

百色市 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征及来源解析

张达标^{1,2}, 陈志明¹, 莫招育^{1*}, 梁桂云¹, 刘慧琳¹, 黄炯丽¹, 李宏姣¹, 杨俊超¹, 毛敬英⁴, 林开平³, 莫莉萍^{2,5}
(1. 广西壮族自治区环境保护科学研究所, 广西 南宁 530022; 2. 北部湾环境演变与资源利用教育部重点实验室, 广西 南宁 530001; 3. 广西气象局, 广西 南宁 530022; 4. 暨南大学, 广东 广州 510632; 5. 中山大学地球科学与工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 2015—2016年在百色市布设3个采样点采集PM₁₀和PM_{2.5}样品,分析其中有有机碳(OC)和元素碳(EC)的含量。结果表明,PM₁₀和PM_{2.5}中OC、EC四季均值分别为15.0 μg/m³、5.55 μg/m³和11.7 μg/m³、4.72 μg/m³;OC与EC相关性不显著,存在不同的污染来源;OC/EC值多数>2,存在二次污染,主要来源于柴油、汽油车尾气和燃煤的排放。总碳质谱气溶胶(TCA)和8个碳组分丰度分析可知,百色市碳气溶胶(CA)来源于汽车尾气、道路扬尘、燃煤的排放。二次有机碳(SOC)在OC中的占比均>75%,表明百色市大气颗粒物中OC以SOC为主,夜间污染重于昼间。

关键词: 有机碳;元素碳;PM₁₀;PM_{2.5};污染特征;来源解析;百色

中图分类号:X513 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2019)02-0016-005

Pollution Characteristics and Source Apportionment of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM₁₀ and PM_{2.5} in Baise

ZHANG Da-biao^{1,2}, CHEN Zhi-ming¹, MO Zhao-yu^{1*}, LIANG Gui-yun¹, LIU Hui-lin¹, HUANG Jiong-li¹, LI Hong-jiao¹, YANG Jun-chao¹, MAO Jing-ying⁴, LIN Kai-ping³, MO Li-ping^{2,5}

(1. Guangxi Research Institute of Environmental Protection, Nanning, Guangxi 530022, China;
2. Key Laboratory of Environmental Change and Resources Use in Beibu Gulf, The Ministry of Education, Nanning, Guangxi 530001, China; 3. Guangxi Meteorological Bureau, Nanning, Guangxi 530022, China;
4. Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China; 5. School of Geosciences and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China)

Abstract: PM₁₀ and PM_{2.5} samples were collected at three sampling sites in Baise for analyzing the content of organic carbon(OC) and elemental carbon(EC) from 2015 to 2016. The results showed that the seasonal means of OC and EC content in PM₁₀ were 15.0 μg/m³ and 5.55 μg/m³, while in PM_{2.5} were 11.7 μg/m³ and 4.72 μg/m³, respectively. There was no significant correlation between OC and EC, indicating they had different pollution sources. The OC/EC ratio was over 2, indicating there was secondary pollution and the main sources were vehicle exhaust from diesel and petrol, and coal combustion. The analysis results of total carbon aerosol(TCA) and the abundance of eight carbon components showed that the carbon aerosol(CA) in Baise was mainly derived from car exhaust, road dust, and coal combustion. Secondary organic carbon(SOC) accounted for over 75% of OC, indicating SOC was dominated in OC in atmospheric particulate matter, and the pollution at night was more serious than that in daytime.

Key words: Organic carbon; Element carbon; PM₁₀; PM_{2.5}; Pollution characteristic; Source apportionment; Baise

收稿日期:2018-01-25;修订日期:2019-01-08

基金项目:2015年广西自然科学基金资助项目(2015GXNSFB139203);广西科技基金资助项目(桂科AB16380292);广西高校中青年教师基础能力提升基金资助项目(2017KY0413)

