doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0010.004

PM2.5 中有机碳和元素碳的研究概况*

彭 超[1], 翟崇治[1,2*], 杨复沫[3], 余家燕[2], 王欢博[3], 陈 丽[2]

(1.重庆工商大学 环境与生物工程学院,重庆 400067;2.重庆市环境监测中心 城市大气环境综合观测与污染防控重庆市重点实验室,重庆 401147;3.中国科学院 重庆绿色智能技术研究院水库水环境重点实验室,重庆 400714)

摘 要:PM2.5 是一种区域性复合型的大气污染物,其重要组成部分有机碳(OC)和元素碳(EC),因其独特的环境、气候效应以及对人类健康的影响而成为世界各国共同关注的热点;综述了国内外 PM2.5 中 OC 和 EC 的四大特征(组成及来源、粒径分布、人体健康和环境影响、样品采集与测定)的研究进展,并对 OC 和 EC 研究发展前景进行展望;考虑区域复合型污染特征,认为含碳气溶胶与其他气溶胶之间相互作用、实地观测与卫星反演预测综合研究,将是 OC 和 EC 研究的重要发展方向。

关键词:PM2.5;有机碳;元素碳;研究进展

中图分类号:X131.3 **文献标志码**:A **文章编号**:1672-058X(2015)10-0017-05

PM2.5 中含有复杂的化学组分,是一种区域性复合型的大气污染物。有机碳(organic carbon,OC)和元素碳(elemental carbon,EC)是构成 PM2.5 的重要组成成分之一,能对人体健康、环境质量等产生重要的影响[1]。国外对碳质气溶胶的研究始于 20 世纪 70 年代;而国内的相关研究相对较晚,始于 20 世纪 80 年代。目前,国内外对 OC 和 EC 的污染源识别及二次有机碳(secondary organic carbon,SOC)的形成机理等研究还不够完善,为了有效解决目前的空气质量问题,需对 OC 和 EC 的测定方法、污染源识别等领域展开进一步的研究。

1 OC 和 EC 的组成及来源

有机碳(OC)中含有上百种复杂的有机化合物,包括多种致畸、致癌和致突变物质。元素碳(EC)是以单质状态存在的碳,主要来源于化石、生物质燃料的不完全燃烧,其具有较高的稳定性,因此只存在于一次碳气溶胶中,常被用来作为一次人为污染的示踪物。

OC 可分为一次有机碳(POC)和二次有机碳(SOC),前者主要来源于化石燃料等不完全燃烧,后者则是一种光化学反应产物,主要由气态前体污染物通过各种复杂反应而生成,气态前体污染物主要来源于燃煤、机动车排放和燃油锅炉等。BOND 等[2]研究表明中国和印度是 POC 的化石燃料燃烧排放源的主要地区,而其生物质燃烧排放源主要集中在南美洲、非洲南部等地区(图 1)。EC 主要来源于人为燃烧、生物质燃料和化石燃料,西欧地区大气气溶胶中机动车尾气排放的 EC 约占其平均水平的 70%~90%[3];ZHANG 等[4]认为 2006 年中国的 EC 排放量为 180 万 t,占亚洲排放量的一半以上,主要来源于人为污染。

收稿日期:2015-01-03;修回日期:2015-03-12.

* 基金项目:国家自然科学基金面上项目(41375123);中国科学院西部行动计划项目(KZCX2-XB3-14);国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室开放基金资助(SCAPC201310).

作者简介:彭超(1990-),男,江西萍乡人,硕士研究生,从事大气环境研究.

