

基于放射性碳及稳定碳同位素比的 大气细颗粒物中有机污染物来源的分析

刘 卫¹, 李 燕¹, 许忠扬^{1,2}, 吴伟伟^{1,3}, 林 俊¹, 王广华¹

(1. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800;

2. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001; 3. 重庆邮电大学 光电工程学院, 重庆 400065)

摘要: 建立了一套基于放射性碳及稳定碳同位素比定量估算大气细颗粒物 PM_{2.5}(动力学直径 $d_a \leq 2.5 \mu\text{m}$) 中有机污染物来源的方法,并用该方法初步估算上海市宝山地区大气 PM_{2.5} 中有机污染物的来源。结果表明,宝山区冬季大气颗粒物中有机污染物的来源主要来自石化产物,占到了总量的 64.7%,而非石化产物只有 35.3%;其中石化燃料产物分担率中主要是机动车尾气的贡献,非石化燃料产物分担率中可能主要是二次扬尘。

关键词: 大气颗粒物;有机污染物;碳同位素

中图分类号: X513 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2009)02-0023-04

Partitioning Sources of Organic Pollutants in Fine Airborne Particles Based on Specific Activities of ¹⁴C and Stable Carbon Isotopic Compositions

Liu Wei¹, Li Yan¹, Xu Zhongyang^{1,2},

Wu Weiwei^{1,3}, Lin Jun¹, Wang Guanghua¹

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800; 2. School of Nuclear Science & Technology, Nanhua University, Hengyang 421001; 3. College of Electroning Engineering, Chongqing University of Post and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

Abstract: The specific activities of ¹⁴C and stable carbon isotopic compositions were used to partition the sources. The fractional distribution of the sources of organic pollutants in fine airborne particles PM_{2.5}, collected from Baoshan District, Shanghai City, was also primarily determined. The organic pollutants in the PM_{2.5} originated mainly from the fossil products, whose accounted for 64.7% of the total organic pollutants while the

non-fossil products accounted for 35.3%. The vehicle exhaust was main origination of the fossil products while the second fugitive dust for the non-fossil products.

Key words: airborne particles; organic pollutant; carbon isotopic composition

大气颗粒物作为大气污染的重要组成形式,对环境、气候、人类健康造成了巨大的危害。颗粒物的粒径不同,进入人体的部位不同,从而对人体产生的危害也就不同。细颗粒 PM_{2.5}(动力学直径 $d_a \leq 2.5 \mu\text{m}$)与粗颗粒物($2.5 \mu\text{m} \leq d_a \leq 10 \mu\text{m}$)相比,更易沉积到肺叶、呼吸细支气管及肺泡,从而更易造成呼吸道和肺部疾病^[1]。大气颗粒物中绝大多数有机物是致癌、致畸、致变物质,且 81.9% 的有机物集中于 PM_{2.5} 中^[2]。为了保护人体健康,必须减少和消除大气颗粒物 PM_{2.5} 中的有机污染物,为此,首先必要定量估算 PM_{2.5} 中有机污染物的来源。

大气颗粒物 PM_{2.5} 中有机污染物的成分复杂,目前常规的元素含量分析法^[3]、发展中的扫描质子微探针(SPM)^[4-5]和同步 X 荧光(SXRF)^[6]都难以实现对它来源的定量估算。碳是有机污染物中普遍存在的一种元素,它以有机碳(OC)的形式存在于有机物污染物中。它有 3 种同位素:¹²C、¹³C 和 ¹⁴C,其中 ¹⁴C 是半衰期为 5 730 年的放射性核素。碳同位素组成从污染源到受体的过程中,同位素分馏现象不明显,而且来自不同污染源的大气颗粒物的稳定碳同位素比 $\delta(^{13}\text{C})$ 不同。因此,利用 PM_{2.5} 中 OC 的碳同位素组成可以示踪 PM_{2.5} 中有机污染物的来源。美国于 1994 年通过大气颗粒物中 ¹⁴C 值报告了加利福尼亚州 PM_{2.5} 大气颗粒物的来源^[7]。日本用同样的方法于 2004 年报道了东京市 PM₇ 中 4 个粒径的大气颗粒物中石化燃料和非石化燃料的分担率及分担率的季节变化^[8-9]。我国也在 20 世纪 90 年代后期开始了 AMS 方法在大气气溶胶来源研究中的应用^[3],并报道了北京中关村等区域大气总悬浮颗粒物(TSP)在非采暖期和采暖期的生物

