

广州夏季大气中碳气溶胶浓度水平及污染特征^{*}

赖森潮¹, 叶计朋², 张颖仪¹, 邹世春¹, 曹军骥³, 李顺诚⁴

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 珠海市城市排水监测站, 广东 珠海 519020

3. 中国科学院地球环境研究所, 陕西, 西安 710075;

4. 香港理工大学城市环境科技与管理研究中心, 香港)

摘要: 2002年6—7月于广州市3个采样点采集 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 样品, 测定了 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 以及元素碳(EC)和有机碳(OC)的浓度。 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 平均浓度分别为 $124.77 \mu g \cdot m^{-3}$ 及 $78.13 \mu g \cdot m^{-3}$ 。 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中的OC浓度分别为 $22.3 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $15.80 \mu g \cdot m^{-3}$, EC浓度分别为 7.78 和 $5.90 \mu g \cdot m^{-3}$, 其中73.8%的OC和77.7%的EC存在于 $PM_{2.5}$ 中。在3个采样点 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中, OC/EC比值均大于2.0, 表明广州夏季大气存在二次污染。各种气象条件对OC、EC浓度及其比值的变化都有不同程度的影响, 其中降水和风速是OC、EC浓度变化的主要气象因素。

关键词: PM_{10} ; $PM_{2.5}$; 有机碳; 元素碳; 广州

中图分类号: X131.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 05-0061-05

碳气溶胶主要由有机碳(organic carbon, OC)和元素碳(elemental carbon, EC)组成, 其中EC主要源于柴油、汽油和煤等燃料燃烧的直接排放以及天然气和生物排放; 而OC则包括由燃烧等过程直接排放的原生有机碳(primary organic carbon, POC)和由先驱性气体在大气中经过复杂的化学反应(气-粒反应)而形成的次生有机碳(secondary organic carbon, SOC)^[1]。EC和OC分别对光产生吸收和散射, 并能引起净冷却效应和使得大气能见度下降。此外, 二者还都是对人体和动物有害有毒物质的潜在载体^[2]。近年来, 由于快速的工业化和城市化进程, 广州及其周边地区大气环境状况日趋严重, 其中, 碳气溶胶的污染不可忽视。

本研究连续采集了广州市夏季大气中不同粒径(PM_{10} 和 $PM_{2.5}$)的颗粒物样品, 通过分析颗粒物中OC、EC的含量, 详细探讨了OC、EC污染水平及其污染特征。本研究可为制定大气污染控制对策提供良好的基础数据。

1 样品采集及其分析

1.1 采样地点及其介绍

按城市功能区特点共设置了3个采样点。

中山大学: 位于广州市海珠区, 周围有居民区, 商业区和学校。采样点临近珠江(100 m), 距

新港西路主干道约500 m, 采样高度约15 m;

黄埔: 黄埔区位于广州以西, 为新兴工业区。这里有发电厂、化工厂、冶炼厂等, 污染排放源较多且相对集中。采样点位于黄埔区中心, 靠近机动车流量较大的黄埔大道, 采样高度约10 m;

龙归: 龙归镇地处广州北郊, 离市中心约18 km, 是典型的城乡结合部。采样点距新、旧广从公路分别约2 km和1 km, 采样高度约10 m。

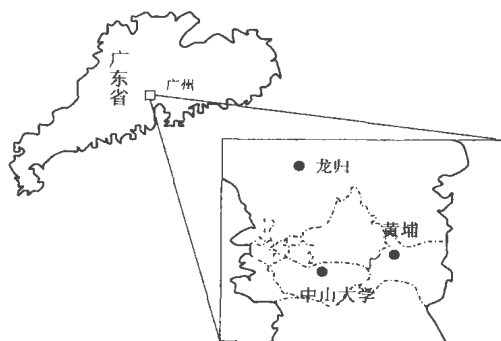


图1 广州采样点分布图

Fig 1 Sampling locations in Guangzhou

1.2 采样及分析

1.2.1 采样仪器及参数 采样仪器为低流量便携式采样器(Airmetrics, USA)。该采样器与Partisol 2000低流量采样器的差别小于5%, 表明使用该采

