

上海市大气颗粒物中有机碳(OC)与元素碳(EC)的粒径分布

王广华¹, 位楠楠^{1,2}, 刘卫^{1*}, 林俊¹, 范雪波¹, 姚剑¹, 耿彦红¹, 李玉兰¹, 李燕¹

(1. 中国科学院上海应用物理研究所核分析重点实验室, 上海 201800; 2. 南华大学核科学技术学院, 衡阳 421001)

摘要:分析了上海市嘉定区不同粒径大气颗粒物(<0.49 、 $0.49\sim0.95$ 、 $0.95\sim1.50$ 、 $1.50\sim3.00$ 、 $3.00\sim7.20$ 、 $>7.20\ \mu\text{m}$)中OC和EC质量浓度的粒径分布特征;讨论了不同粒径大气颗粒物中二次有机碳EC示踪法中 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 的选定方法,用改进后的EC示踪法估算出上海市嘉定区大气颗粒物中的二次有机碳(SOC)质量浓度的粒径分布;通过OC和EC的相关性定性分析了上海市嘉定区大气颗粒物的主要来源.上海市嘉定区大气颗粒物中OC和SOC的质量浓度呈双峰分布,峰值出现在 $<0.49\ \mu\text{m}$ 与 $>3.00\ \mu\text{m}$ 的粒径段,EC出现双峰或三峰分布,与OC相比,更集中在 $<0.49\ \mu\text{m}$ 的粒径段.细颗粒($<3.00\ \mu\text{m}$)中OC和EC分别占总OC和EC质量浓度的59.8%~80.0%和58.1%~82.4%,OC和EC的质量浓度主要集中在 $<3.00\ \mu\text{m}$ 的颗粒物中.不同粒径颗粒物中SOC占相应粒径段内OC浓度的15.7%~79.1%,其中细颗粒物($<3.00\ \mu\text{m}$)和粗颗粒物($>3.00\ \mu\text{m}$)中SOC质量浓度占相应粒径段中OC的41.4%和43.5%.OC、EC和SOC的粒径分布显现出明显的时间依存性.OC和EC的相关性分析表明,上海嘉定区大气颗粒物的污染源主要以轻型汽车尾气为主.

关键词:有机碳;元素碳;二次有机碳;粒径分布;上海

中图分类号:X513 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)09-1993-09

Size Distributions of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in Shanghai Atmospheric Particles

WANG Guang-hua¹, WEI Nan-nan^{1,2}, LIU-Wei¹, LIN Jun¹, FAN Xue-bo¹, YAO Jian¹, GENG Yan-hong¹, LI Yu-lan¹, LI Yan¹

(1. Key Laboratory of Nuclear Analysis, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. School of Nuclear Science & Technology, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Size distributions of organic carbon (OC), elemental carbon (EC) and secondary organic carbon (SOC) in atmospheric particles with size range from <0.49 , $0.49\sim0.95$, $0.95\sim1.50$, $1.50\sim3.00$, $3.00\sim7.20$, $>7.20\ \mu\text{m}$, collected in Jiading District, Shanghai were determined. For estimating size distribution of SOC in these atmospheric particles, a method of determining $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ in atmospheric particles with different sizes was discussed and developed, with which SOC was estimated. According to the correlation between OC and EC, main sources of the particles were also estimated roughly. The size distributions of OC and SOC showed a bi-modal with peaks in the particles with size of $<0.49\ \mu\text{m}$ and $>3.0\ \mu\text{m}$, respectively. EC showed both of a bi-modal and tri-modal. Compared with OC, EC was preferably enriched in particles with size of $<0.49\ \mu\text{m}$. Mass concentrations of OC and EC in fine particles ($<3.00\ \mu\text{m}$) accounted for 59.8%~80.0% and 58.1%~82.4% of those in total suspended particles. OC and EC were preferably enriched in fine particles ($<3.00\ \mu\text{m}$). The concentrations of SOC in the particles with different sizes accounted for 15.7%~79.1% of OC in the particles with corresponding size. Concentrations of SOC in fine aerosols ($<3.00\ \mu\text{m}$) and coarse aerosols ($>3.00\ \mu\text{m}$) accounted for 41.4% and 43.5% of corresponding OC. Size distributions of OC, EC and SOC showed time-dependence. The correlation between OC and EC showed that the main contribution to atmospheric particles in Jiading District derived from light petrol vehicles exhaust.

Key words: organic carbon(OC); elemental carbon(EC); secondary organic carbon(SOC); size distribution; Shanghai

碳是大气颗粒物中几种主要富含元素之一,以有机碳(OC)和元素碳(EC)等形式存在. EC仅来自于石化燃料或木材等生物质的不完全燃烧的直接排放,属于一次污染物;OC则包括污染源直接排放的一次有机碳和碳氢化合物通过光化学反应等途径生成的二次有机碳^[1]. EC能够吸收和散射太阳辐射,被认为是导致地球温暖化和降低大气能见度的元凶

之一;它常呈蜂窝状,可以吸附许多大气污染物质,

收稿日期:2009-11-19;修订日期:2010-01-14

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJ9X-3SYW-N3);上海应用物理研究所领域前沿项目(90070301);国家自然科学基金项目(10775174);人事部和教育部留学回国人员基金项目;中国科学院重点实验室开放基金项目;上海自然科学基金项目(3109ZR1438200)

作者简介:王广华(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为核技术及其应用,E-mail:wangguanghua@sinap.ac.cn

* 通讯联系人,E-mail:liuwei@sinap.ac.cn

成为这些物质的反应床和触媒,促进多种污染物的转化,如 SO_2 向硫酸盐的转化,并被认为是永久性有机污染的载体,从而对人体造成危害^[2]. OC 则是发生大气光化学反应的基础,一些 OC 中还含有危害人体健康的物质,如 PAHs 是目前受普遍关注的含有较多致癌物的烃类物^[3]. 我国对 OC 和 EC 的研究主要集中在 TSP 或 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$,这些研究主要集中在北京和广州等地^[4-6]. 上海作为中国的经济中心,其空气质量历来受到关注,2010 年世博会使上海以及上海大气质量成为世界的焦点. 本研究将分析上海市大气颗粒物中 OC 和 EC 的粒径分布特征,并用 EC 示踪法估算一次和二次有机碳的粒径分布特征,以期上海空气质量改善措施的制定提供一定的参考.