收稿日期:2008-11-18。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:10775174;人事部留学回国人员基金项目;中国科学院知识创新工程重要方向项目,编号:KJ CX-3SYW-N3;上海应用物理研究所领域前沿项目,编号:90070301;中国科学院重点实验室开放基金。

第一作者简介:刘卫(1966-),研究员,博士,从事核技术在环境科学中的应用。E-mail:liuwei@sinap.ac.cn。

源和矿石源的分担率。但目前国内外还没有有关大气颗粒物中有机污染物来源的报道。本研究中将建立一套基于放射性碳及稳定碳同位素比定量估算 $PM_{2.5}$ 中有机污染物来源的方法,并用该方法初步估算上海宝山地区大气 $PM_{2.5}$ 中有机污染物的来源。

1 实验方法

1.1 $PM_{2.5}$ 中有机污染物来源的定量估算

1.1.1 基本原理

大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 中的碳主要以有机碳(OC)和元素碳(EC)的形式存在。OC 和 EC 的燃烧温度分别为 340、650 $^{\circ}C$ ^[10]。340 $^{\circ}C$ 的温控下可定量分析大气颗粒物中的 OC 量。 $PM_{2.5}$ 中 OC 的主要来源可分为非石化产物(植物燃烧产物、土壤扬尘)和石化产物(煤燃烧产物和机动车尾气排放物)。石化燃料(煤、石油等)的形成时间远远大于 ^{14}C 的半衰期,导致石化燃料中无 ^{14}C 。 $PM_{2.5}$ 中 OC 的 ^{14}C 值被用生物成因碳质量分数(percent biogenic carbon)表示时,直接反映 $PM_{2.5}$ 中有机污染物来自非石化燃料的分担率(f_{nf})。 $PM_{2.5}$ 有机污染物中来自石化燃料(煤燃烧产物和机动车尾气排放物)分担率(f_i)可确定为 $1-f_{nf}$ 。通过比较 OC、植物燃烧产物和土壤颗粒中的 $\lambda(^{14}C)$,由 $\lambda(^{14}C)$ 的质量守恒,可确定 $PM_{2.5}$ 有机污染物中来自土壤粉尘和植物燃烧产物的分担率。石化燃料起因的大气颗粒物中无

^{14}C ,但有 ^{13}C 的存在。比较 OC、非石化燃料、煤燃烧产物以及机动车尾气排放物中的 $\delta(^{13}C)$ 值,根据 $\delta(^{13}C)$ 的质量守恒,可确定 $PM_{2.5}$ 有机污染物中来自燃煤排放物和机动车尾气的分担率。该原理图如图 1。

2.1.2 定量估算

$PM_{2.5}$ 中 OC 的 ^{14}C 值被用生物成因碳质量分数直接反映 $PM_{2.5}$ 中有机污染物来自非石化燃料的分担率(f_{nf})。考虑到 50 年代后期到 60 年代初核爆的影响, $PM_{2.5}$ 中有机污染物来自非石化燃料的分担率为

$$f_{nf} = \frac{\lambda(\frac{^{14}C}{^{12}C})_o}{0.8056 \times \lambda(\frac{^{14}C}{^{12}C})_H} \times 100. \quad (1)$$

$\delta(^{13}C)$ 可表示为

$$\delta(^{13}C) = \left[\frac{\delta(\frac{^{13}C}{^{12}C})_o}{\delta(\frac{^{13}C}{^{12}C})_P} - 1 \right] \times 1000, \quad (2)$$

式中, $\lambda(\frac{^{14}C}{^{12}C})_o$ 和 $\lambda(\frac{^{14}C}{^{12}C})_H$ 分别代表 OC 和标准样品(SRM4990C, Oxalic Acid II)中的 ^{14}C 对 ^{12}C 的比值; $\delta(\frac{^{13}C}{^{12}C})_o$ 和 $\delta(\frac{^{13}C}{^{12}C})_P$ 分别代表 OC 和标准样品(Pee Dee Belemnite)中的 ^{13}C 对 ^{12}C 的比值。

