

南京大气细颗粒中有机碳与元素碳污染特征

张予燕¹, 俞美香², 任兰¹, 朱志锋¹

(1. 南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要: 为了解南京城区大气细颗粒物中有机碳与元素碳的污染特征, 在国控点草场门进行了连续一年的 $PM_{2.5}$ 采样, 分析了有机碳(OC)、元素碳(EC)、 $\rho(OC)/\rho(EC)$ 污染特征和变化规律。结果表明, 采样期间有些 $PM_{2.5}$ 的日均值超过了《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 二级标准, $\rho(OC)/\rho(EC)$ 为 0.77~4.98, 平均值为 1.92。 $PM_{2.5}$ 样品中 OC 约占 18%、EC 约占 9%。

关键词: 可入肺颗粒物; 有机碳; 元素碳; 污染特征; 南京

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2012)04-0030-03

Organic and Element Carbon Pollution Characteristics of Atmospheric Fine Particles in Nanjing

ZHANG Yu-yan¹, YU Mei-xiang², REN Lan¹, ZHU Zhi-feng¹

(1. Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China;

2. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: In order to find out organic and element carbon pollution characteristics in atmospheric fine particles in Nanjing, sampling and detection of $PM_{2.5}$ were performed in one year for the concentration of organic carbon (OC), element carbon (EC), $\rho(OC)/\rho(EC)$ as well as their change rules. The results showed that $\rho(OC)/\rho(EC)$ ranged from 0.77 to 4.98, average value 1.92. The OC accounted for 18% in $PM_{2.5}$ sample, and EC 9%. Daily average concentration of $PM_{2.5}$ during the sampling time had been over the Level-2 standard in the Ambient Air Quality Standard (GB 3095-2012) to indicate that carbon pollution of $PM_{2.5}$ in Nanjing was relatively serious.

Key words: $PM_{2.5}$; Organic carbon; Element carbon; Pollution characteristics; Nanjing

碳组分是大气颗粒物的重要组分, 对人体健康、大气能见度、气候乃至地球辐射平衡都有重要的影响^[1-2], 是当今大气科学研究的热点之一。碳组分主要包括有机碳(OC)、元素碳(EC)和碳酸盐碳(CC)^[3]。一般气象条件下 CC 在细颗粒中含量很低, 在分析碳组分时常被忽略^[4]。现对 2010 年南京城区 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 污染特征和变化规律进行分析, 为有效控制城市空气复合污染提供科学依据。

1 采样与分析

1.1 样品采集

2010 年 1—12 月采用由美国 RP 公司生产的

RP-2300 多组分采样器, 采集大气中 $PM_{2.5}$ 样品, 每月采集 4 d~6 d, 共采集样品约 62 个, 采样时间 > 20 h。

采样地点为国控点草场门子站楼顶, 监测数据在一定程度上代表了南京区域内的污染水平。采样所用的滤膜为石英膜, 滤膜直径 47 mm。采样前, 石英膜在 400 °C~500 °C 马弗炉中烘 2 h。烘焙后的滤膜置于干燥器中平衡 48 h 待称与取用。

收稿日期: 2011-11-20; 修订日期: 2012-07-04

基金项目: 江苏省环保科研计划基金资助项目(2008006); 南京市环保局科研基金资助项目(200804)

作者简介: 张予燕(1962—), 女, 江苏无锡人, 高级工程师, 本科, 主要从事空气监测与研究。

采样后的滤膜置于干燥器中平衡 48 h 待称, 石英膜的样品放在低温下(0 °C ~ 4 °C) 保存。

1.2 样品分析

定量测量气溶胶样品中的 OC、EC 采用 DRI Model 2001A 热光碳分析仪。于无氧的纯 He 环境中, 分别在 120 °C (OC1), 250 °C (OC2), 450 °C (OC3) 和 550 °C (OC4) 的温度下, 对 0.495 cm² 的滤膜片加热, 将滤纸上的颗粒态碳转化为 CO₂; 然后将样品在含 2% 氧气的氦气环境下, 分别于 550 °C (EC1), 700 °C (EC2) 和 800 °C (EC3) 逐步加热, 样品中的元素碳被释放出来。上述各个温度梯度下产生的 CO₂, 经 MnO₂ 催化, 在还原环境下转化为可通过火焰离子化检测器(FID) 检测的 CH₄。样品在加热过程中, 部分 OC 可发生碳化现象而形成黑碳, 导致 OC 和 EC 峰不易区分。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 OC 和 EC。