** 通讯作者:翟崇治(1966-),男,河南商丘人,高级工程师,硕士,从事大气环境研究.E-mail: czz66818@sina.com.

2 OC、EC 的粒径分布

气溶胶按粒径(图 2)一般可分为爱根核模态颗粒物(aitken mode, Da≤0.08 μm)、积聚模态颗粒物(accumulation mode,0.08 μm≤Da≤2.0 μm)和粗粒子模态颗粒物(coarse particle mode, Da>2.0 μm)[1]。

CHEN[5]等人发现气溶胶中 81.9%的 OC 和 84.9%的 EC 分布在 PM2.5 中。王广华[6]等研究发现,上海市嘉定区 OC 和 EC 的质量浓度主要集中在< 3.00 μm 的颗粒物中,机动车尾气是该地区大气气溶胶的主要来源。吴梦龙[7]等研究发现,南京市区四季 OC 和 EC 的峰值分布规律相似,表明市区 OC、EC 来源相似;而工业区四季 OC 和 EC 主要集中在粗细粒子模态,表明工业区 OC、EC 来源较为复杂,其 OC 和 EC 的粒径分布特征可以初步解析气溶胶中碳质组分的来源。

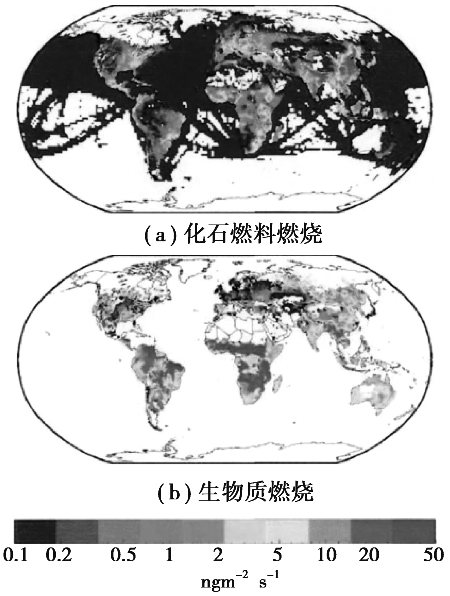

图 1 产生的一次性有机气溶胶全球排放量分布[2]

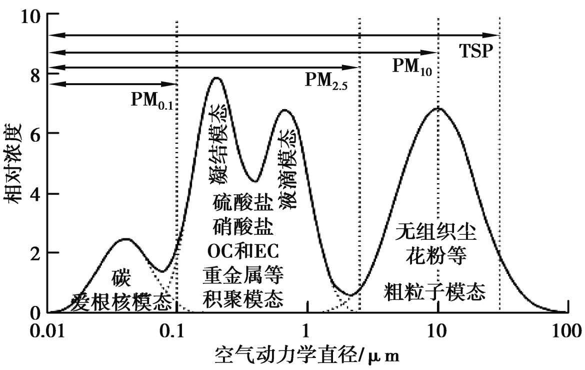

图 2 大气气溶胶的粒径分布模态

3 OC、EC 的环境影响

OC 可通过对光的散射作用,从而直接影响并降低能见度,同时通过吸收部分吸湿性化学组分,间接影响全球气候变化和辐射平衡;EC 浓度是影响大气消光度的主要因素,其强吸光作用对大气能见度产生重要影响。研究表明,OC 和 EC 的共同作用可以达到总消光度的 30%~40%,其对全球辐射平衡分别产生负和正的辐射强迫作用,增大了气候预测的不确定性[8]。HANSEN 等[9]研究结果表明:1850 年至 2000 年期间 EC 对全球辐射平衡产生正的辐射强迫作用,其辐射强迫平均值为(0.8±0.4) W/m^2。

相关研究证实,OC 中含有大量的致癌、致畸、致突变的有机化合物,对人体健康产生重要影响,且 OC 可携带部分病毒和病菌,对人类健康隐藏巨大风险;EC 表面吸附活性较好,可富集有毒有害物质,从而危害人体健康。在较高浓度的 OC 和 EC 环境中,哮喘病患者症状更易加重,老年人更易发生心脏系统疾病,儿童更易出现呼吸系统疾病[10]。

