

南通市不同空气质量级别对应的 EC 和 OC 变化特征

蒋荣, 李敏娜

(南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006)

摘要:采用 EC/OC 在线分析仪和空气自动站连续监测数据(2016 年 3 月—2017 年 2 月),对南通市不同空气质量级别下的 EC、OC 变化特征进行了分析。结果表明, EC、OC 小时均值分别为 1.25 ~ 6.55, 4.16 ~ 24.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 与空气质量级别呈正相关($r=0.999, 0.963, p<0.01$); $\rho(\text{EC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 、 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 分别为 3.54% ~ 6.64%, 11.53% ~ 22.18%, 总体随空气质量级别的升高而下降, 存在明显二次有机碳(SOC)污染, $\rho(\text{SOC})$ 为 2.29 ~ 14.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 与空气质量级别呈正相关($r=0.921, p<0.05$); $\rho(\text{SOC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 5.44% ~ 12.22%, 总体随空气质量级别的升高而下降。“优”——“轻”空气质量级别下, EC 小时值日变化曲线呈双峰型, OC 小时值日变化曲线呈单峰型, “中”“重”空气质量级别下, EC、OC 小时值日变化规律不明显。“优、良、中、重”空气质量级别下的 EC 和各空气质量级别下的 OC 的季节平均值均为夏季最高, 其余季节分布规律不明显, EC、OC 总均值季节分布为: 夏 > 冬 > 春 > 秋。

关键词:有机碳; 元素碳; 空气质量级别; 南通市

中图分类号: X513

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2018)02-0049-05

Variation Characteristics of EC and OC in Different Air Quality Grades in Nantong

JIANG Rong, LI Min-na

(Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: Variation characteristics of EC and OC in different air quality grades in Nantong were analyzed by using continuous monitoring data from EC/OC on-line analyzer and automatic air monitoring station (March 2016 to February 2017). Results showed that the hourly mean concentration of EC and OC are 1.25 ~ 6.55 and 4.16 ~ 24.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively. There is a positive relationship between hourly concentration of EC and OC and the level of air quality ($r=0.999, 0.963, p<0.01$). $\rho(\text{EC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ and $\rho(\text{OC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ are 3.54% ~ 6.64% and 11.53% ~ 22.18% respectively, which decrease with the risen of the level of air quality in general. There is an obvious SOC pollution in Nantong. Its concentration is 2.29 ~ 14.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, which is positive correlated with the air quality level ($r=0.921, p<0.05$). $\rho(\text{SOC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ is 5.44% ~ 12.22%, which decreases with the risen of the level of air quality generally. During fine to mild air quality level, the daily change curve of the hourly concentration of EC shows bimodal type, and the daily change curve of the hourly concentration of OC shows unimodal type. While during middle level pollution and heavy pollution, there isn't an obvious daily change rule of daily change curve of the hourly concentration of EC and OC. Except EC in mild air quality level, the concentration of EC and OC are highest in summer in different air quality grades. There isn't an obvious regularity distribution in other seasons. The seasonal changes of EC and OC average concentration of all air quality grades follow the trend, Summer > Winter > Spring > Fall.

Key words: Organic carbon; Elemental carbon; Air quality grades; Nantong

碳气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分, 约占其质量的 10% ~ 50%^[1], 是导致城市大气污染的重要因素, 对大气能见度、人类健康乃至全球气候变化都有重要影响。大气中的碳气溶胶主要分为有机碳(OC)、元素碳(EC)和无机碳(IC), IC 含量很低, 通常被忽略不计^[2]。Chen 等^[3]研究发现, 碳

气溶胶中 84.9% 的 EC 和 81.9% 的 OC 分布在 $\text{PM}_{2.5}$ 中。

我国关于 OC 和 EC 的研究主要集中在京津

收稿日期: 2017-08-31; 修订日期: 2017-10-16

作者简介: 蒋荣(1987—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事环境空气监测工作。

冀、上海、南京、西安等类似较大的城市或区域^[4-7]。现采用南通市大气多参数站的 EC/OC 在线分析仪和国控空气自动子站一年连续在线监测数据,分析了南通市不同空气质量级别对应的 EC、OC 变化特征及其与 $PM_{2.5}$ 的关系,以期为小城市 OC 和 EC 的研究提供样本,为全国大气污染防治提供数据支撑。

