

杭州市大气 PM_{2.5} 中碳分布特征及来源分析

碳是城市空气中颗粒物的主要成分之一。PM_{2.5}中的碳主要以有机碳(OC)和元素碳(EC)的形式存在。本文对杭州市大气中 PM_{2.5}颗粒物进行研究,探讨有机碳和元素碳的分布特征。

1 样品的采集和分析

在杭州市云栖、朝晖 2 个采样点同时采集 PM_{2.5}样品。采样高度分别为 5m 和 16m。于 2006 年每个季节采样 10—16 d, 每天采样 18—24 h。

样品中有机碳(OC)和元素碳(EC)的浓度采用美国沙漠所(Desert Research Institute, DRI)开发研制的 DRIModel 2001A 热光碳分析仪进行定量测量。

2 PM_{2.5}中 OC和 EC的浓度

由表 1 可见, PM_{2.5}中 ρ(OC)一般高于 ρ(EC), 它们的变化幅度都很大。PM_{2.5}中 ρ(OC)为 17.9±11.0 μg·m⁻³, 日变化范围在 4.5—63.7 μg·m⁻³之间。ρ(EC)为 7.8±4.9 μg·m⁻³, 日变化范围在 2.0—23.5 μg·m⁻³之间。碳是 PM_{2.5}的主要组成部分, EC 占 PM_{2.5}的 6.9%, OC 占 PM_{2.5}的 16.3%, 这与上海市的结果(TC/PM_{2.5}为 23.8%)相近。

PM_{2.5}中 OC 和 EC 质量浓度的季节变化呈现秋季高, 夏季低的特点。主要原因是秋季气温适中, 天气晴好, 大气中化学反应使 OC 含量上升, 比值增高, 而夏季的降雨对 PM_{2.5}具有冲刷作用, 使碳浓度降低。PM_{2.5}中的 OC 和 EC 具有显著的地域分布特征。朝晖采样点位的碳含量高于云栖采样点, 朝晖采样点位靠近城市东北的工业区, 又是商住混合区, 受工业废气、机动车尾气以及其它污染源排放的影响, 细粒子的碳污染程度明显严重, 因此, 这些诸如工业源附近和道路交通干线等区域应更加注意采取相应的措施预防和控制细粒子碳污染。

OC/EC 比值一般受控于三个因素, 即排放源、OC 在空气中的转化、OC 和 EC 粒子的清除。由于 EC 主要来源于燃烧过程, 为惰性污染物, 常被用来作为一次有机碳的示踪物, 而 OC 在空气中由于适宜的温度、湿度和光照, 容易发生各种光化学形成次生有机物, 使 OC/EC 比值升高。杭州市 PM_{2.5}中 OC/EC 均值为 2.43, 夏季最高, 这主要受气象条件的影响。夏季温度高、湿度大、光化学反应强, 容易形成各种次生有机物, 而且, 采样前期, 大气湿沉降的冲刷作用使大气环境相对干净, 有研究表明, 在离污染源较远的地方或非常干净的时候, OC/EC 比值可能相对较大, 同时, 风向的变化会使外来源对杭州市的碳污染贡献相对比重产生差异。

表 1 杭州市大气 PM_{2.5}中 OC和 EC的浓度分布 (单位: μg·m⁻³)

	朝晖				云栖				全市平均值
	冬季	春季	夏季	秋季	冬季	春季	夏季	秋季	
ρ(OC)	17.4±11.6	20.0±7.2	13.1±3.8	27.8±16.5	11.7±6.3	14.3±7.9	12.1±3.7	25.3±10.5	17.9±11.0
ρ(EC)	7.4±3.7	8.5±2.6	4.7±2.3	11.7±6.4	5.3±2.8	6.1±3.2	5.2±2.7	12.2±6.1	7.8±4.9
OC/EC	2.29	2.36	3.10	2.41	2.24	2.36	2.58	2.28	2.43

3 二次有机碳颗粒(SOC)

颗粒物中 OC/EC 比值大于 2.0 常被用来识别二次有机气溶胶(SOA)的出现。杭州市 PM_{2.5}中 OC/EC 比值为 2.43, 表明杭州市 PM_{2.5}中存在着明显的二次有机气溶胶污染。二次有机碳颗粒(SOC)可用 SOC = TOC - EC × (OC/EC)_{min} 估算, 其中 TOC 表示总有机碳; (OC/EC)_{min} 表示监测期内最小的 OC/EC 比值。杭州市各季节 PM_{2.5}中 SOC 值见表 2。