4 OC、EC 的样品采集

采样滤膜的选择和采样偏差的消除是 PM2.5 样品准确采集的关键。石英纤维滤膜具有颗粒物捕集效

率高、碳本底低、耐高温(>900 ℃)的特点,已成为采集碳质组分最常用的滤膜。采集前的滤膜须进行热预处理,从而去除滤膜上可能存在干扰杂质,然后在恒定环境(20 ℃和相对湿度 50%)中保持 48 h 至恒重,置于冰箱冷藏保存,取样后的滤膜须冷冻保存。

研究学者认为,碳质组分的测定结果受前置膜上半挥发性有机物(SVOC)的吸附和挥发的影响,前者产生正偏差,后者产生负偏差,但近几十年来,科技工作者仍对这方面是否会影响测量结果持不同见解。CHOW 等[11]研究表明可忽略前置膜上 SVOC 的吸附和挥发的影响;EATOUGH 等[12]则认为前置采样膜上的 SVOC 是导致采样负偏差的主要原因,因其绝大部分会挥发,于此相反的是,TURPIN 等[13]则认为前置膜上吸附的 SVOC 会导致采样正偏差。

目前,采样过程中产生的正、负偏差是可以校正的,其校正方法大致可分为两种:在无溶蚀器的采样器中放置后置滤膜;涂有活性炭的溶蚀器。目前,溶蚀器的应用较为广泛,其原理是:在滤膜收集之前就将 SVOC 去除,排除滤膜对有机气体的吸附,从而消除正偏差;采用后置备份石英纤维滤膜,以校正挥发的有机物,从而可消除负偏差。

5　OC、EC 测定方法

国内外对气溶胶中 OC 和 EC 的分析方法很多,主要可分为热分解法和热分解-光学分析法,目前后者的热光透射法(TOT)和热光反射法(TOR)使用最多、公认较成熟,典型仪器分别是美国 Sunset 实验室的半自动碳分析仪和沙漠所(DRI)的碳分析仪。

TMO 催化热氧化法属于热分解法,其以 MnO_2 为催化剂,通过不同加热条件来区分 OC 和 EC。FUNG 等[14]的研究认为,525 ℃条件下反应生成的成分为 OC,而 EC 则是在 850 ℃条件下生成的成分。元素分析仪(EA)也是基于热氧化分解法,通过测得总碳(TC)和 OC 或 EC 的量,再利用差减法获得 OC 和 EC 含量。LIN 等[15]取部分采样滤膜在 340 ℃下加热 100 min 后,测得 EC 含量,再用元素分析仪分析等量的采样滤膜,测得 TC 含量,再利用差减法获得 OC。

将热分析法与光学法结合起来的方法统称为热分解-光学分析法,主要分为 TOR 和 TOT。TOR 法已被应用于美国环保署建立的 IMPOROVE 监测网,主要是根据 CO_2 及 CH_4 的浓度变化,结合测定滤膜对光的反射率,从而测出 OC 和 EC 浓度,通过改变惰性气体与 O_2 的配比,准确将 EC 从 OC 中分离。Cao 等[16]在研究中采用以下升温程序:140 ℃(OC1),270 ℃(OC2),470 ℃(OC3),580 ℃(OC4),580 ℃(EC1),740 ℃(EC2)和 840 ℃(EC3)逐步加热,利用光反射系数界定 OC 和 EC。1990 年 TURPIN 等[17]利用光透射率的改变判断 OC 与 EC 的分界点,该方法使用美国环保总署(USEPA)下属的国家职业安全保健研究所(National Institute for Occupational Safety and Health)推荐的 NIOSH 5040 方法。

6　国内外研究现状

目前,碳质组分已成为国际上大型气溶胶实验的重要研究内容。JIMENEZ 等[18]研究发现,城市大气气溶胶中约有的 20%-90%为碳质气溶胶;KIRPA 等[19]研究表明,在印度 Kanpur 城区,PM2.5 中碳质气溶胶约占其质量浓度的 50%左右。国内对于碳质组分的研究起步相对较晚,始于 21 世纪 80 年代中期。迟旭安等[20]研究了 OC、EC 浓度水平和季节变化,其分析仪器为 MT-5 型元素自动分析仪,其标准偏差平均值分别为 0.25%、0.50%。郇宁等[21]结合黑碳仪和 Sunset 碳分析仪(TOT),同时同地监测北京 PM2.5 中碳组分含量,其研究结果的线性相关性和一致性较好。

