

西安市大气 PM₁₀ 中水溶性有机碳的季节变化及来源分析

霍宗权^{1,2}, 沈振兴^{1,2}, 田晶¹, 曹军骥^{1,2}, 张琨¹, 王昕¹

(1. 西安交通大学环境科学与工程系, 710049, 西安; 2. 中国科学院地球环境研究所
黄土与第四纪国家重点实验室, 710075, 西安)

摘要: 为了探讨西安市大气可吸入颗粒物(PM₁₀, 空气动力学当量直径 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的悬浮颗粒物)中水溶性有机碳(WSOC)的浓度水平与季节变化, 从 2006 年 12 月至 2007 年 11 月, 分季节(每个季节选取 1 个月)采集了西安市大气 PM₁₀ 样品, 并采用燃烧氧化-非分散红外吸收法测定了 PM₁₀ 中的水溶性有机碳, 采用热-光碳分析仪测定了样品中的有机碳(OC)和元素碳(EC). 结果显示, WSOC 在春、夏、秋、冬季节的平均质量浓度分别为 17.2、14.9、28.3、32.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 具有明显的季节变化特征. WSOC 占 OC 的质量比在夏季最高(83.7%)、冬季最低(53.3%). WSOC 与 OC 和 EC 的相关性分析结果显示: WSOC 与 EC 的相关性微弱, 相关系数为 0.22; WSOC 与 OC 的相关性很强, 相关系数高达 0.86. 进一步分析显示出 WSOC 与二次有机碳的相关性达到了 0.87, 表明西安市大气颗粒物中的 WSOC 主要是在大气中气-固二次转化形成的.

关键词: PM₁₀; 水溶性有机碳; 季节变化

中图分类号: X823 文献标志码: A 文章编号: 0253-987X(2010)09-0128-05

Seasonal Variation and Source Identification of Water-Soluble Organic Carbon in PM₁₀ Over Xi'an, China

HUO Zongquan^{1,2}, SHEN Zhenxing^{1,2}, TIAN Jing¹, CAO Junji^{1,2}, ZHANG Kun¹, WANG Xin¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. SKLLQG, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China)

Abstract: PM₁₀ samples were collected in four seasons to investigate the seasonal variation of water-soluble organic carbon (WSOC) over Xi'an, China. The total organic carbon analyzer and the thermal optical carbon analyzer were used to detect the concentration of WSOC, organic carbon (OC), and element carbon (EC), respectively. The results show that the average concentration of WSOC was 17.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 14.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 28.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and 32.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ from spring to winter. The percentage of WSOC in OC was highest in summer and lowest in winter. WSOC had a good correlation with OC ($R=0.86$) and had a poor relationship with EC ($R=0.22$). Moreover, the significant correlation was observed between WSOC and secondary organic carbon (SOC) ($R=0.87$), indicating that the WSOC in PM₁₀ might be mainly caused by the photochemical reaction.

Keywords: PM₁₀; water soluble organic carbon; seasonal variation

水溶性有机物是大气气溶胶中的重要组成部分, 而大气气溶胶严重影响着中国北方城市的空气

收稿日期: 2009-12-19. 作者简介: 霍宗权(1983-), 女, 硕士生; 沈振兴(联系人), 男, 副教授. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40675081); 中国科学院西部之光联合学者项目(0929011018); 中国科学院黄土与第四纪国家重点实验室开放课题资助项目(SKLLQG0905).

质量,近年来引起了广泛的关注.研究表明,水溶性有机物约占气溶胶中有机物总量的20%~80%^[1-4],当其大量形成时,二元羧酸可降低大气能见度,增加气溶胶的酸度^[3].气溶胶中的有机碳可以分为水溶性有机碳(WSOC)和非水溶性有机碳(WINSOC).通常认为,存在于大气气溶胶中能够通过水作为溶剂提取出来的有机物种称为WSOC.研究还表明,WSOC主要包含二元羧酸、酮酸、二羧基化合物、长碳链的脂肪酸和短链的一元羧酸等^[4-7],其中的二元羧酸可以通过化石燃料和生物质燃烧直接排入大气,也可以在大气中通过一次有机物的二次光化学氧化生成^[8-12].目前,国内对WSOC的研究相对较少,对西安地区的研究还是空白,就此本文针对西安大气PM₁₀(空气动力学当量直径 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的悬浮颗粒物)中的WSOC浓度水平、季节变化和来源进行了分析.

