

附件一

编号：_____

绿苗计划申请表（学术研究）

单 位：_____西安交通大学_____

项目名称：_____西北地区水溶性类似腐殖质气溶
胶（HULIS）物理化学特征研究_____

项目负责人：_____王晨未_____

申请日期：_____2012年10月_____

单位	西安交通大学	项目负责人	王晨未	联系电话	15202919442	
专业	地球环境科学	年(班)级	地环 91 班	E-mail	chemian120@163.com	
项目名称: 西北地区水溶性类似腐殖质气溶胶 (HULIS) 物理化学特征研究				经费预算	29600 元	
项目参加者	姓名	所在学院	专业	年(班)级	联系电话	E-mail
	丁宝剑	人居学院	地球环境科学	地环 91 班	15686002508	424078860@qq.com
	李文武	人居学院	地球环境科学	地环 91 班	15289368006	wenwu19900330@163.com
起止时间						
<p>一、立项依据 (项目的背景及意义):</p> <p>根据项目指南中大气研究方向里有关我国 PM2.5 的研究方向, 已知水溶性类似腐殖质气溶胶 (HULIS) 是属于 PM2.5 检测项目的一种, 因此有关 PM2.5 的研究与本研究课题有关西北地区水溶性类似腐殖质气溶胶 (HULIS) 物理化学特征研究是契合的, 故选择本研究课题为申请项目课题。</p> <p>气溶胶通过吸收和散射太阳辐射直接和间接的影响成云过程以及大气辐射平衡, 成为与全球气候变化紧密相关的重要研究领域, 正引起越来越多的各国科学家甚至政府的高度重视而成为全球性的热点问题。影响大气辐射平衡的气溶胶的化学成分主要包括水溶性盐类 (例如: 硫酸盐和硝酸盐)、黑碳和水溶性有机碳气溶胶。过去的研究多数针对硫酸盐、硝酸盐和黑碳等组分, 已经形成一定的认识, 然而对水溶性有机碳气溶胶的研究还有欠缺。</p> <p>水溶性有机碳气溶胶是气溶胶中的重要组分, 约占大气中气溶胶质量的~20%, 占有机碳气溶胶质量的~60% (霍宗权等, 2010; Li, et al., 2010)。大气中水溶性有机碳气溶胶的含量及其物理化学特征会影响气溶胶整体物理和化学特征, 并能改变大气的辐射平衡 (许士玉和胡敏, 2000;), 甚至危害人类身体健康。水溶性有机碳气溶胶包括多种复杂的化学成分, 目前人类的研究水平还不能区分出大部分单个的化学成分及其分子结构。因此, 对这一部分水溶性有机碳气溶胶的化学性质和污染来源 等知识的缺乏将成为制约人类应对全球气候变化的一个重要因素。</p> <p>最近的研究表明, 未被人们认识的水溶性有机碳气溶胶多属于大分子化合物, 由于这些大分子化合物与生态系统中的腐殖质有一定的相似性 (Graber and Rudich, 2006), 因此被称为类似腐殖质物质或者类似腐殖质气溶胶 (HUmic Like Substances, HULIS)。大气中的类似腐殖质物质分为水溶性和非水溶性, 其中, 水溶性类似腐殖质物质的含量高并且与气候变化的关系密切, 从而成为水溶性有机碳气溶胶的研究重点对象。水溶性 类似腐殖质气溶胶具有很强的表面活性, 可以影响到液滴的气液接触面特性, 从而影响气溶胶的光吸收特性 (Hoffer et al., 2006) 和含水量 (Gysel et al., 2004); 另外, 水溶性类似腐殖质气溶胶属于良好的云的凝结核, 当大气中存在过多的类似腐殖 质气溶胶时, 会延长云在大气中的生命周期, 从而降低降雨效率; 全球云量的增多也会 提高太阳辐射反照率, 导致大气环境温度降低, 因此水溶性类似腐殖质气溶胶可以直接 和间接影响全球气候 (Facchini et al., 1999)。</p> <p>由于上述水溶性类似腐殖质气溶胶与全球气候变化的紧密关系, 水溶性类似腐殖质气溶胶已成为国际大气领域的研究热点, 但是目前我国对这方面的研究还比较少, 对水溶性类似腐殖质气溶胶的物理化学特征和主要污染源等知识的相对缺乏, 这必将使利用模式估计中国气溶胶对全球气候变化的贡献量产生重要的偏差, 从而影响我国在全球气候变化问题上的作出科学合理的应对举措。</p>						

