

# 应用高分辨气溶胶质谱在线测定有机气溶胶元素组成

黄晓锋<sup>①</sup>, 薛莲<sup>①</sup>, 何凌燕<sup>①\*</sup>, 胡敏<sup>②</sup>, 张远航<sup>②</sup>, 朱彤<sup>②</sup>

① 北京大学深圳研究生院, 环境与能源学院城市人居环境科学与技术重点实验室, 深圳 518055;

② 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871

\* 联系人, E-mail: hely@pku.edu.cn

2010-07-13 收稿, 2010-11-02 接受

深圳市科技计划项目(CXB200903090046A)、北京与周边地区大气污染物输送、转化及北京市空气质量目标研究项目和北京大学环境模拟与污染控制国家重点联合实验室开放基金资助

**摘要** 有机气溶胶是大气颗粒物的重要组成部分, 其密度、吸湿性和蒸气压等性质都与其元素组成密切相关. 本研究应用国际上新建立的高分辨气溶胶质谱法, 实现了对我国大气有机气溶胶元素组成的高时间分辨率(10 min)的在线测定. 结果表明, 深圳夏季城市大气 PM<sub>1</sub> 有机物中 C, H, N, O 分别平均占原子数的 35.0%, 53.8%, 0.9% 和 10.4%, 相应的 OM/OC (有机物和有机碳的质量比)为 1.55; 北京夏季城市大气 PM<sub>1</sub> 有机物中 C, H, N, O 分别平均占原子数的 34.8%, 51.6%, 0.8% 和 12.7%, 相应的 OM/OC 为 1.64. OM/OC 与 O/C 呈现出高度相关性, 说明 OM/OC 主要决定于有机气溶胶中的含氧量. 深圳和北京夏季 O/C 总体上表现出白天高、夜间低的日变化规律, 且在早中晚分别出现 3 个短时低值, 鲜明地反映出有机气溶胶的一次和二次来源构成比例的变化趋势. 今后对有机气溶胶的 O/C 开展深入研究对于准确掌握我国大气气溶胶的来源和理化性质将起到重要作用.

## 关键词

高分辨气溶胶质谱  
有机气溶胶  
元素组成  
O/C  
OM/OC

有机物是大气气溶胶的重要组成部分, 显著地影响着颗粒物的理化性质和环境效应. 有机气溶胶来源广泛, 既可由各种源直接排放进入大气(一次有机气溶胶), 也可由大气中的挥发性有机物(VOCs)通过光化学反应生成(二次有机气溶胶, SOA)<sup>[1]</sup>. 有机气溶胶化学组成十分复杂, 是成百上千种化合物的复合体, 而目前能够从分子水平上鉴别出的有机化合物通常只占有有机气溶胶质量的 10% 左右<sup>[2,3]</sup>. 由于有机气溶胶来源和化学组成的复杂性, 其相关研究成为目前国际大气化学领域的难点和焦点问题.

元素组成是有机气溶胶理化性质的一个重要方面, 对颗粒态有机物的密度、吸湿性和蒸气压等性质都有重要影响<sup>[4]</sup>. 另一方面, 通过元素组成分析可以同时获得气溶胶中有机物和有机碳的质量以及二者比值(OM/OC), 而 OM/OC 在基于膜采样的气溶胶化学组成研究中被广泛地用于将有机碳质量转换为有

机物质量, 以实现气溶胶化学质量平衡. 在以往的研究中, OM/OC 通常取 1.4<sup>[5,6]</sup>, 但最近的一些研究表明, OM/OC 值应该更大<sup>[6,7]</sup>. 文献中尚未有关于我国大气有机气溶胶 OM/OC 值测定结果的报道.

