超过 4000m，占地面积约 250 万 km²，被誉为地球“第三极”^[6]和“世界水塔”^[7]。观测和模拟已证实，青藏高原大地形的动力和热力作用迫使大气环流分支绕行或“爬坡”，并随着季节不同而变化，造成对周边地区大气的低空排放和抽吸作用，调节了高原及其周边地区的大气环流和亚洲季风过程，影响区域乃至全球气候变化^[8]。青藏高原夏半年气候受亚洲西南季风的影响，冬半年则主要受控于西风环流，气候呈现明显的暖湿季和干冷季，这些过程不但对高原自身和邻近地区乃至全球的环流系统均有显著影响，而且对青藏高原上气溶胶排放，传输及沉降至关重要。正是由于青藏高原以其独特的地理位置在亚洲乃至全球大气环流系统中的重要地位，再加上高原人口稀少以及工农业活动极为微弱，青藏高原大气气溶胶及其对区域及全球生态、环境及气候的影响成为研究的热点。

青藏高原处于对流层中上层，大气活动剧烈频繁，为沙尘进入大气并进行远距离传输提供了足够的动力；青藏高原存在的大片流动沙丘和荒漠化土地又为沙尘天气的发生提供了充足的物源。青藏高原具备沙尘暴发生及沙尘气溶胶发射源区的地表面条件^[9]。据中国地质调查局国土资源航空物探遥感中心的“青藏高原生态地质环境遥感调查与监测”项目的调查结果，2003 年高原沙漠化面积之大超过了中国北方四大沙漠（塔克拉玛干，337,000 km²；古尔班通古特沙漠，48,800 km²；巴丹吉林沙漠，44,300 km²；腾格里沙漠，42,700 km²）面积的总和。不同于这些北方大沙漠连片的特点是，高原沙丘主要以点、条和块为主，主要分布在高原的中西部地区^[10]。冻融荒漠化是青藏高原高海拔地区特有的土地退化过程，依据生态基准面理论将青藏高原冻融荒漠化划分为极重度、重度、中度和轻度 4 个等级。近 40a 区域气候持续变暖、人为活动频率与强度加剧、鼠类活动猖獗，使浅层多年冻土的冻融过程加剧，从而形成冻融荒漠化土地。目前荒漠化土地达到了 506,074.79 平方公里，占青藏高原地区总面积的 19.5%，比上世纪 70 年代净增 38,743.07 平方公里，增长率是 8.3%，其中增长率最大的是重度沙漠化土地、中度沙漠化土地和沙漠，分别达到 311.5%、68.9%和 86.9%。预测未来 20~30a 冻融荒漠化继续发展，程度加重，荒漠化的严重程度将显然加大^[11]。

目前青藏高原沙尘气溶胶的研究局限在地面观测和卫星遥感分析上面^{[12][13]}，青藏高原环境沙漠化的沙源及其产生的沙尘气溶胶急需进行模拟研究^[14]。目前的沙尘模式因对青藏高原下垫面等诸多要素

简单地参数化，对青藏高原沙尘的模拟能力较弱。限于目前高原下垫面无沙漠分布或无详尽的分布可引入模式，为了认识青藏高原的严重沙漠化产生的沙尘气溶胶及其影响，应用全球气溶胶气候模式 CAM3.1 针对高原沙漠对东亚大气气溶胶的最大可能贡献进行敏感性模拟试验。

1 模式介绍及模拟试验

公共大气模式 (Community Atmosphere Model, CAM) 是美国国家大气研究中心 (National Center for Atmospheric Research, NCAR) 开发的全球大气模式。到目前 NCAR 已发展了很多的版本，CAM3.1 是 NCAR 发展的全球大气模式较老版本，该模式的前一版本 CAM3.0 是 NCAR 在 CCM0, CCM1, CCM2, CCM3, CAM2 的基础上开发的第六代全球大气环流模式，该模式包括了公共路面模式 (CLM3)，薄层海洋模式 (slab ocean model) 和热力动力海冰模式。CAM3 提供了三种可选的动力框架：欧拉动力框架、半拉格日动力框架以及有限体积 (finite-volume) 动力框架，考虑了包括辐射 (长、短波辐射传输)、云、对流、路面 (植被、冰雪、土壤水分) 及边界层 (垂直扩散、重力波拖曳) 等物理过程。CAM3.0 模式是一个采用三角形截断全球谱模式，水平分辨率选取 T42，纬向均匀分布 128 个格点，经向是 64 个高斯格点；垂直方向采用 σ -p 混合坐标系，共 26 层，模式坐标层顶在 3.5hPa 高度^[15]。

利用 NCAR 的全球气候模式 CAM3.1，我们设计了有无高原沙源修正的两组两年沙尘模拟实验：

- 1) 试验一 (此后简称 CT)：模拟使用现有 CAM 高原下垫面土地类型 (landuse) 资料，其未考虑沙漠化改变了的沙漠分布 (图 1a)，并保留 CAM3.1 和起沙有关的所有高原下垫面参数。
 - 2) 试验二 (此后简称 ST)：鉴于目前高原下垫面无详尽能反映沙漠化的分布资料可引入模拟，作为一个敏感性试验，将青藏高原高土地类型 (landuse) 分布全部改为沙漠，以模拟高原沙漠化的沙源对大气气溶胶的潜在影响。对应高原下垫面全设为沙漠 (图 1b)，地面土壤性质也作了相应的修正。考虑到青藏高原在亚洲季风的重要性以及亚洲季风变化对高原天气气候的影响，上述两个沙尘模拟试验分别选择为弱和强南亚季风年 2002 年和 2003 年进行连续两年运行。以下模拟试验结果均为其两年平均。
-

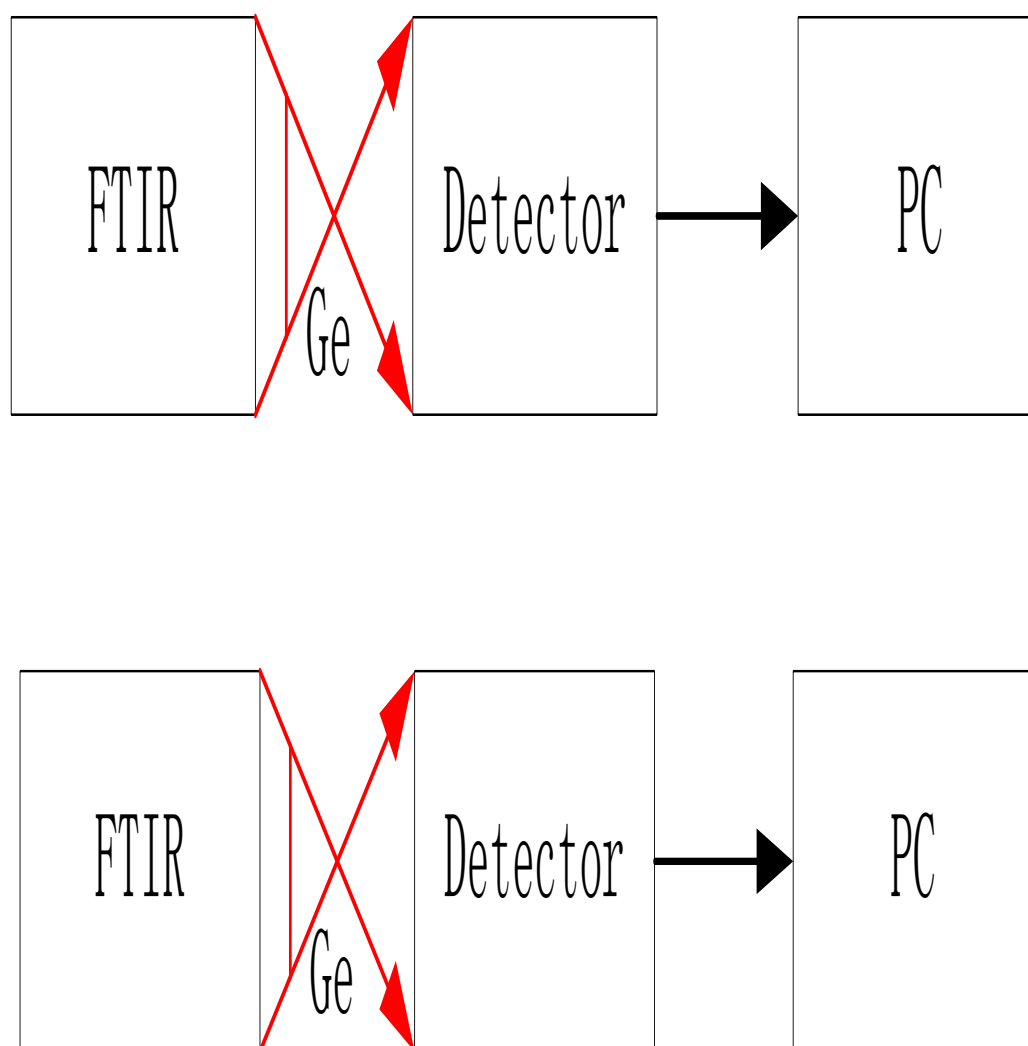


图 1 CT(a) 和 ST(b) 中青藏高原下垫面沙漠百分比对比

2 结果讨论

2.1 青藏高原起沙量的比较

两组试验青藏高原起沙量的对比如图 2，CT 试验（图 2a）中青藏高原只有邻近塔克拉玛干沙漠南部小块区域及柴达木盆地有少量起沙，其他区域起沙量几乎为零；敏感性试验 ST（图 2b）青藏高原的起沙量大大增加了，在 CT 试验的基础上，高原西部、藏南地区以及青南高原上都有一定的起沙量，与 2005 年来在青藏高原建立的由南向北（拉萨河谷—纳木错湖区—安多草地—伍道梁长江源—格尔

木干旱荒漠—共和沙地）、由西向东（帕米尔高原阿里—拉萨—伍道梁—黄河源玛多—黄河上游玛曲）共 9 个观测点的观测结果更为吻合。

对两组实验的高原起沙量求月平均如图 3，蓝色折线表示的是 CT 的结果，红色折线是 ST 的结果。对比试验中高原各月的起沙量都非常小，ST 中青藏高原在春季 3、4、5 月的起沙量最大，5 月份达到最大值为 24.98Mt，夏季起沙量降低，8 月达到最低值为 3.87×10^{-3} Mt，秋季 10 月有一个小幅度回升，冬季继续下降。青藏高原整体来看春季起沙量最大，秋季次之，冬季第三，夏季的起沙量是最小。

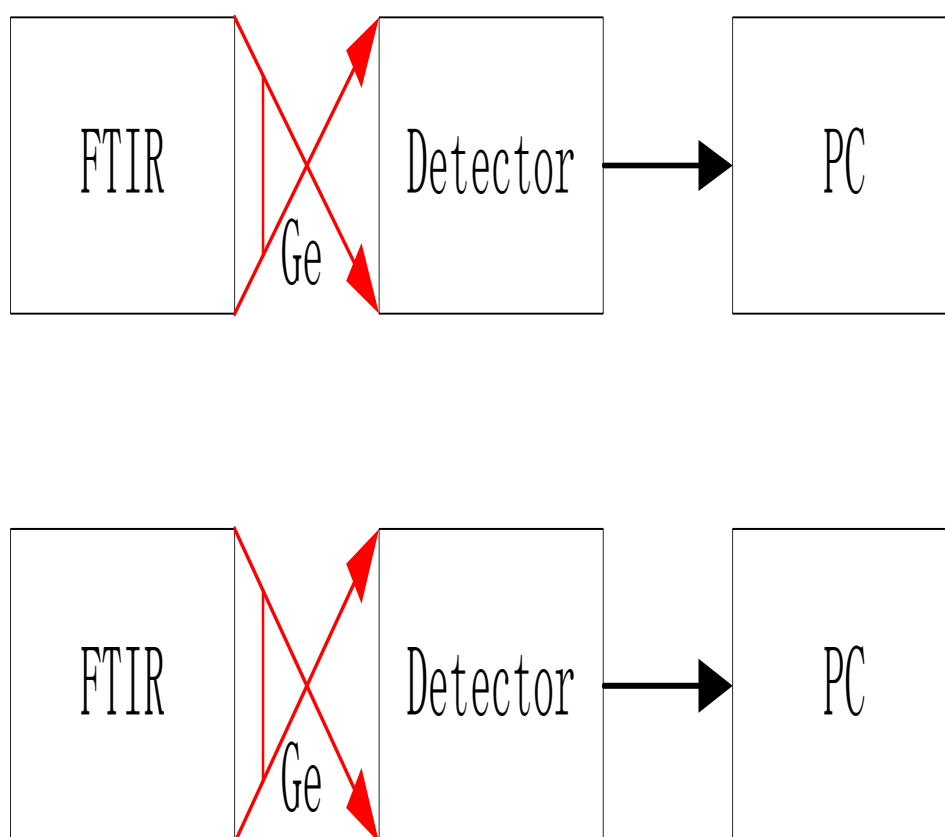


图 2 CT(a)和 ST(b)的青藏高原起沙量对比($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$)

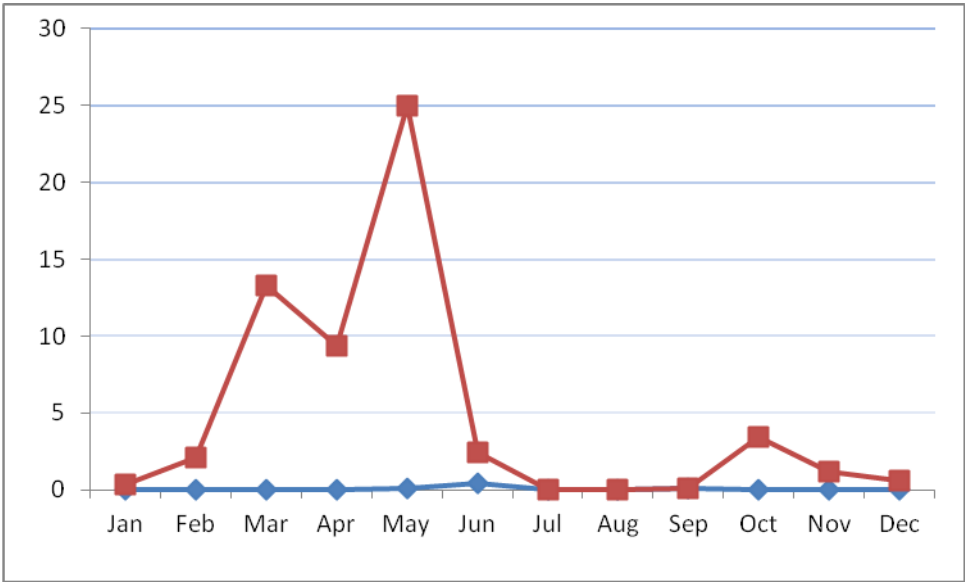


图 3 模拟的青藏高原各月起沙量对比(Mt) (蓝色为 CT，红色为 ST)

2.2 青藏高原沙源对东亚地区沙尘气溶胶的贡献

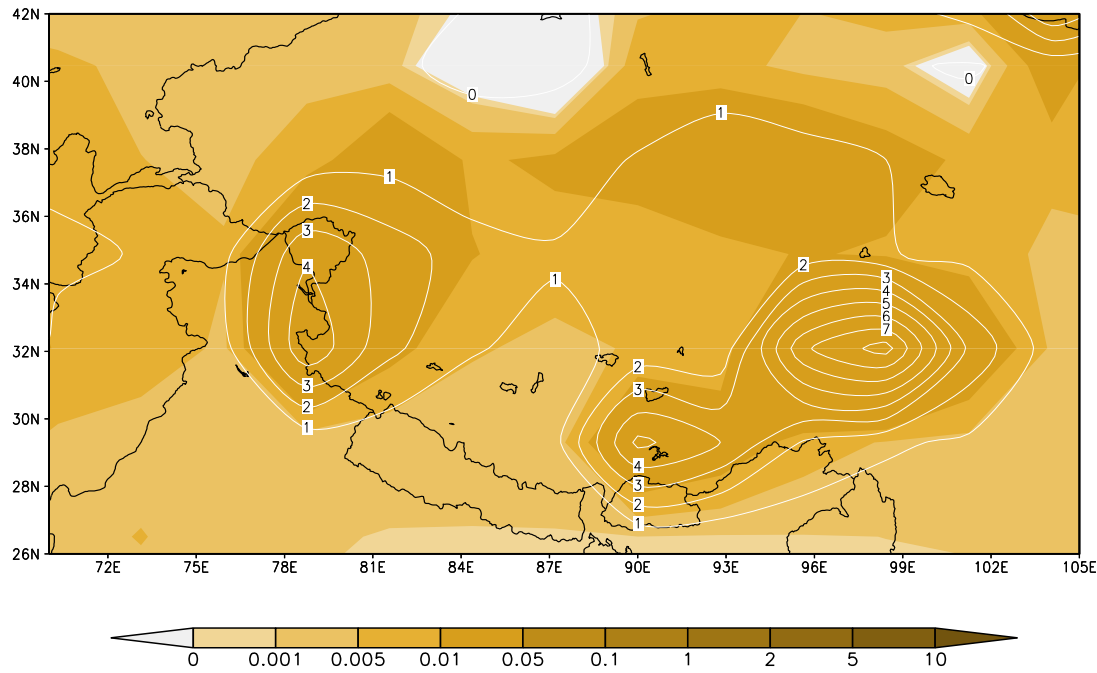


图 4

东亚地区地表沙尘气溶胶浓度差值 $C_{ST} - C_{CT}$ ($e^{-6} \cdot \text{kg/kg}$)，等值线图为 $(C_{ST} - C_{CT}) / C_{CT}$ 的比值

对两组试验的地面沙尘气溶胶浓度差值求平均，差值在青藏高原地区分布如图 4。地面浓度差值高值区在高原西部地区、柴达木盆地、青南高原及藏南地区，这些区域对应着敏感性试验中的高原沙尘源区如图 2(b)。

图 4 中等值线为青藏高原沙源对东亚各区域上空气溶胶的贡献率。贡献率计算方法如下：首先计算高原上空各高度的平均沙尘浓度 (CT 结果为 C_{CT} ，ST 结果为 C_{ST})，然后计算两个平均浓度的差值 ($C_{ST} -$

C_{CT}), 最后求出平均沙尘浓度的差占 C_{CT} 的比率, 即 $(C_{ST} - C_{CT}) / C_{CT}$, 该比率为青藏高原沙源对东亚区域上空不同高度层沙尘气溶胶的贡献率。图 4 等值线图给出了青藏高原沙源对高原地面沙尘气溶胶浓度的贡献率。总的来看, 高原沙源对高原地面沙尘气溶胶浓度的贡献率很大, 整个高原的贡献率都在 1 倍以上。其值由浓度差值高值中心向四周逐渐减小, 青南高原得贡献率最大达到 7 倍以上, 高原西部地区和藏南地区的贡献率也能达到 4。说明高原沙漠源区的修正最直接的影响就是增大了对应源区地面沙尘气溶胶浓度。地面浓度在一定程度上能代表沙尘的沉降, 青藏高原上沙尘气溶胶的沉降也主要在沙尘源区。

青藏高原的起沙量主要集中在春季, 在此探讨下春季高原的起沙量对东亚地区上空沙尘气溶胶的影响。图 5 为两组试验东亚地区春季对流层底部 (1500m) (a) 和对流层中部 (6000m) (b) 两个高度沙尘气溶胶浓度差值 ($C_{ST} - C_{CT}$) 分布, 图中等值线为青藏高原沙源对东亚地区的贡献率即 $(C_{ST} - C_{CT}) / C_{CT}$ 。图 5a, 对流层底部 (1500m) 浓度差值在整个东亚地区都为正值, 高值中心在青藏高原及周边地区, 向东向南浓度差值逐渐减小; 贡献率在青南高原和藏南地区值最大, 最高达到 3 倍以上, 整个高原地区的贡献率都大于 1, 东亚大陆的贡献率大部分都在 0.5 以上, 在日本岛南部海域及中太平洋区域的贡献率也在 0.5 以上; 图 5b, 对流层中部 (6000m) 浓度差值高值呈带状由新疆、内蒙中西部、青海、四川盆地到长江中下游以北地区, 直达黄海、韩国、日本半岛南部地区; 青藏高原沙源对四川盆地 500hPa 高度的沙尘气溶胶浓度贡献率最大, 都在 1 倍以上, 最大达到 1.8 倍, 由四川盆地向四周该贡献率逐渐减小, 东西向的带状区域贡献率都在 0.6 以上, 在日本岛南部海域及中太平洋区域的上空贡献率又能达到 1 倍及以上。对比两个高度层, 青藏高原沙源在近源区即东亚大陆的贡献率低层要大于高层, 而在远源区如日本岛南部海域及中太平洋区域, 其贡献率高层的要大于低层。

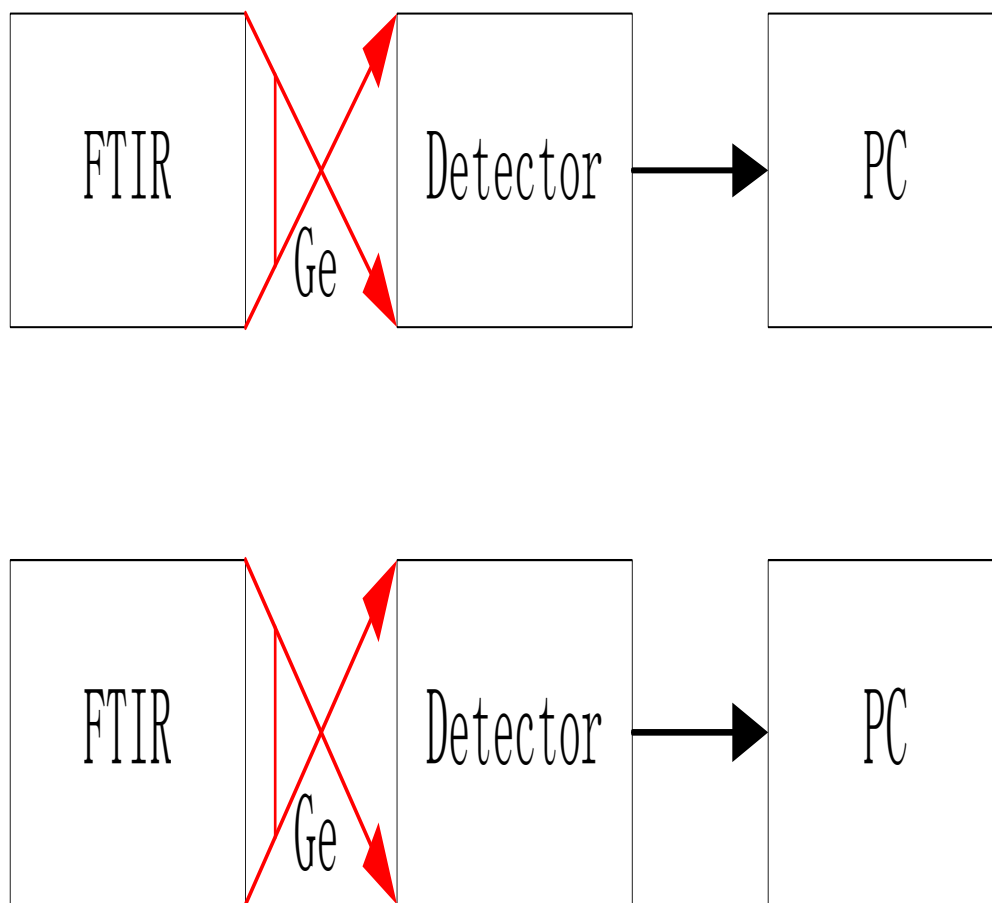


图 5 东亚地区春季沙尘气溶胶浓度差值 $C_{ST} - C_{CT}$ ($e^{-6} \cdot \text{kg/kg}$)，等值线图为 $(C_{ST} - C_{CT}) / C_{CT}$ 的比值：a 对流层底部（1500m）；b 对流层中部（6000m）

图 6 为两组试验东亚地区春季沿 36°N 垂直剖面的沙尘气溶胶浓度差值 ($C_{ST} - C_{CT}$) 分布，图中等值线为青藏高原沙源对东亚上空沙尘气溶胶浓度的贡献率即 $(C_{ST} - C_{CT}) / C_{CT}$ 。沙尘气溶胶的浓度差值高值中心由青藏高原直接上升到东亚上空 5km 高度以上，一直可达到 150°E 。贡献率在差值高值中心由地面的 2 倍向上逐渐减小，向东 110°E 以东迅速减小到 0.1， 110°E 以东由地面向上贡献率逐渐增大，6km 多高度达到 0.8， 150°E 在 5km 以上高度贡献率甚至达到 1 倍以上。

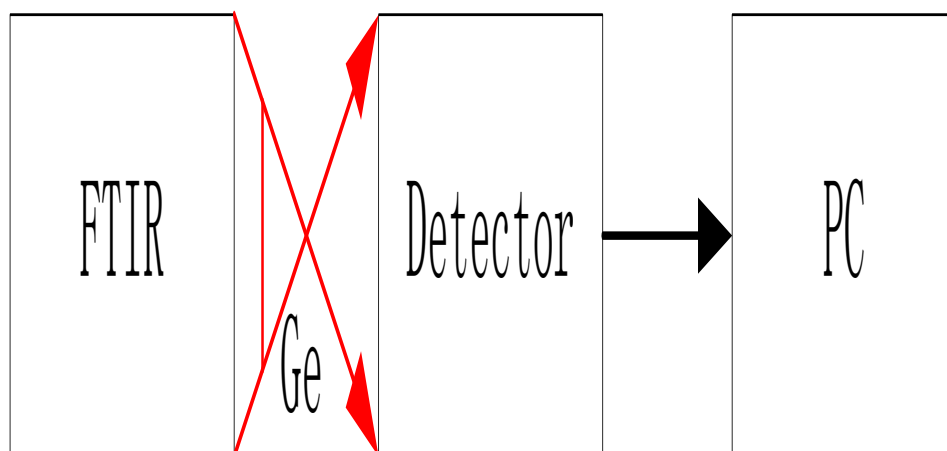


图 6 春季沿 36° N 垂直剖面的沙尘气溶胶浓度差值 $C_{ST} - C_{CT} (e^{-6} \cdot \text{kg/kg})$ ，等值线图为 $(C_{ST} - C_{CT}) / C_{CT}$ 的比值 $(e^{-6} \cdot \text{kg/kg})$

青藏高原沙源在近源区即青藏高原及周边地区的贡献率主要在低层地面，而在远源区如日本岛南部海域及中太平洋区域，其贡献率主要在高层。即高原沙尘气溶胶极易被扬升到西风带，成为全球最高效率的沙尘远程传输源地。

3 本文结论

本章利用 CAM3.1 对青藏高原沙源模拟了两组敏感性试验反映高原沙源的一些特征及其对东亚地区沙尘气溶胶的影响，得出的结论如下：

(1) 青藏高原的起沙源区主要分布在高原西部、柴达木盆地、藏南地区以及青南高原；高原的起沙量春季最大，秋季次之，冬季第三，夏季最小。

(2) 沙漠化的高原除了显著地增加了高原上大气沙尘气溶胶的浓度，近地面的大气边界层沙尘气溶胶显著增多区域的是中国中西部地区，对流层中部沙尘气溶胶增多显著区域自中国中西部地区东伸到达中国东海岸、甚至朝鲜半岛、日本直至太平洋上空。青藏高原沙源在近源区即青藏高原及周边地区的高贡献率主要在低层，而在远源区如日本岛南部海域及中太平洋区域，其贡献率主要在高层。高原沙尘气溶胶极易被扬升到西风带，成为全球最高效率的沙尘远程传输源地。青藏高原沙漠化可能使其成为全球重要的沙气溶胶源地。

米散射微脉冲激光雷达应用的探讨

(徐赤东 纪玉峰 徐青山)

中国科学院合肥物质科学研究院

摘 要: 微脉冲激光雷达是伴随着实际大气探测问题而产生的。该项技术相对比较成熟, 由于雷达技术的特殊性和认知程度, 在实际业务应用中还需要解决很多问题。尤其是对于非专业的使用者来说, 仪器的硬件构成、系统数据质量问题、数据的深入分析等都是非常棘手的现状。这些问题恰恰是微脉冲激光雷达得以很好应用的障碍。本文通过硬件、算法和发展的介绍得出业务应用中需要解决的

关键点。

关键字：大气气溶胶，微脉冲激光雷达，颗粒物

背景

大气气溶胶通过直接效应和间接效应影响大气气候，由于还缺少足够的数据来研究大气气溶胶对气候系统的确切影响[1]，因此对大气气溶胶的探测和研究仍然是关注重点。目前尤其是2013年年初全国大范围的雾霾天气，引起了更为广泛的关注，环境监测总站发布的《2013年3月及第一季度74个城市空气质量状况报告》中明确指出1-3月份，74个城市总体超标天数比例为55.6%，首要污染物是PM_{2.5}、PM₁₀[2]。大面积灰霾天气带来了大量的呼吸系统疾病甚至引起其它并发症，直接影响人的生产生活。对于大气气溶胶的监测和治理已经到了刻不容缓的程度。

这种大范围区域性的颗粒物污染状况，利用离散的地面站点数据和卫星测量的整层数据已经不能全面描述，对于空间分布和变化过程，需要结合如激光雷达测量的分层数据综合分析。目前，研究机构 and 实际应用部门为了更全面的监测大气气溶胶的空间分布而亟需激光雷达，虽然经过几十年的发展，但实用化，商业化的激光雷达还是很少，同时由于使用人员专业限制和激光雷达市场规范没有形成，造成了激光雷达研究与实际应用之间脱节。相对于其它测量仪器，激光雷达还是一个非常新的技术手段，使用人员对激光雷达硬件的了解和数据判读处理等还无法全部都做到专业化和业务化，另外考虑到初生市场混乱的因素，使得使用人员非常谨慎，但鱼目混珠的事件仍然时有发生，因而在一定程度上也限制了激光雷达在大气探测领域中的应用。本文试图从大气气溶胶测量激光雷达现状和基础应用中需要解决的几个问题入手，阐述目前激光雷达在使用中的注意点和可以开展的业务应用。

米散射微脉冲激光雷达

2.1 激光雷达基本原理

大气探测激光雷达是以激光为光源，通过探测激光与大气相互作用的散射信号来遥感大气。激光与大气的相互作用，产生包含气体分子和气溶胶粒子有关信息的散射信号，通过数据反演可以从中得到关于气体分子和气溶胶粒子的信息。因此，激光雷达技术基础是激光与大气中的分子以及气溶胶粒子之间相互作用所产生的各种物理过程。

激光在大气介质中传输时，光被大气分子、气溶胶粒子散射或吸收，而激光雷达则接收大气中粒子的后向散射信号。激光雷达接收的信号依赖于大气中粒子的后向散射和消光因子；依赖于探测过程和雷达自身的系统参数。由此，雷达系统对信号的响应可以由雷达方程给出。

$$\boxed{\text{FTIR}} \xrightarrow{\text{Ge}} \boxed{\text{Detector}} \rightarrow \boxed{\text{PC}} \quad (1)$$

式中， P_0 为激光发射功率 (W)； K 是激光雷达系统常数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1} \text{m}^{-2} \text{W}^{-1}$)； β 是高度处大气

后向散射系数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1} \text{m}^{-2}$)； T_{atm} 和 $T_{\text{atm}}^{\text{ret}}$ 分别是光束在大气中传输时往、返透过率；并由式 (2) 决定，

$$\boxed{\text{FTIR}} \xrightarrow{\text{Ge}} \boxed{\text{Detector}} \rightarrow \boxed{\text{PC}} \quad (2)$$

其中， α 是高度 z 处大气消光系数 (s^{-1})；无论是对大气气溶胶的测量，还是对痕量气体的

探测，这是一个基础方程。根据测量的内容和散射原理不同，方程（1）进行相应的变形即可适用于不同的测量参数。

2.2 发展状况

激光雷达种类很多，根据测量对象的不同来分类，可有气溶胶廓线分布测量激光雷达，云、沙尘测量激光雷达，测温激光雷达，水汽测量激光雷达，痕量气体测量激光雷达，风廓线激光雷达等。国内外在气溶胶激光雷达方面均开展了大量的研究开发和应用工作。为获取一定的信噪比和测量范围，常规的米散射气溶胶激光雷达装置大都采用大功率的激光器作为光源，其能量一般为几十~几百毫焦耳，激光脉冲重复频率一般在几十 Hz。采用的接收望远镜口径较大(>200mm)。信号的采集大多使用光电倍增管 PMT、高压电源、宽带前放、高速 A/D 和多道分析仪等。因此，常规的激光雷达主要存在系统体积庞大、不易移动、系统集成化程度低，难以自动化运行，运行可靠性差、全天候运行成本高以及大能量的激光脉冲对操作人员和地面人员的眼睛安全问题等不足。由于上述原因激光雷达应用和推广极大地被限制。

因此激光雷达的小型化、全自动、稳定运行的要求也就被提出。以此为目标研制的雷达有美国 Sigma 公司（前身为 SESI 公司）的微脉冲激光雷达[3]、法国 CIMEL 公司研制的微脉冲激光雷达、中科院合肥研究院近年来研制的多种功能的微脉冲激光雷达（MPL-T 型）[4]，并且都已商品化。这些激光雷达主要是用于测量大气气溶胶（颗粒物）、云和沙尘。

微脉冲激光雷达技术的成功突破，直接带动了激光雷达的商品化，但，由于统一标准的缺乏和科学思想的宣传不足，带来了很多的使用上的误区，这些不了解和误区是激光雷达得不到较好应用的阻力之一。

2.3 系统硬件特点

微脉冲激光雷达采用了低能量（微焦量级）、高重复频率的激光源，并使用光子计数技术，相对毫焦量级的激光雷达来说，系统的稳定性得到提高，无需专业人士操作。微脉冲激光雷达的研制成功，也就是这种微脉冲技术的实现。

微脉冲技术具有如下特点：

（1）激光单脉冲能量低，一般可见光波段为 10 微焦左右。但无论其能量多大，最终都以激光整形扩束后发射的单位面积能量密度来判定。判定的依据是单位面积的能量密度符合无保护情况下人身安全的级别。

（2）探测技术光子计数技术。因单脉冲能量低，大气回波信号一般在几个光子/ μs 的水平或更少，这样的信号强度要求探测器使用在量子噪声极限探测和采用光子计数技术。

（3）背景光抑制技术。通过压窄发射激光的发散角、在接收望远镜焦点处加微孔光栏以降低视场角和使用带宽为 2~3 nm 的超窄带滤光片等措施有效地减小天空背景辐射，从而提高白天测量的信噪比，实现昼夜连续运转。

（4）系统优化匹配技术。在光学设计上采用几何信号压缩技术解决接收回波信号大动态范围的问题，以便与探测器的动态范围相匹配。

（5）模块化设计。单元器件的一致性和模块化对仪器的稳定性和系统数据的一致性至关重要。模块化的设计使得现场维修和标定成为可能。

2.4 数据质量

米散射气溶胶探测激光雷达的数据包括两大类，系统接收的原始信号和反演计算数据。系统接收的信号是大气回波强度，系统结构的合理性，参数的配置、工艺过程等都直接影响到数据的准确性。为了得到更多的信息，常常将数据反演成如消光系数、散射系数等不同的物理参数，通过各种算法提取边界层和云的信息，推算与实际业务应用数据挂钩而得到颗粒物浓度值等。但无论是哪种数据应用，都需要基于正确的原始数据。数据反演得到结果的正确与否又与算法和算法技术细节有关。因此，对米散射气溶胶探测激光雷达的数据需要开展质量控制，而这一点还没有引起足够的重视。其原因有二，一是激光雷达数据实际上还没有达到业务应用的程度，没有相应的数据控制规范；其二，实际使用人员对于激光雷达数据往往没有质量意识，在实际使用过程中由于经验和专业限制不能有效识别数据的真伪。因此，当前激光雷达数据的有效性判别不仅是专业人员需要解决，实际使用人员也需要具备一定的判断能力。

数据质量控制主要有以下几个关键点，（1）原始信号的正确性问题。通过原始信号识别，可以判定硬件系统正常与否；（2）数据反演算法的合理和技术过程；（3）算法的适用范围和不同条件的适用程度。这些条件主要是从硬件系统、数据算法和测量条件来说，涵盖了激光雷达从原始数据生成到最终数据结果。就目前来说，系统硬件造成的数据问题占绝大多数，其根本原因在于系统没有按照激光雷达方程来设计、装校，仅仅是靠单元器件的简单连接，所测量的信号也只是一种错误条件下获取的假信号。

对于数据的质量控制，直接影响的是最终结果，影响的是利用激光雷达数据开展进一步的分析和研究工作。

应用与发展

3.1 应用

米散射微脉冲激光雷达由于上述的优点得到了广泛的认可。根据激光雷达方程，从单台仪器的角度来说它可以获取回波光强、消光系数、后向散射系数随距离的分布廓线。通过测量的廓线提取如云高信息，边界层信息，能见度等，这些工作有很多例证[5-7]，而更进一步的是结合时间分析大气过程或长期探测得出测量点的大气气溶胶演变特征，或者是结合更多功能的激光雷达数据分析更为全面的大气过程，如增加偏振通道获取形态特征，增加波长获取粒径分布特征等。

对灰霾天气和沙尘天气的监测更多关注的是演变过程，如对应时间的变化，对应空间的变化，如图1所示是一次污染物过境的过程，图中为颗粒物浓度的垂直分布，此次过程从28日下午16时即形成，至29日凌晨4时左右逐渐减退。高度从近地面一直到1千米的空

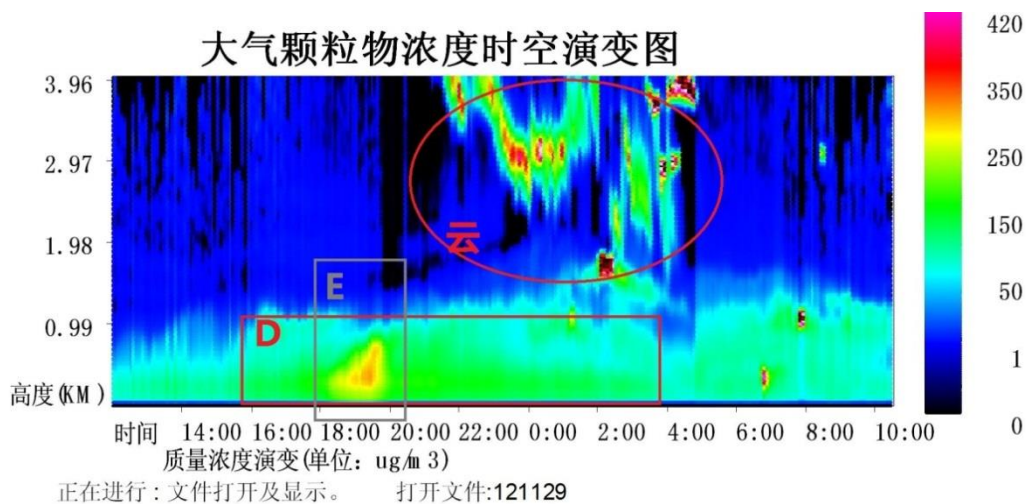


图 1 一次大气颗粒污染过程

间均存在，如图中标识 D 的区域。而在此之间 18 时至 20 时期间，200 米至 800 米的空间形成了一个浓度非常大的区域，图中标识位 E 的区域。该次过程是由偏振微脉冲激光雷达测量，图 2 显示的是退偏比的时空演变过程。退偏比图显示了 28 日 12 时至 29 日 10 时退偏比的垂

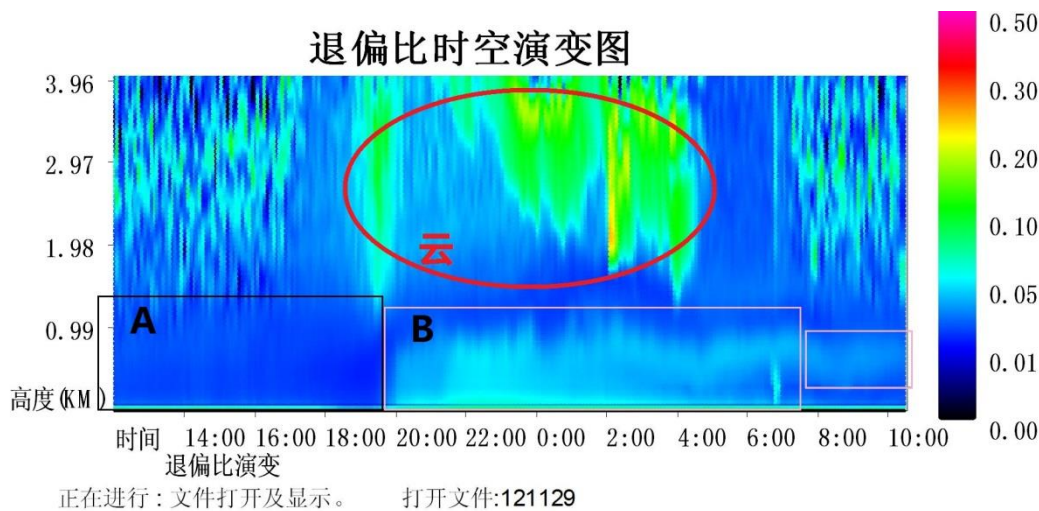


图 2 退偏比的时空演变

直分布变化过程， 图中的 A、B 区域分别是污染过程形成前和形成后。在 20 时之前是维持在较低水平，显示为基本没有非球形粒子的存在，在 20 时后退偏比逐步的增大，但从量值上看，退偏比并不大，也就是说非球形粒子的含量很低。即使是浓度最高的 18 时至 20 时之间的退偏比仍然很小，即以球形颗粒为主。

根据过程中退偏比变大的时间和退偏比量值很小等因素，该次过程应该是由大风带来的过程，污染物中夹杂有沙尘或新生成的非球形粒子，而该污染团在 18 时到达激光雷达测量点，应该可以通过不同的地面站点看出各测量点的到达时间和结束时间。该团在到达前 2 小时已经影响到该测量点，这是该污染团的前级影响先到，至 18 时该污染团中心才到达测量点。随后污染团中心离开测量点，但

遗留了大量的颗粒物一直影响到 29 日的 6 时。

类似这种过程是业务应用部门更加关注的，因此激光雷达数据的准确性和仪器本身的长期稳定工作性能体现得尤为重要。对于实际应用，希望获取的信息更为全面，如偏振信息的提供可以结合消光等参数直接判定雾、霾、干洁大气等。而使用双波长则可以获取气溶胶尺度谱的分布，可更精确的计算不同粒径的颗粒物浓度。

3.2 发展

随着大气辐射和环境科学国际合作研究的需要，单站激光雷达观测的数据虽然十分重要，但由于大气气溶胶等重要大气成分的局地性变化较大，远远满足不了区域性乃至全球大气合作研究的需要，而且也要求进行长期的观测及大量的资料积累，这对于数值模式的检验和发展也十分必要。比如，全球火山灰气溶胶的演变过程、沙尘气溶胶的远距离输送、全球臭氧层的变化及温度分布的变化等均需要布网联合观测[8]。对于区域的污染探测，更需要结合广泛的激光雷达布点，尽可能的全面描述空间的演变过程。如国际上成功的雷达站点是 MPLNET (Micro - Pulse Lidar Network) 微脉冲激光雷达网，站点分布在美国国家航空航天局 (NASA, National Aeronautics and Space Administration) 的 AERONET (Aerosol Robotic Network) 站点中，主要用于研究沙尘、农作物的燃烧物、烟尘和大陆性大气气溶胶对云形成的影响，大气气溶胶的传输和极地云及降雪等。同时它还为空基和星载激光雷达提供数据验证结论。

由此激光雷达的建网监测是发展的一个趋势。

另外随着监测要求的不断提高，对激光雷达测量参数将会提出更多地要求，偏振、多波长、拉曼等不同应用点的功能都将成为激光雷达的配置内容。

4 结论

激光雷达的特殊性决定了业务应用进展缓慢。业务化过程中需要注意的是仪器自身的稳定性和数据的准确性，需要专业人员结合业务应用要求逐步完善系统功能和性能，同时使用人员需要得到专业培训。

在业务应用中，为更好的使用数据，对微脉冲激光雷达需要考虑以下几点：

激光雷达选型，是否是微脉冲激光雷达技术，相比较其它实现方式，微脉冲激光雷达的优势还是很明显的，且适合于业务应用。

数据质量控制问题是由使用人员保障还是由硬件系统提供者提出保障措施，这对使用的要求是不同的。而这个是雷达数据开展业务应用的基础性问题，必须有明确的要求。

数据业务分析和拓展应用中需要开展的工作应该包含更为深入的工作，如污染过程分析、雷达功能的拓展等。由于激光雷达最关键的是其空间遥感探测功能，体现的不仅是地面站点情况，但，雷达也局限于测量光束方向的状况对于一个城区或大的区域则需要开展雷达建网观测，这也是今后激光雷达发展的趋势。

参考文献

- [1] 毛节泰，张军华，王美华，中国大气气溶胶研究综述，气象学报，第 60 卷第 5 期，pp62-634，2002
- [2] 环保部环境监测总站，2013 年 3 月及第一季度 74 个城市空气质量状况报告，2013.04

- [3] Spinhirne J D. Micro pulse lidar[J]. IEEE Trans. Geosci Remote Sensing, 1993, 31(1): 48—55.
- [4] 纪玉峰, 徐赤东, 等. 一种新型的激光雷达—微脉冲激光雷达的研制[J]. 江苏气象(专辑), 2001, 26—30.
- [5] Patrick C., P. Jacques, M. Cyril, et al. Lidar and satellite retrieval of dust aerosols over the Azores during SOFIA/ASTEX[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35:4297~4304
- [6] 徐赤东, 纪玉峰, 偏振微脉冲激光雷达测量颗粒物污染变化的个例研究, 大气与环境光学学报, 6 (1): 27-32, 2011
- [7] HUANG Jian-Ping, HUANG Zhong-Wei, BI Jian-Rong, ZHANG Wu, and ZHANG Lei.” Micro-Pulse Lidar Measurements of Aerosol Vertical Structure over the Loess Plateau” ATMOSPHERIC AND OCEANIC SCIENCE LETTERS, VOL. 1, NO. 1, 8–11,2008.
- [8] T. Murayama, N. Sugimoto, I. Uno et al., Ground-Based Network Observation of Asian Dust Events of April 1998 in East Asia, *J. Geophys. Res.*, 2001,106(16), 18,346-359.

Inter-annual variability of wintertime PM_{2.5} chemical composition in Xi'an, China: Implications of Emission Changes

(H.M. Xu^{1,2}, J.J. Cao¹, K.F. Ho³)

1 Key Lab of Aerosol Science & Technology, SKLLQG, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, China

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

3 School of Public Health and Primary Care, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China

Abstract: The chemical characteristics of PM_{2.5} from Xi'an urban area in January and February 2006 and the same period of 2010 were determined in this study. Chemical mass closure analyses were carried out in PM_{2.5} samples, in order to illustrate the changes in PM_{2.5} chemical compositions in Xi'an winter time. Enrichment factors relative to earth crust abundances were evaluated and it was noted that most anthropogenic elements including Ni, Cd, As, and Pb had significant reductions. Correlation and multivariate analysis technique, such as Positive Matrix Factorization (PMF) were used for source apportionment to identify the possible sources of PM_{2.5} and to determine their contribution changes. Similar sources were identified between these two years. Secondary transformation, fugitive dust, coal combustion and vehicular emissions almost accounted for 80% of the mass concentrations of PM_{2.5}. Moreover, the abundances of these major sources were changed with different years: coal combustion contributed the most (28.9%) of PM_{2.5} mass concentrations in 2006, followed by vehicular emissions (28.0%) and secondary transformation (15.3%); but vehicular emissions was the most contributor (25.7%) in 2010 and the contribution of fugitive dust increased to 22.5% as well. Besides, industrial emissions and fireworks emissions + biomass burning were the minor sources for PM_{2.5} in Xi'an.

