

· 研究报告 ·

秸秆焚烧对空气质量影响特征及判别方法的研究

陆晓波^{1,2}, 喻义勇^{1,2}, 傅寅^{1,2}, 张予燕^{1,2}, 母应锋^{1,2}, 程真³

(1. 南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013; 2. 江苏省环境保护城市空气环境污染预警监测重点实验室, 江苏 南京 210013; 3. 清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 利用南京空气自动监测数据及PM_{2.5}组分监测结果, 分析了2011年夏收秸秆焚烧期间大气污染特征, 并探寻快速判别秸秆焚烧影响的指标及方法。结果表明: 秸秆焚烧期间PM_{2.5}污染特征显著, 其组分中K⁺、EC、OC等浓度相对偏高。基于离子组分及碳元素在线监测数据, 可选取K⁺作为快速判别指标, 并根据K⁺与PM_{2.5}的相关性, 计算秸秆焚烧对PM_{2.5}的贡献。同时结合OC、EC浓度变化, 综合判别秸秆焚烧对空气质量的影响程度。

关键词: 秸秆焚烧; 空气质量; PM_{2.5}; 水溶性K⁺; 有机碳; 元素碳

中图分类号: X51 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2014)04-0017-05

Characterization and Identification Method of Ambient Air Quality Influenced by Straw Burning

LU Xiao-bo^{1,2}, YU Yi-yong^{1,2}, FU Yin^{1,2}, ZHANG Yu-yan^{1,2}, MU Ying-feng^{1,2}, CHENG Zhen³

(1. Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China; 2. Key Laboratory of Air Pollution Alter and Monitoring, Jiangsu Environmental Protection City, Nanjing, Jiangsu 210013, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The study analysed the characterization of air pollution during summer straw burning in Nanjing in 2011 based on the data of air quality automatic monitoring and the component of PM_{2.5}, and discussed the rapid identification indicator and method of air pollution caused by straw burning. The results indicated that air pollution was characterized by fine particles with an abnormal high level of water soluble potassium (K⁺) and elemental carbon (EC) and organic carbon (OC). By using aerosol water soluble ions and carbon online monitoring technology, the variation of K⁺ and OC and EC concentrations and the comparison of PM_{2.5} from straw burning and PM_{2.5} in air can be taken as the rapid identification indicator and method of air pollution caused by straw burning.

Key words: Straw burning; Air quality; PM_{2.5}; Water-soluble K⁺; Organic carbon; Elemental carbon

当前,我国大气污染形势严峻,雾霾及重污染天气频繁,特定时期秸秆焚烧也会造成严重的空气污染状况。近年来,国内针对农作物燃烧对气溶胶颗粒物的组成特征及影响等方面已开展了较多研究^[1-6],在生物质燃烧示踪指标方面,北京、上海等^[7-9]通过检测分析发现了细颗粒物中左旋葡聚糖等有机示踪物。同时,曹国良等^[10]、陆炳等^[11]、田贺忠等^[12]通过排放清单研究,发现生物质燃烧排放的污染物在地区间分布极不均衡,且各类生物质燃烧对不同污染物排放量的贡献差异显著,安徽

和江苏都是生物质燃烧污染排放较大的地区。

南京地处江苏省内,并与安徽相邻,夏秋农作物收割时节,常因秸秆焚烧出现严重的空气污染过程^[13-15]。今以南京为例,利用秸秆焚烧期间大气

收稿日期:2014-03-20;修订日期:2014-04-09

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划重大专项基金资助项目(2011BAK21B03);江苏省科技支撑计划专项基金资助项目(BE2012771)

作者简介:陆晓波(1981—),男,江苏南京人,工程师,硕士,从事环境空气质量监测与预报工作。

污染物监测数据,通过研究分析污染变化特征,寻求快速判别秸秆焚烧影响的主要指标及实用方法,为污染成因判别、预警发布及科学指导秸秆禁烧等提供参考。

1 试验方法

1.1 监测点位

采用南京草场门空气自动监测站点的监测数据进行分析,该站点位于南京市环境监测中心站六楼楼顶(E118°44'55",N32°3'26"),是南京市9个大气国控点之一。

1.2 在线监测仪器及方法

气态污染物在线监测指标包括二氧化硫(SO₂)、氮氧化物(NO_x)及一氧化碳(CO)。主要使用澳大利亚 Ecotech 公司生产的紫外荧光法 SO₂ 分析仪、化学发光法 NO_x 分析仪及气体滤波相关红外吸收法 CO 分析仪。