作者简介:张达标(1993—),男,广西南宁人,在读研究生,研究方向为大气污染来源解析。

*通信作者:莫招育 E-mail: 65678503@qq.com

当前国际研究高度聚焦气溶胶对地球气候系统的影响,特别是碳气溶胶(CA)的辐射强迫作用,CA是大气气溶胶的重要组成部分,其通常包括有机碳(OC)、元素碳(EC)、碳酸盐(CC),CC含量十分稀少可忽略不计。其中,OC的来源比较复杂,既包括污染源直接排放的一次有机碳(POC),也包括有机气体经光化学反应等途径生成的二次有机碳(SOC)^[1-2]。EC主要来自化石燃料和生物质的不完全燃烧,据估计全球每年可产生50 Tg~200 Tg的EC,其中80%以上来自生物质燃烧^[3]。另外,EC单就直接驱动因子而言,已成为全球变暖中仅次于二氧化碳(CO₂)的增温组分,在区域尺度上,EC被认为是我国区域气候变化的一个显著驱动因子,对我国近年来南涝北旱的趋势有加速作用。当前,国内对OC、EC的研究主要集中于北京^[4]、重庆^[5]、合肥^[6]、南京^[7]等经济发达地区,经济欠发达地区研究较少。因此,深入研究百色市OC、EC变化特征及来源,对推动革命老区生态文明建设具有重要的意义。

1 研究方法

1.1 样品采集

在百色市城区布设3个采样点(见表1),分冬季(2015年和2016年12月)、春季(2016年3-4月)、夏季(2016年8月)、秋季(2016年10月)4个季节,使用武汉天虹TH150D型中流量颗粒物采样器分昼夜采集PM₁₀、PM_{2.5}样品。采样滤膜为在450℃马弗炉中灼烧过的石英滤膜(90 mm, Whatman),采样流量为100 L/min,昼夜分别连续采集11.5 h,分别采集PM₁₀样品330个,PM_{2.5}样品316个。并且使用上海贝瑟MFD25型稀释通道采样器分别采集污染源样品PM₁₀10个、PM_{2.5}9个,采样时间2 h,采样流量分别为16.7 L/min和23.0 L/min,共计采集PM₁₀和PM_{2.5}样品665个。

表1 采样点位信息

Table 1 Sampling sites

点位名称	经纬度	点位描述
市监测站	E106°36'49", N23°53'53"	市区东北侧,行政办公用地,商住混合区,人口比较密集,车流量较大
祈福高中	E106°36'53", N23°52'49"	市区东南侧,教育用地,东侧为园博园,周边为教学楼,距离城市主干道较远
中心血站	E106°39'22", N23°52'58"	市区东南侧,行政办公用地,商住混合区,周边有部分零散厂房

1.2 样品分析

采用美国沙漠研究所研制的DRI 2015型多波段热/光碳分析仪检测分析样品中OC、EC的含量,实验使用IMPROVE_A升温程序,截取0.5 cm²的样品滤膜进行分析,通过逐级升温将OC、EC氧化为CO₂,再进入CO₂检测器检测,使用激光束(635 nm)持续照射滤膜来确定OC和EC的分割点,精确测定颗粒物中OC、EC的含量。

1.4 质量保证与控制

绘制仪器分析标准曲线,每分析16个样品分别进行1次空烧、空白样品分析、三峰校准(3个标准峰面积相对标准偏差在5%以内)。定期对仪器进行校准,分析样品中随机选取10%作为平行样,前后分析误差在10%以内可以继续分析样品。OC、EC、总碳(TC)检出限分别为(1.80±0.60) mg/m²、(0.40±0.10) mg/m²、(2.20±0.60) mg/m²。

2 结果与讨论

2.1 含碳组分质量浓度水平

表2为百色市四季大气PM₁₀和PM_{2.5}中OC、EC平均质量浓度及其比值。由表2可知,采样期间百色市大气PM₁₀和PM_{2.5}四季平均质量浓度分别为91 μg/m³和66 μg/m³,均超过《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)二级标准限值。对比四季昼夜平均浓度值发现PM₁₀和PM_{2.5}中OC、EC浓度值均为夜间大于昼间,表明夜间污染重于昼间。