Keywords: Mass closure analysis, PM_{2.5}, Source apportionment, Xi'an

* Corresponding author. Postal address: Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences (CAS), No. 10 Fenghui South Road, High-Tech Zone, Xi'an 710075, China. E-mail: cao@loess.llqg.ac.cn Tel: 86-29-8832-6488, Fax: 86-29-8832-0456

上海市大气散射技术的季节变化特征

(徐薇¹, 修光利^{1,7}, 陶俊², 王丽娜¹, 朱梦雅¹, 冯玲¹, 张大年¹)

1 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 华东理工大学, 上海 200237;

2 环保部华南环境科学研究所, 广州, 510655)

摘要: 为研究上海市大气颗粒物散射系数分布特征以及颗粒物化学组分贡献率, 用浊度仪对散射系数近一年监测, 同时采集 PM_{2.5}, 分析其主要化学成分浓度。观测发现, 散射系数秋冬季较高, 夏季最小。日变化有早晚两个峰, 秋冬较明显。PM_{2.5} 与散射系数有非常良好的线性关系。春季影响大气能见度的关键组分是二次离子, 夏季是 EC, 秋季和冬季均没有明显的关键组分。

关键字: 散射系数; 能见度; PM_{2.5}

1 引言

由气溶胶引起的霾污染是当前国内重要的大气污染事件, 大气中的颗粒物等消光因子可降低大气能见度, 严重影响了人类生活质量及身体健康, 因此受到广泛关注^[1,2]。近几年, 随着国内霾污染事件的频繁发生, 对霾污染的成因研究迫在眉睫。过去研究者主要针对霾污染的成分变化特征、组成特征以及污染形成的气象条件展开, 并取得一定成果^[3-5]。

长三角地区我国经济发展最为迅速的地区之一, 能源消耗量大, 汽车保有量高, 工业排放较为集中, 因此成为霾污染高频发生地区。由于特殊的地理条件, 上海市比邻东海, 大气相对湿度较大, 使得该地区霾污染影响因素特殊。因此, 对局部地区大气气溶胶消光特征的研究可对区域霾污染控制治理提供可靠保障。研究表明, 颗粒物对大气消光能力其中重要作用, 尤其是 PM_{2.5} 内粒径段, 董海燕等^[6], 曾利用米理论研究了天津市超细颗粒的消光贡献, 发现 80%以上消光贡献的是粒径小于 1 μm 的颗粒物。

本文在上海市华东理工大学校区内设置监测点, 在 2009 年 4 月至 12 月进行近一年的消光特征研究, 得到散射系数、PM_{2.5}、及其化学组分等同步数据, 分别代表春、夏、秋、冬四个季节, 联系研究期间的气象资料, 探讨上海市市区能见度与 PM_{2.5} 组分的关系, 为政府制定霾污染控制政策提供依据。

2 数据采集与处理

2.1 采样时间地点

本文在 2009 年 4 月 1 日至 2009 年 12 月 31 日进行观测, 包括气溶胶散射系数、PM_{2.5}。散射系数监测地点为华东理工大学实验八楼三楼 (N31.14, E121.42), 距离地面约 12 米, PM_{2.5} 采样地点为实验八楼楼顶, 采样器高于楼顶地面 1.5 米。位于上海西南部地区 (沪闵路高架的东南方向), 地处内环、外环之间, 距沪闵路高架约 600m, 距离上海南站约 900 米, 附近无大型工业污染源。

¹⁷ 基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (WB1113005)、国家自然科学基金 (21277044)、上海市教委科研创新基金 (12ZZ054); 博士点基金 (20120074140001); 国家环境保护公益性行业科研专项资助 (项目编号: 200809143) 联合资助。

第一作者, 徐薇 (1987-), 博士研究生, 研究方向: 大气污染化学。责任作者: 修光利 (1972-), 教授, xiugl@ecust.edu.cn

2.2 采样方法

气溶胶的散射性质的主要方法是利用积分浊度计获得散射系数。采用澳大利亚 ECOTECH 公司生产的 M9003 浊度计进行连续观测, 数据频率每分钟 1 次, 每天进行自动的 zero check 校准^[7]。为避免高湿度对颗粒物散射性的影响, 散射系数是通过开启积分浊度计的加热进气管, 控制进气的相对湿度低于 60%, 为连续采集。PM_{2.5} 样品使用 Airmetrics 便携式气溶胶采样仪 (USA) 进行采集。采样使用石英滤膜 (Waterman, 4.7cm, 100 Circles)。样品用于称取 PM_{2.5} 质量, 并用于分析有机碳 (OC)、元素碳 (EC)、水溶性有机碳 (WSOC) 和水溶性离子的分析。水溶性有机碳用有机碳分析仪 (TOC, Elementar, 德国) 测定滤液中的水溶性总碳 (TC) 和水溶性无机碳 (IC) 浓度, 两者之差即为 WSOC。采用 Dionex DX-120 型离子色谱仪分析 Na⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、K⁺、Ca²⁺ 等 5 种阳离子, 采用 Dionex IC3000 型离子色谱仪分析 Cl⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、F⁻ 等 6 种阴离子。采用 DRI Model 2001 热光碳分析仪分析 OC, EC。

气象资料取自网站 <http://www.t7online.com>, 记录当天的气象条件, 包括温度、相对湿度、能见度、风速风向等, 对于缺失数据, 按照虹桥机场数据补充 (机场数据来自 <http://www.wunderground.com>)

3 结果与讨论

3.1 散射系数的时间分布特征

利用积分浊度计监测 2009 年 3 月 28 日~2009 年 12 月 17 日的散射系数数据。全部监测期间, 散射系数日平均值为 $313.52 \pm 224.94 \text{ Mm}^{-1}$, 最大值为 1254.20 Mm^{-1} , 最小值为 59.07 Mm^{-1} 。有 4 天的散射系数日均值在 1000 Mm^{-1} 以上, 春季 1 天 (5 月 31 日), 冬季 3 天 (11 月 22 日、25 日, 12 月 2 日)。计算散射系数的距平值可以明显的表征出散射系数的月变化, 如图 1。由于数据有限, 统计范围限于 2009 年 4~12 月。根据散射系数逐月距平值可见, 11 月、12 月的散射系数最高, 其次是 4、5、6 月, 以上月份均为正距平; 7~10 月为负距平。其中 7 月和 9 月的散射系数最小。本监测点的散射系数呈现冬季>春季>秋季>夏季的特点, 对照第 4 章的结论可见, 散射系数的季节分布规律与 PM_{2.5} 相同, 因此, 散射系数一定程度上能够表征 PM_{2.5} 的变化。

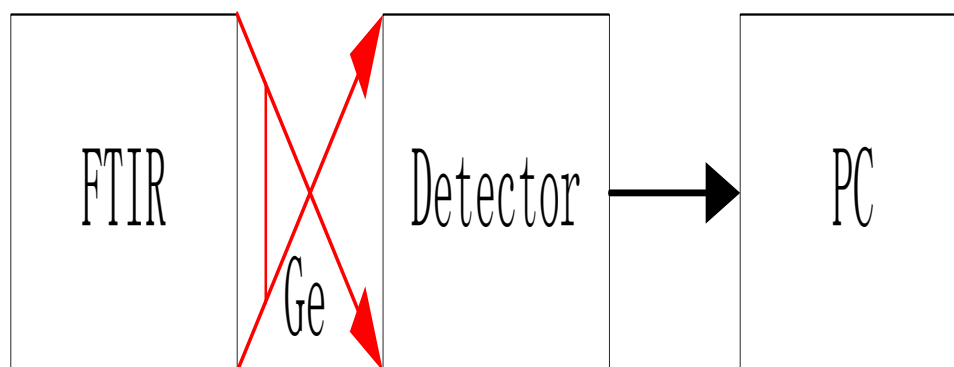


图 1 散射系数的逐月距平值

Fig.1 Monthly departures of scattering coefficients

3.2 散射系数的日变化特征

用箱线图表示监测期间散射系数的典型日变化,如图 2。图中由上向下依次为 95 分位数、75 分位数、平均值、50 分位数和 25 分位数。可见,散射系数的小时平均值在 300 Mm^{-1} 左右,中值明显低于平均值。不同分位数的日变化特征相近,为双峰形态:早上 7 点左右出现第一个峰,然后散射系数逐渐下降,到中午 13~15 点达到谷底,然后再次上升,在 18~20 点左右出现次峰。总体上,散射系数在夜间比较平缓,保持在相近的水平上,白天的变化比较剧烈。早晨由于逆温层的影响,污染物不易扩散,排放的气溶胶在大气中累计,形成散射系数的峰。之后随着白天气温升高,大气对流逐渐活跃,污染物的垂直输送增强,浓度得到稀释,散射系数开始降低,到下午达到谷底。此后到夜间,气温逐渐降低,逆温层再次形成,散射系数出现次峰,此结果与施展等^[8]在 08 年夏季在广州研究中的类似,但其在下午 13:00 出现第三个峰,且低估值推后到 16:00 后。

不同季节的散射系数日变化曲线如图 3。可见,09 年春秋两季的细颗粒物污染情况比较严重。不同季节散射系数的日变化的共同规律是午后 12 点~下午 4 点左右为谷值,春季仅有早晨 4~7 点的峰值明显。秋季的早晨与春季情况类似,但在晚上 6~9 点有第二个峰。春秋两个季节的气温变化比较相近,午夜到清晨之前,由于逆温层出现,污染物在近地层积累,在早上 6 点左右达到第一个峰值。之后逆温层消失,累积的污染物开始扩散,散射系数随之下降,在午后达到最低值。下午,随着白天人类活动增加,污染物排放增多,再一次在空气中开始积累,散射系数又开始升高。09 年春季散射系数日变化没有明显的傍晚峰,可能与较多的污染事件发生,散射系数平均值变化不明显有关。09 年夏季,散射系数日峰值出现在早晨 8 点和晚上 9 点,第一个峰值比春秋季节滞后。夏季逆温现象对气溶胶浓度的影响要弱于春秋季节,早晨 8 点出现的峰值更多的是来自于早高峰的交通源排放。

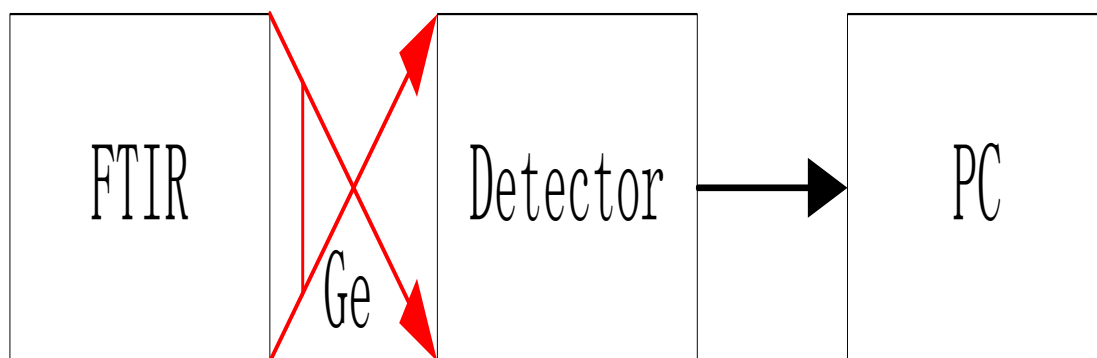


图2 散射系数日变化

(柱形从上向下依次表示 95 分位数、75 分位数、50 分位数、25 分位数，圆圈表示平均值)

Fig.2 diurnal variations of hourly scattering coefficients

(Bars represent 95 percentile quartile, 75 percentile, median, 25 percentile from top to bottom respectively, and circles denote mean values)

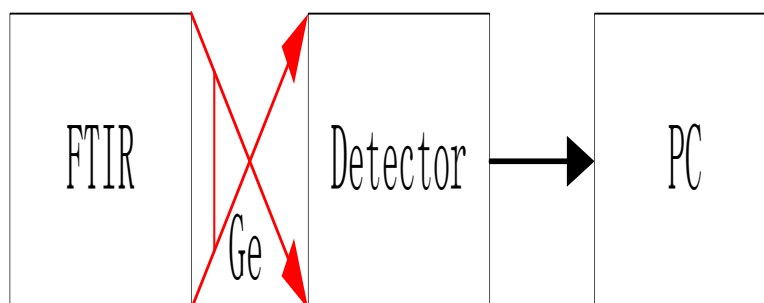


图3 不同季节散射系数日变化

Fig.3 Diurnal variations of hourly scattering coefficients of different seasons

3.3 PM_{2.5} 及其组分与能见度的关系

大气总体消光系数 b_{ext} ，量级为 10^{-4} m^{-1} ，包括颗粒物散射消光 b_{sp} ，颗粒物吸收消光 b_{ap} ，分子散射消光 b_{sg} 和分子吸收消光 b_{ag} ^[9]。根据宋宇等^[1]在北京的观测，大气能见度的下降主要是由颗粒物污染带来的，气体分子的散射和吸收消光与之相比可以忽略。北京大气颗粒物的散射消光系数占总体消光系数的 70%~80%。刘新罡等^[10]在广州的研究也表明散射系数与 PM_{2.5} 存在显著相关性，当空气相对湿度低于 60% 时，气溶胶的质量浓度和粒径等是影响其散射能力的主要因素^[11, 12]，此时的散射系数能够一定程度的表征 PM_{2.5} 浓度如图 4~6 所示，当排除了相对湿度的影响之后，散射系数与 PM_{2.5} 浓度

的相关性非常显著，09年春季、夏季、秋季散射系数日均值与 $PM_{2.5}$ 浓度的相关系数分别为 0.973, 0.896, 0.930 ($p < 0.001$)。

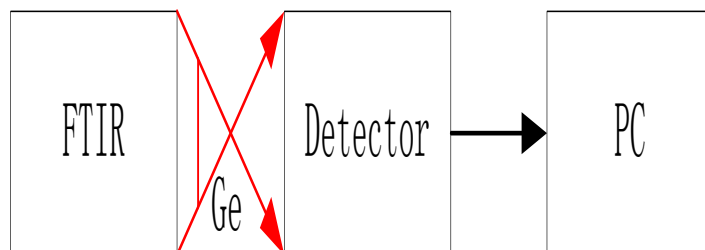


图 4 09年春季散射系数与 $PM_{2.5}$ 的相关性

Fig.4 Correlation between scattering coefficients and $PM_{2.5}$ in spring, 2009

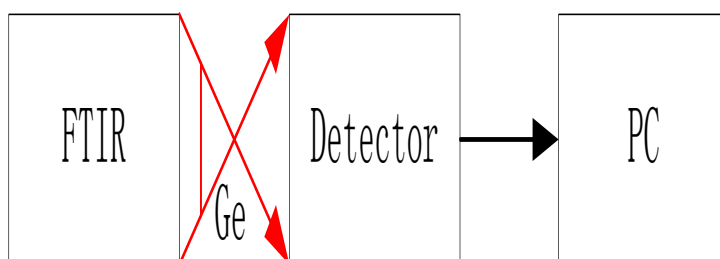


图 5 09年夏季散射系数与 $PM_{2.5}$ 的相关性

Fig.5 Correlation between scattering coefficients and $PM_{2.5}$ in summer, 2009

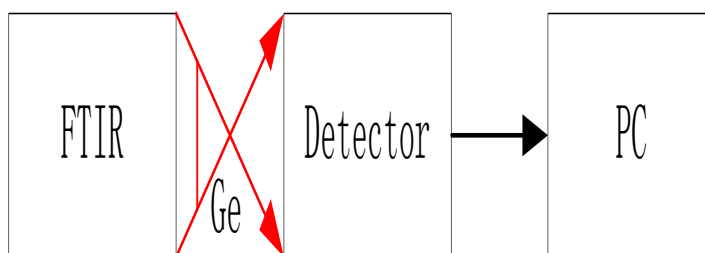


图 6 09年秋季散射系数与 $PM_{2.5}$ 的相关性

Fig.6 Correlation between scattering coefficients and $PM_{2.5}$ in autumn, 2009

3.4 散射系数与大气总体消光系数的关系

当相对湿度高于 60%时，颗粒物的粒径和形状会发生明显变化，具有亲水特征的气溶胶颗粒吸湿增长，会提高散射能力。因此，所监测的散射系数均为控制进气的相对湿度低于 60%之后的结果。一

般认为，大气中的颗粒物和气体等污染物是造成大气能见度下降的重要原因，它们是通过散射和吸收消光作用来降低能见度的。能见度 (m) 可以用 Koschmieder' s 公式计算^[13]：

$$V_R = 3. \frac{91}{b_{\text{ext}}} \quad (5-1)$$

而本论文的监测和计算结果表明，当环境相对湿度 60%以下时，总体消光系数平均值为 $1931.84 \pm 667.19 \text{ Mm}^{-1}$ ，其中散射消光系数所占比例约为 $11.6 \pm 6.3\%$ 。但根据以往研究结果，散射消光对大气总体消光的贡献应当占主要地位^[1, 14, 15]，因此，Koschmieder' s 公式对大气总体消光系数的估算可能偏高。

3.5 PM_{2.5} 及其组分与能见度的关系

所监测的散射系数是排除了环境相对湿度影响之后的结果，主要表征的是 PM_{2.5} 的质量浓度，因此要说明 PM_{2.5} 中的组分的作用^[16]，需要与能见度进行比较。一般认为，能见度与颗粒物浓度之间并非线性关系，而是幂函数关系^[17, 18]。因此对 PM_{2.5} 及其碳组分和离子组分对能见度进行幂函数回归，得到的相关系数见表 1。可见，PM_{2.5} 与能见度均具有良好的相关性。

2009 年春季，PM_{2.5} 的各碳组分中没有一种组分能够与能见度达到显著相关的条件。而水溶性离子组分中，非海盐硫酸根离子和铵根离子与能见度的关系都大于相关系数临界值，说明春季大气中影响能见度的关键因素是二次离子。夏季，PM_{2.5} 的各项组分中，EC 与能见度的相关性高于其他组分，其次为 NO₃⁻，其他组分与能见度之间都没有显著相关。说明在夏季，影响大气能见度的主要因素是元素碳，可能与夏季的丰富降水能够去除部分水溶性有机碳和离子组分有关。秋季，OC 和 EC 与能见度的相关性均显著；离子组分中，NO₃⁻ 与 NH₄⁺ 都与能见度有显著相关性，说明在秋季，碳组分与二次离子对能见度均有贡献。冬季，除了 Na⁺ 之外的组分与能见度均呈显著相关，说明冬季污染物浓度高，各种组分对能见度均有贡献，没有主导组分。

表 1 不同季节能见度日均值与 PM_{2.5} 及其化学组分的相关性

Table.1 Correlation between daily mean visibility and PM_{2.5} as well as chemical constituents in PM_{2.5} of different seasons

	PM _{2.5}	WSOC	OC	EC	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	nss-K ⁺	nss-Ca ²⁺
09 春	-0.588	-0.355	-0.200	-0.316	-0.517	-0.379	-0.628	-0.063	-0.366	-0.114
09 夏	-0.604	-0.404	-0.446	-0.624	-0.315	-0.497	-0.471	-0.084	---	---
09 秋	-0.754	-0.512	-0.600	-0.628	-0.366	-0.643	-0.717	-0.063	-0.477	---
09 冬	-0.512	-0.491	-0.520	-0.464	-0.579	-0.469	-0.546	-0.100	-0.509	---

注：“---”为对应季节此种组分的检出样品数过少，不适合进行相关性分析，p<0.001)

4 总结

(1) 散射系数日均值为 $313.52 \pm 224.94 \text{ Mm}^{-1}$ 。散射系数出现频数最高的区间为 140~240 Mm^{-1} ，占样本总量的 39%。散射系数的季节分布规律与 PM_{2.5} 相同，散射系数一定程度上能够表征 PM_{2.5} 的变化。

(2) 散射系数日变化特征为双峰形态：早上 7 点左右和 18~20 点左右出现峰值。不同季节的散射系数日变化趋势相近，不同的是春季散射系数日变化没有明显的傍晚峰；夏季早晨峰出现比春秋晚，

是由交通源而非逆温现象引起。

(3) $PM_{2.5}$ 与散射系数有非常良好的线性关系。根据能见度数据和 Koschmieder' s 公式计算大气总体消光系数, 散射系数占其比例约为 $11.6 \pm 6.3\%$ 。经验公式估算结果可能偏高。

(4) 春季影响大气能见度的关键组分是二次离子, 夏季是 EC, 秋季和冬季均没有明显的关键组分。

参考文献

- [1] 宋宇, 唐孝炎, 方晨等. 北京市能见度下降与颗粒物污染的关系[J]. 环境科学学报, 2003, 23(4): 468-471.
- [2] 吴兑, 毕雪岩, 邓雪娇等. 珠江三角洲大气灰霾导致能见度下降问题研究[J]. 气象学报, 2006, 64(4): 511-516.
- [3] 颜鹏, 刘桂清, 周秀骥等. 上甸子秋冬季雾霾期间气溶胶光学特性[J]. 应用气象学报, 2010, 21(3): 257-265.
- [4] 许建明, 耿福海, 甄灿明, 高伟. 上海浦东地区气溶胶散射系数及其影响因子[J]. 环境科学学报, 2010, 30(1): 211-216.
- [5] 蔡斌彬. 城市霾天气下气溶胶的散射消光特征及其影响分析[D]. 2007, 天津.
- 韩永, 饶瑞中, 王英俭. 利用大气能见度获取多波长气溶胶光学特性[J]. 红外与激光工程. 2007;36(2): 265-269.
- [6] 古金霞, 董海燕, 白志. 天津市颗粒物散射消光特征及化学组分贡献研究[J]. 中国环境科学. 2012, 32(1): 17-22.
- [7] 韩永, 饶瑞中, 王英俭. 利用大气能见度获取多波长气溶胶光学特性[J]. 红外与激光工程. 2007;36(2): 265-269.
- [8] 施展, 李远, 陶俊. 2008 年夏季广州大气消光系数与细粒子的关系[J]. 中国粉体技术. 18(3): 6-9.
- [9] El-Zanan, et al. Analytical Determination of the Aerosol Organic Mass-to-Organic Carbon Ratio[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2009, 59, 59-69.
- [10] 刘新罡, 张远航. 大气气溶胶吸湿性质国内外研究进展. 气候与环境研究, 2010, 15(6): 808-815.
- [11] 徐晴炜, 谭湘萍, 蔡菊珍, 等. 杭州城市大气消光系数和能见度的影响因子研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(6): 410-413.
- [12] Tao, Jun, Ho, Kin-Fai, Chen, Laigu. Effect of chemical composition of $PM_{2.5}$ on visibility in Guangzhou, China[J]. 2007 spring. Particuology. 2009, 7(1): 68-75.
- [13] Koloutsou-Vakakis, S., et al., Aerosol properties at a midlatitude northern hemisphere continental site. Journal of Geophysical Research [J]. Atmospheres. 2001. 106(D3): p. 3019-3032.
- [14] 许建明, 耿福海, 甄灿明等. 上海浦东地区气溶胶散射系数及影响因子[J]. 环境科学学报, 2010. 30(1).
- [15] 丁峰. 南京北郊气溶胶粒子的光学散射特性观测研究[D]. 南京. 2011.
- H. Yang, et al. Chemical Characterization of Water-Soluble Organic Aerosols at Jeju Island Collected During ACE-Asia [J]. Environ. Chem. 2004, 1, 13-17
- [16] 陈训来, 冯业荣, 王安宇等. 珠江三角洲城市群灰霾天气主要污染物的数值研究[J]. 中山大学学报, 2007, 46(4): 103-107.
- [17] Zhang, Fuwang, Xu, Lingling, Chen, Jinsheng, et al. Chemical compositions and extinction coefficients of $PM_{2.5}$ in peri-urban of Xiamen, China, during June 2009-May 2010 [J]. Atmospheric Research. 2012, 106: 150-158.
- [18] 陈景华, 银燕, 林振毅等. 黄山顶大气气溶胶吸收和散射特性观测分析[J]. 气候与环境研究. 2011, 16(5): 641-648.

Estimation of aerosol refractive index and optical properties during summer and winter time at a regional background station in Yangtze River Delta Region of China

(Peng Yan^{1,2}, Xiuji Zhou²)

¹ *Meteorological Observation Center of China Meteorological Administration, Beijing, China*

² *Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing, China*

Abstract: Using the data of size resolved aerosol mass concentration and chemical composition obtained at Lin'An regional background air pollution monitoring station in Yangtze River delta region of eastern china, the size resolved aerosol effective refractive index was estimated for a summer and winter period. The real part of the estimated effective refractive index ranged from 1.55 to 1.60 if assumed dry aerosols in both summer and winter samples and ranged from 1.44-1.48 in summer samples if liquid water was include in the aerosol mass budget. The imaginary part of refractive index for submicron particles had significantly higher values in winter than in summer, and had much higher values for dry aerosols than if liquid water was included. Based on the estimated aerosol effective refractive index and measured aerosol size distributions, aerosol scattering and absorption coefficients were calculated. The calculated scattering coefficients assuming dry aerosols were 30% ~ 50% lower than those measured using Nephelometer instrument, and the calculated aerosol absorption coefficients were 10% ~ 40% lower than the measured values. When including the liquid water in the aerosol mass budget, the estimated scattering and absorption coefficients were closer to the measured values, but still lower up to 37%. The scattering coefficients increased by a factor of 1.54 after including liquid water content in the aerosol mass, the absorption coefficients increased only 10%, and the single scattering albedo increased 0.04.

Key word: Absorption coefficient, aerosol liquid water content, scattering coefficient, volume average method

纳米流体注入过程中咸水层二氧化碳迁移数值分析

(杨多兴^{1, 2}, 张毅²)

1 中国科学院工程地质力学重点实验室, 北京, 100029

2 日本地球环境产业技术研究机构, 京都, 6190292

摘要: 二氧化碳地质封存是一个新型的地质工程热点问题, 仍然面临诸多挑战, 其中之一是如何利用纳米材料与技术提高储层的可注入性和有效储量。本文将纳米流体的对流-扩散方程与三维多孔介质多相流动模式相结合, 初步建立多孔介质中超临界 CO₂ 纳米流体多相流动理论模型, 采用高精度时空守恒元/解元 (CE/SE) 算法, 模拟非均质储层中 CO₂ 的前缘迁移和分布特征。计算结果显示, 疏水纳米粒子减弱流体边界层内流动的剪切力, 增强 CO₂ 在边界层内的移动性能, 即纳米粒子在流体边界层减阻机理; 同时, 纳米粒子增强流体内部的剪切作用, 促进 CO₂ 前缘迁移均匀化。上述结果初步揭示疏水纳米粒子降低了地层非均质性对 CO₂ 前缘迁移的影响, 可提高 CO₂ 有效地质储量。本文提出的纳米流体地质封存概念, 对商业化大规模 CO₂ 地质封存、深层干热岩地热资源的开发、致密油气藏的高效开发以及提高采收率 (EOR) 具有意义, 同时对纳米材料与技术的环境资源利用及资源高效再生中的应用研究领域具有一定的推动作用。

关键词: 纳米流体, 地质封存, 超临界 CO₂, 致密油气藏, 纳米技术

中图分类号

文献标识码

引言:

超临界 CO₂ 地质封存是一个新的学科增长点, 自 1992 年以来该领域发文量随时间呈指数增长 (ISI Web of Knowledge, 2011)。超临界 CO₂ 地质封存包括四种机制: 流体动力封存 (Bachu et al., 1994), 残留封存 (Shi et al., 2011), 溶解封存 (Hitchon, 1996) 及矿物封存 (Soong et al., 2004) 等。封存机制决定 CO₂ 在储层中的相态及前缘迁移, 对 CO₂ 地质储量评估具有重要意义。

非均质性是影响 CO₂ 饱和度和地质储量的关键因素 (Ambrose et al., 2006)。Doughty 等 (2001) 提出地层非均质性影响 CO₂ 矿物封存。Mito 等 (2008) 指出 CO₂ 残余饱和度与地层非均质性关系密切。Torp 和 Gale (2004) 利用地震剖面解释地层非均质性对 CO₂ 相态和封存储量的影响。Hovorka et al (2004) 发现孔隙度的非均质性强烈影响 CO₂ 的饱和度和前缘迁移过程。可见, 非均质性决定 CO₂ 前缘迁移和有效地质储量。因此, 降低非均质性 (如地层非均质性、孔隙度非均质性等) 对 CO₂ 前缘迁移和富集状态的影响, 提高 CO₂ 有效地质储量是 CO₂ 封存与资源化利用的关键科学问题, 具有基础性、培育性和实用性。目前, 该领域的研究成果鲜见, 有待深入研究。

近年, 纳米流体和纳米地球科学的研究取得重要进展, 普遍认为纳米粒子具备很强的穿透性 (Krajnik et al., 2011), 能够有效地降低流体临界失稳时间尺度, 有助于减弱流体边界层内的剪切作用, 促进流体系统的对流与扩散 (Murshed et al., 2008)。那么, 纳米粒子能否增强超临界 CO₂ 在多孔介质中的对流-扩散, 能否降低地层非均质性对 CO₂ 有效地质储量的影响, 有待进一步分析。本文首先简要分析纳米流体在多孔介质中的对流与扩散特征, 在此基础上, 以吉林油田大情字井油田区块咸水

层地质封存为示范，数值分析 CO₂ 纳米流体在储层中的迁移和富集特征，探讨 CO₂ 纳米流体地质封存机制。

1 孔隙介质中纳米流体的对流与扩散

纳米流体 (Nanofluid) 是指纳米尺度的固体粒子与环境流体的悬浮体，通常纳米粒子为矿物颗粒或有机粒子，可采用表面活性剂或带电的方式制备纳米流体 (Choi, 1995; Wang and Mujumdar, 2007; Timofeeva et al., 2011)。纳米流体的显著特征在于能够有效提高热导率 (Masuda, et al., 1993)。纳米流体流动的主要机制包括惯性、布朗运动、热泳、Magnus 效应及微重力作用等 (Nield and Kuznetsov, 2009)。Tang 等 (2002, 2005) 系统研究了纳米粒子的属性。周陆军等 (2009) 采用多尺度方法模拟了纳米流体的多相流动现象。孔隙介质中纳米流体流动研究起步较晚，Nield 和 Kuznetsov (2009, 2010, 2011) 假设 Boussinesq 近似成立以及纳米粒子不存在汇聚的条件下，考虑惯性、布朗运动、热泳、Magnus 效应，导出孔隙介质中纳米流体的控制方程，对纳米流体传热、传质、纳米粒子扩散等进行了分析。Bhadoria 和 Agarwal (2011) 分析了多孔介质中，单相流体体系下，纳米流体的对流稳定性。Nield 和 Kuznetsov (2009, 2010, 2011) 给出 Cheng 氏问题 (纳米流体单扩散) 的解析解，讨论了不同参数条件下，流函数与相似变量的关系。本文给出 Cheng 氏问题的数值解。流动的控制方程、计算参数与模型边界条件参见文献 (Kuznetsov and Nield, 2011)，CE/SE 数值方法参见文献 (Yang, et al., 2012)。图 1 给出纳米流体扩散的流函数-相似变量的解析解与模拟结果对比。可见，CE/SE 计算结果与文献解析解吻合良好。网格敏感性分析表明，计算结果对网格大小不敏感，CE/SE 算法精度高，数值方法可靠，能够合理地模拟孔隙介质中纳米流体流动现象。

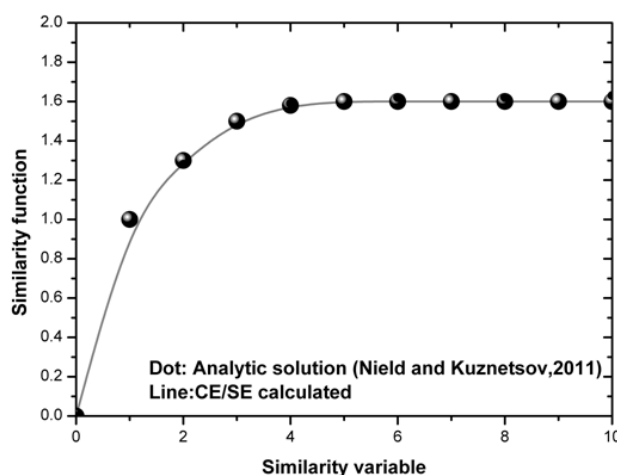


图 1 流函数与相似变量的关系 (解析解与 CE/SE 数值解)

Figure 1 Relationship between stream function and similar variable. Dots denote analytical solutions, while the line represents the CE/SE calculated results.

2 纳米流体地质封存

在国际上，Streimikiene 和 Mikalauskiene (2010) 率先提出核废料纳米粒子与超临界 CO₂ 的纳米

流体地质封存概念。本文初步提出超临界 CO₂ 纳米流体地质封存概念，纳米流体 (Nanofluid) 是指纳米尺度的无毒无害的矿物颗粒或有机固体粒子与超临界 CO₂ 的悬浮体；CO₂ 纳米流体地质封存 (Nanofluid Geological Storage) 指将纳米流体埋存在深层咸水层或废弃的油田，属于永久安全埋存。本文以大情字井 CO₂ 咸水层封存为个例，探索性地研究 CO₂ 纳米流体地质封存过程中的流体动力封存机制，分析 CO₂ 的前缘迁移与地层非均质性的关系。具体计算和分析过程如下。

地质概念模型 (图 2)、边界条件、物性参数参见文献 (Yang et al., 2011)。大情字井青三口组 (青一段, 青二段, 青三段) 咸水层砂岩孔隙度低、渗透性弱 (图 3)，处在 CO₂ 的超临界温度和压力区域，地层非均质性强 (Yang et al., 2012)。本情景以纳米流体 (纳米粒子与超临界 CO₂ 的混合体系) 为计算对象，疏水纳米粒子 (顾春元等, 2010) 直径为 25 纳米，密度为 600 千克/米。本文在 Nield 和 Kuznetsov (2009, 2010, 2011) 模型基础上，假设 Boussinesq 近似成立，孔隙介质表面对纳米粒子不产生吸附。模型考虑了布朗运动、热泳、Magnus 效应及微重力作用。基于 CCS_MULTIF 模型 (杨多兴, 2011; Yang et al., 2012)，模拟超临界 CO₂ 的前缘演变特征。数值分析结果表明 (图 4)，注入 20 年之后，超临界 CO₂ 分布比较均匀，主要原因在于纳米粒子减弱了流体边界层内流动的剪切力，减弱了超临界 CO₂ 与多孔介质之间动量与能量传递，增强了 CO₂ 在边界层内的移动性能，即纳米粒子在流体边界层减阻机理 (顾春元等, 2010)；同时，纳米粒子增强了流体内部的剪切作用，减弱超临界 CO₂ 的移动速度，从而导致 CO₂ 前缘迁移均匀化。流体边界层内剪切作用减弱与流体内部剪切作用增强，克服了地层非均质性对超临界 CO₂ 迁移的影响。对比文献 (Yang et al., 2012) 与本文计算结果，初步揭示纳米流体有利于降低地层非均质性对 CO₂ 迁移的影响，促进 CO₂ 均匀扩散，提高有效储量 (Effective storage capacity)。

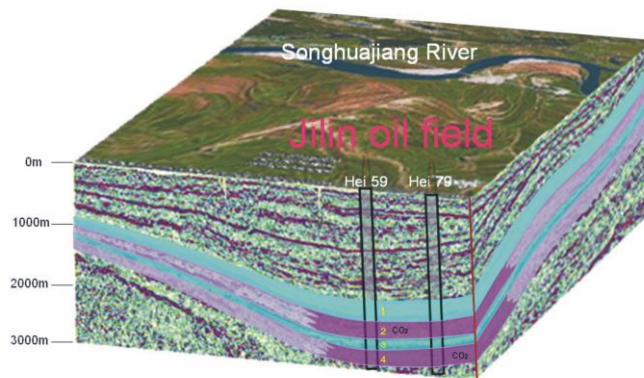


图 2 地质模型 (其入层)

Figure 2 Geological model. Hei59 denotes the CO₂ injection layer.

中 Hei59 为 CO₂ 注入层。
model. Hei59

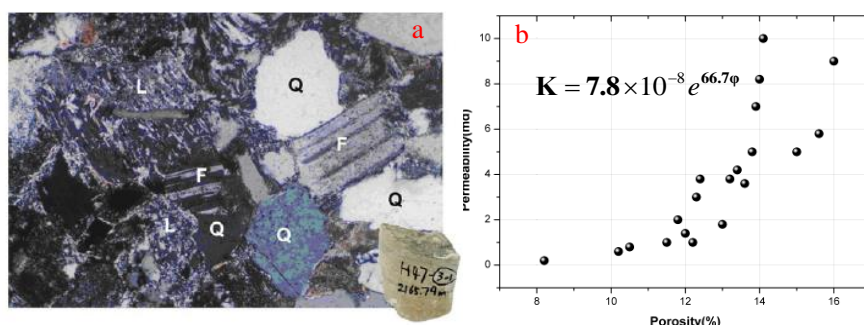
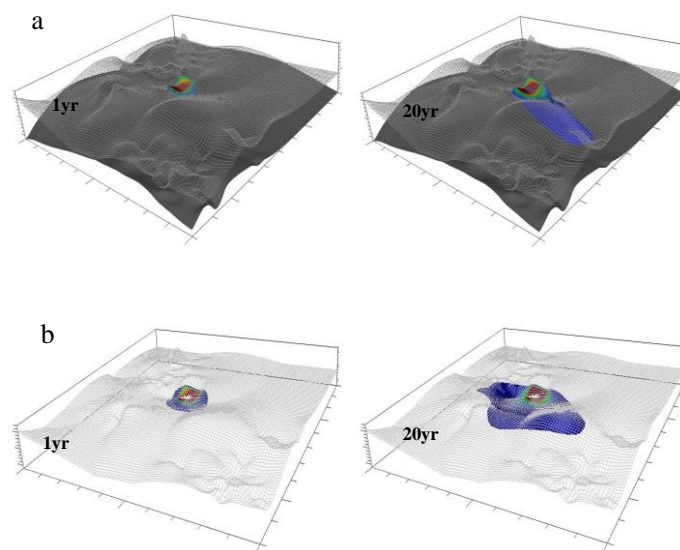


图3 砂岩的孔隙度与渗透率的指数关系

Figure 3 Micrograph of sandstone and its porosity and permeability

图4 CO₂ 前缘迁移 (a) 超临界 CO₂ 流体(Yang et al., 2011) (b) 纳米流体Figure 4 Comparison of CO₂ plume migration between (a) supercritical CO₂ (Yang et al., 2011) and (b) nanofluid injection after 1 and 20 years of injection

文中假设流体与多孔介质固体格架之间达到等温平衡条件，忽略了流体与固体格架之间的热交换，因此，跟 CO₂ 理论状态方程相比，本文计算的超临界 CO₂ 密度的相对误差在 40-25%之间。同时指出，纳米流体流动和宏观流体流动有着本质的区别，纳米流体流动机制属于微观尺度上分子动力学范畴，研究结构尺寸在 1 至 100 纳米范围内。宏观流体流动受 NS 方程控制，符合连续介质假设条件。目前采用的模型 (Nield 和 Kuznetsov, 2009, 2010, 2011) 虽然考虑了布朗运动、热泳、Magnus 效应等机制，其本质还是求解纳米粒子的传质方程和宏观流体多相流动耦合方程，严格说，仅仅适用于流动特征尺度大于孔隙尺度的流动，能否直接应用于微尺度纳米流体流动还有待深入研究。本文只考虑纳米粒子浓度对纳米流动的影响，而纳米粒子大小及形状、背景流体的物理属性对纳米流体稳定性的影响、表面结构及纳米粒子的凝聚现象，多孔介质中纳米流体聚集结构与纳米粒子微运动效应对

纳米流体能量传递过程的作用机制等有待深入研究。

3 初步认识

本文简要分析了多孔介质中纳米流体的对流与扩散特征, 初步提出超临界 CO₂ 纳米流体地质封存概念和流体动力封存机制。在孔隙介质纳米流体理论假设的前提下, 初步得出纳米粒子减弱了流体边界层内流动的剪切力, 减弱了超临界 CO₂ 与多孔介质之间动量与能量传递, 增强了 CO₂ 在边界层内的移动性能, 即纳米粒子在流体边界层减阻机理; 同时, 纳米粒子增强了流体内部的剪切作用, 减弱超临界 CO₂ 的移动速度, 从而导致 CO₂ 前缘迁移均匀化。初步得出纳米流体有利于降低地层非均质性对 CO₂ 前缘迁移的影响, 能够促进 CO₂ 均匀扩散, 在特定的储层地质条件下, 可提高 CO₂ 有效地质储量。CO₂ 纳米流体地质封存属于一种前瞻性技术, 具有基础性、应用性和培育性, 可用于提高油田采收率 (EOR)、深层干热岩地热资源的开发以及致密油气藏的高效开发, 对纳米材料与技术与环境资源利用研究具有重要意义, 为我国制定针对二氧化碳地质封存的环境管理制度和法律法规提供决策支持。同时指出, 由于缺乏现场 CO₂ 相态和前缘分布实际监测资料, 本文的计算结果有待进一步验证。

参考文献

- [1] Bhadauria, B.S., Agarwal, S. Convective Transport in a Nanofluid Saturated Porous Layer With Thermal Non Equilibrium Model. *Transp Porous Med* (2011). 88(1), 107-131.
- [2] Choi, S., (1995). Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, in: D.A. Siginer, H.P. Wang (Eds). *developments and application of non-newtonian flows*. ASME FED, 231/MD. 66, 99-105.
- [3] Krajnik, P., Rusavec, F., Rashid, A. Nanofluids: properties, applications and sustainability aspects in materials processing technologies. *Advances in Sustainable Manufacturing* (2011). 3: 107-113.
- [4] Masuda, H., Ebata, A., Teramae, K., Hishinuma, N., (1993). Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles. *Netsu Bussei*, 7, 227-233.
- [5] Murshed, S.M.S., Leong, K.C., Yang, C. Thermal physical and electrokinetic properties of nanofluids-a critical review. *Applied thermal engineering* (2008). 28: 2109-2125.
- [6] Mito, S., Xue, Z., Ohsumi, T. Case study of geochemical reactions at the Nagaoka CO₂ injection site, Japan. *Int. J. Greenh. Gas Control* (2008), 2, 309-318.
- [7] Nield, D., Kuznetsov, A., (2009). The Cheng-Minkowycz problem for natural convective boundary layer flow in a porous medium saturated by a nanofluid. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 52, 5792-5795.
- [8] Nield, D., Kuznetsov, A., (2010). The Cheng-Minkowycz problem for the convective about a vertical plate embedded in a tridispers porous medium. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 54, 3485-3493.
- [9] Nield, D., Kuznetsov, A., (2011). The Cheng-Minkowycz problem for the double-diffusive natural convective boundary layer flow in a porous medium saturated by a nanofluid. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 54, 374-378.
- [10] Streimikiene, D., Mikalauskienė, A. Analysis of possible geological storage of CO₂ and nuclear waste in Lithuania. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2010). 14(6): 1600-1607.

- [11]Tang, Z.; Kotov, N. A.; Giersig, M. Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science* 2002, 297, 237-240.
- [12]Tang, Z.; Kotov, N. A. One-Dimensional Assemblies of Nanoparticles: Preparation, Properties, and Promise, *Advanced Materials Invited Review*, 2005, 17, 951-962.
- [13]Timofeeva, E. V., Yu, W., France, D.M., Singh, D., Routbort, J.L. Nanofluids for heat transfer: an engineering approach. *Nanoscale Research Letters* (2011).6(1):182-188.
- [14]Wang, X.Y., Mujumdar, A.S. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. *Int. J. Thermal Sciences* (2007). 46:1-19.
- [15]Yang, D.X., Zeng, R.S., Zhang, D.L. Numerical simulation of convective stability of the short-term storage of CO₂ in saline aquifers. *Int. J. Greenhouse Gas Control*.(2011), 5(4):986-994.
- [16]Yang,D.X., Xue, Z.Q., Simon A. Mathias. Analysis of Momentum Transfer in a Lid-Driven Cavity Containing a Brinkman–Forchheimer Medium. *Transp Porous Med* (2012).92(1),101-118.
- [17]Yang, D.X., Zeng, R.S., Zhang,Y, Wang, Z.Q., Wang,S., Jin, C. Numerical simulation of multiphase flows of CO₂ storage in saline aquifers in Daqingzijing oilfield, China. *Clean Technologies and Environmental Policy* (2012),14(4):609-618.
- [18]顾春元, 狄勤丰, 施利毅等. 纳米颗粒在储层微流道中的减阻机理实验研究. *实验流体力学*. (2010), 24 (6) :6–10.
- [19]周陆军, 宣益民, 李强. 纳米流体多相流动的多尺度模拟方法. *计算物理*. (2009), 6:849–856.

Numerical analysis of CO₂ migration during nanofluid injection into saline aquifers

(Yang Duoxing^{1,2}, Zhang Yi²)

1 Key Laboratory of Geomechanics, Chinese Academy of Sciences, 100029

2 Research Institute of Innovative Technology for the Earth, Kyoto, Japan, 619-0292

Abstract: CO₂ geological storage is a novel hot issue relevant to climate change, facing a variety of challenges, of which is how to enhance the CO₂ injectivity and effective storage capacity by using the Nano material and technologies. In this article, based on the governing equation of convection-diffusion of Nanofluid coupled with 3D multiphase flow model, the preliminary theoretical model is established for multiphase flows of supercritical CO₂ Nanofluid in porous media. The high resolution space-time conservation element and solution element (CE/SE) method is deployed to simulate the CO₂ migration and distribution in the heterogeneous saline reservoir. It's found that the involvement of Nano particles eliminates the shear effects within fluid boundary layer, and enhances the CO₂ mobility through the shear layer. Furthermore, Nano particles increase the interior shear stress in fluids, promoting homogeneous distribution of CO₂ front. We preliminarily find that nanofluids enhance the mass homogeneous transfer of CO₂ in the reservoir, and mitigate the negative effects of stratigraphic heterogeneity on the migration and accumulation of the CO₂ plume. The effective storage capacity of CO₂ is greatly elevated by means of nanofluid geological storage. The concept of Nano fluid geological storage into saline aquifers may be potentially conducive for large scale commercial CO₂ geological storage, and useful for exploration of geothermal resources in deep-seated hot rocks, especially for shale gas. Meanwhile, it should devote to promoting researches on application of Nano material and technology to environmental protection and resource utility, and enhancing the high effective recycle of resources.

Keywords: Nanofluid, geological storage, CO₂, effective storage capacity

黏粉原料配比及粒徑對於拜香燃煙特徵之影響

(楊奇儒^{1*}, 林建佑¹, 葉秀緯², 李孫榮¹, 張翊峰³)

1 嘉南藥理科技大學 環境工程與科學系, 台南, 71710;

2 嘉南藥理科技大學 環境資源管理系, 台南, 71710;

3 嘉南藥理科技大學 觀光事業管理系, 台南, 71710;

*通訊作者, Tel: 06-2664911轉6337, E-mail: chiru.yang@gmail.com

摘要: 在市面上拜香種類多且原料配比不同, 燃燒後所產生之空氣污染物特徵亦有相當差異。拜香之組成及作用有竹支(支撐)、木粉(香味)及黏粉(黏著)。本研究針對使用最廣泛使用之木粉(新山香)及黏粉(楠樹皮), 先將各材料粉碎後進行熱分析, 分別解析各項拜香原料之燃燒特徵; 再以固相採樣模組全量收集並分析拜香燃煙之物理、化學特性, 探討燃煙對人體傷害較低之黏粉配比及粒徑。研究結果顯示, 在配比方面, 黏粉比例增加(不超過50%)將可延長燃燒時間並減少懸浮微粒及固相多環芳香烴化合物及總毒性當量排放係數。在粒徑方面, 細粒徑黏粉(粒徑 $<0.074\text{ }\mu\text{m}$)之拜香燃燒時間較短, 但黏粉粒徑與懸浮微粒及固相多環芳香烴化合物排放量及並無顯著之相關。此外, 在拜香製造方面, 黏粉比例達60%時, 無法以半手動方式製香並持續燃燒。本研究結果將可作為研發製造低污染拜香之重要參考依據。

關鍵字: 拜香、黏粉、拜香燃煙、懸浮微粒、固相多環芳香烴化合物

1.前言

根據台灣衛生署 2011 年國人死亡原因統計資料顯示, 罹患惡性腫瘤導致死亡者仍高居台灣十大死亡原因之首位占死亡總人數 28 %, 其中罹患肺癌者佔惡性腫瘤與呼吸道疾病有關之鼻咽癌亦佔 26%。室內空氣品質管理法公布於民國 101 年 5 月 14 日將細懸浮微粒 $\text{PM}_{2.5}$ 納入空氣品質標準, 再則由過去相關文獻得知室內環境中吸煙及燃燒拜香均為空氣中懸浮微粒之重要來源[1], 拜香燃燒所產生的懸浮微粒之粒徑絕大部分均小於 $5.6\text{ }\mu\text{m}$, 且大多數(約佔總重量 95%)小於 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ [2]。在東方國家拜香燃煙為主要室內空氣污染來源之一[3], 燃燒拜香時所產生之煙霧當中含有懸浮微粒與多環芳香烴化合物 (PAHs)、芳香醛以及脂肪族醛 [4、5], 等人認為中國人鼻咽癌之得患率較高, 燒香可能為致病因子之一。由於室內空氣污染問題日趨受到重視, 而燃拜香燃煙亦是台灣多數國人時常接觸的重要室內空氣污染物, 在因風俗拜香的風俗仍相當盛行而難以有效管制的當今, 有關於燃燒拜香所產生空氣污染物之防治工作及研究均顯得相當急迫且重要。而截至目前為止, 有關拜香燃煙之研究多為針對既有拜香燃燒特徵進行量測, 或對於拜香燃煙進行後續處理的防治方法研究。

2.文獻回顧

台灣國人常用的拜香為線香, 主要是以竹材為拜香之骨幹, 一般製香多用桂竹所構成。而黏粉主要為大葉楠之樹皮磨成粉狀, 功能為可使拜香粉末黏著於竹材之上。主成分一般由數種天然植物粉末乾燥品(依不同種類決定拜香名稱)再添加香料及添加物後混合研磨成拜香粉末。

2.1 新山香介紹

新山香，市面上將新山香歸類為檀香之一種，以新山柴為香粉主要成分，為降低成本及增加香味考量，廠商仍常添加少量中藥香料（<10%），亦有完全以新山柴為香粉製成。市面價格約在新台幣 150（中國進口）~350（台灣生產）元/斤。[5]

2.2 拜香燃燒之物理特徵

燃燒不同種類相似尺寸拜香之物理特徵：(1)燃盡時間、燃燒速率、懸浮微粒排放係數、灰質量排放係數、單位時間灰質量產生率等均有顯著差異，但單位時間懸浮微粒質量產生率卻相當類似，可見單一支拜香之燃燒時間越久，則所排放的總微粒質量越多。(2)燃燒同為線香類型之拜香，單位重量所排放之香灰越多，則所產生的懸浮微粒就越少。[2] (3)木材尺寸增大，所需要的熱傳或質傳時間就增加，而大型角材燃燒後再材面堆積的焦炭層，可形成隔熱層阻絕未炭化木材與氧氣接觸，使燃燒中斷。(4)氧氣是藉由擴散作用滲入物質內部孔洞，若其直徑夠大就能夠藉著對流來傳導熱能 因此木材孔隙率越高 除了可快速引燃，完全燃盡率也較高 木材的密度和孔隙率有很大的關係。[6] (5)拜香燃燒屬於表面固體燃燒的一種，當拜香此固體在空氣中進行燃燒時，空氣中的氧會擴散至拜香固體燃燒點的表面，形成可燃物與助燃性分子的混合，此時，靠近固體表面吸著的氧分子先被消耗，再依賴周遭空氣中的氧氣補充，繼續維持燃燒的進行，但此時氧氣分子亦須穿透燃燒固體表面所產生的燃燒煙生成物層，始能持續供給助燃物於固體燃燒點表面。[7]

2.3 拜香燃煙之懸浮微粒特徵

一般寺廟工作人員或寺廟附近之居民與家中信仰宗教長期燒香之民眾皆會受到污染物所影響；寺廟內的懸浮微粒暴露濃度約為 500~600 mg/m³，較一般居家環境暴露濃度高 5~16 倍，也較當時廟外馬路上的濃度高 4~5 倍。且燃香拜煙所產生的微粒以 PM_{2.5} 為主[8]，這些顆粒都會隨著人的呼吸而進入到肺泡中，此外，拜香燃燒所產生的懸浮微粒附著多環芳香烴化合物(PAHs)，影響人體健康。

3. 研究方法

本研究於拜香製造工廠購取黏著用之楠樹皮粉及竹枝並選取國人最常用之新山香粉，利用機械油壓製香機以半手工方式製香，於拜香製程中將探討 1. 新山香粉與黏粉添加之配比；2. 不同原料粒徑（以 50、100 及 200 號篩區分：0.149 mm<粗粒徑<0.297 mm、0.074mm<中粒徑<0.149 mm、細粒徑<0.149 mm），分別比較拜香燃燒時間及拜香燃煙空氣污染物特徵。共計嘗試 36 種拜香之製作，說明如下：

四種木粉與黏粉比例分別為50：50、60：40、70：30、80：20；

九種粒徑組合分別為：

粗木粉+粗黏粉、粗木粉+中黏粉、粗木粉+細黏粉

中木粉+粗黏粉、中木粉+中黏粉、中木粉+細黏粉

細木粉+粗黏粉、細木粉+中黏粉、細木粉+細黏粉

3.1 製香

本研究選取經 24 小時預先調理（相對濕度 50%以下）重量為 0.70±0.02g 之竹枝，並使用 50、100、200 號的篩網將新山香粉及黏粉過篩，並秤重調配比例作為拜香製程中之粉末。最後將新山香粉與黏粉加入 R0 水並揉捏成團狀後，放入半自動機械油壓製香機；拜香香粉及竹支之重量如表 1 所示。

為控制因拜香物理特徵所產生之誤差，拜香成品調理後平均每支香重約在 1.00 至 1.02 公克，單一拜香如圖 1 所示。

表1 不同比例之拜香香粉及竹支之重量

比例 (木粉:黏粉)	香粉(g)		竹支
	木粉	黏粉	
50:50	0.15	0.15	0.70
60:40	0.18	0.12	0.70
70:30	0.21	0.09	0.70
80:20	0.24	0.06	0.70

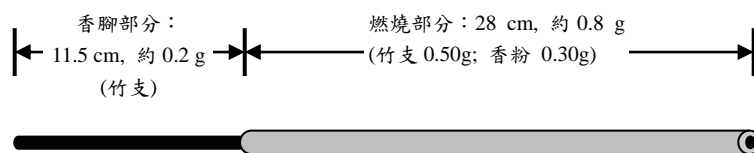


圖 1 單一支拜香示意圖

3.2 採樣

依循台灣國人使用拜香之習慣，本研究實驗採樣一次點燃三根拜香，並置入改裝於高流量 PS-1 空氣採樣器之氣固相採樣模組(如圖 2)，後段加裝採樣幫浦抽氣。濾紙固定器裝設在玻璃管柱上方，玻璃管柱高度 50 cm，內徑 10 cm，拜香於玻璃管柱內燃燒，採樣器置放在鐵置固定架上將其騰空並以 30 L/min 之抽氣速度進行採樣。

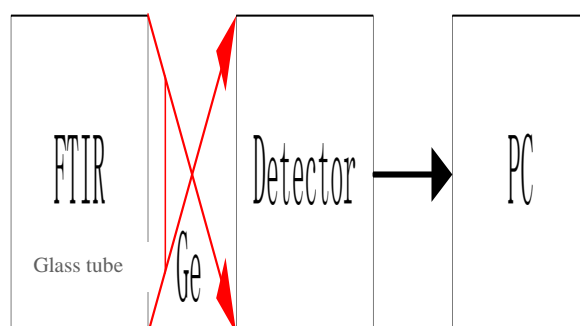


圖2 高流量PS-1 空氣採樣器之氣固相採樣模組

4. 結果與討論

4.1 製香與燃燒

表 2 為不同比例與粒徑製作拜香之可行性。結果顯示粗粒徑木粉無法製香，可能的原因為木粉本身不具黏性，且粒徑較粗無法完全均勻附著黏粉，導致無法成團製香。此外，黏粉比例達 60%時，以半手動方式無法以製造可持續燃燒之拜香（無法製香或燃燒中斷）。可能原因為黏粉比例過高將阻斷空氣，不易進入拜香且熱量傳導不易而導致無法完全燃盡而熄滅。

製成後之拜香除中木粉+中黏粉且木粉與黏粉比例為 50:50 之拜香燃燒不穩定外，其他比例之拜香皆可順利燃燒及採樣。推測可能原因為中木粉若添加粗黏粉能有較多空隙能使空氣幫助燃燒，添加細

黏粉拜香因其粒徑較細，使熱量傳導較容易亦可幫助拜香燃燒；而若中木粉添加中粒徑黏粉拜香，可能因空氣不易進入拜香且熱量傳導不易而導致無法完全燃盡而熄滅。

本研究於拜香製造工廠購取黏著用之楠樹皮粉及竹枝並選取國人最常用之新山粉，利用機械油壓製香機以半手工方式製香，若為純手工製香其結果可能不同。綜上所述，拜香之製成及燃燒與原料之粒徑及成分比例有顯著相關。

表 2 不同比例與粒徑製作拜香可行性及燃燒特性

添加比例 粒徑	40:60	50:50	60:40	70:30	80:20
粗黏粉+粗木粉	×	×	×	×	×
粗黏粉+中木粉	△	○	○	○	×
粗黏粉+細木粉	△	○	○	○	○
中黏粉+粗木粉	×	×	×	×	×
中黏粉+中木粉	△	△	○	○	○
中黏粉+細木粉	△	○	○	○	○
細黏粉+粗木粉	×	×	×	×	×
細黏粉+中木粉	△	○	○	○	○
細黏粉+細木粉	△	○	○	○	○

註：添加比例為新山香粉：
黏粉
○：順利製香、燃燒；
×：無法製香；
△：順利製香但採樣熄滅

4.2 不同黏粉添加量對於燃燒特性之影響

1. 燃燒時間

不同黏粉添加量之拜香燃燒時間如表 3 所示，六種不同粒徑種類(中木粉+粗黏粉、中木粉+中黏粉、中木粉+細黏粉、細木粉+粗黏粉、細木粉+中黏粉、細木粉+細黏粉)每添加 10% 的黏粉增加時間分別為 7.5、5.0、4.6、5.3、3.3、2.9(min)，平均增加 4.8 ± 1.5 (min)；進行線性迴歸分析 r^2 分別為 0.89、0.75、0.90、0.93、0.47、0.98，可見拜香中添加黏粉將使燃燒時間增加，可能原因為黏粉製程中將各原料物質聚結，乾燥後材質相對紮實，致使燃燒時之熱量傳遞較緩所致。

表 3 各粒徑不同黏粉添加量之燃燒時間

添加比例 粒徑種類	50:50	60:40	70:30	80:20
粗黏粉+中木粉	99±4	96±5	84±3	×
粗黏粉+細木粉	97±4	96±4	88±2	82±2
中黏粉+中木粉	△	102±1	92±5	92±4
中黏粉+細木粉	98±4	85±2	85±3	87±4
細黏粉+中木粉	97±3	88±4	87±2	82±2

細黏粉+細木粉	88±2	84±0	82±3	79±1
---------	------	------	------	------

2. 懸浮微粒排放量

不同黏粉添加量之懸浮微粒排放量如圖 3 所示。六組不同粒徑配比(中木粉+粗黏粉、中木粉+中黏粉、中木粉+細黏粉、細木粉+粗黏粉、細木粉+中黏粉、細木粉+細黏粉)，每添加 10g 的黏粉懸浮微粒排放量平均降低 5.5、2.0、3.6、4.8、7.2、5.1 (mg/g)， r^2 分別為 0.94、0.80、0.85、0.91、0.96、0.94 皆具明顯下降趨勢，顯示黏粉添加量與懸浮微粒排放量成反比。

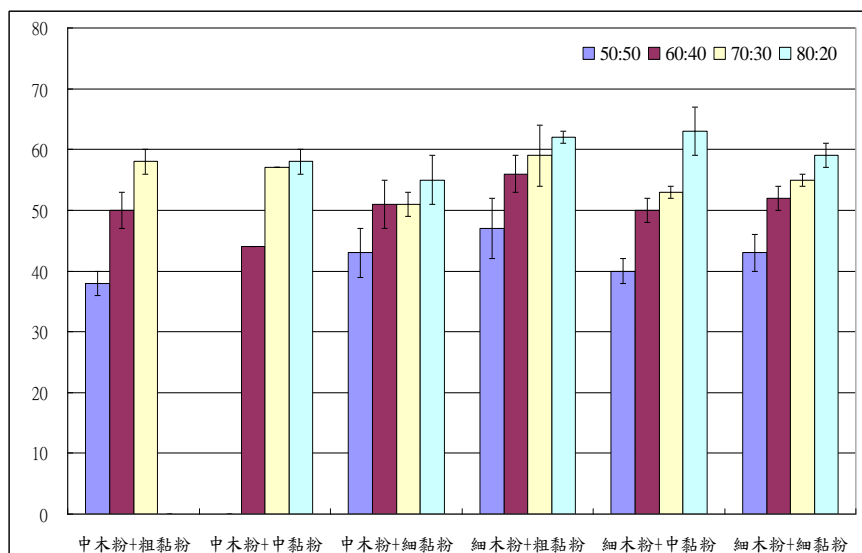


圖3添加量黏粉之懸浮微粒排放量(木粉:黏粉)

3. 固相多環芳香烴化合物排放量

不同黏粉添加量之多環芳香烴化合物排放量如圖 4 所示。六組不同粒徑配比(中木粉+粗黏粉、中木粉+中黏粉、中木粉+細黏粉、細木粉+粗黏粉、細木粉+中黏粉、細木粉+細黏粉)，經迴歸分析數據顯示，每添加 10g 的黏粉懸浮微粒排放量降低 88、42、83、72、28、40 (ng/g)，平均約為，為 r^2 分別為 0.99、0.82、0.73、0.96、0.78、0.82 皆具明顯下降趨勢。可見增加黏粉添加比例將可減少多環芳香烴化合物排放量。

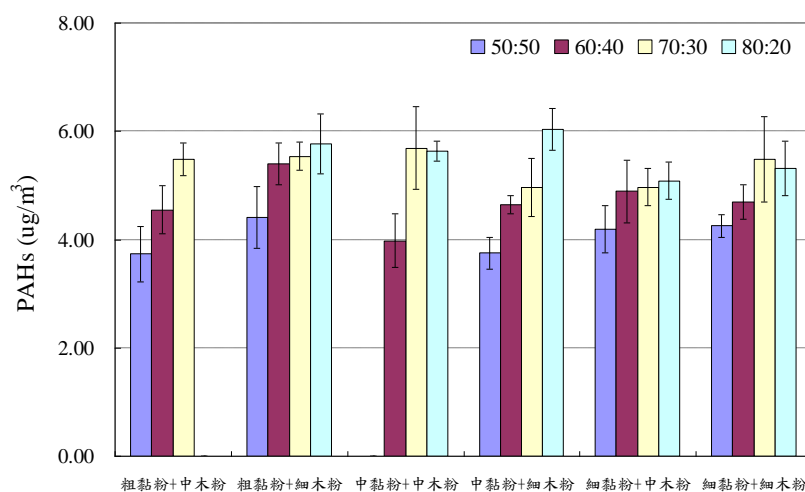


圖4 添加黏粉之多環芳香烴化合物排放量(木粉:黏粉)

4.3 不同黏粉粒徑對於燃燒特性之影響

由於「中粒徑黏粉+中粒徑木粉（黏粉比例 50%）」及「粗粒徑黏粉+中粒徑木粉（黏粉比例 20%）」兩種拜香無法進行各項燃燒特徵之採樣分析，本研究在進行不同黏粉粒徑比較時，將僅對有相對數據之樣本，如「中粒徑木粉（黏粉比例 30 及 40%）」及「細粒徑木粉（黏粉比例 20、30、40 及 50%）」等 6 項進行比對，分述如下：

1. 燃燒時間

如表 3 所示，若比較有相對數據之樣本，粗粒徑之 6 種拜香燃燒時間平均值為 90.5 min、中粒徑之 6 種拜香燃燒時間平均值為 91.5 min 差異不大。而細粒徑之 6 種拜香燃燒時間平均值為 84.7 min，可見將黏粉粒徑降低（至粒徑 $<0.047\text{ }\mu\text{m}$ ），將可有效減少拜香燃燒時間。

2. 懸浮微粒排放量

如圖 3 所示，若比較有相對數據之樣本，粗粒徑、中粒徑及細粒徑之 6 種拜香燃煙懸浮微粒排放量分別為 55.3、51.0 及 52.0 mg/g-incense。經統計分析顯示，黏粉粒徑與懸浮微粒排放量及並無顯著相關。

3. 固相多環芳香烴化合物排放量

如圖 4 所示，若比較有相對數據之樣本，粗粒徑、中粒徑及細粒徑之 6 種拜香燃煙固相多環芳香烴化合物排放量分別為 5.19、4.85 及 4.94 $\mu\text{g/g-incense}$ 。經統計分析顯示，黏粉粒徑與懸浮微粒排放量及並無顯著相關。

5. 結論與建議

1. 在拜香製作方面，黏粉比例達 60% 時，或木粉粒較粗 ($0.149\text{ }\mu\text{m}<\text{粗粒徑}<0.297\text{ }\mu\text{m}$) 皆無法製香，原因為年粉過多將導致熱量稍無法順利傳遞使燃燒中斷。而木粉本身不具黏性且若其粒徑較粗，木粉無法黏著於黏粉上，導致無法成團製香。
2. 在黏粉添加比例方面，黏粉比例增加（不超過 50%）將可延長燃燒時間並減少懸浮微粒及固相多環芳香烴化合物及總毒性當量排放係數。
3. 在黏粉粒徑方面，細粒徑黏粉（粒徑 $<0.074\text{ }\mu\text{m}$ ）之拜香燃燒時間較短，但黏粉粒徑與懸浮微粒及固相多環芳香烴化合物排放量及並無顯著之相關。
4. 未來可針對不同配比拜香之燃燒溫度量測及熱分析（包括熱值分析、熱重分析、熱流分析等）及溫度進行量測，將可進一步確認燃燒特徵。

致謝

本研究感謝台灣行政院國家科學委員會金費補助（計畫編號：NSC 101-2221-E-041-004）。

參考文獻：

- [1] Brauer M, Hirtle R, Lang B, Ott W. " Assessment of indoor fine aerosol contributions from environmental tobacco smoke and cooking with a portable Nephelometer." J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol; 10(2), 136-144 (2000).