1 样品采集与分析

1.1 样品采集

本研究的采样点布设于西安南二环的西安交通大学化工楼顶(E107°45'和N33°43'),距离地面15 m,位于移动排放源和固定排放源的交汇处,即节点的南面100 m处是南二环交通要道,西面是交通干道兴庆路和西安交通大学的教学区,东面和北面主要是西安交通大学和沙坡等的生活区,属于典型的交通源、文教区和生活区的混合区.采样器是青岛崂山KC-120H型智能中流量PM₁₀采样器,流量范围为80~110 L/min,采样头入口速度为0.3 m/s,采样滤膜是直径为90 mm的英国Whatman微纤维石英滤膜.采样时间为:冬季(2006-12-22至2007-01-21),春季(2007-04-01至2007-04-29),夏季(2007-07-01至2007-07-31),秋季(2007-10-15至2007-11-12).1个采集样品使用1张滤膜,每张滤膜可使用20 h.冬、春、夏、秋采集到的样品分别为28、29、32、30个,合计119个PM₁₀样品.采样前,滤膜放至马弗炉中800℃烘烤6 h,冷却至室温后取出.采样前后滤膜分别称量,称量前滤膜放入恒温恒湿箱平衡24 h(温度:20~23℃;湿度:35%~45%),称量天平是精度为1 μg的瑞士Mettler M3天平.每2次称量的误差分别小于15 μg(空白滤膜)和20 μg(采样滤膜).称好的样品在-4℃条件下保存.

1.2 样品分析

1.2.1 PM₁₀的质量浓度 采样前后滤膜的称量质量差除以实际采样体积即可得到PM₁₀样品的质量

浓度.实际采样体积每天按仪器记录的登记.

1.2.2 燃烧氧化 用非分散红外吸收TOC分析仪(ET1020A)测定水溶性有机碳.

(1)测定原理.样品连同净化气体分别导入到有机碳分析仪的高温燃烧管和低温反应管中,在高温燃烧管中试样被高温催化氧化,其中的水溶性有机碳和无机碳均转化为二氧化碳,在低温反应管中试样被酸化,其中的无机碳分解为二氧化碳,这2种反应管中生成的二氧化碳分别被导入到非分散红外检测器中.在特定波长下,一定浓度范围内的二氧化碳红外线吸收强度与其浓度成正比,由此可对试样中总碳(TC)和总无机碳(TIC)进行定量测定,从中分析得到的总碳含量与无机碳含量的差值即为样品中WSOC的含量.

(2)TC和TIC标准曲线的制定.选取0、5、10、20、40、100 mg/L的6个点作为标准曲线校准点,将TC和TIC标准液(邻苯二甲酸氢钾,无水碳酸钠)分别选择各自的检测模式进行测定,所得结果将是TC和TIC标准曲线,其相关系数分别达到了0.994和0.999.

(3)样品分析.将实验滤膜剪碎加入到50 mL的离心管中,然后加入30 mL去离子水,用超声波振荡1 h后再经摇床摇匀1 h,最后用一次性针管和孔径为0.45 μm的过滤头(德国MEMBRANA公司生产)过滤样品.开机后,先选择清洗程序,待仪器稳定后即可编辑程序并选择相应的方法来测定样品中的WSOC.每个样品分别测定3次,实验结果的相对误差在2.9%~6.25%之间.

1.2.3 热-光碳分析仪测定有机碳(OC)和元素碳(EC) 样品的OC/EC分析采用DRI Model 2001热-光碳分析仪,实验方法为IMPROVE热光反射法,分析方法见文献[6].

2 结果与讨论

2.1 WSOC及其相关组分的污染水平与变化特征

2006年12月至2007年11月,西安市大气PM₁₀中的WSOC、OC、EC各组分的污染特征见表1.