1 研究方法

1.1 研究区概况

南通市(北纬 $31^{\circ}1'$ — $32^{\circ}43'$ 、东经 $120^{\circ}12'$ — $121^{\circ}55'$)位于江苏省东南部,东临黄海,南临长江,污染物稀释扩散条件相对较好。研究区属北亚热带和暖温带季风气候,年均气温约 15°C ,年均降水量为 $1\,000 \sim 1\,100\text{ mm}$,夏季雨量约占全年雨量的 $40\% \sim 50\%$ 。

1.2 数据采集

空气质量数据来源于南通市国控空气自动站虹桥子站点逐时监测数据,EC 和 OC 数据来源于南通市大气多参数站 EC/OC 在线分析仪逐时监测数据。虹桥子站和大气多参数站均位于原南通市环保局大楼顶(北纬 $30^{\circ}0'2''$,东经 $120^{\circ}51'36''$),2 站点水平直线距离 50 m 左右。EC 和 OC 监测采用美国 Sunset Lab 公司生产的 Model-4EC/OC 在线分析仪,其测量原理为热光透射法,通过加热的方法将碳组分转化为 CO_2 后用非分散红外法进行测量,设定每小时采样时间为 46 min ,采样头为 $PM_{2.5}$ 切割头,主要反映 $PM_{2.5}$ 组分中的 EC 和 OC 值。

空气质量级别划分参照《环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)》(HJ 633—2012)和《环境空气质量标准》(GB 3095—2012),划分为优(1级)、良(2级)、轻(3级,轻度污染)、中(4级,中度污染)、重(5级,重度污染和严重污染)5个级别。南通市重度污染和严重污染时段较少,故将其合并处理。采用2016年3月—2017年2月,同时具有空气质量、EC 和 OC 有效数据的小时数据为样本,共获取样本数 8 348 个,其中优、良、轻、中、重样本分别为 3 565,3 240,1 249,198 和 96 个。

2 结果与讨论

2.1 不同空气质量级别对应的 $\rho(\text{EC})$ 和 $\rho(\text{OC})$ 及与 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 关系

不同空气质量级别下的 EC、OC 小时均值及占

$PM_{2.5}$ 组分的比例见图 1(a)(b)。

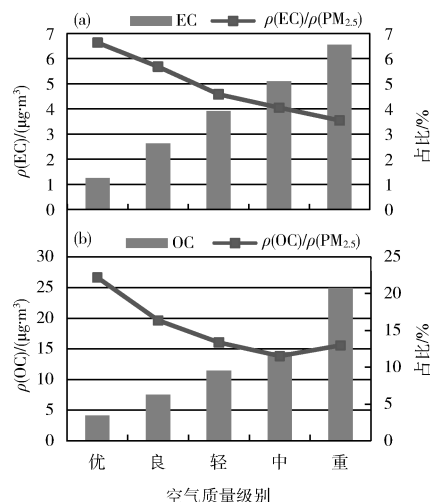


图1 $\rho(\text{EC})$ 、 $\rho(\text{OC})$ 及占 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 比例

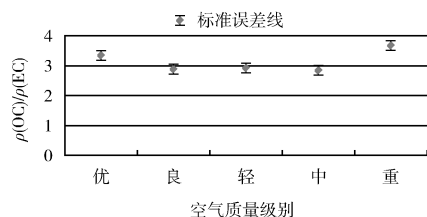
由图1可见,EC、OC 小时均值分别为 $1.25 \sim 6.55, 4.16 \sim 24.90\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。EC、OC 小时均值与空气质量级别呈显著正相关($r = 0.999, 0.963, p < 0.01$),空气质量级别越高,其均值越大。 $\rho(\text{EC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 $3.54\% \sim 6.64\%$,与空气质量级别呈显著负相关($r = -0.986, p < 0.01$),空气质量级别越高,其值越小; $\rho(\text{OC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 $11.53\% \sim 22.18\%$,总体随空气质量级别的升高而下降,但“重”污染级别较“中”污染级别略有回升。表明 EC、OC 是 $PM_{2.5}$ 的重要组成成分,但随空气质量级别的升高,其上升幅度小于 $PM_{2.5}$ 中其他组分。