- [2] 楊奇儒, 低汙染拜香研發: 拜香主要成分對拜香燃煙特徵之影響, 國立成功大學環境工程學系博士論文 (2006)。
- [3] Kao M-C, Lung S-C "Distribution of PM10 concentration from incense burning under different ventilation condition".Chin. J. Public Health; 19(3), 214-220 (2000a).
- [4] Mimi C-Y, Garabran D-H, Huan T-B, Henderson B-E."Occupational and other nondietary risk factors for nasopharyngeal carcinoma in Guangzhou," China. Int J Cancer; 45, 1033-1039 (1990).
- [5] Chen C.J., Wang Y.F., Shieh T., Chen J.Y., Lin M.Y. "Multi-factorial etiology of nasopharyngeal carcinoma" Head and Neck Oncology Research Conference, 469-476, (1987).
- [6] 黃清吟, 專題論述-木材燃燒面面觀, 林業研究專訊 16 (6) (2009)。
- [7] 楊奇儒, 以添加竹炭及活性炭進行低毒性拜香研發之探討, 第九屆海峽兩岸氣膠技術研討會暨第二屆海峽兩岸環境保護雙門論壇, 廈門, 中國 (2012)。
- [8] Fang, G.C., Chang, C.N., Wu, Y.S., Yang, C.J., Chang, S.C., Yang, I.L., "Suspended particulate variations and mass size distributions of incense burning at Tzu Yun Yen temple in Taiwan, Taichung" The Science of the Total Environment, 299, 79-87 (2002).

Preparation of Titania-Silica Aerogels and Their Application to VOC Degradation

(Sun-Wen Yao¹ (姚尚汶), Hsiu-Po Kuo¹ (郭修伯))

1 Department of Chemical and Materials Engineering, Chang Gung University, Tao-Yuan, 333

摘要: Titania-silica aerogels are prepared by sol-gel and carbon dioxide supercritical drying. The morphologies and microstructures of aerogels are characterized by FE-SEM, BET and BJH adsorptions. The crystalline and the mechanical structures of aerogels are also studied. Since titania-silica aerogels with very large specific surface area are effective for VOC adsorption and anatase titania reveals good photocatalytic activities under UV light exposure, the as-prepared aerogels are used for toluene degradation in a photocatalytic fluidized bed reactor. With the inlet toluene concentration of 600 ppm - 1000 ppm and gas flow rate of 5 L/min - 15 L/min, the toluene vapor is continuously degraded with the removal efficiency greater than about 40%. The toluene removal efficiency decreases with the increases of the inlet toluene concentration and the gas flow rate.

关键字: aerogel, photocatalytic, VOC degradation

不同尺度非控制型重油燃燒對多環芳香烴污染物排放的影響

(葉旗福^{1,*}, 賴進興², 林清和², 鄭立新³, 陳明仁³, 蔡匡忠⁴, 陳宣匡⁴)

1 國立中山大學海洋環境及工程學系, 高雄

2 輔英科技大學環境工程與科學系, 高雄;

3 輔英科技大學職業安全衛生系, 高雄;

4 國立第一科技大學環境與安全衛生工程系, 高雄

摘要: 本研究主要探討在 20、40 及 60 公三種不同尺度非控制型圓形油盤重油燃燒過程中, 對氣固相多環芳香烴污染物 (19 種) 排放的物理化學特徵的影響, 並計算重油燃燒所排放出多環芳香烴的排放係數。本研究的燃燒實驗室, 係參考 ISO 9705 標準方法建置。研究結果顯示總多環芳香烴排放濃度, 隨油盤尺度增加而增加, 濃度由 20 公分油盤的 $537 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 提高到 60 公分油盤的 $3075 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, 顯示多環芳香烴的排放與燃燒尺度有關。多環芳香烴在三種燃燒尺度, 其濃度分布主要均以氣相為主。在三種不同尺度油盤燃燒, 多環芳香烴濃度在環數 (2 到 6 環) 的分布, 主要以 2 及 3 環為主, 占總量的 73.1 到 84.6 %; 但其百分比隨油盤燃燒尺度增加而下降。當油盤燃燒尺度增加時, 除 2 環含量百分比與尺度成反比, 其餘 3 到 6 環則均隨尺度增加而增加。此外, 多環芳香烴的同族物比例診斷結果, 在固、氣相及總量上, 顯示良好的一致性, 可用於未來重油燃燒, 來源指紋的診斷參考。多環芳香烴在三種不同尺度的排放係數, 分別為 $3752 \mu\text{g}/\text{g-oil}$ (20 公分)、 $3416 \mu\text{g}/\text{g-oil}$ (40 公分) 及 $1321 \mu\text{g}/\text{g-oil}$ (60 公分), 此結果, 則顯示排放係數隨油盤尺度增加而下降。三種尺度油盤煙氣的多環芳香烴毒性當量, 隨尺度增加而增加。因此, 大尺度重油燃燒對人體健康的影響及環境的衝擊要特別注意。

關鍵字: 重油, 燃燒, 多環芳香烴, 排放係數, 毒性當量

1 前言

人類活動 (如農業、工業生產, 交通工具或焚化燃燒) 常造成環境的污染, 這些活動又可分為控制型燃燒及非控制型燃燒。如熔解爐、鍋爐及焚化爐等屬於控制型燃燒, 其污染物的排放, 透過適當的防制設備, 如濾袋、電弧爐及水洗塔, 大多可以達到不錯的處理效果。另一種為非控制型的露天燃燒 (open burning), 其定義為任何物質的燃燒, 燃燒所產生的物質, 直接排放到週遭環境而沒有經過煙囪或管道。此行為包括燃燒農業生產的廢棄物生質燃燒 (biomass burning)、火爐的木材燃燒、庭院的燃燒及工業廢棄物, 此定義可延伸到非蓄意的燃燒, 包括森林火災、意外火災、煙火釋放、烤肉及營火等休閒活動 (Estrellan and Iino, 2010)。另一露天燃燒的定義為物質在一開放的環境燃燒, 包括非蓄意燃燒 (Lemieux et al., 2004)。一般露天燃燒所產生的污染物, 大多未經適當的處理, 因此其污染物的單位排放係數 (emission factor, EF), 通常高於控制型的燃燒排放 (Lemieux et al., 2004)。露天燃燒在較先進的國家, 通常會有嚴格的法規加以管制; 但在開發中或是未開發國家, 其法規則較為鬆散或是沒有規範。通常露天燃燒所排放的污染物有粒狀物

(particle), 多環芳香烴 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 揮發性有機污染物 (volatile organic compounds, VOCs) 及戴奧辛 (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins 及 polychlorinated dibenzofuran, PCDD/F) 等。這些污染物的排放種類及濃度與露天燃燒的物種、熱值、氧氣傳輸及燃燒條件有關 (Lemieux et al., 2004)。

露天燃燒常常造成當地或是區性空氣污染 (Ryu et al., 2003; Reisen et al., 2013), 對人類健康、空氣品質及生態環境有不良的影響。露天燃燒事件起因, 可分為自然災害 (如地震) 或人為管理操作不當 (如工廠意外火災)。露天燃燒過程會產生多環芳香烴、戴奧辛或是揮發性有機污染物。多環芳香烴主要來自石化燃料及生質燃燒過程的不完全燃燒 (Mastral and Callen, 2000), 部分多環芳香烴已被證實具有毒性及致癌性。重油是一常見的燃料, 多用於工業鍋爐, 且大量被儲存於工廠內。台灣曾發生工廠大量重油外洩造成火災意外, 引起當地居民對重油露天燃燒排放的煙氣, 對人體健康、環境及農作物危害的疑慮。日本在 2011 年 3 月 11 日, 也曾因為地震引起石化油槽火災意外。目前國內外露天燃燒的研究, 大多侷限在農業產生過程所產生廢棄物的生質燃燒 (Chen et al., 2008; Lu et al., 2009; Oanh et al., 2011)、特殊節日的金紙燃燒 (Yang et al., 2005; Rau et al., 2008)、工廠廢棄塑膠燃燒 (Lee et al., 1995) 或是垃圾掩埋場燃燒 (Vassiliadou et al., 2009), 較少有關工廠重油意外事件, 引起的露天燃燒, 導致當地空氣污染之研究。本研究主要是探討重油於不同尺度油盤燃燒過程, 對燃燒效率、粒狀物排放、多環芳香烴固氣相排放濃度、排放係數及毒性當量的影響。以了解重油在意外燃燒過程, 所產生的污染物, 對附近居民健康、農作物傷害及生態環境的衝擊。此外, 本研究探討多環芳香烴的物理化學特徵結果, 也可以提供主管單位, 對未來事件發生時, 決策的參考, 及多環芳香烴污染物防制技術的參考。

2 材料與方法

2.1 燃燒實驗設計

本研究的燃燒實驗室, 主要是參考 ISO 9705 (ISO 9705, 2003) 標準方法建置, 模擬重油露天燃燒情況, 將水盤及圓形不鏽鋼油盤放置於 60 公分 × 60 公分的實驗平台中心的電子天平上, 再分別添加水、重油及少許異丙醇 (引燃重油), 以進行不同尺度油盤 (20 公分, 40 公分及 60 公分) 重油燃燒採樣分析工作, 初始重油厚度均固定為 3 公分。

2.2 多環芳香烴採樣分析

重油燃燒多環芳香烴採樣分析, 係參考“排放管道中多環芳香烴之檢測方法—氣相層析質譜法” (CARB method 429, 1997), 以等速抽引方式, 採集排氣中固相及氣相多環芳香烴, 固相以鐵氟龍批覆濾紙 (Pall, 美國) 採集, 氣相則以 XAD-2 (Supelco, 美國) 吸收。煙氣採樣設備為 XC-572 (Apex Inc., 美國)。所採集的樣品以二氯甲烷溶劑 (merck, 美國), 於索式萃取裝置中進行 16 小時連續萃取, 再經過減壓濃縮、淨化、吹氮至約 1mL 後上機分析, 分析儀器為安捷倫氣相層析-高解析質譜儀 (HP 6890-Waters AutoSpec-Ultima HRMS)。層析管柱為安捷倫公司 DB-5ms, 長度 60m, 內徑 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m。多環芳香烴標準品、擬似標準品 (surrogate standards), 內標準品 (internal standards), 回收率標準品 (recovery standards) 及替代標準品 (alternate standard), 均採購自加拿大 Wellington Laboratories 公司。本研究共分析 19 種多環芳香烴污染物, Naphthalene (Nap)、2-Methylnaphthalene (2-MeNap)、Acenaphthylene (AcPy)、Acenaphthene

(Acp)、Fluorene (Flu)、Phenanthrene (PA)、Anthracene (Ant)、Fluoranthene (FL)、Pyrene (Pyr)、Benzo[a]anthracene (BaA)、Chrysene (CHR)、Benzo[b]fluoranthene (BbF)、Benzo[k]fluoranthene (BkF)、Benzo[e]pyrene (BeP)、Benzo[a]pyrene (BaP)、Perylene (PER)、Indeno[1, 2, 3-cd] pyrene (IND)、Dibenzo[a, h]anthracene (DBA) 及 Benzo[ghi] perylene (BghiP)。

2.3 品質管制

現場儀器設備採樣前後，須進行測漏試驗。一氧化碳與二氧化碳採樣分析前，儀器必須以五點不同濃度氣體校正，其線性回歸 R 值均大於 0.995，儀器查核濃度偏差小於± 2 % 全幅。煙氣多環芳香烴等速採樣誤差均小於 10%。為提高多環芳香烴數據的可信度，採樣前在 XAD-2 內添加擬似標準品 d₁₀-Fluorene 及 d₁₄-Terphenyl，以了解在採樣分析過程其樣品是否遭受污染，其回收率分別為 118.7±8.5% 及 109.8±2.6%。樣品處理過程，同時也添加 d₈-Naphthalene, d₁₀-2Methylnaphthalene, d₁₀-Acenaphthylene, d₁₀-Phenanthrene, d₁₀-Fluoranthene, d₁₂-Benzo(a)anthracene, d₁₂-Chrysene, d₁₂-Benzo(b)fluoranthene, d₁₂-Benzo(k)fluoranthene, d₁₂-Benzo(a)pyrene, d₁₂-Perylene, d₁₂-Indeno(1, 2, 3-c, d)pyrene, d₁₄-Dibenz(a, h)anthracene 及 d₁₂-Benzo(g, h)perylene 等 14 種內標準品，其回收率分別為 33.5±8.0%、45.6±9.6%、55.8±9.8%、67.0±10.2%、61.4±7.9%、66.8±9.3%、71.1±10.6%、58.4±11.0%、65.8±9.7%、67.0±9.9%、42.9±8.6%、80.6±19.4%、84.7±10.0% 及 72.9±14.7%，且樣品訊號/雜訊比均大於 10。此外，多環芳香烴樣品於上機前，也執行回收率標準品 d₁₀-Acenaphthene、d₁₀-Pyrene 及 d₁₂-Benzo(a)Pyrene 測試，回收率分別為 73.0±8.1%、61.3±9.5% 及 60.6±8.6%。在樣品淨化過程添加替代標準溶液 d₁₀-Anthracene，回收率為 75.3±8.0%。空白組裝樣品背景多環芳香烴待測物之濃度，均小於採樣組裝待測物濃度的 20%。上述結果，顯示多環芳香烴分析具有良好品質管制結果。

3 結果與討論

3.1 煙氣排放參數

本研究在實驗室模擬三種不同尺度油盤，在非控制型重油燃燒過程，其多環芳香烴污染屋排放的情形。排放管道排氣基本資料如表 1 所示。20 公分、40 公分及 60 公分油盤燃燒溫度，分別為 395、632 及 757℃。熱釋放率分別為 280、360 及 506 KW。平均單位面積質量損失率分別為 0.012、0.017 及 0.023 kg/m²-s。粒狀物濃度，分別為 16、151 及 366 mg/m³。一氧化碳濃度，分別為 3、27 及 82 ppm。一氧化碳與二氧化碳比值，分別為 0.01、0.03 及 0.04，此結果顯示當油盤尺度增加時，重油燃燒效率也隨之下降，導致煙氣中的粒狀物濃度增加。此外燃燒速率，隨油盤尺度增加而增加。

表 1 煙氣排放相關參數

Table 1 Relative sampling parameters from exhaust stack

	20cm	40cm	60cm
乾基排放量 (Nm ³ /min)	123	136	103
煙氣濕度 (%)	1.5	1.6	3.1
煙氣溫度 (°C)	24.6	25.2	67.8

油盤溫度 (°C)	395	632	757
熱釋放率 (KW)	280	360	506
燃燒速率 (kg/m ² -s)	0.012	0.017	0.023
一氧化碳 (ppm)	3	27	82
CO/CO ₂	0.01	0.03	0.04
粒狀物 (mg/Nm ³)	16	151	366

3.2 煙氣中 PAHs 排放濃度

不同尺度油盤重油燃燒過程，煙氣中 19 種多環芳香烴氣固相濃度分布如表 2 所示，結果顯示煙氣中多環芳香烴的濃度隨尺度增加而增加。20 公分、40 公分及 60 公分油盤煙氣多環芳香烴濃度，分別為 537、2469 及 3075 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。不論是 20 公分、40 公分或是 60 公分油盤，在相的分布上，所有的多環芳香烴主要分布在氣相，氣相多環芳香烴佔總多環芳香烴（固相+氣相）百分 93.6 到 96.2% 顯示煙氣多環芳香烴主要是以氣相存在，此結果與 Yang 等人(1998)的 92.0%及 Mu 等人(2013)的 93.4 到 96.0%相當。圖 1 為 20 到 60 公分不同尺度油盤燃燒，煙氣中 19 種總多環芳香烴濃度含量百分比。百分比比較高者為 Nap、AcPy、2-MeNap 及 Acp，其中 2 及 3 環多環芳香烴，約佔總多環芳香烴的 73.1 到 84.6%。另外本研究也探討煙氣中 2 到 6 環多環芳香烴分布情形，圖 2 為 2 到 6 環多環芳香烴含量百分比分布情形，圖中顯示 2 環的多環芳香烴百分比含量，由 54.4%下降到 35.9%，隨尺度增加而減少。3 環由 30.2%上升到 37.2%、4 環由 10.5%上升到 17.7%、5 環由 3.6%上升到 6.6% 及 6 環由 1.2%上升至 2.6%，結果顯示 3 環到 6 環，隨尺度增加而增加，可能是煙氣溫度隨尺度增加而增加，導致沸點較高多環芳香烴（3 到 6 環）含量亦隨之增加。同時顯示大尺度燃燒過程，可產生較多毒性較高的多環芳香烴污染物，對此情況須特別加以注意。

表 2 煙氣中氣固相 PAHs 排放濃度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

Table 2 Concentration distribution of PAHs ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) emission from exhaust stack

PAHs	20cm		40cm		60cm	
	固相	氣相	固相	氣相	固相	氣相
Naphthalene	0.315	245	1.00	798	1.08	866
2-Methylnaphthalene	0.072	46.9	0.124	295	0.155	236
Acenaphthylene	0.196	99.2	0.402	420	0.395	474
Acenaphthene	0.005	1.81	0.012	10.4	0.011	8.56
Fluorene	0.161	20.5	1.25	139	1.05	170
Phenanthrene	4.36	27.7	22.8	212	22.0	354
Anthracene	1.23	6.83	6.74	54.9	6.14	107
Fluoranthene	8.09	15.2	20.6	105	20.4	184
Pyrene	7.71	13.9	22.0	114	22.3	196

Benzo[a]anthracene	1.86	4.05	5.72	34.6	6.90	58.7
Chrysene	1.91	3.83	5.28	29.1	6.49	49.6
Benzo[b]fluoranthene	2.09	4.39	6.27	3.60	7.42	63.6
Benzo[k]fluoranthene	1.07	2.28	3.51	16.4	4.02	26.2
Benzo[e]pyrene	0.696	1.60	2.39	11.9	3.00	19.0
Benzo[a]pyrene	1.51	3.45	5.30	29.6	6.51	50.2
Perylene	0.511	1.08	1.64	8.42	1.93	15.2
Indeno[1,2,3-cd] pyrene	1.06	2.30	3.33	21.8	3.85	41.8
Dibenzo[a,h]anthracene	0.225	0.482	0.525	3.49	0.779	5.78
Benzo[ghi] perylene	0.998	2.16	3.18	16.5	3.84	31.0
Total (μg/Nm ³)	34.1	503	112	2357	118	2957
相 PAH/總 PAH (%)	6.4	93.6	4.5	95.5	3.8	96.2

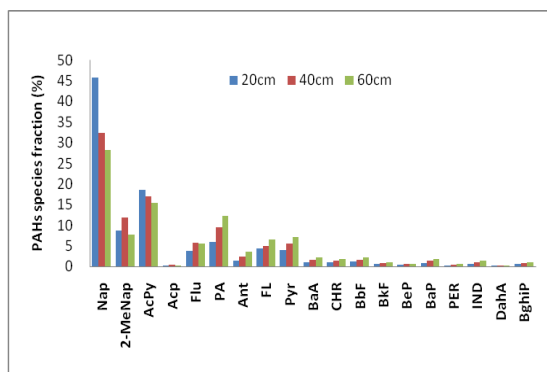


圖 1 不同尺度油盤重油燃燒煙氣中 PAHs 物種含量分布

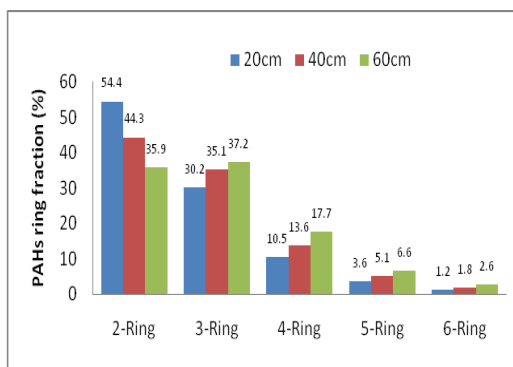


圖 2 不同尺度油盤重油燃燒煙氣中 2 到 6 環 PAHs 含量分布

Figure 1 percentage of PAHs from heavy oil burning Figure 2 Percentage of 2-ring to 6-ring PAHs from heavy oil burning

3.3 PAHs 排放係數

排放係數 (emission factor, μg/g) 與污染物濃度 (μg/m³) 都是一很好的指標, 可用來評估污染物對人類或環境的衝擊 (Oann et al., 1999)。但通常以排放係數較常被使用, 排放係數計算公式如下:

$$\text{排放係數 (}\mu\text{g/g)} = \left(\text{煙氣濃度 (}\mu\text{g/Nm}^3\text{)} \times \text{排氣量 (Nm}^3\text{/min)} \times \text{時間 (min)} \right) \div \text{重油消耗量 (g)}$$

表 3 為 19 種多環芳香烴在不同尺度重油燃燒的排放係數, Nap、2-MeNap、AcPy、Flu 及 PA 為最主要的 5 種多環芳香烴, 約占總多環芳香烴的 69.1%到 82.8%。如不考慮 Nap、2-MeNap 及 AcPy, 20 公分與 40 公分油盤的多環芳香烴排放係數相當, 而 60 公分油盤的排放係數則低於 20 公分及 40 公分油盤。20 公分、40 公分及 60 公分的總排放係數, 分別為 3752 μg/g-oil、3416 μg/g-oil 及 1321 μg/g-oil, 多環芳香烴排放係數隨尺度增加而減少。本研究的排放係數與 Evans 等人 (2001) 原油燃燒排放係數 1020 μg/g 到 5240 μg/g 相當; 但遠大於 Yang 等人 (1998) 鍋爐重油燃燒的 3.97 μg/g 及 Li 等人 (1999) 鍋爐重油燃燒的 13.3 μg/g。顯示非控制型 (露天燃燒) 的燃燒排放係數,

遠高於控制型的燃燒排放係數。

表 3 不同尺度油盤重油燃燒 PAHs 排放係數 ($\mu\text{g/g-oil}$)

Table 3 PAHs emission factor of exhaust gas from heavy oil burning (unit: $\mu\text{g/g-oil}$)

PAHs	20cm	40cm	60cm
Naphthalene	2095	1105.8	343.9
2-Methylnaphthalene	401.4	408.9	93.5
Acenaphthylene	849.4	580.9	188.1
Acenaphthene	15.5	14.4	3.4
Fluorene	176.6	194.4	67.7
Phenanthrene	274.0	325.4	149.1
Anthracene	68.9	85.3	44.9
Fluoranthene	199.0	173.3	81.0
Pyrene	184.7	188.4	86.6
Benzo[a]anthracene	50.5	55.8	26.0
Chrysene	49.0	47.6	22.2
Benzo[b]fluoranthene	55.4	58.5	28.2
Benzo[k]fluoranthene	28.6	27.5	12.0
Benzo[e]pyrene	19.6	19.8	8.7
Benzo[a]pyrene	42.4	48.3	22.5
Perylene	13.6	13.9	6.8
Indeno[1,2,3-cd] pyrene	28.7	34.8	18.1
Dibenzo[a,h]anthracene	6.0	5.6	2.6
Benzo[ghi] perylene	27.0	27.2	13.8
總排放係數	3752	3416	1321

3.4 同族物比例

多環芳香烴的來源是相當多樣化，有自然來源，如森林火災或是火山噴發；也可能是人為活動產生，如汽油、柴油、煤、原油及木柴燃燒等排放。每一污染源都有其特定的組成，同族物比例 (diagnostic ratios) 是一很好的方法，可以用來做為污染物來源的指紋鑑定 (Lima et al., 2005; Ravindra et al., 2008)。目前對重油露天燃燒產生多環芳香烴同族物的診斷比值數據，卻相當稀少。表 4 為本研究，重油燃燒多環芳香烴排放同族物診斷比值，結果顯示 BaP/BghiP、BaP/CHR、Ant/(Ant+PA)、FL/(FL+Pyr)、IND/(IND+BghiP) 及 BaP(BaP+CHR) 等同族物比值，對 20 公分、40 公分及 60 公分不同尺度油盤重油燃燒，其平均值分別為 1.65 ± 0.09 、 1.10 ± 0.08 、 0.22 ± 0.01 、 0.49 ± 0.02 、 0.54 ± 0.03 及 0.52 ± 0.02 ，顯示同族物診斷比值，在固相、氣相及總量均有良好的一致性，此結果可做為重油露天燃燒，多環芳香烴排放同族物診斷之參考。

表 4 PAHs 同族物比例診斷值

Table 4 Diagnostic ratios of PAHs congener

Diagnostic Ratio	20cm			40cm			60cm			平均 (偏差)
	固相	氣相	總量	固相	總量	氣相	總量	固相	氣相	
BaP/BghiP	1.51	1.60	1.57	1.67	1.63	1.79	1.77	1.70	1.62	1.63 (0.09)
BaA/CHR	0.97	1.06	1.03	1.08	1.17	1.19	1.17	1.06	1.18	1.17 (0.08)
Ant/(Ant+PA)	0.22	0.20	0.20	0.23	0.23	0.21	0.21	0.22	0.23	0.23 (0.01)
FL/(FL+Pyr)	0.51	0.52	0.52	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48 (0.02)
IND/(IND+BghiP)	0.52	0.52	0.52	0.51	0.57	0.57	0.56	0.50	0.57	0.57 (0.03)
BaA/(BaA+CHR)	0.49	0.51	0.51	0.52	0.54	0.54	0.54	0.52	0.54	0.54 (0.02)

3.5 毒性當量

毒性當量可用來顯示多環芳香烴對人類潛在的危害，以毒性當量因子 (toxicology equivalent, TEQ) 來表示，通常以 BaPeq 來當作毒性當量指標。本研究係參考 Nisbet 及 LaGoy (1992) 所提出的多環芳香烴毒性當量係數，來計算不同尺度油盤重油燃燒，煙氣中多環芳香烴的毒性當量。圖 3 為本研究不同尺度非控制型重油燃燒中煙氣固、氣相及總量的多環芳香烴毒性當量。圖中顯示 20、40 及 60 公分油盤的總量多環芳香烴毒性當量，分別為 8.2、55.2 及 89.1 BaPeq- $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；結果顯示煙氣中總量多環芳香烴毒性當量隨尺度增加而增加，此毒性當量濃度遠高於煉焦工業的 1.723 BaPeq $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mu et al., 2013)。因此，對非控制型（露天燃燒）重油燃燒所排放的多環芳香烴，對人類及環境的衝擊不可忽視。

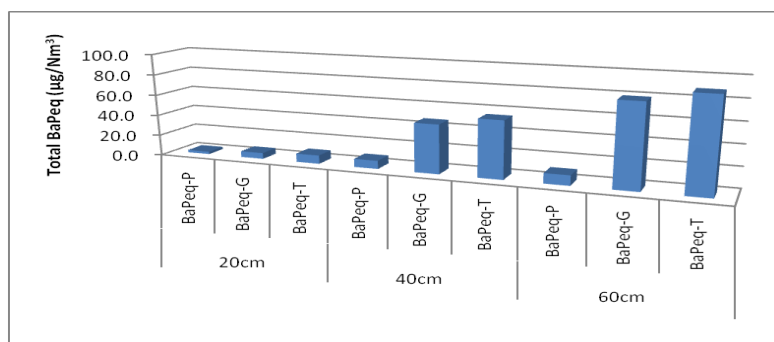


圖 3 不同尺度油盤重油燃燒煙氣中 PAHs 毒性當量分布 (P, G 及 T 分別代表固、氣相及總量)

Figure 3 BaPeq distribution of PAHs from heavy oil burning

(P: particulate phase, G: gaseous phase, T: total)

4 結論

本研究主要是要探討不同尺度非控制型重油燃燒過程，對污染物排放的影響，以做為未來工廠發生此類事件時應對的參考。從研究結果得知，重油的燃燒效率隨尺度增加而下降，因而導致粒狀

物及一氧化碳濃度增加。煙氣中的總多環芳香烴排放濃度，從 20 公分油盤的 $537 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 增加到 60 公分的 $3075 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。煙氣中的多環芳香烴主要是以氣相為主，約占 93.6%到 96.2%。2 環多環芳香烴含量百分比隨燃燒尺度增加而減少，但 3 到 6 環多環芳香烴百分比含量，則隨尺度增加而增加，顯示大尺度燃燒會產生較多毒性較高的多環芳香烴污染物，對此情況須特別加以注意。研究結果同時顯示，煙氣中的多環芳香烴排放係數，隨尺度增加而減少，從 20 公分的 $3752 \mu\text{g}/\text{g-oil}$ 下降到 60 公分的 $1321 \mu\text{g}/\text{g-oil}$ 。此外對 BaP/BghiP, BaP/CHR, Ant/(Ant+PA), FL/(FL+Pyr), IND/(IND+BghiP) 及 BeP(BeP+CHR) 等多環芳香烴污染物在固、氣相及總量同族物診斷比值，也有良好的一致性，可做為多環芳香烴來源鑑定的參考指標。在本研究，顯示三種尺度油盤煙氣的多環芳香烴毒性當量，均隨尺度增加而增加。因此，大尺度重油燃燒所產生多環芳香烴污染物，對人體健康的影響及環境的衝擊不可忽視。

參考文獻：

- [1]California Air Resources Board, 1997, Method 429. "Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) Emission From Stationary Source.
- [2]Chen, K.S., Wang, H.K., Peng, Y.P., Wasn, W.C., Chen, C.H, Lai, C.H., 2008. Effects of open burning of rice straw on concentrations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan. *Journal of the Air&Waste Management Association* 58, 1318-1327.
- [3]Estrellan, C.R., Iino, F., 2010. Toxic emissions from open burning. *Chemosphere* 80,193-207.
- [4]Evans, D.D., Mulholland, G.W., Baum, H.R., Walton, W.D., McGrattan, K.B., 2001. In situ burning of oil spills. *Journal of Research of the National of Standards and Technology* 106, 231-278. ISO 9705, 2003. Full-scale room test for surface products.
- [5]Lee, H., Wang, L., Shih, J.F., 1995. Mutagenicity of particulates from the laboratory combustion of plastics. *Mutation Research* 346, 135-144.
- [6]Lemieux, P.M., Lutes, C.C., Santoianni, D.A., 2004. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in Energy and Combustion Science* 30, 1-32.
- [7]Li, C.T., Mi, H.H., Lee, W.J., You, W.C., Wanh, Y.F., 1999. PAH emission from the industrial boilers. *Journal of Hazardous Materials* A69, 1-11.
- [8]Lima, A.L.C., Farrington, J.W., Reddy, C.M., 2005. Combustion -derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment-a review. *Environmental Forensics* 6,109-131.
- [9]Lu, H., Zhu, L., Zhu, N., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbon emission from straw burning and the influence of combustion parameters. *Atmospheric Environment* 43,978-983.
- [10]Mastral, A.M., Callen, M.S., 2000. A review of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emission from energy generation. *Environmental Science and Technology* 34, 3051-3057.
- [11]Mu, L., Peng, L., Cao, J.J., He, Q.S., Li, F., Zhang, J.Q., Liu, X.F., Bai, H.L., 2013. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbon from coking industries in China. *Particuology* 11, 86-93.
- [12]Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

Regulation Toxicology and Pharmacology 16, 290-300.

[13]Oanh, N.T.K., Ly, B.T., Tipayarom, D., Manandhar, B.R., Prapat, P., Simpson, C.D.,Liu, L.J.S., 2011. Characterization of particulate matter emission from open burning of rice straw. Atmospheric Environment 45, 493-502.

[14]Oann, N.T.K., Reutergaron, L.E., Dung, N.T., 1999. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels. Environmental Science and Technology 33, 2703-2709.

[15]Rau, J.Y., Tseng, H.H., Lin, M.D., Wey, M.Y., Lin, Y.H., Chu, C.W., Lee, C.H., 2008. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon emission from open burning of joss paper. Atmospheric Environment 42, 1692-1701.

[16]Ravindra, K., Sokhi, R., Grieken, R.V., 2008. Atmospheric polycyclic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. Atmospheric Environment 42, 2895-2921.

[17]Reisen, F., Meyer, C.P., Keywood, M.D., 2013. Impact of biomass sources on seasonal aerosol air quality. Atmospheric Environment 67, 437-447.

[18]Ryu, S.Y., Kwon, B.G., Kim, Y.J., Kim, H.H., Chun, K.J., 2007. Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea. Atmospheric Research 84, 362-373.

[19]Vassiliadou, I., Papadopoulos, A., Costopoulou, D., Vasiliadou, S., Christoforou, S., Leondiadis, L., Dioxin contamination after an accidental fire in the municipal landfill of Tagarades, Thessaloniki, Greece. Chemosphere 74, 879-884.

[20]Yang, H.H., Lee, W.J., Chen, S.J., Lai, S.O., 1998. PAH emission from various industrial stacks. Journal of Hazardous Materials 60, 159-174.,

[21]Yang, H.H., Jung, R.C., Wang, Y.F., Hsieh, L.T., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from joss paper furnaces. Atmospheric Environment 39, 3305-3312.

工业纳米颗粒气溶胶测量及数值模型构建

(于明州¹, Martin Seinenbusch², Gerhard Kasper²)

1 中国计量学院, 杭州, 310018;

2 Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany, 76131

摘 要: 纳米颗粒多相流实验测量及相关模型构建已成为多相流研究领域重要研究内容。本文基于欧盟 NANOPARTICLE PROJECT 实验平台, 对由不同尺度谱颗粒系统组成的分散体系进行实验测量, 并针对双峰系统颗粒动力学演变过程、颗粒壁面湍动以及热扩散沉积、复杂系统发生源信息获取等方面进行了模型构建。

关键字: 工业纳米颗粒; 气溶胶; 测量; 数值模拟

1 前言

纳米尺度颗粒由于在材料应用以及大气环境领域的重要性, 其相间相互作用机理研究逐渐成为多相流领域的重要研究内容。气相条件中的纳米颗粒系统, 颗粒尺度一般服从单模态或多模态对数正态分布, 颗粒粒径介于微米量级以下, 弥散条件一般可以作为稀相条件处理。因此, 在针对离散系统质量传输的研究中, 可以采用多相流体力学中的单项耦合处理。但是, 与常规多相流研究内容有所区别, 纳米颗粒多相流研究的主要内容是颗粒尺度谱在外部以及内部因素影响下的时空演变规律以及尺度谱分布与气相湍动的相关关系, 涉及内部因素包括颗粒间凝并效应、颗粒表面浓缩增长、颗粒壁面湍动沉积、颗粒由气相到固相的转变等, 外部因素主要包括气相对离散相的对流扩散传输。从需考虑颗粒系统内部影响因素角度考虑, 纳米颗粒多相流研究又可近似认为四项耦合问题研究。因此, 纳米颗粒多相流研究存在特殊性及其复杂性[1]。

在国家层面上, 基于环境标准制定以及工业纳米颗粒环境暴露方面的有效控制考虑, 有必要在综合考虑上述内外因素的情况下, 针对纳米颗粒在空气中的传播以及在空气中的演变机理进行研究, 系统掌握纳米尺度颗粒系统在大气暴露环境中的时间历经演化过程以及湍动对颗粒演变规律的影响, 特别是明确颗粒壁面沉积率与壁面摩擦速度的关系。但是, 截止目前, 在多相流模型构建方面, 针对该问题的相关研究较少。尤其是, 在理论分析以及实验研究的相互验证方面, 缺少相关的研究数据。虽然欧盟和美国均从制定环境标准出发, 已经启动了针对大气环境纳米颗粒动力学方面的系统研究(NANOPARTICLE PROJECT, 2008; Nanotechnology White Paper, 2007), 并有不少研究者提出了相关有针对性的理论分析方法[2, 3], 但是, 针对复杂环境下的数值计算模型仍需构建, 并仍需进行相关有效性分析。

基于上述存在问题, 本文依托德国 Karlsruhe Institute of Technology 气溶胶实验装置(欧盟 NANOPARTICLE PROJECT 实验装置), 采用自制金-纳米颗粒分散系统以及由高压雾化器所产生微米量级颗粒分散系统, 对纳米尺度颗粒在大气环境中的演变规律进行了系统研究, 提出了新的针对颗粒沉积率的计算方法; 在理论分析以及实验结果的基础上, 给出了通过实验测量数据对发生源进行估计的方法。

2 实验装置

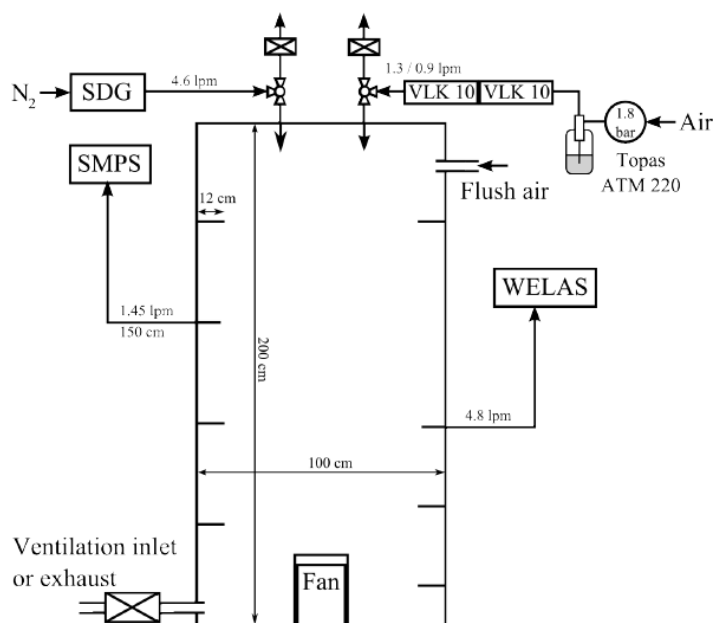


图 1 实验装置示意图

本论文实验在位于德国 Karlsruhe Institute of Technology 的欧盟 NANOPARTICLE PROJECT 实验平台上进行。实验装置示意图如图 1 所示。腔体为 $1 \times 1 \times 2$ m³ 的金属材料构成,腔体上方为金纳米粒以及 DEHS 背景颗粒物入口,腔体两侧为各个测量接口,腔体右侧下方位置安装有一大流量双通过滤器。采用热线风速仪,可以从各个测量接口获得腔内流场信息;采用美国 TSI 公司所产 SMPS (TSI 3080) 以及德国 WELAS 公司所产 PALAS (WELAS, Palas Promo 2000 with WELAS 2100 detector) 可以在线测量颗粒尺度谱演化情况。腔内风扇转速由电压计控制。在实验进行前,腔体内部由洁净空气冲刷至颗粒数浓度低于 20 #/cm³。

实验中金-纳米颗粒由自制放电装置产生,实验原理依据文献[4]。由该装置产生的纳米颗粒平均粒径以及颗粒数浓度可以通过调节放电电流进行控制。背景颗粒物由于涉及尺度较大,由 Topas Aerosolgenerator ATM 220 雾化发生器产生,尺度谱特征量(平均粒径、浓度以及分布偏差)通过调节雾化发生器的控制压力进行。实验载气为氮气,通过放电装置气体流量为 4.6 ppm,通过高压雾化器气体流量为 4.8 ppm。

3 数学模型

本研究中,两种不同颗粒产生装置产生的离散颗粒系统,在平均尺度方面存在较大差异。因此,在数学模型构建方面,本文采用针对不同系统单独构建方程的方式,对该混合离散系统分别进行数学描述。为体现系统之间的相互作用关系,尤其是系统间的质量传递规律,在数学模型构建中,两方程之间保留相互作用项。由于实验腔体内流体始终处于高度混合状态,进入腔体内的颗粒系统可以认为瞬时均匀的分布于腔体内部的各个位置。因此,针对该系统的研究,可以认为空间维数为零的零维系统。

基于以上论述，针对纳米尺度颗粒系统尺度谱演变规律控制方程为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-v', v') n(v-v', t) n(v', t) dv' - n(v, t) \int_0^\infty \beta(v, v') n(v', t) dv' \\ & - \frac{F_{out}}{V} n(v, t) + \frac{f(v, t) F_{in}}{V} + \left. \frac{\partial n(v, t)}{\partial t} \right|_{\text{deposition}} \end{aligned}$$

(1)

其中， $n(v, t)$ 表示为体积为 v 的纳米颗粒数浓度密度 ($dw/d\log_{10}(dp)$)。该方程右侧，前两项表示纳米颗粒系统内部凝并所导致的颗粒数浓度密度变化率，第三项表示纳米颗粒由于粘附到大尺度颗粒系统所导致的颗粒损失率，第四项表示颗粒由于实验腔体通风所导致的损失率，第五项表示发生源颗粒产生率，最后一项表示颗粒由于湍动以及热运动导致的壁面损失率。相应的，针对大尺度颗粒系统控制方程为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(v, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-v', v') p(v-v', t) p(v', t) dv' - p(v, t) \int_0^\infty \beta(v, v') p(v', t) dv' \\ & + \int_0^v \gamma(v-v', v') n(v-v', t) p(v', t) dv' - p(v, t) \int_0^\infty \gamma(v, v') n(v', t) dv' - \\ & \frac{F_{out}}{V} p(v, t) + \left. \frac{\partial p(v, t)}{\partial t} \right|_{\text{deposition}} \end{aligned}$$

(2)

其中， $p(v, t)$ 表征为由高压雾化装置产生大尺度颗粒数浓度密度。方程右侧前两项为大尺度颗粒系统自身凝并导致的颗粒数密度变化率，第三项和第四项表征为大尺度系统与纳米尺度系统相互作用项，方程最后两项分别表征为大尺度颗粒数浓度密度由于系统通风和颗粒在壁面沉积导致的变化。

为研究系统在时间方向上的演化规律，并获取系统间相互作用机制控制下颗粒尺度谱变化的具体信息，本文研究中，引入分区方法对方程 (1) 和 (2) 作进一步处理。最终方程表达式为：

$$\frac{dN_k}{dt} = \omega_k - N_k \sum_{i=1} \gamma_{ik} P_i - \frac{F_{out}}{V} N_k + F_{in} \frac{F_k}{V} + \left. \frac{dN_k}{dt} \right|_{\text{deposition}}$$

(3)

$$\frac{dP_k}{dt} = \epsilon_k + \sum_{i=1} \eta_{ijk} \gamma_{ij} N_i P_j - P_k \sum_{i=1} \gamma_{ik} N_i - \frac{F_{out}}{V} P_k + \left. \frac{dP_k}{dt} \right|_{\text{deposition}}$$

(4)

方程 (3) 和 (4) 中，相关变量为：

$$\omega_k = \begin{cases} -N_1 \sum_{i=1} \beta_{i1} N_i; & k = 1 \\ \frac{1}{2} \sum_{i=1} \chi_{ijk} \beta_{ij} N_i N_j - N_k \sum_{i=1} \beta_{ik} N_i; & k > 1 \end{cases}$$

$$\epsilon_k = \begin{cases} -P_1 \sum_{i=1} \beta_{i1} P_i; & k = 1 \\ \frac{1}{2} \sum_{i=1} \chi_{ijk} \beta_{ij} P_i P_j - P_k \sum_{i=1} \beta_{ik} P_i; & k > 1 \end{cases}$$

$$\chi_{ijk} = \begin{cases} \frac{v_{k+1} - (v_i + v_j)}{v_{k+1} - v_k}; & \text{if } v_k \leq v_i + v_j \leq v_{k+1}, \\ \frac{(v_i + v_j) - v_{k-1}}{v_k - v_{k-1}}; & \text{if } v_{k-1} \leq v_i + v_j \leq v_k, \\ 0; & \text{else} \end{cases}$$

在本文研究中，针对纳米尺度颗粒系统以及较大尺度颗粒系统，采用相同分区对方程（1）和（2）处理，因此 $\gamma_{ij} = \beta_{ij}$, $\chi_{ijk} = \eta_{ijk}$ 。

4 结果与分析

4.1 壁面湍动及热运动沉积率研究

目前，在针对微纳米尺度颗粒动力学模型构建工作中，由湍动以及 Brownian 扩散导致的壁面损失率是一个不容忽视的关键问题。在常规多相流研究中，颗粒在壁面的沉积率一般处理为不依赖于颗粒尺度大小的函数。但是，在针对纳米尺度颗粒物的实验研究中，颗粒在壁面的沉积依赖于壁面流场的摩擦速度、颗粒热扩散特性以及颗粒尺度分布。为对此问题进行研究，本文采用实验方法，定量分析不同尺度谱分布系统颗粒壁面沉积率特性。根据我们已有分析结果，离散系统颗粒数浓度低于 $1. \text{e}4 \#/\text{cm}^3$ 时，颗粒系统由凝并导致的颗粒损失率可以忽略。在此情况下，如果不考虑系统与外界的对流交换以及新的发生源颗粒物的加入，则系统颗粒物数浓度在时间方向的变化率则可以认为直接由颗粒壁面沉积决定。

基于上述分析，在图 1 所示实验平台上，采用金-纳米颗粒分散系统以及油滴物化分散系统，对不同湍动情况下颗粒在壁面的沉积规律进行研究。在文献[3]的研究中，提出了采用最小二乘法对 SMPS 所得测量数据进行处理的方式。但是该方法在处理过程中，较为复杂。本文研究中，首先根据上述分析，构建由沉积机理和通风控制的颗粒数浓度控制方程[6]，

$$\frac{dN_i}{dt} = -(\beta_{d,i} + \beta_{vent.})N_i \quad (5)$$

方程中 N_i 为标号为 i 的颗粒数浓度， $\beta_{d,i}$ 和 $\beta_{vent.}$ 表示颗粒由壁面沉积以及通风所导致的损失率系数。在实验测量过程中，由于 $\beta_{vent.}$ 为一常数，在此情况下，根据方程（5）解析可得，

$$\beta_{d,i} = -\frac{\ln\left(\frac{N_i(t+\Delta t)}{N_i(t)}\right)}{\Delta t} - \beta_{vent.} \quad (6)$$

测量在时间序列上进行多次。为减少测量误差，我们提出在针对 $\beta_{d,i}$ 的处理中，采用下述表达式，

$$\overline{\beta_{d,i}} = \frac{\sum_{j=1}^{j_m} \left(-\frac{\ln\left(\frac{N_i(t+t_{sj})}{N_i(t)}\right)}{t_{sj}} - \beta_{vent.} \right)}{j_m} \quad (7)$$

其中, j 为测量次数标记, t_s 为一次测量所需时间 (135s)。图 2(a)所示为采用金纳米颗粒和雾化油滴颗粒混合系统测量结果。图 2(b)所示为采用本文所提平均处理方式以及 Hussein et al. (2009)的最小二乘法[3]处理的对比。结果显示, 不同测量次数 j 进行平均的处理中, 所得结果有较大区别。当 j 取值为 20 时, 本文所提方法与 Hussein et al. (2009)的最小二乘法处理结果一致, 表明本文所提方法的有效性。图 2 同时给出了采用文献 Lai & Nazaroff (2000)的理论分析结果, 其中壁面摩擦速度取值为 8cm/s。对比结果显示, 本文所提平均方法以及文献[3]的最小二乘法, 均只能在部分尺度范围内实验结果与理论结果符合。在颗粒尺度较小区域, 实验结果明显大于理论分析结果, 主要原因为大尺度颗粒系统对小颗粒系统具备较强的吸附效应, 从而使得小颗粒损失率增加。因此, 在针对壁面沉积率的评判中, 不建议采用较大尺度谱带宽系统。