我国对水溶性类似腐殖质气溶胶污染源的研究十分有限,对我国珠江三角洲地区二次气溶胶的研究发现,随着光化学反应的进行,疏水性水溶性气溶胶(大部分属于水溶性类似腐殖质气溶胶)的含量上升了5倍,表明二次气溶胶是水溶性类似腐殖质气溶胶一个重要来源。在我国西北地区开展对风成沙尘和生物质燃烧污染源的研究有突出的地域优势,特别是西北地区沙漠地带是亚洲风成沙尘的发源地;另外西北地区的生物质燃烧(包括农作物废物和树木的燃烧)也比较普遍,其他污染源的干扰比较少。因此,本项目选取西北地区对水溶性类似腐殖质气溶胶进行研究,期望获得风成沙尘和生物质燃烧两个重要来源产生的水溶性类似腐殖质气溶胶的物理化学特征。作为西北地区代表性城市,西安市大气颗粒物的研究已有一定基础。西安市大气污染以颗粒污染物污染为主,总悬浮颗粒物(Total suspended particles, TSP)的质量浓度季节波动范围大,夏季最低($190 \mu\text{g m}^{-3}$),冬季最高($1000 \mu\text{g m}^{-3}$) (Zhang et al., 2002)。已有观测显示,西安市大气中水溶性有机碳占有有机碳的质量比在夏季最高(83.7%),冬季最低(53.3%) (霍宗权等, 2010);沙尘暴期间该比值有明显上升(Li et al., 2008),造成这种现象的原因可能就是风成粉尘中水溶性类似腐殖质气溶胶含量较高,由于缺乏相关的研究,目前还不能确定。根据以上的研究结果,可以初步推断出西安市水溶性类似腐殖质气溶胶的含量比较高,并且受到不同污染源强度的影响,有一定的季节变化规律。在已有的科研基础上,通过本项目的实施,必将加强我们对城市大气颗粒物本质的理解。

综上所述,在我国西北地区开展水溶性类似腐殖质气溶胶的研究具有较高的科学研究价值,并体现了地域优势。

参考文献:

霍宗权, 沈振兴, 田晶, 曹军骥, 张琨, 王昕, 西安市大气 PM10 中水溶性有机碳的季节变化及来源分析, 西安交通大学学报, 44(9), 128-132, 2010.

许士玉和胡敏, 气溶胶中的水溶性有机物研究进展。环境科学研究, 13(1), 51-53, 2000.

Cao, J. J., Chow, J. C., Lee, S. C., Chen, S. W., An, Z. S., Fung, K., Watson, J. G., Zhu, C. S., and Liu, S. X.: Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 3561-3593, 2005a.

Cao, J. J., Lee, S. C., Zhang, X. Y., Chow, J. C., An, Z. S., Ho, K. F., Watson, J. G., Fung, K., Wang, Y. Q., and Shen, Z. X.: Characterization of airborne carbonate over a site near Asian dust source regions during spring 2002 and its climatic and environmental significance, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 110. doi:10.1029/2004JD005244, 2005b.

Zebuhr, Y.: Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air, *J. Geophys. Res.*, 104(D21), 26821-26832, 1999.

Graber, E. R. and Rudich, Y.: Atmospheric HULIS: How humiclike are they? A comprehensive and critical review, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 729-753, 2006, <http://www.atmos-chem-phys.net/6/729/2006/>.

Gysel, M., Weingartner, E., Nyeki, S., Paulsen, D., Baltensperger, U., Galambos, I., and Kiss, G.: Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 35-50, 2004, <http://www.atmos-chem-phys.net/4/35/2004/>.