2.2 不同空气质量级别对应的 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 及 $\rho(\text{SOC})$ 水平

通常,将 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 用来判断是否有二次有机污染的产生,当 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC}) > 2.0$ 时,认为存在二次有机碳(SOC)^[8]。将获取的不同空气质量级别对应的 OC、EC 小时均值进行比值计算,结果见图2。

不同空气质量级别下, $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 为 $2.84 \sim 3.67$,均 > 2.0 ,表明南通市不同空气质量级别下均存在明显的 SOC 污染。

为进一步证明研究区二次有机污染的存在,并探究其污染水平,采用叶堤等^[9]提出的修正过的 SOC 计算经验公式: $\rho(\text{SOC}) = \rho(\text{OC}) - \rho(\text{EC}) \times 1.5$,计算南通市不同空气质量级别对应的 $\rho(\text{SOC})$ 及在 $PM_{2.5}$ 、OC 组分中的占比,结果见表1。

图2 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$ 表1 $\text{PM}_{2.5}$ 和 OC 中 $\rho(\text{SOC})$ 及其贡献率 %

空气质量级别	优	良	轻	中	重
$\rho(\text{SOC})$ ①	2.29	3.62	5.58	6.84	14.18
$\rho(\text{SOC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$	12.22	7.84	6.52	5.44	7.66
$\rho(\text{SOC})/\rho(\text{OC})$	55.05	47.88	48.65	47.20	56.95

①单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

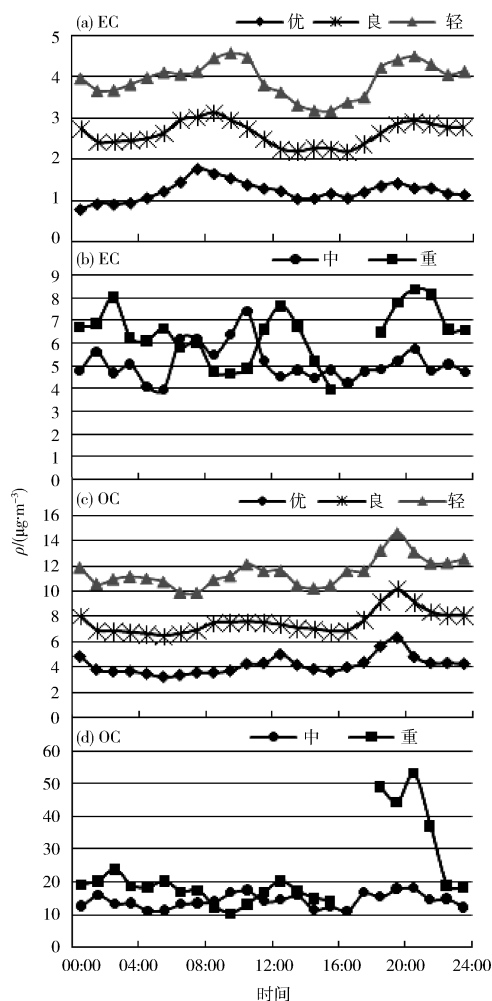
由表1可见, $\rho(\text{SOC})$ 为 $2.29 \sim 14.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 与空气质量级别呈显著正相关 ($r = 0.921, p < 0.05$), 空气质量级别越高, 其值越大, 当空气质量级别由“中”升至“重”污染级别时, 其值上升幅度更大, 提高了1.07倍。表明 SOC 污染是南通市空气质量污染的重要因素之一, 且空气质量污染级别越高, 二次有机污染越严重。