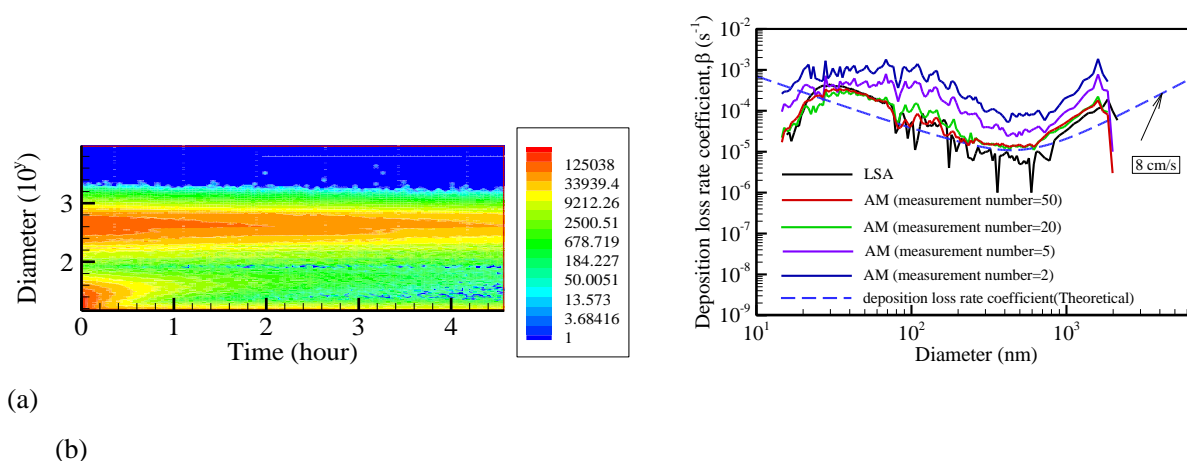


图 2 实验测量结果 (a);颗粒壁面损失率系数对比关系 (b)。

图 3 所示为采用较窄尺度谱分布金纳米颗粒系统所得颗粒壁面沉积率系数对比关系图。对比结果显示, 在测量有效区间, 测量结果可以跟理论分析结果很好的符合, 且结果显示, 在风扇转速较大情况下, 颗粒有较大的损失率, 这与不同转速导致的流场湍动的差异有关。研究结果同时显示, 在风扇停止工作后, 颗粒损失率仍在尺度坐标符合 Lai and Nazaroff (2000)[5]的理论分析结果, 其主要原因为热扩散导致的壁面损失。

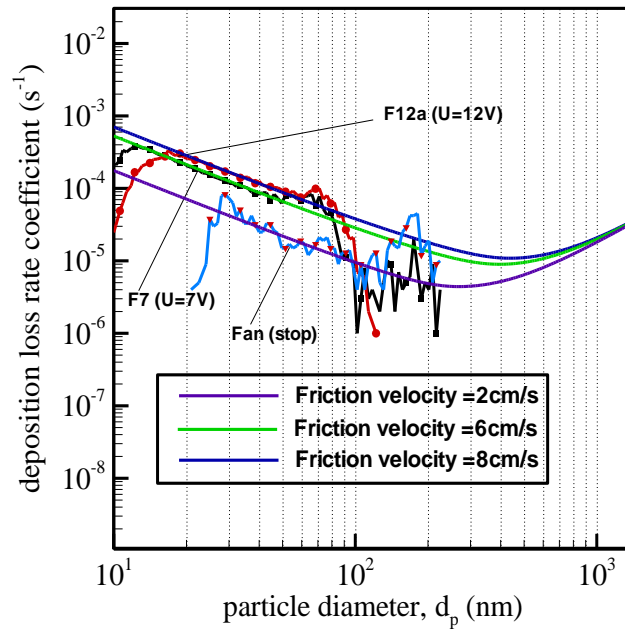


图 3 不同湍动流场颗粒壁面损失率与理论分析结果对比图

4.2 数值模拟与实验验证

为验证本文第 2 节所构建模型的正确性, 本文对相关计算结果与实验测量结果进行了定量比较。为有效表征颗粒在壁面的损失率, 在本文计算中, 引入文献[5]中的颗粒壁面损失率计算公式。图 3 所示, 风扇电压为 12V 时, 壁面摩擦速度为 8cm/s 时理论分析结果可以跟实验测量结果符合, 因此在计算过程中, 壁面摩擦速度取值为 8cm/s。

图 4 所示为实验测量结果与数值模拟结果对比关系图。数值模拟结果能较好的符合测量结果, 且能给出双峰尺度谱分布演化特征。需要指出, 实验测量数据为采用 SMPS 与 WELAS 两种仪器的合成, 在两种仪器测量的交接面附近, 测量存在较大误差。本文研究所示, 数值模拟结果可有效对实验处理结果进行修正。通过对不同时刻双峰演化特征的对比, 可以发现小尺度颗粒系统在随时间变化过程中, 浓度发生较快减小, 而对于大尺度颗粒所主导系统, 尺度谱变化较为微弱。上述现象, 应归结为大尺度颗粒系统对小颗粒系统的冲刷效应。

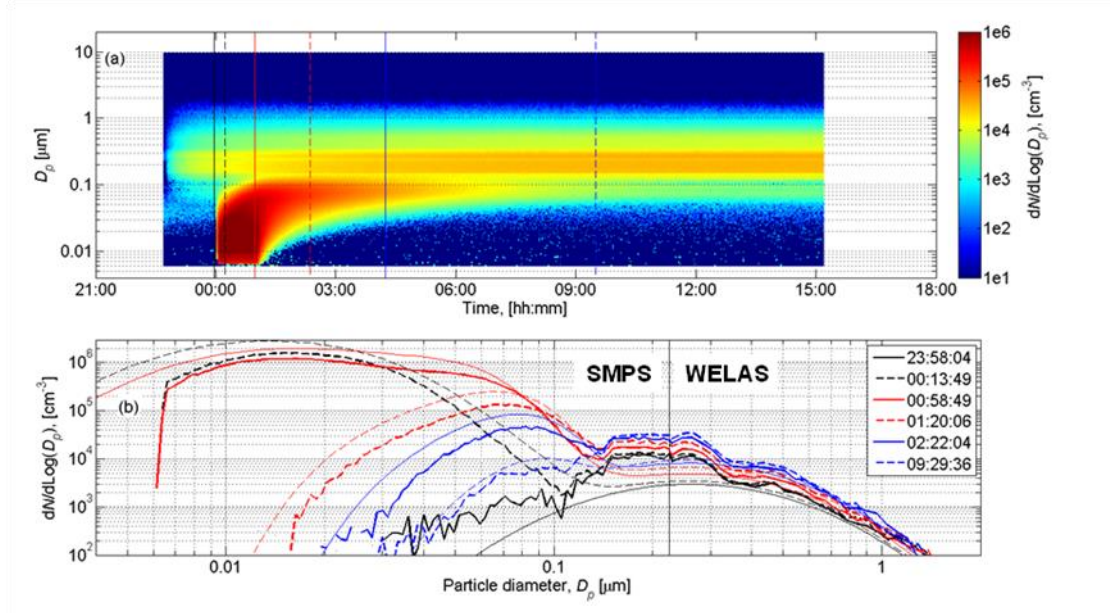


图4 实验结果与数值计算结果对比。其中，粗线为实验测量结果，细线为数值模拟结果

4.3 发生源预测

在针对纳米颗粒组成的气溶胶复相系统的研究中，尤其是在环境监测以及纳米颗粒物合成工业过程研究中，一个重要难点是，通过 SMPS 等测量工具难以获得发生源的有效信息。主要原因为，测量仪器所获得样品往往为经历了凝并、沉积、通风等复杂过程后的系统。为从此类复杂系统中提取发生源的相关信息，本文在基于实验测量数据的基础上，通过相关理论分析，给出了相关解决方案。

为简化分析，此处考虑零维系统，相关颗粒数浓度密度控制方程为，

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = \left. \frac{\partial n(v,t)}{\partial t} \right|_{\text{coagulation}} - (\beta_{\text{vent}} + \beta_{\text{dep}})n(v,t) + s(v,t) \quad (8)$$

其中， $n(v,t)$ 颗粒数密度函数， β_{vent} 和 β_{dep} 分别表示颗粒数密度由于通风以及颗粒表面沉积导致的变化率， $s(v,t)$ 为发生源的颗粒释放速率。与本文第 2 节类似，此处引入分区方法对公式 (7) 进行处理，相应结果为，

$$\frac{dN_k(t)}{dt} = \omega_k - (\beta_{\text{vent}} + \beta_{\text{dep}})N_k(t) + S_k(t) \quad (9)$$

上述方程中， $N_k = \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v,t) dv$ ， ω_k 为颗粒间凝并项。对于方程 (9)，如果忽略凝并效应，则可得有关 $S_k(t)$ 的解析解，

$$\overline{S_k} = \frac{(N_k(t+\Delta t) - \exp(a\Delta t)N_k(t))}{\exp(a\Delta t)} a \quad (10)$$

其中， $a = -(\beta_{\text{vent}} + \beta_{\text{dep}})$ 。需要指出，公式 (10) 中 $S_k(t)$ 采用上划线表示，主要为体现在上述求解过程中，需满足每一测量步内发生源颗粒释放率为常数。理论上，如果定义实际发生源释放率为 $S_k(\text{real})$ ，则 $S_k(\text{real}) > \overline{S_k}$ 。

为进一步缩小实际发生源释放率的范围，在公式（9）中，对凝并项 ω_k 作近似处理，相关表达式为，

$$\omega_k = -N_k \sum_{i=1} \beta_{ik} N_i \quad (11)$$

如果把公式（11）带入公式（9），可得解析形式解为，

$$\widetilde{S}_k = \frac{(N_k(t+\Delta t) - \exp(b\Delta t)N_k(t))}{\exp(b\Delta t)} b \quad (12)$$

其中， $b = -(\beta_{vent} + \beta_{dsp} + \sum_{i=1} \beta_{ik} N_i)$ 。理论上， $\widetilde{S}_k > S_k(real)$ 。因此，实际释放率应为 \widetilde{S}_k 和 \widetilde{S}_k 之间的一个值。在计算过程中，采用迭代搜寻的方式寻找实际释放率，方程求解采用4th-order Runge-Kutta 方法。

为验证上述方法的有效性，本文对测量数据与预测结果进行比较。实验采用金纳米颗粒系统，应用 TSI 公司 SMPS3080 对发生源直接进行测量。理论分析数据采用从实验腔体内取得样品。图 5 所示为实验与理论分析对比图，理论分析能够很好的与实验结果取得一致。另外，需要指出，如果在分析方程中加入对流以及扩散传输项，上述理论分析方法可以有效推广到多维问题分析中。

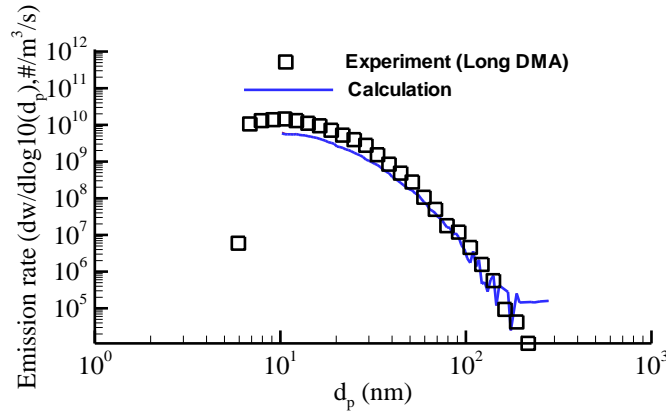


图 5 发生源释放率实验与理论分析对比

5 总结

本文依托欧盟 NANOPARTICLE PROJECT 实验平台，采用自制金-纳米颗粒分散系统以及由高压雾化器所产生微米量级颗粒分散系统，对纳米尺度颗粒在空腔中的演变规律进行了系统研究，提出了新的针对颗粒沉积率的计算方法；在理论分析以及实验结果的基础上，给出了通过实验测量数据对发生源尺度谱进行估计的方法；对双峰分布系统，采用对不同峰值系统进行分别数学描述的形式构建颗粒动力学控制方程，有效预测了颗粒动力学变化过程，并进行了相关实验验证。

参考文献

- [1] Yu, M., Lin, J., Nanoparticle-laden flow via moment method: A review. International journal of multiphase flow, 2010 36:144-151.

- [2] Seipenbusch, M., A. Binder, and et al., Temporal Evolution of Nanoparticle Aerosols in Workplace Exposure, *Annals of Occupational Hygiene*, 2008 52(8): 707-716.
- [3] Hussein, T., Hruska, A., et al., Deposition rates on smooth surfaces and coagulation of aerosol particles inside a test chamber, *Atmospheric Environment*, 2009 43: 905 - 914.
- [4] Schwyn, S., Garwin, E., Schmidt-Ott, A., Aerosol Generation by Spark Discharge. *Journal of Aerosol Science*, 1988 19: 639-642.
- [5] Lai, A. C. K., Nazaroff, W. W., Modeling Indoor Particle Deposition from Turbulent Flow Onto Smooth Surfaces. *Journal of Aerosol Science*, 2000 31:463-476.
- [6] Yu, M., Antti J. Koivisto, Kaarle Hameri, Martin Seipenbusch. Size dependence of the ratio of aerosol coagulation to deposition rates for indoor aerosols. *Aerosol Science & Technology* 2013, 47, 4127-434

分光光度法测定大气气溶胶细粒子中的阴离子表面活性物质[#]

(于彦婷^{1, 2}, 李红^{2*}, 张庆竹¹, 段鹏丽^{2, 3}, 曹冠², 李雷^{2, 4})

1 山东大学环境研究院, 山东济南 250100;

2 中国环境科学研究院 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012;

3 山西大学环境与资源学院, 山西太原 030006;

4 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东青岛 266510

摘要: 借鉴分光光度法测定水样中阴离子表面活性物质的研究, 结合国内外大气气溶胶阴离子表面活性物质的研究结果, 开展了气溶胶中阴离子表面活性物质分光光度分析法的条件实验, 分别优化了亚甲蓝分光光度分析法和乙基紫分光光度分析法。结果表明, 两种分析方法的样品超声提取条件基本相同, 超声频率选择超声清洗器的最高频率 40 Hz, 起始水浴温度设定为 30 °C, 以 30 min 为最佳超声提取时间。亚甲蓝显色剂的最佳使用量为 1 mL 中性亚甲蓝溶液 (0.35 g/L) 和 1 mL 酸性亚甲蓝溶液 (0.35 g/L), 乙基紫显色剂的最佳加入量为 0.2 mL 乙基紫溶液 (0.49 g/L)。亚甲蓝法萃取完成后应放置 30~45 min 再测定氯仿相的吸光度, 而乙基紫法样品的放置时间不宜过长, 在 30 min 时测定最好。乙基紫分光光度法中应依次加入 pH=5 的醋酸盐缓冲液 0.4 mL、EDTA 溶液 (0.1 mol/L) 0.1 mL 和硫酸钠溶液 (1 mol/L) 0.25 mL, 以此达到提高测定灵敏度和降低实验误差的目的。

关键字: 细粒子, 阴离子表面活性物质, 分光光度法, 亚甲蓝, 乙基紫

气溶胶粒子表面活性物质主要由脂肪酸及其两亲衍生物或者一元/二元/多元酸或类腐殖物质 (HULIS) 组成^[1, 2], 这类物质的存在会影响气溶胶粒子的表面张力、吸湿性等表面特性, 导致全球气候变化和人类呼吸道疾病^[3-8]。目前国内对气溶胶中的表面活性物质的研究非常有限, 为系统地开展关于我国大气气溶胶细粒子表面活性特征的研究工作, 有必要首先确定适用于我国的大气气溶胶细粒子表面活性特征分析方法。国际上通用的大气气溶胶表面阴离子活性物质的分析方法为亚甲蓝分光光度法和乙基紫分光光度法。本文在查阅大量文献的基础上, 从样品前处理、萃取完成后的放置时间、显色剂的加入量和辅助试剂对吸光度的影响等方面对两种阴离子表面活性物质分析方法进行讨论, 选择最佳实验条件, 提出更为适用于我国的大气气溶胶细粒子表面活性特征分析的实验方案。

[#]资助项目: 国家自然科学基金面上项目 (41175111)

作者简介: 于彦婷 (1988-), 女, 山东大学环境研究院硕士研究生, yuyanting5663518@163.com

*责任作者: 李红, lihong@craes.org.cn

2 实验部分

2.1 样品采集

在北京市中国环境科学研究院大气楼楼顶, 采用武汉天虹 TH-1000C II 型智能大容量空气总悬浮

微粒采样器采集气溶胶细粒子样品，采样时间为 2012 年 12 月 30 日-2013 年 1 月 8 日和 2013 年 1 月 27 日-2 月 1 日。采样点周围无典型污染源。采样膜采用经马弗炉高温灼烧后的石英滤膜（203 mm×254 mm）。采样期间每天采集两个样品，每次采集 11.5h（上午 9:00 至晚上 8:30，晚上 21:00 至第二天上午 8:30）。

2.2 样品前处理条件实验设计

对于两组条件实验，样品前处理操作基本相同。取 1/4 采样膜，裁剪为小碎片，浸于超纯水中超声萃取，用 0.4 μm 孔径的聚碳酸酯膜或醋酸纤维素滤膜抽滤^[2, 9, 10]，得到样品浸取液。当进行超声提取频率条件实验时，同一张采样膜分为四等份，分别在 16 Hz、24 Hz、32 HZ、40 Hz 的超声频率下超声提取样品（其他条件均相同）。超声提取起始水浴温度条件实验是在同一超声频率下，分别设定 10 $^{\circ}\text{C}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 为起始水浴温度，超声提取同样的时间。在进行超声提取时间对实验结果的影响条件实验时，在相同超声频率和起始水浴温度的情况下，分别超声 15 min、25 min、35 min、45 min。

2.3 测定分析条件实验设计

2.3.1 亚甲蓝分光光度法条件实验设计

亚甲蓝分光光度法条件实验是在以亚甲蓝为显色剂测定水样中阴离子表面活性剂实验^[11, 12]的基础上，借鉴 M. T. Latif 的研究^[13]，改进亚甲蓝分光光度法的实验操作。在进行放置时间条件实验时，将五个同一时间采样的样品显色萃取之后，分别放置 0 min、15 min、30 min、45 min 和 60 min 后在波长 652 nm 下测定氯仿层的吸光度。在进行亚甲蓝显色剂加入量条件实验时，对四份同一时间采集的样品和四份同一浓度的标准溶液（3 $\mu\text{mol/L}$ ）分别使用 0.5 mL 中性亚甲蓝溶液和 0.5 mL 酸性亚甲蓝溶液、1 mL 中性亚甲蓝溶液和 1 mL 酸性亚甲蓝溶液、1.5 mL 中性亚甲蓝溶液和 1.5 mL 酸性亚甲蓝溶液、2 mL 中性亚甲蓝溶液和 2 mL 酸性亚甲蓝溶液，分层后放置适宜时间，测定氯仿层的吸光度。

2.3.2 乙基紫分光光度法条件实验设计

亚甲蓝分光光度法需要多次萃取，且需要大量的氯仿溶剂，因此，在测定阴离子表面活性剂时，一些研究者改用乙基紫作为显色剂。Shoji Motomizu 等^[14]认为在分光光度测定阴离子表面活性剂阳离子显色剂中，乙基紫是最有效的试剂，适用于测定 ppb 级水相中的阴离子表面活性剂。与亚甲蓝分光光度法相同，乙基紫分光光度法是向 40 mL 样品溶液中加入乙基紫显色剂，形成紫色的离子缔合物，再用 10 mL 甲苯溶剂一次性萃取，分层后在 615 nm 波长下测定甲苯相的吸光度。与亚甲蓝条件实验的设计相同，当进行放置时间条件实验时，对五个同一时间采样的样品显色萃取之后，分别放置 0 min、15 min、30 min、45 min 和 60 min 后测定其吸光度。在进行乙基紫溶剂用量对吸光度影响的条件实验时，首先设定向同一张采样膜提取的四份样品和同一浓度的标准溶液（3 $\mu\text{mol/L}$ ）中分别加入 0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL 乙基紫溶液（0.49 g/L）。由于乙基紫用量对样品盒标准液影响的不同，再次设定一组实验，分别用 0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.8 mL 乙基紫溶液测定同一

张采样膜提取的四份样品和同一浓度的标准溶液（2.5 $\mu\text{mol/L}$ ）。该方法需要加入辅助性试剂，避免干扰。在进行辅助性试剂对吸光度影响的实验时，在保证实验只有一个条件变化的原则下，设定三组实验，第一组设定 pH=5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液的加入量为 0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.8 mL，第二组设定 EDTA 溶液的加入量为 0.05 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL，第三组设定硫酸钠溶液的加入量为 0.25 mL、0.5 mL、1 mL、2 mL。

3 结果与讨论

3.1 亚甲蓝分光光度分析法条件实验

3.1.1 样品前处理条件

（1）超声振荡频率

由图 1-a 所示可知，浸取液中阴离子表面活性物质的浓度随振荡频率的增大而增加。超声频率较小时，振荡效率不大，阴离子表面活性物质不能完全进入水中。较大的振荡频率可以确保更多的阴离子表面活性物质被振荡进入水溶液，以减小实验误差。本实验受实验仪器的限制，超声清洗器最大振荡频率为 40 Hz，因此，选择 40 Hz 为最佳振荡频率。

（2）超声起始水浴温度

超声提取时的水浴温度是影响样品浸取液浓度的一个重要因素。当起始水浴温度低 30℃ 时，吸光度随温度的升高而增大，即浸取液中的阴离子表面活性物质在增多，如图 1-b。温度过低，阴离子表面活性剂的溶解度较低，不利于提取过程。过高的温度会导致有机物变质，使得被测物质的量减少。此外，超声提取过程中，超声发声也会带来一定的能量，因此，过高的起始水浴温度直接影响分析结果。试验结果表明，最佳的起始水浴温度为 30℃。

（3）超声提取时间

如图 1-c 所示，超声提取时间小于 25 min 时，时间过短，阴离子表面活性物质未能完全进入水中，导致部分物质损失。当提取时间超过 35 min 时，超声产生的能量使得水浴温度升高，造成少量有机物变质，影响分析结果。因此，选择 30 min 的超声提取时间较为适宜。

3.1.2 放置时间

放置 0 min 的样品有机相有大量泡沫存在，放置 15 min 的样品存在少量泡沫，不利于吸光度的测定。而放置 15 min 以上的样品，肉眼观测不到泡沫的存在。经测定发现，在放置 45 min 时达最大值，但吸光度变化幅度并不大（如图 2），放置 60 min 的样品吸光度稍有减小，可能因为紫外曝光使极少量的 MBAS 被破坏^[1]。

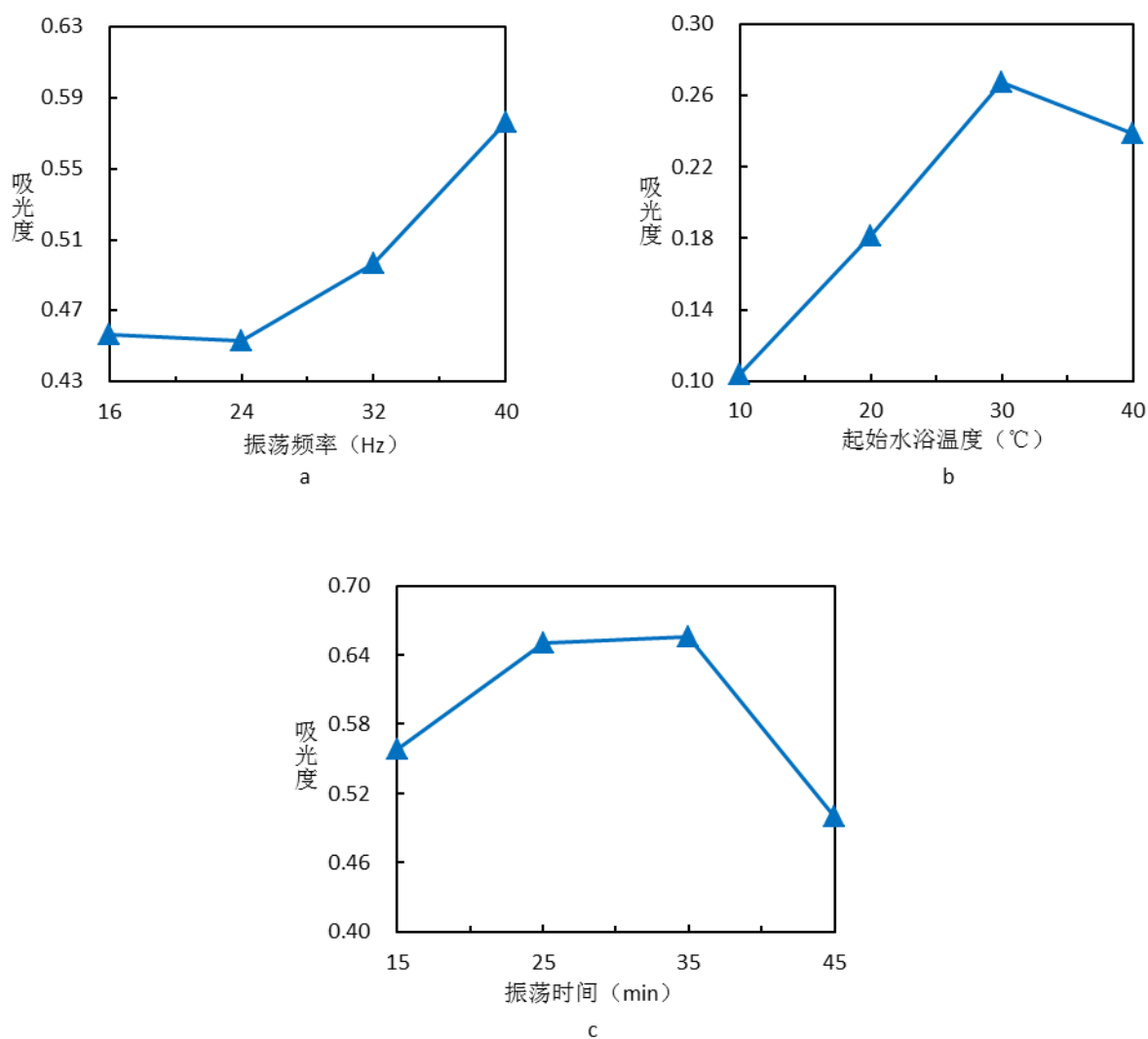


图1 MBAS-样品前处理条件

(a:MBAS-超声提取频率 b:MBAS-起始水浴温度 c:MBAS-超声提取时间)

3.1.3 显色剂加入量

亚甲蓝分光光度法中,显色剂的加入分为中性和酸性两种亚甲蓝溶液,两种溶液的加入量是等量的^[13],图3-a和3-b的横坐标表示两种溶液的总体积。当显色剂的加入量小于2 mL时,显示剂的量不足以使最高浓度3 $\mu\text{mol/L}$ 的标准溶液中的阴离子表面活性物质完全发生缔合反应,甚至不能满足样品的需求。如图3-a所示,当显色剂加入量大于2 mL时,氯仿层吸光值的波动很小。但过多的显色剂会增大空白样品的吸光度,以致于无法调零,如图3-b。因此,对于32 mL的样品溶液中使用1 mL中性亚甲蓝溶液和1 mL酸性亚甲蓝溶液较为合适。

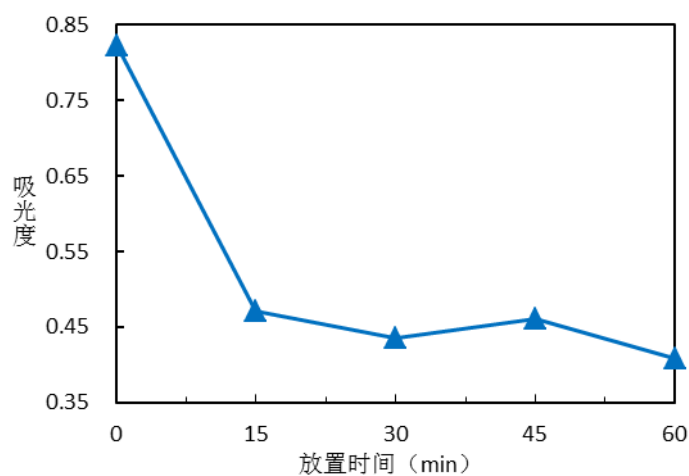


图2 MBAS 放置时间

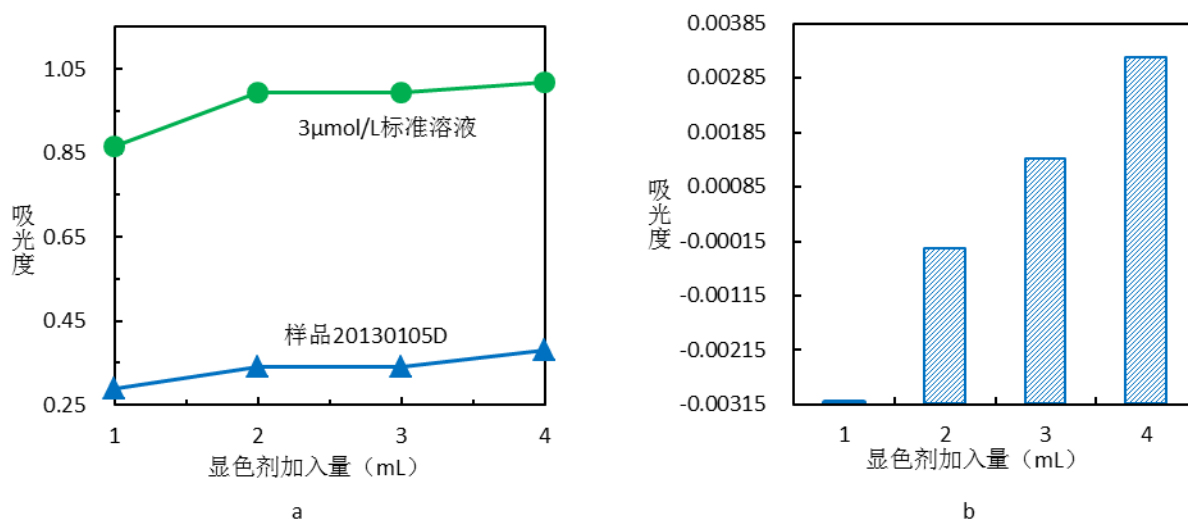


图3 MBAS 显色剂的加入量

(a:显色剂加入量对样品和标准溶液的影响 b:显色剂加入量对空白试剂的影响)

3.2 乙基紫分光光度法条件实验

3.2.1 样品前处理条件

(1) 超声振荡频率

与亚甲基蓝分光光度法相同，浸取液中阴离子表面活性物质的量与超声频率成正比，如图 4-a 所示。为减小实验误差，保证更多的阴离子表面活性物质进入水相中，应选择超声清洗器的最大超声频率 40 Hz 为最佳超声振荡频率。

(2) 超声起始水浴温度

如图 4-b 所示，当乙基紫作为显色剂分析阴离子表面活性剂时，起始水浴温度低于 20 °C，阴离

子表面活性物质在水相中的溶解度过低。当起始水浴温度高于 30 °C 时，超声产生的能量破坏了部分阴离子表面活性物质。当起始水浴温度设定在 20~30 °C 之间时，超声产生的能量不足以使阴离子表面活性物质发生变化，其吸光度变化幅度不大。因此选择 30 °C 作为超声振荡的最佳起始水浴温度。

(3) 超声提取时间

当超声时间较短时，采样膜上的物质振荡不完全，水相中的活性物质较少，而乙基紫的加入处于过量状态，在缔合反应中形成了高配位缔合物或者在缔合物形成时伴随有显色剂的吸附^[15]，从而给实验结果造成干扰。而随着超声时间的延长，更多的物质被振荡下来，进入水相，更多的活性物质与乙基紫反应，减小了干扰的几率。当超声时间过长时，水相中的不少有机物质因振荡产生的能量而分解，导致水相中成分发生变化。据研究报导，乙基紫活性物质 EVAS 的分子量在 5K Da 以下^[1]，一些分子量更大的物质也有可能分解成能与乙基紫反应的物质。此外，据 M. T. Latif 研究^[13]，EVAS 有可能包含无机物。长时间的超声提取反而不利于 EVAS 的测定。如图 4-c 所示，超声提取时间在 25~35 min 范围内，吸光度较为稳定，因此选择 30 min 作为最佳超声提取时间。

3.2.2 放置时间

乙基紫与阴离子表面活性物质的反应与有机溶剂萃取过程可以在样品瓶中同时进行^[2]，因此，乙基紫分光光度法色度稳定所需要的时间要比亚甲蓝分光光度法短。在实验进行过程中，虽然在水相与甲苯相分离之后未观察到气泡的存在。但从图 5 可知，静置 30 min 后甲苯相的吸光值才稳定。待甲苯相吸光值稳定后，继续静置，甲苯中的极少量乙基紫活性物质 EVAS 会被紫外曝光破坏，导致吸光度下降。放置时间超过 45 min，甲苯相吸光度又增大，是因为长时间的放置，两相分界层中的乙基紫与甲苯相中 EVAS 形成了高配位离子缔合物或吸附在了 EVAS 离子缔合物上，使得分界层上的平衡被破坏，部分水相中的乙基紫进入了甲苯相^[15]。再加之 EVAS 的光稳定性强于 MBAS^[1, 13]，紫外破坏的 EVAS 量很少，甲苯相吸光值的增加程度强于降低程度。因此，甲苯相的吸光度呈现增大趋势。

3.2.3 显色剂加入量

向 40 mL 样品浸取液中加入 0.2 mL 乙基紫溶液时，标准溶液吸光度达到最大值，如图 6。显色剂加入量过低，反应进行不完全，显色剂加入量过高，空白样品的吸收增强，使得标准液的校准吸光值降低。而样品浸取液中的阴离子表面活性物质浓度较标准液浓度低，且成分复杂，当存在过多的显色剂时，样品中存在某种物质为阴离子表面活性物质与乙基紫形成高配位离子缔合物提供了条件，或者某种物质的存在在离子缔合物形成过程为显色剂提供了吸附条件^[15]，使得甲苯相的吸收值增大。因此，过多的显色剂影响测定结果，应选择加入 0.49 g/L 的乙基紫溶液 0.2 mL。

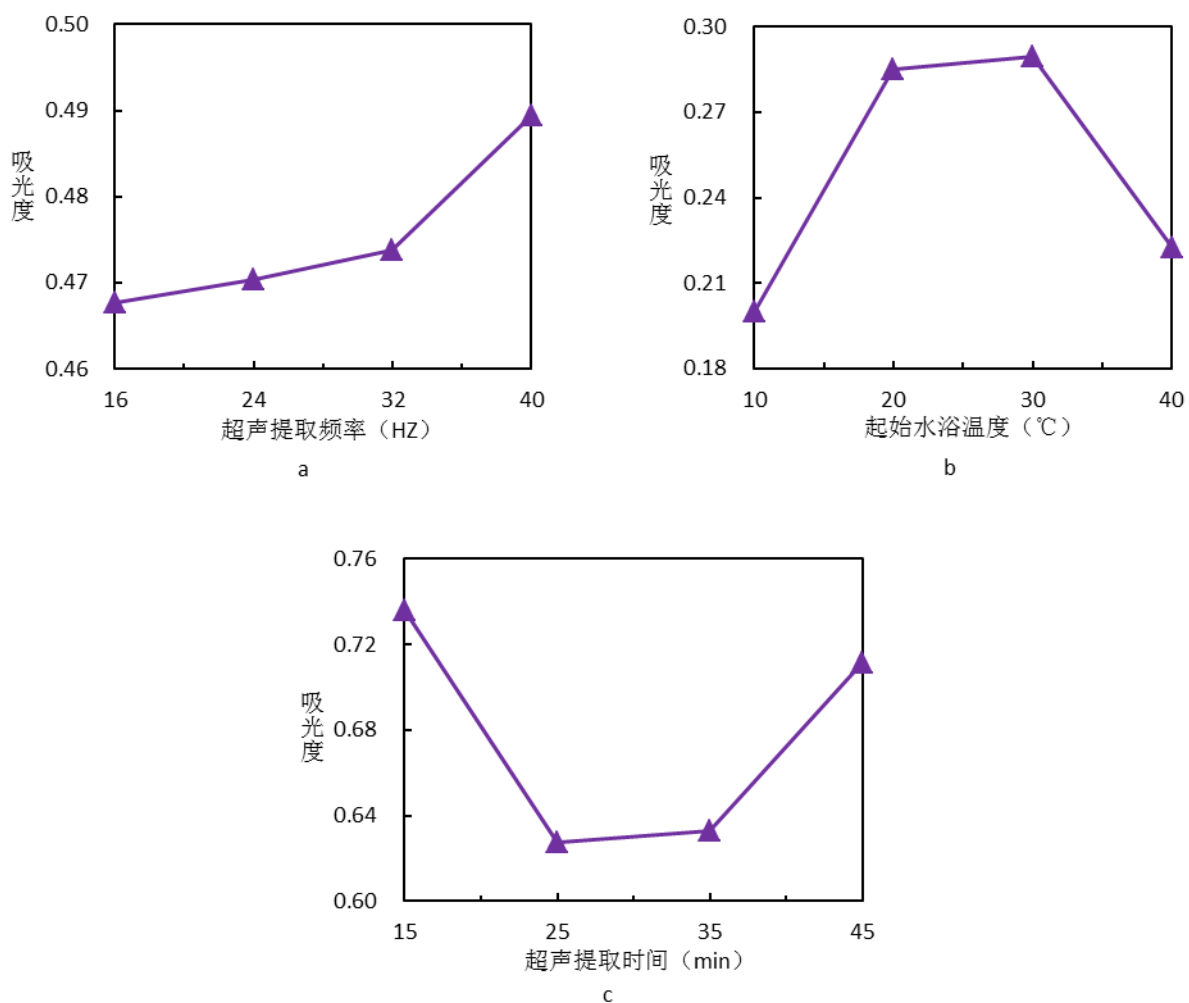


图4 EVAS-样品前处理条件

(a:EVAS-超声提取频率 b:EVAS-起始水浴温度 c:EVAS-超声提取时间)

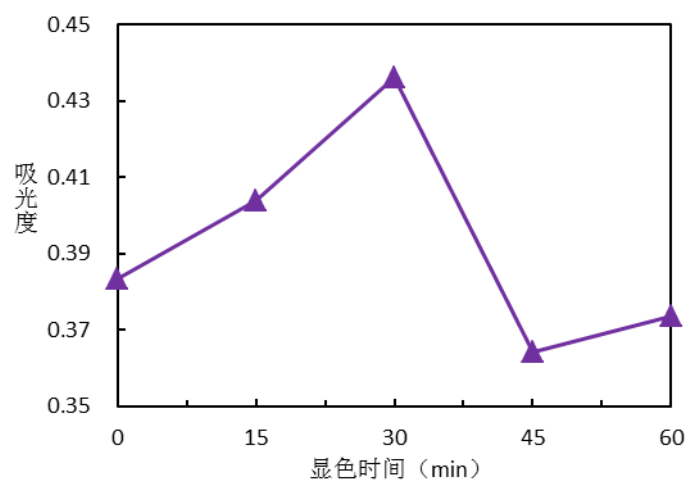


图5 EVAS 放置时间

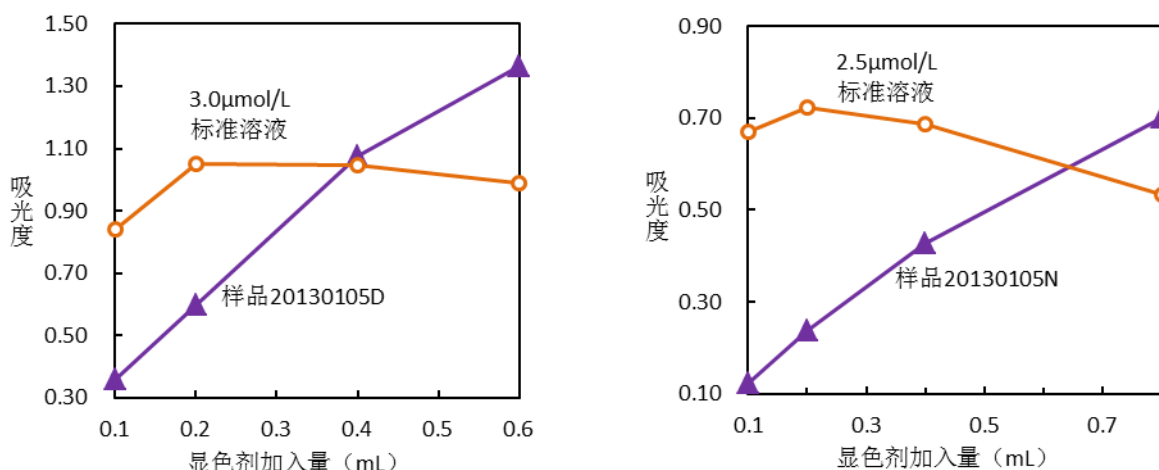


图 6 EVAS 显示剂的加入量

3.2.3 辅助性试剂加入量

(1) 醋酸盐缓冲液加入量

根据乙基紫分光光度法测定水样中阴离子表面活性剂的经验^[14, 16], 乙基紫与阴离子表面活性物质反应的最佳 pH 为 5 左右。因此, 本实验选用 pH=5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液。图 7-a 为醋酸盐缓冲液对吸光度的影响, 从图中可以看出, 甲苯相的吸光值随着缓冲液加入量的增加而增大。在 0.2~0.4 mL 的缓冲液加入量范围内, 标准溶液和样品的吸光度变化幅度均较小。当缓冲液加入量多于 0.4 mL 时, 标准溶液的吸光度基本不再变化, 而样品的吸光值增大幅度变大, 这有可能是因为样品成分复杂, 缓冲液的增多促进了乙基紫与阴离子表面活性物质的高配位反应^[15]。

(2) EDTA 溶液加入量

大气气溶胶中也存在一些重金属离子, 因此, 在加入显色剂之前需要加入掩蔽剂, 避免重金属离子的干扰。由图 7-b 可知, 当加入 0.1 mol/L 的 EDTA 溶液 0.1 mL 时, 掩蔽效果最明显。过多的 EDTA 溶液对甲苯相的吸光值有负面影响, 不利于测定结果。

(3) 硫酸钠溶液加入量

硫酸钠溶液作为盐析剂, 可以改善相分离状况, 减少两项分离所需要的时间。随着硫酸钠溶液用量的增加, 两相分离变得更容易, 但空白样品的吸收值也会增加^[17], 从而影响测定结果, 如图 7-c、7-d。因此, 加入 1 mol/L 硫酸钠溶液 0.25 mL 既能改善相分离状况, 又保证了空白吸收值的稳定。

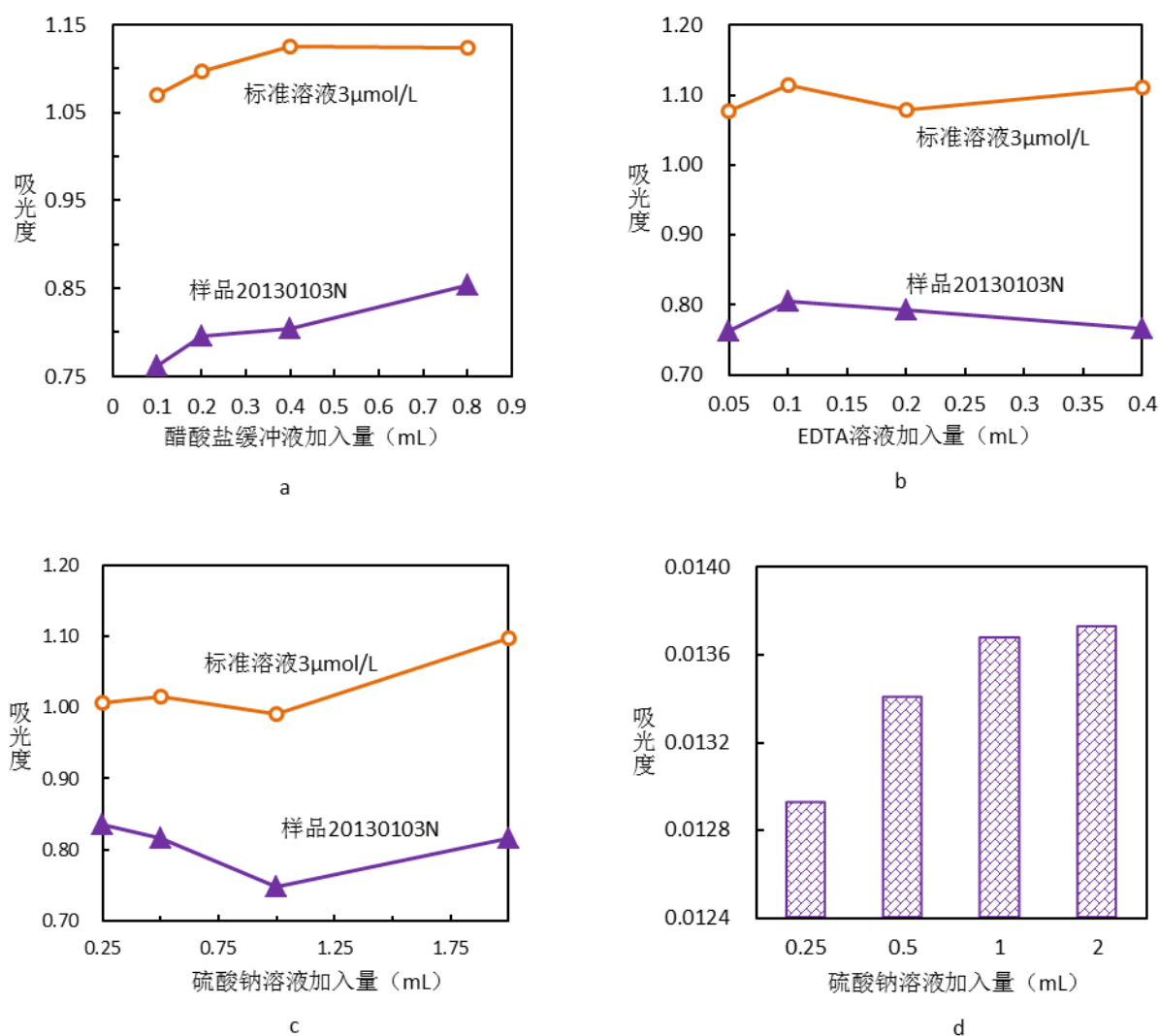


图7 EVAS-辅助性试剂的影响

(a:EVAS-醋酸盐缓冲液的影响 b:EVAS-EDTA 溶液的影响 c:EVAS-硫酸钠溶液对标准溶液和样品的影响 d:EVAS-硫酸钠溶液对空白试样的影响)

3.2 两种分析方法条件的比较

3.2.1 样品前处理条件

对比图 1-a 和图 4-a, 在一定范围的超声频率内, 样品超声提取频率均与生成缔合物的量成正比。虽然两种分析方法的超声起始水浴温度都比较适合设定在 30 °C, 但从图 1-b 和图 4-b 可以看出, 在起始水浴温度低于 30 °C 时, 亚甲基蓝分析法的吸光度与起始水浴温度是成正比的, 而乙基紫分析法的吸光度在 20~30 °C 范围内比较稳定。这有可能是一些无机物进入水相, 与乙基紫反应造成的^[13]。

乙基紫有可能会吸附在较大分子的表面并进入有机相, 因此当超声提取时间较短时, 浸取液中含有一些较大分子物质, 这就为乙基紫测定造成干扰, 而亚甲基蓝分析法不存在这种干扰。过长时间

的超声提取会造成有机物分解，对两种测定方法都会造成影响。

3.2.2 放置时间

两种分析方法在反应萃取完成之后均需要静置一段时间，避免振荡产生的气泡影响测定结果。亚甲蓝分析法的样品放置较长时间对吸光度的影响不大，但 MBAS 的光稳定性较弱，样品放置时间也不宜过长。而乙基紫分析法样品放置时间过长会出现高配位反应或乙基紫的吸附，对吸光度的影响更大。

3.2.3 实验操作

亚甲蓝分析方法在操作上较乙基紫分析方法要繁琐，多次萃取操作增大了操作者的工作量。而乙基紫分析法可以免除这种麻烦，提高工作效率。乙基紫分析法中有辅助性试剂的加入，可以避免样品中重金属离子的干扰，减小实验误差。吴水平等学者认为，两种方法的重现性和线性响应关系都很好，但乙基紫方法的灵敏度更高，且 EVAS 光稳定性比 MBAS 要强，更适合气溶胶中阴离子表面活性物质的测定^[2]。

5 结论

- (1) 对于两种分光光度法，样品前处理的最佳条件基本相同。将 1/4 采样膜，裁剪为小碎片，浸于 40~60 mL 超纯水中，设定 30℃ 的起始水浴温度，在 40 Hz（超声清洗器最高频率）超声频率下超声提取 30 min，经抽滤后得到样品浸取液。
- (2) 当以亚甲蓝为显色剂测定气溶胶中阴离子表面活性剂时，取 32 mL 样品浸取液，以酚酞为指示剂，用氢氧化钠溶液和硫酸溶液条件溶液 pH 值到 8 左右。加入 1 mL 中性亚甲蓝溶液(0.35 g/L)，摇匀后使用氯仿溶剂分三次萃取，三次氯仿用量分别为 4 mL、2 mL、2 mL。将每次萃取分层后的氯仿层转移至预先盛有 1 mL 的酸性亚甲蓝溶液的玻璃瓶中。激烈振荡后，倒置玻璃瓶 30~45 min，在 652 nm 下测定氯仿相的吸光度。
- (3) 乙基紫分析法测定样品的步骤为：取 40 mL 样品浸取液于玻璃瓶中，按顺序加入 pH=5 的醋酸盐缓冲液 0.4 mL、EDTA 溶液（0.1 mol/L）0.1 mL、硫酸钠溶液（1 mol/L）0.25 mL。加入 0.2 mL 乙基紫溶液（0.49 g/L），摇匀后移入 10 mL 甲苯，猛烈振摇后静置。待分层后，放置 30 min。以纯甲苯为对照，615 nm 波长测定甲苯相的吸光度。
- (4) 两种分析方法条件实验的对比结果表明，两种分析方法的样品前处理最佳条件基本相同。样品

萃取后均需要静置一段时间，但乙基紫分析法放置 30 min 时测定最适宜，继续放置，对测定结果有很大的影响。而亚甲蓝分析法的放置时间延长到 45 min 最好。从实验操作的角度来看，乙基紫分析法操作简便，灵敏度高，更适合气溶胶中阴离子表面活性物质的测定。

致谢

感谢中国环境科学研究院白英臣副研究员、张凯副研究员、杨晴在样品采集和分析过程中给予的大力支持！

参考文献：

- [1] M. T. Latif, P. Brimblecombe. Average molecular weight of surfactants in aerosols[J]. *Atms. Chem. Phys. Discuss.* 2007, 7: 13805-13838.
- [2] 吴水平等. 大气气溶胶中水溶性有机物的紫外-可见及表面活性特征[J]. *过程工程学报*. 2009, 9(增刊2): 258-262.
- [3] Vejrup K V, Wolkoff P. Linear alkylbenzenesulfonates in indoor floor dust[J]. *The Science of the Total Environment*. 2002, 300: 51-58.
- [4] Li Z. Influence of Soluble Surfactant Properties on the Activation of Aerosol Particles Containing Inorganic Solute[J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*. 1998, 55: 1859-1866.
- [5] Sukhapan J, Brimblecombe P. Ionic Surface Active Compounds in Atmospheric Aerosols[J]. *Sci. World J.* 2002, 2: 1138-1146.
- [6] Cserhati T, Forgacs E, Oros G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants[J]. *Environment International*. 2002, 28: 337-348.
- [7] Zimmer A T, Baron P A, Biswas P. The influence of operating parameters on number-weighted aerosol size distribution generated from a gas metal arc welding process[J]. *Aerosol Science*. 2002, 33: 519-531.
- [8] Facchini M C, Decesari S, Mircea M, et al. Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition[J]. *Atmospheric Environment*. 2000, 34: 4853-4857.
- [9] Roslan R N, Hanif N M, Othman M R, et al. Surfactants in the sea-surface microlayer and their contribution to atmospheric aerosols around coastal areas of the Malaysian peninsula[J]. *Marine Pollution Bulletin*. 2010, 60: 1584-1590.
- [10] Wahid N B A, Latif M T, Suratman S. Composition and source apportionment of surfactants in atmospheric aerosols of urban and semi-urban areas in Malaysia[J]. *Chemosphere*. 2013.
- [11] 袁菊, 高师昀, 曾广铭, 等. 亚甲蓝分光光度法测定水中阴离子表面活性剂方法的探讨[J]. *三峡环境与生态*. 2011, 33(5): 44-46.
- [12] 水质阴离子表面活性剂的测定亚甲蓝分光光度法[S].
- [13] M. T. Latif, P. Brimblecombe. Surfactants in Atmospheric Aerosols[J]. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38: 6501-6506.

- [14] Shoji Motomizu等. 用乙基紫溶剂萃取分光光度测定阴离子表面活性剂[J]. 日用化学工业译丛. 1984(1): 20-24.
- [15] 吉方英, 黄志桂, 刘绍璞. 乙基紫吸光光度法测定水样中阴离子表面活性剂[J]. 西南师范大学学报. 1989, 14(1): 54-57.
- [16] 罗宗寿, 王立. 用乙基紫分光比色法测定水中微量阴离子表面活性剂[J]. 四川环境. 1983(4).
- [17] 郭稚先, 李明, 姜玉子. 环境水样中阴离子表面活性剂的测定[J]. 上海环境科学. 1985(5).