分析结果显示,西安市WSOC质量浓度的年平均值为23.0 μg/m³.WSOC在春、夏、秋、冬季的平均质量浓度ρ分别为17.2、14.9、28.3、32.5 μg/m³,表现为冬季的ρ>秋季的ρ>春季的ρ>夏季的ρ(见图1).全年WSOC质量浓度最低值为7.2 μg/m³,

表1 西安市大气 PM₁₀ 中 WSOC、OC 和 EC 各组分污染特征

质量浓度	冬季	春季	夏季	秋季	年均值
$\rho_{\text{WSOC}}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	32.5±13.54	17.2±4.03	14.9±7.82	28.3±7.86	23.0±11.50
$\rho_{\text{OC}}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	63.6±27.48	29.4±8.37	19.3±6.54	49.7±17.98	39.8±24.10
$\rho_{\text{EC}}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	7.2±2.03	7.7±1.78	5.5±3.24	7.0±3.27	6.8±3.48
$\rho_{\text{PM}_{10}}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	455.0±182.3	384.1±136.8	227.1±75.3	415.9±129.8	366.6±159.7
$\beta_{\text{WSOC/OC}}/\%$	53.3±10.1	61.1±13.9	83.7±45.0	60.4±14.1	65.1±28.0
$\beta_{\text{WSOC/PM}_{10}}/\%$	7.2±0.8	4.8±1.0	7.4±4.4	7.0±1.0	6.6±2.6

注： $\beta_{\text{WSOC/OC}}$ 表示 WSOC 与 OC 的质量之比； $\beta_{\text{WSOC/PM}_{10}}$ 表示 WSOC 与 PM₁₀的质量之比。

出现在 2007-7-21 的降雨日,最高值为 60.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,出现在 2006-12-25. 在夏季,光照充足,利于光氧化反应,但是排放源较少,所以夏季 WSOC 绝对质量浓度较低;在冬季,由于大量使用燃煤取暖而直接排放 WSOC 的前体物,冬季 WSOC 绝对质量浓度较高. 这个结果与文献[8]和文献[11]所述贵阳和北京地区的水溶性有机物的情况完全一致. 图 1 显示出 PM₁₀ 中 WSOC 的季节变化与 OC 的一致,即在冬季,OC 的平均质量浓度最高,为 63.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,在夏季最低,为 19.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 4 个季节 EC 的质量浓度范围为 5.5~7.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,说明全年 EC 排放相对稳定. 相对于 EC 来说,OC 的质量浓度随时间变化很明显(见图 1). 冬季 OC 质量浓度高的原因是冬季燃煤

供暖,但冬季气温较低,有利于更多的有机碳物质凝结在颗粒物上. 文献[13]研究表明,OC 来源比较复杂,二次形成的 OC 贡献也比较大^[14-15]. 此外,4 个季节 PM₁₀ 的污染水平与 WSOC 的一致,冬季 PM₁₀ 的质量浓度最高,为 455.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,夏季的最低,为 227.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,这说明西安大气 PM₁₀ 中 WSOC 污染与颗粒物污染水平紧密相关.

表 1 中同时列出了 WSOC 与 OC 质量之比 $\beta_{\text{WSOC/OC}}$ 的季节变化,可以看出, $\beta_{\text{WSOC/OC}}$ 在夏季最高,在春季和秋季次之,在冬季最低. 有关研究也表明^[9-13,16-18],夏季具有强烈的光照和高温,促进了光氧化反应,这有利于 WSOC 及其他二次污染物的形成. WSOC 与 OC、EC 及二次有机碳(SOC)的相关性分析也可以用来研究 WSOC 的来源.