2 结果与讨论

2.1 2010 年南京市 OC、EC 的污染水平

2010 年南京市大气中 PM_{2.5} 中 OC、EC 的质量浓度比值见表 1。

表 1 2010 年草场门子站 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 和 $\rho(\text{TC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 范围

Table 1 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ and total carbon accounted for the proportion of PM_{2.5} in caochangmen ambient air monitoring substation during the year 2010

月份	$\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$	$[\rho(\text{TC})/\rho(\text{PM}_{2.5})]/\%$
1	1.43 ~ 2.95	12.4 ~ 64.9
2	1.80 ~ 3.16	10.8 ~ 31.8
3	1.25 ~ 1.83	8.6 ~ 20.2
4	1.38 ~ 2.47	11.0 ~ 16.4
5	1.05 ~ 2.07	16.6 ~ 48.7
6	1.66 ~ 4.98	16.7 ~ 76.7
7	0.92 ~ 1.91	10.0 ~ 14.9
8	0.93 ~ 2.46	8.5 ~ 26.3
9	1.30 ~ 1.78	12.6 ~ 15.3
10	2.04 ~ 3.87	27.2 ~ 48.2
11	0.77 ~ 2.64	26.9 ~ 71.4
12	1.23 ~ 2.48	16.9 ~ 67.1

采样期间, 有些 PM_{2.5} 的日均值超过了《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 二级标准。

月均高值出现在 1 月和 6 月, 较低值在 8 月和 11 月。1 月份的高值是因为采样的 5 d 都为霾天气, 冬季污染物排放量大与特殊的气象条件也是形成高浓度的二次细粒子的主要原因; 6 月份主要是受焚烧秸秆和本地污染物排放的影响。根据国家环保部发布的卫星遥感监测秸秆焚烧火点情况, 6 月份采样期间江苏省的火点数为 4 ~ 170 个, 分布在南京本地和周边区域, 主要来自苏北地区, 特别是 6 月下旬, 在不利气象条件下形成区域污染。

$\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 为 0.77 ~ 4.98, 平均值为 1.92; $\rho(\text{OC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 4.1% ~ 55.8%; $\rho(\text{EC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 4.4% ~ 40.3%。

2.2 污染特征及来源初步分析

OC、EC 的物理和化学性质不同, 来源也有差异。OC 主要是由污染源直接排放的一次有机气溶胶和经过大气化学反应生成的二次有机气溶胶组成, 来源于化石燃料的人为过程, 自然来源贡献相对很小。EC 由化石燃料等生物质的不完全燃烧产生, 由污染源直接排放; EC 只存在于由污染源直接排放的一次气溶胶中。通过研究 OC 和 EC 的相关性, 可识别其是否来自同一类污染源^[5]; 分析 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$, 可了解 OC、EC 的排放和转化特征。

2.2.1 PM_{2.5}、OC 及 EC 的相关性分析

夏季 PM_{2.5} 与 OC 有一定的相关性, 说明其具有相同的来源; 春、秋两季相关性较弱, 说明其来源成分复杂, 也有可能受采样、分析或其他原因影响。

利用 OC 和 EC 的相关性可在一定程度上对大气碳气溶胶的来源定性分析。OC、EC 有较好的线性相关性, 相关系数达 0.82, 在其他条件相似的情形下, OC、EC 相关性较好, 说明南京市环境空气中 OC、EC 有着共同的来源, 见图 1。

2.2.2 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 分析

OC、EC 污染规律有不同之处, OC 值高, EC 并不一定相应增高, 说明 OC 在空气中转化形成 SOC (二次有机碳), OC 更能反映城市污染水平。EC 体现一次源污染情况, 而 OC 在空气中由于适宜的温度、光照容易发生各种光化学变化形成次生有机物 SOC, 使 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 升高^[6]。