大气颗粒物在线监测指标包括可吸入颗粒物(PM₁₀)、细颗粒物(PM_{2.5})、黑碳(BC)及水溶性离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、Cl⁻)等。2012年11月之前,PM₁₀和PM_{2.5}采用振荡天平法 R&P 1400a 和 R&P 1405D 系列大气颗粒物监测仪,之后更换为美国 Met One 公司生产的β射线法 BAM 1020(增加动态加热系统 DHS)系列大气颗粒物监测仪。BC 采用美国 Magee 公司的光学灰度测量法 AE-31 型 BC 测量仪;水溶性离子采用由荷兰能源研究所和瑞士万通公司共同研制的 Marga 在线气体组分及气溶胶离子监测仪;有机碳(OC)、元素碳(EC)在线监测采用美国 Sunset 公司研制的热分解-光学分析法 OC/EC 分析仪。

1.3 手工采样及分析方法

2011年5月下旬至6月,选取草场门测点,采用美国 R&P 公司 2300 型多通道颗粒物采样器进行 PM_{2.5} 组分手工采样,时间为每日 14:00—次日 12:00, Teflon 滤膜采集的样品用于分析水溶性离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Na⁺、Cl⁻)和微量金属元素,石英膜采集的样品用于分析碳元素(OC、EC)组分。采用离子色谱(IC)分析水溶性离子,热光碳分析法分析 OC、EC, X 射线荧光(XRF)标准方法分析 26 种元素的含量。

2 结果与分析

2.1 秸秆焚烧期间大气污染特征分析

秸秆燃烧时除了释放热量,还直接向大气中释放大量的气体组分及颗粒状污染物,颗粒物中又以碳质颗粒组分为主。图 1(a)(b)(c)(d)为 2011 年夏收秸秆焚烧期间(5月20日—6月20日)南京市大气污染物质量浓度变化情况。

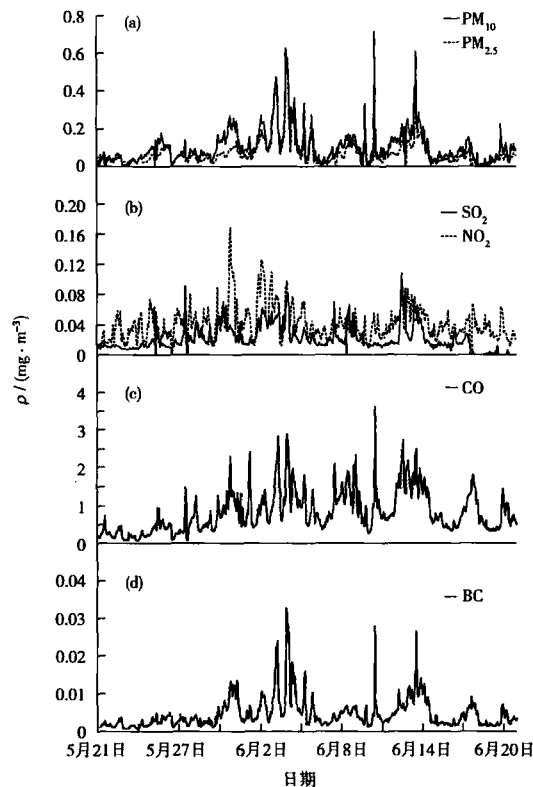


图 1 2011 年夏收秸秆焚烧期间南京市草场门测点各污染物小时质量浓度变化

Fig. 1 Hourly variation of air pollutants concentrations during the summer crops periods in 2011 in Nanjing

2.1.1 常规污染物变化特征

由图 1(a)可见,2011 年夏收秸秆焚烧期间,南京市大气颗粒物浓度变化出现多次异常峰值,主要集中在 5 月 30—31 日、6 月 2—6 日、6 月 9—10 日及 6 月 12—14 日,PM₁₀和 PM_{2.5}最大小时质量浓度分别达到 716 μg/m³ 和 566 μg/m³,短时达到严重污染。PM₁₀与 PM_{2.5}变化趋势较为一致,异常峰值期间 PM_{2.5}/PM₁₀比值超过 80%,表现出以细粒子为主的污染特征。