2.2 WSOC 与 OC、EC 和 SOC 的相关性分析

含碳颗粒物是大气颗粒物的重要组成部分,主要成分为 OC 和 EC. 大气颗粒物中的 OC 包括一次有机碳(POC)和 SOC. POC 是由排放源直接排放的, SOC 是气态有机污染物通过光化学反应等形成的. 大气颗粒物中的 EC 也称为碳黑,主要是由燃料不完全燃烧导致的. EC 具有良好的稳定性,在大气中不会发生化学转化,所以 EC 常作为一种人为源排放的示踪物,在大气中滞留时间较长. 相比 EC, OC 更容易受气象条件(如降雨、光强、温度和湿度等)的影响. 因此,对 WSOC 与 OC、EC 及 SOC 的质量浓度进行相关分析,有助于推断 WSOC 的来源和形成过程.

目前,主要采用间接分析方法来区分 POC 和 SOC. 因为污染源排放的 EC 不会发生化学变化,而且能够成为一次气溶胶的良好指示物,一般可以 EC 来估算 POC 的示踪物质. 据此,本文认为具有最小 OC、EC 质量比的颗粒物可以认定其为一次气溶

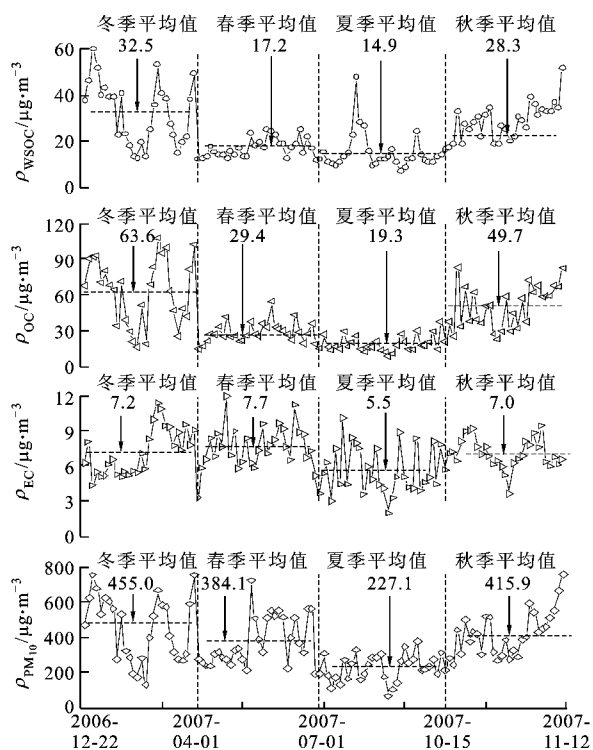


图1 WSOC、OC、EC 及 PM₁₀ 的质量浓度随时间的变化

胶^[18]. 根据这一假设, 便可以利用下式对SOC进行估算

$$\rho_{\text{SOC}} = \rho_{\text{OC}} - \rho_{\text{EC}}\beta_{\text{OC/EC}} \quad (1)$$

式中: ρ_{SOC} 为二次有机碳的质量浓度; ρ_{OC} 为OC的质量浓度; ρ_{EC} 为EC的质量浓度; $\beta_{\text{OC/EC}}$ 为一次气溶胶的OC、EC质量比, 本文中 $\beta_{\text{OC/EC}} = 1.94$, 为采样期内OC、EC质量比的最小值.

图2为WSOC与EC、OC、SOC质量浓度的相关性分析结果. 可以看出: WSOC与EC的相关性很差, 相关系数 R 为0.22, 表明WSOC为非一次直接排放物; WSOC与OC的相关性很强, R 高达0.86, 可以推断WSOC与OC具有同样或者相关的形成过程. 此外, 通过最小值估算OC中的POC和SOC^[15-16] 并分析各自与WSOC的相关性, 发现WSOC与SOC的 R 高达0.87, 表明大气中的WSOC

主要来源于光化学反应形成的二次污染.