Hoffer, A., Gelencsér, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G. P., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3563-3570, 2006, <http://www.atmos-chem-phys.net/6/3563/2006/>.

Li, L., Wang, W., Feng, J. L., Zhang, D. P., Li, H. J., Gu, Z. P., Wang, B. J., Sheng, G. Y., and Fu, J. M.: Composition, source, mass closure of PM2.5 aerosols for four forests in eastern China, *J. of Environ. Science.*, 22(3), 405-412, 2010.

Li, X. X., Cao, J. J., Chow, J. C., Han, Y. M., Lee, S. C., Watson, J. G.: Chemical Characteristics of Carbonaceous Aerosols During Dust Storms over Xi'an in China. *Advances in Atmospheric Sciences* 25(5): 847-55, 2008.

Mauderly, J. L. and Chow, J. C.: Health Effects of Organic Aerosols, *Inhal. Toxicol.*, 20, 257-288, doi:10.1080/08958370701866008, 2008.

Puxbaum, H., Rendl, J., Allabashi, R., Otter, L., and Scholes, M.: Mass balance of the atmospheric aerosol in a South African subtropical

savanna (Nylsvley, May 1997), J. Geophys. Res.-Atmos., 105, 20697-20706, 2000.

Zhang, X. Y., Li, L. M., Cao, J. J., Arimoto, R., Cheng, Y., Huebert, B., Wang, D.: Characterization of Atmospheric Aerosol over XiAn in the South Margin of the Loess Plateau, China, Atmos. Environ., 36, 4189-4199, 2002.

二、项目主要研究内容

a) 西安市区水溶性类似腐殖质气溶胶的物理化学特征。具体包括：大气中水溶性类似腐殖质气溶胶的质量浓度及其占水溶性碳气溶胶和颗粒物（PM_{2.5}）总质量浓度的比重；水溶性类似腐殖质气溶胶粒度分布特征；水溶性类似腐殖质气溶胶的季节变化规律；潜在污染源及其贡献量的分析。

b) 西北地区水溶性类似腐殖质气溶胶主要污染源的研究，主要针对风成沙尘源和生物质燃烧源（包括：农作物废物燃烧和树叶燃烧）。通过对污染源产生的气溶胶进行采样、前处理和化学分析，获得风成沙尘、农作物废物燃烧和树叶燃烧污染源水溶性类似腐殖质气溶胶的物理化学特征，例如：不同污染源产生的水溶性类似腐殖质气溶胶占水溶性碳气溶胶和颗粒物（PM_{2.5}）总质量的比值；水溶性类似腐殖质气溶胶的粒度分布特征等。

c) 西北地区水溶性类似腐殖质气溶胶的形成机制。目前对生物质燃烧源产生的水溶性类似腐殖质气溶胶有三种解释机制：通过生物质燃烧使植物体内来源于土壤的腐殖质物质进入到大气中；燃烧过程中化学转化而来或者通过木质素和纤维素的热分解产生；可挥发性低分子经过燃烧后重新组合与凝结而成。目前国际上对风成沙尘中水溶性类似腐殖质气溶胶的研究也比较少，主要原因是以往的研究多针对细粒子。本项目将通过这两个潜在污染来源产生的水溶性类似腐殖质气溶胶的物理化学特征研究，初步探讨西北地区水溶性类似腐殖质气溶胶的形成机制。

拟解决的关键科学问题：

造成我国较少开展对水溶性类似腐殖质气溶胶研究的一个重要的原因是其缺乏标准的定量化学分析方法。然而最近的研究提出了一些新方法，使得定量化气溶胶中水溶性类似腐殖质物质成为可能。根据 Baduel et al. (2009) 对目前两种主要化学分析方法的对比研究发现，通过首先利用 DEAE 阳离子交换柱把颗粒物水溶液中水溶性类似腐殖质分离出来，然后利用总有机碳（TOC）分析仪定量的方法，可以获得较高回收率和重复性。

