广州市灰霾期间大气颗粒物中有机碳和元素碳的粒径分布

谭吉华^{1,2} 段菁春^{12,3} 赵金平¹ 毕新慧¹ 盛国英¹ 傅家谟¹ 贺克斌²

(1 中国科学院广州地球化学研究所,有机地球化学国家重点实验室,广州, 510640,2 清华大学环境科学与工程系,北京,100084,3 中国环境科学研究院,北京,100012)

摘 要 使用冲击式采样器 (MOUDI)采集广州市灰霾形成过程的大气颗粒物. 分析了有机碳 (OC)和元素碳 (EC). 结果表明,灰霾期间大气主要消光部分积聚态颗粒物及其中的 OC和 EC,在 PM no (可吸入颗粒物)中所占的比例及其绝对浓度要远高于正常天气. 正常天气 OC和 EC呈双模态分布,严重灰霾天气 EC的粒径分布呈单一模态分布,OC的粒径分布呈双模态分布,峰值都向大粒径方向偏移. 结果显示,大气颗粒物、OC和 EC在积聚态的大幅度增长是形成灰霾天气的重要原因.

关键词 气溶胶,灰霾,有机碳,元素碳.

气溶胶中碳质组分的粒径分布对于能见度有较强的影响,因此,研究灰霾天气气溶胶碳质组分的 粒径分布具有重要意义.本课题组曾对广州市气溶胶中有机碳和元素碳的粒径分布进行探讨^[1],但对 广州市灰霾天气气溶胶物理化学性质的研究较少^[2-4].

本研究通过对广州市灰霾期间有机碳和元素碳在颗粒物的组成与粒径分布来探究碳质组分的污染 特征和来源.

1 样品的采集与分析

采样点设在广州市天河区中国科学院广州地球化学研究所情报楼楼顶 (20m). 采样时间为 2005 年 12月 21日 — 26日,采样方法参见文献 [3]. 采用美国 Sunset Laboratory Inc的碳分析仪进行样品 分析, OC 定义为样品通氦气时分析碳的量, EC 为样品在通氧气 氦气时分析碳的量,标准样品的回 收率为 98% — 102%. 每日随机选取部分样品进行平行样分析. 相对标准偏差分别为: EC = 8.7%, OC= 3.6%. EC和 OC的检测限分别为: $0.001\mu_{g^{\bullet}}$ m⁻³和 $0.1\mu_{g^{\bullet}}$ m⁻³.

由图 1可见,采样期间 2005年 12月 21日 - 22日受冷空气对流的影响 (W1为 21-22日的平均

值,正常天气),广州市盛行北风,风速较大,空 气质量比较好; 12月 23日-24日(W2为 23-24 日的平均值,中等灰霾)广州市受副热带高压控制, 气象条件逐渐趋于稳定,地面风减小,相对湿度增 大,能见度开始降低,形成灰霾天气;污染较重的 25日-26日(W3为 25-26日的平均值,严重灰 霾)相对湿度较大,风速较小,不利于污染物的扩 散,能见度不足 2km,导致严重灰霾天气的出现, 随后几天受北风的影响,空气质量开始转好.本次 采样基本代表了广州市冬季灰霾期的发展过程.





2 大气颗粒物、OC和 EC的污染特征

一般来说,大气气溶胶按粒径可分为 3个模态,爱根核模态颗粒物 (≤0.1 μ m)、积聚模态颗粒物 (0.1 -2.0μ m)和粗粒子模态颗粒物 (>2.0 μ m).图 2为大气颗粒物、有机碳 (OC)和元素碳 (EC)在 不同采样天气的模态分布.从图 2可以看出,不同模态的大气颗粒物、OC和 EC在采样期间的绝对

2008年4月17日收稿.

* 有机地球化学国家重点实验室基金 (OGL-200610); 面上基金 (40343006) 资助项目.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

浓度明显上升,且在 PM₁₀的相对分布呈现不同的变化趋势.采样期间积聚态大气颗粒物、OC和 EC 在 PM₁₀中的比例明显增加,而爱根核模态和粗粒子态中这些成分在 PM₁₀中的比例逐步减少.严重灰 霾期间存在较多的云凝结核 (CCN)^[5],促使爱根核模态颗粒物向积聚模态颗粒物转化^[6],导致其在 PM₁₀中的比例的减少.而粗粒子态颗粒物沉降速度较快,可以通过干沉降去除.积聚模态颗粒物主要 是由燃烧的一次排放、爱根核模态颗粒物的凝聚作用及 SO₂, NO₄和 VOC 的二次转化而形成.严重灰 霾期间积聚模态颗粒物在 PM₁₀中比例的明显增加对应着积聚模态颗粒物的吸湿增长、粗颗粒物的去 除和爱根核模态颗粒物的碰并.