1 材料与方法

采样地点位于上海市嘉定区上海应用物理研究所 102 楼楼顶 ($31^\circ 24' \text{N}$, $121^\circ 17' \text{E}$),高 18 m. 采样地点距离上海市区大约 25 ~ 30 km,位于宝山工业区以西约 20 km,太仓和昆山以南 10 km. 采样点周围无工业厂房,地势开阔,无高大建筑物. 东,南,西

三面靠近公路. 采样仪器为 M235 大流量六级采样器(美国 STAPLEX 公司),流速为 $1.13 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,1 ~ 6 级粒径范围依次是: <0.49 、 $0.49 \sim 0.95$ 、 $0.95 \sim 1.50$ 、 $1.50 \sim 3.00$ 、 $3.00 \sim 7.20$ 和 $>7.20 \text{ }\mu\text{m}$. 采样时间是 2008 年 4 月 ~ 2009 年 5 月. 采样日期及天气状况见表 1,其中的采样时期是采样的起始和结束的日期,具体的采样时间是从起始日期的 09:00 到结束日期 09:00,连续采样 48 h;天气、风向和风速均为 48 h 的采样时间内各自的变化;温度与湿度为 48 h 的采样时间内各自的范围. 采样前石英膜在 450°C 下烘烤 6 h,消除膜上可能存在的碳. 采样前后恒温、恒湿 48 h,用梅特勒·托利多 (Mettler Toledo) 微量天平(天平的精确度是 0.00001 g)称量滤膜,用差值法确定颗粒物质量. 采集的颗粒物样品置于 -20°C 冰柜中保存待检测. 颗粒物中的 OC/EC 含量由 DRI Model2001 热光碳分析仪(美国沙漠研究所研制)测定.

2 结果与分析

上海市嘉定区 OC 和 EC 质量浓度粒径分布的测量结果如图 1 所示.

表 1 采样期间天气情况

Table 1 Meteorological condition during sampling days

日期(年-月-日)	天气	温度/ $^\circ\text{C}$	相对湿度/%	风向和风速
2008-04-03 ~ 2008-04-05	晴转小雨	13 ~ 15	45 ~ 91	东南风 2 ~ 3 级
2008-07-09 ~ 2008-07-11	晴	30 ~ 31	70 ~ 76	东南风 3 级
2008-10-15 ~ 2008-10-17	晴	21 ~ 23	66 ~ 71	东北风 1 ~ 3 级
2009-01-19 ~ 2009-01-21	晴转小雨	6 ~ 10	58 ~ 93	西北风 2 级
2009-04-25 ~ 2009-04-27	多云转晴	15 ~ 16	45 ~ 64	西北风 1 ~ 3 级
2009-05-06 ~ 2009-05-08	晴	21 ~ 25	36 ~ 41	东北转东南风 2 级

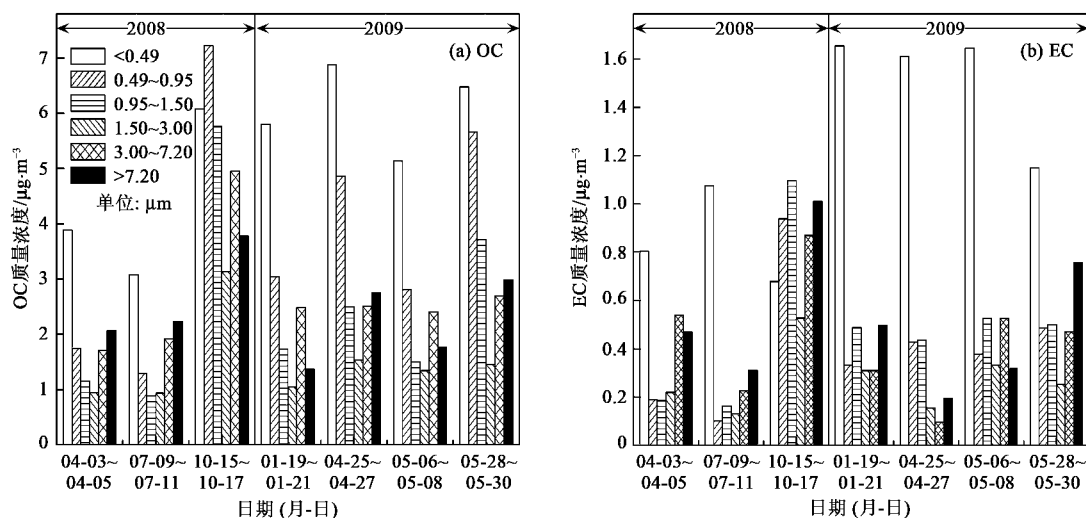


图 1 上海市嘉定区不同采样期间大气颗粒物中 OC 与 EC 的质量浓度粒径分布

Fig. 1 Mass concentration for size-distribution of OC and EC in Jiading, Shanghai, during different sampling time

OC 质量浓度显双峰分布,峰值分别出现在 $< 0.95 \mu\text{m}$ 与 $> 3.00 \mu\text{m}$ 的粒径段;EC 质量浓度显双峰或三峰分布,与 OC 相比,多集中在 $< 0.49 \mu\text{m}$ 的粒径段.在相同粒径段中 OC 的质量浓度高于 EC.从图 1 还可以看出,不同粒径大气颗粒物中 OC 和 EC 的质量浓度分别为 $0.89 \sim 6.87 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.10 \sim 1.74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 如果以 $3.00 \mu\text{m}$ 为界将大气颗粒物粗分成细 ($< 3.00 \mu\text{m}$) 和粗 ($> 3.00 \mu\text{m}$) 颗粒物时,细颗粒物中 OC 和 EC 的质量浓度分别为 $6.18 \sim 22.19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.40 \sim 3.25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占总悬浮颗粒物(TSP)中 OC 和 EC 质量浓度的 $59.8\% \sim 80.0\%$ 和 $58.1\% \sim 82.4\%$, 表明 OC 和 EC 主要集中在细颗粒物中. OC 和 EC 的质量浓度有明显的时间依存性,其中 2008-04-03 ~ 2008-04-05 和 2008-07-09 ~ 2008-07-11 样品 OC 和 EC 的质量浓度明显低于其它采样期间的相应值,2008-10-15 ~ 2008-10-17 大气颗粒物中 OC 和 EC 的粒径分布变化最为平稳.这可能与采样期间不同粒径大气颗粒物各来源的分担率有关外,还与采样时期气象条件有关^[7]. EC 的波动反映了污染源的变化,而 OC 包括一次有机碳(POC)与二次有机碳(SOC),其中 POC 与污染源的波动有关,SOC 则主要依赖于其前体物和气象条件.如观察 2008-10-15 ~ 2008-10-17 和 2008-07-09 ~ 2008-07-11 的气象条件(表 1),发现前者盛行的是东北风,后者是东南风.上海市的东北风和东南风分别来自内陆和海洋,东南风可能具有冲稀上海市大