根据 Baduel et al. (2009) 的方法，本项目组成员已经开展了部分工作，主要是对 DEAE 阳离子交换柱的特性和使用方法进行了研究。购买的 DEAE 阳离子交换柱经过超纯水（去离子去有机质水）的淋洗后，洗脱液呈酸性，pH 值在 3-4 左右，经分光光度计和 TOC 仪分析后，发现淋洗液中没有对样品产生干扰的碳成分。由于大气颗粒物水溶性溶液的 pH 值在 6-8 之间，因此使用 DEAE 阳离子交换柱处理样品之前，要先用适当 pH 值的缓冲溶液平衡该色谱柱，以保证色谱柱对目标化合物的保留效率。已通过多次实验确定了缓冲溶液试剂及其浓度，该分析方法可以顺利实施。购买的类似腐殖质气溶胶标准样品经过实验证明，可以利用总有机碳（TOC）分析仪的常规分析方法测定出水溶性类似腐殖质气溶胶的准确含量。

综上所述，利用 DEAE 阳离子交换柱把水溶性类似腐殖质气溶胶从颗粒物的水溶性溶液中分离出来（详见研究方案）以后，即可利用总有机碳（TOC）分析仪的常规分析方法测定出水溶性类似腐殖质气溶胶的含量。因此，本项目中的关键技术问题已经通过前期的工作得到基本解决，剩余的工作中不存在难以攻克的技术问题，保证项目可以顺利实施

三、项目实施方案和可行性分析：

1. 项目实施方案：

首先对国内国际相关文献进行更详尽的查阅，总结水溶性类似腐殖质气溶胶的相关研究进展和预期的结果，制定完整的采样计划。

选择采样点：选择代表西安市区均匀大气的采样点，提前进行采样平台建设，包括能源、遮蔽物等。采样点拟设在西安市西安交通大学曲江校区内西一楼 4 层楼的楼顶，该采样点周围没有更高的建筑，可以代表均匀的城市大气环境状况；生物质燃烧污染源的采样点拟设在咸阳附近的农田边，该采样点位于西安市区西北上风区，距离西安市区大约 30 公里，由于周边农田面积大，5-6 月几乎家家户户在公路上或农田里直接燃烧小麦秸秆，是重要的生物质燃烧源区，同时，对树叶生物质燃烧通过自行收集、野外燃烧 实现；风成沙尘的采样点设在额济纳旗，对中国北方粉尘主要源区的风成沙尘进行采样。

采样仪器和采样方法：利用 1 台便携式中流量颗粒物采样器（美国沙漠研究所）采集 PM_{2.5}，流量为 113 l/min，采样滤膜为直径 90 mm 石英滤纸（Whatman, US）；同时利用 1 台 Anderson 分粒级撞击颗粒物采样器（Thermo Andersen Inc. USA）平行收集分粒级颗粒物，Anderson 分粒级撞击采样器将大气中 0.43-10 μm 的颗粒物分别收集在 8 张滤纸上，代表了 8 个粒度段（0.43-0.65, 0.65-1.1, 1.1-2.1, 2.1-3.3, 3.3-4.7, 4.7-5.8, 5.8-9.0, and 9.0-10μm），流量 28 l/min，采样滤膜为直径 82 mm 石英滤纸（Whatman, US）；采样前对采样仪器进行流量检查和漏气检查，有必要的进行校正与维修。为祛除滤纸本身的碳杂质，采样前将石英滤纸在马氟炉内升温到 800°C，并保持三个小时，另外，为确定样品的质量浓度，采样前后要对石英滤纸进行温湿平衡和称重，首先将滤纸放入平衡箱内，并充分暴露在空气中至少 24 小时，平衡箱内温度控制在 20-30°C，相对湿度控制在 30-40%，之后取出称重，滤纸采样前后各称重至少 2 次，取平均值作为初始和采样后重量。

