

碳组分 EC/OC 来源解析方法研究

葛连江¹ 姜欣² 韦贞鸽¹ 文超¹ 赵洋¹

1 河南省郑州生态环境监测中心

2 河南鑫福盛环保设备有限公司

DOI:10.32629/eep.v9i4.3155

[摘要] 大气颗粒物中碳的组成,特别是元素碳(EC)和有机碳(OC),是影响城市空气质量以及区域气候的重要组成。对于EC/OC的来源解析,学界已经发展出很多技术路线,有化学质量平衡模型、正矩阵分解模型、特征比值法、同位素示踪技术等。各种方法原理不同,适用条件不同,数据要求也不同,单一的方法不能全面地反映碳质气溶胶的来源格局。本文对现有的EC/OC来源解析方法进行系统的理论框架和技术要点梳理,比较分析不同的方法在样品采集、化学表征、模型建立、结果验证等各个环节的技术特点和不足,对多方法联用策略和二次有机碳(SOC)估算手段的研究现状进行评述。在此基础上提出一些方法优化的方向以及未来的研究需求,以供EC/OC来源解析研究使用。

[关键词] 元素碳/有机碳; 来源解析; 受体模型; 二次有机碳

中图分类号: O175.11 文献标识码: A

Research on Carbon Component EC/OC Source Analysis Method

Lianjiang Ge¹ Xin Jiang² Zhengge Wei¹ Chao Wen¹ Yang Zhao¹

1 Zhengzhou Ecological Environment Monitoring Center, Henan Province

2 Henan Xinfusheng Environmental Protection Equipment Co., Ltd

[Abstract] The composition of carbon in atmospheric particulate matter, especially elemental carbon (EC) and organic carbon (OC), is an important component that affects urban air quality and regional climate. For the source analysis of EC/OC, the academic community has developed many technical routes, including chemical mass balance models, positive matrix factorization models, characteristic ratio methods, isotope tracing techniques, etc. Various methods have different principles, applicable conditions, and data requirements, and a single method cannot fully reflect the source pattern of carbonaceous aerosols. This article systematically summarizes the theoretical framework and technical points of existing EC/OC source analysis methods, compares and analyzes the technical characteristics and shortcomings of different methods in various aspects such as sample collection, chemical characterization, model establishment, and result verification, and reviews the research status of multi method combination strategies and secondary organic carbon (SOC) estimation methods. On this basis, some directions for optimizing methods and future research needs are proposed for use in EC/OC source analysis research.

[Key words] elemental carbon/organic carbon; Source analysis; Receptor model; Secondary organic carbon

大气细颗粒物(PM_{2.5})的化学组成直接影响它对人体健康造成的危害以及它的辐射强迫性。碳质气溶胶是PM_{2.5}的主要成分之一,一般占PM_{2.5}质量浓度的20%到50%,其中元素碳(EC)和有机碳(OC)是最重要的两种组分。EC主要是由化石燃料、生物质的不完全燃烧产生的,化学性质稳定,常被用作一次人为排放的示踪物;OC的来源更加复杂,既包括一次排放的有机物,也包括由气态前体物经过大气化学反应生成的二次有机碳(SOC)。

厘清EC和OC的来源组成,对制定有针对性的减排措施、改善空气质量有重大的科学支撑意义。但是大气中碳组分的来源是多源叠加的,而且SOC的形成过程受到气象条件、氧化剂浓度、前体物种类等因素的影响,因此源解析工作比较困难。近些年来,国内外对于EC/OC来源解析方面已经取得了一些成果,不过不同方法之间适用条件及不确定性还没有进行系统的比较。本文就该问题,对主流解析方法的理论基础和应用情况做全面的论述。