大气颗粒物的吸湿增长是导致粒径变化最主要的原因,研究表明^[7]当相对湿度超过 50%,颗粒物的粒径增长较快.由于主要吸湿性的离子(硫酸盐、铵盐、硝酸盐以及二次有机气溶胶)都在积聚 模态颗粒物中,灰霾期间相对湿度增加,导致积聚模态颗粒物的吸湿增重.由于 H₂SO₄ NH₃和 H₂O 等参与核化生成~100m 的爱根核模态颗粒物需要 1-2d的时间,因此,大气中长时间的滞留是导致 积聚模态颗粒物富集的重要因素.由于积聚态颗粒物具有较大的消光系数^[8],灰霾期间积聚态颗粒 物、OC和 EC 的大幅度增加是形成灰霾的重要原因.





3 大气颗粒物、OC和 EC的粒径分布

图 3为不同采样期间大气颗粒物、OC和 EC的粒径分布.采样期间大气颗粒物主要分布在积聚 模态颗粒物和粗粒子模态颗粒物,呈双模态分布,质量主要富集在积聚模态颗粒物上,说明燃烧源和 机械摩擦扬尘占有较大的比例.虽然整个采样期间大气颗粒物的粒径分布呈双模态分布,但出现峰值 的粒径范围不同,W1和W2期间大气颗粒物的最高峰值出现在 0.56—1.0^µm,而W3期间大气颗粒 物的最高峰值出现在 1.0—1.8^µm.除严重灰霾天气 EC呈单峰模态分布外,其它天气 OC和 EC的粒 径分布呈双模态分布.同时 OC和 EC的粒径分布与大气颗粒物的粒径分布相似,大气污染愈严重, OC和 EC的峰值愈趋向于 1.0^µm.

质量平均直径 (MMD)是指累计浓度达到总浓度一半时的颗粒物直径. W1, W2和W3期间, OC 的 MMD 值从 分别为 0.65^µm, 0.77^µm 和 0.88^µm, EC 的 MMD 值分别为 0.51^µm, 0.71^µm 和 0.87^µm, 基本趋势是大气颗粒物污染愈严重, OC 和 EC 的 MMD 值愈大. 碳质组分粒径的模态分布 可能反映大气中碳质组分来源的不同, 一次机动车排放尾气中 EC 呈现单一模态分布 (0.1^µm), 而环 境空气中 EC则呈现双模态分布^[9].

○ 本研究中严重灰霾天气 EC 的粒径分布与其它天气不同、粒径分布呈单一模态分布 (0.56—)

1.04m),与一次机动车排放尾气 EC的粒径分布相似,同时 EC的粒径分布向大粒径方向偏移.考虑 到广州机动车引擎型号和燃油质量,机动车排放尾气中的 EC呈现单一模态分布,且峰值出现的位置 (0.424m),要远大于发达国家机动车排放尾气的 EC峰值(0.14m).而峰值处于 0.424m的 EC可以 作为 CCN,导致颗粒物的增长,促使 EC的峰值向大粒径方向偏移^[10].灰霾期间风速较低,大气颗 粒物较长时间的滞留导致 EC粒径分布呈现出与广州机动车排放很相似的粒径分布.



图 3 不同采样期间气溶胶颗粒物、有机碳和元素碳的粒径分布 Fig 3 The size distribution of aerosol particle, OC and EC during sampling period

严重灰霾天气 OC 的粒径分布同 EC 一样,也向大粒径方向偏移.由于灰霾天气大气颗粒物长时间的滞留,加速了大气化学反应,导致二次有机碳的生成,本研究发现,在严重灰霾天气中 O₃的浓度由于受大气化学反应的消耗而大大降低.与一次有机物相比,二次有机物具有较强的极性、吸湿性和溶解性,对气溶胶的光学性质和成核能力等有更大影响,而进一步导致 OC 粒径分布的变化.同时 OC还可作为云凝结核,影响大气颗粒物的数量和粒径分布.