近年来国内开始侧重分析不同城市含碳颗粒物的粒径分布、时空变化及污染来源,如 YANG 等[22]通过对比研究北京和上海的不同季节 PM2.5 中 OC、EC 污染特征,发现两个地区的秋冬季节 OC、EC 浓度较高,认为这可能是由于秋冬季节污染物排放量的增加和不利于扩散的气象条件。GUO 等[23]发现 2009~2011 年

唐山市碳质气溶胶在各粒径段均占较大比重,且不同季节的颗粒物浓度谱分布及碳质气溶胶富集量明显不同。曹军骥等[24]对西安不同季节大气中 OC 和 EC 的理化特征进行分析并解析其污染来源,研究表明 OC、EC 主要富集在 PM2.5 中,其秋季主要污染来源为机动车尾气排放,而冬季燃煤和生物质燃烧贡献比较显著。古金霞等[25]认为天津冬季碳气溶胶的污染来源相对简单,其主要为燃煤和机动车尾气。

7 研究前景及展望

(1) 当前含碳气溶胶研究的首要任务是样品的准确采集和测定,是含碳气溶胶研究中的全球性课题。应在相同区域进行大量的实测,对比各种分析仪器的精度和可靠性,开发可靠的在线碳气溶胶分析仪器,实时监测大气中碳气溶胶含量;

(2) 深入研究碳气溶胶和其他气溶胶相互之间的物理化学反应,逐步确定典型污染源的碳质组分排放清单,这是该领域亟待解决的难点问题;

(3) 将“地对空研究”与“空对地研究”相结合,即利用长期的实地观测数据与卫星反演预测数据相结合,校验碳质组分排放清单的准确性和卫星反演的可靠性,是含碳气溶胶研究的发展前景之一;

(4) 全面评价含碳气溶胶对人体健康的危害,是该领域迫切需要开展的研究之一。

参考文献:

[1] 杨复沫.细微大气颗粒物 PM2.5 及其研究概况[J].世界环境, 2000(4):32-34

[2] BOND T C,STREETS D G,et al.A Technology-based Global Inventory of Black and Organic Carbon Emissions from Combustion [J].Journal of Geophysical Research Atmospheres,2004,109:1140-1146

[3] 张玲.北京市大气颗粒物中含碳物种的研究[D].北京:北京大学,2001

[4] ZHANG Q,STREETS D G,et al.Asian Emissions in 2006 for the NASA INTEX-B Mission-GAOQS[J].Atmospheric Chemistry and Physics,2009(9):5131-5153

[5] CHEN S J,LIAO S H,JIAN W J,et al.Particle Size Distribution of Aerosol Carbons in Ambient Air[J].Environment International, 1997,23(4):475-488

[6] 王广华,位楠楠,刘卫,等.上海市大气颗粒物中有机碳(OC)与元素碳(EC)的粒径分布[J].环境科学,2010,31(9): 1993-2001

[7] 吴梦龙.南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征[J].环境科学,2014,35(2):451-457

[8] 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,2002,23:54-59

[9] HANSEN J,SATO M,RUEDY R,et al.Global Warming in the Twenty-first Century: An Alternative Scenario[J].PNAS,2000,97 (18):9875-9880

[10] OFFENBERG J H,BAKER J E.Aerosol Size Distribution of Elemental and Organic Carbon in Urban and Over-water Atmospheres [J].Atmospheric Environment,2000,34(10):1509-1517

[11] CHOW J C.Spatial and Temporal Variations of Particulate Precursor Gases and Photochemical Reaction Products during JVAQS/ AUSPEX ozone episodes[J].Atmospheric Environment,1998,32:2835-2844