^{*} 收稿日期: 2004-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20347003); 广东省教育厅基金资助项目

作者简介: 赖森潮(1977年生), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 邹世春; E-mail: ceszsc@zsu.edu.cn

样器采集样品的结果是可信的^[3]。滤膜为微纤维石英滤膜 (Φ 47 mm, Whatman, UK), 使用前于 800 °C 焙烧 2~3 h, 冷却称量。采样流量为 5 L·min⁻¹, 采集时间为 24 h。

1.2.2 样品的采集 2002 年 6 月 26 日至 7 月 22 日。在中山大学每 3 d 采样 1 次, 其它 2 个采样点每 6 d 采样 1 次。每次均同时收集 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 样品。为抵消滤膜暴露在空气以及在样品采集、运输过程中的可能引起的污染, 每 10 d 加采 2 个现场空白样品。共采集样品 46 个。

1.2.3 样品分析 质量浓度采用灵敏度为 1 μg 的电子微量天平 (Mettler M3, Switzerland) 进行称量。OC 和 EC 的分析采用美国沙漠研究所研制的热光反射碳分析仪 (DRI Model 2001), 该仪器采用 NIOSH 认证的热光反射法 (TOR) 进行检测, 检出限为 1.0 μm·m⁻³^[4]。

2 结果与讨论

2.1 OC 和 EC 浓度及其分布

PM₁₀、PM_{2.5}、OC 和 EC 浓度如表 1 所示。PM₁₀ 平均浓度为 124.77±42.52 μg·m⁻³, 符合国家环境空气质量二级标准限值 (150 μg·m⁻³), 但黄埔采样点的 PM₁₀ 平均浓度 (164.19±12.18 μg·m⁻³) 仍高于该限值。统计结果表明, 在所收集的 PM₁₀ 样品中, 有 45% 超标, 最大超标倍数为 2.05。中国目前还未制定 PM_{2.5} 国家标准。根据美国环保局 (EPA) 所制定的国家大气环境标准 (NAAQS), PM_{2.5} 的日平均浓度限值为 65 μg·m⁻³。对照 NAAQS, 3 个采样点的浓度平均值高于 NAAQS。总体 PM_{2.5} 样品浓度的超标率为 45%, 最大超标倍数为 3.86。PM_{2.5} 占 PM₁₀ 浓度的 64.1%, 表明颗粒物细粒子的污染更为严重。

3 个采样点中, 以黄埔 OC 和 EC 的浓度最高, 分别为 19.99 和 7.94 μg·m⁻³ (PM_{2.5}); 28.50 和

10.54 μg·m⁻³ (PM₁₀)。主要来源于附近的工业排放和机动车排放。由于该点附近有稳定的排放源, 因此其浓度变化范围较小。龙归的 OC 和 EC 平均浓度略小于黄埔。中山大学远小于以上 2 点。从采样点情况分析, 龙归的 EC 可能来源于附近的新广从公路和旧广从公路的机动车排放, 中山大学最主要的污染源可能也是机动车排放。而龙归的交通污染情况严重于中山大学, 所以其 OC 和 EC 浓度较高。

与世界上其它城市夏季 OC、EC 浓度相比 (图 2)^[3-11], 广州 PM₁₀ 中 OC 浓度较高, EC 最高; PM_{2.5} 中的 OC 浓度水平接近于北京和上海, 高于国外其他城市的浓度值。可见, 广州的 OC、EC 污染非常严重的, 特别是 OC 污染水平。