1) $PM_{2.5}$ 有机污染物中土壤扬尘和植物燃烧产物分担率的确定。

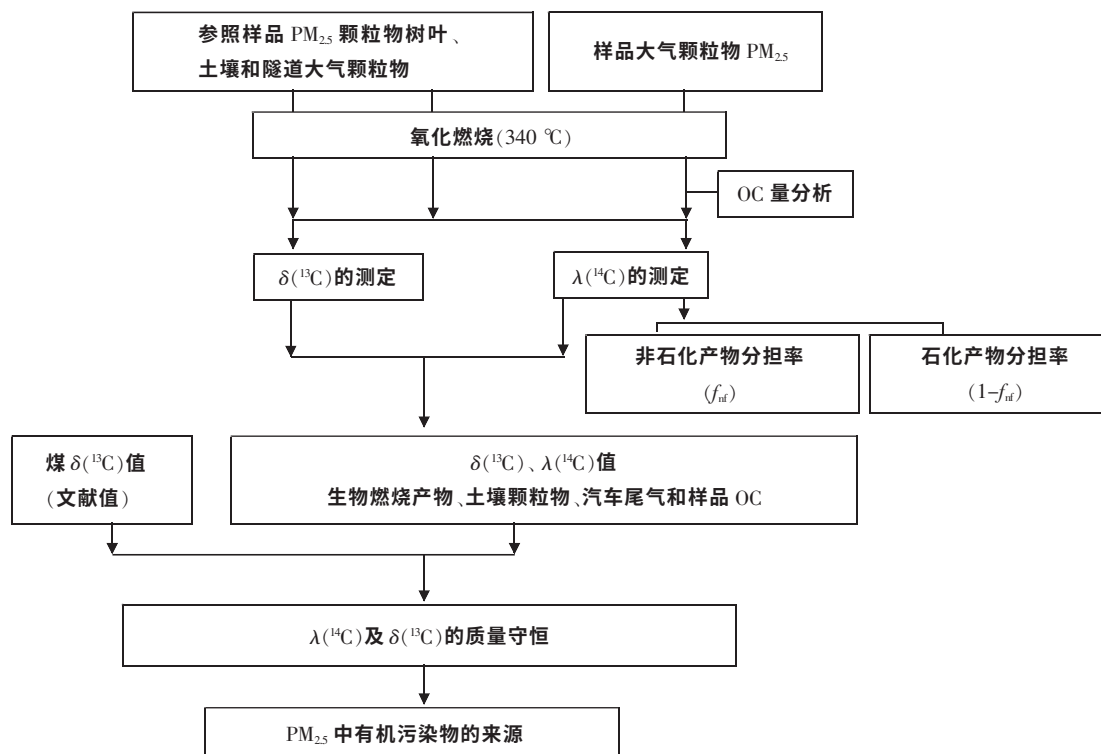


图 1 $PM_{2.5}$ 中有机污染物来源的分析原理图

Fig.1 Schematic method for partitioning the sources of organic pollutants in $PM_{2.5}$

根据 $\lambda(^{14}\text{C})$ 的质量守恒原理,有

$$f_s = \frac{\lambda(^{14}\text{C}_i) - \lambda(^{14}\text{C}_p)f_{nf}}{\lambda(^{14}\text{C}_s) - \lambda(^{14}\text{C}_p)}, \tag{3}$$

$$f_p = f_{nf} - f_s, \tag{4}$$

式中, $\lambda(^{14}\text{C}_i)$ 、 $\lambda(^{14}\text{C}_s)$ 和 $\lambda(^{14}\text{C}_p)$ 分别代表 i 地点 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC, 与大气颗粒物相同粒径的土壤灰尘以及植物燃烧产物中的 $\lambda(^{14}\text{C})$ 值; f_s , f_p 和 f_{nf} 分别代表 i 地点 $\text{PM}_{2.5}$ 有机污染物中来自土壤扬尘、植物燃烧产物和非石化燃料所占的分担率。