目前,OC、EC的主要测定方法包括热学法、光学法和光热法3种,文中采用光热法进行分析。通过比较,百色市四季OC质量浓度普遍高于玉林^[8]、中国香港^[9]、北京^[4]、上海^[10],EC质量浓度普遍高于中国香港、上海。且百色市四季OC/EC值均>2,普遍高于中国香港、北京,与上海OC/EC值相近,表明百色市含碳浓度处于较高水平,较发达城市而言受二次污染更加严重。

2.2 OC与EC相关性分析

研究表明,可以通过OC与EC的相关性初步判定其来源^[11]。若OC与EC相关性很好,则说明两者具有相似的来源;否则,则来源不同。由相关性分析可知,PM₁₀、PM_{2.5}中OC与EC的复确定系数(R²)分别为0.32、0.23(P均<0.01),表明百色市PM₁₀、PM_{2.5}中OC与EC的相关性较差,存在不同污染来源。百色、玉林^[8]均分四季昼夜采集

表 2 百色市四季大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 OC、EC 平均质量浓度及其比值

Table 2 OC, EC average concentration and OC/EC ratio in PM₁₀ and PM_{2.5} during the four seasons in Baise

项目	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	$\rho(\text{PM}_{10})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(\text{OC})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(\text{EC})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	OC/EC	$\rho(\text{PM}_{2.5})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(\text{OC})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(\text{EC})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	OC/EC
冬季平均	81	13.2	4.57	2.89	62	10.8	4.67	2.31
春季平均	108	17.8	5.97	2.98	76	15.6	5.42	2.88
夏季平均	78	15.5	4.00	3.88	55	10.1	2.25	4.49
秋季平均	94	13.6	7.65	1.78	71	10.1	6.53	1.55
四季平均	91	15.0	5.55	2.70	66	11.7	4.72	2.48
四季昼间平均	87	14.3	5.22	2.74	65	10.5	4.19	2.51
四季夜间平均	94	15.7	5.88	2.67	68	12.9	5.25	2.46

PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品, 采样形式和分析方法均相同, 具有一定的可比性。对比发现, 玉林 OC 与 EC 显著性相关, 存在相同污染来源, 与文中结论相反。通过对比发现, 玉林市重工业少, 污染轻, 周边为沿海城市, 气象条件好, 污染物不易累积。而百色市铝、锰行业较多, 工业污染比较严重, 二次污染物排放量比较大, OC 排放量较大, 制糖、制药业使用生物质作为燃料排放的 EC 较多, 加上百色市地属盆地, 不利于污染物的扩散。由此可见, 百色市 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 OC 的来源受工业排放影响, EC 的来源受生物质燃烧排放影响, 存在不同污染来源。

2.3 OC、EC 比值及其来源解析

研究表明, 当 OC/EC 值 > 2 时, 可认为存在二次污染^[12-13], OC/EC 值为 1.00 ~ 4.20 时表明有柴油和汽油车的尾气排放^[14], OC/EC 值为 2.50 ~ 10.5 时表明有燃煤排放^[15], 燃煤源中 OC/EC 值为 2.70^[16]。图 1 为百色市各采样点四季大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 OC、EC 质量浓度及其比

值。由图 1 可见, 百色市 PM₁₀、PM_{2.5} 中 OC/EC 值多数 > 2, 表明百色市大气中存在二次污染。百色市 4 个季节 PM₁₀、PM_{2.5} 中 OC/EC 值的范围分别为 1.63 ~ 5.52、1.41 ~ 5.36。结果表明, 百色市 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中的二次污染物主要来源于柴油、汽油车尾气和燃煤的排放。PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中不同季节不同点位的夜间 OC、EC 值多数大于昼间, 表明百色市夜间 OC、EC 污染程度大于昼间。另外, 污染源样品分析结果显示, PM₁₀ 中 OC、EC 质量浓度分别为 $1.00 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $7.68 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.5} 中 OC、EC 质量浓度分别为 $348 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $480 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。可见, 污染源排气口 OC、EC 质量浓度较高, 污染源样品中 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的 OC/EC 值分别为 1.30、0.73, 均 < 2, 主要为一次排放的污染物, 从反面进一步验证当 OC/EC > 2 时存在二次污染。