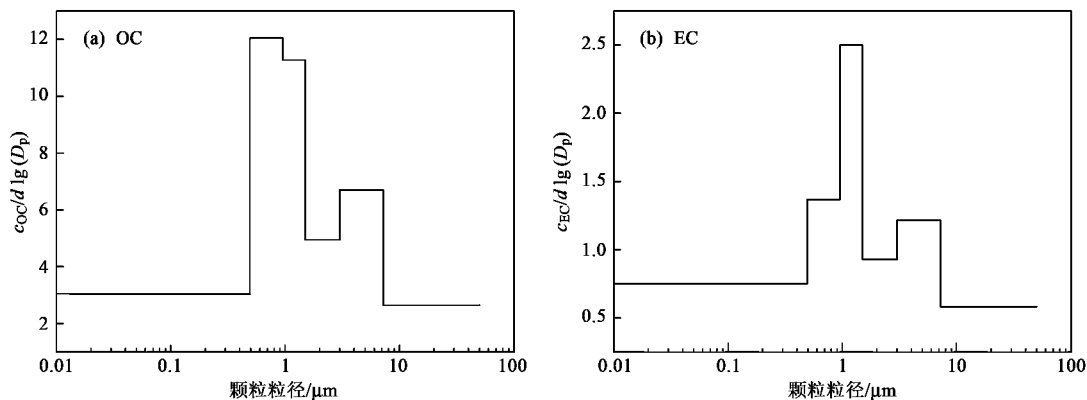
气颗粒物中 OC 和 EC 浓度的功能,导致不同粒径大气颗粒物中 OC 浓度表现为前者期间多于后者,EC 浓度除 $< 0.49 \mu\text{m}$ 外也均表现为前者期间多于后者.

3 讨论

3.1 上海不同粒径大气颗粒物中 OC 和 EC

3.1.1 OC 和 EC 的粒径分布

对图 1 中不同粒径大气颗粒物中 OC 和 EC 取平均,上海市大气颗粒物中 OC 和 EC 质量浓度的粒径分布对数模型如图 2 所示,其中纵坐标是质量浓度,横坐标为颗粒物的粒径.由于超细颗粒与超大颗粒所占的质量分数均很小^[8],所以本研究中颗粒物的粒径段取 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$.从总体上看,上海市嘉定区 OC 和 EC 的对数模型均显双峰型,但两者有差别. OC 峰值分别位于 $0.49 \sim 0.95 \mu\text{m}$ 和 $3.00 \sim 7.20 \mu\text{m}$,该结果与唐小玲等^[4]对广州所测结果相似;EC 的峰值则位于 $0.95 \sim 1.50 \mu\text{m}$ 和 $3.00 \sim 7.20 \mu\text{m}$. OC 和 EC 的对数模型图(图 2)与图 1 比较,发现 OC 的变化不大,而 EC 则有明显差异.其原因在于,不同粒径上 OC 的浓度逐日变化不大且都较稳定;而 EC 的逐日变化较大,导致不同粒径上 EC 平均值掩盖了相应 EC 值的时间依存性,由此可见,用图 1 来表示 EC 的粒径分布更为合理. EC 富集在 $< 0.49 \mu\text{m}$ 粒径段的相对含量比 OC 要高(图 2).



图中 c_{OC} 和 c_{EC} 为某粒径段 OC 或 EC 的质量浓度(如 $0.49 \sim 0.95 \mu\text{m}$ 的 OC 与 EC 的质量浓度), $d\lg(D_p)$ 为所对应 c_{OC} 和 c_{EC} 的 2 个粒径值的对数值之差(即 $\lg 0.49 \sim \lg 0.95$)

图 2 上海市嘉定区 OC 和 EC 的质量浓度粒径分布

Fig. 2 Log-normal size distribution of OC and EC in Jiading

3.1.2 OC 和 EC 的污染水平

i 上海大气 TSP、 $\text{PM}_{3.0}$ 和其他城市的相应

值,了解上海市不同粒径大气颗粒物中 OC 和 EC 污染水平,如表 2 所示.

表 2 上海市嘉定区与其它城市大气颗粒物中 OC/EC 质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 2 Comparisons of OC and EC in Jiading and other cities/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

上海嘉定						北京(文献[9])	广州(文献[4])	西安(文献[10])	重庆(文献[11])
2008-04-03 ~ 2008-04-05	2008-07-09 ~ 2008-07-11	2008-10-15 ~ 2008-10-17	2009-01-19 ~ 2008-01-21	2009-04-25 ~ 2009-04-27	2009-05-06 ~ 2009-05-08	2003-01-09 ~ 2003-01-31	2003-11-25 ~ 2003-12-05	2005-03 ~ 2005-05	2001-07-15 ~ 2002-04-21
OC:11.50 ¹⁾ EC:2.41	OC:10.33 ¹⁾ EC:2.01	OC:30.92 ¹⁾ EC:5.13	OC:15.47 ¹⁾ EC:3.59	OC:19.68 ¹⁾ EC:3.47	OC:14.95 ¹⁾ EC:3.73	OC:11.2 ⁴⁾ EC:5.9	OC:30.17 ¹⁾ EC:5.9	OC:28.07 ³⁾ EC:9.30	OC:61.84 ¹⁾ EC:17.83
OC:7.72 ²⁾ EC:1.40	OC:6.18 ²⁾ EC:1.47	OC:22.19 ²⁾ EC:3.25	OC:11.61 ²⁾ EC:2.79	OC:15.76 ²⁾ EC:2.86	OC:10.78 ²⁾ EC:2.89		OC:25.32 ²⁾ EC:4.96		

1) TSP; 2) $\text{PM}_{3.0}$; 3) PM_{10} ; 4) $\text{PM}_{2.5}$

文献[9] 采样时间:2003-01-09 ~ 2003-01-31, 23 个样品;采样地点:北京市车公庄,位于西二环与西三环之间.

