

2008 年奥运期间北京不同粒径大气颗粒物中元素碳和有机碳的变化特征

李杏茹¹, 王英锋¹, 郭雪清¹, 王跃思^{1,2*}

(1. 首都师范大学化学系分析测试中心, 北京 100037; 2. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验, 北京 100029)

摘要:采用安德森撞击式分级采样器采集 2008-06-01 ~ 2008-09-30 不同粒径的大气颗粒物样品,并用美国沙漠所 DRI (desert research institute) 的 Model 2001A 热光碳分析仪对其中的元素碳和有机碳进行了分析. 结果表明, 平均有 56%、55% 和 73% 的 PM、OC 和 EC 富集于粒径 < 2.1 μm 的细粒子中. OC 在 < 2.1 μm 中占 25%, EC 占 5%, 表明碳气溶胶是北京大气细粒子中的重要组分. 对比发现, 限车措施能够有效控制北京大气中碳质气溶胶的浓度. 由 OC 与 EC 的比值可知, 细粒子中的碳质气溶胶主要来源于汽车尾气排放和燃煤排放, 粗粒子中的含碳物质主要来源于生物质燃烧及烹调过程. TSP 中二次有机碳占总有机碳比例的平均值为 74%. 在 $\text{PM}_{2.1}$ 中的 OC 与二次水溶性离子表现出较高的相关性 (R^2 值为 0.88), 而在 > 2.1 μm 的粗粒子中二者的相关性较弱 (R^2 值为 0.21).

关键词:元素碳; 有机碳; 粒径分布; 二次有机碳; 来源

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)02-0313-06

Size Distribution and Characterization of EC and OC in Aerosols During the Olympics of Beijing, China

LI Xing-ru¹, WANG Ying-feng¹, GUO Xue-qing¹, WANG Yue-si^{1,2}

(1. Department of Chemistry, Analytical and Testing Center, Capital normal University, Beijing 100037, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Samples of airborne PM with different size were collected by cascade impactor (Andersen) in Beijing during the Beijing Olympics. Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in particles were determined by DRI Model 2001A carbon analyzer of USA. PM (56%), OC (55%) and EC (73%) were associated with the fine particle below 2.1 μm . OC and EC account for 25% and 5% of particle below 2.1 μm , respectively, which indicates that carbonaceous aerosols are key components for controlling fine particles pollution in Beijing. It is found that Beijing auto measures were effective in abatement of carbonaceous aerosols. The ratios of OC/EC indicated that the main origins of carbonaceous aerosols in fine particle were automobile exhaust fumes and coal combustion and in coarse particle were biomass burning and cooking. The average percentage of estimated secondary OC (OC_{sec}) in the total OC (OC_{tot}) in TSP was 74%. The results of correlation analysis show that the correlation coefficient between the OC and secondary water soluble ions (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^-) were very high in $\text{PM}_{2.1}$ ($R^2 = 0.88$), while the correlation coefficient was very faint in particles greater than 2.1 μm ($R^2 = 0.21$).

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

大气气溶胶污染已成为城市大气污染的重要因素, 它既是影响大气系统辐射平衡的重要辐射强迫因子, 也是造成大气污染的主要成分之一^[1-3]. 碳质气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分, 约占气溶胶质量浓度的 10% ~ 50%^[4] 在污染较重地区能达到 50%^[5], 碳质气溶胶主要分为有机碳 (organic carbon, OC)、元素碳 (elemental carbon, EC) 和无机碳 (inorganic carbon, IC). OC 主要来源于污染源直接排放的一次有机碳 (primary organic carbon, POC) 和挥发性碳氢化合物经过光化学反应形成的二次有机碳 (secondary organic carbon, SOC), 其主要成分为多环

芳烃、正构烷烃、有机酸、羰基化合物 (醛类、酮类) 及杂环杂化化合物^[6], 这些物质大多都危害人体健康, 如多环芳烃, 是目前受到普遍关注的致癌物质^[7-9]. EC 为黑色, 又被称为碳黑或烟黑, 主要来源于各种不完全燃烧过程. IC 主要指各种碳酸盐, 因其在颗粒物中的含量一般很低, 所以一般可以忽略.