2.4 碳气溶胶的来源解析

总碳质气溶胶(TCA)是指大气中的含碳组分, 其浓度等于总有机物(OM)与 EC 的浓度之和, 通

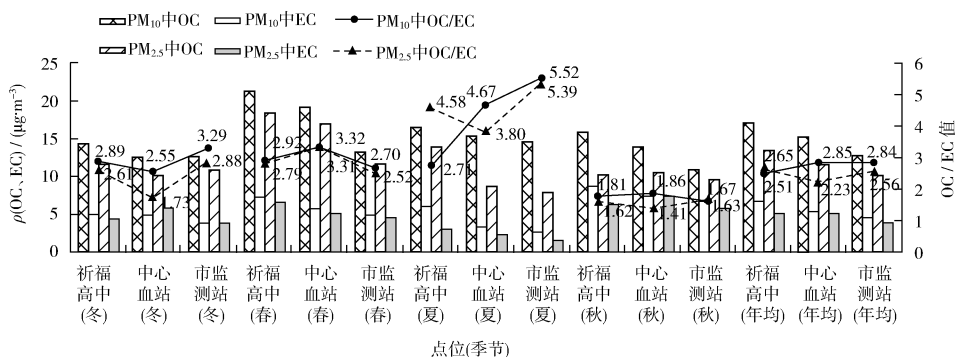


图 1 百色市各采样点四季大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 OC、EC 质量浓度及其比值

Fig. 1 OC and EC concentration and OC/EC ratio in PM₁₀ and PM_{2.5} during the four seasons at each sampling site in Baise

常 OM 使用 OC 乘以系数进行估算, 即 $\rho(TCA) = 1.6 \times \rho(OC) + \rho(EC)$ 。通过计算显示, 百色市大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 TCA 四季平均的占比分别为 32.5%、35.5%, 表明百色市大气环境中存在较大的 TCA 污染。通过昼夜数据对比发现夜间 TCA 数据普遍大于昼间, 表明百色市大气环境中夜间受 TCA 的污染程度大于昼间。夏季 PM₁₀ 和春季 PM_{2.5} 中 TCA 占比最高, 分别为 36.9% 和 40.0%, 其他季节 TCA 占比接近。四季 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 TCA 占比由高到低分别为夏季(36.9%) > 春季(31.9%) > 冬季(31.7%) > 秋季(31.3%) 和春季(40.0%) > 冬季(35.4%) > 夏季(33.5%) > 秋季(32.0%)。

研究表明, OC1 是生物质燃烧样品中丰富的碳组分, OC3、OC4 是道路扬尘中丰富的碳组分^[17], OPC 是大气水溶性极性化合物的主要成分^[18]。曹军骥等^[19]认为, OC2 是燃煤样品中最丰富的碳组分, 而 EC1 是汽车尾气中丰富的碳组分, EC2 和 EC3 是柴油车尾气中最丰富的碳组分。由表 3 可知, PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 OC2、OC3、OC4、EC1 为碳气溶胶的主要组成部分, 丰度排序分别为 EC1 > OC3 > OC4 > OC2 和 EC1 > OC2 > OC3 > OC4, 主要成分丰度区间分别为 16.6% ~ 27.3% 和 16.4% ~ 30.7%, 均属于占比较高水平, 其中 EC1 丰度最高, 分别为 26.3% 和 29.4%, OC 占比高于 EC。表明百色市大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中碳气溶胶以 OC 为主, 主要来源于汽车尾气、道路扬尘和燃煤的排放。

2.5 SOC 浓度及占比分析

在研究中, 通常使用观测到的 OC/EC 最小比值 $(OC/EC)_{\min}$ 估算 SOC, 即 $\rho(SOC) = \rho(TOC) -$

表 3 百色市各采样点 PM₁₀、PM_{2.5} 中 8 个碳成分的丰度 %

Table 3 Abundance of 8 carbon components in PM₁₀ and PM_{2.5} at each sampling site in Baise %