文献[4] 采样时间:200-11-25 ~ 2003-12-05, 4 套样品;采样地点:广州市荔湾区.

文献[10] 采样时间:2005-03 ~ 2005-05, 每天一个样品.

文献[11] 采样时间:2001-07-15 ~ 2001-07-21; 2001-10-15 ~ 2001-10-21; 2002-01-15 ~ 2002-01-21; 2002-04-15 ~ 2002-04-21; 共 48 个样品;采样地点:观音桥(商业区).

上海市嘉定区大气 TSP 中 OC 和 EC 质量浓度的平均值分别是 $17.14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $3.39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 在接近的采样日期内, 远低于重庆 2001 年 7 月 ~ 2002 年 4 月 ($61.84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $17.83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的水平. 上海市嘉定区大气 TSP 中 OC 和 EC 质量浓度在 4 月与 5 月 3 次样品的平均值分别是 $15.38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 与 $3.20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 仅为 2005 年 3 ~ 5 月期间西安相应值的 1/2 和 1/3. 2008-10-15 ~ 2008-10-17 期间嘉定 TSP 中 OC 和 EC 浓度分别为 $30.92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $5.13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 与广州地区 2003 年 11 月底至 12 月初的值相当; 对于 1 月份数据, 2009-01-19 ~ 2009-01-25 嘉定地区 $\text{PM}_{3.0}$ 中 OC 与 EC 的浓度分别为 $11.61 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $2.79 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 与北京相比, OC 质量浓度接近, EC 较低. EC 主要来自含碳物质即化石燃料(机动车尾气、燃煤和生物质燃烧)的不完全燃烧. 这与采样点远离上海市中心, 交通拥挤程度远远小于市中心有关. 上海市嘉定区不同大气粒径颗粒中 OC/EC 值为 2.74 ~ 12.81, 可见上海市嘉定区不同粒径大气颗粒物中碳主要以有机碳的形式存在.

3.2 嘉定地区二次有机碳(SOC)的粒径分布

3.2.1 SOC 的估算

目前还没有直接的分析方法能够区分大气颗粒物中的一次和二次有机碳, 常用的间接方法很多^[12~16]. EC 示踪法具有简单、直接等特点, 在识别和评估 SOA 污染中得到广泛应用. 其基本原理是 EC 具有良好的稳定性, 从污染源排放后不会经历化学变化. 污染源直接排放的颗粒物中 OC 和 EC 的质量浓度比为一个相对稳定的特征值, 该值仅与排放源的种类有关. 当大气颗粒物中 OC/EC 值超过此特征值时, 表示有二次有机碳(SOC)的形成^[12,17]. 其

计算公式为:

$$\rho(\text{SOC}) = \rho(\text{OC}) - \rho(\text{EC}) \left(\frac{\text{OC}}{\text{EC}} \right)_{\text{pri}} \quad (1)$$

式中, $\rho(\text{OC})$ 为颗粒物样品中 OC 的质量浓度, $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 是污染源直接排放的 OC 和 EC 质量浓度比. 从公式(1)可以看出, EC 示踪法的关键在于如何确定 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$. 对于非分级颗粒物样品, 如 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 通常用所测得颗粒物中 OC/EC 的最低值 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 代替 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 来估算 SOC^[18,19] 的质量浓度, 即:

$$\rho(\text{SOC}) = \rho(\text{OC}) - \rho(\text{EC}) \left(\frac{\text{OC}}{\text{EC}} \right)_{\text{min}} \quad (2)$$

但对于分级颗粒物样品, 由于不同粒径大气颗粒物的来源和各来源的分担率可能不同, 所以不同粒径中 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 的选择更为复杂. 由于 SOC 的形成与大气中活跃气体如 O_3 、 OH 、 NO_3 、 SO_2 气体关系密切, SOC 浓度与典型二次离子 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 应该有较好的相关性^[20,21]. 为了合理地估算不同粒径大气颗粒中 SOC 的质量浓度, 本研究尝试用 3 种方法选择不同粒径中 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 值来估算相应的 SOC 值, 1) SOC 值与相同粒径中的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 相关性, 从而确定本研究 SOC 的估算方法. 具体方法如下.

(1) 方法一 用所有颗粒物样品中 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 代替不同粒径中的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 估算 SOC:

$$\rho(\text{SOC})_{ij} = \rho(\text{OC})_{ij} - \rho(\text{EC})_{ij} \left(\frac{\text{OC}}{\text{EC}} \right)_{\text{min}} \quad (3)$$

(2) 方法二 用不同粒径段中 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 代替相应粒径段中的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 估算 SOC:

$$\rho(\text{SOC})_{ij} = \rho(\text{OC})_{ij} - \rho(\text{EC})_{ij} \left(\frac{\text{OC}}{\text{EC}} \right)_{j-\text{min}} \quad (4)$$

式中, ij 表示第 i 组样品第 j 级粒径范围, $(\text{OC}/$

$(OC/EC)_{j-\min}$ 表示第 j 级样品 OC/EC 比值的最小值.

(3) 方法三 考虑到不同粒径颗粒在不同气象条件下生成 SOC 的能力并不相同,即使取 OC/EC 最小值时也有可能存在 SOC 的影响,从而使得所取 $(OC/EC)_{\min}$ 可能是一次和部分二次有机碳浓度 $[\rho(SOC)_{\text{part}}]$ 之和与 EC 的比值 $[\rho(SOC)_{\text{part}} + \rho(POC)]/\rho(EC)$, 大于一次有机碳(POC)和 EC 浓度的比值 $[\rho(POC)/\rho(EC)]$, 造成 SOC 估算值小于实际值.