2) $\text{PM}_{2.5}$ 有机污染物中煤燃烧产物和机动车尾气排放物分担率的确定。

由 $\delta(^{13}\text{C})$ 的质量守恒原理,得

$$f_v = \frac{\delta(^{13}\text{C}_i) - \delta(^{13}\text{C}_s)f_s + \delta(^{13}\text{C}_p)f_p - \delta(^{13}\text{C}_c)(1 - f_{nf})}{\delta(^{13}\text{C}_v) - \delta(^{13}\text{C}_c)}, \tag{5}$$

$$f_c = f_t - f_v, \tag{6}$$

式中, $\delta(^{13}\text{C}_s)$ 和 $\delta(^{13}\text{C}_p)$ 分别代表 OC 中土壤扬尘和植物燃烧产物的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值; $\delta(^{13}\text{C}_v)$ 和 $\delta(^{13}\text{C}_c)$ 分别代表机动车尾气和煤燃烧排放物的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值; f_v 、 f_c 分别代表机动车尾气和煤燃烧排放物在 OC 中的分担率。

2.2 样品采集和测量

2006 年 12 月 4~11 日期间,同时采集上海宝山钢铁研究院(GYS)内大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,GYS 境内表层 0~5 cm 深处土壤和各种植物新叶。大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 的采样高度为 18 m,采样膜是直径 9 cm 的石英膜(Whatman 公司);采样器为 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}-2$ 型颗粒物采样器(北京地质仪器厂迪克公司)。采样前石英膜在 650 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 6 h,消除膜上所有可能存在的碳,放入恒温处理 48 h,在赛多利斯(Satorius)微量天平(天平的精确度是 0.000 01g)上精确称重、待用。采样时安装上 $\text{PM}_{2.5}$ 采集头,并由串联煤气表准确记录采样的空气,流量约控制在为 80 L/min 左右。

样品采集后,载有大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 的石英膜恒温恒湿处理 48 h 后称重,差减法确定大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量。土壤颗粒物经干燥、研磨、过筛,在手套箱中经 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物采样器再次采集,得到 $\text{PM}_{2.5}$ 的土壤颗粒物;树叶经超声波、纯净水清洗、干燥、研磨、过筛;将载有 $\text{PM}_{2.5}$ 土壤颗粒物的石英膜、载有 $\text{PM}_{2.5}$ 大气颗粒物的石英膜和植物粉末放入-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰柜中保存。

载有 $\text{PM}_{2.5}$ 土壤颗粒物的石英膜、载有 $\text{PM}_{2.5}$ 大气颗粒物的石英膜和 3 mg 的植物粉末在 340 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 5 h,生成的气体经 800 $^{\circ}\text{C}$ 氧化铜的催化氧化、加速器质谱仪(AMS)前处理系统的 CO_2 纯化,纯化后的含有 0.1 mg 碳的 CO_2 由同位素质谱仪(Finnigan MAT-252, Thermo Quest Inc., 德国)测定 $\delta(^{13}\text{C})$ 值。其余的纯化 CO_2 被制备成含有 1.0 mg 碳的石墨样品,由 AMS(High Voltage Engineering Europe, 荷兰)确定 $\lambda(^{14}\text{C})$ 值。

2 分析与讨论

GYS 处大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 、表层 0~5 cm 处土壤和植物新叶 $\lambda(^{14}\text{C})$ 和 $\delta(^{13}\text{C})$ 值如表 1。可以看出,GYS 地区 $\text{PM}_{2.5}$ 大气颗粒物中有机污染物中来自非石化燃料产物的分担率为 35.3%;来自石化燃料产物的分担率为 64.7%。如果不考虑大气环境的降尘影响,表层土壤中的 $\lambda(^{14}\text{C})$ 值应该与土壤上植物中的 $\lambda(^{14}\text{C})$ 值无显著差异^[14]。GYS 境内 0~5 cm 土壤中的 $\lambda(^{14}\text{C})$ 值明显小于植物的 $\lambda(^{14}\text{C})$ 值,由此可能可以推断:GYS 境内 0~5 cm 深处土壤主要是以大气颗粒物的降尘为主。0~5 cm 深处土壤中的 $\lambda(^{14}\text{C})$ 值与植物的 $\lambda(^{14}\text{C})$ 值相比,更接近大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 的 $\lambda(^{14}\text{C})$ 值,说明 GYS 地区 $\text{PM}_{2.5}$ 有机污染物中 35.3% 的非石化燃料产物分担率中可能主要来自扬尘,也就是二次扬尘。将土壤和植物的 $\lambda(^{14}\text{C})$ 值代入式(3),无法得到土壤扬尘的分担率。究其原因,可能在于所取土壤样品的厚度过大,导致土壤样品中 $\lambda(^{14}\text{C})$ 值无法代表扬尘中的实际值。为此,在今后的工作中应对更表层土壤进行取样、测定。比较 OC 和各参照样品的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值,只有石油的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值可能小于或接近 OC 的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值,由此可能可以认为,GYS 地区 $\text{PM}_{2.5}$ 有机污染物中 64.7% 的石化燃料产物分担率中主要是来自机动车尾气的贡献。这一结论与实际采样地点的地理环境相符。采样点正好处在高架桥边,高架桥的车流量大。由于无法确定土壤扬尘的分担率,从而无法确定非石化燃料产物的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值,进而无法定量分析汽车尾气和燃煤的分担率。此外,表 1 给出了石油的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值,且该值来自参考文献。上海市区的机动车有以汽油为燃料的,也有以天然气为燃料的,天然气中的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值为 -42.2‰^[12](表 1),小于石油的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值,表中石油 $\delta(^{13}\text{C})$ 值可能无法代表上海市机动车尾气中的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值,所以,在将来的工作中,将对典型隧道中大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 进行采样,得到隧道 $\text{PM}_{2.5}$ 大气颗粒物中 OC 的 $\lambda(^{14}\text{C})$ 值和 $\delta(^{13}\text{C})$ 值的关系,估算出 $\lambda(^{14}\text{C})$ 为 0 时的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值,即上海市机动车尾气中的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值。