在线单颗粒气溶胶质谱仪在香烟口感及烟气气溶胶老化过程检测中的应用

(粘慧青¹, 庄雯¹, 李梅^{2,*}, 周振)

, 1 广州禾信分析仪器有限公司, 广州, 510530

2 暨南大学, 广州, 510632

摘 要: 利用在线单颗粒气溶胶质谱仪(single particle aerosol mass spectrometer, 简称 SPAMS)对七种品牌香烟烟气气溶胶颗粒粒径及化学成分进行检测, 研究七种不同口味的香烟烟气气溶胶化学成分与粒径的差异及老化过程中硫酸盐、硝酸盐、氯离子、苯系物的变化情况。结果表明, 香烟烟气气溶胶化学成分与不同粒径段上颗粒数比例的差异可能是导致不同种香烟口感差异的原因之一; 烟气气溶胶老化硫酸盐和硝酸盐的数浓度百分含量增加, 这是因为硫氧化物和氮氧化物转化成硫酸盐和硝酸盐, 而氯离子含量的减少则可能是发生了非均相取代反应; 新鲜烟气中苯系数数浓度百分含量最低, 随着老化时间的增加, 苯系物的数浓度百分含量逐渐上升, 这可能是由于在老化过程中, 烟气中的苯系物由气相到粒相之间的转化。

关键字: 单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪, 香烟烟气气溶胶, 老化烟气

The application of single particle aerosol mass spectrometer on study of taste and aged cigarette smoke aerosol

Huiqing Nian, Wen Zhuang, Mei Li, Zhen Zhou*

Guangzhou Hexin Analytical Instrument Company Limited, Guangzhou 510530

JiNan University, Guangzhou, 510632

Abstract: Particle size and chemical composition of seven kinds of cigarette smoke were detected by single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS). The difference of particle size and chemical composition in seven kinds of cigarette smoke were studied. The change of number fraction for sulfate, nitrate, chloride and BTEX in ageing process were also studied. The results indicate that the differences of chemical composition and particle size distribution in cigarette smoke aerosol were the reasons that lead to difference taste of different kinds of cigarettes. The number fraction of sulfate and nitrate increased because of the translation of SOX and NOX. The reason for the reduction of chloride may be due to the heterogeneous reactions. The number fraction for BTEX in fresh cigarette smoke was lower than the aged

cigarette smoke. As the aging time increases, the number fraction for BTEX gradually increased, which can be explained by the translation of gas phase to particle phase in the aging process.

Key words: SPAMS, cigarette smoke aerosol, aged cigarette smoke

Email: limei2007@163.com

1 前言

香烟组分的检测手段国际上使用最多的为气相色谱[1-2], 此方法能够较为准确地得到烟碱的含量, 但是离线分析方法, 且如果要获得烟碱的组分与粒径之间的相关信息, 必须利用分级采样器采集气溶胶颗粒物, 样品量大且不同的组分需要不同的前处理方法。真空紫外光电离/质谱仪, 也是常用的香烟检测手段之一[3-4]。此类方法由于使用软电离的方式, 可以较好地检测烟香气相物中的有机物组分, 如多环芳烃中的芴、菲、蒽、蔡、芘等物质, 但无法得到多数烟气颗粒相, 即烟碱中的组分, 并且无法进行单颗粒检测与粒径信息。

21 世纪出现的全二维气相色谱/质谱联用技术, 是一种新的香烟检测方法[5-6]。此方法与一维气相色谱相比, 具有峰容量大、分离能力高、分辨率高、灵敏度好、定性定量更有规律可循等特点, 更适用于复杂体系的分离分析, 电离源可为紫外灯光电离或 EI 源, 能够检测香烟颗粒相的组分。但这种方法无法得到单颗粒的组分信息和粒径信息, 因此无法对比不同品牌或口感香烟烟气颗粒物的粒径分布和成分差异。

在线单颗粒气溶胶质谱仪 (single particle aerosol mass spectrometer, 简称 SPAMS) 作为一种新的香烟烟气检测手段[7], 不但能够得到香烟烟气颗粒物中的组分及粒径信息, 并且可以从单颗粒层面分析颗粒的组成差别, 另外这是一种实时在线检测技术, 可以避免烟气颗粒物在离线采集、分析时因挥发及反应造成的成分差异, 能更真实的反映烟气颗粒物的真实情况。

本研究利用在线单颗粒气溶胶质谱仪对不同品牌香烟烟气粒径及化学成分进行分析, 研究不同品牌香烟在香烟烟气颗粒粒径及化学成分的差异, 探讨这些差异造成口感差别的可能性, 进而为香烟生产工艺的改进提供参考依据。并对其中一种香烟进行烟气的溶胶老化实验, 研究烟气的溶胶老化过程中硫酸盐、硝酸盐、氯离子及苯系物的变化情况。

2 实验方法

2.1 分析仪器与实验装置

本研究使用的单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪为广州禾信分析仪器有限公司研制的单颗粒气溶胶质谱仪 (SPAMS 0515), 其结构同文献[8]。实验装置如图 1 所示, 吸烟机使用博瓦特-凯希 LM1 吸烟

机，射流稀释器使用 Dekati DI-1000 型射流稀释器。

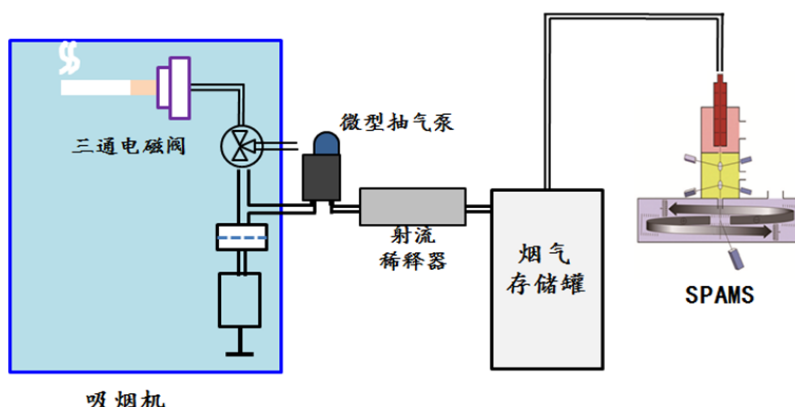


图 1 实验装置图

Fig 1 Experimental setup

2.2 实验方法

吸烟机的滤膜之前分别安装一个三通电磁阀、微型真空泵和射流稀释器，通过微型真空泵抽气将香烟烟气引入到射流稀释器中，通过调节吸烟机本身的抽吸容量，保证每 2 秒吸烟机与微型真空泵的总抽吸容量为 35ml。在 2 秒吸烟过程中，三通电磁阀开启，烟气气流从香烟燃烧口引入。吸烟结束后，电磁阀主通路关闭，侧路打开吸入干净的空气冲洗系统。经过射流稀释器的稀释烟气进入一个体积 5L 的烟气存储罐，随后进入 SPAMS 进行在线检测。

对五个不同厂家生产的成品烟 A, B, C, D, E 和另一厂家生产的改良口感的试制烟 F_1 , F_2 ，共七种香烟燃烧的烟气气溶胶进行检测，每种香烟进行 10 支烟的平行实验，分别收集每支烟 6 口的烟气到烟气存储罐中，混合后进行检测。最后，将每种烟的 10 次实验结果合并进行数据分析。

将 F_2 香烟燃烧产生的香烟烟气进行老化实验，收集到烟气存储罐中，老化 6 小时，每间隔一小时进行一次烟气气溶胶检测。

3 结果与讨论

3.1 不同种香烟烟气气溶胶化学成分差异对口感的影响研究

表一列出了检测到的七种香烟烟气中不同成分颗粒物占每种烟气总颗粒物的数浓度百分比。从表中可知，A, B, C, D, E 这五种由不同厂家生产的香烟烟气气溶胶中氯离子、硫酸盐、硝酸盐、硅酸盐、磷酸盐百分比含量差别不大，而由另一厂家生产的 F_1 和 F_2 的烟气气溶胶中，除磷酸盐外，其它几种离子的比例均比其他厂家生产的比例低，尤其是硝酸盐含量降低， F_2 与 E 相差接近 134 倍。这可能是该厂家在生产试制烟时采用了不同的生产工艺有关，而这些离子含量的差别很可能是香烟

口感不同的一个原因。

表一 各种香烟烟气气溶胶中不同成分所占的数浓度百分比

Table 1 The percentage of different components in a variety of cigarette smoke aerosols

成分	A	B	C	D	E	F ₁	F ₂
氯离子	91.07%	89.21%	87.94%	87.03%	96.11%	60.35%	9.66%
硫酸盐	82.10%	86.94%	82.50%	84.59%	81.17%	75.25%	71.16%
硝酸盐	86.61%	84.72%	76.34%	66.86%	93.70%	12.52%	0.70%
硅酸盐	2.72%	2.07%	4.03%	4.15%	2.01%	0.94%	0.05%
磷酸盐	76.41%	75.86%	78.64%	79.36%	76.55%	82.20%	74.17%

3.2 不同种香烟烟气气溶胶颗粒粒径差异对口感的影响研究

图 2 为不同粒径段中七种香烟烟气气溶胶颗粒数所占的比例，从图中可以看出七种香烟的粒径分布在各粒径段上的比例各不相同，其中试制香烟 F₁ 和 F₂ 烟气颗粒数在 0.5um - 0.8um 段上所占的比例比其他五种香烟颗粒数在该粒径段上的比例大，这可能是导致七种香烟口感不同的另一原因。

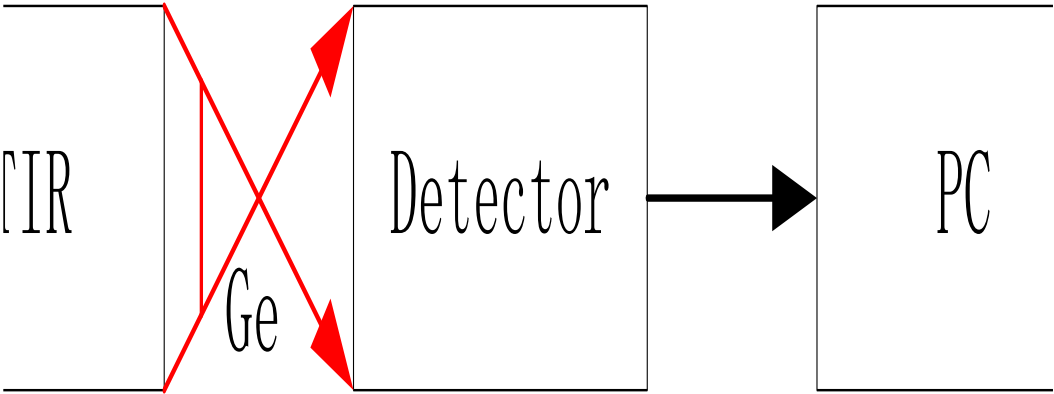


图 2 不同粒径段中七种香烟烟气气溶胶颗粒数比例图

Fig 2 The percentage of seven cigarette smoke aerosol particles in different size

3.3 烟气老化过程中三种无机盐数浓度的变化情况

图 3 为新鲜烟气与不同老化时间下检测到的 F₂ 香烟烟气气溶胶中硫酸盐、硝酸盐和氯离子的数浓度百分含量变化趋势图。从图中可以看出，硫酸盐数浓度百分含量随老化时间的延长在 3 小时之内有明显的增长趋势，3 小时之后基本趋于稳定。而硝酸盐的增长速度比硫酸盐要低，5 小时老化后

含量增加到原来的 8 倍左右，与硫酸盐和硝酸盐相反，氯离子数浓度百分含量则呈下降趋势，这可能是非均相反应造成的。

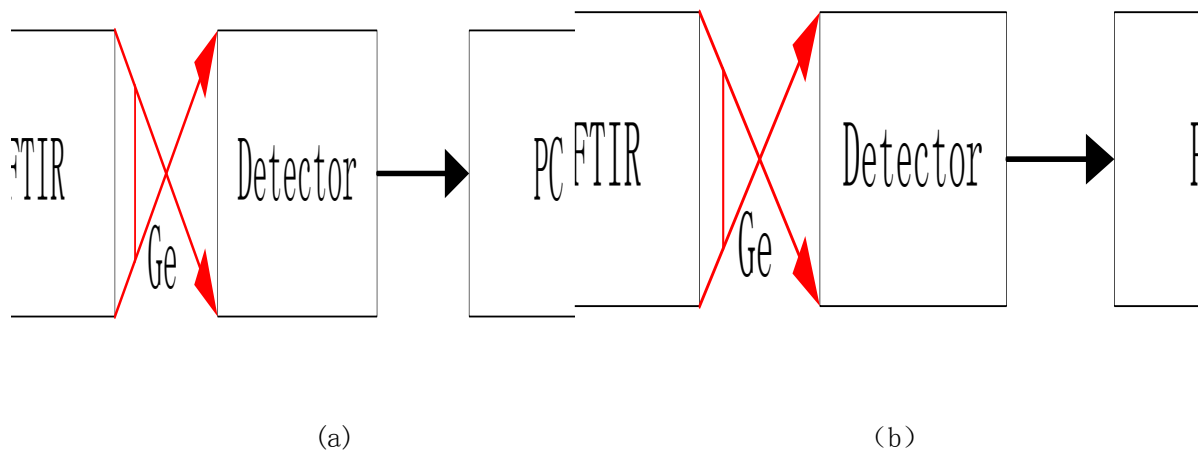


图 3 新鲜烟气及不同老化时间烟气中三种离子数浓度百分含量

Fig 3 Number fraction for three ions in fresh and aged cigarette smoke

3.4 烟气老化过程中苯系物数浓度的变化情况

根据文献报道，香烟烟气气溶胶颗粒中，可能存在的苯系物有苯酚，尼古丁，邻-甲酚，间甲酚，对甲酚，2,4-二甲基酚，对-乙基酚，吡啶，吡咯，苯并芘，苯并(α)蒽，芴等^[9]。本研究将其中的苯酚，邻-甲酚，间甲酚，对甲酚，2,4-二甲基酚，对-乙基酚六种苯系物合并进行分析，数据处理时搜索这一类苯系物的条件为质荷比等于 77 或 91，且相对峰面积>0.005

图 4 为新鲜烟气及不同老化时间烟气气溶胶颗粒中苯系物数浓度百分含量，从图中可知，新鲜烟气中苯系物数浓度百分含量最低，随着老化时间的增加，苯系物的数浓度百分含量逐渐上升。这可能是由于在老化过程中，烟气中的苯系物由气相到粒相之间的转化。由此可知，老化烟气对人体的危害比新鲜烟气大，即二手烟的危害更大。

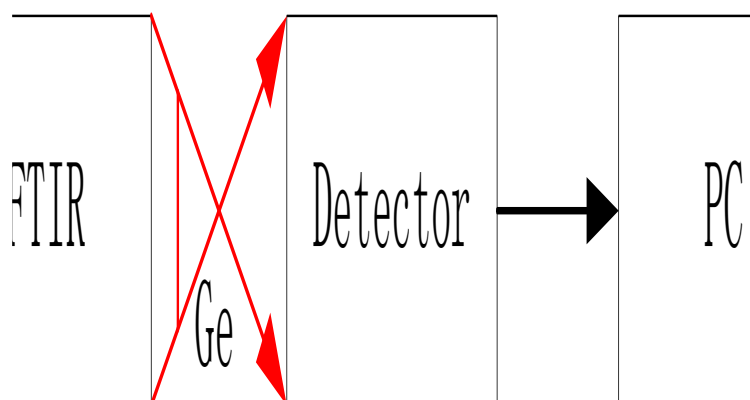


图 4 新鲜烟气及不同老化时间烟气中苯系物数浓度百分含量

Fig 4 Number fraction for BTEX in fresh and aged cigarette smoke

4 结论

七种不同口味的香烟烟气气溶胶在化学成分与粒径分布方面都有较大差异，这可能是造成香烟口感不同的重要原因。香烟烟气老化过程中烟气气溶胶老化硫酸盐和硝酸盐的数浓度百分含量增加，这是因为硫氧化物和氮氧化物转化成硫酸盐和硝酸盐，而氯离子含量的减少则可能是发生了非均相取代反应；苯系物的数浓度百分含量在老化后逐渐上升，这可能是气相到粒相之间的转化造成，这说明二手香烟的危害性比一手要高。

参考文献

- [1] 张晓凤, 戴亚, 徐铭熙, 梁臻盛. 香烟烟气气溶胶颗粒实时观测分析[J]. 中国烟草学报, 2007, 13(6): 20-23
- [2] 张岩磊, 谢文浩, 戴亚. 香烟降焦工程[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 8-17
- [3] 金闻博, 李承忠, 戴亚等. 烟气胶体化学[M]. 合肥: 安徽教育出版社, 1990: 71-73
- [4] 马明, 穆怀静. 香烟烟气总粒相物中烟碱含量的测定方法研究[J]. 烟草化学, 1991(2): 30-32.
- [5] L. Q. Sheng, L. Ding, H. W. Tong, G. P. Yong, X. Z. Zhou and S. M. Liu. Determination of Nicotine-Related Alkaloids in Tobacco and Cigarette Smoke by GC-FID[J]. Chromatographia, 2005, 62(1-2): 63-68.
- [6] Thomas Adam, Stefan Mitschke, Thorsten Streibel, Richard R. Baker, Ralf Zimmermann. Quantitative Puff-by-Puff-Resolved Characterization of Selected Toxic Compounds in Cigarette Mainstream Smoke[J]. Chem. Res.

- Toxicol., 2006,19:511-520.
- [7] 张晓翔, 李晓东, 侯可勇, 李海洋, 严密, 严建华. 飞行时间质谱仪在线检测多环芳烃[J]. 分析化学, 2006, 38(6): 859-863.
- [8] 李梅, 董俊国, 黄正旭等. 单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪的研制及对香烟烟气气溶胶应用研究[J]. 分析化学研究简报, 2012, 40(6): 936~939
- [9] Yan S. Ding, David L. Ashley, Clifford H. Watson. Determination of 10 Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mainstream Cigarette Smoke[J]. J. Agric. Food Chem., 2007,55: 5966-5973

VOCs 廢氣治理與溶劑回收之最佳可行技術與案例探討

(粘愷峻*、簡弘民^{1**}、張豐堂^{***})

摘要：在臺灣 VOCs 已進行空汙費之徵收及相關管制法令之推行，而大陸於十二五規劃關於大氣污染防治，就 VOCs 之管制，將會走向法令規範日趨嚴格的趨勢，工業界于制程中使用有機溶劑之機會相當大，因此製造過程造成 VOCs 污染機會也相對提高，進行 VOCs 污染減量也勢必成為產業界必須重視的課題。

製造過程會產生 VOCs 排放的產業相當多，就不同產業所進行的統計就有 15 大項以上的產業之相關制程會產生 VOCs，環保主管機關也持續將尚未納入規範之產業進行法規研訂及逐年納管，以及適用一般性之 VOCs 排放標準，以期將所有污染源進行全面管制。

VOCs 之減量技術隨著產業需求日益增加，處理技術主要是以減量效率為主要考慮因素，以符合相關法令為其主要訴求；回收技術則是將廢氣中 VOCs 進行回收，將有機溶劑原物料回收再利用為主要訴求，因此在選用技術上需重點考慮其投資及經濟效益，較能符合產業之需求。

VOCs 應用處理技術中，焚化法破壞效率較高(>95%)，亦可回收 VOCs 燃燒所產生之熱能(可搭配熱媒油鍋爐、蒸汽鍋爐、吸收式冰水主機…等系統)，可以兼具環保及節能需求，應用產業也越來越多；VOCs 回收技術可視產業之需求選擇適當之技術，應用之產業從高科技業到傳統產業都有相關需求。

關鍵字：VOCs，流體化浮動床，沸石，焚化爐，RTO，PU 合成皮，凹版印刷

* 傑智環境科技股份有限公司 資深經理

1** 傑智環境科技股份有限公司 副總經理

(連絡信箱與電話：hmchein@jgok.net, Mobile: +886-933-147-026)

*** 傑智環境科技股份有限公司 董事長兼總經理

一、前言

在臺灣，環保主管機關針對揮發性有機物（Volatile Organic Compounds，以下簡稱 VOCs）已進行空汙費之徵收及相關管制法令之推行，而大陸於十二五規劃關於大氣污染防治，就 VOCs 之管制，將會走向法令規範日趨嚴格的趨勢。而且依環保單位相關資料可看出來，工業界于制程中使用有機溶劑之機會相當大，因此製造過程造成 VOCs 污染機會也相對提高，因此也引起環保單位的重視，為因應此管制趨勢，進行 VOCs 污染減量也勢必成為產業界必須重視的課題。

製造過程會產生 VOCs 排放的產業相當多，就不同產業所進行的統計就有 15 大項以上的產業之相關制程會產生 VOCs，而目前固定污染源相關法令對於 VOCs 的管制僅有幾個行業別具有 VOCs 之排放標準，因此環保主管機關也持續將尚未納入規範之產業進行法規研訂及逐年納管，以及適用一般性之 VOCs 排放標準，以期將所有污染源進行全面管制。

VOCs 之減量技術隨著產業需求日益增加，相關處理技術層次也隨之提升，一般處理技術大致上可以區分為處理及回收技術兩大區塊，處理技術主要是以減量效率為主要考慮因素，以符合相關法令為其主要訴求；回收技術則是將廢氣中 VOCs 進行回收，將有機溶劑原物料回收再利用為主要訴求，因此在選用技術上需重點考慮其投資及經濟效益，較能符合產業之需求。

VOCs 經常應用處理技術包括焚化法、吸附法、吸收法、生物處理…等方式，其中又因焚化法破壞效率較高(>95%)，亦可回收 VOCs 燃燒所產生之熱能(可搭配熱媒油鍋爐、蒸汽鍋爐、吸收式冰水主機…等系統)，提供給制程或廠區需求用熱量，可以兼具環保及節能需求，應用產業也越來越多；VOCs 回收技術主要包括固定床活性碳回收設備、流體化浮動床活性碳回收設備、冷凝吸收技術…等，可視產業之需求選擇適當之技術，應用之產業從高科技業到傳統產業都有相關需求。

二、VOCs 減量技術之選用

VOCs 處理技術之選用，無論處理技術或回收技術，皆可依循最佳可行控制技術(BACT, Best available control technology)之精神，進行減量技術之篩選，BACT 主要是依其本身個別情形考慮之基礎，符合法令限制之前提下，對於任何由主要排放設施所可能排放或衍生之污染物，透過制程變更或可行控制方法之選擇，將能源耗用、環境影響及經濟成本上的衝擊列入考慮之後，選擇用以控制排放之污染物，藉以達成該排放設施所能達到的最大程度削減量(Maximum degree of reduction)之技術或方法，污染源依據 BACT 理念選擇用，以達成該污染源排放設施，其所能達到最大程度削減量之技術或方法時，藉由一套五步驟 Top-Down 分析程式來決定選擇之技術或方法，該五步驟分析程式如下：

第一步驟：考慮所有可利用、選擇的污染防制技術，即使是在技術上或經濟上並不合理，或是從未被使用於該類制程廢氣污染防制上的控制技術或控制系統。

第二步驟：將技術上不適合的方案剔除。

第三步驟：將可行控制方案依其處理效率排列，將最有效率的方案列於最前面。

第四步驟：業者依序自行評估每一控制方案的能源消耗，環境影響與經濟上的衝擊。

第五步驟：在經過能源消耗，環境影響與經濟衝擊等各方面的考慮後，業者所選定之技術即可稱為該污染源的 BACT。

臺灣於 2002 年依據空氣污染防治法第六條第四項，制定“固定污染源最佳可行控制技術”相關空汙法令，針對包括 VOCs、SO_x、NO_x 及粒狀污染物訂定特定產業及制程相關之最佳可行控制技術，作為產業規範之參考依據。此法令中所指最佳可行控制技術，系包含（一）使用低污染性原（物）料、燃料、（二）採用低污染制程、（三）裝置空氣污染排放控制設備或（四）其他經主管機關或中央主管機關委託之政府其他機關認定之空氣污染減量技術。

三、主要 VOCs 廢氣處理技術介紹

（一）流體化浮動床溶劑回收設備

一般固定床的吸附系統，在遇有高反應性的 VOCs 處理時（如含酮類 VOCs），常被碳床腐蝕或碳床著火等問題困擾，為了改善固定床吸附系統的缺點，日本公司因此而發展出一種流體化床的吸附系統。此系統的特徵是改良活性碳的吸附及飽和碳的脫附再生為一連續操作，系統各主要可分為三部份，即吸附塔、脫附塔及冷凝塔或燃燒機；依使用的目的不同可為溶劑回收或廢氣濃縮除臭之用，目前在日本已廣泛的用於各種行業，例如化工業之溶劑回收，國內也應用在光電業等之 VOCs 廢氣排放前濃縮淨化處理之用。然而，卻因部份技術瓶頸而受限於產業應用。

傑智研發之浮動床活性碳吸脫附溶劑回收設備，採用專利設計之預處理單元+流體化浮動床溶劑回收設備（如圖 1 所示），特別適用於塗布或印刷制程之 DMF/TOL/MEK/EAC/IPA... 等之回收用（不適合 高沸點 VOCs 或聚合物）。其中該流體化浮動床吸脫附系統為一占地空間小而高安全性的有機溶劑回收系統，可減少化學品的分解反應，此設備具備高濃縮倍數（1,000~10,000 倍）及回收溶劑低含水率之優點，且運轉費用也不高，在良好的設計及操作下（不含高沸點或聚合性 VOCs），溶劑回收效率可達 90% 以上，同時其回收下來的溶劑含水率低純度高，是最適合進行有機溶劑之回收設備，其經濟效益相當大（投資回收年限在 3 年以內）。

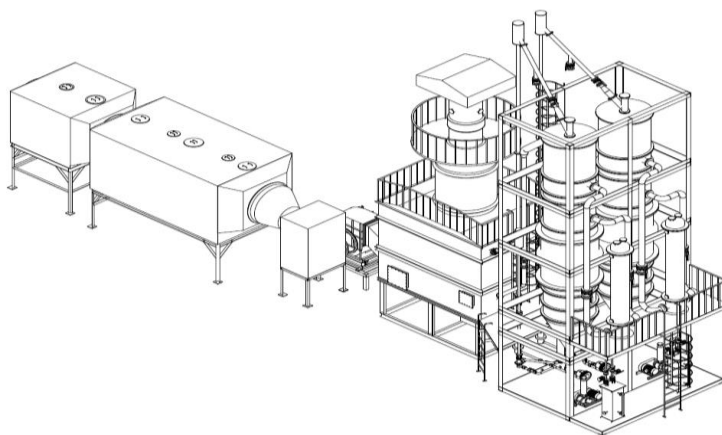


圖 1、冷凝吸收+流體化浮動床溶劑回收設備

(Condensing Absorber+ Fluidized Bed Solvent Recovery Equipment)

有機溶劑回收量(Max.)系以甲苯(Toluene)及入流濃度 1000ppmv 為當量計算之最大額定量,茲因活性碳對不同有機物的吸脫附能力之不同,若廢氣中含有不同有機物的修正係數分別為:MEK×60%; EAC×70%; IPA×60%; Acetone×40%; Isopropanol×50%; BAC×100%; PGMEA×100%; PGME×80%; Xylene×90%。

(二) 沸石轉輪焚化處理系統

沸石濃縮轉輪之主要成分為高矽鋁沸石之吸附劑,可利用沸石特定孔徑對於半導體及光電業主要有機污染物(IPA Acetone PGME PGMEA)具高吸、脫附效率之特性,使原本具高風量、低濃度之 VOCs 廢氣,經沸石濃縮轉換成低風量、高濃度之廢氣,降低後端終處理設備之成本。傑智擁有轉輪高溫脫附之專利技術,可在>250℃溫度下進行高效率之脫附工作,使高沸點 VOCs 殘留問題迎刃而解。

沸石濃縮轉輪焚化系統主要是由沸石濃縮轉輪串連熱焚化爐(Thermal Oxidizer: TO、RTO)所組成之高效率 VOCs 廢氣處理系統,先由沸石轉輪自排入的制程廢氣中吸附 VOCs 污染物,再以濃縮轉輪脫附而出的高濃度廢氣進入溫度高於 1,350°F (732°C)的燃燒機中進行分子破壞分解。燃燒處理後的多餘熱能將自動運用於預熱進入燃燒機的高濃度廢氣,以及用於提供脫附濃縮轉輪污染物所需的熱氣。蜂巢式(honeycomb)沸石轉輪結構吸附 VOCs 污染物所產生的壓降相當低,可使風車所需之電力減到最少。由於處理濃縮後的風量僅為進入系統風量的 5%到 20%,因此可相對縮小焚化尺寸,以維持更低的燃料成本。

高效能廢氣焚化爐主要可應用於含有害、有毒或臭味氣體之處理,尤其針對揮發性有機氣體(VOCs),因 VOCs 具有熱值,廢氣本身可作為燃料,因此採用熱焚化的方式處理對於 VOCs 之處理效率相當高(>99%)。主要產制廢氣焚化爐包括直燃式焚化爐(TO)、觸媒式焚化爐(CTO)以及蓄熱式焚化爐(RTO)。

直燃式焚化爐具有穩定的破壞去除效率達 99.9%;觸媒式焚化爐可以透過觸媒催化分解之功能,有效降低熱焚化所需之溫度,可減少能源之耗用;蓄熱式焚化爐利用陶瓷蓄熱材之蓄熱功能,將焚化所產生之廢熱利用轉換處理方向的方式重複進行熱回收,熱回收效率可達 95%,是一種更有效率、並且使用更少能源的焚化設備,且對於 VOCs 之破壞去除效率可達>98%,其型式可分為雙槽、三槽、多槽及單槽旋轉式。亦可選用結合觸媒及蓄熱材功能並用之 RCO 焚化設備。

四、技術選用案例探討

(一)乾式 PU 皮產業

1. 案由

本廠為傳統幹式 PU 皮產業,每台塗布機台排氣風量約在 250 NCMM,在此風量下平均有機溶劑之用量約在 100-120 kg/hr,主要有機溶劑包括二甲基甲醯胺(DMF, C₃H₇N₂O)占 10-15%、甲苯(toluene) 40-45%、丁酮(MEK) 40-45%及其它少於 5%。

2. 業者問題

一般業者都使用固定床活性碳溶劑回收系統,且採批式(非連續式)操作的方式進行有機氣體之回收再利用,但在遇到有高反應性的 VOCs(如 MEK)要處理時,則常因觸媒作用而氧化

反應導致大量放熱及變質，且因固定床活性炭散熱不佳，易導致碳床著火的問題，另外在含 DMF 之回收，因其幾乎全溶于水，因此採用蒸氣脫附，將無法直接進行油水分離，因此只能隨著廢水排放，並無法進行回收，進而造成廢水問題，如此也限制了固定床活性炭應用在多成分有機溶劑之回收或處理。以 PU 皮業單一制程 (250 NCMM) 使用量統計，每年混合性有機溶劑用量約可達 500 公噸/年以上 (溶劑用量 800 公噸/年)，若業者無法回收而直接排放，不但造成空氣污染排放，也會衍生空汙費負擔問題 (每年需繳空汙費約 600 萬元)。

3.建議技術

因業者使用含 Toluene、MEK 及 DMF 混合溶劑之頻率及用量甚高，因此處理技術必須要能同時解決固定床處理含有酮類 (MEK) 高放熱、變質及 DMF 問題，因此就本案廢氣特性，建議採用圖 2 所示之改良型流體化浮動床搭配 DMF 預冷凝吸收器作為有機溶劑回收技術。本專利改良技術先將廢氣藉由預冷凝吸收技術將 DMF (全水溶性且高沸點) 溶劑先進行冷凝吸收器之回收 (DMF 回收液濃度實測值達 60%wt 以上)，再串聯匯流入流體化浮動床設備，本設備採用球狀活性炭，適合在系統中作連續吸附、脫附來回收溶劑。此系統為高安全性的有機溶劑回收系統，可減少化學品的分解反應及變質，且運轉費用也不高，在良好的設計及操作下，溶劑回收效率可達 90% 以上，同時其回收下來的溶劑含水率低 (5%wt 以下；可控制低於 1%wt)、純度高、接近中性，可直接回收至塗布機台再利用，是最適合進行有機溶劑之回收設備，其經濟效益相當大。

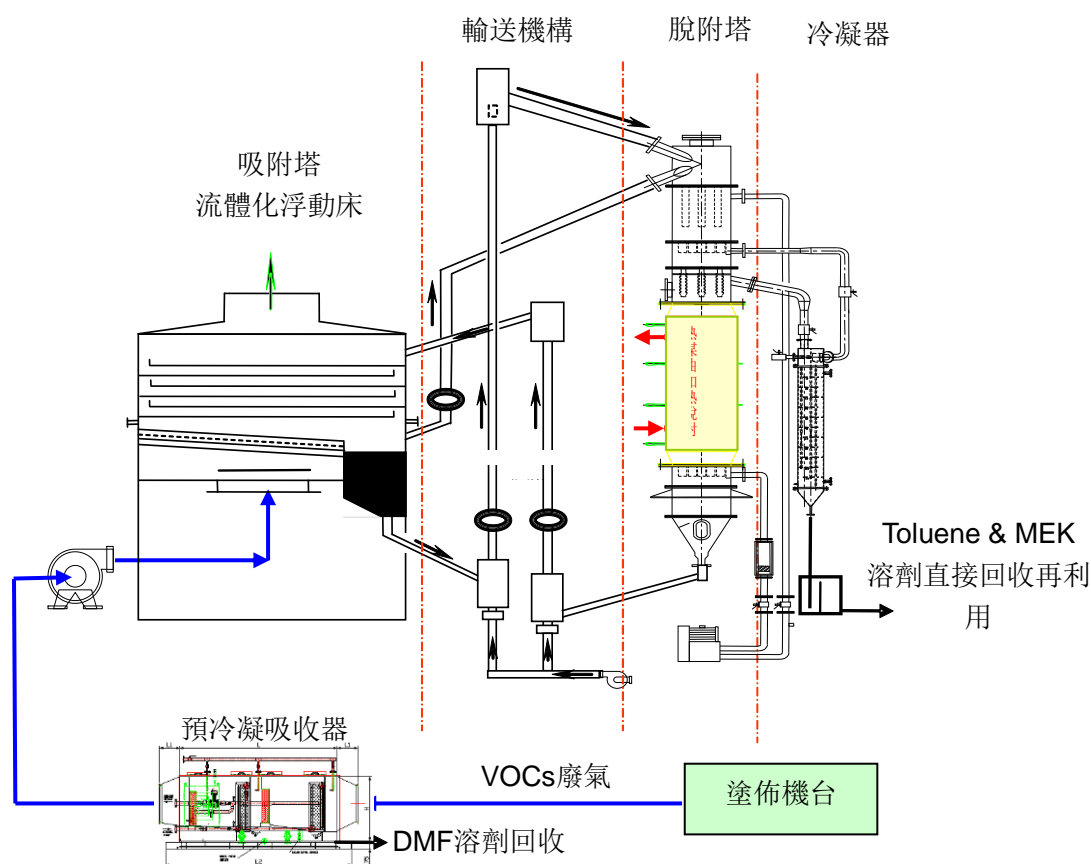


圖 2 流體化浮動床搭配冷凝吸收器溶劑回收設備
(Condensing Absorber+ Fluidized Bed Solvent Recovery Equipment)

圖 3 流體化浮動床溶劑回收設備及回收含 Toluene、MEK 有機溶劑相片^②

(Fluidized Bed Solvent Recovery Equipment & the VOCs Photo of Toluene、MEK)

4. 控制成效

本專利設計之改良型溶劑回收系統已完成實廠設備建置及運轉(圖 3)，回收含 Toluene、MEK、DMF 之有機溶劑，操作成效十分良好，目前有機溶劑回收率>90%，含水率<1%，且所回收之混合性有機溶劑，經業者實際上線測試，無須再純化即可直接回收再使用，經濟效益更高，實廠效率測試結果如表 1。

表 1 流體化浮動床溶劑回收系統效率測試結果

項目	入口濃度 ppm (NMHC)	出口濃度 ppm (NMHC)	VOCs 處理效率(%)
濃度範圍	9,000~11,000	150~400	>95

5. 所需經費

以 PU 皮業單一塗布制程(250NCMM)風量、回收溶劑以 100kgs/hr 估計，比較設置一套改良型流體化浮動床+冷凝吸收器以及固定床活性碳吸脫附設備之成本比較如表 2。

表 2 PU 合成皮業 VOC 回收經濟評估

採用技術別	能源消耗	二次污染	經濟衝擊(萬元新臺幣)		
			初設成本	年操作成本	溶劑回收效益
流體化浮動床 活性碳吸脫附 回收	當量電力：100 kw 氮氣：10 m ³ /hr	無	1,800	200	720 公噸/年
固定床活性碳 吸脫附回收	電力：50 kW 蒸氣：1000 kg/hr	有機溶劑廢水 (蒸氣脫附含水 率高)	600	450	250-270 公 噸/年 (含 MEK 時 不能回收)

(二)、包裝材(凹版印刷製程)採用沸石轉輪焚化技術

1. 案由

本案為臺灣知名包裝材製造業，由於產生 VOCs 制程主要為凹版印刷制程及塗膠制程，其廢氣特性為高風量(3000CMM)、低濃度的特性，主要使用 VOCs 包括甲苯、EAC、MEK 及 IPA 等。

2.業者問題

目前業者將上述高風量 VOCs 廢氣，導入活性碳吸附設備進行處理，由於其量大，濃度低，因此活性碳貫穿時間也會縮短，大幅增加活性碳更換所產生之操作費用，且活性碳對於 VOCs 之處理效率也無法常態保持在高效率(>90%)，因此遭到環保單位限期改善。

3.建議技術

本案主要 VOCs 排放廢氣屬於高風量、低濃度特徵，風量與設備之設置成本成正比，再考慮 VOCs 處理效率、設置成本、操作成本、二次污染之前提下，建議業者採用雙沸石濃縮轉輪+RTO 焚化設備（圖 4），並可搭配熱媒(或蒸氣)鍋爐，在 VOCs 品質流率高的情況之下，可將多餘的熱量回收，如此設計，除可將系統設置成本降低 30%~40%，操作成本降低 20%~30%，並可以避免焚化爐產生過溫跳機之情形，亦可減少每年約新臺幣 900 萬元之重油燃料費用，充分利用 VOCs 處理之邊際效益。

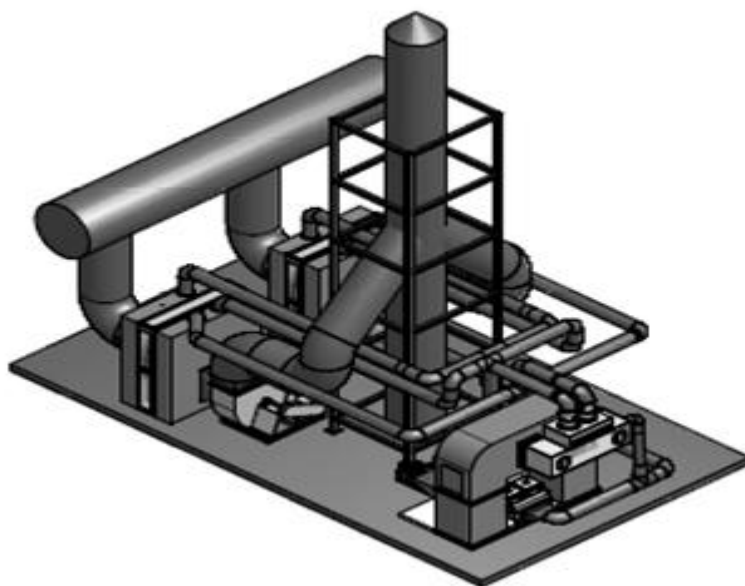


圖 4、雙沸石轉輪+RTO 系統流程圖
(the flow chart of Double Rotor + 2T-Rto system)

4.控制成效

本案採用雙沸石濃縮轉輪+RTO 焚化設備，經實廠檢測結果顯示，VOCs 去除效率可達 >95%，成果相當顯著，實廠效率測試結果如表 3。

表 3 雙沸石濃縮轉輪+RTO 系統效率測試結果

項目	入口濃度 ppm (NMHC)	出口濃度 ppm (NMHC)	VOCs 處理效率(%)
濃度範圍	880~900	10~15	>98

5.所需經費

本案由于排氣風量相當高，採用沸石濃縮設備，有效降低設置成本，本案設置經費約 4,000~4,500 萬元新臺幣，匯整如表 3。

表 4 經濟評估

採用技術別	設置成本	年操作成本	燃油節省(重油)	VOCs 空汙費節省
雙沸石濃縮轉輪+RTO (3000 C MM)	4000~4500 萬元/套	300 萬元/年	900 元/年	1,200 萬/年

(三)、塗裝業採用沸石轉環焚化技術

1.案由

塗裝制程所使用之有機溶劑成分種類多(包括苯類、醚類、酮類、醇類...)，且多屬中、低沸點及高揮發性，因此極易於噴塗作業及烘烤過程中逸散或揮發至環境中，造成空氣污染，VOCs 主要排放來源為噴塗室中逸散之 VOCs 及由乾燥爐排放之 VOCs。

2.業者問題

噴塗室中逸散之 VOCs，目前採用水幕洗滌去除漆粒，VOCs 並未適當處理。此廢氣特性屬於大風量、常溫、高濕度之 VOCs 廢氣，且有未處理完全之漆粒，由乾燥爐排放之 VOCs，由於此廢氣屬高溫、高濃度，且 VOCs 廢氣成分複雜，業者尋求最佳可行之減量技術。

3.建議技術

本案建議採用高效能除霧篩檢程式+高濃縮倍率沸石濃縮設備(濃縮倍率 15~30 倍)+焚化爐(RTO 或 RCO)系統(圖 5)，進行噴塗室 VOCs 廢氣處理。

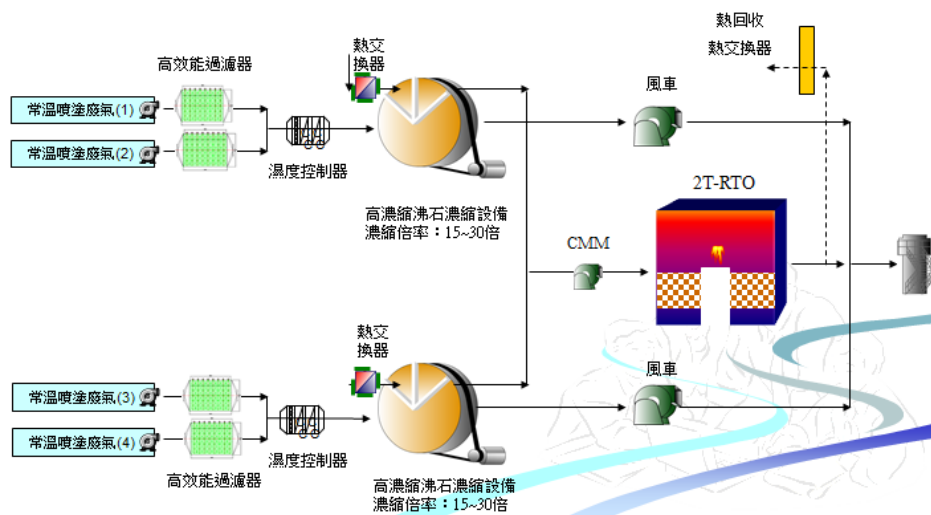


圖 5 雙沸石轉輪+RTO 系統流程圖

(the flow chart of Double Rotor + 2T-Rto system)

4.控制成效

本案採用雙沸石濃縮設備+焚化設備，VOCs 去除效率可達>95%，可以有效降低 VOCs 之排放。

5.所需經費

本案由于排氣風量相當高(2,000 CMM~3,000 CMM)，採用沸石濃縮設備，有效降低設置成本，本案設置經費約 2,500~3,500 萬元新臺幣，匯整如表 4。

表 5 經濟評估

採用技術別	設置成本	年操作成本	VOCs 空汙費節省
沸石濃縮設備+焚化爐 (3000 C MM)	4000~4500 萬元/套	230 萬元/年	850 萬/年

參考文獻

- [1]傑智環境科技股份有限公司臺灣及大陸專利網站公告及公開資料
- [2]傑智環境科技股份有限公司網站（www. jgok. net）型錄資料
- [3]張智能、林育旨、黃建良、粘愷峻、張豐堂，「常溫觸媒濾材結合高級氧化分解惡臭物二甲基硫之研究」，化工技術，第 16 卷第 4 期，民國 97 年 1 月，170~176 頁。
- [4]林育旨、張豐堂、王慧貞，「壓變式蜂巢狀沸石系統處理丙酮之吸脫附平衡初探」，2007 空氣污染控制技術研討會，高雄：高雄，民國 96 年 11 月 23 日—民國 96 年 11 月 24 日。
- [5]簡弘民、黃俊超、吳信賢，「半導體及光電業酸鹼氣排放現況」，研討會講義，民國 94 年。
- [6]張豐堂、粘愷峻、陳見財、陳文輝、張智慧、王慧貞，「高科技業 VOCs 廢氣冷凝回收技術效率提升實務探討」，半導體科技 No. 64，民國 94 年。
- [7]沈克鵬、施志恒、張豐堂、陳見財、粘竺耕，揮發性有機物廢氣減量級處理技術手冊，經濟部工業局，2004 年。
- [8]張豐堂，次世代面板廠揮發性有機氣體淨化設備的特性研究，國立清華大學原子科學院博士論文，2005 年。
- [9]林育旨，沸石轉輪吸附材改良與結合冷凝器效能提升研究，國立交通大學環境工程研究所博士論文，2005 年。

铅锌冶炼区大气颗粒物中典型重金属及来源分析

(张 凯^{1*}, 柴发合¹, 李倦生³, 郑子龙^{1, 2}, 王静¹, 杨 晴^{1, 2})

1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012
2. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510
3. 长沙环境保护职业技术学院, 湖南长沙 410004

摘 要: 湖南是我国有名的“有色冶炼之乡”, 有色冶炼排放的废气成为我国大气重金属的主要来源之一。为了了解铅锌冶炼所排放的废气中典型重金属元素组分, 在湖南省中部某铅锌冶炼工业区周边及铅锌冶炼企业进行了大气颗粒物样品采集及分析。研究表明, 位于铅锌冶炼工业区下风向的采样点大气颗粒物中镉 (Cd)、铅 (Pb) 和砷 (As) 的浓度明显高于其它站点, 而铬 (Cr) 浓度与其它站点相差不大; 粒径分布也表明, 颗粒物、Cd、Pb 和 As 的最大浓度位于 1.1~2.1 μm 之间, 具有非常相似的变化趋势, 而 Cr 无明显的粒径分布特征; 对铅、锌冶炼企业废气、底渣的样品采集分析表明, Cd、Pb 和 As 会以废气的形式排到大气中, Cr 通常会进入废渣。

关键字: 铅锌冶炼, 大气颗粒物, 典型重金属

砒矾岛国家大气背景站 PM_{2.5} 化学组成及来源分析

(张帆¹, 王晓平², 陈颖军^{1*}, 田崇国¹, 王艳¹)

1 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台, 264003;

2 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640

摘要: 为了更加准确地反映我国区域大尺度的环境空气质量状况, 掌握我国环境空气污染物的区域输送情况, 国家环境监测总站在山东省长岛县砒矾岛设立国家大气背景监测站山东长岛站, 此站点是全国建设的 14 个背景站中唯一的示范站。砒矾岛站位于胶东、辽东半岛之间, 黄、渤海交界处, 东与韩国、日本隔海相望, 且受长距离传输影响显著, PM_{2.5} 来源及组分复杂, 对研究东南亚地区污染物迁徙规律具有重要作用。从 2011 年 11 月份开始砒矾岛站点进行 PM_{2.5} 大流量滤膜连续采样工作, 本研究选取了 2011 年 12 月至 2012 年 12 月期间共 72 个样品进行质量浓度及 OC、EC、无机元素、水溶性离子等化学成分分析, 以期获得砒矾岛背景点 PM_{2.5} 的化学组成特点, 并进一步探究该站点 PM_{2.5} 的来源。研究结果显示: (1) 砒矾岛 PM_{2.5} 年均质量浓度为 $54.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 相较于北部沿海地区质量浓度偏低, 但远高于福建地区背景点浓度, 表明砒矾岛 PM_{2.5} 受周边地区大气传输影响显著; 季节浓度变化表现为春季浓度最高 ($73.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 秋季浓度最低 ($38.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 夏季与冬季浓度水平相近, 不同于北方其他地区冬季 PM_{2.5} 浓度最高的特点, 且月均最高浓度出现在 3 月份, 主要原因是砒矾岛春季受风沙影响较大, 而冬季湿沉降作用明显。(2) 砒矾岛 PM_{2.5} 组分主要为有机质、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 以及金属氧化物等, 其所占比例随季节不同变化显著, 其中, 夏季 SO_4^{2-} 所占比例最大, 冬季有机质所占比例最高, 与夏季二次气溶胶的生成和冬季燃煤比重较大相符合; 砒矾岛地区 PM_{2.5} 中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的结合形式主要为 NH_4HSO_4 ; 砒矾岛 PM_{2.5} 中较高的 V/Ni 比值 (1.5) 证实了砒矾岛地区受周围船舶排放影响较大。(3) 使用 PCA/APCS 法对砒矾岛 PM_{2.5} 及 20 种化学组分质量浓度进行 PM_{2.5} 源解析, 结果表明, 对砒矾岛 PM_{2.5} 来源贡献率最大的为二次气溶胶、煤炭及生物质的燃料燃烧以及包括汽车与船舶等燃油尾气排放等, 全年中贡献率之和均在 80% 左右, 海盐也占了较大的比重。(4) 总之, 受长距离传输的影响, 砒矾岛 PM_{2.5} 及其绝大多数化学组分浓度低于环渤海城市, 且传输过程中不同的沉降速率导致了如 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 等较差的相关性; 气团反演轨迹亦证明了不同主导风向条件下砒矾岛 PM_{2.5} 及其化学组分存在差异。即砒矾岛大气背景点的建立为环渤海地区城市污染状况提供了有效的对照, 并验证了 PM_{2.5} 受长距离传输作用影响的显著性。

关键字: 砒矾岛, PM_{2.5}, 水溶性离子, 金属元素, 源解析

武汉秋季灰霾和非灰霾天气 PM_{2.5} 中水溶性离子的特征研究

(张帆, 成海容, 王祖武*, 吕效谱)

(武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430072)

摘 要 分析了武汉地区武大和东新两个采样点秋季灰霾和非灰霾天气 PM_{2.5} 中的九种水溶性离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)浓度。结果表明, NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺是武汉秋季 PM_{2.5} 中最重要的三种水溶性离子, 且 PM_{2.5} 中各水溶性离子之间组成比例是相对稳定的。灰霾期 PM_{2.5} 中水溶性离子比重的增加是武汉秋季灰霾污染的重要特征, 它们可能来源于生物质燃烧、土壤扬尘、化石燃料燃烧、汽车尾气排放等过程, 其中东新站点的大气二次污染比武大站点严重。固定源对武汉两站点秋季灰霾期大气中 NO_x 与 SO₂ 相对贡献均比非灰霾期要大, 移动源对东新站点秋季大气中 NO_x 与 SO₂ 的相对贡献则比武大站点要大。

关键词 武汉, 灰霾, 水溶性离子, PM_{2.5}

Characteristics of Water-soluble Ions in PM_{2.5} during Haze and Non-haze Period in Autumn in Wuhan

ZHANG Fan, CHENG Hai-rong, WANG Zu-wu*, LV Xiao-pu

(School of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Nine water-soluble ions of PM_{2.5} including F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ were analyzed during haze and non-haze period in autumn in 2012 at Wuda and Dongxin in Wuhan. The results showed that NO₃⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺ were the most important ions in PM_{2.5} and the composition of the ions in PM_{2.5} was relatively stable. The increase of the proportion of water-soluble ions in PM_{2.5} during the haze period was an important feature of the air pollution in autumn in Wuhan. And they might be derived from the course of biomass burning, soil dust, combustion of fossil fuels, automobile exhaust emissions. The secondary air pollution in Dongxin was more serious than that in Wuda. The relative contribution of stationary sources to NO_x and SO₂ in Wuhan's atmosphere during the haze period was greater than that in the non-haze period. And the relative contribution of mobile sources to NO_x and SO₂

基金项目: 国家 973 计划项目(2011CB707106), 湖北省重点实验室(武汉大学)开放基金项目, 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室开放基金(OGL-201110)

***通讯作者:** 王祖武(1962-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事大气污染控制工程、大气环境化学的研究, (电子信箱)hjgc1891@163.com.

作者简介: 张帆(1983-), 男, 博士研究生, 主要从事大气环境化学、大气污染控制工程的研究, (电子信箱)whu_zf@163.com.

in Dongxin was greater than that in Wuda.

Key words: Wuhan; haze; PM_{2.5}; water-soluble ions.