采样时间：拟在西安市区监测点进行为期一年的样品采集，采样时间为 2012 年 12 月 1 日至 2013 年 3 月 31 日，24 小时 PM_{2.5} 样品采样间隔为 6 天，分粒级样品每月收集一套，尘暴和生物质燃烧事件发生时加强观测强度，尽量多的收集大气污染事件的样品；对粉尘源区的样品采集拟定于 2013 年的 1 月 15 日到 2 月 28 日，尘暴事件时同时收集 PM_{2.5} 和分粒级样品，采样时间随尘暴事件和滤膜容量灵活掌握；2013 年的 2 月 1 日到 3 月 31 日到野外采集生物质燃烧样品，采集时间根据实际燃烧时间确定。每个采样点同时采集野外空白至少各 3 套。用来扣除吸附在石英滤纸上的污染。

化学分析：颗粒物样品和野外空白样品称重后，依次进行有机碳\黑碳、水溶性总有机碳和水溶性类似腐殖质的化学成分分析。取面积为 0.526 cm² 的石英滤纸（或者 1/16 的分粒级样品），根据美国通用的 IMPROVE_A TOR 协议，利用热光碳分析仪（DRI Model 2001 Thermal/Optical Carbon Analyzer, AtmAA Inc. Calabasas, CA, US）对有机碳和黑碳进行分析。IMPROVE_A TOR 协议采用分段升温法，即在 100% 氮气环境下分四个温度段升温（140 °C, 280°C, 480°C 和 580 °C），这个阶段检测到的总碳含量为有机碳；然后注入 2% 的氧气，之后分 3 个温度段（580°C、740°C 和 840°C），这个阶段产生的检测到的总碳含量为黑碳。但是样品加热期间，少部分有机碳会由于温度升高变成黑色，这部分有机碳在 100% 氮气环境下难以被氧化，当 2% 的氧气被注入的时候它们最先分解被检测到。为校正这部分有机碳，一组 632.8 nm 的激光和信号检测仪连续对样品表面的黑度反射信号变化进行监测，记录了激光反射信号离开和回归基线位置的时间，这个时间段内检测到的碳就可以从黑碳中扣除，重新校正到有机碳中（分粒级样品将不进行这部分校正）。利用环行刀裁取 19 cm² 的滤纸样品，放入干净的萃取瓶中。加入 15 ml 的超纯水中，用超声波分三个阶段震荡 120 分钟，萃取出滤纸上的水溶性成分，再用孔径 0.45 μm 的滤膜过滤溶液。取 5 ml 过滤后的溶液，用 TOC 分析仪（Model TOC-5000A, Shimadzu, Japan）自动分析其水溶性有机碳含量。TOC 分析仪工作原理：水样分别被注入高温燃烧管（900°C）和低温反应管

(150℃) 中。经高温燃烧管的水样受高温催化氧化, 使有机化合物和无机碳酸盐均转化成为二氧化碳。经低温反应管的水样受酸化而使无机碳酸盐分解成为二氧化碳, 其所生成的二氧化碳依次导入非分散红外检测器, 从而分别测得 水中的总碳和无机碳。总碳与无机碳之差值, 即为总有机碳。将剩余的溶液 (9 ml) 注入缓冲溶液试剂平衡过的 DEAE 阳离子交换柱 (GE Healthcare), 洗脱液丢弃; 再依次注入 6 ml 去离子去有机物的超纯水、12 ml 0.04M NaOH 溶液、4 ml 1M NaCl 溶液。所有流量控制在 1 ml/min。只保留最后一步的洗脱液, 用 TOC 分析仪 (Model TOC-5000A, Shimadzu, Japan) 自动分析出的水溶性有机碳含量, 即水溶性类似腐殖质气溶胶的含量。

2. 可行性分析:

我国西北地区以其独特的沙漠源区和生物质燃烧, 早就引起了国内外众多科学工作者的重视, 并纷纷到此开展各方面的科学研究。但是, 目前大气方面对水溶性类似腐殖质气溶胶的研究还比较缺乏。随着全球气候变化问题的国际化, 必将掀起对这一区域水溶性类似腐殖质气溶胶的研究热潮。因此这个主题是有重要研究价值的。