传统的气溶胶元素分析是基于膜采样的离线热学法分析, 需要比较大量的样品负载量, 膜采样通常需要几小时, 并且测量结果容易受到采样膜的本底以及采样过程中的吸收吸附等因素的干扰. 最近, Aiken 等人<sup>[8,9]</sup>建立了一种基于高分辨气溶胶质谱的有机气溶胶元素组成测定方法, 该方法利用美国 Aerodyne 公司生产的高分辨气溶胶质谱仪可以直接在线测定出气溶胶细粒子中有机物的元素组成, 具有时间分辨率高、外来污染小、分析精度高等优点. 本研究利用北京大学深圳研究生院的 Aerodyne 高分辨气溶胶质谱仪对深圳和北京夏季城市大气细粒子进行了观测和分析, 获得了我国大气有机气溶胶元

**英文引用格式:** Huang X F, Xue L, He L Y, et al. On-line measurement of organic aerosol elemental composition based on high resolution aerosol mass spectrometry (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2010, 55: 3391—3396, doi: 10.1360/972010-1322

素组成的高时间分辨率观测结果,为深入掌握我国大气气溶胶性质和来源提供重要的基础信息.

## 1 实验和方法

于2008和2009年夏季分别在北京和深圳开展了大气细粒子在线观测.深圳的观测点位于市区西北部北京大学深圳研究生院校园内的4层教学楼顶,北京的观测点位于市区西北部北京大学校园内的5层教学楼顶.应用美国Aerodyne公司生产的高分辨气溶胶质谱仪(High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer,简称AMS)在线测量 $PM_{10}$ 化学组成.AMS通过对高温真空环境下颗粒物蒸发出的气体进行电离和质谱检测,获得颗粒物中非难熔组分(硫酸根、硝酸根、氯离子、铵离子和有机物)的浓度,质谱检测范围为 $m/z$  1~1200,质谱分辨率为4000  $m/\Delta m$ ,AMS的具体工作原理见文献[10,11].观测中AMS测量周期设定为10 min,由于仪器维护和电力等原因造成部分时间数据缺失,具体的仪器操作方法见文献[12].

气溶胶质谱数据处理使用AMS专用数据处理软件,软件中对有机物元素组成进行识别的基本原理是:利用高分辨质谱可以直接获得电子轰击电离源(EI源)下产生的所有有机离子元素组成,在对离子化过程中有机分子和离子间的化学偏差进行校正后即可获得有机物的元素组成(C, H, N, O),具体方法和原理见文献[8,9],本文中只做简要介绍.电子轰击电离质谱中的离子流近似与离子化区域中的分子浓度成正比.利用质谱的高分辨性,就可以计算出不同 $m/z$ 离子流所具有的元素组成.对于多种物质形成的复杂质谱,对整个 $m/z$ 范围的离子组成进行平均,就可以得到该混合物的平均元素组成.直接测得的有机气溶胶O/C, H/C, N/C等原子比还需要通过标准物质的响应系数来校正.通过获得的原子比,就可以计算出有机物和有机碳的质量比(OM/OC).应用这种方法测得的H/C, N/C, O/C和OM/OC的误差分别约为7%, 20%, 30%和5%,方法的精密度约为5%<sup>[8]</sup>.

## 2 结果和讨论

图1(a)~(c)分别给出了2009年8月深圳夏季大气 $PM_{10}$ 中有机物的质量浓度、H/C(摩尔比,后同)、N/C(摩尔比,后同)、O/C(摩尔比,后同)和OM/OC(有机物和有机碳的质量比,后同)的时间变化序列. $PM_{10}$

中有机物的平均浓度为 $13.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ;其H/C比在1.34~1.76范围内变化,平均为1.54;N/C比在0.007~0.046范围内变化,平均为0.024;O/C比在0.13~0.52范围内变化,平均为0.30.就 $PM_{10}$ 中有机物的平均元素组成而言,C, H, N和O分别占原子数的35.0%, 53.8%, 0.9%和10.4%(图1(d)),对应的质量贡献率分别为64.4%, 8.3%, 1.8%和25.4%(图1(e)).可见,无论从原子数还是质量来看,N的贡献都很小, $PM_{10}$ 中与有机碳原子相结合的原子主要在H和O之间分配,H/C和O/C之间呈现出反相关关系(图1(f)).