近年来,随着我国经济的飞速发展,尤其是城市化进程的不断加快,发达国家经历了上百年的环境污染问题在我国经济较发达地区得到了集中体现,使得我国大气污染呈现局地 and 区域结合,多种污染物交叉耦合的区域性、复合型特征^[1]。在发达国家或地区,PM_{2.5}(细颗粒物)与 O₃ 已被并列为最重要的两种大气污染物,而灰霾的发生则与 PM_{2.5} 密切相关^[2]。研究表明,作为 PM_{2.5} 中重要组成部分的水溶性离子,对大气的消光系数具有较高的分担率,是导致许多大都市大气能见度降低的最主要原因,它们也是大气二次污染的重要物种^[3]。

武汉是长江中下游地区特大城市,中国重要的文教中心,也是全国重要的交通枢纽。但近年来武汉灰霾天气的增加对人民健康、经济发展及社会和谐均造成了不利的影响。秋季是武汉灰霾天气的多发季节,比较研究秋季灰霾和非灰霾天气下大气 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征,对武汉地区灰霾污染特征的深入研究及其防治具有现实意义。

1 采样与分析

1.1 PM_{2.5} 样品的采集

本研究共设置两个采样点,武大采样点位于武汉市武昌区武汉大学校园内,该站点周边人口密集,商贸繁荣,车流量大,是较为典型的城市站点,距地面高度 16m;东新采样点位于武汉市东湖新技术开发区(中国光谷)的腹地,该站点周边密布着高新技术企业和各大工业园,是典型的工业区站点,距地面高度为 15m;两采样点的直线距离约为 8.5km。

两采样点同步采样的时间区段为 2011 年 9 月至 2012 年 11 月,一般为 6 天采集一次样品,灰霾期则采取连续密集采样,各计 21 个 PM_{2.5} 的样品,每次采样时段为当天 09:00 至次日 09:00(24h 连续采样),PM_{2.5} 样品的采集设备为 PM_{2.5} 大流量大气采样器(采样流量为 1000L/min,广州铭野环保科技有限公司),采样介质为石英纤维滤膜,其中石英纤维滤膜于采样前需先置马弗炉中于 450℃ 下灼烧 4h,采样前后的滤膜均经恒温恒湿 24h(温度为 25℃,湿度为 25%左右)后再进行称重。

1.2 水溶性离子组分的提取与仪器分析

取一定面积的 PM_{2.5} 样品滤膜置于洁净离心管底部,再注入 10ml 高纯度去离子水使之浸没,后将离心管超声提取 17min 后置于高速离心机中高速离心 15min,提取离心管中的上清液;再以上述离心管底部的沉积物为对象,重复以上过程,最后将等量的两部分上清液合并并且通过孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤后注入离子色谱仪(883 Basic IC plus 型,瑞士万通公司)分析,此次分析的九种水溶性离子包括 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等。

2 结果与讨论

广东省霾日 UV 统计方法(其中,U 为相对湿度,% ;V 为能见度,km)认为,当日均相对湿度小于 90%且日均能见度小于 10km 时,则记为霾日,该法可排除降水及雾等天气现象[4]。根据该方法,在本次采样周期内共有 8 个霾日和 13 个非霾日,武汉秋季灰霾期和非灰霾期

下 PM_{2.5} 中各水溶性离子占总水溶性离子(将上述九种水溶性离子质量浓度的总和记为总水溶性离子浓度)的比重如表 1 所示, 武汉秋季灰霾和非灰霾天气下 PM_{2.5} 中水溶性离子的质量浓度水平如表 2 所示。

表 1 表明, 在武大和东新这两个站点的灰霾期和非灰霾期, PM_{2.5} 中各水溶性离子占总水溶性离子的比重大体表现为一致, 这表明了武汉秋季 PM_{2.5} 中各水溶性离子之间的组成比例具有相对稳定性。其中, 两站点 NO₃⁻、K⁺在灰霾期的相对比例均高于非灰霾期, 这表明主要源于移动源(如汽车尾气排放)的 NO₃⁻及生物质燃烧源的 K⁺在灰霾期的水溶性离子形成中处于相对增加趋势, 而 SO₄²⁻、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、F⁻在灰霾期的相对比例则低于非灰霾期, 这表明主要源于化石燃料燃烧源的 SO₄²⁻、源于土壤源的 Na⁺及源于建筑扬尘源 Ca²⁺、Mg²⁺、F⁻等在灰霾期水溶性离子形成的过程中处于相对减少趋势[2, 5]。因此, 移动源和生物质燃烧可能是武汉秋季灰霾天气最主要的成因之一。

表 1 武汉秋季灰霾和非灰霾天气下 PM_{2.5} 中各水溶性离子占总水溶性离子的质量比

离子	武大灰霾	武大非灰霾	东新灰霾	东新非灰霾
Na ⁺	0.60%	0.87%	0.50%	0.76%
NH ₄ ⁺	18.56%	17.83%	17.74%	17.85%
K ⁺	3.30%	2.76%	3.16%	2.96%
Mg ²⁺	0.31%	0.41%	0.26%	0.35%
Ca ²⁺	4.02%	5.97%	4.34%	5.68%
F ⁻	0.11%	0.15%	0.12%	0.15%
Cl ⁻	2.44%	2.18%	2.69%	2.79%
NO ₃ ⁻	27.50%	25.61%	29.09%	27.30%
SO ₄ ²⁻	43.15%	44.22%	42.10%	42.15%

表 2 表明, 无论在灰霾还是非灰霾天气下, 武大站点 PM_{2.5} 中各水溶性离子的质量浓度的高低排序和东新站点均表现为一致, 各离子浓度从高到低依次为 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、K⁺、Cl⁻、Na⁺、Mg²⁺、F⁻。

两个站点灰霾期中各水溶性离子在大气中的浓度均比非灰霾期有所增加。其中, 武大站点各离子的平均增幅为 1.57 倍, 各离子增幅由大到小依次为 K⁺、Cl⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、SO₄²⁻、Mg²⁺、F⁻、Na⁺、Ca²⁺; 东新站点各离子的平均增幅则为 1.46 倍, 各离子增幅由大到小依次为 K⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、Ca²⁺、F⁻、Mg²⁺、Na⁺。两站点大气中各水溶性离子在灰霾期的增幅相当, 表明武汉秋季灰霾天气的形成很可能与大气中水溶性离子的增加密切相关, 且两站点灰霾的成因有一定的相似之处。

两站点各离子增幅大小序列的不同表明两站点灰霾天气形成的原因可能存在一定的差异性。总体来看, K⁺、SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻、Cl⁻等物种可能与武汉秋季灰霾天气的形成密切相关, 其中两个采样点中增幅均排第一位的 K⁺值得关注, 这表明生物质燃烧(如秸秆燃烧)是可能促成秋季灰霾发生的最主要原因。各种研究表明, SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻主要由二次离子组成, 城市大气中 NO₃⁻大部分由移动源(如汽车尾气)排放的 NO_x 转化而来, SO₄²⁻则主要由固定源(如化石燃料燃烧)排放的 SO₂ 转化而来, 内陆城市 Cl⁻主要来自土壤源或煤燃烧,

NH₄⁺则主要来自生化过程（如畜牧业、生物残体降解、人畜粪便等）产生的 NH₃[2, 5]。这表明除生物质燃烧外，武汉秋季灰霾的形成还可能与土壤扬尘、化石燃料燃烧、汽车尾气排放等过程密切相关。此外，秋季频发的逆温天气也可能是灰霾期武大 PM_{2.5} 中水溶性离子的增幅较大的原因。

在灰霾期，武大和东新九种水溶性离子浓度之和占 PM_{2.5} 的比例分别为 41.11%和 49.34%，其中 NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺（以下记为 SNA）占 PM_{2.5} 的比重分别高达 35.91%和 41.85%；在非灰霾期，九种水溶性离子浓度之和占 PM_{2.5} 的比例分别为 34.12%和 41.87%，其中 SNA 的比重分别为 30.52%和 36.83%。以上数据表明，武汉秋季灰霾期 PM_{2.5} 中总水溶性离子所占比例要高于非灰霾期，东新站点秋季 PM_{2.5} 中总水溶性离子所占比例要高于武大站点，灰霾期 PM_{2.5} 中水溶性离子比重的增加是武汉秋季灰霾污染的重要特征，东新站点的大气二次污染比武大站点严重；NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺是 PM_{2.5} 中最重要的三种水溶性离子，这与国内其他地区的相关研究的结论是相似的[5]，SNA 及其前体物（即 SO₂、NO_x、NH₃）的排放控制今后将可能是实现 PM_{2.5} 削减任务的关键。

NO₃⁻与 SO₄²⁻的比值常用于定性分析流动源（如汽车尾气）和固定源（如燃煤烟气）对颗粒物浓度的相对贡献[6]，若该比值较高，则说明移动源对大气中 NO_x 与 SO₂ 的贡献要大于固定源的贡献。表 2 表明，武大站点秋季灰霾期和非灰霾期 NO₃⁻与 SO₄²⁻的比值分别为 0.61 和 0.63，东新站点秋季灰霾期和非灰霾期 NO₃⁻与 SO₄²⁻的比值则分别为 0.65 和 0.71，这表明固定源对武汉两站点秋季灰霾期大气中 NO_x 与 SO₂ 相对贡献均比非灰霾期要大，移动源对东新站点秋季大气中 NO_x 与 SO₂ 的相对贡献比武大站点要大。

表 2 武汉秋季灰霾和非灰霾天气下 PM_{2.5} 中水溶性离子的平均质量浓度水平

离子	灰霾 Haze/ $\mu\text{g}/\text{m}^3$		非灰霾 Non-haze/ $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Haze/Non-haze	
	武大	东新	武大	东新	武大	东新
Na ⁺	0.35	0.40	0.29	0.37	1.19	1.07
NH ₄ ⁺	10.84	14.11	6.07	8.67	1.79	1.63
K ⁺	1.93	2.51	0.94	1.44	2.05	1.75
Mg ²⁺	0.18	0.21	0.14	0.17	1.31	1.22
Ca ²⁺	2.35	3.45	2.03	2.76	1.16	1.25
F ⁻	0.06	0.09	0.05	0.07	1.24	1.23
Cl ⁻	1.43	2.14	0.74	1.36	1.92	1.58
NO ₃ ⁻	16.06	23.15	8.72	13.26	1.84	1.75
SO ₄ ²⁻	25.20	33.50	15.05	20.47	1.67	1.64
Total	58.40	79.57	34.04	48.57	1.72	1.64
PM _{2.5}	142.07	161.27	99.74	115.99	1.42	1.39

3 结论

(1) 武汉秋季 PM_{2.5} 中各水溶性离子之间的组成比例具有相对稳定性。移动源和生物质燃烧可能是武汉秋季灰霾天气最主要的成因之一。

(2) 无论在灰霾还是非灰霾天气下，武汉两站点 PM_{2.5} 中各水溶性离子的质量浓度从高

到低均依次为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 F^- 。

(3) 与非灰霾期相比, 武汉两站点大气中各水溶性离子在灰霾期的增幅相当, 这表明武汉秋季灰霾天气的形成很可能与大气中水溶性离子的增加密切相关, 它们可能来源于生物质燃烧、土壤扬尘、化石燃料燃烧、汽车尾气排放等过程。

(4) 灰霾期 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子比重的增加是武汉秋季灰霾污染的重要特征, 东新站点的大气二次污染比武大站点严重, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 是 $\text{PM}_{2.5}$ 中最重要的三种水溶性离子。

(5) 固定源对武汉两站点秋季灰霾期大气中 NO_x 与 SO_2 相对贡献均比非灰霾期要大, 移动源对东新站点秋季大气中 NO_x 与 SO_2 的相对贡献比武大站点要大。

参考文献:

- [1] 贺克斌, 贾英韬, 马永亮, 等. 北京大气颗粒物污染的区域性本质[J]. 环境科学学报, 2009, 29(3): 482-487.
- [2] 贺克斌, 杨复沫, 段凤魁, 等. 大气颗粒物与区域复合污染[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [3] 边海, 韩素芹, 张裕芬, 等. 天津市大气能见度与颗粒物污染的关系[J]. 中国环境科学, 2012, 32(3): 406-410.
- [4] 薛莲, 孙杰, 林云, 等. 深圳冬季霾日的大气污染特征[J]. 环境科学研究, 2011, 24(5): 505-511.
- [5] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [6] 吕文英, 徐海娟, 王新明. 广州城区秋季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要水溶性无机离子分析[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(1): 98-101.

海峽兩岸大氣中懸浮微粒模擬結果之性能評估

(張良輝¹, 陳杜甫¹, 蔡長祐¹)

1 台灣雲林科技大學環境與安全衛生工程系, 雲林, 64002;

摘 要: 由於空氣污染物受到大氣化學反應、沈降、傳輸等機制之影響, 空氣品質在時間與空間之變異性非常大, 為瞭解這些變異之特徵與原因, 以及進一步後續進行傳輸影響與管制策略評估探討, 需要一個能夠合理準確模擬時空變異之空氣品質模式, 而要瞭解模式模擬結果是否合理準確, 需要與觀測資料比較以進行性能評估。本研究以 MM5/CMAQ 模式為基礎進行 2007 一整年包括大氣中懸浮微粒(PM)及其前驅物與衍生物之模擬。模式模擬範圍將使用三層的巢狀網格套疊, 最大模擬範圍涵蓋東亞地區, 最小模擬範圍包含全台灣, 且網格解析度達 9 公里。在巢狀網格模擬架構下, 模擬系統還包括三大部分: 氣象前處理、排放資料前處理、初始與邊界條件。(1)氣象前處理: 使用 MM5 所模擬之四維氣象場, 經由氣象前處理程序輸出空品模式所需之氣象參數。(2)排放量前處理: 東亞其它地區人為源排放量主要使用 REAS (Ohara et al., 2007) 推估資料(排放量資料解析度 $0.5^{\circ} \times 0.5^{\circ}$) 並經適當處理而得, 而生物源排放量則是利用東亞生物源排放量推估模式配合氣象資料進行逐時排放推估(張等, 2005); 台灣排放的人為源排放量採用最新的 TEDS7.1 (排放量資料解析度 $1 \text{ km} \times 1 \text{ km}$), 並透過排放前處理程序配合氣象資料計算污染物之三維空間(煙流高度計算)及其隨時間之分布, 生物源排放量則是透過台灣生物源排放推估模式配合氣象資料進行逐時排放推估(Chang et al., 2009)。模擬結果經粒徑分佈處理成 PM₁₀ 與 PM_{2.5} 後, 再與各種空氣品質監測資料進行比較評估。

研究結果顯示全台灣測站平均 PM₁₀ 低估約 11%, SO₂ 低估約 22%, NO₂ 低估 2%。PM₁₀ 模擬除在宜蘭與雲嘉南空品區明顯較差(低估 23-24%)外, 其餘空品區均低於 13%; SO₂ 與 NO₂ 模擬則是宜蘭與花東空品區明顯較差。而本研究針對大陸六大地區在模擬範圍內的 82 個重點城市所進行 2007 全年驗證統計顯示, 華東與華南地區模擬值均屬於高估(各約 33%、52%)且大部份城市均為高估; 東北與西北地區模擬值均屬低估(各約-32%、-55%)且幾乎所有城市均為低估; 華北與西南地區均有部份城市呈現低估、部份呈現高估, 使得兩地區整體平均值各別呈現略為低估(-10%)與略為高估(11%)。相對於大陸重點城市, 本研究對於台灣測站可以獲得較佳的模擬結果。造成此差異的主要原因應有二: (1)兩者模擬網格解析度不同(由於排放資料空間解析度的限制, 大陸使用粗網格、台灣使用細網格); (2)本研究目前可取得之台灣與大陸排放資料, 在空間及時間解析度、及完整性有明顯之差異。

关键字: 排放量, 空氣品質模式, 監測資料, 解析度

Chemical composition and source characterization of Fugitive Dust over Xi'an in the South Margin of the Loess Plateau, China

(Zhang Qian¹, Mu Jiao¹, Shen Zhenxing^{1,2})

¹ Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

² SKLLQG, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China

Abstract: A unique set of soil samples were collected to analyze the chemical composition and source characterization of Fugitive Dust over Xi'an city, namely, 2 soil dust samples, 19(4) paved road dust samples, 53(17) construction dust samples and 2 cement production samples. By the means of high-sensitivity X-ray fluorescence and ion chromatography, the samples were detected contained eighteen elements like Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba and Pb and eight ions like Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻, respectively. The most abundant elements in the samples were Al, Si, Ca and Fe. The elements of Ca, Zn, As and Pb had negative correlations to crustal elements (Si, Al, K and Ti) and were rich in Xi'an city, typically, which indicated that they were from non-crustal sources and can be used as the typical trace elements of construction dust emission. High correlations ($r > 0.84$; $**P < 0.01$) were observed among crustal elements except Fe in dust samples which indicated that the source of Fe is different from others as it may come from oil burning. The observed Si/Al, K/Al, Ti/Al and Mn/Al ratios were similar to the source of Composite loess in Chinese Loess Plateau (CLP) and Upper Continental Crust (UCC): Furthermore, Fe/Al and Mg/Al were consistent with the Dust storm over NW China, implying that the fugitive dust were mixedly influenced by them. In cement samples, the ratios of K/Ca, Si/Ca and Fe/Ca were higher than other dust samples in Asian dust but much lower than in other urban cities, indicating there were significantly differences in the contributions of the energy structure of K, Si and Fe in Xi'an. Most of the water-soluble calcium had high correlation with evaluated carbonate ($r=0.97$), implying that Ca²⁺ is in the form of CaCO₃ rather than other calcium minerals in Xi'an fugitive dust. The majority of K is insoluble ($K^+/K < 20\%$), showing that the fugitive dust can be separated from biomass burning contributions. A similarity of major elemental portions and variation tendency in accordance with the characteristics of construction dust were observed in four types of fugitive dust (soil dust, cement, construction, paved road dust) over Xi'an area which shows that construction sites have great influences on the composition of city fugitive dust in Xi'an.

Key words: Fugitive Dust, Xi'an city, Source apportionment, Construction dust

Spatial and Seasonal Variations of Mass and Chemical Composition for PM₁₀ in Xi'an, China

(T. Zhang¹, J.J. Cao^{1,2}, S.X. Liu¹, S.X. Yang¹)

¹ SKLLQG, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, 710075, China.

² Institute of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China.

Abstract: PM₁₀ samples were simultaneously collected in six sampling sites during spring, summer, autumn and winter in 2010, and then their chemical composition, including elements of Ti, Mn, Fe, Zn, As and Pb, water-soluble inorganic ions of Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻, organic carbon (OC), and element carbon (EC), were determined to evaluate the PM₁₀ levels and their chemical characteristics in Xi'an. The annual mean value of PM₁₀ mass concentration was 302.6 µg m⁻³ at Shengzhengfu site (north), 293.1 µg m⁻³ at Weidianji site (western), 266.3 µg m⁻³ at Dihuansuo site (south), 223.7 µg m⁻³ at Chanba site (eastern) and 254.9 µg m⁻³ at Gaolin site (upwind zone), 211.1 µg m⁻³ at Heihe site (downwind zone). The CD values calculated for the urban and background stations were 0.25, 0.20, 0.17 and 0.22 during spring, summer, autumn, and winter, respectively. Low CD values reflect the similarities in the composition of the aerosol between sites. The PMF results revealed that construction dust (22.7%) contributed significantly to the detected PM₁₀ mass, followed by secondary aerosol (22.3%), motor vehicle (18.3%), coal combustion (17.8%), soil dust (13.1%) and biomass burning (5.8%) at the urban site.

Keywords: PM₁₀, chemical composition, mass balance.

华北平原区域雾霾天气分析与数值试验

(张小玲¹ 唐宜西^{1,2} 赵秀娟¹ 熊亚军³)

1 中国气象局北京城市气象研究所, 北京, 100089

2 成都信息工程学院大气科学学院, 成都, 620225

3 北京市气象台, 北京, 100089

摘 要: 2013年1月中国中东部地区发生了多次持续雾霾天气, 对人体健康、交通运输、日常生活以及生态环境造成了严重影响。本文选取1月27-31日华北平原地区持续5天的雾霾天气进行分析, 并利用气象化学在线耦合模式WRF-Chem对持续雾霾期间的PM_{2.5}浓度以及气象要素进行模拟研究。结果表明, 区域雾霾过程期间华北平原高空以平直纬向环流为主, 地面多为弱气压场, 低层空气湿度大, 并有强逆温存在且维持时间比较长, 造成大气层结稳定、低层风速小(多偏南风维持)、高湿的典型静稳天气, 北京及其以南地区几乎处于空气停滞区, 边界层内污染物的水平和垂直扩散能力差, 高湿条件更易导致PM_{2.5}浓度在短时间内迅速升高, 高湿及PM_{2.5}的高浓度共同导致雾霾天气维持。实时运行的9km分辨率的华北区域WRF-Chem模式对此次雾霾过程期间PM_{2.5}浓度的形成和高浓度持续时间、消散减弱和结束的时间做出了较好的预报, PM_{2.5}浓度表现为“北低南高”的分布趋势。数值试验结果表明, 由于受地形和华北平原城市群高污染物排放的影响, 在弱气象场条件的影响下, 逐渐通过本地积累和城市间的输送造成区域性的重污染。特别是北京地处华北平原的西北边缘, 除京津有明显的高排放源外, 北京西南方向延伸至河北南段的诸多城镇形成大面积污染排放带, 在静稳天气条件下, 弱的偏南气流有利于把西南污染物和水汽输逐渐送到北京地区, 与本地累计的污染物叠加形成区域性重污染, 导致能见度下降, 造成严重的区域性雾霾天气。同时利用数值模式, 对本次雾霾过程中区域污染源排放强度消减试验表明, 对北京城区PM_{2.5}浓度贡献由大到小排列为: 冬季采暖季民用源>电厂排放>交通源排放>工业源排放; 扣除北京人为污染源排放后, 北京城区PM_{2.5}平均浓度可降低50%以上, 说明区域输送对北京城区的污染物浓度有明显影响。因此, 应对典型静稳天气条件下雾霾与重污染, 需加强静稳天气和重污染的预报预警, 加强区域联防联控, 加大多种污染源排放的综合治理和区域治理。

关键词: 区域雾霾, PM_{2.5}浓度, 气象条件, WRF-Chem数值试验, 区域输送

Observation of submicron aerosols at Mount Tai in east China from 2010 to 2012: Impact of different air masses on chemical components and size distribution

(Y.M. Zhang¹, X.Y. Zhang^{1,*}, J.Y. Sun¹, G.Y. Hu², X.J. Shen¹, T.T. Wang³, D.Z. Wang⁴, Y. Zhao⁴)

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

2. Wu Han University, Wu Han, China

3. Heilongjiang Province Meteorological Bureau, Harbin, China

4. Tai An meteorological bureau, Shan Dong province, Tai An, China

* Correspondence to X.Y. Zhang (xiaoye@cma.gov.cn)

Abstract. Real-time measurements of non-refractory submicron aerosols (NR-PM₁) were conducted using an aerodyne mass spectrometry (Q-AMS) at the summit of Mount Tai (1534m above sea level) in Shandong province, located in the center of the Central East China (CEC) region, from June 2010 to January 2012, as a part of National basic research project monitoring campaign. The mass concentrations and size distributions of non-refractory submicron particle (NR-PM₁) species (i.e., sulfate, nitrate, ammonium, chloride, and organics) were measured in situ at 5-min time resolution. Overall, 146 days valid data was obtained during the whole campaign, which covers four different seasons. The average total mass concentration of NR-PM₁ was 42.9 g m⁻³, with 31% sulfate, 32% organics, 19% nitrate and 18% ammonium. The average mass concentration of NR-PM₁ is highest (59.9 g m⁻³) in summer and lowest (31.9 g m⁻³) in spring. Species occupied different percentages in different seasons, sulfate in summer, Organics in fall and winter, while nitrate dominates the NR-PM₁ in spring respectively. To investigate the size-resolved mass concentrations of aerosol chemical components from different sources, seven air masses were clustered based on the 72 hours back trajectory with HYSPLIT model. Cluster I, IV and V with short pathway represent the local and regional sources, and the concentrations from these clusters were higher than that from cluster III and VI which originated from remote and clean North-West sources. According to the results of diurnal cycles for chemical species in NR-PM₁ higher at noon and lower at midnight from seven clusters, it was concluded that the site was controlled under the transitions between PBL and FT at daytime and nighttime. The size distributions of chemical species were different from different air masses, cluster I, II, IV, V and VII showed same shape with accumulation mode (500-600nm), the concentration at nighttime is lower than at daytime. For cluster VI and III, it demonstrated wider shape peaking at 300 nm, and

there were no obvious decrease in concentration at nighttime.

Keywords: NR-PM₁, Chemical species, mass concentration, Size distribution, Mt. Tai

1. Introduction

Atmospheric particles in the troposphere are highly variable in time and space[1]. They are an important component of the Earth's atmosphere, playing significant roles in atmospheric chemistry, climate change, visibility and public health. Aerosols, especially submicron aerosols that have relatively long atmospheric residence times, could be more detrimental to human health than larger ones[2] and change the earth's radiate balance through scattering and absorbing radiation and by altering cloud Aledo and precipitation.[3, 4].Detailed analyses of several properties of particles, including mass concentration, composition, and size distribution are keys in determining their hygroscopicity, ability of activation, and optical properties [5, 6] to understand the sources, mechanisms of aerosol toxicity [7] .

Along with the rapid economic growth and industrializing during the last decades, Hua Bei Plain (HBP) has been a polluted area with megacities, great industrial activity and huge populations [8].Anthropogenic emissions of aerosols with highly mass loading and complex compositions may have a significant impact on the regional and global climate, e.g., the interaction between aerosol and clouds in addition to the traditional cloud physics [9-11]. It has been pointed out that anthropogenic emissions from China contributed 66% and 57% for SO₂ and NO_x to Asian emissions in 2006 [12], and 49% for NH₃ in 2000[13]. The strongest emissions are in the central-eastern plains which include three megacities (Beijing, Tianjing, and Shanghai) and parts or entirety of the provinces of Hebei, Shangdong, Henan, Hebei, and Jiangsu[14]. Observations have revealed that anthropogenic aerosol particles from the North China plain (NCP) are transported long distances into remote areas [15-17].One complication of this transport, however, is that aerosols and aerosol-cloud interactions may differ depending on the region, its local pollutant concentrations, and the height above the ground surface[18, 19].

Numerous researches of North China plain (NCP) on air pollutions are usually carried out at ground level[20-22],but these ground-based results cannot completely represent the physical and chemical properties of aerosol particles at upper levels or in the free troposphere[23].Compared to aerosol particles at ground level, atmospheric environment in mountain area is unique because of the lower temperature, higher relative humidity (RH), and stronger solar radiation[8, 24-26]. Troposphere aerosols over mountain areas are derived mostly from long-range transport, and are thus representative of atmospheric characters in a larger scale[8, 27].

A few studies recently investigated particulate concentrations at Mt. Tai [8, 27-31] focusing on one or two seasons. No real-time measurements of size-resolved chemical compositions of non-refractory (NR) components with high time resolution for whole four seasons in

submicron aerosols at high elevated site have been reported in China. It is significant to get the characterization of four seasons for well understand the emissions of aerosols and the formation of secondary aerosols. The diurnal cycles of aerosols were also useful to examine the development of the planetary boundary layer (PBL) and investigate the aerosol transported to the free troposphere.

A main purpose of this study is to summarize the seasonal characterization of chemical properties in NR-PM₁, compare the aerosols from different air masses and their chemical features between the alternation of planet boundary layer and lower free troposphere at Mount Tai. We here report the average mass concentration, chemical species (sulfate, nitrate, ammonium and organics) and size distribution, diurnal cycles of non-refractory submicron aerosols in four seasons and different air masses. Moreover, the chemical properties of NR-PM₁ at daytime and nighttime from different air masses were also discussed in detail.

2. Experiment

2.1 Description of measuring campaign

This investigation is part of the project national basis research in China. Experiments were carried out at the summit of Mt.Tai (36.251N, 117.101E, 1534m a.s.l.). The highest mountain within HBP, locates in Shandong province. The nearest city to the Mt.Tai is Tai'an (population: 500 000), 15 km to the south (Fig. 1). The city of Ji'nan (capital of Shandong province, population: 2.1 million) is 60 km to the north. It is also the highest mountain near the East China Sea on the transport path of the Asian continental outflow and faces towards the Korean peninsula and Japanese Islands. Mount Tai is a famous suites place in China, and it has been declared by UNESCO to be a World Heritage site. Because its elevation of 1500 m places it close to the top of the PBL, it serves as a site suitable for investigating aerosol particles in the PBL over the highly polluted HBP.

From June 2010 to January 2012, aerosol instruments include aerodyne aerosol mass spectrometry (Q-AMS) (Aerodyne Research Inc. Boston, TX, USA), Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) (TSI 3936, TSI Asia Pacific Inc., Beijing, China), TDMPS (IFT, Leibniz Institute for Tropospheric Research, Germany) were located in an air-conditioned mobile container. The room temperature is within 25 ± 3°C to avoid the condensation of water vapor. Atmospheric air was sampled through a PM₁₀ impact and followed by a PM_{2.5} cyclone (Flow rate is 16.7lpm). The aerosol flow was dehumidified to a relative humidity below 30% by an automatic aerosol dryer unit [32] on the roof of the container before it was introduced into instruments.



Figure1. Map of Mount Tai (From Google Earth)

2.2 Instruments, QA/QC and data process

Q-AMS was employed to measure the mass concentrations and size distributions (60nm – 1 μ m) of sulfate, nitrate, ammonium, chloride and organics, with time resolution 5 minutes. In principle, aerosols are introduced through a critical orifice, separated from gaseous species by a series of aerodynamic lenses, focused into a particle beam and directed onto a vaporizer. After vaporization (at about 600 °C) and electron ionization at 70 eV, the chemical composition is determined by the analysis of the resulting mass spectrum measured by a quadrupole mass spectrometer (Q). The AMS measures the non-refractory fraction of submicron aerosol particles, which include components that evaporate at the standard vaporizer temperature of approximately 600 °C and excludes elemental carbon, sea-salt, metals, and crustal material. Several trace elements such as potassium (K) or sodium (Na) can't be determined quantitatively by the AMS, as only the non-refractory (NR) portion of the aerosol is measured by this type of instrument.[33-35]

Considered the expensive running consumer, The AMS was operated during five periods, i.e. 24 June -15 August (53 days), 22 September-11 October (19 days) in 2010, 26 March-20 April (26 days), 5 June-30 June (26 days), 22 October-1 December (41 days) in 2011. Except calibration and instrument failure time, datasets for 146 days were obtained totally.

The SMPS was used to monitor the number size distribution of aerosols at size range 12.6–552 nm and time resolution 5 minutes (2.5 minutes per scan, two scans) from July to December in 2010. The sheath flow rate of a differential mobility analyzer (DMA) was 4 L

min⁻¹, and sample flow rate 0.4 L min⁻¹. The bypass flow rate is 0.6 L min⁻¹, with condensation particle counter (CPC) fixed flow rate 1 L min⁻¹. CPC counts were corrected according to the dilution factor [22]. From December 25, 2010 till to end, the TDMPs and APS were used instead of SMPS for particle number size distribution (PNSD) measurement, covering the particle size from 3 nm to 2.5 μm (Shen et al., submitted). The PNSD was mainly served as correcting the Collection efficiency (CE) of AMS in this paper.

The CE of the AMS instrument is needed in order to estimate absolute mass concentrations of the aerosols [36]. The CE is closely related to particle characteristics and aerosol cluster, shape, chemical composition, size etc. Extensive inter-comparisons such as particle number concentration and filter-based ions concentration has been used to justify the CE factor. The CE=0.5 has been reported in many atmospheric studies from Europe, USA and China. [22, 35, 37-41]. Chemically speciated size distributions obtained during most field campaigns suggest that sulfate is generally internally mixed with other inorganic species and oxidized species[35]. Thus, the same CE is used for sulfate, nitrate and organics species since they will experience the same collection efficiency losses (Alfarra et al., 2004). In this paper, based on the number concentration of particles, a fixed particle Collection Efficiency factor of 0.5 is introduced to account for the incomplete detection of NR species due to particle bounce at the vaporizer and/or partial transmission of particles by lens. The comparison between recalculated SMPS mass concentration and the corrected AMS mass concentration was displayed in Figure 2.

Detection limits for AMS mass concentration were evaluated based on mass spectra of particle-free ambient air (i.e., air filtered with a HEPA filter). They were defined as 3 times the standard deviation of corresponding species signals in the particle-free air[22]. During this study, detection limits of sulfate, nitrate, ammonium, organics and chloride were 0.03 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 0.017 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 0.063 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 0.101 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, and 0.01 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ for 5 min average data, respectively.

2.3 Meteorological data

The hourly meteorological data were derived from an automatic weather station, including temperature (T), relative humidity (RH), wind direction (WD) and wind speed (WS). At this site, yearly average temperature was 5 ± 3 °C, 18 ± 3 °C and -7 ± 5 °C in summer and winter, respectively. RH was highest in summer, $90 \pm 20\%$ and lowest in spring (March-May) and winter, $40 \pm 20\%$. Lots of rain and fog occurred in summer days, and the total precipitation amount to 647 mm, about 74% of annual precipitation. The local wind direction was dominated by southwest and northeast. In summer, the most frequency wind from southwest and south, southwest and northeast are main wind directions in spring, and the southwest and west wind play more roles in fall, southwest, west, north and north east wind occurred in winter. Wind speed was higher in spring (7.0 ± 3.7 m s⁻¹) and winter (6.0 ± 7.9 m s⁻¹), and

lower in summer (5.0 ± 3.1 m s⁻¹) and fall (September–November, 5.3 ± 3.6 m s⁻¹).

2.4 Air Mass trajectory and cluster analysis

72-h back trajectories were computed every 6h, that is 00:00, 6:00, 12:00 and 18:00 in UTC using HYSPLIT-4.8 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectories) of National Oceanic and Atmospheric Administration, USA (NOAA) (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). The meteorological input of this analysis is from Air Resources Laboratory FNL data archive.

Trajectory clustering techniques, which assign trajectories into representative spatial groups, a popular method to combine the flow climatology and pollutant transport pathways with particle or gas measurements at a sampling station [42, 43]. For air mass trajectory visualization and statistical analysis applications, new visual software called TrajStat which is developed in a geographic information system (GIS)[44] was used to analyze the air masses clusters for this study.

3. Results and discussion

3.1 Comparison of AMS and reconstructed SMPS

According to the collection efficiency determination and the quality assurance, quality control methods, the result of NR-PM₁ mass concentration from AMS and the reconstructed mass concentration from number concentration of SMPS was shown in figure 2. Here, aerosol density used in SMPS mass calculations was assumed to be the average composition of (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃ and organics, whose densities are 1.77, 1.72, and 1.3 g cm⁻³, respectively. With a fixed CE of 0.5 was used for the entire campaign, there was generally good correlation between the reconstructed AMS and SMPS/TDMPS mass data. Correlation coefficient (r^2) of AMS mass and SMPS mass is 0.896, and the slope reach 1.033. Similar result also obtained with fixed CE 0.5 for Beijing campaign [20, 22, 41].

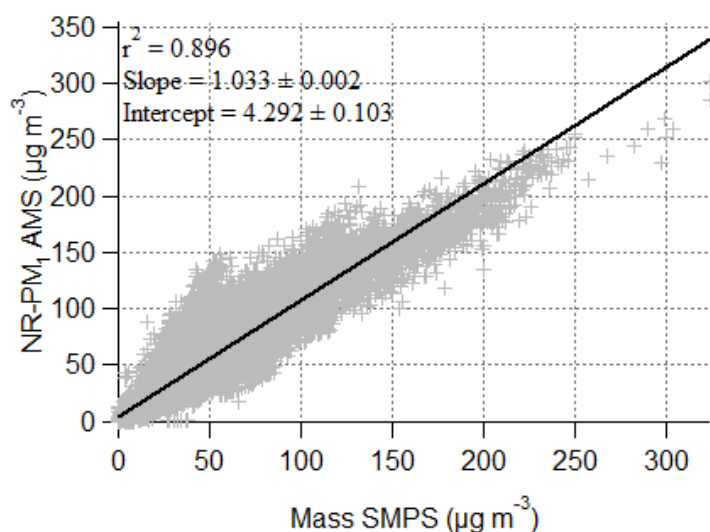


Figure2. Comparison between AMS and SMPS

3.2 Results of cluster analysis

Seven main clusters are classified based on calculated results from Trajstat and HYSPLIT-4.8 at Mount Tai (Figure 3). It indicates that the air mass of cluster I (occupied 21.9% of all clusters) starts from Yellow sea and go through the eastern Shandong peninsula in local scale. So both sea salt and ground-level air pollutants from Shandong peninsula were transported to the summit of Mt. Tai. Cluster II (8.4%) shows the air mass from Heilongjiang province, and transport through the NCP (North China Plain) including Tianjin and Hebei province, travelling at regional range. Cluster III (11.1%) come from remote north-west of China, transport above 3000m and then swept through Hebei province move to Tai'an in high speed. Cluster IV (20.2%) is the shortest air mass from south, starts at Xuzhou in Jiangsu province, which suffer from the serious pollution of biomass burning in summer[45-47]. The nearest city Tai'an also locates the south foot of Mount Tai. The local pollutants around the location and regional emissions may be the main sources of Mount Tai. Cluster V (20.4%) is a short one too, whose air mass back trajectory from the north of Mount Tai, such as Chengde in Hebei province, pass through Bohai and Shandong peninsula. Cluster VI (6%) is another remote air mass from north-west of China, more west and further than that of cluster III. Cluster VII (12.1%) represents the regional source from North West of Mount Tai.



Figure3. Cluster results from Mount Tai

It can be concluded that the most frequent air masses are from cluster I, cluster IV and cluster V, representing the local/regional pollutants from Shandong peninsula, part of NCP, ocean and the north of Jiangsu province at most of time (above 60%). The long-range transport air

mass from cluster VI occur the least, cluster II and cluster VII transport similar distance from different direction. The local emission and regional pollutants influence the Mount Tai at high frequency.

3.3 Temporal variation of NR-PM₁ species

An overview picture for mass concentrations (Figure 4a) of different species (sulfate, nitrate, ammonium and organics), and their mass size distribution (Figure 4b) during the campaign was shown in Figure 4. The mass concentrations of these species vary dramatically throughout the whole period, from hundreds to several $\mu\text{g m}^{-3}$ with average value $34 \mu\text{g m}^{-3}$. Organics occupies 32% of total NR-PM₁. Time series variation of chemical species concentration showed the highest mass concentrations and higher organics than In October 2010 and June 2011 comparing with other periods. It is well known that 1st to 7th in October are the National Day's holidays, which is called "golden week" for tourism. According to the data from the Shandong tourism statistics online government integrated platform (<http://lytj.sdta.cn>), it was reported that around 30195 thousands persons/times visit the Shandong provinces for trip, and about 3000 thousands persons/times visit the Tai'an city during the golden week in 2010. Local/ regional emission from tourists is a considerable fraction for Mount Tai in October. In terms of the high concentration in June 2011, it may be related with the emission of biomass burning. Fire spot data couple with backward trajectory analysis proved

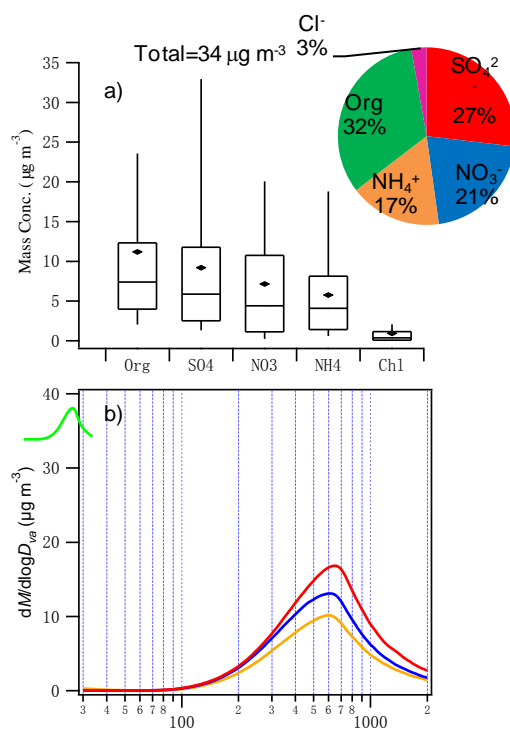


Figure4. The average mass concentration (a, with percentile of 5%, 25%,50%,mean,75% and 95% for Box plot) and size distribution (b) for organics, sulfate, nitrate and ammonium

the influences of emissions from biomass burning in June 2006 [45], and MODIS data (<http://lance-modis.eosdis.nasa.gov/cgi-bin/imagery/firemaps.cgi>) also verified the fire spots around the site in June 2011. In addition to the organics, sulfate is also a dominant component in NR-PM1 especially under low pressure and high relative humidity, benefiting for the gas-particle transformation such as in summer. The strongest emission of SO₂ in the central-eastern plains results in the high loading of sulfate definitely. Relative high nitrate was observed during end of March and beginning of April compare to other periods. Shan Dong province is the largest agriculture province in China, agricultural activities in spring is very active, the application of nitrogenous fertilizer and agricultural activities increase the precursor of nitrate and ammonium. In addition, the relative low temperature is favorable for NO₂ to transform to the nitrate.

Average mass size distribution of chemical species showed a dramatic accumulation mode with peaking at 600nm during the whole campaign. Organics contributes more than other species from within 30-2000nm, Sulfate occupies the second level, ammonium has lowest concentration. This characterization of size mode is similar with several research works of urban sites in the world [1, 20, 48, 49].

3.4 Seasonal variation of chemical mass concentration and size distribution

The seasonal average mass concentrations and size distributions of species were displayed in Figure 5. Generally speaking, the mass loading of NR-PM1 is highest in summer (59.9 g m⁻³) and lowest in spring (31.9 g m⁻³). This level is greater than the upper mountain-convective layer and lower free troposphere site spring time (1.9 g m⁻³) in Whistler Mount[50], higher than March (33.7 g m⁻³) data in Mexico city[51]. Compare with the ground measurement at NCP, the NR-PM1 in mount Tai is lower than that of four seasons in Beijing, which is 87 g m⁻³ in spring, 94 g m⁻³ in summer, 51 g m⁻³ in fall and 73 g m⁻³ in winter. Because the elevation of Mount Tai, both air uplift from PBL and that in free troposphere impact the mass level with the alternation between PBL and FT. The dilution of clean air from free troposphere results in the relative lower average mass level in Mount Tai than the ground measurement.

For the chemical species concentration, sulfate dominant the NR-PM1 (34%) in summer. And it is comparable to the same season in Beijing (17.84 g m⁻³) in spite of the different yearly measurements. The higher temperature, high humidity, low pressure and abundant precursor SO₂ make the strong production of sulfate aerosol, and this result was also investigated in several ground and high altitude measurements in different year [14, 41]. Sulfate pollutions especially in summer is a hard challenge for NCP. Nitrate occupied highest percentage in spring, attributing 28% to NR-PM1. The most abundant nitrate is not only due to high nitrogen oxides in HBP region from industrial emission but also probably due to the unique atmosphere environment, because higher humidity and lower temperature of

mountaintop atmosphere are favorable for the transformation of HNO₃ from gas to solid phase [27]. But in Beijing, the highest nitrate level occurred in summer, relating to the vehicle emission and the photochemical reactions. Except a little lower in fall, ammonium keeps the similar level at the four seasons in Mount Tai.

For organics, the mass loadings of organics were higher than other species in fall and winter. Ground measurements results displayed organics dominant all the seasons in Beijing[41]. The differences of local emission from the high altitude site and ground site contribute to the different chemical component result. The highest mass level for organics in fall may be due to the large quantity of tourists on national day's holidays and the increasing emission from incense burning. In winter, both increasing of coal combustion and the low temperature made the high organics concentration.

Moreover, principal component analysis (PCA) with time series of two AMS tracer ions m/z 44 (mainly CO₂⁺) and m/z 57 (with major contribution of C₄H₉⁺ in urban areas) was used to deconvolve two OA factors with chemical and physical meaning – an oxygenated OA (OOA) and hydrocarbon-like OA factor (HOA) [20, 52]. The percentage of HOA and OOA in OA were also displayed in figure 5 in Mount Tai. It is shown that the organics in Mount Tai is dominated by OOA in four seasons, which with highest fraction in summer (80%) and lowest fraction (52%) in winter. These fractions are more than that in Beijing, and it indicated that the organics is more ageing than at urban areas with long-distance transport. The summer result gets the same level of urban downwind sites in the global research of OA [53]. More detail study about the evolution and processes of OA in Mount Tai will be discussed in a separated paper.

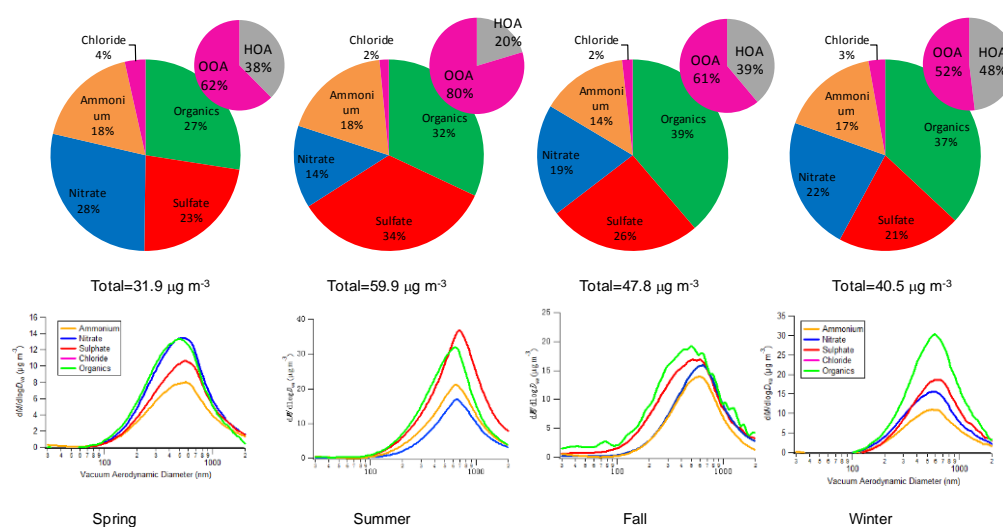


Figure 5. Seasonal mass and size characterization of species

Considering the size distributions of chemical components, accumulation mode peaking at ~500 nm in vacuum aerodynamic diameter (D_{va}) was showed in the four seasons. Organics

display broader shape and peaking at smaller diameters. In spring, organics and nitrate display the same shape peaking at 400nm, while sulfate and ammonium peaking at 600nm. It suggested that the nitrate and organics underwent the same evolution and ageing process. Nevertheless, the aerosols probably present in external mixtures of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and organics from different sources. For the intense solar radiation, active photo-chemical reaction and high relative humidity result in the same peaking size of sulfate, nitrate and ammonium, which reflect the same ageing process in summer. It was reported that the sulfate oxidation ratios in summer was 57% which indicating stronger oxidation of SO_2 to form sulfate[14]. Additionally, aqueous oxidation in typical cloud can occur at a rate of 1000% per hour [54]. The stronger photochemical and in-cloud processes enhanced the growth of sulfate to larger size range. On the other hand, wider organics distribution in small size maybe related to the primary OA emission [53]. In fall, both organics and sulfate showed more contribution in small size, and peaking at 400nm. Several new particle formation events and the primary emission from incense burning are the main factors for the small organics and sulfate particles. In winter, same size distributions were observed for these four species, indicating the similar sources, process and also their internal mixing mechanism.

3.5 Diurnal cycle pattern of species in four different seasons

It is well known that the thermal circulations common to mountainous areas can result in enhanced vertical transport and greater PBL heights than what is found over relatively flat terrain. Daytime increases in aerosol parameters at the site were mainly attributed to PBL growth that is enhanced by slope winds[55]. Owing to a shift in boundary layer height during daytime and nighttime, the site may be influenced by both planetary boundary layer and free troposphere. To investigate the influence from PBL and FT in Mount Tai, diurnal cycles of four main chemical species, sulfate, nitrate, ammonium and organics in four seasons were examined and are shown in Figure 6.

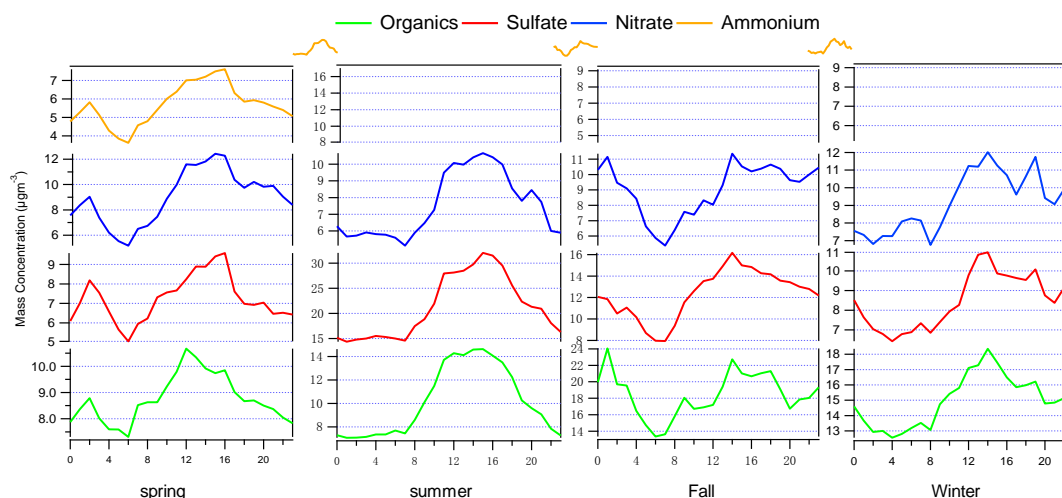


Figure6. The diurnal cycle for chemical species in four seasons

Overall, the diurnal cycles of these species demonstrate the same pattern, broad maximum were displayed in the afternoon (around 14:00) and lower at night and early morning in the four seasons. It is just contrary to diurnal cycles at ground, which showed maximum value at late-night and early-morning, and minimum in the afternoon[41]. The concentrations of chemical species start to go up at about 8:00 in the morning and decrease to the minimum level at 20:00 in Mount Tai. Same diurnal cycle results were drawn based on the water-soluble ions at the same site in 2006 [14]. But no species with pronounced diurnal patterns was observed at Whistler Peak [50], and being pointed out that the trans-pacific FT influenced the Whistler Peak more than PBL.

Daytime increases in aerosol concentration at the site were mainly assumed to be responsible for the transport of valley air to high-elevation measurement sites with the drivers of convective uplift mechanisms. On the contrary, with the solar radiation decrease, the PBL goes down at nighttime, and during light wind conditions, a residual layer of BL constituents often remains above the nocturnal BL for all or part of the night. In summer, a more distinct diurnal variation for the species was observed, reaching peak from 12:00 and last for 4 hours, then decrease to minimum at midnight till to the morning. Suthawaree [45] employed the meteorological conditions to calculate the PBL height at Mount Tai, showing that the PBL height can reach a maximum of around 4000m at midday and a minimum of 200m during the night to early morning period, and with average 2200 and 600m for the month of June respectively. It is noted that there is fluctuate on the species concentrations at night time in spring and fall, the weaker dynamic motions and the height of residual layer maybe attribute to the variation. The high mass level for the species at Mount Tai is related to the transport of polluted air from the lowland areas due to the strong daytime convective mixing within the PBL [30, 56]. At night time and early morning, the height of PBL goes to the low land, and Mount Tai may stay at FT layer. Given these facts, Mount Tai is lean to be influenced by PBL at midday and FT at nighttime. It is significant to investigate the differences between nighttime and daytime to estimate the impacts from anthropogenic activities.

3.6 Chemical components in NR-PM₁ with different clusters

In section 3.2, seven air masses were clustered during the whole campaign in Mount Tai. In order to study the impact from different air masses, the average chemical mass concentrations of NR-PM₁ from the seven different clusters were processed and displayed in table1. The results indicate that the concentration of NR-PM₁ from cluster I, cluster IV and cluster V is higher than that from other clusters, which is 58.21 g m⁻³, 51.08 g m⁻³ and 47.92 g m⁻³ respectively. The cluster image shows that these air masses from the regional area of Shandong province, south of Mount Tai and NCP. Pollutions from local and regional heavy emission such as industrial, traffic, biomass and fossil fuel burning emissions affect the site mostly. The mass concentrations from cluster II and cluster VII are lower than that from

cluster I, IV and V. The lowest average mass concentration is from cluster III and VI, with 16.42 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 13.62 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectively. The transport distances of cluster III and VI are further than that of cluster II and cluster VII. The clean air from clean location of China is able to blow the pollution of Mount Tai away that result in the

Table1. The average chemical mass concentration from 7 clusters ($\mu\text{g m}^{-3}$)

	Organics	Sulfate	Nitrate	Ammonium	Chloride	NR-PM ₁
Cluster-I	18.2	17.6	11.2	10.2	1.0	58.2
Cluster-II	12.8	9.1	7.4	5.8	0.8	35.9
Cluster-III	6.8	3.7	2.9	2.5	0.5	16.4
Cluster-IV	16.8	15.6	9.0	8.7	0.9	51.1
Cluster-V	16.4	11.4	10.9	8.1	1.2	47.9
Cluster-VI	5.2	3.4	2.5	2.1	0.4	13.6
Cluster-VII	12.7	6.8	8.0	5.4	1.0	33.9

low concentration but may bring about high concentration to its downwind places Compare the mass levels from cluster III and VI, it still at high level, but at the same level as Korea and Japan (11-13 $\mu\text{g m}^{-3}$). The Pacific-transported air mass with the pollutions maybe influenced these two sites by outflow from China.

Organics is the dominant species (on average account for 35%) in NR-PM₁ from all clusters. Sulfate (average 26%) is the second important species. Nitrate and ammonium amount cannot be ignored which occupied 20% and 17%, while chloride contributes a small fraction (average 2%) of NR-PM₁. These findings are consistent with many observation from rural/remote and metropolis in China, e.g. Beijing [20, 41], Yufa [21], Pearl River Delta [57]. It is note that the AMS only measures the more volatile NH₄NO₃ and NH₄Cl and has almost no detection for NaCl and NaNO₃ under its typical heater temperature of 600°C. NaCl from Yellow Sea will brought by cluster I, but for the limitation of AMS, this kind of episode could not be detected during this experiment.

3.7 Chemical components from clusters in PBL and FT

Mechanical and dynamic lift can play an important role in transporting lowland air to mountain observatories. Dynamic lift can also at times bring PBL air to summits through upward motions associated with cyclones, fronts, or mountain waves.