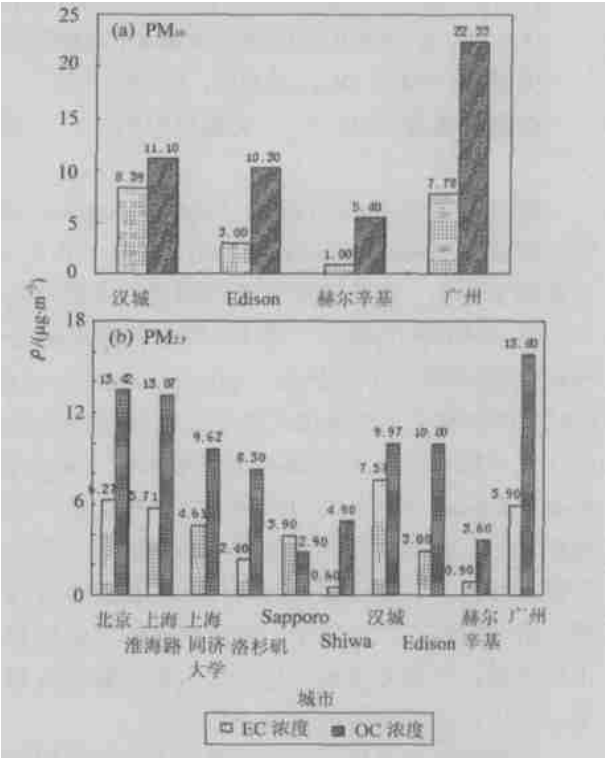


图 2 不同城市夏季 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 OC、EC 的比较
Fig. 2 Comparison of OC and EC concentrations in PM₁₀ and PM_{2.5} with other cities

表 1 PM、OC 和 EC 浓度表

Tah 1 Concentrations of PM, OC and EC at three sampling sites in Guangzhou

样品	采样点	样品数	PM/(μg·m ⁻³)		OC/(μg·m ⁻³)		EC/(μg·m ⁻³)	
			平均±SD	浓度范围	平均±SD	浓度范围	平均±SD	浓度范围
PM _{2.5}	中山大学	10	66.28±15.54	41.40~95.31	13.10±3.00	7.65~19.42	4.80±0.96	3.6~6.87
	黄埔	5	101.73±8.61	89.03~118.76	19.99±1.71	16.91~22.95	7.94±0.94	6.72~9.03
	龙归	5	78.22±31.56	42.21~157.14	17.01±7.38	8.72~35.46	6.46±1.93	2.54~8.42
	平均值	20	78.13±23.69	41.40~157.14	15.80±4.74	7.65~35.46	5.90±1.76	2.54~9.03
PM ₁₀	中山大学	10	102.68±26.07	67.49~169.22	7.84±5.21	9.13~32.02	5.88±1.43	3.77~8.98
	黄埔	5	164.19±12.18	146.09~192.38	28.50±3.84	23.08~36.06	10.54±1.45	8.15~12.89
	龙归	5	129.52±63.69	55.72~288.75	24.72±13.30	12.29~57.98	8.81±3.17	3.71~14.00
	平均值	20	124.77±42.52	55.72~288.75	22.33±8.17	9.13~57.98	7.78±2.71	3.71~14.00

2.2 OC 和 EC 在颗粒物中的分布

OC 和 EC 在 PM₁₀和 PM_{2.5}中所占比例如图 3 所示。OC、EC 在 PM_{2.5}中的比例略高于在 PM₁₀中的比例。其中，以龙归采样点 OC、EC 所占比例最高，这与该点附近有进入广州市区的主干道应该有很大的关系^[1]。总碳（OC 与 EC 之和）在颗粒物中所占的比例均在 20%~30%之间。这与 Ho 等^[12]在同处珠江三角洲的香港所做的结果是接近的。

