

天津武清冬季 PM_{2.5} 含碳组分的逐时观测及分析

徐伟 傅宗政[†] 陈晋轩 田亨

北京大学物理学院大气与海洋科学系, 气候与海-气实验室, 北京 100871; [†] 通信作者, E-mail: tmfu@pku.edu.cn

摘要 为了解京津冀地区冬季气溶胶含碳组分浓度及变化特征, 2011年12月至2012年1月在天津市武清区针对 PM_{2.5} 中元素碳(EC)、有机碳(OC)、水溶性有机碳(WSOC)及水溶性离子组分进行实时半在线的逐时浓度综合观测。观测期间 EC 和 OC 的平均浓度分别为 6.0±4.8 和 21.5±19.2 μg C/m³, 分别占 PM_{2.5} 观测组分总浓度平均值的 8% 和 30%。WSOC 平均浓度为 14.3±11.8 μg C/m³, 占平均 OC 浓度的 67%。观测期间, 污染物浓度的大幅变化主要受气象条件控制, OC、EC 和 WSOC 日变化特征相对不显著。观测期间大部分时间 OC/EC 比值稳定, OC/EC 平均值为 3.9。通过含碳组分与其他示踪组分的相关性分析, 初步判定武清冬季的气溶胶含碳组分主要来自生物质燃烧的一次性排放, 且影响当地的气团经过明显老化过程。约一半的 OC 来自一次生物质燃烧排放, 另一半来自二次生成。

关键词 有机碳; 元素碳; 水溶性有机碳; 二次有机气溶胶

中图分类号 P402

Ground-Based Measurement and Variation Analysis of Carbonaceous Aerosols in Wuqing

XU Wei, FU Tzung-May[†], CHEN Jinxuan, TIAN Heng

Laboratory for Climate and Ocean-Atmosphere Studies, Department of Atmospheric and Oceanic Sciences, School of Physics, Peking University, Beijing 100871; [†] Corresponding author, E-mail: tmfu@pku.edu.cn

Abstract To understand the concentrations and sources of carbonaceous aerosols in Northern China, real-time, semi-online, hourly measurements of PM_{2.5} compositions were conducted at an urban site in Wuqing, Tianjin from December 31, 2011 to January 11, 2012. The mean concentrations of EC and OC in Wuqing were 6.0±4.8 and 21.5±19.2 μg C/m³ respectively, which constituted 8% and 30% of the total measured PM_{2.5} constituent mass. The mean concentration of WSOC was 14.3±11.8 μg C/m³, which constituted 67% of the mean OC concentration. During the observation period, the large variability of pollutant concentrations were mainly driven by synoptic-scale meteorological events. As a result, the diurnal patterns of EC, OC, and WSOC were relatively indistinct. The observed mass ratios of OC/EC was relatively stable throughout the observation period and averaged 3.9. Based on correlation analysis with other tracer constituents, it is found that the wintertime carbonaceous aerosols in Wuqing came mainly from biomass burning emissions and experienced significant aging. Roughly half of the OC were from biomass burning; the other half were from secondary formation processes.

Key words organic carbon; elemental carbon; water-soluble organic carbon; secondary organic aerosol

大气气溶胶中常包含大量的含碳组分, 影响空气质量与气候。气溶胶含碳组分可以按化学形态进一步划分为元素碳(elemental carbon, EC)、有机碳(organic carbon, OC)及碳酸盐碳(carbonate)。EC 和

OC 是我国城市与乡村近地面大气 PM_{2.5} (空气动力学直径小于 2.5 μm 的颗粒物)中的重要组分^[1-2]。碳酸盐碳大多分布在粗颗粒气溶胶中, 在不受沙尘影响期间对 PM_{2.5} 贡献较小^[3]。近年冬季霾污染严重

的华北地区, EC 平均约占冬季华北城市地面 $\text{PM}_{2.5}$ 质量的 10%, OC 平均约占冬季华北城市 $\text{PM}_{2.5}$ 质量的 27%^[4-5]。因此, 对气溶胶中含碳组分进行高时间分辨率的浓度观测, 并进一步分析其变化特征及来源, 是理解和治理华北霾污染问题的关键。EC 由含碳物质不完全燃烧产生, 其排放源主要包括化石燃料燃烧、生物燃料燃烧、垃圾焚烧以及生物质燃烧等。OC 来源可分为由不完全燃烧过程排放的一次有机碳(primary organic carbon, POC)及由大气有机气体氧化后经多种物理化学过程产生的二次有机碳(secondary organic carbon, SOC)。