气态污染物浓度变化见图 1(b)(c)。其中,CO 浓度变化特征与颗粒物较相似,峰值出现时段基本一致,最大小时质量浓度达 3.61 mg/m³。SO₂

和 NO₂ 浓度变化特征与颗粒物存在一定差异,可能与此期间主要污染源贡献不同有关。

2.1.2 BC 变化特征分析

BC 是空气中一种颗粒态污染物,来源于任何含碳物质不完全燃烧而排放出来的无定型碳质,其主要来源于化石燃料燃烧、生物质燃烧及自然火(森林火灾)。由图 1(d)可见,秸秆焚烧期间南京市 BC 浓度出现多次异常变化过程,短时浓度急剧上升,变化趋势及峰值出现时间与 PM₁₀、PM_{2.5} 和 CO 较为一致,其中,6 月 3—4 日、10 日和 13 日峰值质量浓度均超过 20 μg/m³,最大小时质量浓度达到 32.8 μg/m³,超过正常平均水平约 7 倍。表 1 是 BC 与主要气态污染物及大气颗粒物相关性分析。由表 1 可知,秸秆焚烧期间 BC 与 PM₁₀、PM_{2.5} 和 CO 相关性最好,相关系数分别为 0.92、0.90 和 0.81,表明具有一定的同源性。

表 1 2011 年夏收秸秆焚烧期间南京市草场门测点各污染物相关性分析

Table 1 The correlation between BC and certain pollutants during the summer crops periods in 2011 in Nanjing

污染物	BC	PM ₁₀	PM _{2.5}	SO ₂	NO ₂	CO
BC	1	0.92	0.90	0.54	0.59	0.81
PM ₁₀		1	0.90	0.60	0.58	0.77
PM _{2.5}			1	0.59	0.48	0.69
SO ₂				1	0.52	0.60
NO ₂					1	0.58
CO						1

2.1.3 PM_{2.5} 组分特征分析

图 2(a)(b)(c)是 2011 年 5 月 20 日—6 月 20 日草场门测点 PM_{2.5} 各组分质量浓度变化情况。由图 2(a)(b)可见,秸秆焚烧期间,水溶性离子中主要以二次无机盐 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 为主,质量浓度变化较稳定,基本在 3 μg/m³ ~ 30 μg/m³ 范围内波动;而 K⁺ 和 Cl⁻ 浓度变化较异常,5 月 29 日—6 月 5 日、6 月 8—10 日和 6 月 12—13 日 K⁺ 和 Cl⁻ 浓度均显著升高,其中 6 月 3 日 K⁺ 和 Cl⁻ 质量浓度均最高,分别达到 18.4 μg/m³ 和 13.1 μg/m³,在 PM_{2.5} 质量浓度中占比分别为 7.7% 和 5.5%,通常南京 K⁺ 质量浓度保持在 0.1 μg/m³ ~ 1.5 μg/m³ 范围内变化。此外,Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 主要来自土壤,Na⁺ 来自海盐,三者浓度均相对较低,总体变化稳定。

同时,在 K⁺ 浓度异常升高期间,碳元素浓度

也出现同步异常升高现象,尤其是 OC 浓度变化幅度更明显。OC 与 EC 质量浓度最大值均出现在 6 月 3 日,分别达到 67.9 μg/m³ 和 15.2 μg/m³,在 PM_{2.5} 中占比分别为 28.5% 和 6.4%。

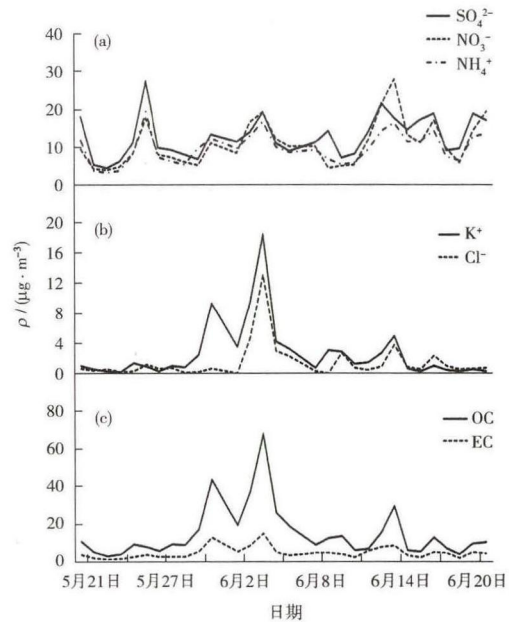


图 2 2011 年夏收秸秆焚烧期间南京市草场门测点 PM_{2.5} 组分变化特征

Fig. 2 Daily variation of the PM_{2.5} components during the summer crops periods in 2011 in Nanjing