为了尽可能地排除部分 SOC 对 $(OC/EC)_{\min}$ 的影响,对公式(3)中的 $(OC/EC)_{j-\min}$ 进行改进,得到:

$$\rho(SOC)_{ij} = \rho(OC)_{ij} - \rho(EC)_{ij} \\ \left[(OC/EC)_{j-\min} \left/ \left(\frac{(OC/EC)_{j-\max} - (OC/EC)_{j-\min}}{(OC/EC)_{\min-\max} - (OC/EC)_{\min}} \right) \right. \right] \quad (5)$$

式中, $(OC/EC)_{\min}$ 是所有样品(包括所有粒径级)中 OC 和 EC 比值的最小值; $(OC/EC)_{\min-\max}$ 是 $(OC/EC)_{\min}$ 所在粒径段中的 OC/EC 比值的最大值; $(OC/EC)_{j-\max}$ 和 $(OC/EC)_{j-\min}$ 是第 j 级 OC/EC 最大值和最小值. 认为取得 $(OC/EC)_{\min}$ 这一级的样品中 OC/EC 值受 SOC 影响最小,那么 $(OC/EC)_{\min-\max} - (OC/EC)_{\min}$ 表示该粒径范围内 SOC 对 OC/EC 比值的影响最大值,把这个最大值定为 SOC 对 $(OC/EC)_{\min}$ 影响的标准值. $(OC/EC)_{j-\max} - (OC/EC)_{j-\min}$ 则表示第 j 级中 SOC 对第 j 级中部分 OC/EC 比值的影响程度; $[(OC/EC)_{j-\max} - (OC/EC)_{j-\min}] / [(OC/EC)_{\min-\max} - (OC/EC)_{\min}]$ 表示第 j 级样品中部分 SOC 对第 j 级 OC/EC 值相对于标准值的影响率; $(OC/EC)_{j-\min} / \{ [(OC/EC)_{j-\max} - (OC/EC)_{j-\min}] /$

$[(OC/EC)_{\min-\max} - (OC/EC)_{\min}] \}$ 表示修正后第 j 级中最小 (OC/EC) . 以上解释可以用公式表示如下:

$$\frac{(OC/EC)_{j-\max} - (OC/EC)_{j-\min}}{(OC/EC)_{\min-\max} - (OC/EC)_{\min}} = \\ \frac{[(POC + SOC)/EC]_{j-\max} - [(POC + SOC)/EC]_{j-\min}}{[(POC + SOC)/EC]_{\min-\max} - [(POC + SOC)/EC]_{\min}} = \\ \frac{[\rho(SOC_{\max})/\rho(EC)]_j}{[\rho(SOC_{\max})/\rho(EC)]_{\min}} \quad (6)$$

假设 1: 相同粒径颗粒物来源及来源分担率相同,那么相同粒径中 $\rho(POC)/\rho(EC)$ 的比值相等; 假设 2: 对相同粒径中最小二次有机碳浓度 $\rho(SOC)_{\min}$ 与最大二次有机碳浓度 $\rho(SOC)_{\max}$ 相比很小,可以忽略不计. 基于以上假设,把 $[\rho(POC)/\rho(EC)]_{j-\max} = [\rho(POC)/\rho(EC)]_{j-\min}$, $[\rho(POC)/\rho(EC)]_{\min-\max} = [\rho(POC)/\rho(EC)]_{\min}$ 代入式(6), 有:

$$\frac{(OC/EC)_{j-\max} - (OC/EC)_{j-\min}}{(OC/EC)_{\min-\max} - (OC/EC)_{\min}} = \\ \frac{[(POC + SOC)/EC]_{j-\max} - [(POC + SOC)/EC]_{j-\min}}{[(POC + SOC)/EC]_{\min-\max} - [(POC + SOC)/EC]_{\min}} = \\ \frac{[\rho(SOC_{\max})/\rho(EC)]_j}{[\rho(SOC_{\max})/\rho(EC)]_{\min}} \quad (7)$$

式(7)为第 j 级 SOC/EC 与 $(OC/EC)_{\min}$ 所在粒径段 SOC/EC 的比值. 该式的实质即为以产生 SOC 最少粒径级为标准,将其他粒径 SOC/EC 进行“归一化”.

用以上 3 种方法确定得到本研究中不同粒径大气颗粒物中 OC/EC 比值的最小值,如表 3 所示.

表 3 由 3 种方法确定的不同粒径大气颗粒物中 $(OC/EC)_{\min}$

Table 3 $(OC/EC)_{\min}$ determined by three methods

计算方法	<0.49 μm	0.49 ~ 0.95 μm	0.95 ~ 1.50 μm	1.50 ~ 3.00 μm	3.00 ~ 7.20 μm	>7.20 μm
方法一	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76
方法二	2.86	7.42	2.84	3.35	3.17	2.76
方法三	2.08	6.07	3.69	2.06	2.67	2.76

为了选择较为合理的 $(OC/EC)_{\min}$, 本研究在分析大气颗粒物 OC、EC 浓度的同时,分析了样品中的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 结果见表 4. 用 3 种方法,即式(3) ~ (5) 估算的 SOC 浓度与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 作相关性分析发现,所得 SOC 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关性分别为: 0.49 和 0.45; 0.48 和 0.41; 0.74 和 0.63. 可见,用第 3 种方法选取 $(OC/EC)_{\min}$ 可能更加合理.

3.2.2 上海嘉定区大气颗粒物中 SOC 的粒径分布

由式(4)估算采样期间样品中 SOC 的质量浓度,如图 3 所示.