颗粒物	采样点	OC1	OC2	OC3	OC4	EC1	EC2	EC3	OPC
PM ₁₀	祈福高中	0.32	16.6	25.5	20.4	26.3	4.99	1.14	4.76
	中心血站	0.11	17.5	23.2	20.2	27.3	5.82	0	5.85
	市监测站	0.54	17.7	25.5	22.2	25.3	3.86	0.04	4.84
	全市均值	0.37	17.3	24.7	20.9	26.3	4.67	0.35	5.06
PM _{2.5}	祈福高中	0.21	21.0	19.5	18.7	30.7	4.59	0.00	5.42
	中心血站	0.99	24.5	17.1	16.4	28.7	4.65	1.83	5.74
	市监测站	0.61	18.5	21.4	19.7	28.8	3.18	0.01	7.84
	全市均值	0.60	21.3	19.3	18.2	29.4	3.94	0.48	6.65

$\rho(EC) \times (OC/EC)_{\min}$ 。由图 2 可知, 百色市 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 SOC 的四季平均质量浓度分别为 12.9 μg/m³、9.9 μg/m³, 一年四季中春季夜间祈福高中站 SOC 质量浓度最高(20.8 μg/m³), 表明春季夜间受 SOC 污染比较严重。PM₁₀ 中冬、春、夏、秋四季 SOC 在 OC 中的占比分别为 86.9%、87.7%、90.2%、78.6%, PM_{2.5} 中冬、春、夏、秋四季 SOC 在 OC 中的占比分别为 85.7%、86.5%、91.4%、75.2%, PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 SOC 在 OC 中的占比均 > 75.0%, PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 OC 转化为 SOC 的比例均比较高, 表明百色市大气环境 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中的 OC 以 SOC 为主。通过对比四季不同站点昼夜 SOC 质量浓度发现, 夜间 SOC 值普遍大于昼间 SOC 值, 表明百色市夜间受 SOC 污染大于昼间。

2.6 气象要素对 OC、EC 和 SOC 的影响分析

研究表明, 不同气象因素与污染物的变化特征有着密切的关系^[20]。根据统计气象数据显示, 采样期间冬季平均风速最低, 其次为夏季, 冬春季节

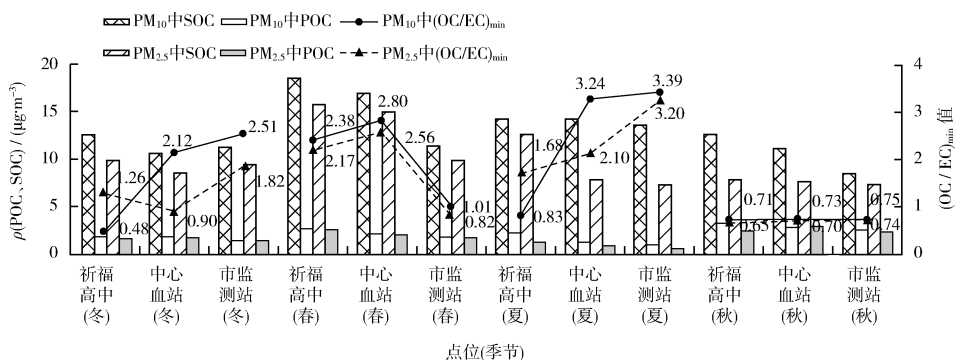


图 2 百色市各采样点大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 POC、SOC 质量浓度及 $(OC/EC)_{\min}$ 值

Fig. 2 POC and SOC concentration and $(OC/EC)_{\min}$ value in PM₁₀ and PM_{2.5} at each sampling site in Baise

气温低,夏秋季节气温高,四季相对湿度排序为冬季 > 夏季 > 春季 > 秋季。通过相关性进行分析显示,OC、SOC 与风速呈极显著负相关关系 ($P < 0.01$),OC、SOC、湿度与气温呈极显著负相关关系 ($P < 0.01$),OC、SOC 与湿度呈极显著正相关关系 ($P < 0.01$),EC 与气象因素相关性不显著。主要是由于风速小不利于污染物的扩散,反易形成污染物累积,冬季、春季风速较低 OC、SOC 污染较为严重。气温低空气湿度大,有利于 OC、SOC 的生成,所以春季温度较低 SOC 浓度最高。