[12] EATOUGH D J,OBEIDI F.Integrated and Real-time Diffusion Denuder Sampler for PM2.5[J].Atmospheric Environment.1999, 33:2835-2844

[13] FAN X H,BROOK J R.Sampling Atmospheric Carbonaceous Aerosols Using an Integrated Organic Gas and Particle Sampler[J]. Environment Science Technology,2003,37(14):3145-3151

[14] FUNG K.Particulate Carbon Speciation by MnO_2 Oxidation[J].Aerosol Science and Technology,1990,12(1):122-127

[15] LIN J J,TAI H S.Concentrations and Distributions of Carbonaceous Species in Ambient Particles in Kaohsiung City,Taiwan[J]. Atmospheric Environment,2001,35(15):2627-2636

[16] CAO J J,LEE S C.Characteristics of Carbonaceous Aerosol in Pearl River Delta Region,China during 2001 Winter Period[J]. Atmospheric Environment,2003,37(11):1451-1460

[17] TURPIN B J, CARRY R A. Time-resolved Analyzer for Aerosol Organic and Elemental Carbon[J]. Aerosol Science and Technology, 1990, 12(1): 161-171

[18] JIMENEZ J L. Evolution of Organic Aerosols in the Atmospheric[J]. Science, 2009, 326: 1525-1529

[19] KIRPA RAM. Day-night Variability of EC, OC, WSOC and Inorganic Ions in Urban Environment of Indo-Gangetic Plain: Implications to Secondary Aerosol Formation[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(2): 460-468

[20] 迟旭光,狄一安.大气颗粒物样品中有机碳和元素碳的测定[J].中国环境监测,1999,15(4):11-13

[21] 郇宁.北京市冬季 PM2.5 中碳组分的测量与分析[J].北京大学学报:自然科学版,2006,43(2):265-270

[22] YANG F M, HE K B, CHEN Y X, et al. One-year Record of Organic and Elemental Carbon in Fine Particles in Downtown Beijing and Shanghai[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, 5: 1449-1457

[23] GUO Y H, XIN J Y. Observation of Size Distribution of Atmospheric OC /EC in Tangshan, China[J]. Environmental Science, 2013, 34(7): 2497-2504

[24] CAO J J. Characterization and Source Apportionment of Organic and Elemental Carbon during the Autumn and Winter of 2003 in Xi'an, China[J]. Progress in Natural Science, 2005, 15(12): 1460-146

[25] 古金霞,白志鹏等.天津冬季 PM2.5 与 PM_{10} 中有机碳、元素碳的污染特征[J].环境污染与防治,2009,31(8):33-35

Research Overview of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM2.5

PENG Chao[1], ZHAI Chong-zhi[1,2*], YANG Fu-mo[3], YU Jia-yan[2], WANG Huan-bo[3], CHEN Li[2]

(1. School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. Key Laboratory for Urban Atmospheric Environment Integrated Observation & Pollution Prevention and Control of Chongqing, Environmental Monitoring Center of Chongqing, Chongqing 401147, China; 3. Key Laboratory of Reservoir Aquatic Environment, Chongqing Institutes of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China)

Abstract: PM2.5 is a kind of regional and complex air pollution. Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) are important component parts of PM2.5. The research of OC and EC becomes hot spot of all countries in the world, because of its effects on environment, climate and human health. Advances in studies on the four characteristics (consist and source, particle size distribution, human health and environmental effect, sample collection and measurement) of organic and elemental carbon (OC/EC) in PM2.5 are comprehensively reviewed. The characteristics include composition and source, size distribution, effects on environment and human health, sampling and measurements. A prospect of OC and EC studies in PM2.5 is viewed in this paper. The study of interaction between carbon aerosols and other aerosols, comprehensive research between field observations and satellite retrieval will be important development direction of OC and EC studies in consideration of regional compound pollution.

Key words: PM2.5; organic carbon; elemental carbon; research progress