美国和欧洲的科学家已经应用Aerodyne高分辨气溶胶质谱仪初步认识到不同来源的有机气溶胶的O/C显著不同<sup>[13]</sup>.一些测定结果表明:一次有机气溶胶的O/C较低,如机动车排放为0.03~0.04,餐饮排放为0.11~0.14,生物质燃烧源的O/C偏高,为0.3~0.4<sup>[14]</sup>;而二次有机气溶胶由于含氧高,O/C为0.3~1.0<sup>[15]</sup>.深圳夏季 $PM_{10}$ 中有机物的O/C平均为0.30,介于这些典型的一次和二次有机气溶胶O/C的中间范围,说明其是多种来源有机气溶胶复合的结果.另外,深圳夏季 $PM_{10}$ 中有机物质量浓度的变化(图1(a))和与其对应的O/C(图1(c))之间并无显著相关关系( $R^2=0.00$ ),说明有机气溶胶污染的形成原因复杂,并不是简单的一次或二次有机气溶胶贡献加大的结果.

基于以上的有机气溶胶元素分析结果,可以直接计算出深圳夏季 $PM_{10}$ 中有机物的OM/OC,即有机物中C, H, N, O的质量和与C质量的比值.如图1(c)所示,深圳夏季OM/OC在1.32~1.86范围内变化,平均为1.55.OM/OC与O/C呈现出高度相关性(图1(g)),这主要是由于N含量比O含量低1个数量级,说明有机气溶胶的OM/OC主要决定于有机物中O原子的含量,这与美国城市大气气溶胶的同类观测结果类似<sup>[9]</sup>.

2008年8月北京夏季观测期间, $PM_{10}$ 中有机物的平均浓度为 $20.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,其时间变化序列如图(a)所示.H/C在1.34~1.67范围内变化,平均为1.48;N/C比在0.013~0.050范围内变化,平均为0.023;O/C比在0.13~0.54范围内变化,平均为0.37(图2(b)和2(c)).C, H, N, O平均分别占原子数的34.8%, 51.6%, 0.8%和12.7%(图2(d)),对应的质量贡献率分别为61.0%, 7.5%, 1.7%和29.8%(图2(e)).北京夏季OM/OC在1.33~1.89范围内变化,平均值为1.64,略高于深圳,