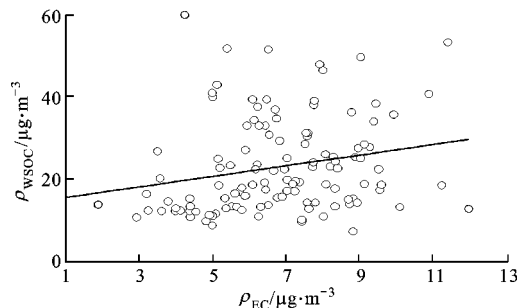
文献[8]对贵阳地区总悬浮颗粒物(TSP)中WSOC的研究表明, WSOC占TSP的质量比为1.5%~3.5%, 主要是因为研究区域系小城市, 交通等的排放源相对较少, 排放强度较低, 而且贵阳地区多雨, 颗粒物受到了冲刷. 文献[19]研究了亚洲大陆春季TSP中WSOC的分布特征, 结果表明WSOC占TSP的质量比为28%~83%, 比贵阳地区高出许多, 这主要是因为研究区春季的风沙较多导致的. 本研究中WSOC占OC的质量比为53.3%~83.7%, 与文献[20]的研究结果基本一致, 即WSOC占OC的质量比为59%~83%.

3 结论

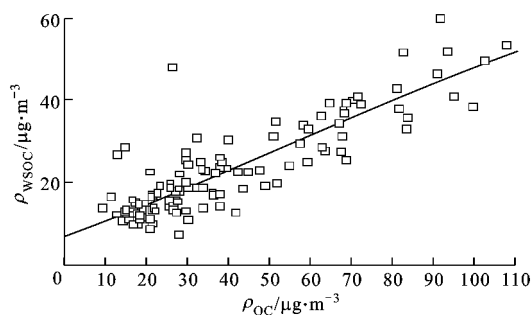
通过对西安大气PM₁₀中水溶性有机碳的研究, 获得如下结论.

(1) 在西安市大气PM₁₀中, WSOC质量浓度具有明显的季节变化, WSOC在冬、春、夏、秋季的平均质量浓度 ρ 分别为32.5、17.2、14.9、28.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 表现为冬季的 $\rho >$ 秋季的 $\rho >$ 春季的 $\rho >$ 夏季的 ρ , WSOC、OC质量比在夏季最高, 冬季最低.

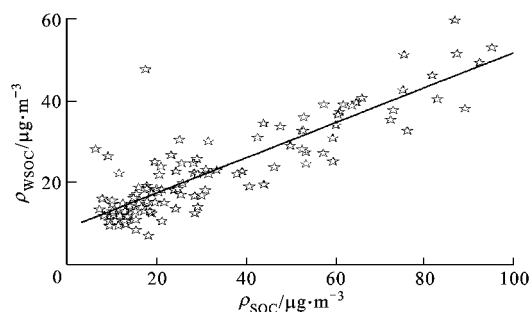
(2) WSOC与OC、EC、SOC的质量浓度相关性分析显示, 西安大气颗粒物中WSOC主要来源于光化学反应形成的二次污染物.



(a) $y = 1.28x + 14.26, R = 0.22$



(b) $y = 0.41x + 6.60, R = 0.86$



(c) $y = 0.43x + 9.12, R = 0.87$

图2 WSOC与EC、OC、SOC质量浓度的相关性分析结果

参考文献:

- [1] SHWARTZ J, DOCKERY D W, NEAS L M, et al. Is daily mortality associated with specially the particles? [J]. Journal of Air and Waste Management Association, 1996, 46(5): 927-939.
- [2] VIANA M, CHI X, MAENHAUT W, et al. Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(12): 2180-2193.
- [3] 王明星, 张仁健. 大气气溶胶研究的前沿问题 [J]. 气候与环境研究, 2001, 6(1): 119-124.
WANG Mingxing, ZHANG Renjian. Frontier of atmospheric aerosols researches [J]. Climatic and Environmental Research, 2001, 6(1): 119-124.
- [4] 许士玉, 胡敏. 气溶胶中的水溶性有机物研究进展 [J]. 环境科学研究, 2000, 13(1): 50-53.
XU Shiyu, HU Min. The advances of water-soluble organic compounds in atmospheric particles [J]. Research of Environmental Sciences, 2000, 13(1): 50-53.
- [5] ANDERSON C H, DIBB J E, GRIFFIN R J, et al.