收稿日期: 2010-03-13; 修订日期: 2010-07-02

基金项目: LAPC 开放课题基金项目 (LAPC-KF-2008-14); 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-YW-Q02-03)

作者简介: 李杏茹 (1979 ~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为大气化学, E-mail: lxrc@126.com

* 通讯联系人, E-mail: wys@mail.iap.ac.cn

已有的很多研究表明,OC 和 EC 主要存在于细粒子中^[10-13],目前关于碳质气溶胶的粒径分布的研究还鲜见报道,而了解碳质气溶胶的粒径分布是研究其来源、迁移的重要依据.因此,本研究利用撞击式分级采样器,在北京连续采集了奥运会前后(2008-06-01~2008-09-30)不同粒径的大气颗粒物,并选取部分样品测定了其中的 EC、OC,分析了 EC、OC 的粒径分布规律,并探讨了碳质气溶胶的来源.

1 材料与方法

1.1 实验仪器

撞击式分级采样器(Anderson,美国),元素碳有机碳分析仪(DRI,美国);电子天平(Sartorius,德国),恒温恒湿箱,马弗炉等均为国产.

1.2 样品的采集

采样点设在中国科学院大气物理研究所北京 325 m 气象铁塔 15 m 观测平台(39°58'27" N, 116°22'20" E),居北三环路与四环路各 1 km,东 200 m 为南北走向的京藏高速公路,北面 50 m 处为东西走向的北土城西路.采样时间从 2008-06-01~2008-09-30,为了奥运会的顺利实施,北京实行了车辆限行计划.每个样品连续采集 24 h,同时记录温度、湿度、风速和风向等各种气象数据(图 1).采样器为 Andersen 分级采样器(流速:28.3 L/min),粒子的 50% 切割等效空气动力学粒径(EAD)为 9.0、5.8、4.7、3.3、2.1、1.1、0.65 和 0.43 μm .采样选用玻璃纤维滤膜,采样前将玻璃纤维滤膜在马弗炉中 450℃ 焙烧 4 h,以消除可能的有机物,冷却后放入恒温恒湿箱中平衡 24 h(温度:25℃,湿度 50%),用十万分之一的精密电子天平称重.采样后的滤膜用铝箔封装后带回实验室,恒温恒湿 24 h(温度:25℃,湿度 50%),用十万分之一的精密电子天平称重后放入冰箱中低温冷冻保存至分析.

1.3 样品的分析

抽取部分样品(时间间隔大约为 5 d),对其中的有机碳、元素碳浓度采用美国沙漠所 DRI(desert research institute)开发研制的 DRI Model 2001A 热光碳分析仪进行定量测量.该方法的主要测试原理是:在无氧的纯 He 环境中,分别在 120℃(OC1)、250℃(OC2)、450℃(OC3)和 550℃(OC4)的温度下,对 0.495 cm^2 的滤膜片进行加热,将滤纸上的颗粒态碳转化为 CO_2 ;然后再将样品在含 2% 氧气的氦气环境下,分别于 550℃(EC1)、700℃(EC2)和