$\rho(\text{SOC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 $5.44\% \sim 12.22\%$, $\rho(\text{SOC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 与 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 类似, 其比值总体随空气质量级别的升高而下降, 但“重”污染级别较“中”污染级别略有回升。表明, 在“优”—“中”污染级别之间, 随空气质量级别的升高, $\rho(\text{SOC})$ 上升幅度 $< \text{PM}_{2.5}$ 中其他组分的上升幅度。但在“重”污染级别下, $\rho(\text{SOC})$ 上升幅度显著, 超过了其他组分的上升幅度, 因而“重”污染级别下 $\rho(\text{SOC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 超过了“中”污染级别。因 SOC 是 OC 重要组成部分, $\rho(\text{SOC})/\rho(\text{OC})$ 为 $47.20\% \sim 56.95\%$, $\rho(\text{SOC})$ 显著升高导致 $\rho(\text{OC})$ 随之升高, 从而导致 $\rho(\text{OC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 在“重”污染级别较“中”污染级别略有回升。

2.3 不同空气质量级别对应的 $\rho(\text{OC})$ 、 $\rho(\text{EC})$ 日变化特征

图3(a)(b)(c)(d)为不同空气质量级别对应的 EC、OC 小时均值日变化曲线。由图3可见, 在“优”“良”“轻”3个空气质量级别条件下, $\rho(\text{OC})$ 、 $\rho(\text{EC})$ 日变化具有规律性, 但在“中”“重”空气质量级别条件下, $\rho(\text{OC})$ 、 $\rho(\text{EC})$ 日变化曲线呈波动起伏状, 无明显规律可循。“优”—“轻”空气质量级别条件下, $\rho(\text{EC})$ 日变化曲线呈双峰型, 分别在

07:00—09:00 和 19:00—20:00 出现2个峰值; $\rho(\text{OC})$ 日变化曲线呈单峰型, 在 19:00 处出现一个明显的峰值, 在 10:00—12:00 其值也略有升高。

图3 $\rho(\text{OC})$ 、 $\rho(\text{EC})$ 日变化特征

文献[10]表明, EC 主要来源于化石、生物质燃料的不完全燃烧, 具有较高的稳定性, 是污染源的直接排放物; OC 既包括由污染源直接排放的一次有机碳(POC), 也包括由气态前体污染物在大气中发生光化学反应生成的 SOC, 具有挥发性, 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。因此 $\rho(\text{EC})$ 在 07:00—09:00 和 19:00—20:00 出现峰值, 表明在这2个时间段有大量碳气溶胶污染物的直接排放。07:00—09:00 与早晨上班、机动车出行时间吻合, 19:00—20:00 出现峰值考虑由晚间烹饪烧烤、机动车回程、晚间大气边界层降低等因素综合作用导致。10:00—12:00 $\rho(\text{OC})$ 升高, 推测由于此时间段太阳辐射较强, 机

动车出行等排放的气体污染物发生了较强的光化学反应,生成的 $\rho(\text{SOC})$ 较高。

“中”“重”空气质量级别条件下, $\rho(\text{OC})$ 、 $\rho(\text{EC})$ 日变化无规律性,可能原因:一是污染发生时段没有规律性,而污染时段 $\rho(\text{OC})$ 、 $\rho(\text{EC})$ 大幅度升高,打破了原来的日变化规律;二是获取的“中”“重”样本相对较少,尚不足以探究其规律。

2.4 不同空气质量级别对应的 $\rho(\text{OC})$ 、 $\rho(\text{EC})$ 季节变化特征

将采集到的样本按季节划分:2016 年 3—4 月、2017 年 2 月为春季,2016 年 5—7 月为夏季,2016 年 8—10 月为秋季,2016 年 11 月—2017 年 1 月为冬季。发生频次 4 个季节占比见图 4。

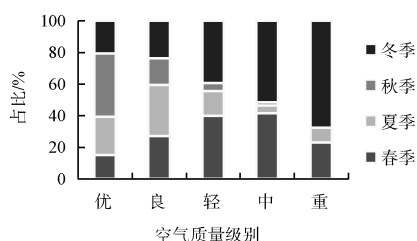


图4 发生频次4个季节占比

由图4可见,“优”“良”空气质量级别在一年四季中发生频次相对较平均,占比为15%~40%;“轻”“中”“重”空气质量级别在春、冬季发生频次较高,占比为79%~93%,其次为夏季,占比为5%~16%,秋季最低,占比为0~5%。