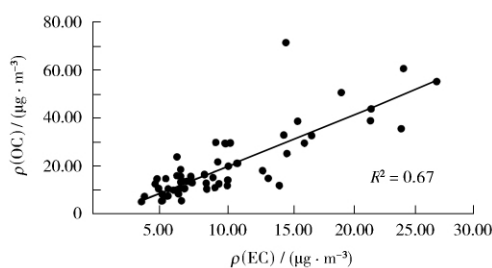


图1 EC与OC相关性分析

Fig. 1 Correlation analysis for EC and OC

$\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 一般受控3个因素^[7]: (1) 排放源特征; (2) OC在空气中转化形成SOC(二次有机碳); (3) OC、EC的清除^[8]。EC性质稳定,在气溶胶中一般不参与和其他物质的反应,因此,是一次污染颗粒物的很好表征。采样期间 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 为0.77~4.98,均值为1.92,常用 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC}) (>2.0)$ 来判断大气中是否存在较明显的二次污染^[6]。2010年1月、2月、6月和10月采样期间, $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 主要集中在2.0~5.0,几乎每天都有不同程度的二次污染,说明南京地区这几个月二次污染严重,与其霾污染天气相吻合。

3 结论

(1) 采样期间,有些 $\text{PM}_{2.5}$ 的日均值超过《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)二级标准,月均高值出现在1月和6月,较低值在8月和11月。

(2) $\rho(\text{OC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为4.1%~55.8%; $\rho(\text{EC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为4.4%~40.3%; $\rho(\text{TC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均为27%,其中冬季最高达33%。说明无论是作为一次气溶胶的EC,还是以二次污染物

为主要特征的OC,都对细颗粒质量浓度有较大贡献。

(3) 夏季、冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 与OC质量浓度变化有一定的相关性,说明其具有相同的来源;春、秋两季 $\text{PM}_{2.5}$ 与OC相关性较弱,说明其来源成分复杂。

(4) $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC}) > 2.0$,表明存在较明显的二次污染。南京地区2010年1月、2月、6月和10月采样期间, $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 均值超过2.0,表明存在二次污染,与这几个月霾污染天气相吻合。

(5) OC、EC相关系数 >0.8 ,说明南京市环境空气中OC、EC有着共同的来源。

[参考文献]

- [1] 邹长伟,黄虹,曹军骥. 大气气溶胶含碳物质基本特征综述[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(4): 270-274.
- [2] 胡敏,何凌燕,黄晓锋,等. 北京大气细粒子和超细粒子理化特征、来源及形成机制[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 5.
- [3] 吴琳,冯银厂,叶文媛,等. 大气颗粒物中碳组分测定结果比较: 元素分析和热光发射方法[J]. 环境科学研究, 2010, 23(12): 1481-1487.
- [4] 齐文启,陈光,孙宗光,等. 大气颗粒物监测分析及今后研究课题[J]. 中国环境监测, 2003, 19(1): 50-62.
- [5] 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): 30-31.
- [6] 陈晓秋,俞是聃,傅彦斌. 福州市春、冬季霾日与非霾日 $\text{PM}_{2.5}$ 及碳气溶胶污染水平与特征[J]. 中国环境监测, 2008, 24(6): 68-72.
- [7] 王坚. 厦门市空气 PM_{10} 中有机碳和元素碳的污染特征[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 518-519.
- [8] GROSJEAN D. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air[J]. Environmental Science and Technology, 1982, 16: 254-262.

· 简讯 ·

澳大利亚正式实施碳税法

随着新财政年度的开始,澳大利亚2012年7月1日正式实施具有巨大争议的碳税法。

澳大利亚政府称,实施碳税法是澳大利亚应对气候变化的义务。澳大利亚是发达国家中人均污染最严重的国家。

澳大利亚反对党强烈抵制工党政府的碳税政策。自由党-国家党联盟领袖艾伯特说,征收碳税不但推高物价,加重民众的生活负担,还会造成企业因成本上升而削减就业机会。由于担心碳税法对生活 and 就业的影响,很多民众也极力反对碳税法。1日,悉尼有数千民众举行抗议示威。

澳大利亚碳税法于2011年11月由议会通过,对约500个碳排放最严重企业强制性征收碳排放税,每吨23澳元(约24美元)。这一价格为世界上类似法案的最高法定价格,欧盟国家对碳税的定价一般为每吨8.7~12.6美元。

摘自 www.jshb.gov.cn 2012-07-10