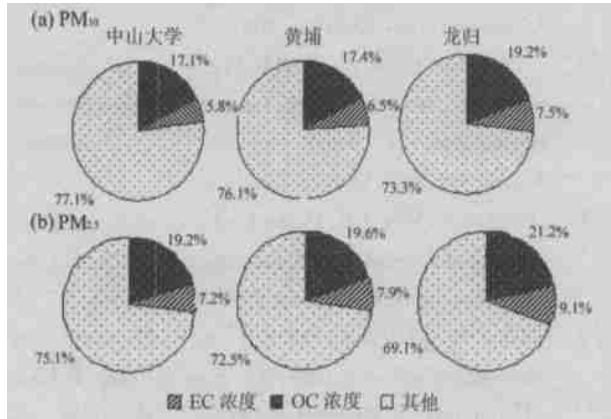


图3 PM₁₀和 PM_{2.5}中 OC 和 EC 的比例

Fig 3 Mass distribution of OC and EC in PM₁₀ and PM_{2.5}

OC 和 EC 的粒径分布如表 2 所示，平均 73.8%的 OC 和 77.7%的 EC 存在于 PM_{2.5}中（表 2），即碳气溶胶主要存在于粒径较细的 PM_{2.5}中。在有些样品中，高达 99.4%的 EC 和 88.5%的 OC 存在于 PM_{2.5}中，表明细粒子 PM_{2.5}中碳气溶胶的污染更加严重。

表 2 OC 和 EC 在 PM₁₀和 PM_{2.5}中的分布

Tab 2 Size distributions of OC and EC

采样点	OC, (PM _{2.5} /PM ₁₀)/%		EC, (PM _{2.5} /PM ₁₀)/%	
	变化范围	平均值±SD	变化范围	平均值±SD
中山大学	59.1~88.5	75.5±4.4	60.1~99.4	79.3±5.5
黄埔	54.0~80.2	71.4±7.5	52.9~87.6	76.8±9.6
龙归	61.2~83.3	72.9±5.4	60.1~92.6	75.3±8.8
平均值	54.0~88.5	73.8±5.7	52.9~99.4	77.7±7.5

由于 EC 比较稳定，通常不进行大气化学反应，所以常被用做人为污染源的示踪物。当大气化学反应活跃的时候，OC 中的次生有机碳（SOC）含量上升，从而导致 OC/EC 比值的增加。通过考察 OC/EC 比值可研究碳气溶胶的排放和转化特征^[13]。一般认为当 OC/EC 的比值超过 2.0 时，即表明 SOC 的存在^[1]。本研究中，PM₁₀中 OC/EC 平均值分别为：中山大学，3.0；黄埔，2.7；龙归，2.7。PM_{2.5}中 OC/EC 分别为：中山大学，2.8；黄埔，2.6；龙归，2.7。这表明各

采样点都出现了不同程度的光化学反应，并产生 SOC。这与广州夏季的气象条件如日照充足、湿度较高等因素是密切相关的。

2.3 OC/EC 比值和相关性分析

研究 OC 和 EC 的相关性，可以预测碳气溶胶的来源，从而定性分析碳气溶胶的来源^[13]。图 4 给出了 PM₁₀和 PM_{2.5}中 OC、EC 相关性分析结果。可见，在中山大学和龙归采样点，OC 与 EC 都有较好的相关性（R>0.83）。表明中山大学和龙归两点的 OC 和 EC 有相同的污染来源，即机动车排放。在黄埔采样点，OC 和 EC 相关性较差，R 分别为 0.483（PM_{2.5}）和 0.612（PM₁₀）。该采样点主要受机动车排放和工业污染影响。由于各排放源对 OC 和 EC 的贡献不尽相同，产生 SOC 的前驱物质与 EC 来源亦不同，从而导致 OC 与 EC 的相关性变差。