图5(a)(b)为不同空气质量级别对应的 EC、OC 小时均值和总均值季节水平分布特征。由图5可见,EC、OC 总均值表现为:夏季>冬季>春季>秋季,EC 季节平均值依次为 4.07,4.05,3.62 和 2.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,OC 季节平均值依次为:78.34,11.51,10.47 和 7.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这与程军等^[11]研究得出的黄海长江口邻近海域表层 $\rho(\text{POC})$ (颗粒有机碳)季节分布的结论一致。EC 小时均值表现为:“优”“良”空气质量级别下:夏季>秋季>春季>冬季;“轻”空气质量级别下:冬季>春季>秋(夏)季;“中”“重”空气质量级别下:夏季>冬季>春季>秋季。不同空气质量级别对应的 OC 小时均值均为夏季最高,其余季节分布规律不明显。春季西北沙尘暴影响,夏季太阳辐射强烈、秸秆焚烧,秋季秸秆焚烧,冬季北方燃煤污染输送、高压控制,均会导致 EC、OC 值升高,因此不同空气质量级别对应的

EC、OC 小时均值水平季节分布规律并不明显,且收集的样本仅一年,加剧了不确定性。根据总均值季节分布与黄海长江口邻近海域表层 POC 水平季节分布一致,以及南通所处的地理位置,推测南通市 EC、OC 水平很大程度受长江口邻近海域表层气流影响。

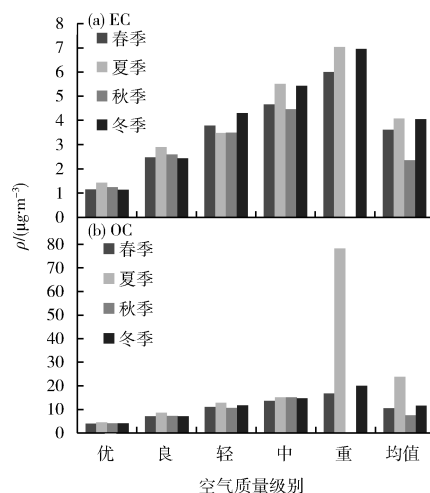


图5 $\rho(\text{OC})$ 、 $\rho(\text{EC})$ 季节变化

3 结论

(1) 不同空气质量级别下,南通市 EC 小时均值为 1.25 ~ 6.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,OC 小时均值为 4.16 ~ 24.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\rho(\text{EC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 3.54% ~ 6.64%, $\rho(\text{OC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 11.53% ~ 22.18%。总体而言,EC、OC 小时均值随空气质量级别的升高而增大,EC、OC 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比随空气质量级别的升高而下降。表明,不同成分的污染物浓度均会随空气污染的加重而增大,但不同成分污染物浓度上升的幅度并不一致。

(2) 南通市存在 SOC 污染,且空气质量级别越高,二次有机污染越严重。 $\rho(\text{SOC})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 5.44% ~ 12.22%,其比值总体随空气质量级别的升高而下降,但占比在“重”污染级别中有所回升。

(3) “优”“轻”空气质量级别条件下, $\rho(\text{EC})$ 日变化曲线呈双峰型,分别在 07:00—09:00 和 19:00—20:00 出现 2 个峰值; $\rho(\text{OC})$ 日变化曲线呈单峰型,峰值出现在 19:00 处。推测峰值主要由机动车排放、烹饪烧烤、大气边界层降低所致。“中”“重”空气质量级别条件下,EC、OC 日变化规律性不明显。

(4) 不同空气质量级别下,除夏季轻度污染级

别下 EC 的季节平均值低于其他季节外,夏季其余空气质量级别下的 EC 和各空气质量级别下的 OC 的季节平均值均高于其他季节,其余季节分布规律不明显,有待收集更多的资料样本探究。

[参考文献]