2.2 秸秆焚烧影响的判别方法及应用

2.2.1 判别指标及方法

国内外研究表明^[7,16],生物质在燃烧过程中纤维素及半纤维素类会发生热降解,产生糖类。其中左旋葡聚糖化学性质稳定,可较长时间暴露于大气中,是较公认的生物物质燃烧示踪标志物。除此之外,由于钾肥的使用,使得农作物中富含钾元素,其燃烧释放的颗粒物中富集了大量的水溶性 K⁺。因此,K⁺ 也被认为是生物物质燃烧的重要无机示踪物。

从监测手段分析,左旋葡聚糖作为糖类有机化合物,主要通过滤膜采样-实验室分析的方式监测,这种方式受采样时间、样品提取、预处理等过程限制,获取结果需要一定的时间周期,尚无在线监测技术和手段。而 K⁺ 既可通过滤膜采样-样品实验室分析方式监测,也可采用气溶胶组分在线监测。与通常滤膜采样-实验室分析法比较,连续在线监测省去了与膜处理有关的一系列步骤,避免了

在膜上可能发生的各种反应,更重要的是采样、分析时间大幅缩短,时间分辨率可精确到每小时。因此,利用气溶胶组分在线监测系统对 K^+ 连续监测,是快速判别秸秆焚烧影响的重要手段之一。

同时,秸秆焚烧期间 $PM_{2.5}$ 污染特征显著,通过 K^+ 与 $PM_{2.5}$ 相关性分析,研究秸秆焚烧对 $PM_{2.5}$ 的贡献比例,用 $PM_{2.5(\text{秸秆焚烧})}/PM_{2.5}$ 表示,定性判别秸秆焚烧对空气质量影响程度。 $PM_{2.5(\text{秸秆焚烧})}/PM_{2.5}$ 可用公式(1)计算:

$$PM_{2.5(\text{秸秆焚烧})}/PM_{2.5} = \frac{(\rho(PM_{2.5}/K^+))_{\text{回归斜率}} \times K^+_{\text{秸秆焚烧}}}{PM_{2.5}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $(PM_{2.5}/K^+)_{\text{回归斜率}}$ 为夏收秸秆焚烧期间

$PM_{2.5}$ 与 K^+ 相关曲线的回归斜率,根据 2011 年夏收期间 $PM_{2.5}$ 组分采样结果回归分析得到其为 11.10。今假设夏收期间的 K^+ 全部来自秸秆焚烧,根据公式(1)可计算得到秸秆焚烧对 $PM_{2.5}$ 的贡献比例,见表 2。在秸秆焚烧影响显著的样品中, $PM_{2.5}$ 及 K^+ 质量浓度均较高,大气污染程度较重, $PM_{2.5(\text{秸秆焚烧})}/PM_{2.5}$ 比例较高,均超过 50%;在秸秆焚烧影响一般的样品中,比例范围多在 30%~50% 之间;在无秸秆焚烧影响或影响甚小的样品中,比例基本小于 30%。因此,在秸秆焚烧期间,可根据 $PM_{2.5}$ 和 K^+ 浓度变化及 $PM_{2.5(\text{秸秆焚烧})}/PM_{2.5}$ 比例综合分析判别秸秆焚烧对空气质量的影响程度。此外,根据秸秆焚烧影响污染特征分析结果,将 OC、EC 浓度变化作为判别的辅助参考指标。

表 2 2011 年夏收期间秸秆焚烧排放 $PM_{2.5}$ 占 $PM_{2.5}$ 总量的百分比

Table 2 The percentage of $PM_{2.5}$ from straw burning during summer crops periods in 2011

秸秆焚烧影响程度	样品数 n/个	$\rho(PM_{2.5})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$		$\rho(K^+)/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$		[$PM_{2.5(\text{秸秆焚烧})}/PM_{2.5}$]/%	
		范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
显著	3	172~239	177	9.3~18.4	12.4	60~86	77
一般	9	59~185	107	2.3~5.0	3.3	22~50	37
无影响或影响甚小	28	20~111	58	0.2~1.5	0.7	5~32	15