如前所述, 决定本项目顺利实施的关键技术问题已基本得到解决, 即化学分析技术。本项目的研究目标、研究内容和研究方案等, 是基于充分调查国际学术和国内现状提出来的, 也是以往工作的延续。申请人在颗粒物污染这个研究领域具备较丰富的经验, 对 采样技术、采样仪器、化学分析、数据处理和分析以及文章的撰写等科研手段十分熟悉, 使得课题组具备本项目所需要的理论基础和采样技术, 能够保证项目按时完成, 并达到研究目标。

工作条件:

本申请依托西安交通大学人居与建筑环境学院地球环境科学系。该系是交通大学近 几年发展较快的一个部门, 得到学校大力扶持, 2009 年以地球环境科学系为主体成立了 全球环境变化研究院, 申请人开展了与全球气候变化相关的科学研究。本次研究将与中 科院地球环境研究所粉尘与环境研究室密切合作, 共同促进项目的深入研究; 中科院地 球环境研究所与地球环境科学系的合作由来已久, 该所六名研究员担任了地球环境科学 系的实质性双聘教授, 对西安交通大学承担一定教学与科研任务。本项目所需的各种仪 器设备已经具备, 能完全满足申请涉及的实验要求。

四、创新点简介

本项目充分利用了我国西北地区为亚洲风成沙尘和生物质燃烧源区的特色, 对水溶性类似腐殖质气溶胶的物理化学特征开展研究, 弥补了我国对水溶性类似腐殖质气溶胶 现状、理化特征和源排放特征认识的不足。

五、预期目标及成果形式:

1. 预期目标:

本研究旨在明确西北地区水溶性类似腐殖质气溶胶的现状, 初步阐明其形成机制。 具体研究目标包括:

- (1) 确定西北地区水溶性类似腐殖质气溶胶的物理化学特征和源排放特征;
- (2) 探讨来源于生物质燃烧和风成沙尘的水溶性类似腐殖质气溶胶的形成机制。

2 成果形式:

获得我国西北地区大气中水溶性类似腐殖质气溶胶的质量浓度及其在水溶性碳气溶胶、有机碳和 PM2.5 中的比重；水溶性类似腐殖质气溶胶粒度分布特征；水溶性类似腐殖质气溶胶的季节变化规律；水溶性类似腐殖质气溶胶各种潜在污染源的贡献；生物质燃烧和沙尘源区产生的水溶性类似腐殖质气溶胶的理化特征；初探水溶性类似腐殖质气溶胶的形成机制。

在本领域国内外重要期刊上发表论文 1-2 篇

六、项目经费预算计划（明细表）：

1. 材料费：

科目	申请经费	备注（计算依据与说明）
原材料	14000	70 元/张*200 张石英滤膜=14000 元；
试剂	1500	色谱柱等试验用试剂
药品	2000	实验耗材用品

2. 资料费：

科目	申请经费	备注（计算依据与说明）
出版物/文献	2000	与水溶性类似腐殖质气溶胶研究相关的文献图书
信息传播费	500	调研与宣传
打印和复印费	500	

3. 加工费：

备注：由于本项目是依托于西安交通大学全球环境变化研究院，实验所需仪器和对实验数据和样品加工处理均由西安交通大学全球环境变化研究院提供，故项目经费中不包含加工费。

4. 检测费：

科目	申请经费	备注（计算依据与说明）
分析检测	3200	800 元*4 月=3200 元
能源/动力费	2400	600 元*4 月=2400 元

5. 交通费：

科目	申请经费	备注（计算依据与说明）
仪器搬运	1000	雇佣车辆将仪器搬运至采样点
野外监测	2000	雇佣车辆外出野外进行环境数据监测
交通费	500	小组成员在各监测点间转移所需要的交通费用

经费合计：29600 元

推荐意见:

推荐人签字

年 月 日

学校意见:

学校公章

负责人签字:

年 月 日

联合国环境规划署-同济大学环境与可持续发展意见

公章

负责人签字:

年 月 日

基金委员会专家委员会意见:

公章

负责人签字:

年 月 日