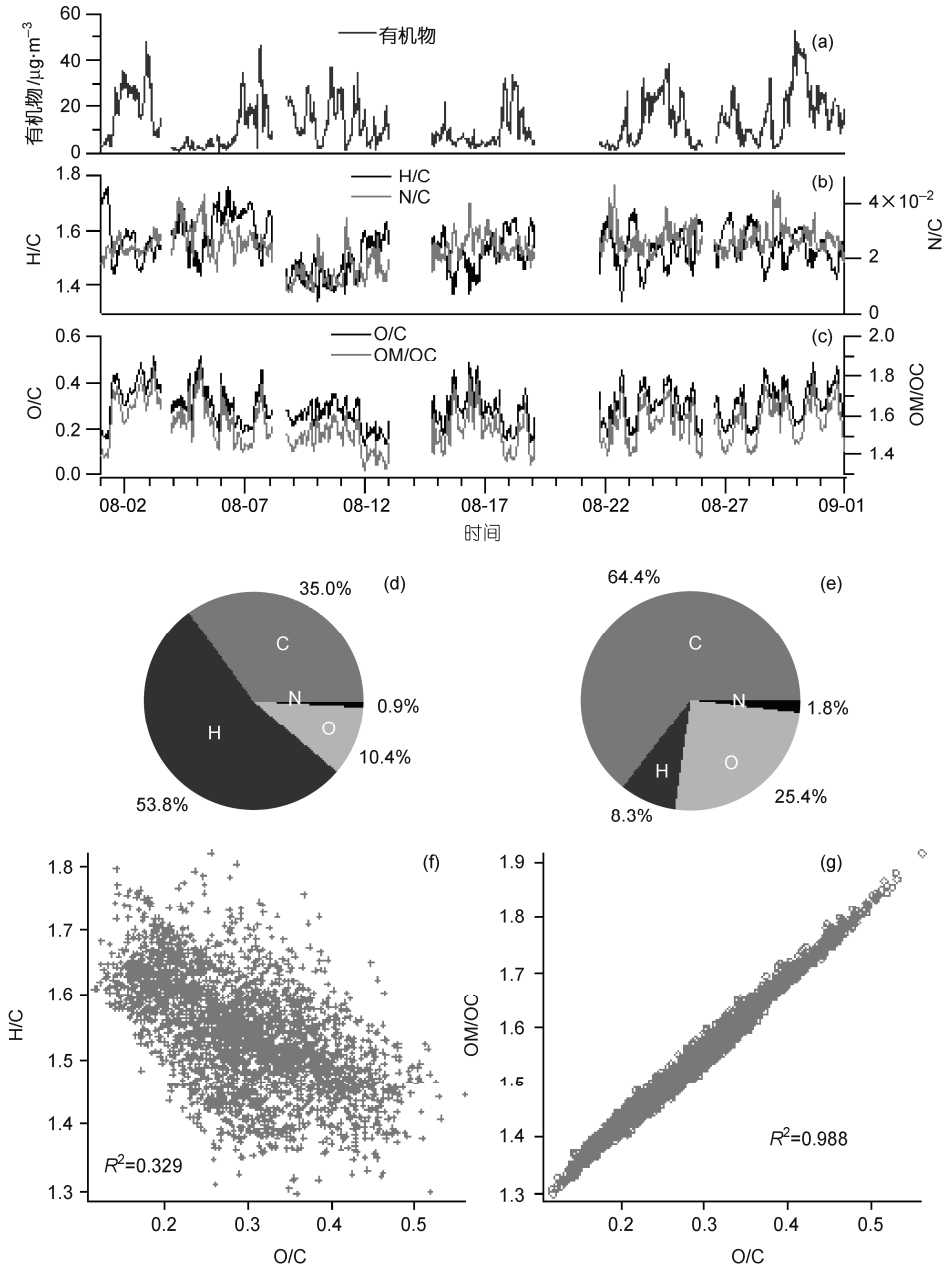


图 1 2009 年 8 月深圳夏季观测期间的有机气溶胶变化

(a) PM<sub>1</sub> 中有机物质量浓度变化; (b) H/C 和 N/C 的时间变化; (c) O/C 和 OM/OC 的时间变化; (d) 平均原子组成; (e) 平均质量组成; (f) H/C 和 O/C 的相关性; (g) OM/OC 和 O/C 的相关性

暗示北京夏季二次有机气溶胶的贡献比例更大. 北京夏季 PM<sub>1</sub> 有机物中 H/C 和 O/C 间同样呈反相关关系(图 2(f)), 而 OM/OC 与 O/C 间呈高度的正相关关系(图 2(g)). 以往基于膜采样的气溶胶化学组成研究中较多地使用 1.4 来将测得的有机碳质量转换为有机物质量, 而从本研究的结果可以看出, 对于深圳和北

京夏季有机气溶胶, 使用 1.4 显然会低估有机气溶胶质量. 由于 OM/OC 是一个随时间和地点变异的参数, 因此利用有机碳质量估算有机物质量时需要选择适合本地污染情况的 OM/OC 值.

AMS 获取数据的高时间分辨率特性还为深入掌握气溶胶理化性质的日变化规律提供了有利支撑.