2.2.2 实例应用

按照上述判别指标及方法,利用南京草场门测点 $PM_{2.5}$ 、水溶性离子及 OC/EC 在线监测数据,对 2013 年夏收(5 月 20 日—6 月 20 日)、秋收(10 月 20 日—11 月 20 日)期间秸秆焚烧影响情况进行分析判别。结果表明:夏收期间[见图 3(a)(b)(c)], $PM_{2.5(\text{秸秆焚烧})}/PM_{2.5}$ 比例超过 50% 有 4 次过程,分别是 5 月 25 日 22:00—26 日 4:00、6 月 5 日 21:00—22:00、6 月 6 日 21:00 和 6 月 10 日 21:00。从 $PM_{2.5}$ 、 K^+ 及 OC、EC 浓度变化分析,除 6 月 10 日 21:00 外,其余 3 次过程中 $PM_{2.5}$ 、 K^+ 及 OC、EC 质量浓度范围分别为 $52 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 103 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 及 $13.8 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 22.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.14 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 5.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。可见,虽有秸秆焚烧影响,但对空气质量影响程度相对较小,未造成较严重的空气污染状况。而 6 月 10 日 21:00 前后, $PM_{2.5}$ 、 K^+ 及 OC、EC 质量浓度均出现急剧升高现象,最大峰值分别达到 $364 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $17.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 及 $83.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $PM_{2.5(\text{秸秆焚烧})}/PM_{2.5}$ 比例为 52%,可定性判断秸秆焚烧对空气质量造成显著影响,使得短时间内空气

污染状况严重。此外, $PM_{2.5(\text{秸秆焚烧})}/PM_{2.5}$ 比例为 30%~50% 的时段主要分散在 5 月 20 日—21 日、5 月 25 日—26 日及 6 月 4 日—7 日期间,除 5 月 21 日上午时段 $PM_{2.5}$ 浓度偏高外,其余时段 $PM_{2.5}$ 和 K^+ 质量浓度基本在 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内变化,秸秆焚烧影响程度一般,未造成严重的空气污染状况。5 月 21 日 $PM_{2.5}$ 浓度偏高主要是二次无机盐(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+) 比重较大,与二次污染贡献有关,秸秆焚烧贡献相对较小。

秋收期间, $PM_{2.5(\text{秸秆焚烧})}/PM_{2.5}$ 比例范围为 6%~27%,表明基本无秸秆焚烧影响或影响甚小。按照 $PM_{2.5}$ 日均值评价,期间共出现 2 次重度污染天气,分别是 10 月 29 日和 11 月 8 日,根据 $PM_{2.5}$ 各组分分析,二次无机盐及有机物成分对重污染贡献相对较大,秸秆焚烧影响甚小。

综上所述,2013 年夏收及秋收期间,南京仅在 6 月 10 日夜间受到显著秸秆焚烧影响,出现了 $PM_{2.5}$ 浓度急剧升高,空气污染状况较为严重的过程,其余时段秸秆焚烧对空气质量的影响甚小。

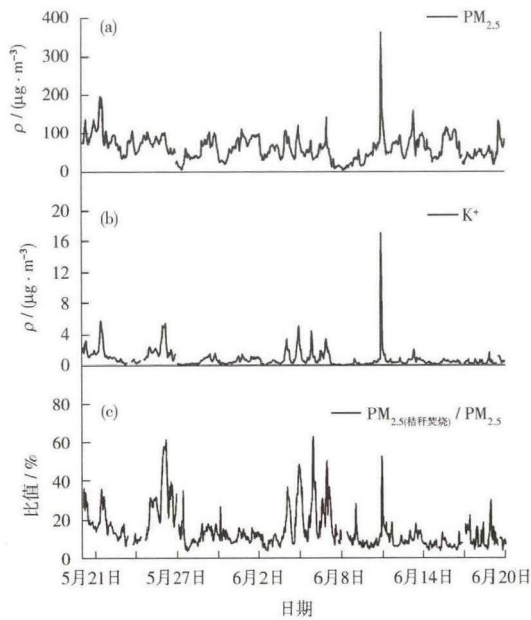


图3 2013年夏收期间南京草场门测点 K^+ 、 $PM_{2.5}$ 质量浓度及秸秆焚烧排放 $PM_{2.5}$ 占总量比例变化

Fig. 3 Hourly variation of $PM_{2.5}$ and K^+ concentrations and the percentage of $PM_{2.5}$ from straw burning during summer crops periods in 2013 in Nanjing