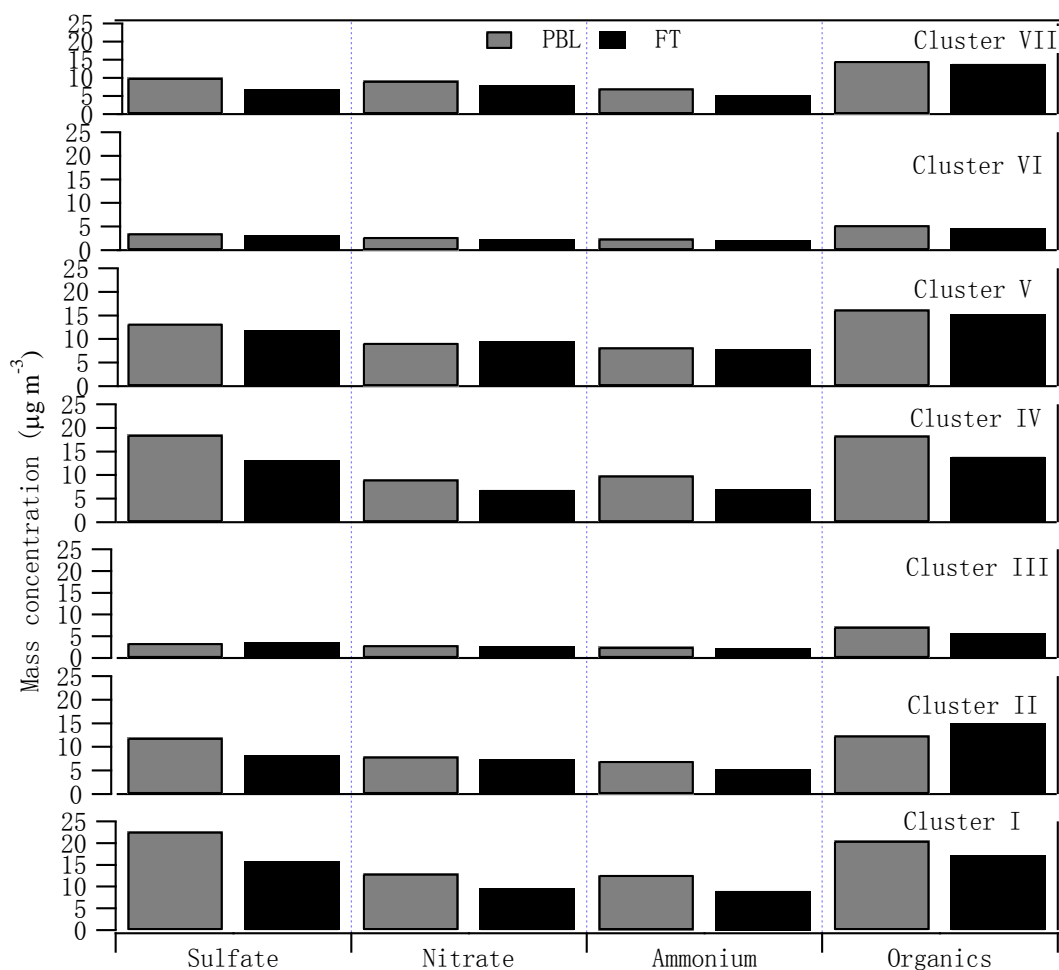


Figure 7. The average mass concentration from different cluster under PBL and FT

With the uplift and down slope of the PBL, obvious diurnal cycles of chemical species were discussed in section 3.5. In order to estimate the impacts from anthropogenic emission from different sources, species concentration at daytime (averaged from 8:00 to 20:00) and nighttime (averaged from 20:00 to 8:00) from seven clusters were recalculate and shown in Figure 7. It is assumed that the results at daytime refer to the PBL and nighttime results refer to the FT.

Distinction between PBL and FT for chemical species average concentration from cluster I and cluster IV were obvious, which the species concentration under PBL were higher than that under FT. Under PBL, sulfate is 22.6 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 18.6 $\mu\text{g m}^{-3}$, organics is 20.54 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 18.39 $\mu\text{g m}^{-3}$, nitrate is 12.97 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 9.06 $\mu\text{g m}^{-3}$, ammonium is 12.67 $\mu\text{g m}^{-3}$, 9.89 $\mu\text{g m}^{-3}$ as well. A large amount of pollutions were transported to the summit of Mount Tai through convection motion with these two direction air masses, which swept over Shandong peninsula, South of Mount Tai and North of Suzhou. Under FT, sulfate and ammonium is about 70% of that under PBL, organics and nitrate is about 75% of that under

PBL. Although the site maybe influenced by FT at night, the mass loading level is comparable to that at the ground measurement. The high species concentration in PBL and FT cannot be ignored for their impacts on changing the activation of cloud condensation nuclei (CCN) and the regional climate.

For cluster II, both sulfate and ammonium decrease under FT, but no decline for nitrate and increase for organics. The increase of organics probably results from the North of China through horizontal convection at FT layer. The weak increase for nitrate from cluster V at FT can be explained by the nocturnal reaction of NO_3 , but it is not very clear about the augment. In comparison with cluster I, II, IV, V and VII, the mass concentrations from cluster III and VI are lowest. Sulfate is about 3.5 g m^{-3} , nitrate is above 2.5 g m^{-3} , ammonium is 2.5 g m^{-3} , and organics is 6 g m^{-3} . Clean air from the clean and remote location of north-west of China lead to the low concentration mainly. In contrast the species concentration at PBL with that at FT, no obvious differences were observed. It is concluded that Mount Tai is not under the controlling of PBL when the air from cluster III and cluster VI.

3.8 Size-dependent chemical components in PBL and FT

Figure 8 summarizes the average size-resolved composition of aerosol species from seven clusters at daytime and nighttime. Daytime data are in solid lines, and nighttime in dash lines. Generally speaking, organics demonstrate wider peak than other species for all the clusters. Except cluster III and VI, similar size distributions of species at daytime and nighttime for cluster I, II, IV, V and VII were observed, with an accumulation mode peaking around 600nm. For cluster III and VI, all the species show a broader distribution that extends to smaller sizes, with peaks at 500nm for cluster III and even at 150 nm for cluster VI. The different size distribution related to the aerosol sources and process. Air from cluster I, II, IV, V and VII represent the different direction of local/regional pollutions transported to high-elevation measurement sites by convective uplift mechanisms, as well as the gas-particle transformation and ageing process. The size distributions of these chemical components show the same shape at daytime and nighttime, consistent with that observed at the ground measurements, suggesting that the site is subject to the influences of PBL at daytime and FT with residual layer at nighttime. For cluster VI, the obvious peak at small size is a result from new particle formation events under the favorable meteorological situations. Dominants on sulfate and organics at Aitken mode verified the two species participant into the new particle formation and growth processes.

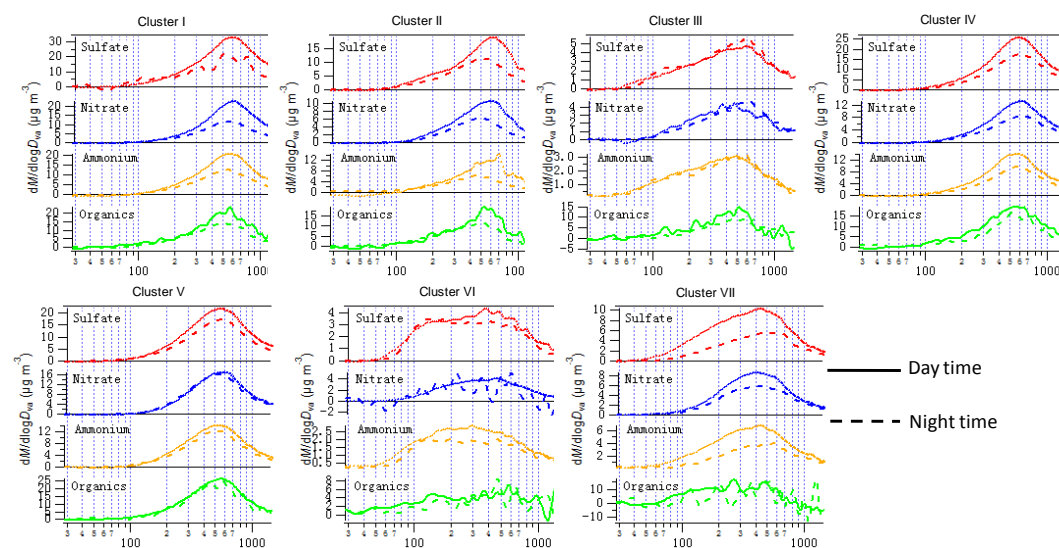


Figure 8. Average size distribution of species from seven clusters in daytime and nighttime

Investigating size-resolved mass concentration of main species sulfate, nitrate, ammonium and organics in NR-PM₁ between daytime and nighttime from seven clusters, it is higher at daytime than that at nighttime over the interested size range from cluster I, II, IV, V and VII. The movements of uplift and down lift for the mixture boundary layer during daytime and nighttime result in the increase/decrease of species concentrations.

No obvious differences on size-resolved concentrations at daytime and nighttime from cluster III and VI were concluded, moreover the size distribution of these species were also same. The same on the mass concentration and the size distribution on species at daytime and nighttime, indicating that the site is controlled by the free troposphere most of time for these two clusters again.

4. Conclusion

The mass concentrations and chemically-species size distributions of submicron particles were characterized in situ with an Aerodyne mass spectrometer deployed at the peak of Mount Tai from June 2010 to January 2012. The concentration, composition and size distributions of NR-PM₁ varied dynamically in Mount Tai, suggesting influences from local emission, regional and remote transport under the different meteorological situation and the complex processed. The mass level in Mount Tai is lower than that in Megacities such as Beijing, but higher a lot than some cities and Mount sites in US and Europe. The Seasonal features for the chemical species including sulfate, nitrate, ammonium and organics were summarized in this paper. The highest season of NR-PM₁ is in summer, the lowest season is in spring. Sulfate nitrate and organics aerosols prevailed at Mount Tai. Sulfate dominant NR-PM₁ in summer, Organics play important role in summer, fall and winter, while nitrate prominent in spring. The average size distributions appear similar in four seasons, with a

large accumulation mode peaking around 600nm. Different mixing states for species observed in different seasons, which showed internally mixing of nitrate and organics in spring, and organics and sulfate in fall. In addition, OA at Mount Tai was composed by large quantity of oxidized organic aerosols, that OOA occupied 80% and 60% in summer and winter respectively.

Seven main clusters were classified by back trajectory and trajstats analysis method. Three short path from north, east and south of Mount Tai, two medium path from north and north west of site, and two remote path from north west of Mount Tai. The higher mass concentrations are, the shorter the air travelling. The air quality of Mount Tai was impact by the serious pollution from the Shandong peninimum, NCP and North of Suzhou. The air masses of cluster III and VI from North-west bring clean and dry air to the site to sweep the pollution away.

Diurnal cycles of species in four seasons show peak at afternoon and valley at midnight and early morning. This particular diurnal cycle is related with the dynamic convective motion of planet boundary layer, and mount Tai is more likely locates in PBL at daytime and FT at midnight. Chemical mass concentration and size distribution of seven clusters in PBL and FT were researched also. It indicated that the Mount Tai was controlled by PBL at daytime and FT at nighttime for air masses from cluster I, II, IV, V and VII, but it is controlled by FT at the whole day from cluster III and VI.

Acknowledgements

This research was supported by the grants National Nature Science Foundation of China (No.41275141, No.41175113), National Key Project of Basic Research (2011CB403401), and Specific Team Fund of CAMS.

References

1. Zhang, X.Y., et al., Atmospheric aerosol compositions in China: spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols. *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 2011. **11**: p. 26571–26615.
2. Ramgolam, K., et al., Size-partitioning of an urban aerosol to identify particle determinants involved in the proinflammatory response induced in airway epithelial cells. *Part. Fibre Toxicol*, 2009. **6(10)**, doi:10.1186/1743-8977-6-10.
3. Charlson, R.J., et al., Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 1992: p. 255, 423-430, doi:10.1126/science.255.5043.423.
4. IPCC, In: Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)The scientific basis, contribution of working group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on climate change. 2007, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.
5. Andreae, M.O. and D. Rosenfeld, Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and

sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews* 2008. **89**: p. 13-41.

6. Lohmann, U. and J. Feichter, Global indirect aerosol effects: A Review. *Atmos. Chem. Phys*, 2005. **5**: p. 715-737.
7. Peng, R.D., et al., Seasonal analyses of air pollution and mortality in 100 US cities. *Am. J. Epidem*, 2005. **161**: p. 585-594.
8. Li, W.J., et al., Individual particle analysis of aerosols collected under haze and non-haze conditions at high-elevation mountain site in the North China plain. *Atmos Chem Phys*, 2011. **11**: p. 11733-11744.
9. Twomey, S., Pollution and the planetary albedo. *Atmos. Environ*, 1974. **8**: p. 1251-1256.
10. Albrecht, B.A., Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, 1989. **245**: p. 1227-1230.
11. Menon, S., et al., Climate effects of black carbon aerosols in China and India. *Science*, 2002. **297**: p. 2250-2253.
12. Zhang, X.Y., et al., Changes of atmospheric composition and optical properties over Beijing. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2009. **90(11)**: p. 1633-1651.
13. Streets, D.G., et al., An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *J. Geophys. Res.*, 2003. **doi:10.1029/2002jd003093**.
14. Zhou, Y., et al., Continuous observations of water-soluble ions in PM_{2.5} at Mount Tai (1534 m.a.s.l.) in central-eastern China. *J. Atmos. Chem* 2009. **64**: p. 107-127, DOI 10.1007/s10874-010-9172-z.
15. Jacob, D.J., et al., Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) aircraft mission: Design, execution, and first results. *J. Geophys. Res.*, 2003. **108,9000**, **doi:10.1029/2002JD003276**.
16. Jaffe, D., et al., Transport of Asian air pollution to North America. *Geophys. Res. Lett.*, 1999. **26**: p. 711-714.
17. Kahn, R., et al., Environmental snapshots from ACE-Asia. *J. Geophys. Res.*, 2004. **109, D19S14**, **doi:10.1029/2003JD004339**.
18. Rosenfeld, D., Suppression of Rain and Snow by Urban and Industrial Air Pollution. *Science*, 2000. **287**: p. 1793-1796.
19. Wild, M., Global dimming and brightening: A review. *J. Geophys. Res.*, 2009. **114**: p. D00D16, **doi:10.1029/2008JD011470**.
20. Sun, J.Y., et al., Highly Time- and Size-Resolved Characterization of Submicron Aerosol Particles in Beijing Using an Aerodyne Aerosol Mass spectrometer. *Atmos. Environ.*, 2010. **2010(44)**: p. 131-140.
21. Takegawa, N., et al., Variability of submicron aerosol observed at a rural site in Beijing in the summer of 2006. *J. Geophys. Res.*, 2009. **doi:10.1029/2008JD010857**.
22. Zhang, Y.M., et al., Characterization of New Particle and Secondary Aerosol Formations in Summertime at Urban Beijing, China. *Tellus B*, 2011. **63B**: p. 382-394.
23. Pratt, K.A. and K.A. Prather, Aircraft measurements of vertical profiles of aerosol mixing states. *J. Geophys. Res.*, 2010. **115**: p. D11305, **doi:10.1029/2009JD013150**.

24. Decesari, S., et al., The water-soluble organic component of sizesegregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia. *Atmos. Environ.*, 2005. **39**: p. 211-222.
25. Seinfeld, J.H., et al., ACE-Asia: Regional climatic and atmospheric chemical effects of Asian dust and pollution. *B. Am. Meteorol. Soc.*, 2004. **85**: p. 367-380, doi:10.1175/BAMS-85-3-367.
26. Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley, New York, 1998.
27. Wang, G., 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.*, 2011. **11**: p. 4221-4235.
28. Fu, P., et al., Contributions of biogenic volatile organic compounds to the formation of secondary organic aerosols over Mt. Tai, Central East China. *Atmos. Environ.*, 2010. **44**: p. 4817-4826.
29. Fu, P., et al., Molecular characteristics, sources and temporal variations of summertime organic aerosols in the troposphere over Mt. Tai, North China Plain. *J. Geophys. Res.*, 2008. **113**: p. D19107, doi:10.1029/2008JD009900.
30. Ren, Y., et al., Measurement of gas-phase total peroxides at the summit of Mount Tai in China. *Atmos. Environ.*, 2009. **43**: p. 1702-1711.
31. Yamaji, K., et al., Impact of open crop residual burning on air quality over Central Eastern China during the Mount Tai Experiment 2006 (MTX2006). *Atmos. Chem. Phys.*, 2010. **10**: p. 7353-7368, doi:10.5194/acp-10-7353-2010.
32. Tuch, T.M., et al., Design and performance of an automatic regenerating adsorption aerosol dryer for continuous operation at monitoring sites. *Atmos. Meas. Tech.*, 2009. **2**: p. 417-422.
33. Allan, J.D., et al., A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Aerosol Science*, 2004. **35**: p. 909-922.
34. Jayne, J.T., et al., Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Science and Technology*, 2000. **33:49--70**.
35. Canagaratna, M.R., et al., Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrom. Rev*, 2007. **26**: p. 185-222.
36. Alfarra, M.R., et al., Characteristics of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne aerosol mass spectrometers. *Atmos. Environ.*, 2004. **38**: p. 5745-5758.
37. Drewnick, F., et al., Measurement of ambient aerosol composition during the PMTACS-NY 2001 using an Aerosol Mass Spectrometer. Part I: Mass concentrations. *Aerosol Science & Technology. Aerosol Sci. Technol.*, 2004. **38(S1)**: p. 92-103.
38. Matthew, B.M., A.M. Middlebrook, and T.B. Onasch, Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols. *Aerosol Sci. Technol*, 2008. **42 (11)**: p. 884 - 898.
39. Salcedo, D., et al., Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry : Results from the CENICA Supersite. *Atmos Chem Phys* 2006. **6**: p. 925-946.

40. Takegawa, N., et al., Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS): Intercomparison with other aerosol instruments. *Aerosol Sci Technol*, 2005. **39**: p. 760–770.
41. Zhang, Y., et al., Seasonal characterization of components and size distributions for submicron aerosols in Beijing. *SCIENCE CHINA:Earth Sciences*, 2012. **55(1)**: p. 1-11.
42. Dorling, S.R., T.D. Davies, and C.E. Pierce, Cluster analysis: a technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry - results from Eskdalemuir, South Scotland. *Atmospheric Environment*, 1992. **26A**: p. 2583-2602.
43. Sirois, A. and J.W. Bottenheim, Use of backward trajectories to interpret the 5-year record of PAN and O₃ ambient air concentrations at Kejimikujik National Park, Nova Scotia. *J.Geophy.Res*, 1995. **100**: p. 2867-2881.
44. Wang, Y.Q., X.Y. Zhang, and R.R. Draxler, TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data. Manuscript, 2012.
45. Suthawaree, J., et al., Measurements of volatile organic compounds in the middle of Central East China during Mount Tai Experiment 2006 (MTX2006): observation of regional background and impact of biomass burning. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010. **10**: p. 1269-1285.
46. Wang, T., et al., Emission characteristics of CO, NO_x, SO₂ and indications of biomass burning observed at a rural site in eastern China. *J. Geophys. Res.*, 2002. **107(D12)**: p. 4157, doi:10.1029/2001JD000724.
47. Woo, J.H., et al., Contribution of biomass and biofuel emissions to trace gas distributions in Asia during the TRACE-P experiment, . *J. Geophys. Res.*, 2003. **108(D21)**: p. 8812, doi:10.1029/2002JD003200.
48. Allan, J.D., et al., Quantitative Sampling Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. Part 2: Measurements of Fine Particulate Chemical Composition in Two UK Cities. *J. Geophys. Res.* , 2003. **108**, 4091.
49. Jimenez, J.L., et al., Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *J.Geophys.Res.*, 2003. **108,D7,8425,doi:10.1029/2001JD001213**.
50. Sun, Y., et al., Size-resolved aerosol chemistry on Whistler Mountain, Canada with a high-resolution aerosol mass spectrometer during INTEX-B. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009. **9**: p. 3095-3111.
51. Aiken, A.C., et al., Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009. **9**: p. 6633-6653.
52. Zhang, Q., et al., Time- and size-resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh: Implications for aerosol sources and processes. *J. Geophys. Res.*, 2005. **110(D07S09)**: p. doi:10.1029/2004JD004649.
53. Zhang, Q., et al., Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geo.Res. LETTERS*, 2007. **34**: p. L13801, doi:10.1029/2007GL029979.
54. Pandis, S. and J. Seinfeld, Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry. *J. Geophys. Res.*, 1989. **94**: p. 1105-1126.
55. Coen, M.C., et al., Aerosol climatology and planetary boundary influence at the Jungfraujoch analyzed

by synoptic weather types. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011. **11**: p. 5931-5944.

56. Gao, J., et al., Observational study of ozone and carbon monoxide at the summit of mount Tai (1534 ma.s.l.) in central-eastern China. *Atmos. Environ.*, 2005. **39**: p. 4779-4791.

57. Huang, X.F., et al., Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010. **10(18)**: p. 8933-8945.

北京市大气中醛酮化合物和 BTEX 来源和浓度变化特征

摘要: 本研究于 2008 年 7 月-2010 年 8 月期间对北京市大气中的醛酮化合物和 BTEX 进行了同步观测研究,对大气中的醛酮化合物主要采用了 2,4-二硝基苯肼(DNPH)涂敷的硅胶柱吸附和高效液相色谱分析的方法,对大气中的 BTEX 主要采用了 Tenax-TA 吸附/二次热解析/毛细管气相色谱法(GC-PID4400)分析的方法。大气中主要醛酮类化合物(甲醛、乙醛和丙酮)存在明显的年际变化特征,甲醛和乙醛的浓度之和的年增长率为 10%左右,而不规则的丙酮浓度以及甲醛/丙酮和乙醛/丙酮比值的季节变化表明其可能受当地不规律排放源的影响。三种醛酮化合物的季节平均浓度分别为:夏季($50.5 \mu\text{g m}^{-3}$)>春季($39.7 \mu\text{g m}^{-3}$)>秋季($37.7 \mu\text{g m}^{-3}$)>冬季($31.3 \mu\text{g m}^{-3}$),除冬季以外,浓度日变化最大值出现在 14:00 左右,表明光化学二次形成是大气醛酮类化合物的一种重要来源。利用特征比值法估算了夏季光化学二次形成对大气中甲醛和乙醛的最大贡献率为 47.6-60.3%。北京市大气中 BTEX 的浓度年增长率为 15%,并且存在显著日变化和季节变化特征:冬季($31.9 \mu\text{g m}^{-3}$)>秋季($27.2 \mu\text{g m}^{-3}$)>春季($23.2 \mu\text{g m}^{-3}$)>夏季($19.1 \mu\text{g m}^{-3}$),浓度日变化呈现早晚峰值,中午低谷值,表明汽车尾气是北京市大气中 BTEX 的重要来源。采用苯与甲苯特征比值分析表明,北京市冬季民用煤炉取暖以及夏季高温加剧的溶剂剂和涂料的挥发对北京市大气中 BTEX 也具有重要贡献。

行驶车辆对城市街谷内空气流动与污染物扩散的影响

— 基于拉格朗日模型的数值模拟

(张云伟, 顾兆林*, 段翠娥, 苏磊杰)

西安交通大学, 西安, 中国, 710049

通讯作者: 顾兆林教授, e_mail: guzhaolin@mail.xjtu.edu.cn

摘 要: 行驶车辆诱导空气流动及湍流也是影响街谷内空气流动与污染物扩散的重要因素, 尤其在街谷的底部。本文通过街谷内单个车辆在任意时刻对空气的曳力计算, 提出更具一般意义的欧拉—拉格朗日方法, 实现对行驶车辆引起空气流动及湍流的模拟。模拟结果显示, 在不同的背景来流风速下, 行驶车辆对街谷内湍流有显著影响, 而对平均流场的影响相对较弱。行驶车辆诱导的湍流主要分布的靠近路面的区域, 且在靠近背风面的地方湍流强度增加最为显著。街谷内行驶车流诱导湍流强度及分布受背景来流风速的影响显著, 而受车辆行驶速度的影响相对较弱。模拟结果显示, 街谷内行驶车流对风场的影响非常复杂, 以至于简单的以车辆行驶速度或背景来流风速进行参数化的模型很难模拟不同情形下的流场特征。而本文提出的拉格朗日模型在模拟街谷内行驶车辆对风场的影响时具有更高的精度和灵活性。

关键词: 车辆诱导湍流, 城市街谷, 数值模拟, 风场, 拉格朗日模型

1、引言

街谷内的行驶车辆是街谷内污染物的主要制造者。同时, 行驶车辆诱导空气流动及湍流也是影响街谷内空气流动与污染物扩散的重要因素, 尤其在街谷的底部。Depaul 等对街谷内风场的测量结果显示, 行驶车辆的影响范围能达到 7m 高度^[1]。而 Qin 等^[2]在现场观测中发现, 车辆影响能达到更高的范围(离地面 12m 的高度)。实际街谷两侧建筑高度一般在 18m (6 层楼高) 以上, 因此行驶车辆对街谷内流场和污染物分布的影响主要在街谷底部。Ahmad 等^[3]风洞实验结果显示, 当街谷顶部风速较小时, 行驶的车辆能明显减小街谷内污染物浓度。Mazzeo 等根据现场观测结果分析车辆诱导湍流对街谷内 CO 浓度的影响, 发现当顶部自由风速大于临界速度时 CO 浓度比不考虑车辆诱导湍流时低 29%^[4]。Kastner-Klein 等^[5]应用经验模式 WinOSPM 模拟街谷内污染物分布时, 发现在微风条件下模拟结果很差, 许多学者认为这与没有考虑行驶车辆诱导的湍流有关^[4,5,6]。因此, Solazzo 等^[7]在 WinOSPM 中引入车辆诱导湍流参数化模式, 模拟结果有很大改进。Solazzo 等还发现模拟结果与车辆诱导湍流的参数化形式有非常敏感的相关性。考虑到真实环境下交通状况的复杂性, 包括双向车流、多车道、车速等, 对车辆诱导湍流的参数化是一项困难的工作。因此, 学者们一直希望能够在 CFD 模拟中, 实现对行驶车辆对街谷内空气流动影响的直接模拟^[8,9,10]。

Solazzo 等^[8]用 k- ϵ 湍流模型对街谷内风场进行模拟时, 根据经验公式在车流尾部区域对 k 和 ϵ 方程进行修正, 模拟结果显示, 在引入车辆诱导湍流模型后, 街谷内风速分布比无车时没有明显变化, 行驶车辆对街谷内的风速大小、或者说街谷内空气流动的环流强度有影响。Jica 等^[9,10]提出一种欧拉—拉格朗日方法, 将行驶车辆做为离散相, 用拉格朗日方法处理。但在实施过程中, Jica 等将行驶车辆与空气之间的相互作用在时间和空间上平均化, 因

此其模拟结果中车辆对平均风速的影响明显,而对湍流的影响却仍然需要对 k 和 ϵ 模型进行修正。因此,其他研究者认为, Jica 等虽然从欧拉—拉格朗日方法出发,但最终的模式却失去了真实的拉格朗日意义,因为在其模式中仍然无法避免对 k 和 ϵ 方程的参数化,将直接影响其模式的模拟效果。

本文基于 Jica 等^[9]的方法,通过街谷内单个车辆在任意时刻对空气的曳力计算,提出更具一般意义的欧拉—拉格朗日方法,以实现行驶车辆引起空气流动及湍流的模拟。

2、数值模拟模型与计算条件设置

2.1 行驶车辆曳力模型

根据气固两相流理论,当颗粒的速度不同于流体速度时,颗粒与流体之间将产生相互作用力。速度高的一方将受到速度低的一方的阻力;而速度低的一方将受到速度高的一方的曳力。曳力与阻力为相互作用力,大小相同,而方向相反。在通常的气固两相流中,流体的速度一般大于颗粒速度,即颗粒受到流体的曳力,而流体受到颗粒的阻力。

对于街谷内的行驶车辆(颗粒相)和大气运动来说,车辆行驶速度在绝大多数情况下大于街谷内气流风速。如果将行驶车辆看作固体颗粒相,此时流体相(空气)为低速方,即流体相受到车辆(颗粒)的曳力作用。

在有车辆经过的网格内,如图 1 所示,空气受到的曳力可表示为:

$$\text{FTIR} \xrightarrow{\text{Ge}} \text{Detector} \rightarrow \text{PC} \quad (1)$$

式中:

C_D —— 曳力系数;

$F_{D,i}$ —— 空气在 i 方向受到的曳力;

A —— 当前网格内车辆在垂直 i 方向上的最大横截面积;

$V_{h,i}$ —— 车辆行驶速度在 i 方向上的分量;

u_i —— i 方向上的风速。

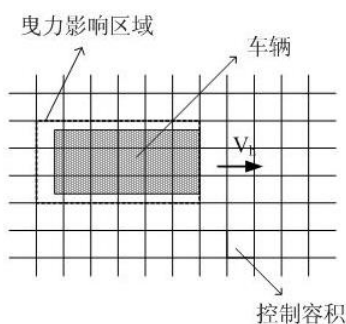


图 1 二维平面内车辆位置、空间网格分布及曳力影响区域关系图

将公式 1 代入动量控制方程的源项内,即可实现对行驶车辆对街谷内空气流动影响的模拟。其中,曳力系数根据文献[6]实验结果确定,取 0.33。

上述方法能够详细描述每个车辆在任意时刻的位置和影响范围。对每个网格而言,其受车辆的影响在时间上是不连续的;对每个车辆而言,其影响范围在空间上也是不连续的。相对于 Jica 等^[9]提出的车辆影响模型,这里的模式是更趋一般性的欧拉—拉格朗日模型,能

够描述行驶车辆对街谷内瞬时流场的影响。

2.2 计算条件设置

为了研究城市街谷内行驶车辆对街谷内空气流动和污染物扩散的影响,下面采用大涡模拟方法^[11,12,13],在理想的均匀街谷($AR=1$)内引入上节所述行驶车辆曳力模型。

本文以西安市常见的双向4车道街谷为例,对不同来流风速下车辆行驶速度对街谷内空气流动的影响进行分析,4车道对称集中分布在街谷中心区域(如图2所示)。车辆模型的长、宽、高的比为4:2.5:2。车辆宽度(W_v)与街谷宽度(W)的比值为1:15。计算区域高为3倍建筑高度(H),展向长度为2倍建筑物高度。



图2 西安市甜水井街道路图景

数值模拟中,假设车辆等间距地驶入计算区域,并且在4车道上平均分布。在假定总车流量的情况下(1800veh h^{-1}),车辆驶入计算区域后在任意时刻的位置可由车辆平均行驶速度确定。车辆行驶速度分别取 9 km h^{-1} 、 36 km h^{-1} 和 54 km h^{-1} 。根据经验,前者对应街谷内交通拥挤时车辆的行驶速度,而后两种情形对应街谷内车辆畅通时车辆的行驶速度。在西安市,大多数市内道路限速 60 km h^{-1} ,因此 36 km h^{-1} 和 54 km h^{-1} 分别对应街谷内车辆处于中速和高速行驶状态。

此外,来流风速在计算区域顶部的值(参考风速 U_{ref})分别取为 3 m s^{-1} 和 10 m s^{-1} ,表征低来流风速和高来流风速的情形,所对应的雷诺数($Re=U_{\text{ref}} H/\nu$)分别为 1.08×10^5 和 3.6×10^6 。计算区域离散在街谷内部采用均分网格,网格尺寸 $\Delta x\times\Delta y\times\Delta z$ 为 $0.0333H\times 0.0333H\times 0.0667H$ 。计算时间步长为 0.03 s 。边界条件及控制方程求解可参考文献^[11,12,13],不再赘述。

算例编号及参数设置如表1所示,其中算例NVS表示没有车辆行驶的情形,而算例VS1-VS5为有车辆行驶的情形。

为了给流场充分的发展时间,模拟10分钟后进行数据提取与统计,同时对充分发展后的瞬时流场进行分析。

表1 算例编号及参数设置

算例编号	来流风速/ m s^{-1}	车辆行驶速度/ $\text{km h}^{-1}(\text{m s}^{-1})$
NVS	3	0
VS1	3	9(2.5)
VS2	3	36(10)

VS3	10	9(2.5)
VS4	10	36(10)
VS5	10	54(15)

3、行驶车辆诱导的流场模拟

街谷内的平均流场与湍流分布是众多经验/半经验模式参数化所需条件。下面首先对低来流风速、中速行驶车辆的情形下，数值模拟车辆引起的街谷内流场的变化，并与风洞实验结果比较，说明车辆曳力模式的合理性，其次，分析不同来流风速和车辆行驶速度下街谷内流场的变化特征。

3.1 平均流场和湍流分布

Kastner-Klein 等利用风洞实验，通过履带传动的固体方块来模拟街谷内行驶车辆，实验研究行驶车辆对街谷内空气流动、湍流及污染物扩散的影响^[6,14,15]。风洞实验中，参考风速取 $U_{(4H)}$ （高度为 4 倍建筑物高度处的风速），其大小在 $5-12\text{ m s}^{-1}$ 的范围内^[6,15]，车辆行驶速度为 30 km h^{-1} ^[14]。Kastner-Klein 等的实验条件与表 1 所示的算例 VS4 相似。因此，首先对算例 VS4 进行数值模拟，并与 Kastner-Klein 等的风洞实验结果对比，说明车辆曳力模型的合理性。数值计算时，计算区域在垂直方向上取建筑高度的 3 倍。水槽实验表明在 z 大于 $2H$ 的上部区域风速的垂直变化非常小，模拟中所采用的参考速度 U_{ref} ，其值与风洞实验的 $U_{(4H)}$ 接近，视为等价。

算例 VS4 与 Kastner-Klein 等风洞实验在行驶车辆的设置上存在一定差别。风洞实验中，行驶车辆为 2 车道双向行驶，且车道分布靠近两侧壁面；算例 VS4 则依据西安市常见的 4 车道双向行驶条件而建，设置了行驶车辆的计算条件，且车道集中分布在道路中间位置。

行驶车辆的存在会明显改变街谷内的空气流动特征，尤其在街谷底部。通过比较添加/不添加车辆曳力模型的数值模拟结果，可以清晰地说明行驶车辆带来的街谷内流场的变化。图 3 示出了相比于没有车辆行驶情况，低来流风速、车辆中速行驶情况下（算例 VS4）的街谷内 y 方向平均速度 (V)、 x 和 y 方向速度脉动量的方均根 (u_{rms} 和 v_{rms}) 的相对变化量，其中速度和脉动量都由参考速度无量纲化。特别指出的是，在横坐标的表示上，图 3 中所示的 Kastner-Klein 等风洞实验 x 方向坐标原点在计算区域中间，而算例 VS4 数值模拟 x 方向坐标原点在计算区域的左边界，所对应街谷内部区间 (x/W) 分别为 $(-0.5, 0.5)$ 和 $(1, 2)$ 。

由图 3 可见，算例 VS4 的数值模拟结果与 Kastner-Klein 等的风洞实验结果具有很好的相似性，图中所示各参数值也很接近，说明用行驶车辆曳力模型计算行驶车辆对街谷内空气流动影响的方法具有可行性。

行驶车辆会对街谷底部沿街谷方向 (y 方向) 的气流速度有明显影响，在行车道区域更加明显。由于受街谷内空气环流漩涡的影响，车辆对街谷内 y 方向空气流动速度的影响在街谷底部会向背风面偏移，如图 3 所示。

关于 y 方向空气流动速度的变化，图 3(d-f) 中算例 VS4 的数值模拟结果与 Kastner-Klein 等的风洞实验结果仍然存在一些差别。首先，Kastner-Klein 等的风洞实验结果显示 y 方向气流速度的变化主要在靠近背风面的位置，而算例 VS4 的数值模拟结果显示该速度变化最剧

烈的位置在道路中间，即行车道区域，并明显向背风面偏移，这种差别产生的主要原因可能是行车道位置的不同。算例 VS4 中行车道集中在道路中间，而在 Kastner-Klein 等的风洞实验中，行车道位置更靠近两侧壁面，风洞实验中行驶车辆对气流的影响也更靠近壁面。另外，风洞实验中测量的分辨率低^[14]也可能是引起这种差异的原因。其次，速度变化值符号不同。算例 VS4 的数值模拟结果与 Kastner-Klein 等的风洞实验结果显示速度变化恰好相反，其原因是在背景风向和车流行驶方向等条件相同的情况下，二者选择了相反的 y 坐标轴方向。

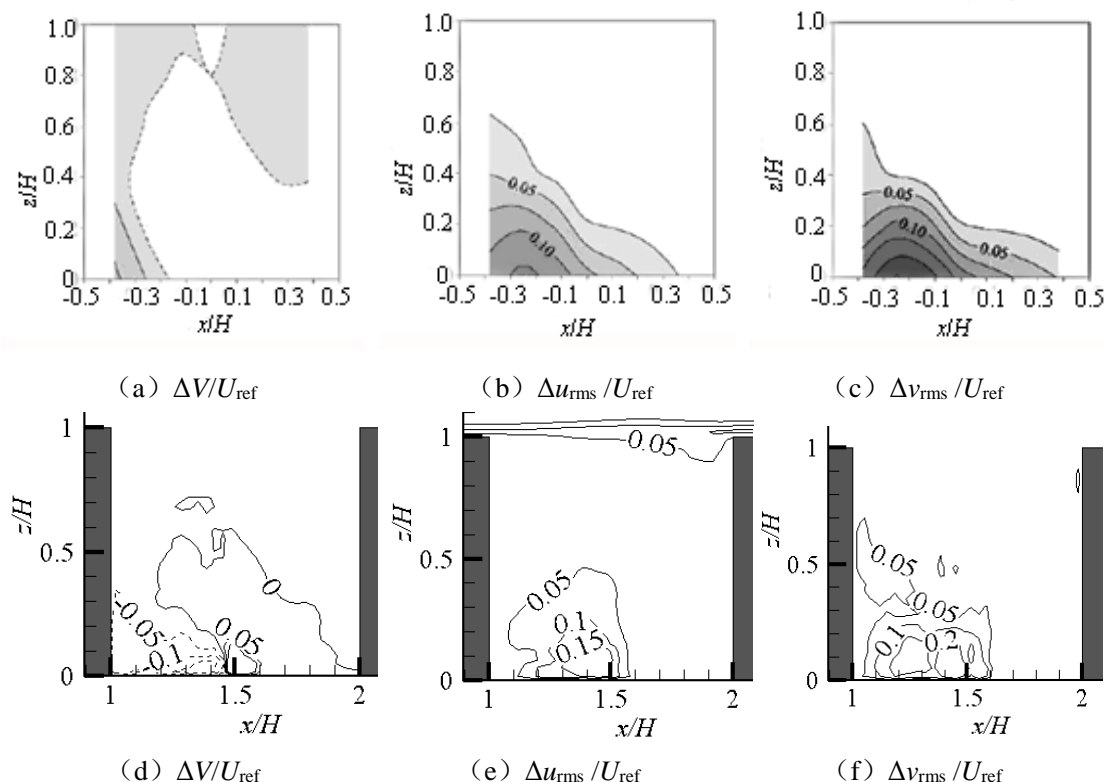


图3 行驶车辆引起街谷内风速与湍流量的变化

(a-c Kastner-Klein 等^[14] 风洞实验结果，坐标原点在计算区域中间；d-f 算例 VS4 数值模拟结果，坐标原点在计算区域左边界)

湍流量的分布同样受行车道位置的影响，因此引起分布位置的不同。风洞实验结果显示脉动量的变化更加靠近背风面。算例 VS4 的数值模拟与 Kastner-Klein 等的风洞实验都显示在街谷底部靠近背风面位置湍流强度增加，且变化值相似，算例 VS4 的数值模拟结果略高，湍流强度的增加更有利于污染物向背风面的扩散。

图4给出了算例 VS4 中其它几个物理量的空间分布。从 u 速度和 w 速度的平均值变化分布来看，街谷内空气环流受行驶车辆影响其强度有所加强。在靠近迎风面一侧，向下的气流强度增加值高达 $0.04U_{ref}$ 。但是，在街谷的中心区域，即环流漩涡的中心位置，垂直速度平均值的变化相对复杂。由 ΔU 和 ΔW 组成的矢量图显示，行驶车辆的影响会使街谷内生成左右并列的两个反向漩涡，如图5所示。

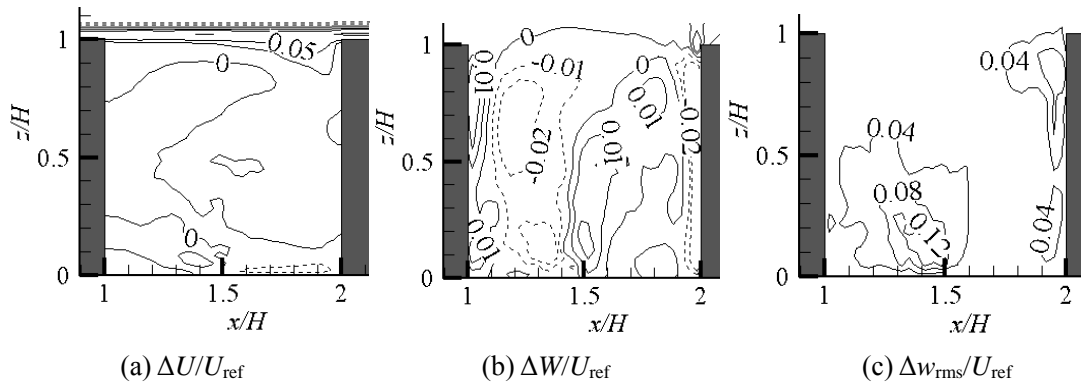
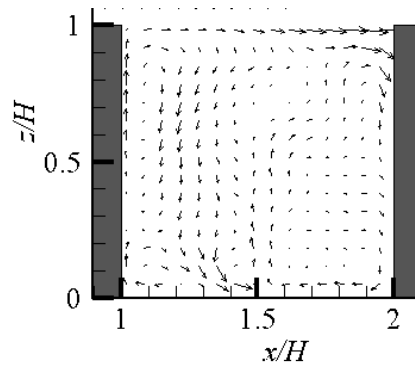


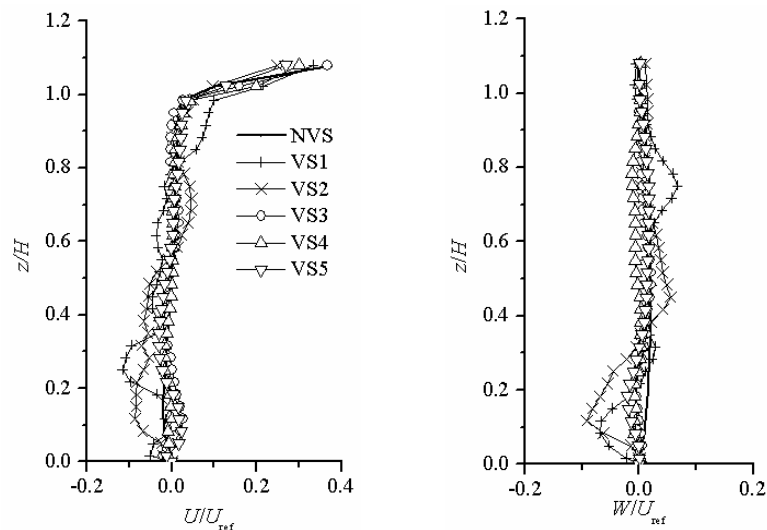
图4 行驶车辆引起街谷内风速与湍流量的变化

图5 基于 u 速度和 w 速度平均值变化量的矢量图

3.2 不同来流和车辆行驶速度条件下街谷内流场比较

图6所示为街谷内展向中截面上 $x=1.25H$ 和 $x=1.75H$ 处的流向和垂直速度的平均值分布, 其中, 直线 $x=1.25H$ 位于行车道和背风面之间, 而 $x=1.75H$ 位于行车道和迎风面之间。图7所示为对应位置处流向速度和垂直速度脉动量方均根值的垂直分布, 平均速度和速度脉动量均方根值均由参考速度 U_{ref} 无量纲化。

当街谷内有行驶车辆时, 流场的平均速度和速度脉动量都比无行驶车辆时(对应算例NVS)时有明显变化, 脉动量的变化更加剧烈, 说明行驶车辆对街谷内空气流动的影响主要体现在湍流特征上, 这也是用“车辆诱导湍流”(Vehicle Induced Turbulence)来描述行驶车辆对街谷内流场影响的原因^[4,5,10,14,16,17]。



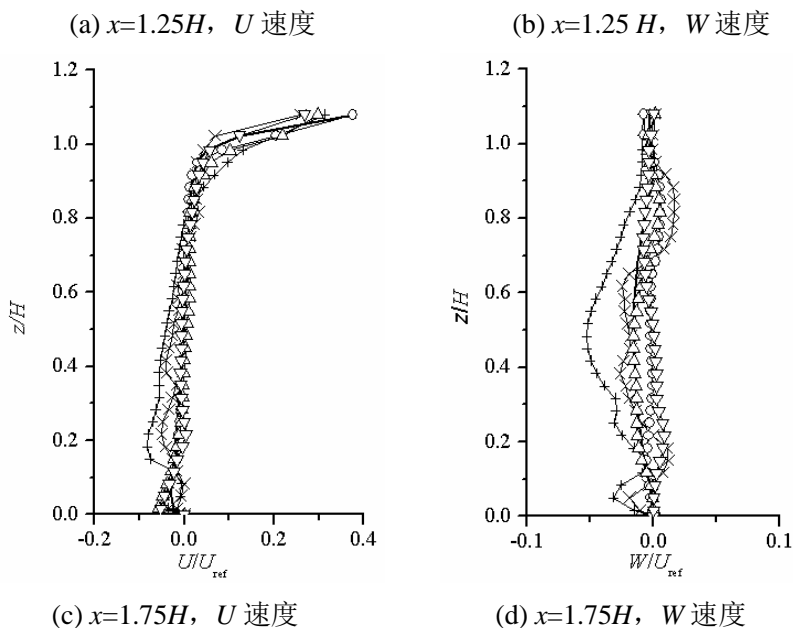
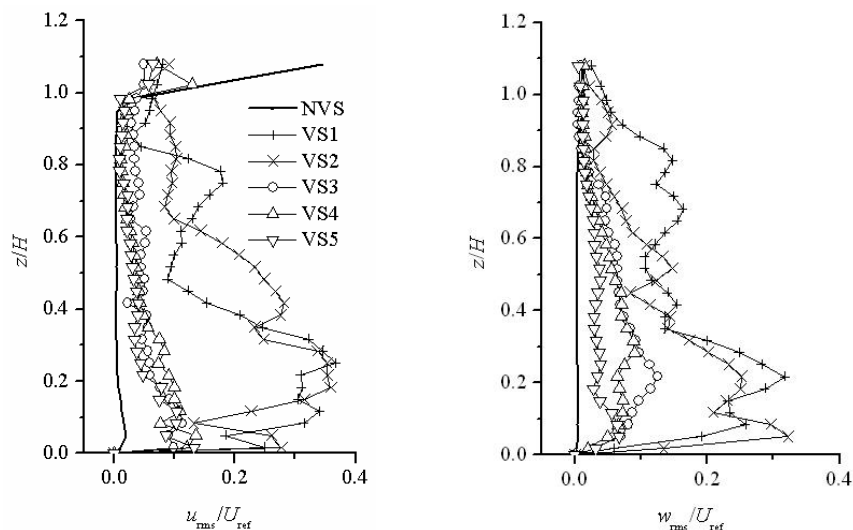


图6 街谷内展向中截面上平均速度的垂直分布

无量纲平均速度和速度脉动量分布显示, 行驶车辆的影响程度与背景来流速度的大小有关。低背景来流风速时, 平均速度和速度脉动量的变化要比高背景来流风速时显著, 并且低背景来流风速情形下平均速度和速度脉动量垂直剖线的左右摆动也明显剧烈, 说明低来流风速条件下行驶车辆对街谷内空气流动的影响对整个流场的贡献更大, 这与 Berkowicz 等^[18]的观测结果, 及 Ketzel 等^[19]和 Solazzo 等^[17]的数值模拟结果一致。速度脉动量在街谷底部区域的值明显高于街谷上部, 在街谷内靠近背风面的一侧要高于靠近迎风面的一侧, 也就是说行驶车辆诱导湍流的主要影响区域在街谷底部, 尤其是靠近背风面的区域。

在街谷底部, 不同背景来流风速下车辆的影响效果有相反趋势。在低背景来流风速的情形 (算例 VS1 和 VS2), U 速度在靠近背风面一侧 ($x=1.25H$) 得到加强, 在靠近迎风面一侧 ($x=1.75H$) 受到减弱; 而在高背景来流风速时影响效果相反, 如图 7 所示。在背景来流垂直于街谷时, 街谷内空气环流漩涡使得行驶车辆对迎风面和背风面的影响效果有所差别。



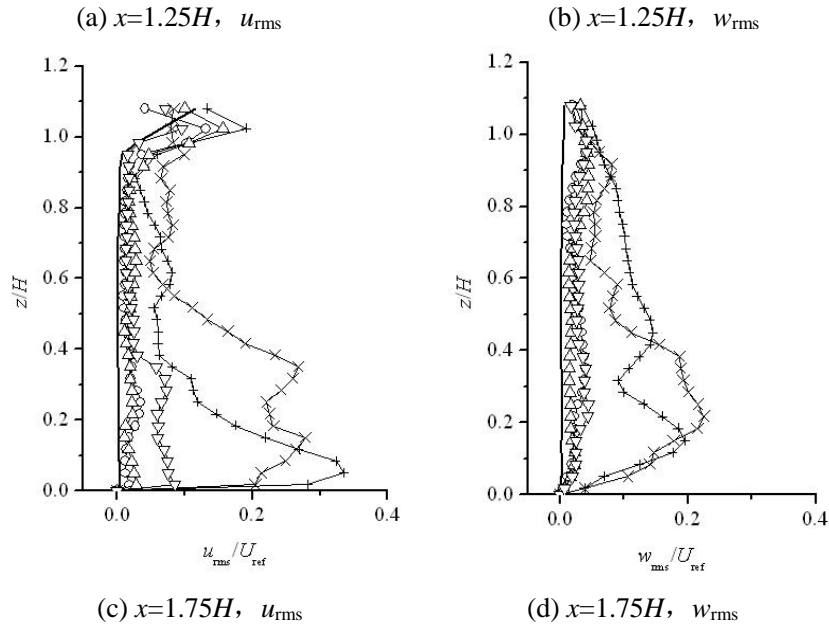


图7 街谷内展向中截面上速度方均根值的垂直分布

以前通常用车辆行驶速度与背景来流风速的比值为指标,对街谷内车辆诱导湍流强度和分布特征进行分类^[13]。但是这里的数值模拟结果表明,在固定的背景来流条件下,改变车辆行驶速度并不能看到湍流量发生规律性的变化。事实上,未经无量纲化的速度脉动量分布在靠近背风面的一侧,算例 VS1-VS5 的模拟结果大小非常接近,而在靠近迎风面的一侧背景来流风速较高时(除 VS5 外)速度脉动量要明显低于来流风速较小的情形。在 VS5 算例中,车辆行驶速度高于背景来流风速,未经无量纲化的速度脉动量在靠近迎风面直线上的大小与算例 VS1 和 VS2 的模拟结果接近,这是因为算例 VS5 中车辆行驶速度要明显高于背景来流风速。由此可见,车辆行驶速度与背景来流风速的比值可以作为判断行驶车辆影响效果是否明显的判据,却很难用来对车辆影响效果直接进行参数化。

总之,行驶车辆对街谷内空气流动及湍流的影响是一个相对复杂的过程,用简单的参数方法很难实现对这种复杂过程的准确描述。因此,本文所提出的基于拉格朗日方法对行驶车辆诱导流场模拟的方法具有更高的精确度和灵活性。

4 结论

本文通过街谷内单个车辆在任意时刻对空气的曳力计算,提出一种更具一般意义的欧拉-拉格朗日方法,实现对行驶车辆引起空气流动及湍流的模拟。在相似模拟条件下,模拟结果与风洞实验结果呈现良好的吻合。

模拟结果显示,在不同的背景来流风速下,行驶车辆对街谷内湍流有显著影响,而对平均流场的影响相对较弱。行驶车辆诱导的湍流主要分布在靠近路面的区域,且在靠近背风面的地方湍流强度增加最为显著。街谷内行驶车流诱导湍流强度及分布受背景来流风速的影响显著,而受车辆行驶速度的影响相对较弱。

模拟结果还揭示了街谷内行驶车流对风场影响的复杂特性,以至于简单的以车辆行驶速度或背景来流风速进行参数化的模型很难模拟不同情形下的流场特征。而本文提出的拉格朗

日模型在模拟街谷内行驶车辆对风场的影响时具有更高的精度和灵活性。

致谢: 感谢中国博士后科学基金(NO. 2012M512010) 对本文研究工作的资助。

参考文献:

- [1]Depaul FT, Sheih CM. Measurements of Wind Velocities in a Street Canyon. *Atmospheric Environment*, 1986, 20 (3): 455-459.
- [2]Qin Y, Kot SC. Dispersion of vehicular emission in street canyons, Guangzhou City, South China (P.R.C.). *Atmospheric Environment Part B Urban Atmosphere*, 1993, 27 (3): 283-291.
- [3]Ahmad K, Khare M, Chaudhry KK. Model vehicle movement system in wind tunnels for exhaust dispersion studies under various urban street configurations. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 2002, 90 (9): 1051-1064.
- [4]Mazzeo NA, Venegas LE. Evaluation of turbulence from traffic using experimental data obtained in a street canyon. *International Journal of Environment and Pollution*, 2005, 25 (1-4): 164-176.
- [5]Kastner-Klein P, Fedorovich E, Ketzel M, et al. The modelling of turbulence from traffic in urban dispersion models - Part II: Evaluation against laboratory and full-scale concentration measurements in street canyons. *Environmental Fluid Mechanics*, 2003, 3 (2): 145-172.
- [6]Di-Sabatino S, Kastner-Klein P, Berkowicz R, et al. The modelling of turbulence from traffic in urban dispersion models - Part I: Theoretical considerations. *Environmental Fluid Mechanics*, 2003, 3 (2): 129-143.
- [7]Solazzo E, Vardoulakis S, Cai X. Evaluation of traffic-producing turbulence schemes within Operational Street Pollution Models using roadside measurements. *Atmospheric Environment*, 2007, 41 (26): 5357-5370.
- [8]Solazzo E, Cai X, Vardoulakis S. Modelling wind flow and vehicle-induced turbulence in urban streets. *Atmospheric Environment*, 2008, 42 (20): 4918-4931.
- [9]Jicha M, Pospisil J, Katolicky J. Dispersion of pollutants in street canyon under traffic induced flow and turbulence. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2000, 65 (1-2): 343-351.
- [10]Katolicky J, Jicha M. Eulerian-Lagrangian model for traffic dynamics and its impact on operational ventilation of road tunnels. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 2005, 93: 61-77.
- [11]顾兆林, 张云伟, 雷康斌. 不同大气稳定度下绿化街谷流动的大涡模拟. *中国科学: 技术科学*, 2011, 41: 109-118.
- [12]Zhang YW, Gu ZL, Lee SC, et al. Numerical simulation and in situ investigation of fine particle dispersion in an actual deep street canyon in Hong Kong. *Indoor and Built Environment*, 2011, 20(2): 206-216.
- [13]Gu ZL, Zhang YW, Cheng Y, et al. Effect of uneven building layout on air flow and pollutant dispersion in non-uniform street canyons. *Building and Environment*. 2011, 46(12): 2657-2665.
- [14]Kastner-Klein P, Fedorovich E, Rotach MW. A wind tunnel study of organised and turbulent air motions in urban street canyons. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 2001, 89 (9): 849-861.