表1 GYS 处 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物中有机碳和污染源中的 $\lambda(^{14}\text{C})$ 和 $\delta(^{13}\text{C})$ 值
Tab.1 The $\lambda(^{14}\text{C})$ and $\delta(^{13}\text{C})$ vales in both OC collected from GYS and its sources

	土壤颗粒物	树叶	机动车尾气	燃煤颗粒物	有机碳
$\lambda(^{14}\text{C})/\%$	46.4±5.9 ^b	102.4±0.3	0	0	35.3±3.5
$\Delta(^{13}\text{C})/\text{‰}^a$	-539±58.5 ^b	23.6±2.5	-1 000	-1 000	-619.5±67.5
$\delta(^{13}\text{C})/\text{‰}^c$	-17.9	-30.96	-20~-35 ^e	-23.5 ^e	-34.6
			-42.5 ^d		

注:a): $\delta(^{13}\text{C}) = \left[\frac{\delta(^{13}\text{C})_o}{\delta(^{13}\text{C})_p} - 1 \right] \times 1\,000$; b): 深度范围: 0~5 cm; c) 和 d): 分别是石油^[11]和天然气^[12]; e): 中国煤(山西和华北地区煤)^[13]。

3 结论

本研究中通过建立一套基于放射性碳及稳定碳同位素比定量估算大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 中有机污染物来源的方法,并用该方法初步估算了上海宝山地区大气 $PM_{2.5}$ 中有机污染物的来源,得到以下几点结论:

1)放射性碳及稳定碳同位素比能够定量估算 $PM_{2.5}$ 中有机污染物的来源;

2)上海市宝山区冬季大气颗粒物中有机污染物的来源主要是石化产物,占到了总量的 64.7%,而非石化产物只有 35.3%;其中石化燃料产物分担率中主要是机动车尾气的贡献,非石化燃料产物分担率中可能主要是二次扬尘;

3)有必要确定更表层土壤中的 $\lambda(^{14}C)$ 值和 $\delta(^{13}C)$ 值,确定上海市机动车尾气中的 $\delta(^{13}C)$ 值。

参考文献 (References):

- [1] PETERS A, WICHMANN H E, TUCH T, et al. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles[J]. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 1997, 155: 1 376-1 383.
- [2] 黄虹,李顺诚,曹军骥,等.气溶胶有机碳元素碳基本特征研究的前沿动向[J].环境科学与技术,2005,28(3):112-115
- [3] 现代核分析技术及其在环境科学中的应用项目组. AMS 方法在大气气溶胶来源研究中的应用[M]//核分析技术与环境科学.北京:原子能出版社,1997:222.
- [4] LI X, ZHU J, GUO P, et al. Preliminary studies on the source of PM_{10} aerosol particles in the atmosphere of Shanghai City by analyzing single aerosol particles[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2003, B 210: 412-417.