3 结论

通过对2011年夏收期间南京市大气污染物指标分析,大气中 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、CO及BC等浓度值出现多次急剧升高的异常变化过程,使得短时段内大气污染状况明显加重,而根据 $PM_{2.5}$ 组分分析发现,水溶性 K^+ 及碳元素(OC、EC)浓度均出现同步异常升高,判别主要与农作物秸秆焚烧影响有关。

根据秸秆焚烧影响期间的大气污染特征,利用现有的气溶胶水溶性无机离子及碳元素在线监测技术,选取 K^+ 作为秸秆焚烧影响的快速判别指标,同时,将OC、EC浓度变化作为判别的辅助参考指标。通过 K^+ 与 $PM_{2.5}$ 相关性分析,研究秸秆焚烧对 $PM_{2.5}$ 的贡献比例,结果发现,在秸秆焚烧期间,当与秸秆焚烧相关的 $PM_{2.5}$ 占空气中 $PM_{2.5}$ 总量的比例超过50%时,秸秆焚烧影响显著;当比例为30%~50%时,秸秆焚烧影响一般;当比例小于30%时,基本未受到秸秆焚烧影响或影响甚小。

应用上述判别方法,对2013年夏收及秋收期间 K^+ 、 $PM_{2.5}$ 及OC、EC在线监测结果分析判断,南京仅在6月10日夜间受到显著秸秆焚烧影响,出

现了 $PM_{2.5}$ 浓度急剧升高,空气污染状况较严重的过程,其余时段秸秆焚烧对空气质量的影响总体较小,未出现重污染过程。

[参考文献]

- [1] CHENG Y, ENGLING G, HE K B, et al. Biomass burning contribution to Beijing aerosol[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(15): 7765-7781.
- [2] HE L Y, LIN Y, HUANG X F, et al. Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomass burning[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(23): 11535-11543.
- [3] LI W J, SHAO L Y, BUSECK P R. Haze types in Beijing and the influence of agricultural biomass burning[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(17): 8119-8130.
- [4] 郑晓燕, 刘威德, 赵峰华, 等. 北京市大气颗粒物中生物质燃烧排放贡献的季节特征[J]. 中国科学: 化学, 2005, 35(4): 346-352.
- [5] 段凤魁, 鲁毅强, 狄一安, 等. 秸秆焚烧对北京市空气质量的影响[J]. 中国环境监测, 2001, 17(3): 8-11.
- [6] 李金香, 赵越, 李令军, 等. 麦秸焚烧导致的北京市大气污染时空分布和化学组成特征分析[J]. 环境科学学报, 2008, 28(9): 1904-1909.
- [7] 何凌燕, 胡敏, 黄晓锋, 等. 北京大气气溶胶 $PM_{2.5}$ 中的有机示踪化合物[J]. 环境科学学报, 2005, 25(1): 23-29.
- [8] 张煜, 刘威德, 董树屏, 等. 生物质燃烧颗粒物有机示踪化合物的测定和应用[J]. 岩矿测试, 2006, 25(2): 107-113.
- [9] 李曼, 仲勉, 荆亮, 等. 上海 $PM_{2.5}$ 中糖类化合物的组成及来源分析[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2013, 19(4): 387-392.
- [10] 曹国良, 张小曳, 王丹, 等. 中国大陆生物质燃烧排放的污染物清单[J]. 中国环境科学, 2005, 25(4): 389-393.
- [11] 陆炳, 孔少飞, 韩斌, 等. 2007年中国大陆地区生物质燃烧排放污染物清单[J]. 中国环境科学, 2011, 31(2): 186-194.
- [12] 田贺忠, 赵丹, 王艳. 中国生物质燃烧大气污染物排放清单[J]. 环境科学学报, 2011, 31(2): 349-357.
- [13] 丁铭, 刘志宏, 丁光远. 江苏省秸秆焚烧污染现状及防治对策[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(5): 72-74.
- [14] 尹聪, 朱彬, 曹云昌, 等. 秸秆焚烧影响南京空气质量的成因探讨[J]. 中国环境科学, 2011, 31(2): 207-213.
- [15] 张予燕, 陆晓波, 任兰, 等. 秸秆焚烧期间空气中细颗粒的组分特征[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(5): 38-41.
- [16] SIMONEIT B R T, SCHAUER J J, NOLTE C G, et al. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(2): 173-182.