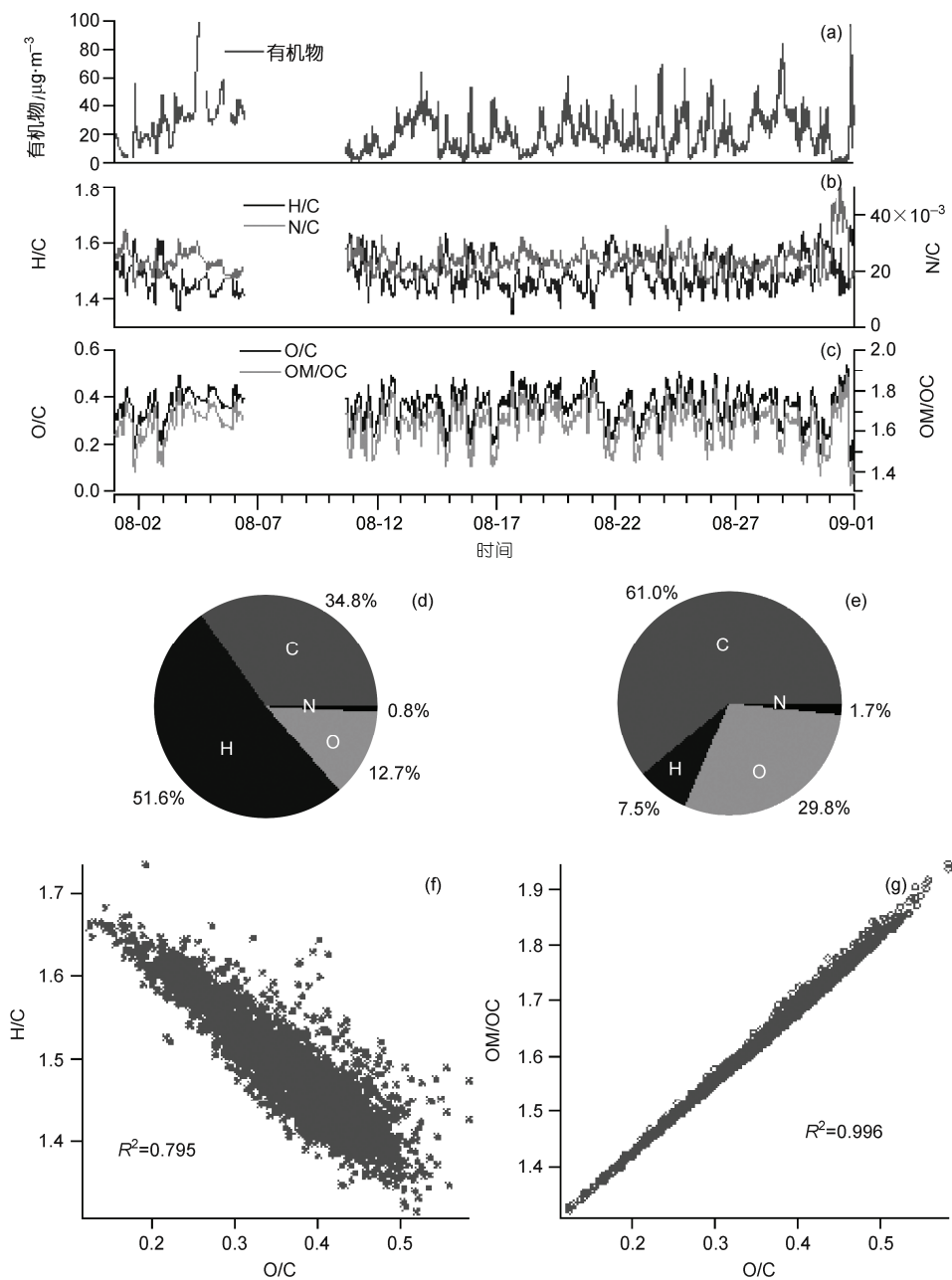


图2 2008年8月北京夏季观测期间的有机气溶胶变化

(a) PM<sub>1</sub>中有机物质量浓度变化; (b) H/C和N/C的时间变化; (c) O/C和OM/OC的时间变化; (d) 平均原子组成; (e) 平均质量组成; (f) H/C和O/C的相关性; (g) OM/OC和O/C的相关性

图3(a)和(b)分别给出了深圳和北京夏季O/C的平均日变化情况。由于O/C不受边界层抬升等大气扩散条件的直接影响,其日变化规律能够更清楚地反映出有机气溶胶来源构成的变化趋势。深圳夏季O/C总体上表现出白天高,夜间低的特点,并在15时达到最高,与同期观测到的O<sub>3</sub>的日变化规律相似(图