- Atmospheric water-soluble organic carbon measurements at Summit, Greenland [J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(22):5612-5621.
- [6] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006:268-357.
- [7] 沈振兴, 韩月梅, 周娟, 等. 西安冬季大气亚微米颗粒物的化学特征及来源解析[J]. *西安交通大学学报*, 2008,42(11):1418-1423.
SHEN Zhenxing, HAN Yuemei, ZHOU Juan, et al. Chemical composition and source identification of sub-micron particles over Xi'an during winter [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2008, 42(11): 1418-1423.
- [8] XIAO Huayun, LIU Congqiang. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003 [J]. *Atmospheric Environment*, 2004,38(37):6297-6306.
- [9] SALMA I, OCSKAY R, CHI X G, et al. Sampling artefacts, concentration and chemical composition of fine water-soluble organic carbon and humic-like substances in a continental urban atmospheric environment [J]. *Atmospheric Environment*, 2007,41(19):4106-4118.
- [10] 余学春, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京市 PM_{2.5} 水溶性有机物污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2004,24(1):53-57.
YU Xuechun, HE Kebin, MA Yongliang, et al. Pollution character of PM_{2.5} water-soluble organic compounds in Beijing city [J]. *China Environmental Science*, 2004,24(1):53-57.
- [11] 许士玉, 胡敏, 曾立民. 气溶胶水溶性有机物 (WSOC) 中二元羧酸的测定 [J]. *环境化学*, 2002,21(1):83-86.
XU Shiyu, HU Min, ZENG Limin. Determination of dicarboxylic acids of water-soluble organics in aerosol [J]. *Environmental Chemistry*, 2002,21(1):83-86.
- [12] CAO J J, WU F, CHOW J C, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China [J]. *Atmos Chem Phys*, 2005,5(22):3127-3137.
- [13] 黄晓锋, 胡敏, 何凌燕. 北京市大气气溶胶 PM_{2.5} 中水溶性有机酸的测定 [J]. *环境科学*, 2004,25(5):21-25.
HUANG Xiaofeng, HU Min, HE Lingyan. Determination of water-soluble organic acids in PM_{2.5} of atmosphere in Beijing city [J]. *Environmental Science*, 2004, 25(5):21-25.
- [14] 李建军, 沈振兴, 同帆, 等. 西安冬春季 PM₁₀ 中碳气溶胶的昼夜变化特征 [J]. *环境科学*, 2009,30(5):1506-1513.
LI Jianjun, SHEN Zhenxing, TONG Zhi, et al. Day-night variation of carbonaceous aerosols in PM₁₀ during winter and spring over Xi'an [J]. *Environment Science*, 2009,30(5):1506-1513.
- [15] YE D, ZHAO Q, JIANG C T, et al. Characteristics of elemental carbon and organic carbon in PM₁₀ during spring and autumn in Chongqing, China [J]. *China Particology*, 2007,5(4):255-260.
- [16] CAO J J, LEE S C, HO K F, et al. Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2004,38(27):4447-4456.
- [17] 沈振兴, 霍宗权, 韩月梅, 等. 采暖期和非采暖期西安大气颗粒物中水溶性组分的化学特征 [J]. *高原气象*, 2009,28(1):151-158.
SHEN Zhenxing, HUO Zongquan, HAN Yuemei, et al. Chemical composition of water-soluble ions in aerosols over Xi'an in heating and non-heating seasons [J]. *Plateau Meteorology*, 2009,28(1):151-158.
- [18] TURPIN B J, SAXENA P, ANDREWS E. Measuring and simulating particle organics in the atmosphere: problems and prospects [J]. *Atmospheric Environment*, 2000,34(18):2983-3013.
- [19] DUVALL R M, MAJESTIC B J, SHAFER M M, et al. The water-soluble fraction of carbon, sulfur, and crustal elements in Asian aerosols and Asian soils [J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(23):5872-5884.
- [20] YANG Hong, LI Qianfeng, YU Jianzhen. Comparison of two methods for the determination of water-soluble organic carbon in atmospheric particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2003,37(6):865-870.

(编辑 苗凌 王焕雪)