1 碳组分EC/OC的来源与大气行为特征

1.1 EC与OC的主要来源类型

EC在大气化学中又称为黑碳(BC),是燃烧过程中有机物在高温缺氧条件下形成的炭化产物。其排放源有机动车尾气、燃煤电厂、工业锅炉和生物质燃烧等几个方面。EC粒径分布在亚微米范围之内,在大气中化学惰性较强,滞留时间一般为几天到一周,可以随气团长距离传输。由于EC的光吸收效率高,是仅次于CO₂的重要短寿命气候强迫因子之一。

OC的来源比EC更加多样化。一次有机碳(POC)是由燃烧源和非燃烧源排放的有机物混合组成的一种有机碳,汽车润滑油挥发物、餐饮油烟、植物碎屑等都属于一类。SOC是由于挥发性有机物(VOCs)通过气相氧化、液相化学以及非均相反应等多种途径生成的,其化学结构非常繁杂,极性分布范围很广。SOC在城市和郊区环境中的占比很大,但是由于生成机制复杂、没有标志性化合物,所以定量解析还存在困难^[1]。

1.2 大气中EC/OC的时空变化规律

EC和OC浓度水平在城市和郊区、工业区和居住区之间有明显的空间梯度。交通干道附近EC浓度受机动车排放影响较大,生物质燃烧密集区OC/EC比值一般较大,是判断生物质燃烧源的标准之一。从时间上看,采暖季由于燃煤量增加,EC和OC浓度都明显上升;夏季由于光化学活性增强,SOC的贡献较大。

气象因素对于EC/OC浓度的变化起着非常重要的调节作用。静稳天气下边界层高度降低、水平风速减小,都会利于碳质气溶胶的积累,降水过程中湿清除作用也大大降低碳质气溶胶的浓度。掌握EC/OC的时空分布规律,有利于在来源解析时区分本地排放和区域传输的贡献,也给模型参数的选择提供背景。

2 基于受体模型的来源解析方法

2.1 化学质量平衡模型(CMB)

化学质量平衡(CMB)模型是最早被应用到大气颗粒物来源解析的受体模型之一。其主要思想是根据各个污染源的排放源谱,用线性方程组来求解受体点上各个源类的贡献比例。CMB模型需要研究者事先掌握比较完整的本地源谱数据库,源谱中有机示踪物(左旋葡聚糖、藿烷、甾烷等)对于区分生物质燃烧和机动车排放起着重要的作用。该模型计算过程比较透明,物理意义清楚,适合于来源构成比较清楚、源谱数据比较充分的城市环境^[2]。

CMB模型的主要缺陷就是它对于源谱的准确性要求很高。实际大气中源谱会受到燃料品质、燃烧工况、老化过程等各方面的因素影响而发生变化,预设的静态源谱不能完全反映真实的排放特征。另外,当多个源类的化学特征十分相似的时候,CMB就会出现贡献解算不稳定的情况。因此在使用CMB模型的时候,要对源谱的代表性加以充分评价,并且要借助灵敏度分析来衡量不确定因素。

2.2 正矩阵分解模型(PMF)

正矩阵分解(PMF)模型是无源谱约束的因子分析方法,对受体端监测数据矩阵做非负分解的同时得到因子谱(即源谱)和因

子贡献矩阵。PMF是由美国环保署开发和维护的开源软件,在国内外的EC/OC来源解析研究中使用较多。PMF与CMB相比,不需要事先给出源谱,适用范围更广,对于来源类型复杂或者本地源谱缺乏的地方尤为适用。

PMF模型的运行效果很大程度上受输入物种的选择以及数据质量控制的影响。把EC、OC以及它们的细分组分同无机离子、金属元素这些化学指标一同纳入分析,有益于提升因子解析的物理合理性。模型诊断时用Q值评价、因子旋转分析、Bootstrap不确定性检验等方法对解析结果做系统的检验。近些年来,依靠PMF同气流后向轨迹剖析的改良受体模型被用来分辨本地和区域传输源头,从而扩大了PMF的应用范围^[3]。