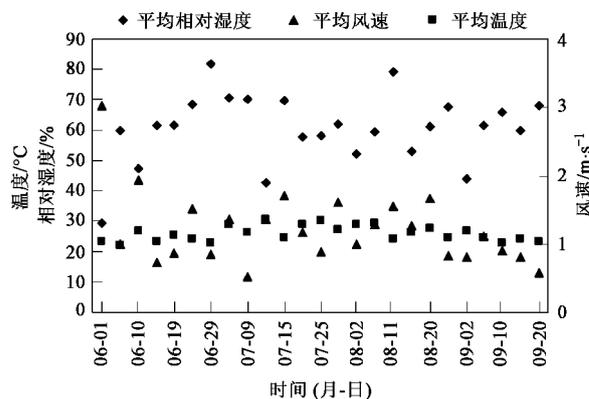


图 1 采样期间的气象参数

Fig. 1 Meteorological parameters during sampling periods

800℃(EC3)逐步加热,此时样品中的元素碳释放出来.上述各个温度梯度下产生的 CO_2 ,经 MnO_2 催化,于还原环境下转化为可通过火焰离子化检测器(FID)检测的 CH_4 .样品在加热过程中,部分有机碳可发生碳化现象而形成黑碳,导致有机碳和元素碳峰不易区分.因此,在测量过程中,采用 633 nm 的氦-氖激光监测滤纸的反光光强,利用光强的变化明确指示出元素碳氧化的起始点,确保科学区分有机碳和元素碳.

1.4 质量控制

每天在进行样品分析之前,采用 CH_4/CO_2 标准气体对仪器进行校正,当天样品分析结束后仍采用 CH_4/CO_2 标准气体校准仪器.每 10 个样品中将随机抽出 1 个进行平行分析;每周进行 2 次标准样品的测量.同时,与美国沙漠所同类型号以及 Atm AA 公司的热锰氧化法测量结果对比表明,TC(OC + EC)的实验误差 < 5%,OC 和 EC 的实验误差均小于 10%.

2 结果与讨论

2.1 OC 和 EC 在各粒径颗粒物上的污染特征

粒径大小是气溶胶颗粒的最基本特征,与颗粒物的来源、化学组成密切相关.每个粒径段中 PM、OC、EC 的质量浓度变化特征见图 2.由图 2 可以看出,OC 在 0.65~1.1 μm 和 1.1~2.1 μm 粒径段中的平均质量浓度最高,这 2 个粒径段中的 OC 的平均浓度分别占有所有粒径段 OC 总浓度的 15% 和 17%;而 EC 在 <0.43 μm 粒径段中的平均质量浓度最高,占有所有粒径段 EC 总浓度的 32%,这与唐小玲等^[14]在广州的研究结果相吻合.PM 在 0.65~1.1 μm 和 1.1~2.1 μm 粒径

段中的平均质量浓度最高,分别占总浓度的 16% 和 15%。粒径 $< 2.1 \mu\text{m}$ 的颗粒物占有所有颗粒物质量浓度的 56%,而 EC 和 OC 的该值达到 73% 和 55%,表明 EC 和 OC 主要富集于细颗粒物中。 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段中,OC 占颗粒物的质量分数最高,为 40%,其次为 $< 0.43 \mu\text{m}$ 粒径段,为 22%,EC 在 $< 0.43 \mu\text{m}$ 粒径段中占颗粒物的质量分数最高,为 10%。OC 在 $< 2.1 \mu\text{m}$ 中占 25%,EC 占 5%,这表明碳气溶胶是北京大气细颗粒物污染控制的关键组分。