从不同采样期间 OC /EC比值的粒径分布来看 (见图 4), 爱根核模态和粗粒子态的 OC /EC 比较稳定, 积聚模态的 OC /EC变化较大,而大气颗粒物 OC /EC的比值变化趋势也主要体现在积聚模态 OC /EC的变 化. 从图 4可以看出,在 W 1和 W 2的 OC /EC值在积聚模态出现的范围为 0.56^µm - 1.0^µm,而严重灰 霾天气 OC /EC 峰值出现范围为 1.0^µm - 1.8^µm 之间.因为较粗颗粒物具有较小的表面张力,灰霾天气 的长滞留时间导致半挥发性有机物有足够长的时间在较粗大气颗粒物上的重新分配^[11].



4 二次有机碳的估算

EC具有良好的稳定性,元素碳由污染源排放后不会经历化学变化,能够作为一次气溶胶良好指示物.研究表明 OC/EC大于 2说明二次有机碳的存在^[12],由于本研究中 OC和 EC存在划分的问题,OC/EC的比值只用来反映采样期间的污染趋势,W1,W2和 W3期间 OC/EC的比值分别为 2.9, 3.5 和 4.3 随着污染程度的加重,OC/EC 的比值也随之增大,说明灰霾天气存在着明显的二次污染过程.同时还可以用 EC为估算 OCpri (一次有机碳)的示踪物质^[13].通过 OC/EC 最低比值法可以粗略地算出 OC sec在 OC to t中的含量:

$$OCsec=OCtot-EC \times (OC/EC)$$
 pri

式中, OC sec为二次有机碳的含量; OC tot为样品的总 OC 含量; (OC /EC) pri为一次气溶胶的 OC /EC 比值.

本研究使用 (OC /EC) pri值为五山采样点日内变化 OC /EC 的最小值 (1.79), 计算表明, W1, W2 和 W3期间气溶胶颗粒物中的二次有机碳分别为 5.1^µg[•] m⁻³, 13.3^µg[•] m⁻³和 28.4^µg[•] m⁻³, 在有机 碳中占的比例分别为 39.1%, 48.5% 和 57.8%. 灰霾期间二次有机碳的含量要远高于正常天气的含量, 同时灰霾天气二次有机碳所占比例较高, 污染愈严重, 二次有机碳的含量愈高. 这可能是灰霾逆 温天气较多, 二次有机碳前驱物浓度的增加, 滞留时间较长, 导致大气化学反应加剧, 二次生成的有 机碳浓度增加.

综上所述, 广州市严重灰霾积聚态颗粒物及其中的 OC和 EC浓度在 PM 10中的比例要远高于正常天气. OC和 EC主要存在于积聚态颗粒物, 除严重灰霾天气 EC的粒径分布呈单一分布, 其它天气 OC和 EC的粒径分布呈双模态分布. 汽车排放源具有较大的 EC粒径分布峰值及严重灰霾天气期间二次有机碳的大量生成, 导致 OC和 EC向大颗粒偏移. 由此可见, 大气颗粒物、 OC和 EC在积聚态的大幅度增长是形成灰霾天气的重要原因. 同时通过 OC /EC比值及二次有机碳的估算, 表明严重灰霾 天气存在着明显的二次污染过程.