3 特征比值法与示踪物方法

3.1 OC/EC比值法与SOC估算

OC/EC比值法是估算SOC贡献最常用的一种简单方法。基本原理就是,在受一次源主导的时段内,OC和EC之间存在近似线性的共变关系;当实测OC/EC比值明显大于一次排放背景值(最小比值)的时候,超过的部分就可以近似地归因于SOC的贡献。该方法概念明确,数据需求少,但是它所要假设的中心假设就是EC可以作为一个稳定的有机碳排放示踪物,在多源混合的城市环境中很难完全成立。

为此提出了一系列的改进方法。EC示踪法选择一次OC/EC基准比时,只用污染源主导时段的数据,提高SOC估算的精度,混合线性回归法则把多个污染源的排放特征一起考虑进去,减小方法对于基准值的敏感程度。SOC的定义在不同的方法体系中存在差异,因此文献之间的比较要特别小心。综上所述,OC/EC比值法更适合作为初步的评价方法,可以和其它方法相结合进行验证。

3.2 有机示踪物解析方法

有机示踪物法是测定大气颗粒物中具有特异性来源标志的有机化合物,从而推测各种来源的贡献。生物质燃烧常用的示踪物有左旋葡聚糖及其同系物甘露糖醇酐、半乳糖醇酐;机动车排放的代表物质为藿烷类、甾烷类化合物;烹饪排放可利用胆甾醇系列化合物来识别。将有机示踪物同CMB或者PMF模型结合起来,可以明显改善来源区分的精确度^[4]。

有机示踪物技术难点就是化合物的定量分析。目标化合物的测定一般采用气相色谱-质谱联用(GC-MS),样品前处理的规范性要求比较高。另外一些示踪物在大气中会受到光氧化降解,从而不能作为稳定的示踪物使用。伴随着超高分辨率质谱技术的普及,非靶向有机物筛查和来源归因研究也成了新的发展趋势,可以冲破传统靶向分析的束缚。

4 同位素示踪技术在EC/OC来源解析中的应用

4.1 放射性碳(¹⁴C)示踪方法

放射性碳同位素(¹⁴C)法是利用化石燃料和现代生物质碳¹⁴C/¹²C比值的本质差别,来对EC/OC化石源和非化石源进行定量分析的方法。化石燃料经过数亿年地质演变,其¹⁴C已经完全衰变殆尽,而生物质来源的碳保持和当代大气CO₂相当的¹⁴C水

平。利用AMS技术可以对大气颗粒物样品中EC、OC的 ^{14}C 含量分别进行准确测定,得到它们各自所占的生物质和化石源比例。

^{14}C 方法的优势在于结果不受预设源谱的影响,是目前区分化石源和生物源贡献最可靠的定量方法。但是这种方法也有明显的不足,AMS测定成本高、样品制备周期长,只能把来源分为两大类(化石和非化石),不能进一步细化化石源内部的机动车、燃煤等子来源,也不能区分非化石源中的生物质燃烧和二次生物质来源。将 ^{14}C 分析同有机示踪物或者受体模型融合起来,在某种程度上可以改善以上欠缺。

4.2 稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)方法

稳定碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$)是根据不同的碳源物质在碳同位素分馏上存在差异来判断其来源的。 C_3 植物、 C_4 植物、化石燃料、海洋有机质等碳源具有不同的 $\delta^{13}\text{C}$ 范围,理论上可以通过测定受体端颗粒物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,并结合端元混合模型来确定其来源。该方法所用仪器(稳定同位素质谱IRMS)比 ^{14}C 方法更常见,分析成本也较低^[5]。

$\delta^{13}\text{C}$ 方法的缺点主要有两点,一是不同的 $\delta^{13}\text{C}$ 区间会存在交叉重叠,特别是当源类数量超过三类的时候,端元模型的求解稳定性明显变差;二是大气老化过程(与 $\cdot\text{OH}$ 反应、光氧化等)会导致有机物 $\delta^{13}\text{C}$ 出现轻微偏移,从而影响解析结果。因此 $\delta^{13}\text{C}$ 方法一般会与 ^{14}C 、有机示踪物或者受体模型一起使用,作为多证据体系的补充约束。