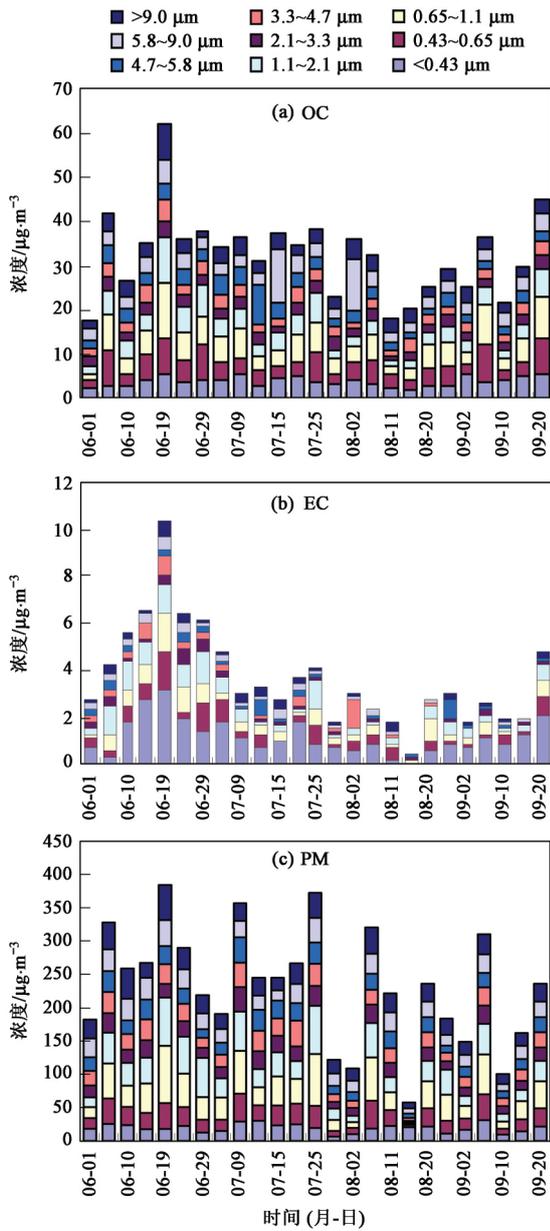


图 2 不同粒径颗粒物中 OC、EC、PM 的质量浓度
Fig. 2 Mass concentrations of OC, EC, PM on various diameters of atmospheric particulates

为了奥运会的顺利进行,北京市实施了一系列的限车措施,从 2008 年的 7 月 1 日~9 月 20 日限制黄标车上路,7 月 20 日~9 月 20 日实施单双号行驶,图 3 显示了限车措施对颗粒物及 OC 和 EC 的影响。可以看出,限车措施对大部分粒径段中的 OC 和 EC 都起到了削减作用,2 种限行措施相对于未限行对 OC 的削减率分别为 23% (黄标车限行) 和 34% (黄标车 + 单双号限行),对 EC 的削减率分别为 56% (黄标车限行) 和 68% (黄标车 + 单双号限行)。胡婧等^[15]对北京奥运会及残奥会期间 PM_{10} 质量浓度演变特征及成因的分析结果表明,2008 年 7~10 月北京天气形势与往年相似,各月平均风速均

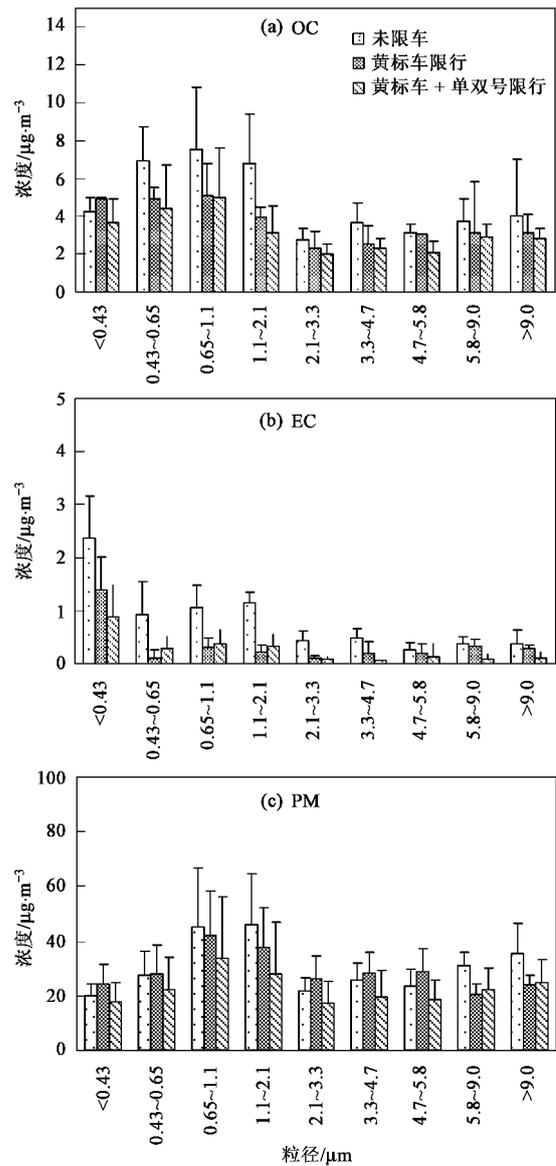


图 3 不同时段各粒径中 OC、EC、PM 的质量浓度
Fig. 3 Mass concentrations of OC, EC and PM during different sampling period