3(a)),但是峰值时间滞后1h,说明O/C的升高主要是受到了大气光化学反应活性的控制,期间有大量的二次有机气溶胶生成。此外,O/C在早(7时)、中(12时)、晚(21时)分别出现了3个短时低值,表明此时交通和餐饮等一次源排放对有机气溶胶的影响突出。北京夏季O/C总体上呈现出与深圳类似的日变化规

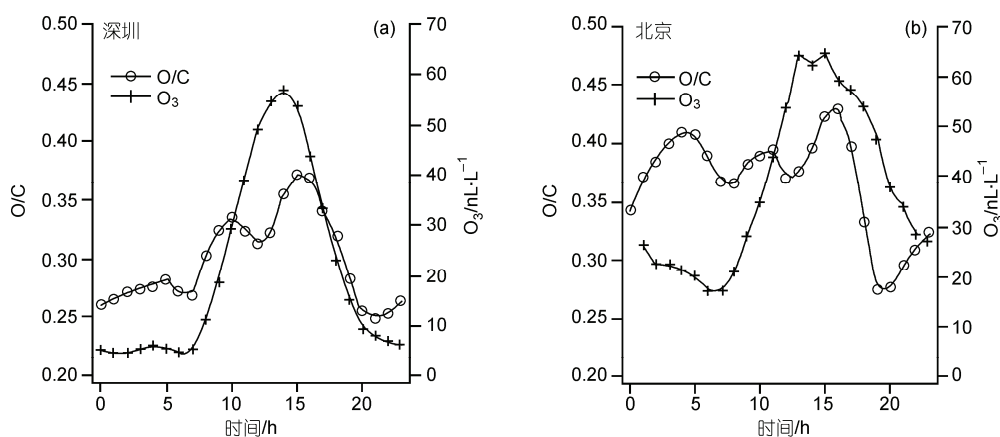


图3 深圳和北京夏季有机气溶胶 O/C 的平均日变化

律,但主要有两点不同:(1)北京 O/C 的整体水平高于深圳,与 O<sub>3</sub> 的情况一致(北京的 O<sub>3</sub> 整体水平也高于深圳),说明北京夏季大气氧化性可能高于深圳;(2)晚间 21 时之后至黎明期间,北京的 O/C 攀升幅度显著高于深圳,暗示着深圳夜间仍有显著的一次排放源以使得 O/C 保持在较低水平.这一方面是由于北京夏季观测正值奥运会期间,机动车流量有明显削减;另一方面是由于深圳物流业发达,深港两地有大量的货柜车 24 小时出行,使得深圳夜间的机动车排放仍保持在较高水平.

### 3 结论

利用 Aerodyne 高分辨气溶胶质谱仪对深圳和北京夏季大气细粒子进行了观测和分析,首次获得了我国大气有机气溶胶元素组成的高时间分辨率观测

结果.结果表明,深圳夏季城市大气 PM<sub>1</sub> 有机物中 C, H, N, O 分别占原子总数的 35.0%, 53.8%, 0.9% 和 10.4%, 相应的 OM/OC 平均为 1.55;北京夏季城市大气 PM<sub>1</sub> 有机物中 C, H, N, O 分别占原子总数的 34.8%, 51.6%, 0.8% 和 12.7%, 相应的 OM/OC 平均为 1.64. OM/OC 与 O/C 呈现出高度相关性,说明 OM/OC 主要决定于有机气溶胶中的含氧量.深圳和北京夏季 O/C 总体上呈现出白天高、夜间低的日变化规律,说明在日间二次有机气溶胶生成显著,而早中晚分别出现的 3 个短时 O/C 低值,反映出交通和餐饮等一次有机气溶胶源排放的作用.从以上讨论中可以看出,利用 O/C 可以比较直接清楚地观察到有机气溶胶的一次和二次来源构成的变化趋势,对其进行深入研究和分析对准确掌握我国大气有机气溶胶的来源和理化性质将会有重要的推动作用.