PM_{2.5}中 ρ(SOC)春季为 4.4 μg·m⁻³, 夏季 5.2 μg·m⁻³, 秋季 12.2 μg·m⁻³, 冬季 5.6 μg·m⁻³, 分别为 ρ(OC)的 27.1%, 41.7%, 46.2% 和 37.6%。秋季 ρ(SOC)比重最高, 明显高于其它三季, 主要原因是监测期间, 天气晴好, 气温适中, 阳光充足, 有助于二次有机颗粒物的形成。

不同排放源的 OC/EC 比值变化非常大, 所以用临界值 2.0 来评价过于简单, 判断某一地区的二次污染情况, 需结合该地区的污染源以及采样时的天气情况是否稳定等因素考虑。

表 2 大气 PM_{2.5}中 SOC 值

	朝晖				云栖				全市			
	冬季	春季	夏季	秋季	冬季	春季	夏季	秋季	冬季	春季	夏季	秋季
ρ(SOC) / μg·m ⁻³	6.8	5.3	2.5	3.8	2.7	4.2	4.4	10.8	5.6	4.4	5.2	12.2
(SOC/TOC) / %	39.0	26.6	19.1	49.9	22.7	29.7	36.4	42.5	37.6	27.1	41.7	46.2

4 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 来源分析

通过研究 OC 和 EC 之间的关系, 可以区分碳气溶胶粒子的来源. 如果 OC 和 EC 的相关性好, 则表明 OC 和 EC 来源于相同污染源. 因此, 利用 OC 和 EC 的相关性可在一定程度上对大气气溶胶的来源进行定性分析, OC 和 EC 的相关系数分别为: 冬季, 0.94; 春季, 0.88; 夏季, 0.87; 秋季, 0.62; 全年, 0.81.

除秋季外, 各季节的 OC 和 EC 相关性显著, 表明杭州市春、夏、冬三季的 OC 和 EC 主要来源于相同的污染源或某种污染源占主导作用, 其 OC 来源主要是一次有机碳, EC 主要来源于机动车尾气; 而秋季大气 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的来源不尽相同, 原因是受光化学过程等因素的影响, OC 中除一次有机碳外还包括一定数量的二次有机碳, 这与秋季 OC 质量浓度最高, 二次有机颗粒物 SOC 最大的结论相符.

5 总碳气溶胶 (TCA)

城市大气中的有机颗粒物 (POM) 可以 $\rho(OC)$ 的 1.6 倍计, 那么, 颗粒物上的总碳气溶胶 (TCA) 就相当于有机颗粒物 (POM) 和元素碳 (EC) 之和, 即 $V_{TCA} = V_{OC} \times 1.6 + V_{EC}$. 由表 3 可知, 杭州市 $PM_{2.5}$ 中 TCA 质量浓度为 $36.5 \mu g \cdot m^{-3}$, 占 $PM_{2.5}$ 的 33.1%. 秋季 $\rho(TCA)$ 最高, 为 $54.3 \mu g \cdot m^{-3}$, 但 TCA / $PM_{2.5}$ 比值是夏季最高, 这与 TC / $PM_{2.5}$ 和 OC / EC 比值的結果一致, 是光化学作用和气象因素共同作用的结果.

表 3 总碳气溶胶 (TCA) 的浓度分布特征

	冬季	春季	夏季	秋季	平均
$\rho(TCA) / \mu g \cdot m^{-3}$	30.3	33.1	25.0	54.3	36.5
(TCA / $PM_{2.5}$) / %	29.9	34.6	36.8	32.1	33.1

综上所述, 杭州市大气 $PM_{2.5}$ 中碳污染严重, $\rho(OC)$ 为 $17.9 \pm 11.0 \mu g \cdot m^{-3}$, $\rho(EC)$ 为 $7.8 \pm 4.9 \mu g \cdot m^{-3}$. EC 占 $PM_{2.5}$ 的 6.9%, OC 占 $PM_{2.5}$ 的 16.3%, 它们占 $PM_{2.5}$ 质量的 23.3%, 是 $PM_{2.5}$ 的主要组成部分. OC / EC 比值为 2.43, 表明大气中存在二次有机气溶胶. 秋季的二次有机颗粒物 SOC ($12.2 \mu g \cdot m^{-3}$) 最大, 导致秋季 OC 和 EC 相关性不好. 除秋季外, $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 主要来源于相同的污染源或某种污染源占主导作用. 总碳气溶胶 (TCA) 为 $36.5 \mu g \cdot m^{-3}$.

包贞 焦荔 洪盛茂 供稿

(杭州市环境监测中心站, 杭州, 310007)