5 多方法联用策略与方法体系优化

5.1 多方法联用的必要性与实施框架

由于单一来源解析方法都有各自的应用范围和不确定性,把多种方法有机地结合起来,已经成为提高解析结果可靠性的有效途径。从实践角度来说,比较成熟的一种联用框架是用PMF模型给出总体来源贡献矩阵,用 ^{14}C 同位素分析来独立约束化石源和非化石源的比例,再配合有机示踪物对特定来源(生物质燃烧)的贡献进行校验。三类证据互相证明,可以有效地减小任一方法单独使用时的系统偏差。

在数据整合方面,多约束源解析法把同位素或者化学约束条件直接嵌入到模型优化的过程中,从而实现了对来源贡献的同步约束和不确定性量化。此类方法对于数据集的完整性要求较高,需要碳组分、无机化学、有机示踪物、同位素等各个分析平台的共同支持,但是它的结果的物理一致性以及统计稳健性比单一的方法要好。

5.2 方法体系优化方向与展望

未来EC/OC来源解析方法的改进可以从以下几方面入手。高

时间分辨率在线测量技术(OCEC热光分析仪在线联用、激光诱导白炽光技术测量BC等)的应用将会大大改善传统离线滤膜采样在时间分辨率上的缺陷,给动态来源的变化提供数据支撑。从化学表征角度来讲,挥发性热分离和高分辨质谱联用技术的发展可以得到更为细致的OC组分信息,从而给受体模型赋予更加明显区别的示踪物组合。

在模型方法端,机器学习、数据驱动的方法被用来处理高维复杂的数据集,但是它们的物理解释性还需要和机制性模型互相检验。融合源排放清单和大气化学传输模型的源-受体耦合分析框架,可以更宏观、更广阔的视角来评价各种源的区域影响,也可以给SOC的动态归因提供机制上的支持。标准化的方法评价体系以及不确定性报告规范的形成,也成了促进该领域研究可比性、可重复性的关键因素。

6 结束语

EC/OC来源解析属于大气环境研究和污染防治工作的重要基础。CMB模型、PMF模型、OC/EC比值法、有机示踪物方法和同位素示踪技术各有优缺点,在具体的使用过程中要根据数据基础、研究目的以及区域特点来合理的选择,并且进行组合使用。多方法联用框架的建立,既可以互相弥补单一方法的不确定性,又可以从化学组成、统计分解、同位素约束等不同的角度给出相互印证的来源证据。伴随着在线监测技术的普及以及高分辨率质谱分析能力的提高,EC/OC来源解析的时间分辨率、化合物覆盖度以及源类区分精度都会得到进一步的提高,给城市和区域大气污染精准治理提供更加坚实的基础。

[参考文献]

- [1]潘玉锁,章宜洁,许文娟.安庆市PM_{2.5}碳质组分污染特征及来源解析[J].中国环境监测,2023,39(06):38-46.
- [2]林宇,姬亚芹,赵静琦,等.鞍山市春秋季节PM_{2.5}中碳组分特征及来源[J].环境科学与技术,2021,44(04):97-103.
- [3]张成虎,吴丹,郑小波,等.青藏高原东缘冬季PM_{2.5}中碳组分特征和来源解析[J].生态环境学报,2021,30(02):351-358.
- [4]武高峰,王丽丽,武志宏,等.石家庄市采暖季PM_{2.5}碳组分昼夜污染特征及来源分析[J].环境科学学报,2020,40(07):2356-2364.
- [5]张蕾,姬亚芹,张军,等.盘锦市秋冬季节PM_{2.5}中碳组分特征及来源解析[J].环境科学,2018,39(07):3051-3056.

作者简介:

葛连江(1987--),男,汉族,江苏江阴人,本科,工程师,研究方向:环境监测。