SOC 的质量浓度出现双峰,峰值出现在 <0.49 μm 和 >3.00 μm , 的粒径段. 不同粒径颗粒物中 SOC 浓度在 0.27 ~ 4.66 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 范围,占相应粒径段内 OC 浓度的 15.7% ~ 79.1%. 细颗粒物(<3.00 μm)和粗颗粒物(>3.00 μm)中 SOC 的平均浓度分别为 5.12 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 2.17 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占相应粒径段中

表 4 样品中的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 4 Concentrations of NO_3^- and SO_4^{2-} in samples/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

离子	样品编号	$<0.49\ \mu\text{m}$	$0.49\sim0.95\ \mu\text{m}$	$0.95\sim1.50\ \mu\text{m}$	$1.50\sim3.00\ \mu\text{m}$	$3.0\sim7.20\ \mu\text{m}$	$>7.20\ \mu\text{m}$
SO_4^{2-}	2008-04-03 ~ 2008-04-05	4.70	1.81	1.20	1.13	1.43	1.43
	2008-07-09 ~ 2008-07-11	2.13	1.11	0.45	0.21	0.42	0.46
	2008-10-15 ~ 2008-10-17	10.87	4.03	1.89	0.86	0.56	0.76
	2009-01-19 ~ 2009-01-21	7.73	0.67	0.44	0.21	0.40	0.23
	2009-04-25 ~ 2009-04-27	4.62	2.45	1.26	0.63	1.38	0.69
	2009-05-06 ~ 2009-05-08	5.11	2.06	0.82	0.33	0.47	0.85
NO_3^-	2008-04-03 ~ 2008-04-05	3.27	1.68	0.75	0.78	1.17	0.56
	2008-07-09 ~ 2008-07-11	0.35	0.17	0.22	0.50	1.11	0.53
	2008-10-15 ~ 2008-10-17	2.48	2.68	1.39	1.05	1.80	2.11
	2009-01-19 ~ 2009-01-21	5.77	0.62	0.46	0.35	0.65	0.16
	2009-04-25 ~ 2009-04-27	3.52	1.74	1.22	1.01	2.54	0.73
	2009-05-06 ~ 2009-05-08	1.18	0.83	0.55	0.58	1.22	1.15

OC 的 41.4% 和 43.5%。Cao 等^[22]测得香港、广州、深圳、珠海等地 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 样品中 SOC 的平均浓度分别是 $6.8\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $8.4\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占 OC 总量的 42.6% 与 38.4%; Charles 等^[1]对亚特兰大, 伯明翰 $\text{PM}_{2.5}$ 研究发现, SOC 占颗粒中 OC 比例年平均为 20% ~ 50%, 夏季 SOC 占 OC 的比例为 15% ~ 61%。Ho 等^[15]对该地区研究发现秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SOC 所占 OC 的平均值为 46%, 与本研究的结果相当。比较本研究中不同时期大气颗粒物中 SOC 浓度, 同样发现大气颗粒物中 SOC 浓度有时间依存性。TSP 中 SOC 浓度在 2008-10-15 ~ 2008-10-17 平均浓度高达 $13.55\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 2008-07-09 ~ 2008-07-11 的平均浓度则为 $5.15\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 即使在时间非常接近的 2009-04-25 ~ 2009-04-27 和 2009-05-06 ~ 2009-05-08 中相差也较大, 前者和后者的平均浓度分别为 $9.99\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $4.76\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。2008-10-15 ~ 2008-10-17 与 2008-07-09 ~ 2008-07-11, 2009-04-25 ~ 2009-04-27 和 2009-05-06 ~ 2009-05-08 日的气象条件(表 1), 发现两两之间气象条件的差异在于风向和温度。上海的东南风来自海洋, 可见来自海洋的东南风对大气颗粒物中的 SOC 有着冲稀作用。温度高时 SOC 浓度低, 表明高温能降低 SOC 浓度。同样结论也被其他研究者的研究成果所证实。Strader 等^[23]曾报道温度对 SOC 的影响, 温度每升高 10°C , SOC 浓度将降低 18%。Paul 等^[24]也曾报道日间高温将使 SOA(二次气溶胶颗粒)浓度降低 16% ~ 24%, 夜间低温将使 SOA 浓度升高 22% ~ 34%。从图 3 还可以看出, SOC 浓度与 OC/EC 比值并没有很好的关联,

如 $<0.49\ \mu\text{m}$ 大气颗粒物中 OC/EC 值除 2008-10-15 ~ 2008-10-17 外普遍较小, 但是 SOC 值较大。

3.3 基于 OC 与 EC 相关性的污染源分析

Turpin 等^[25]认为, OC 和 EC 的关系可以被用来区分碳颗粒物的来源。若 OC 与 EC 的相关性好, 表明 OC 和 EC 来自相同污染源。利用 OC 和 EC 的相关性可在一定程度上对大气碳颗粒物的来源进行定性分析。为了定性分析上海市不同粒径大气碳颗粒物中的来源, 本研究分析了上海市嘉定区大气颗粒物中 OC 和 EC 的相关性, 如图 4。

不同粒径大气颗粒物中总 OC 与 EC 的相关性较差[图 4(a), $R^2 = 0.60$], POC 与 EC 线性相关性也并没有较大改善[图 4(b), $R^2 = 0.62$], 而且出现与拟合直线不同的另外一条直线, 如图 4(b) 中直线 2。检查数据发现, 该直线 2 上的数据均来自 $0.49\sim0.95\ \mu\text{m}$ 粒径, 如图 4(c)。排除该直线 2 上的数据发现, POC 与 EC 的相关性大大提高[图 4(d), $R^2 = 0.88$]。如果用 $\rho(\text{OC}) = m + n \times \rho(\text{EC})$ 进行粗略回归计算时, m 为非燃烧源的 OC, n 为燃烧源排放的 OC 与 EC 的比值, 且 n 仅同污染源的种类有关。图 4(d) 显示 n 值为 2.17, 对照不同污染源的 OC/EC 值, 发现与轻型汽油车尾气中 OC/EC 的比值 2.20^[26]接近, 表明本地区大气颗粒物的污染源主要以轻型汽油车尾气为主, 这与采样点三面靠近公路, 受汽车尾气影响较大相符。 $0.49\sim0.95\ \mu\text{m}$ 粒径级中 POC 与 EC 相关性的特殊性可能被解释为: 一是 EC 示踪法对于该级颗粒中 POC 的计算存在偏差; 二是本地区除了汽车尾气, 还存在别的污染源, 比如