低于往年,2 m/s 以上的风发生频率低于往年. 这样的气象条件不利于大气污染物扩散,这就充分表明区域协同减排措施能够有效控制大气中碳质气溶胶的浓度.

2.2 PM、OC 和 EC 的粒径分布

图 4 为 PM、OC 和 EC 的粒径分布图,从中可以看出,EC 和 PM、OC 的粒径分布差别较大,PM 和 OC 呈现典型的双峰型分布,且主要存在与细粒子中. 其中细粒子峰出现在 0.65 μm 左右,而粗粒子峰出现在 6 μm 左右. EC 在 6 μm 左右出现粗粒子峰,而在细粒子部分没有明显的峰出现. 黄标车限行期间粗粒径段中的 PM、OC 和 EC 的平均浓度都高于其他时段,甚至高于未限行时段的平均浓度,表明这段时间有较多的一次排放. 在细粒径段,PM、EC 和 OC 限行后的平均浓度有所降低,表明限车能削减二次气溶胶的生成.

2.3 OC 与 EC 的比值及二次有机碳

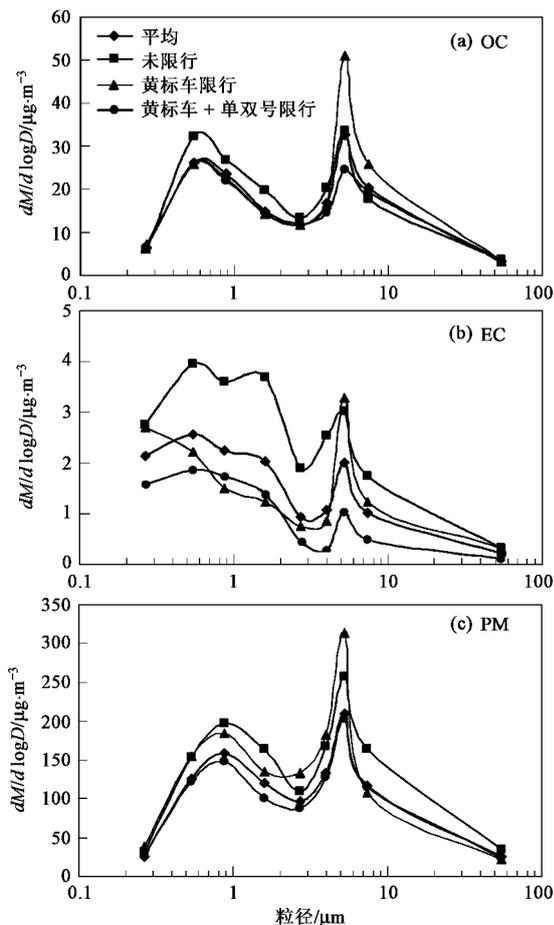


图 4 不同时段 OC、EC、PM 的粒径分布

Fig. 4 Size distribution of OC, EC, PM during different sampling period

碳质气溶胶来源复杂,包括一次来源(EC 和 POC)和光化学转化的二次来源(SOC),有机碳/元素碳常用来分析碳质气溶胶的排放及转化特征. 当 OC 与 EC 的比值为 1.0 ~ 4.2 表明有柴油和汽油车的尾气排放^[16,17],比值为 16.8 ~ 40.0 表明生物质燃烧排放^[18];2.5 ~ 10.5 表明燃煤排放^[19];32.9 ~ 81.6 表明烹调排放^[20];生物质燃烧排放则为 7.7 表明木材燃烧排放^[21];本研究中各粒径段的比值波动较大,平均值分别为 4.2 (<0.43 μm)、12.0 (0.43 ~ 0.65 μm)、12.4 (0.65 ~ 1.1 μm)、10.6 (1.1 ~ 2.1 μm)、19.0 (2.1 ~ 3.3 μm)、24.1 (3.3 ~ 4.7 μm)、22.1 (4.7 ~ 5.8 μm)、24.6 (5.8 ~ 9.0 μm)、23.0 (>9.0 μm). 表明细粒子中汽车尾气排放和燃煤排放对碳质气溶胶的贡献较大,粗粒子中的含碳物质主要来源于生物质燃烧及烹调等.