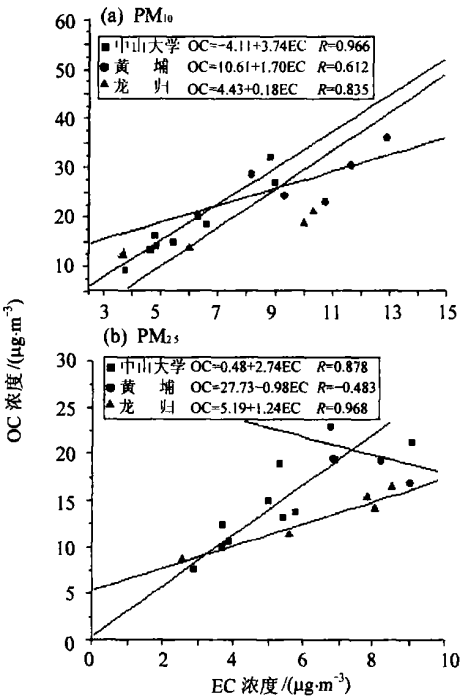


图4 PM₁₀和 PM_{2.5}中 OC 和 EC 的相关性

Fig 4 Correlation between OC and EC in PM₁₀ and PM_{2.5}

2.4 气象条件对 OC、EC 浓度的影响

各采样点 OC、EC 的浓度变化范围较大（表 1），但各采样点 OC、EC 浓度和 OC/EC 比值随时间的变化趋势相似。由于采样期间各采样点附近的污染源情况稳定，因此，气象条件是导致 OC、EC 浓度和 OC/EC 比值随时间波动的重要因素。

将采样期间的气温、相对湿度、气压、风向、风速及降水量等气象数据（广东省气象局提供）与 OC、EC 的污染水平、OC/EC 的比值进行对比分

析,发现在诸多因素中,降水量和风速对 OC、EC 的浓度、OC/EC 比值等都有较大的影响。其中降水的影响最明显,在降雨期 (6.30 ~ 7.8 和 7.15 ~ 7.22),OC 和 EC 浓度均有不同程度的下降。而 EC 较稳定,可溶性成分少,因此,降水对其影响相对较小,而对可溶性大的 OC 的则影响显著^[14,15]。因此,当降水量增加,OC/EC 比值随之减小。此外,风速也可影响污染物的扩散。本研究中,除 7 月 9 日外,风速较高时的 OC、EC 浓度水平一般较低。

研究中也发现,某些气象因素与 OC、EC 浓度的关联性并不强。如在黄埔,降水和风速对 PM_{2.5} 中的 EC 的影响就比较小。这可能是因为黄埔采样点附近污染源多而且排放稳定,各种气象因素的影响相对会小些。

3 结 论

本研究通过对广州市夏季不同粒径颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 中 OC 和 EC 的浓度分析,探讨了广州市大气碳气溶胶污染水平及其分布特征。结果表明,可吸入性颗粒物以 PM_{2.5} 为主,约占 PM₁₀ 质量的 64.1%。广州 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中的 OC 水平明显高于国内外其他城市。工业区的污染更为严重。EC 则处于中等偏高的水平。总碳占颗粒物含量的 20% ~ 30%。OC、EC 主要存在于 PM_{2.5} 当中。研究还发现,3 个采样点的 OC/EC 比值都比较高,均大于 2.0,表明存在二次污染。OC、EC 变化范围较宽,受气象因素的影响比较大。其中,降水和风速是影响 OC、EC 变化的两个主要的气象因素。

参考文献:

[1] SHEINFELD J H, PANDE S N. Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1998: 700—703.
[2] 邹世春,赖森潮,肖健,等. 碳气溶胶的释放、转移和转化研究进展 // 环境科学与技术研究 [M]. 广州: 中山大学出版社,2002: 201—203.
[3] CAO J J, LEE S C, HO K F, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River delta [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 1451—1460.