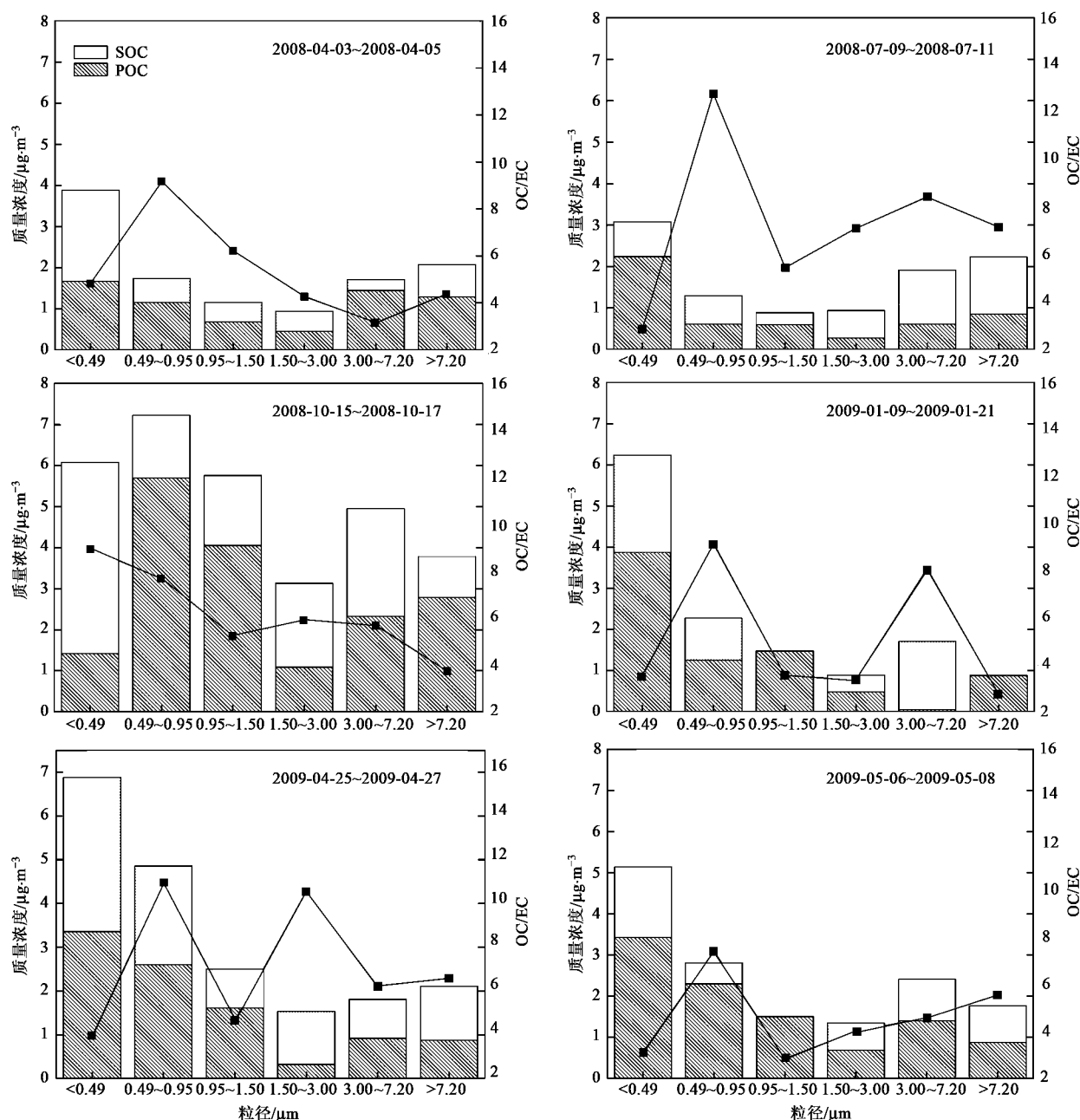


图3 嘉定地区不同采样期间大气颗粒物中 SOC、POC 和 OC/EC 值的粒径分布

Fig. 3 Mass concentration for size-distribution of SOC, POC and OC/EC in Jiading

家庭天然气燃烧(OC/EC 比值, 12.7)和居民木材燃烧(OC/EC 比值, 4.15)等, 具体原因有待于进一步研究.

4 结论

(1) 上海市嘉定区大气颗粒物中 OC 与 SOC 的质量浓度呈双峰分布, 峰值分别出现在 $<0.49 \mu\text{m}$ 与 $>3.00 \mu\text{m}$ 的粒径段; EC 与 OC 相比, 更集中在 $<0.49 \mu\text{m}$ 的粒径段. OC 和 EC 主要集中在 <3.00

μm 的颗粒物中. 相同粒径上的 OC 质量浓度高于 EC. SOC 占相应粒径段内 OC 浓度的 15.7% ~ 79.1%, 其中细颗粒物 ($<3.00 \mu\text{m}$) 和颗粒物 ($>3.00 \mu\text{m}$) 中 SOC 质量浓度占相应粒径段中 OC 的 41.4% 和 43.5%.

(2) 上海市嘉定区大气颗粒物中 OC、EC 和 SOC 的粒径分布存在明显的时间差异性, 可能与采样期间大气颗粒物中各污染源分担率和气象条件有关.