有机碳/元素碳也常用来分析大气颗粒物的二次来源,该比值 >2 说明二次有机碳的存在^[22]. 本研究中各粒径 OC/EC 的均远大于 2,表明北京大气颗粒物中二次有机碳的存在. 二次有机碳的含量可用如下公式估算^[23]:

$$\text{SOC} = \text{TOC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min}$$

式中,TOC 为总有机碳;EC 为元素碳; $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为监测期内最小的 OC/EC 值,根据公式可计算出各粒径段中的 SOC. 本研究得到 TSP 中二次有机碳占总有机碳的比例平均为 74%, <0.43 μm 的最小,平均为 35%,粗粒径段中的该比例总体来说要大于细粒径段中的比值,这与唐小玲等^[14]在广州的研究结果相吻合. 表明在光照强烈的夏季,北京大气中的二次转化过程不容忽视,因此,在控制污染物排放的同时,也应控制一些污染物前体物的排放.

2.4 与二次离子的相关性分析

本研究还利用离子色谱分析了样品中的水溶性盐,并分别对 OC 和 EC 与二次水溶性离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 NO_2^-)的相关性做了分析(图 5). 结果表明,细粒子中的 OC 和二次水溶性盐的相关性较高,在 $\text{PM}_{2.5}$ 中二者的相关系数 R^2 达到 0.88 ($p < 0.05$),表明在细粒子中 OC 和二次离子有相似的生成和去除机制,在粗离子中,二者的相关性较弱(相关系数 R^2 为 0.21, $p < 0.05$),表明粗粒径段中的 OC 与二次离子的生成或去除机制存在差别. 各个粒径段中的 EC 和二次离子都没有表现出明显的相关性.

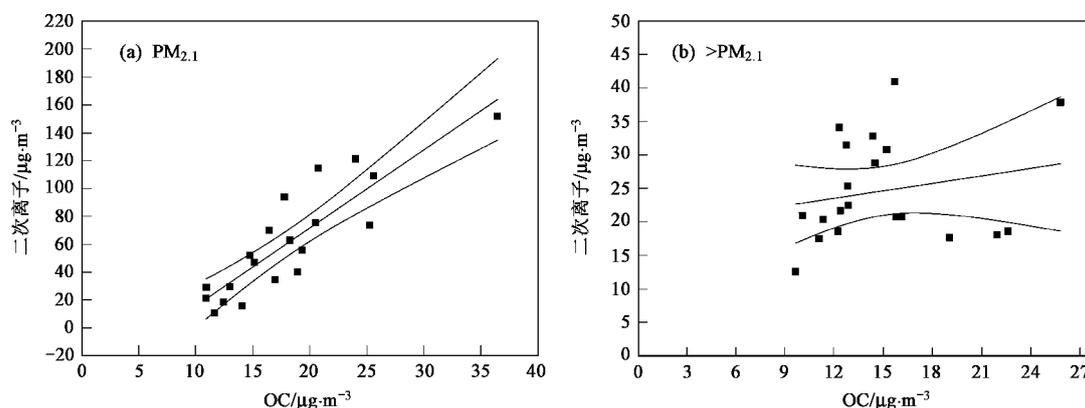


图5 OC与二次水溶性离子的相关性

Fig.5 Correlation of OC and secondary water soluble ions

3 结论

(1) OC 在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 粒径段中的平均质量浓度最高,而 EC 在 $<0.43 \mu\text{m}$ 粒径段中的平均浓度最高;PM、OC、EC 主要富集于粒径 $<2.1 \mu\text{m}$ 的细粒子中。