- [1] SCHAUSER J J, MADER B T, DEMINTER J T, et al. ACE - Asia inter - comparison of a thermal - optical method for the determination of particle - phase organic and elemental carbon[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 993 - 1001.
- [2] MADER B T, SCHAUSER J J, SEINFELD J H, et al. Sampling methods used for the collection of particle - phase organic and elemental carbon during ACE - Asia[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 1435 - 1449.
- [3] 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.
- [4] 刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 等. 2012 年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析[J]. 环境科学, 2014, 35(8): 2843 - 2850.
- [5] 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海秋季典型大气高污染过程中有机碳和元素碳的变化特征[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1): 181 - 187.
- [6] 袁思宇, 沈国铎, 赵秋月. 南京市秋季大气颗粒物中有机碳和元素碳的浓度水平及分布特征[J]. 环境化学, 2014, 33(5): 724 - 730.
- [7] 徐红梅, 曹军骥, 沈振兴, 等. 西安市不同空气质量级别对应的 PM_{2.5} 化学组份变化特征[J]. 科技导报, 2015, 33(6): 31 - 36.
- [8] CHOW J C, WATSON J G, LOWENTHAL D H et al. PM₁₀ and PM_{2.5} compositions in California's San Joaquin Valley[J]. Aerosol Science Technology, 1993, 18: 105 - 128.
- [9] 叶堤, 蒋昌潭, 赵琦, 等. 重庆市春季大气 PM₁₀ 中有机碳、元素碳浓度水平及污染特征分析[J]. 中国环境监测, 2007, 23(3): 69 - 73.
- [10] 段凤魁, 贺克斌, 刘咸德, 等. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和元素碳[J]. 环境工程学报, 2007, 1(8): 1 - 7.
- [11] 程军, 史晓勇. 黄东海颗粒有机碳的季节变化、分布和来源[D]. 山东: 中国海洋大学, 2011.

栏目编辑 李文峻

(上接第 25 页)

- [2] 吴春华, 赵洋, 马琳, 等. 采用微波等离子体原子发射光谱 (MP - AES) 新技术同时测定环境水样中的多种金属元素[J]. 环境化学, 2012, 31(1): 126 - 129.
- [3] 孙博思, 赵丽娟, 任婷, 等. 水环境中重金属检测方法研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(7): 157 - 162.
- [4] 朱日龙, 胡军, 易颖, 等. 阳极溶出伏安法快速测定地表水中镉[J]. 环境监测管理, 2010, 22(4): 50 - 52.
- [5] 王志婷, 陈小燕. 催化极谱法测定饮用水中的砷[J]. 中国卫生检验, 2001, 11(5): 66 - 69.
- [6] 马颖珺, 左航, 百名. 水中重金属在线监测技术发展概述[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(8): 130 - 132.
- [7] 孙海林, 李巨峰, 朱媛媛. 我国水质在线监测系统的发展与展望[J]. 中国环保产业, 2009(3): 12 - 16.
- [8] 张思相, 王静. 水中重金属在线监测技术探讨[J]. 中国环保产业, 2010(8): 41 - 43, 47.
- [9] 刘丽萍, 张妮娜, 张岚, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定矿泉水中 23 种元素[J]. 质谱学报, 2005, 26(1): 27 - 31.

· 简讯 ·

减少煤炭使用助力英国降低碳排放

据新华社电 英国一项最新分析报告说, 英国 2017 年使用的煤炭比前一年减少 19%, 源自化石燃料的二氧化碳排放量同比减少 2.6%, 保持了碳排放持续下降的势头。

英国气候政策网站 Carbon Brief 基于英国政府公布的相关数据, 对英国的碳排放变化进行了分析。结果显示, 自 2012 年开始, 英国碳排放每年都在稳步下降, 如今英国的二氧化碳排放量已经比 1990 年低 38%。

报告说, 煤炭使用减少是近年来英国碳排放下降的一个主要因素, 目前煤炭在英国的主要能源消耗中仅占 5.3%, 远低于 1995 年的 22%。英国政府已承诺在 2025 年前逐步关停所有燃煤发电站。

不过报告也说, 英国要实现减排目标还有很长一段路要走。如数据显示, 2017 年英国与化石能源相关的总体碳排放中, 交通领域使用燃油产生的碳排放放在总量中占约 38%, 高于 2016 年的 36%。英国提出的长期减排目标是, 到 2050 年将碳排放放在 1990 年的基础上减少 80%。

摘自 www.jshb.gov.cn2018 - 03 - 19