- [5] YUE W S, LI X, LIU J, et al. Characterization of $PM_{2.5}$ in the ambient air of Shanghai City by analyzing individual particles[J]. Science of the Total Environment, 2006, 368: 916-925.
- [6] LI X, YUE W, IIDA A, et al. A study of the origin of individual $PM_{2.5}$ particles in Shanghai air with synchrotron X-ray fluorescence micro-probe[J]. Nucl Instr and Meth, 2007, B 260: 336-342.
- [7] LYNN M Hildemann. Sources of urban contemporary carbon aerosol [J]. Environmental Science Technology, 1994, 26, 1 565-1 576.
- [8] ENDO M, YAMAMOTO N, YOSHINAGA J, et al. ^{14}C measurement for size - fractionated airborne particulate matters [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 6 263-6 267.
- [9] SHIBATA K, ENDO M, YAMAMOTO N, et al. Temporal variation of radiocarbon concentration in airborne particulate matter in Tokyo[J]. Radiocarbon, 2004, 46: 485-490.
- [10] SZIDAT S, JENK T M, GAGGELER H W, et al. THEODORE, a two step heating system for the EC/OC determination of radiocarbon (^{14}C) in the environment[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004, 223-224: 829-836.
- [11] 酒井均,松久幸敬.安定同位体地球化学[M].东京:东京大学出版社,1996.
- [12] FUMIKO Nakagawa, URUMU Tsunogai, DAISUKE D Komatsu, et al. Automobile exhaust as a source of ^{13}C - and D-enriched atmospheric methane in urban areas[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36: 727-738.
- [13] 唐国军,等.华北地区石炭纪煤的 $\delta^{13}C$ 特征及其古地理意义[G]//北京大学“筠政学者”论文集,2000:317-326.
- [14] LIU W, MORIIZUMI J, YAMAZAWA H, et al. Depth profiles of radiocarbon and carbon isotopic compositions of organic matter and CO_2 in a forest soil[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2006, 90 (3): 210 -223.

第十届全国气溶胶年会暨第六届海峡两岸气溶胶会议通知(第一轮)

中国颗粒学会气溶胶专业委员会(<http://www.chiast.cn/>)定于 2009 年 7 月 26 日~8 月 1 日在吉林省长春市举行“第十届全国气溶胶年会暨第六届海峡两岸气溶胶会议”。本次会议由中国科学院地球环境研究所、吉林省气象局、中国科学院大气物理研究所、中国颗粒学会、吉林省气象学会主办。

一、会议内容:1)气溶胶物理化学特性及源解析;2)气溶胶测量与仪器分析;3)室内外气溶胶污染;4)气溶胶与人体健康;5)气溶胶的气候与环境影响;6)气溶胶控制技术。

二、会议日程:2009 年 7 月 26 日报到,7 月 27—28 日大会报告和会议交流,7 月 29 日—8 月 1 日野外考察。

三、大会特邀报告及专题讲座(待定):将邀请若干名国内外气溶胶研究著名学者做大会报告。

四、会议筹备日程表:2009 年 2 月 10 日,会议第一轮通知;2009 年 6 月 20 日,会议第二轮通知,会议论文接收截止(其中台湾论文摘要截止时间为 4 月 15 日);2009 年 7 月 20 日,会议第三轮通知。

五、会议收费:注册费:国内及港台会议代表为 1200 元,

学生代表 800 元,包括资料费、专题讲座费、会议费等;考察费用 900 元或 1300 元。住宿费用自理。

六、会议论文:会议接受未发表过的论文(电子版,中英文均可),请将论文传至: zjm@ieecas.cn (周家茂 电话:029-88326128)。会议上评选大会优秀论文。评审通过的英文论文推荐给《Particuology》(SCIE)。论文收稿截止时间:6 月 20 日,其中台湾论文摘要截止时间为 4 月 15 日。

七、会务组成员:

曹军骥(中国科学院地球环境研究所)

电话:029-88326488, E-mail: cao@loess.llqg.ac.cn

高枳亭(吉林省气象局气象科学研究所)

电话:0431-87974341, E-mail: ztgtq@sina.com

崔桂云(中国科学院大气物理研究所)

电话:010-82995133, E-mail: cgy@tea.ac.cn

袁中新(高雄中山大学)

电话:+886-7-5252000 转 4409

E-mail: ycsngi@mail.nsysu.edu.tw