3 结论

(1) 百色市大气 PM₁₀ 中 OC、EC 四季平均质量浓度分别为 15.0 μg/m³、5.65 μg/m³,PM_{2.5} 中 OC、EC 四季平均质量浓度分别为 11.7 μg/m³、4.72 μg/m³,与其他城市相比 OC、EC 浓度属于较高水平。

(2) PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中的 OC 与 EC 值相关性不显著,表明 OC、EC 存在不同污染物来源。通过分析 OC/EC、TCA 和 8 个碳成分的丰度值发现,OC/EC 值多数 > 2,表明存在二次污染。整体来看,百色市大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 OC、EC 主要来源于柴油车尾气、汽油车尾气、道路扬尘、燃煤源和生物质燃烧的排放,并且夜间 OC、EC 污染程度大于昼间。

(3) 百色市大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中碳气溶胶以 OC 为主,主要来源于汽车尾气、道路扬尘、燃煤排放的污染。OC 以 SOC 污染为主,夜间 SOC 值普遍大于昼间 SOC 值,表明百色市夜间受 SOC 污染大于昼间。

[参考文献]

- [1] 崔虎雄,吴迺名,段玉森,等.上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算[J].环境科学,2013,34(5):2003-2009.
- [2] 吴琳,冯银厂,戴莉,等.天津市大气中 PM₁₀、PM_{2.5} 及其碳组分污染特征分析[J].中国环境科学,2009,29(11):1134-1139.
- [3] KUHNBUSCH T A J. Ocean chemistry: Black carbon and the carbon cycle[J]. Science, 1998, 280(5371):1903-1904.
- [4] 于建华,虞统,杨晓光,等.北京冬季 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):48-50.
- [5] 陈敏,周志恩,张丹,等.重庆市主城区二次有机碳气溶胶污染特征研究[J].环境监测管理与技术,2016,28(5):43-47.
- [6] 施学美,李学德,魏楨,等.合肥市春季大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中碳组分的污染特征[J].环境监测管理与技术,2015,27(6):27-32.
- [7] 姜迪,李聪.南京市 PM_{2.5} 扩散与气象条件的关系[J].环境监测管理与技术,2016,28(1):36-40.
- [8] 黄炯丽,陈志明,莫招育,等.广西玉林市大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征分析[J].环境科学,2018,29(1):27-37.
- [9] HO K F, LEE S C, CAO J J, et al. Variability of organic and elemental carbon, water soluble organic carbon, and isotopes in Hong Kong[J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2006, 6(3):4569-4576.
- [10] 张懿华,王东方,赵倩彪,等.上海城区 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳变化特征及来源分析[J].环境科学,2014,35(9):3263-3270.
- [11] 成海容,王祖武,冯家良,等.武汉市城区大气 PM_{2.5} 的碳组分与源解析[J].生态环境学报,2012,21(9):1574-1579.
- [12] TURPIN B J, HUNTZICKER J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS[J]. Atmospheric Environment, 1995, 29(23):3527-3544.
- [13] CHOW J C, WATSON J G, LU Z, et al. Descriptive analysis of PM_{2.5}, and PM₁₀, at regionally representative locations during SJAQS/AUSPEX[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(12):2079-2112.
- [14] SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS GR, 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(6):1169-1180.
- [15] CHEN Y J, ZHI G R, FENG Y L, et al. Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China[J]. Geophysical Research Letters, 2006, 33(20):382-385.
- [16] WATSON J G, CHOW J C, HOUCK J E. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995[J]. Chemosphere, 2001, 43(8):1141-1151.
- [17] CHOW J C, WATSON J G, KUHN SH, et al. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional aerosol visibility and observational study[J]. Chemosphere, 2004, 54(2):185-208.
- [18] LI W F, BAI Z P. Characteristics of organic and elemental carbon in atmospheric fine particles in Tianjin, China[J]. Particology, 2009, 7(6):432-437.
- [19] 曹军骥,李顺诚,李杨,等.2003年秋冬季西安大气中有机碳和元素碳的理化特征及其来源解析[J].自然科学进展,2005, 15(12):1460-1466.
- [20] 詹鹏铭,刘永红,林琳,等.2014年冬季珠三角区域典型城市 PM_{2.5} 污染时空关联特征[J].环境科学研究,2017,30(1):110-120.