(2) 通过比较限车前后 PM、OC、EC 的质量浓度可发现,限车期间相对于未限车期间三者的质量浓度都有不同程度的下降,表明区域协同减排措施能够有效控制大气中碳质气溶胶的浓度。

(3) 通过分析 OC 和 EC 的比值可以得出,细粒子中的碳质主要来源于汽车尾气排放和燃煤排放,粗粒子中的含碳物质主要来源于生物质燃烧及烹调等。通过 PM、OC、EC 的粒径分布、二次有机碳的估算公式和 OC 与二次离子的相关性分析可以得出,二次转化过程对北京大气碳质气溶胶的贡献很大,因此应加强控制污染物前体物的排放。

参考文献:

- [1] Hansen J E, Sato M, Ruedy R, *et al.* Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2000, **97**: 9875-9880.
- [2] Hegg D A, Cao S, Hoppel W, *et al.* Laboratory studies of the efficiency of selected organic aerosols as CCN [J]. Atmospheric Research, 2001, **58**: 155-166.
- [3] Yu S. Role of organic acids (formic, acetic, pyruvic and oxalic) in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): A review [J]. Atmospheric Research, 2000, **53**: 185-217.
- [4] Schause J J, Mader B T, Deminter J T, *et al.* ACE-Asia inter-comparison of a thermal-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**: 993-1001.
- [5] Chow J C, Watson J G, Lowenthal D H, *et al.* PM₁₀ and PM_{2.5}

compositions in California's San Joaquin Val-ley [J]. Aerosol Science Technology, 1993, **18**: 105-128.

- [6] 段凤魁,贺克斌,刘威德,等. 含碳气溶胶研究进展:有机碳和元素碳[J]. 环境工程学报, 2007, **1**(8):1-8.
- [7] Boonyatumanond R, Murakami M, Wattayakorn G, *et al.* Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in a tropical Asian mega-city, Bangkok, Thailand [J]. Science of the Total Environment, 2007, **384**: 420-432.
- [8] Valavanidis A, Fiotakis K, Vlahogianni T, *et al.* Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece) [J]. Chemosphere, 2006, **65**: 760-768.
- [9] Dallarosa J B, Mõnego J G, Teixeira E C *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**: 1609-1625.
- [10] Chen S, Liao S, Jian W, *et al.* Particle size distribution of aerosol carbons in ambient air [J]. Environment International, 1997, **23**: 475-488.
- [11] Turpin B J, Saxena P, Allen G, *et al.* Characterization of the southwest Desert aerosol, Meadview, AZ [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1997, **47**: 344-356.
- [12] Offenberg J H, Baker J E. Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**: 1509-1517.
- [13] Duarte R M B O, Mieiro C L, Penetra A, *et al.* Carbonaceous materials in size-segregated atmospheric aerosols from urban and coastal-rural areas at the Western European Coast [J]. Atmospheric Research, 2008, **90**: 253-263.
- [14] 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.
- [15] 胡婧,程水源,苏福庆. 北京奥运会及残奥会期间 PM₁₀ 质量浓度演变特征及成因 [J]. 环境科学研究, 2009, **22**(12): 1395-1402.

- [16] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**: 1578-1587.
- [17] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**: 1169-1180.
- [18] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**: 1716-1728.
- [19] Chen Y, Zhi G, Feng Y, *et al.* Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**: L20815. doi:10.1029/2006GL026966.
- [20] He L Y, Hu M, Huang X F, *et al.* Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**: 6557-6564.
- [21] Zhang Y, Shao M, Zhang Y, *et al.* Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**: 167-175.
- [22] Chow J C, Watson J G, Lu Z, *et al.* Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQAS/AUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30** (12): 2079-2112.
- [23] Castro L M, Pio 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.