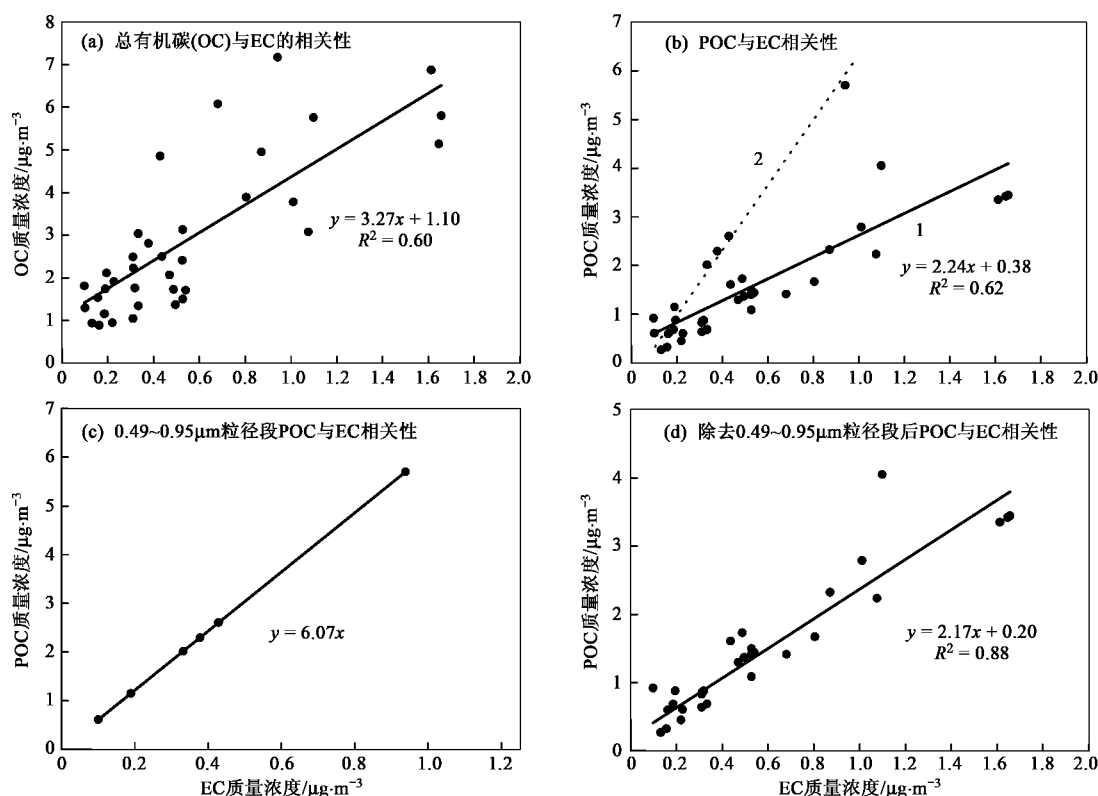


图4 上海市嘉定区不同粒径大气颗粒物中总有机碳(OC)、一次有机碳(POC)、0.49~0.95 μm 粒径段中的 POC 以及除 0.49~0.95 μm 外各粒径段中的 POC 与 EC 的相关性

Fig.4 Correlation between OC, POC, POC from 0.49-0.95 μm , POC from other stages and EC in aerosols with different diameters

(3) 基于 OC 与 EC 相关性分析表明上海市嘉定区不同粒径大气碳颗粒物主要来自轻型汽油车尾气,但不排除其它污染源。

参考文献:

- [1] Charles L B, George M H, Shelley T, *et al.* Carbon in southeastern U. S. aerosol particles: Empirical estimates of secondary organic aerosol formation [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**: 6710-6720.
- [2] Lonati G, Ozgen S, Giugliano M. Primary and secondary carbonaceous species in $\text{PM}_{2.5}$ samples in Milan (Italy) [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**: 4599-4610.
- [3] Chen Y, Ho K F, Ho S S, *et al.* Gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions from Commercial Restaurants in Hong Kong [J]. *Journal of Environment Monitoring*, 2007, **9**: 1402-1409.
- [4] 唐小玲, 毕新慧, 陈颖军, 等. 不同粒径大气颗粒物中有机碳(OC)和元素碳(EC)的分布[J]. *环境科学研究*, 2006, **19** (1): 104-108.
- [5] 刘新民, 邵敏, 曾立民, 等. 珠江三角洲地区气溶胶中含碳物质的研究[J]. *环境科学*, 2002, **23** (增刊): 54-59.
- [6] 迟旭光, 段凤魁, 董树屏, 等. 北京大气颗粒物中有机碳和元素碳的浓度水平和季节变化[J]. *中国环境监测*, 2000, **16**

(3): 35-38.

- [7] Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J T, *et al.* Atmosphere: aerosols, climate and the hydrological cycle [J]. *Science*, 2001, **294**: 2119-2124.
- [8] 章澄昌, 周文贤. 大气气溶胶教程[M]. 北京: 气象出版社, 1995. 13-21.
- [9] 于建华, 虞统, 杨晓光, 等. 北京冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素碳、有机碳的污染特征[J]. *环境科学研究*, 2004, **17** (1): 48-55.
- [10] 张承中, 陈超, 王小平, 等. 西安市春季气象因子对空气中碳颗粒物浓度影响的分析[J]. *甘肃科技*, 2007, **23** (5): 92-94.
- [11] 陈刚才, 陶俊, 赵琦, 等. 重庆主城区大气总悬浮颗粒中有有机碳和元素碳污染特征分析[J]. *重庆环境科学*, 2003, **25** (10): 1-6.
- [12] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**: 3527-3544.
- [13] Saylor R D, Edgerton E S, Hartsell B E. Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**: 7546-7556.
- [14] Michael J K, Sarah G R, Michael A R, *et al.* Lubricating oil and fuel Contributions to particulate matter emissions from light-duty

- gasoline and heavy-duty diesel vehicles [J]. Environmental Science and Technology, 2008, **42**: 235-242.
- [15] Ho J L, Turpin B J. Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta; results of time-resolved measurements during the Atlanta duper site experiment [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**:4489-4496.
- [16] Ho J L, Turpin B J, Russell L M, *et al.* Organic and elemental carbon measurements during ACE-Asia suggest a longer atmospheric lifetime for elemental carbon [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**(14): 3055-3061.
- [17] Turpin B J, Huntzicker J J. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations [J]. Atmospheric Environment, 1991, **25**: 207-215.
- [18] Castro L M, Poi C A, Harrison R M, *et al.* Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres, estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**: 2771-2781.
- [19] Ye D, Zhao Q, Jiang C T, *et al.* Characteristics of elemental carbon and organic carbon in PM₁₀ during spring and autumn in Chongqing, China [J]. China Particuology, 2007, **5**:255-260.
- [20] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change [M]. New York: Wiley, 1998.
- [21] Yuan Z B, Yu J Z, Lau A K H, *et al.* Application of positive matrix factorization in estimating aerosol secondary organic carbon in Hong Kong and its relationship with secondary sulfate [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, **6**: 25-34.
- [22] Cao J J, Lee S C, Ho K F, *et al.* Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**: 4447-4456.
- [23] Strader R, Lurmann F, Pandis S N. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**: 4849-4863.
- [24] Paul E S, Frank M B. Estimated effects of temperature on secondary organic aerosol concentrations [J]. Environmental Science and Technology, 2001, **35**(11): 2129-2135.
- [25] Turpin B J, Lim H J. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass [J]. Aerosol Science and Technology, 2001, **35**: 602-610.
- [26] John G W, Judith C C, Lu Z Q, *et al.* Chemical mass balance source apportionment of PM, during the southern California air quality study [J]. Aerosol Science and Technology, 1994, **121**: 1-36.