参考文献

- [1] 唐小玲,毕新慧,陈颖军,不同粒径大气颗粒物中有机碳 (OC)和元素碳 (EC)的分布.环境科学研究,2006,19(1): 104—108
- [2] 吴兑,邓雪娇,毕雪岩等,细粒子污染形成灰霾天气导致广州地区能见度下降.热带气象学报,2007,**23**(1):1-6
- [3] 段菁春,毕新慧,谭吉华等,广州灰霾期大气颗粒物中 PAHs粒径分布研究.中国环境科学,2006,26(1):6-10
- [4] 赵金平,谭吉华,毕新慧等,广州灰霾期大气颗粒物中无机元素的分布特征.环境化学,2008,27(3):322-326
- [5] Vascon celos L A, Macias E S, White W H, A erosol Composition as a Function of Haze and Humidity Levels in the Southwestern US A transpheric Environment, 1994, 28: 3679–3691
- [6] ShiZB, HeKB, YuXC et al, Diumal Variation of Number Concentration and Size Distribution of Ultrafine Particles in the Urban A throsphere of Beijing in Winter Journal of Environmental Sciences, 2007, 19 (8): 933-938
- [7] M M urry P H, Stolzenburg M, On the Sensitivity of Particle Size to Relative Humidity for Los Angeles Aerosols. A transpheric Environment, 1989, 23, 497-507
- [8] Jung CH, Kin Y P, Numerical Estimation of the Effects of Condensation and Coagulation on V is ibility U sing the Moment Method A mospheric Environment, 2006, 37 (2): 143-161
- [9] Chen S. Liao S. Jian W. et al., Particle Size D is tribution of Aerosol Carbons in Ambient Air. Environment International, 1997, 23 475-488
- [10] Huang X F, Yu J Z, H e L Y et al., Size Distribution Characteristics of Elemental Carbon Emitted from Chinese Vehicles Results of a Tunnel Study and Atmospheric Implications Environmental Science and Technology, 2006, 40: 5355-5360
- [11] Hwang KW, Lee JH, Jeong DY et al, Observation of Difference in the Size Distribution of Carbon and Major horganic Compounds of A transport A enosols after the Long-range Transport between the Selected Days of W inter and Summer A transport *E nv ironm ent*, 2008, 42 (5): 1057-1063
- [12] Chow J C, W atson J G, Lu Z Q et al, Descriptive Analysis of PM 2. 5 and PM 10 at Regionally Representative Locations During SJVA-QAS /AU SPEX. A transpheric Environment, 1996, 30 (12): 2079-2122
- [13] Castro L M, Pio C A, Harrison R M et al, Carbon aceous Aerosol in Urban and Rural European Atmospheres Estimation of Secondary Organic Carbon Concentrations A transfer Environment, 1999, 33 (17): 2771–2781

THE SIZE DISTRIBUTION OF ORGANIC CARBON AND ELEMENTAL CARBON DURING HAZE PERIOD IN GUANGZHOU

TAN Jihua^{1 2} DUAN Jing-chun^{1 2 3} ZHAO Jin-ping¹ BIX in-hui¹SHENG Guo-ying¹ FU Jia-mo¹ HEK e-bin²

(1 State Key Laboratory of Organ ic Geochem is try Chinese Academ y of Sciences, Guangzhou, 510640, China,

2 Department of Environment Science and Engineering Tsinghua University, Beijing 100084, China,

3 Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

ABSTRACT

A informe particles had been collected during a haze episode (21-Dec 2005 to 26-Dec 2005). Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) were characterized by Sunset carbon analyzer. In this study, the proportion of accumulation mode particles, OC and EC in haze days were higher than those in normal days. OC was bimodal distribution during both normal and heavy haze period; how ever, EC was bimodal during normal period and monomodal during heavy haze period. A ccumulation modal of both OC and EC tended to shift toward larger size during heavy haze days. The result shows the greatly increase of airborne particle, OC and EC in accumulation mode is the important cause of haze formation.

Keywords aerosol, haze, organic carbon, elemental carbon

安捷伦科技推出新自动化品牌及革新产品

2009年 2月 11日,安捷伦科技公司宣布将属下的 Velocity11公司更名为安捷伦自动化解决方案 部门.此外,安捷伦同期推出其新产品和新应用方案,旨在帮助研究人员和科学家在提高生产率的同 时降低成本.安捷伦自动化解决方案部门隶属于安捷伦生命科学事业部.

安捷伦于 2007年年底收购 V elocity11, 并通过其推出新型直接驱动机器人 (D irect D rive R obot)和 VW orks自动化控制软件, 继续专注于实验室流程的自动化范畴. 直接驱动机器人加速药物发现研究的高通量筛选, 同时也可用于基因组学应用, 包括 DNA 提取和 PCR 样本制备. 直接驱动技术与功能强大的 VW orks软件相结合, 提供最优秀的自动化解决方案.

新推出的直接驱动机器人采用可配置的 Z行程技术,可更好地实现多仪器堆栈,并在更小空间内 实现更多功能.直接驱动机器人可提供高运行精度、可靠性和安全性,为简便易用建立了一个新标 准.单人单键教学功能可以快速简便地完成配置.尖端的直接驱动技术能减少移动部件数量,提供具 有更强可靠性和速度的机器人手臂.

新一代 VW orks自动化控制软件是一个完整的软件方案,它可集成和控制从单机液体样品处理仪 到大型集成系统各层次的自动化程序工作. VW orks使生命科学研发企业能利用单一、稳健的多功能 自动化平台,使样品通量最大化,更快地专注于高质量的先导化合物,并降低各项支持负担.

此外,安捷伦宣布 BenchCel和 Bravo自动化平台可以在化合物管理、ADM ET和基因组学等方面 展示其最新应用进展.

(本刊讯)