[4] HE K B, YANG F M, MA Y L, et al. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 4959—4970.
[5] YE B M, JI X L, YANG H Z, et al. Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for 1-year period [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 499—510.
[6] CHOW J C, WATSON J G, FUJITA E M, et al. Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the southern California air quality study [J]. Atmospheric Environment, 1994, 28: 2061—2080.
[7] OHTA S, HORI M, YAMAGATA S, et al. Chemical characterization of atmospheric fine particles in Sapporo with determination of water content [J]. Atmospheric Environment, 1998, 32: 1021—1025.
[8] PARK S S, KIM Y J, FUNG K. Characteristics of PM_{2.5} carbonaceous aerosol in the Shiwa industrial area, South Korea [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 657—665.
[9] KIM Y P, MOON K C, LEE J H, et al. Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 2751—2758.
[10] VIIDANOJA J, SILLANPAA M, LAAKIA J, et al. Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 3183—3193.
[11] WATSON J G, JUDITH C C, et al. Differences in the carbon composition of source profiles for diesel and gasoline powered vehicles [J]. Atmospheric Environment, 1994, 28: 2493—2505.
[12] HO K F, LEE S C, YU J M C, et al. Carbonaceous characteristics of atmospheric particulate matter in Hong Kong [J]. The Science of the Total Environment, 2002, 300: 59—57.
[13] TUPIN B J, CARY R A, HUNTZICKER J J. An *in situ*, time-resolved analyzed for aerosol organic and elemental carb[J]. Aerosol Science Technology, 1990, 12: 161—171.
[14] CORRIGAN C E, NOVAKOV T. Cloud condensation nucleus activity of organic compounds: a laboratory study [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 2661—2668.
[15] 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.

Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols during Summer Period in Guangzhou

LAI Sen chao¹, YE Ji peng², ZHANG Ying yi¹, ZOU Shi chun¹, Cao Jun ji³, LEE Shun cheng⁴

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Zhuhai Municipal Drainage Monitoring Center, Zhuhai 510920, Guangdong, China;

3. Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China;

4. Research Centre for Urban Environmental Technology and Management,
The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract: To characterize carbonaceous aerosol pollution in Guangzhou, PM₁₀ and PM_{2.5} samples were collected using a mini volume sampler in three sites during June to July, 2002. The organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) were analyzed by thermal/optical analysis method. The average mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} were 124.77 and 78.13 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The average concentrations of OC in PM₁₀ and PM_{2.5} were 22.3 and 15.80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and EC were 7.78 and 5.90 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. About 70% ~ 80% of OC and EC occurred in PM_{2.5}. Moreover, OC/EC ratio either in PM₁₀ or in PM_{2.5} exceeded 2.0. These results suggest that there exists secondary of pollution organic aerosols in ambient air of Guangzhou. The meteorological conditions, especially the rainfall and wind speed have significant effect on the ambient concentrations of OC and EC, as well as OC/EC ratio.

Key words: PM₁₀; PM_{2.5}; organic carbon; elemental carbon; Guangzhou city

(上接第 57 页)

Determination of Clindamycin by Capillary Electrophoresis with High Frequency Conductivity Detection

XU Jian jun¹, ZHAI Hai yun¹, CHEN Zuan guang², CAI Pei xiang¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Pharmaceuticol Sciences, Sun Yat sen University, Guangzhou 510089, China)

Abstract: Determination of clindamycin by capillary electrophoresis with high frequency conductivity detection was first established. The key factors for separation and determination were studied and the best analysis conditions were obtained. The clindamycin in clindamycin hydrochloride capsules could be separated and detected in the running medium of 2.4 mmol/L glycine + 0.8 mmol/L citric acid + 4.0 mmol/L H₃BO₃ (pH=6.5) at separation voltage of 20.0 kV. Under the chosen conditions, the linear concentration of clindamycin ranged from 1.5 $\mu\text{g/mL}$ to 120.0 $\mu\text{g/mL}$, the limit of detection reached 0.5 $\mu\text{g/mL}$. The method was used for analysis of clindamycin in clindamycin hydrochloride capsules satisfactorily with a recovery of 93.6% ~ 98.9%.

Key words: capillary electrophoresis; high frequency conductivity detection; contactless conductivity detection; clindamycin; clindamycin hydrochloride capsules