### 参考文献

- 1 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学.第2版.北京:高等教育出版社,2006
- 2 Rogge W F, Mazurek M A, Hildemann L M, et al. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmos Environ, Part A*, 1993, 27: 1309—1330
- 3 Simoneit B R T, Kobayashi M, Mochida M, et al. Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign. *J Geophys Res*, 2004, 109: D19S10
- 4 Pang Y, Turpin B J, Gundel L A. On the importance of organic oxygen for understanding organic aerosol particles. *Aerosol Sci Tech*, 2006, 40: 128—133
- 5 White W H, Roberts P T. On the nature and origins of visibility-reducing aerosols in the los angeles air basin. *Atmos Environ*, 1977, 11: 803—812
- 6 Turpin B J, Lim H J. Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci Tech*, 2001, 35: 602—610
- 7 Chen X, Yu J Z. Measurement of organic mass to organic carbon ratio in ambient aerosol samples using a gravimetric technique in combination with chemical analysis. *Atmos Environ*, 2007, 41: 8857—8864

- 8 Aiken A C, DeCarlo P F, Jimenez J L. Elemental analysis of organic species with electron ionization high-resolution mass spectrometry. *Anal Chem*, 2007, 79: 8350—8358
- 9 Aiken A C, DeCarlo P F, Kroll J H, et al. O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 4478—4485
- 10 DeCarlo P F, Kimmel J R, Trimborn A, et al. Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Anal Chem*, 2006, 78: 8281—8289
- 11 Canagaratna M R, Jayne J T, Jimenez J L, et al. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrom Rev*, 2007, 26: 185—222
- 12 Huang X F, He L Y, Hu M, et al. Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an aerodyne high-resolution aerosol mass spectrometer. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 8933—8945
- 13 Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, et al. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 2009, 326: 1525—1529
- 14 Mohr C, Huffman J A, Cubison M J, et al. Characterization of primary organic aerosol emissions from meat cooking, trash burning, and motor vehicles with high-resolution aerosol mass spectrometry and comparison with ambient and chamber observations. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2443—2449
- 15 Ng N L, Canagaratna M R, Zhang Q, et al. Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from aerosol mass spectrometry. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 4625—4641

## On-line measurement of organic aerosol elemental composition based on high resolution aerosol mass spectrometry

HUANG XiaoFeng<sup>1</sup>, XUE Lian<sup>1</sup>, HE LingYan<sup>1</sup>, HU Min<sup>2</sup>, ZHANG YuanHang<sup>2</sup> & ZHU Tong<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory for Urban Habitat Environmental Science and Technology, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China;

<sup>2</sup>State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Organic matter is a crucial component of atmospheric aerosols. The density, hygroscopicity, and vapor pressure of organic aerosol are closely related to its elemental composition. In this study, a newly-developed elemental analytical method based on high resolution aerosol mass spectrometry was used to measure the elemental compositions of organic aerosols in China, with a high time resolution of 10 minutes. The average composition of organic matter (at%) in PM<sub>1</sub> in summer in Shenzhen was 35.0 C, 53.8 H, 0.9 N and 10.4 O, corresponding to an OM/OC ratio (mass ratio of organic matter to organic carbon) of 1.55; the values for summer in Beijing were 34.8 C, 51.6 H, 0.8 N and 12.7 O, corresponding to an OM/OC ratio of 1.64. The OM/OC ratios correlated strongly with the O/C ratios, indicating that the oxygen content of organic aerosols is a dominant factor in determining the OM/OC ratio. Generally the diurnal variations of the O/C ratios in both Shenzhen and Beijing showed higher values in the daytime and lower values at night, and had three short periods with especially low values: in the morning, at noon, and in the evening. This reflects changes in the relative influence of primary emissions and secondary formation of organic aerosol. Future detailed studies of the O/C ratios of organic aerosols will significantly improve our understanding of the properties and sources of atmospheric aerosols in China.

**high resolution aerosol mass spectrometry, organic aerosol, elemental composition, O/C, OM/OC**

doi: 10.1360/972010-1322