- [15]Kastner-Klein P, Berkowicz R, Plate EJ. Modelling of vehicle-induced turbulence in air pollution studies for streets. *International Journal of Environment and Pollution*, 2000, 14 (1-6): 496-507.
- [16]Kondo H, Tomizuka T. A numerical experiment of roadside diffusion under traffic-produced flow and turbulence. *Atmospheric Environment*, 2009, 43 (27): 4137-4147.
- [17]Kanda I, Uehara K, Yamao Y, et al. A wind-tunnel study on exhaust-gas dispersion from road vehicles--Part II: Effect of vehicle queues. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 2006, 94 (9): 659-673.
- [18]Berkowicz R, Ketzel M, Vachon G, et al. Examination of Traffic Pollution Distribution in a Street Canyon Using the Nantes'99 Experimental Data and Comparison with Model Results. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 2002, 2 (5-6): 311-324.
- [19]Ketzel M, Berkowicz R, Muller WJ, et al. Dependence of street canyon concentrations on above-roof wind speed - implications for numerical modelling[J]. *International Journal of Environment and Pollution*, 2002, 17 (4): 356-366.

以臺南市大氣粒狀物所含重金屬比例判斷重金屬污染源變異性

(張皇珍¹、邱瑞基²、林徽雅³、涂良君⁴)

1 臺南市政府環境保護局 局長 臺南市

2 臺南市政府環境保護局空氣及噪音管理科 科長 臺南市

3 富立業工程顧問股份有限公司 專案經理 臺南市

4 富立業工程顧問股份有限公司 協理 臺南市

摘 要：由於重金屬具有型態多變性、遷移轉化之廣泛性、生物體之累積性、毒害性及無法分解之特性，故較一般有害物質對人體及環境之危害性更為嚴重，故臺南市政府環境保護局於 100 年~101 年期間，對轄區內進行大氣粒狀物中重金屬檢測作業，而本研究利用歷次粒狀物所含重金屬比例分析評估污染源變異情形。由檢測結果進行分析顯示，重金屬鉛及鎘歷次鉛占粒狀物比例差異性不大；重金屬砷之歷次比例變化性較大，顯示污染來源變異性大，尤其為顯宮國小(安南區)及官田國中測站(官田區)，可能受到偶發事件的影響較大，由結果發現重金屬砷污染源較不易掌握。

关键字：重金屬，污染源

臺南市細懸浮微粒變化趨勢及區域污染特性分析

(張皇珍¹, 邱瑞基¹, 呂鴻毅², 蔡宜倫², 黃琬鈴²)

1 臺南市政府環境保護局, 台南市

2 立境環境科技股份有限公司, 高雄市

摘要：依據台灣環保署設置於臺南市空氣品質監測站(新營站、善化站、安南站、臺南站)長期監測資料顯示,臺南市細懸浮微粒(PM_{2.5})累積第98%日平均值(第八大值)有明顯改善趨勢,2006年為91.1 μg/m³,2012年為65.0 μg/m³,改善率達28.5%;PM_{2.5}年平均值整體亦呈現改善趨勢,2006年為40.4 μg/m³,2012年為33.0 μg/m³,改善率達18.3%,顯示近年臺南市政府環境保護局管制策略之成效。另外,分析臺南市PM_{2.5}之區域污染特性,統計2006至2012年各測站PM_{2.5}/PM₁₀之比值,新營站介於0.44~0.54(平均0.49),善化站0.49~0.53(平均0.52),安南站0.43~0.57(平均0.52),臺南站0.54~0.66(平均0.58),顯示南部測站(如台南站)明顯高於北部測站(如新營站),且位於都會區之測站(如臺南站)PM_{2.5}/PM₁₀比值亦明顯高於郊區之測站(如安南站),與相關文獻之研究結果吻合,表示位於郊區之測站受原生性懸浮微粒影響較大,而都會區之測站因受交通污染源影響,易產生衍生性二次氣膠及細懸浮微粒。

关键字：細懸浮微粒, PM_{2.5}, 台南市

福州與馬祖地區酸雨化學成份及雨水酸化之探討

(張章堂¹，林凱隆¹，袁中新²，施志恆³，陳玉利⁴，江士豪⁵，陳光曄¹)

¹ 台灣宜蘭大學環境工程學系，宜蘭；

² 台灣中山大學環境工程研究所，高雄

³ 昱山環境技術服務顧問有限公司，台北，10029；

⁴ 連江縣環保局，連江縣，10029；

⁵ 連江縣東引鄉環保科，連江縣，21241；

摘 要：於馬祖地區及鄰近福州馬尾地區設置六處酸雨採樣站，分別位於南竿鄉南竿氣象站、北竿鄉中山國中、東引鄉民代表會、黃岐鎮黃岐中學、連江縣百勝中學及梅花鎮梅花中學等六處地點，進行酸雨採樣，並分析雨水酸鹼值 (pH) 及化學成份，藉以瞭解馬祖地區酸雨化學成份及雨水酸化原因。馬祖地區之盛行風向為東北風，歷年冬季降雨量普遍僅有 50 mm~100 mm 間。本計畫採樣期間 7 月至 9 月 pH 值主要分布在 4.0 至 6.0，進入秋季過後雨水 pH 值下降到 4.0~5.0 之間，明顯有下降的趨勢。而本計畫採樣期間，7 至 12 月每月酸雨發生率分別為 6.7%、19.2%、47.4%、48.9%、83.3%。由採樣結果顯示，10 月過後酸雨發生率明顯上升，其中又以連江縣百勝中學採樣站發生率最大，酸雨平均發生率達 60%。由雨水化學成份分析結果顯示，馬祖地區雨水中 Na^+ 、 Cl^- 濃度普遍較高，顯示海島型的馬祖地區容易受到海鹽影響此外，馬祖地區主要致酸離子為 SO_4^{2-} ，而福州馬尾地區主要致酸離子除 SO_4^{2-} 外， NO_3^- 亦是重要致酸物種。

关键字：酸雨、化學成分、酸性沈降物

Analysis and characteristics of visibility in Shenyang from 2010—2012

Hujia ZHAO^{a,b,c}, Huizheng CHE^a, Xiaoye Zhang^a, Yanjun Ma^c, Yangfeng Wang^c,

^aKey Laboratory for Atmospheric Chemistry (LAC), Institute of Atmospheric Composition,
Chinese Academy of Meteorological Sciences (CAMS), CMA, 46 Zhong-Guan-Cun S. Ave., Beijing
100081, China

^bUniversity of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China

^cInstitute of Atmospheric Environment, China Meteorological Administration, Shenyang 110016,
China

ABSTRACT: Using the visibility data during 2010 to 2012 obtained at Shenyang Atmosphere Observation Center, the relationships between visibility, PM mass concentration and meteorological elements were statistically analyzed. The results show that: The monthly averaged visibility over Shenyang is higher in March and September with values about 19.0 ± 4.3 km and 17.1 ± 4.3 km, respectively. Low visibilities over Shenyang occur in January about 11.0 ± 4.7 km. Among the meteorological elements, wind speed was the main meteorological factor that influenced visibility and the PM mass concentrations. The number of days with visibility >19.0 km and visibility <10.0 km in Shenyang are 59, 123, 145 and 132, 119, 121 from 2010 to 2012. The relationship between visibility and PM indicated that human activities are already main sources of the pollutants, especially the fine particles which is the most important factor for the deterioration of visibility. The study shows an obvious diurnal variation and weekend effect of visibility and PM which are mainly due to human activities.

Keyword: Visibility; Particulate Matter; Shenyang; Northeast China

新国标下峡口地形城市冬季大气污染的时空分布变化规律研究

(赵克明¹, 李霞^{2,3*}, 卢新玉¹, 冯志敏⁴, 王磊⁵, 马超¹)

(1. 新疆气象台, 新疆 乌鲁木齐, 820002;

2. 中国气象局乌鲁木齐沙漠气象研究所, 新疆 乌鲁木齐, 820002;

3. 中国科学院大气物理研究所中层大气与全球环境探测实验室 北京 100029;

4. 新疆维吾尔自治区气候中心, 新疆 乌鲁木齐, 820002;

5. 乌鲁木齐市气象局, 新疆 乌鲁木齐, 820002)

摘要: 峡口地形城市乌鲁木齐是全国乃至世界大气污染最为严重的城市之一。本文基于2013年1~3月每日发布的六类污染物(PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 、 $PM_{2.5}$ 、CO和 O_3)逐时数据和同期的气象数据,对乌鲁木齐污染物的时空分布变化规律进行了分析。结果表明,乌鲁木齐污染物浓度空间分布型可分为两种,即城区中心~外围过渡型和南北过渡型。 PM_{10} 是城区中心~外围递增型, SO_2 和CO则是城区中心~外围递减型。南北递增型是 $PM_{2.5}$ 和 O_3 ,南北递减型为 NO_2 。乌鲁木齐冬季六类污染物污染指数级别由轻到重依次是: O_3 达到优水平, SO_2 为II级良, NO_2 属于II、III级良~轻度污染之间,CO为III级轻微污染, PM_{10} 达到IV级中度污染水平, $PM_{2.5}$ 则为V级重度污染水平。污染物日变化曲线大致为双峰结构(PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 和 NO_2)单峰结构(SO_2 、CO和 O_3),中午13~16时、凌晨7~8时分别是乌鲁木齐全天污染最为严重和相对较轻的时段。煤改气采暖工程极大地改善了乌鲁木齐的空气质量,但是由细颗粒物 $PM_{2.5}$ 造成的霾天频率依然很高(42.9%~88.9%),其与相对湿度、能见度、风速、降水呈反相关关系,与逆温差呈显著的正相关。

关键字: 乌鲁木齐, 污染物, 时空变化规律, 煤改气采暖工程, 霾日

1 引言

乌鲁木齐是新疆政治、经济、文化中心,地处中天山北麓、准噶尔盆地南缘。城区地势东南高、西北低,海拔在680~920 m,且东、南、西三面环山,北部是倾斜平原,大体呈开口朝北的“喇叭口”地形(见图1)。同时乌鲁木齐还处在中天山峡谷的北端,峡谷南端连接着吐鲁番盆地。因此,更为准确地说,乌鲁木齐处在中天山峡谷北端的出口处,是“峡口地形城市”。受山脉、峡谷等复杂地形的影响,造成乌鲁木齐经常遭受地方性东南大风(焚风属性)的侵袭^[1,2]。

收稿日期:; 定稿日期:

基金项目: 新疆自然科学基金(2011211A102)、中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(IDM2008003)、中国沙漠气象科学基金(Sqj20080014)联合资助。

作者简介: 赵克明(1983—),男,新疆乌鲁木齐人,硕士研究生,助理工程师,主要从事短期天气预报和研究工作。Email: zhaokeming_1983@163.com。

***通讯简介:** 李霞(1969—),女,新疆石河子人,博士研究生,副研究员,主要从事大气环境和天气气候研究。Email: susannaryy@163.com。

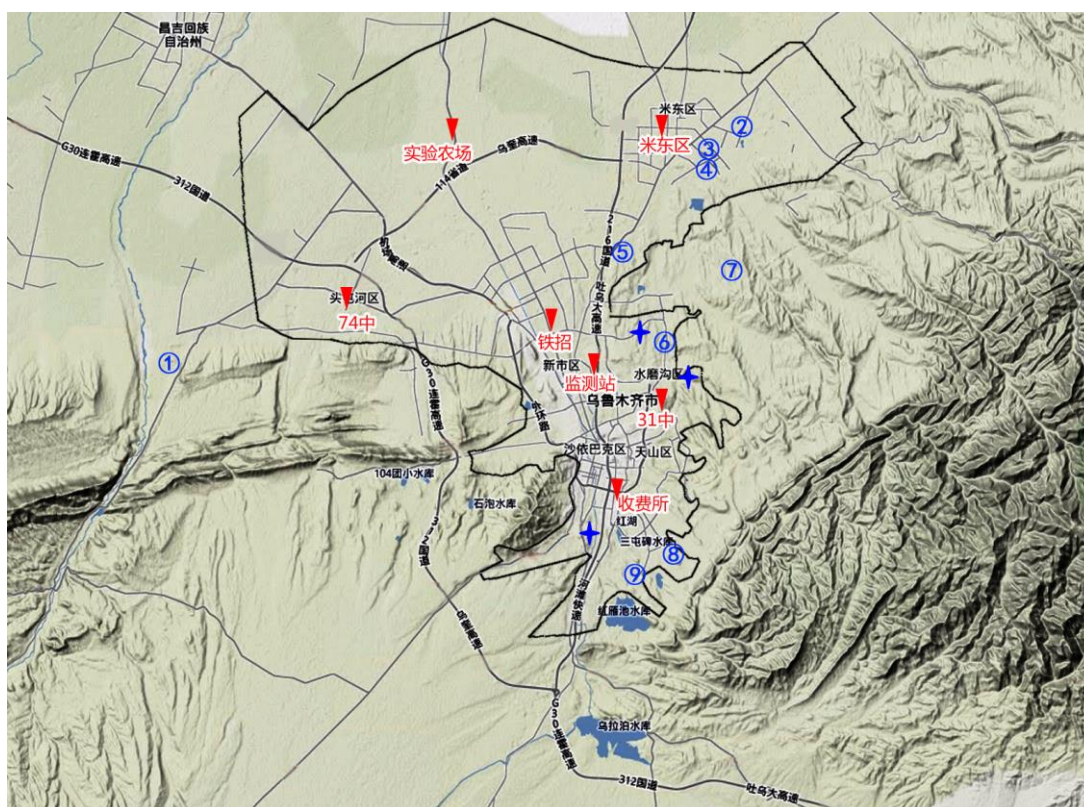


图1 乌鲁木齐城市地形和空气质量监测站、主要污染源地理位置分布图

Fig. 1 the topography of Urumqi city and geographical distribution of the sites for monitoring air pollutants and important industrial pollution sources

(备注: 图上①~⑨是乌鲁木齐国控级企业, 分别对应: ①宝钢集团新疆八一钢铁有限公司; ②中石油乌鲁木齐石化分公司; ③新疆华泰重化工有限责任公司; ④神华神东电力米东热电厂; ⑤新疆众和股份有限公司; ⑥华电新疆苇湖梁电厂; ⑦华电新疆乌鲁木齐热电厂; ⑧国电新疆红雁池电厂; ⑨华电新疆红雁池电厂。还有三个蓝色“十字”标识表示3家水泥厂。)

乌鲁木齐特殊地形和气象条件^[3~10]极不利于大气污染物的扩散, 加之能源结构以燃煤为主, 造成了严重的大气污染, 特别是冬季采暖期间^[10~13]。1999年乌鲁木齐市在全国大气污染最严重的十个城市中名列第三(紧随太原、北京之后); 名列全世界大气污染最严重的城市第四(太原、米兰、北京之后)^[14]; 2000年乌鲁木齐在全国46个城市环境综合整治考核中排列倒数第一; 2002年倒数第一、2003年倒数第三。各级政府及广大市民极为关注乌鲁木齐的大气环境问题。从1999年开始, 乌鲁木齐实施治理大气污染的“蓝天工程”, 耗资数百亿拆锅炉、建立集中供热系统、搬迁污染企业等等。2011年世界卫生组织公布的全球1083个城市的空气质量排名(以年平均 PM_{10} 浓度由小到大, 包括中国32个城市)显示中国排名最后的3个城市是: 乌鲁木齐(1053名)、西宁(1054名)和兰州(1059)^[15]。恶劣的空气质量已经危害到当地人民的身体健康^[16,17]。2012年, 乌鲁木齐市总投资121亿元, 完成了189家单位冬季采暖的“煤改气”工程, 这预计减少燃煤消耗约500万吨、烟尘少排放

1.7 万吨，开创了全国城市大气污染治理的历史先河。2012 年 1 月 1 日起，乌鲁木齐同全国 73 个城市率先开始实施新修订的《环境空气质量标准》（GB3095-2012，下文简称新标准），空气质量预报和日报针对的主要污染物增加至 6 项（PM₁₀、SO₂、NO₂、PM_{2.5}、CO 和 O₃），部分污染物的限值更加严格。因此，2012 年这个冬季的空气质量对乌鲁木齐来说是个严峻考验期和历史性的转折期。

2013 年以前对于乌鲁木齐市大气污染变化规律的研究多基于 3 个监测站（收费所、监测站和铁路局）。研究表明，城市 PM₁₀ 浓度采暖期在中午 12:00~16:00（指北京时，乌鲁木齐当地时间落后北京时差约 2 小时）之间最大，22:00~02:00 时出现次峰值；SO₂ 浓度变幅和 PM₁₀ 相当，主次峰值出现时间与 PM₁₀ 也较一致；NO₂ 也呈现双峰结构^[11]。全市采暖期 SO₂ 浓度空间分布为南部市区（收费所站为代表）>市中心（监测站为代表）>北部市区（铁招站为代表）；全市 NO₂ 日平均浓度超过国家日平均浓度二级标准（GB3095-1992）0.05 倍，且空间分布为南部市区>北部市区>市中心^[12]。随着城市快速化的发展，采暖期 PM₁₀ 浓度值为国家二级标准平均浓度的 2.31 倍。市区 PM₁₀ 浓度变化为南部市区>北部市区>市中心（2010 年）^[13]。2013 年伊始，乌鲁木齐不仅污染监测站点加密（增至为 7 个），且污染物种类也相应增加；加之冬季采暖大规模使用天然气，大大降低了城市污染物排放，因此以前的研究结果很可能与现状不符，空间分布也随着站点的密度而发生变化，所以乌鲁木齐在新国标下的大气环境现状值得进一步研究。这有助于我们更加清楚地认识城市大气污染变化规律，为大气环境监测和污染治理措施提供更为细致的科学参考依据。

2 数据、方法、主要污染企业和大气污染监测站周边环境

2.1 数据和方法

2013 年 1 月 1 日 0 时起，乌鲁木齐市环保局通过网络（<http://www.wlmqhb.gov.cn/>）向公众发布全市 7 个大气污染监测站的六类污染物（PM₁₀、SO₂、NO₂、PM_{2.5}、CO 和 O₃）的逐时监测数据。7 个监测站由南到北分别是收费所、31 中、监测站、铁招、74 中、实验农场和米东区，具体地理位置和分布见图 1 和表 1。由于某些污染物才开始业务监测，因此偶尔难免会出现数据不准确或缺测等现象。因米东区数据错误较多，本文不使用这个站数据。本文在统计某站或者全市某种污染物日均值的前提是：该站某类污染物 24 小时有效监测数据 ≥ 18 个时段；对于全市某类污染物某小时的平均浓度值，6 个站点至少 ≥ 3 个站点存在有效监测值。依照上述规定，2013 年 1 月 6 日~3 月 13 日期间，累积得到全市大约 63 天、六类污染物的日均值。此外，本文使用的乌鲁木齐空气质量指数（Air Pollution Index，下文简称 API）等数据来自于国家环保部网站（<http://113.108.142.147:20035/emcpublish/>）。同时还采用了同期的乌鲁木齐气象局相对湿度、能见度、风速、降水、逆温等气象数据。

表 1 乌鲁木齐大气污染物监测站点地理信息

站点	收费所	31 中	监测站	铁招	74 中	实验农场	米东区
经度/°	87.61	87.65	87.59	87.56	87.42	87.50	87.66
纬度/°	43.77	43.83	43.84	43.87	43.87	43.94	43.97

海拔高度/m	917	837	805	752	738	634	597
--------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

2.2 乌鲁木齐工业主要污染企业

图1中黑实线代表本文大致的研究区域。从道路疏密程度可以看出乌鲁木齐城区可分为主城区、米东区和74中所在的头屯河区。由图还可以看到, 乌鲁木齐主要的工业排放源一九八国控级重点企业(编号①~⑨)及一些水泥厂等都分布在四周郊区。其中, 北郊相对最多, 有6家企业分别是中国石油乌鲁木齐石油化工总厂(简称石化)、华泰重化工有限责任公司、神华神东电力米东热电厂、新疆众和股份有限公司(全国最大的高纯铝和铝电解电容器用电子铝箔生产企业)、卡子湾水泥厂和华电乌鲁木齐热电厂。东郊水磨沟区分布着神华水泥厂、苇湖梁热电厂和乌鲁木齐水泥厂; 西郊污染源排放大户主要是八一钢铁厂(简称八钢); 南郊有3家, 国电新疆红雁池电厂、华电新疆红雁池电厂和沙依巴克区水泥厂。

2.3 大气污染监测站及其周边环境

乌鲁木齐的大气环境监测站是这样布局的(见图1): 收费所站处于乌鲁木齐城南, 代表南部城区大气环境。该站建立在以前的动物园内, 院内树木茂密, 但是距离这个观测站东南方5 km左右就矗立着红雁池2座热电厂, 而距离南部的水泥厂也仅3.3 km左右。31中学位于乌鲁木齐城区东部, 代表城市东部大气环境状况。31中学南边的水塔山海拔高920多米, 比测站高70余米, 而其正北方仅2 km距离就坐落着苇湖梁热电厂, 同时神华水泥厂和市水泥厂距离31中直线距离仅有3.2 km和1.8 km。监测站代表城市中心地带, 铁招则代表城区北部。从这两站周围道路密集状况不难看出, 它们都处在城区交通要道附近, 周边高楼林立, 交通也比较拥挤。如铁招距离乌鲁木齐北京路铁路局十字路口(乌鲁木齐最繁忙路口之一)直线距离仅300 m左右。74中位于乌鲁木齐西边的头屯河区, 代表城区西部。从地理位置可见, 74中已经处在三面环山的地形以外, 南部背靠山脉。实验农场位于乌鲁木齐和昌吉2座城市之间, 处在新疆农业大学的实验田里, 周围地势比较平坦, 被耕地和一些村落环绕。它本是作为大气背景站而设立的监测点。米东区站位于城区东北部, 其东南侧分布着3大污染排放源企业。已有研究^[18]证实, 米东(以前为米泉市)区的大气污染在中天山五座城市中(指五家渠、昌吉、阜康、乌鲁木齐、米泉)最为严重, 年平均空气污染指数为109。

3 结果分析

3.1 污染物的空间分布特征

图2是利用乌鲁木齐2013年1~3月各站点污染物平均数据绘制的6类污染物空间分布图。图2(a)显示了 PM_{10} 空间分布状况。可见全市冬季的 PM_{10} 总体上是城市中心区低、四周高的特点。最高浓度出现在城市东部31中, 为 $296 \mu g/m^3$, 最低值在监测站, 为 $224 \mu g/m^3$ 。31中南部的的水塔山对污染物的输送起到一定的屏障作用, 在山谷风盛行的乌鲁木齐市区, 31中北部的热电厂、水泥厂对其造成的污染不可忽视。而74中 PM_{10} 污染严重与八钢可能关系很大, 农科院则受米东区化工生产的影响很大。按照新标准, 乌鲁木齐全市冬季 PM_{10} 污染指数介于151~200, 达到四级中度污染水平。

图2(b)显示了乌鲁木齐冬季细颗粒物 $PM_{2.5}$ 浓度的空间分布状况。与 PM_{10} 比较, 可见差异较大, 细颗粒物总体上呈现由西南~东北递增型, 但是最大值仍然在31中, 为 $201 \mu g/m^3$ 。

实验农场紧随其后, 为 $195 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。收费所细颗粒物浓度在 6 站中最小, 为 $145 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。如此看来, 细颗粒物和石油化工企业的排放关系较大。依据新标准, 可见乌鲁木齐污染指数介于 200~300 之间, 为五级重度污染, 比 PM_{10} 污染加重 1 级。

图 2(c)是乌鲁木齐冬季 SO_2 的空间分布图, 表现为城区中心~外围逐步递减型, 类似这一分布型的还有 CO (见图 2(e))。比较看来, SO_2 污染最严重的地点在铁招, 为 $109 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 污染稍微轻的站点位于城南收费所, 为 $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。依据新标准, SO_2 污染指数为 50~100, 属于二级良。 CO 浓度最高值中心在监测站 (见图 2(e)), 为 $8 \text{mg}/\text{m}^3$; 最小值在 31 中, 为 $3 \text{mg}/\text{m}^3$ 。如此全市的 CO 污染指数介于 100~150, 属于轻度污染。由于空气中 CO 主要来自含碳物质的不充分燃烧和汽车尾气, 以往由于缺测而被忽视, 因此目前 CO 出现污染颇令人震惊。

NO_2 (图 2(d)) 与 (图 2(f)) 在空间分布上几乎反向。如 NO_2 浓度大体呈现南北递减型, 即中心城区监测站 ($96 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 和南部市区收费所 ($93 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 往北部逐步递减 (与以往的分布有所不同^[12]), 至农科院试验农场为 $76 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 城市中部、南部的 NO_2 浓度几乎为北部的 1.2~1.3 倍。通常空气中 NO_2 除自然来源外, 主要来自于燃料的燃烧、城市汽车尾气。本文中 NO_2 高值区 (铁招、监测站和收费所) 都分布在城市交通的主干道附近, 与汽车保有量的激增有很大关联。依据新标准, 可见乌鲁木齐全市 NO_2 污染指数介于 50~150, 介于二级 (良)~三级 (轻度污染)。

O_3 浓度空间分布 (见图 2(f)) 总体上为南北递增型, 这是因为 NO_x 等是产生 O_3 的前体物。乌鲁木齐中心城区和南郊收费所机动车流量大, NO 排放多, 白天对臭氧的产生有明显抑制作用, 夜间对臭氧的消耗也很充分, 因此臭氧浓度最低, 因此南部收费所只有 $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 研究区北部稍大些, 也只有 $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。依据新标准可以推断, 乌鲁木齐冬季目前还没有出现 O_3 污染。

3.2 污染物的日变化特征

图 3 给出了 2013 年 1~3 月乌鲁木齐 6 个站点和全市 6 类污染物浓度逐时变化曲线。可见, 各类污染物 7 个站点的日变化曲线多趋于一致。其次, 从全市平均值来看, 污染物日变化幅度最大的是 O_3 (55.6%), SO_2 (33.8%)、 PM_{10} (32.8%) 随其后, 日变幅最小的污染物是 NO_2 (17.2%)。

由图 3(a)、图 3(b)可见, 颗粒物 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 的日变化曲线极其相似, 都呈现为双峰结构。凌晨 9 时之后, PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度逐步增加, 到中午时段达到全天的第一个峰值, 分别出现在中午 15 时、16 时, 各为 $319 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $213 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 此后逐步下降, 20 点达到一个低谷期。之后 2 类污染物浓度又有所上升, 子夜 0 时达到第二个峰值, 这个峰值比白天要小很多。凌晨 6~8 之间出现全天另外一个低谷期, 07 时 PM_{10} 出现全天最低值 ($214 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 08 时出现 $\text{PM}_{2.5}$ 日最小值 ($148 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。近 30 年来, 国内诸多城市都先后开展了颗粒物等日变化规律研究^[19~27]。污染物这种双峰型的日变化基本特征与大气稳定度、气象条件的日变化有很大的关系。通常认为, 早晨污染物浓度出现峰值与上班高峰造成车流量较大以及清晨易出现逆温现象导致扩散不利有关。中午近地面层温度高, 热力对流旺盛, 湍流活动逐渐增强, 空气的扩

散能力强,因而污染物浓度出现谷值。傍晚前后出现的峰值和下班高峰造成的车流量较大有关。此时大气对流开始减弱,大气层结趋于稳定,扩散能力变差,但是白天产生的颗粒物还累积在大气中,加之人类活动再次频繁,污染物浓度又出现一个小高峰。午夜大气的垂直输送基本停止,人类活动很少,车流量也小,污染物排放少,污染物的浓度逐渐降低^[25,26]。但是,比较山地城市^[19~21]和平原城市^[22~27],可以看到平原城市上午污染物的峰值与早高峰人类活动的时间比较吻合,而山地城市污染物的第一个峰值却延后至中午。如兰州颗粒物浓度的第一个峰值就出现在午后1~2时^[19,20],重庆则在中午11~12时^[19],乌鲁木齐为中午15~16时。因此上文对于污染物第一个峰值出现时间的原因阐释只适合于平原城市,对山地城市还需要进一步研究。对于乌鲁木齐来说,中午热对流旺盛,乌鲁木齐风速在中午14~15点几乎达到全天最高值,稳定度也比较低^[28],而颗粒物浓度却达到全天最大值。由此可见,山地城市独特的气象条件影响了污染物第一个峰值的出现时间。这极有可能是山地城市独有的局地环流—山谷风起着关键作用。

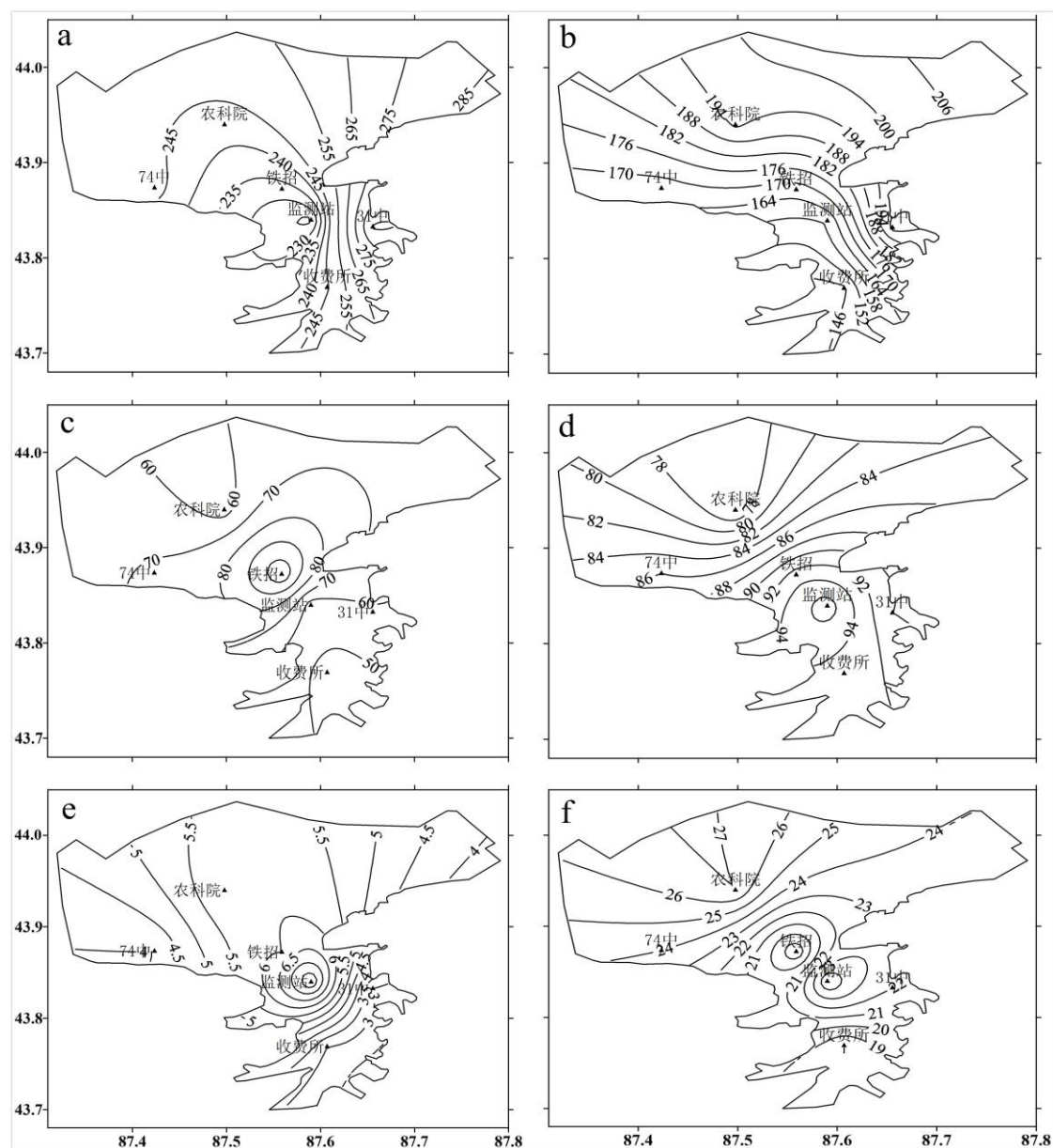


图 2 乌鲁木齐 2013 年 1 月 6 日~3 月 13 日期间各类污染物浓度空间分布图(a)PM₁₀、(b)PM_{2.5}、(c)SO₂、(d)NO₂、(e)CO 和 (f)O₃

Fig. 2 spatial distribution of six air pollutants in Urumqi from 6 January to 13 March in 2013

(a) PM₁₀, (b) PM_{2.5}, (c) SO₂, (d) NO₂, (e) CO and (f) O₃

乌鲁木齐市 SO₂ 浓度日变化 (图 3(c))、CO 日变化曲线 (图 3(e)) 与颗粒物差异很大, 都为单峰型, 且 6 站日变化曲线相对比较离散。全市 SO₂ 浓度凌晨 8 点以后开始缓慢增加, 中午 13 时左右出现最大值 (82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 后, 后逐步减小, 直至凌晨 7 时达到全天最小值 (55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。铁招 SO₂ 日变化曲线为双峰型, 2 个峰值不仅值很大且差别甚小, 各自出现在 12 时、0 时, 浓度分别为 124 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 与颗粒物日变化类似; 收费所 SO₂ 浓度日变化明显为单峰型, 日变幅相对最大。2012 年冬季, 乌鲁木齐主要先对铁招以南的市区进行了大规模实施煤改气工程, 铁招所在的城北区一方面由于大规模改造没有进行彻底, 加之一些城乡结合部私人自己架设的小锅炉采暖比较普遍, 因此 SO₂ 浓度值比其它 5 站显著偏高。另外, 以往研究明显可见^[11], 全市 SO₂ 和颗粒物受人类活动和气象条件的影响, 在采暖期日变化规律比较一致, 这与北京等北方城市也极为相似^[29, 30]。SO₂ 主要来源是化石燃料(煤、石油和天然气)的燃烧, 已有研究结果表明煤燃烧产生的 SO₂ 要远高于其他燃料^[31]。图 3(c)显示只有铁招 SO₂ 日变化曲线明显为双峰型, 是否由此说明由于煤改气工程污染排放量的减少而改变了城市 SO₂ 浓度的日变化规律呢? 这需要积累更多数据进一步研究。

全市 6 站 CO 变化几乎同步 (图 3(e)) (收费所站例外), CO 浓度最大值出现在上午 11 时 (5.9 mg/m^3), 最小值则在 18 时 (4.7 mg/m^3)。CO 有较长的生命时间可以进行区域输送, 然而在城市地区和小时间尺度上, 局部的机动车源对 CO 浓度的贡献占主导地位并决定了其基本表现特征^[32]。但是乌鲁木齐 CO 的日变化曲线并没有出现如上海地区 CO 浓度峰值与人们交通出行时间同步的双峰结构现象^[32], 说明乌鲁木齐还有其它污染源影响着市区 CO 浓度的变化。

NO₂ 以及挥发性有机物 VOCs 是对流层光化学反应产生 O₃ 的前体物, 城市污染地区近地层 O₃ 浓度变化主要受局地光化学作用控制。由图 3(d)、图 3(f) 可见, NO₂、O₃ 浓度日变化有些反位相。全市 NO₂ 浓度从夜间 2 时到凌晨 8 时一直维持较低值 (7 时最低为 83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 8 时以后缓慢增加, 12 时出现第一个峰值 (88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); 而后有些下降, 到 23 时左右为谷值 (83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 之后才明显上升, 到晚上 23 时左右, NO₂ 浓度达到最大值 (103 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。这与东部城市 NO_x 显著的双峰结构有所差别^[32, 33]。而 O₃ 浓度也是子夜之后到凌晨期间值很低, 凌晨 10 时出现最小值 (15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); 11~14 时快速上升, 午后 16 时左右为最高值 (34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 随后 18~22 时再次骤减。NO₂、O₃ 浓度发生这样的日变化是由于白天随着太阳辐射增强, 气温逐渐升高, 再加上人类活动频繁使得臭氧前体物排放增加 (NO₂ 浓度出现一个弱峰值), 臭氧光化学反应逐步加强, 臭氧产生大于消耗, O₃ 达到峰值, 而这阶段 O₃ 前体物 NO₂ 浓度则相对较低; 午后辐射越来越弱, 近地面气温也开始降低, 此外, 边界层的降低积累了大量消耗臭氧的污染物如 NO₂ (浓度对应增加), O₃ 消耗逐步占据主导地位, O₃ 浓度逐渐降低; 日落之后, O₃ 光化学过程完全停止, NO₂ 浓度逐步达到峰值。夜晚排放减小, NO₂ 浓度就一直维持低值。收费所 NO₂ 浓度日变化和其它 5 站差异很大 (见图 3(d)),

白天 16 时不仅 NO_2 浓度比较高, 且 O_3 浓度也达到了全天最高值, 再次说明这个站附近局地的气象条件、周边污染源可能和城市其它地区有明显不同。

从上文对乌鲁木齐六类污染物如变化规律的分析可见, 对于乌鲁木齐这样一个西北干旱区煤烟型污染城市、加之城市冬季采暖大规模煤改气工程的实施, 城市原先的污染源排放成分不仅和东部城市存在着差异, 且又在发生很大的调整 and 变化, 导致一些污染物的日变化规律和内地城市截然不同, 这还需积累大量污染物和气象监测数据才得以阐明其中原因。

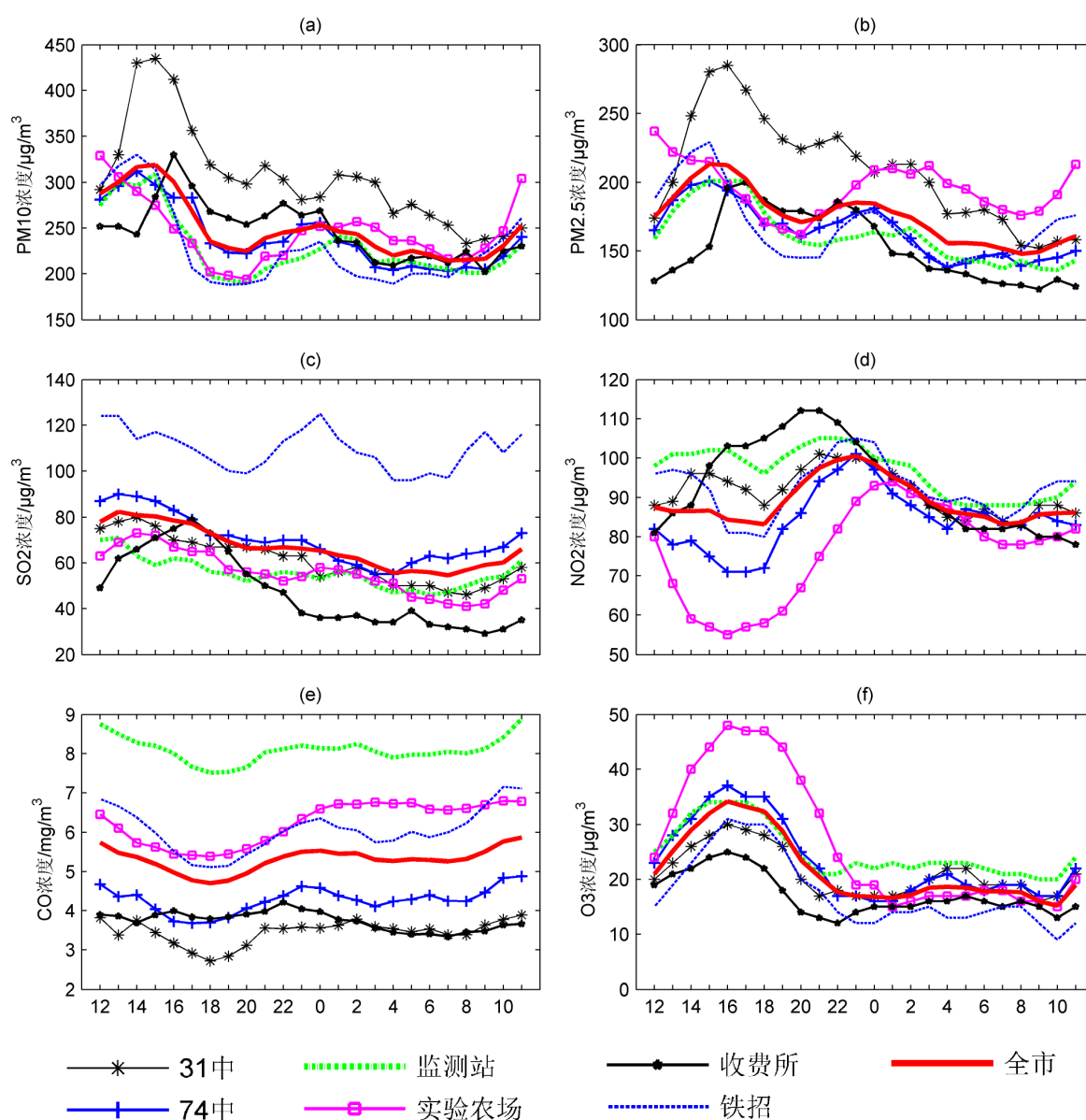


图 3 乌鲁木齐 2013 年 1 月 6 日~3 月 13 日期间 7 个站点及全市平均各类污染物的日变化曲线 (a) PM_{10} 、(b) $\text{PM}_{2.5}$ 、(c) SO_2 、(d) NO_2 、(e) CO 、(f) O_3

Fig. 3 diurnal variations of six kinds of air pollutants in Urumqi from 6 January to 13 March in 2013 (a) PM_{10} , (b) $\text{PM}_{2.5}$, (c) SO_2 , (d) NO_2 , (e) CO and (f) O_3

3.3 峡口地形城市冬季空气质量综合评价

3.3.1 煤改气工程前后空气质量的对比分析

2012 年 10 月 15 日，乌鲁木齐开始大规模采用燃气对城区采暖供热。本文采用 2000~2012 年冬季 12 月~次年 2 月逐日的空气质量指数对煤改气前后空气质量的变化进行对比分析。图 4 为 2000~2012 年冬季近 90 天 API 的对比图。可见，2000~2011 年前 12 个冬季逐日 API 值很高，都超过 100，最大值出现在隆冬 1 月上旬，接近 300，按照 GB3095-1996，空气质量为Ⅳ级，属于中度重污染；而 2011 年这个冬季，在 12 月底~1 月上旬，有 5 天 API 为 500，13 天大于 300，空气质量为Ⅴ级重污染；对比 2012 年冬季，可见在有限的天数里，仅有一天 API 突破 250，其余天数基本都在 200 以内，即乌鲁木齐空气质量基本控制在Ⅲ级轻微污染范围。因此，这个冬季老百姓普遍感觉乌鲁木齐的天变蓝了很多，说明燃气采暖治理冬季大气污染的确是一个比较可行的措施。

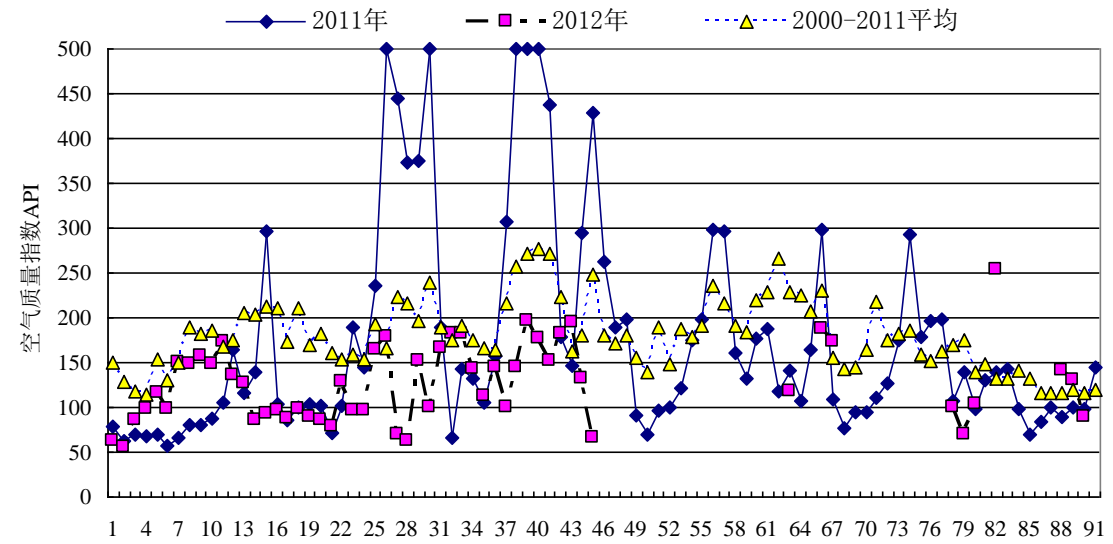


图 4 乌鲁木齐 2000~2012 年冬季逐日 API 演变图

Fig. 4 the evolution of air pollution index of winter during 2000~2012

3.3.2 煤改气工程后全市和各站点污染物超标日统计

表 2 给出了这个冬季各类污染物超标日数(>空气质量指数 100)的统计结果。对于目前的乌鲁木齐来说，主要污染物还是 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} ，且 $PM_{2.5}$ 的超标天数为 55 天，频率为 87.3%，明显高于 PM_{10} (42 天)，同时不能忽视 CO，其超标日数也达到了 41 天，仅比 PM_{10} 少 1 天。说明乌鲁木齐下一步大气污染的重点治理目标是严控 $PM_{2.5}$ ，不能够放松 PM_{10} ，同时要警惕 CO。

表 2 还对这段时期各监测站六类污染物的超标日进行了粗略地累加，以此来衡量城市不同地区污染的严重程度。从总超标日可见，城区中心最为严重，达到 208 日；城市西区 74 中、城市南区收费所相对较轻，都是 146 日。

表 2 2013 年 1 月 6 日~3 月 13 日乌鲁木齐各类污染物的超标天数

Table 2 air polluted days of six air pollutants in Urumqi from 6 January to 13 March in 2013

类别	31 中	74 中	监测站	农科院	收费所	铁招	全市
----	------	------	-----	-----	-----	----	----

PM ₁₀	42	34	40	38	39	35	42
PM _{2.5}	55	50	56	58	50	48	55
SO ₂	1	3	0	0	0	14	0
NO ₂	39	34	51	25	43	37	19
CO	15	25	61	58	14	39	41
O ₃	0	0	0	0	0	0	0
总超标日	152	146	208	179	146	173	157

3.3.3 冬季灰霾天气过程统计

根据中国气象局霾天标准 (QX/T 113-2010) [34], 如果乌鲁木齐冬季仅以日平均 PM_{2.5} 浓度 (>75 ug/m³) 来衡量霾天气的发生与否, 从图 5 可见, 乌鲁木齐 2013 年 1 月 6 日~3 月 13 日里 63 天有效观测日中仅有 7 天 PM_{2.5} 日平均浓度 <75 ug/m³, 即意味着冬季 88.9% 的日子都是霾日, 则对气象部门来说霾日的预报已经没有实际意义。如果将灰霾日 PM_{2.5} 浓度提高, 即 >150 ug/m³, 可见在此阶段共有 27 日 PM_{2.5} 日平均浓度 >150 ug/m³, 灰霾日的比例下降到 42.9%。由此标准, 从图 5 初步可以判断出现了 8 次灰霾天气过程, 最长的灰霾过程历时 5 天 (1 月 25 日~29 日)。

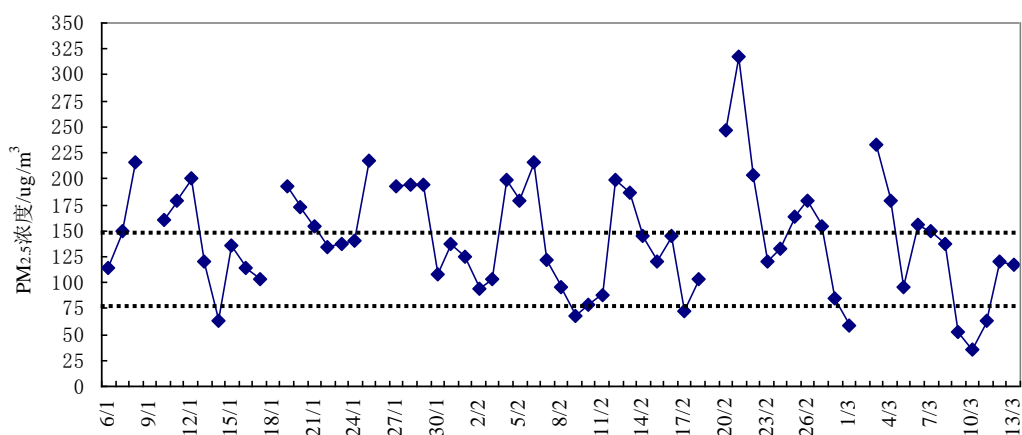


图 5 乌鲁木齐 2013 年 1 月 6 日~3 月 13 日乌鲁木齐日平均 PM_{2.5} 演变图

Fig.5 the evolution of daily average concentration of PM_{2.5} in Urumqi from 6 January to 13 March in 2013

经初步研究, 乌鲁木齐灰霾天气与相对湿度、能见度、风速、降水呈反相关关系, 与逆温呈正相关关系, 尤其逆温差为显著正相关 (详见表 3)。灰霾天气出现时, 新疆处于高压脊控制, 且逆温较强; 灰霾天气结束往往与冷空气、降水和大风的到来相联系。

表 3 乌鲁木齐日均值 PM_{2.5} 浓度与气象要素的相关系数

Table 3 the correlation between daily average concentration of PM_{2.5} and some meteorological factors in Urumqi

	相对湿度	能见度	风速	厚度	逆温差	强度
相关系数	-0.143	-0.176*	-0.12	0.164	0.392**	0.116

备注：“*”表示通过了 90%的信度检验，“**”表示通过了 99%的信度检验。

4. 小结和讨论

(1) 乌鲁木齐冬季六类污染物的空间分布形态各有所不同。 PM_{10} 是城市中心~外围递增型、 SO_2 和 CO 则是城市中心~外围递减型，南北递增型为 $PM_{2.5}$ 和 O_3 ，南北递减型是 NO_2 。 NO_2 和 O_3 空间分布近乎相反。综合来看，乌鲁木齐冬季六类污染物污染指数级别由轻到重依次是： O_3 空气质量指数达到优水平， SO_2 为 II 级良， NO_2 属于 II、III 级良~轻度污染之间， CO 为 III 级轻微污染， PM_{10} 达到 IV 级中度污染水平， $PM_{2.5}$ 则为 V 级重度污染水平。

(2) 乌鲁木齐冬季六类污染物日变幅最大的是 O_3 (55.6%)，最小的是 NO_2 (17.2%)。日变化分为双峰结构（如 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 NO_2 ）、单峰结构（如 SO_2 、 CO 和 O_3 ）。乌鲁木齐中午时段 13~16 时是一天中污染最为严重的时段，三类污染物 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 和 SO_2 浓度都达到了全天最高值；相反，凌晨 7~8 时左右是一天中空气质量较好的时段，六类污染物浓度都相对较低。

(3) 乌鲁木齐冬季采暖的煤改气工程明显改善了空气质量，但是大气环境整体形势依然比较严峻，尤其是 $PM_{2.5}$ 为首的细颗粒物污染频率很高 (87.3%)。城市中心区污染相对最为严重，市区南部和西部较轻。按照 $PM_{2.5}$ 日平均浓度 $>75 \mu g/m^3$ 和 $>150 \mu g/m^3$ 判断，冬季霾日出现的比例分别是 88.9% 和 42.9%，其与相对湿度、能见度、风速、降水呈反相关关系，与逆温差呈显著的正相关关系。

乌鲁木齐是峡口地形城市，一方面地形复杂，由此导致边界层气象要素的复杂性，另一方面冬季的煤改气采暖工程大大改变了城市原有的污染源成分，因此与内陆很多城市比较，乌鲁木齐污染物无论日变化形态、还是空间分布模态都表现出很多的独特性：如颗粒物浓度在中午时段最高，城区南部收费所站三种污染物 (SO_2 、 NO_2 和 CO) 的日变化与其它站点迥异，北部城区铁招站 SO_2 仍然保持原有的双峰型日变化形态等。这些都需要我们今后结合本地污染源、气象条件等进行更为深入、透彻的分析研究。

参考文献：

- [1] 潘守文. 现代气候学原理[M]. 北京, 气象出版社, 1994.
- [2] 张家宝. 新疆短期天气预报指导手册[M]. 乌鲁木齐, 新疆人民出版社, 1986.
- [3] Li Xia, Xia Xiangao, Xin Yu, Ma Yufeng, et al., 2012. An Investigation of Boundary Layer Structure under the Influence of the Gap Wind in Urumqi, China, during Air Pollution Episode in Winter [J]. Air & Waste Management Association, 62(1): 26~37. DOI: 10.1080/10473289.2011.617628.
- [4] 吴彦, 王旭, 黄成荣. 乌鲁木齐市低空风特征及其对空气污染的影响[J]. 沙漠绿洲气象, 2007, 1(1): 39~41.
- 李霞. 乌鲁木齐气象要素对大气气溶胶光学特性的影响[J]. 干旱区研究, 2006, 23(3): 484~488.