OC 中可以溶解于水的部分称为水溶性有机碳(water-soluble organic carbon, WSOC)。WSOC 主要包含极性较强或氧化程度较高的有机物, 其来源包括一次性排放的亲水性 OC、生物质燃烧排放的亲水性 OC 及大部分的 SOC^[6]。WSOC 吸湿性强, 不仅影响能见度, 还可以散射光线及作为凝结核活化成云滴, 直接及间接强迫气候。Sullivan 等^[7]2004 年夏季在美国东北部针对 WSOC 的飞机观测显示, 在不受生物质燃烧影响的气块内, WSOC 主要为 SOC。北京、珠江三角洲和西安的 $\text{PM}_{2.5}$ 观测显示, WSOC 分别占 OC 的 22% (冬季)、23% (秋季)和 58% (冬季)^[8-10], 这 3 次观测均未受到生物质燃烧的影响。黄晓峰等^[11]2002—2003 年夏、秋、冬三季在北京对水溶性气溶胶进行 24 小时膜采样, 用毛细管电泳法进行分析, 发现北京夏季水溶性有机酸占总有机物比例(4.64%)远大于冬季(0.97%), 并指出有机酸在夏季的主要来源是光化学反应生成的二次有机物。霍宗权等^[12]2006 年 12 月至 2007 年 11 月在西安对 WSOC 进行为期一年的膜采样, 使用燃烧氧化-非分散红外吸收法分析 WSOC, 并用 EC 示踪法计算 SOC, 得出 WSOC 与 SOC 的相关性为 0.87, 表明西安全年 SOC 是 WSOC 的重要来源。郭松等^[13]的研究表明, 北京夏季生物质燃烧期间 WSOC 占 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 的比例约为 48%。

国内现行最普遍的气溶胶含碳组分观测方法, 是用滤膜收集总气溶胶(如 $\text{PM}_{2.5}$), 再用热光法测得气溶胶中燃点高于及低于 550°C 的碳质量, 分别定义为 EC 和 OC^[14]。部分滤膜用水溶液萃取后分析总有机碳, 得出 WSOC 浓度。此方法的缺点是滤膜累积采样时间通常在 6 小时以上, 观测时间分辨率低, 不利于观测浓度变化特征及分析气溶胶来源。利用光学吸收法, 可以取得高时间分辨率的黑

炭(black carbon, BC)浓度代替高时间分辨率 EC 浓度观测^[15], 但由光学吸收法测得的 BC 与热光法测得的 EC 物理化学性质并不完全等同, 二者浓度的比值在 0.5~1.3 之间^[16]。此外, 滤膜上 OC 质量可能因采样期间或采样到分析期间, 半挥发性有机气体的吸附或半挥发性有机气溶胶的挥发而分别产生正和负偏差^[17]。热光法无法直接区分 POC, SOC 及 WSOC。现有的能区分一次及二次有机气溶胶的高时间分辨率观测的方法主要为气溶胶质谱法^[18-19], 但由于气溶胶质谱仪器价格昂贵及操作分析要求较高, 国内尚未普遍应用。

为了解京津冀地区冬季气溶胶含碳组分浓度及变化特征, 我们于 2011 年 12 月至 2012 年 1 月在天津市武清区观测 $\text{PM}_{2.5}$ 中 EC, OC, WSOC 及水溶性离子组分浓度。本次实验采用实时半在线仪器, 观测 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分的逐时浓度, 以便分析各组分的浓度变化特征及不同组分之间的相关性, 有利于进一步分析各组分来源。

1 观测方法

1.1 观测站点

选取天津市武清区进行观测。武清西北方向距北京市中心约 80 km, 东南方向距天津市中心约 30 km, 可以代表京津冀地区冬季的平均污染状况。观测点位于天津市武清区气象局观测场内(39°23'N, 117°01'E), 四周开阔, 邻近两条道路。观测点距离最近道路约 50 m, 但车流量不大, 白天比夜间车辆多。东南和东北方向距离 300~500 m 处有住宅楼建设工程, 附近土地裸露, 大风天易产生阵发性扬尘。其余方向接壤农耕地, 600 m 以外散布着民居。路边有零星枯草燃烧, 居民有时焚烧垃圾。观测仪器在地面集装箱中, $\text{PM}_{2.5}$ 采样头位于箱顶, 距地 3 m。有效观测时间为 2011 年 12 月 31 日至 2012 年 1 月 11 日, 共 12 天。观测期间同时同地进行逐时 SO_2 , O_3 , CO, NO 和 NO_2 气体浓度观测(北京大学赵春生研究组, 数据未发表)。观测期间没有明显降水过程, 只在 1 月 8—10 日出现零星雪花, 由于降水量很小, 气象资料中无降水记录。

1.2 EC 和 OC 的高时间分辨率观测

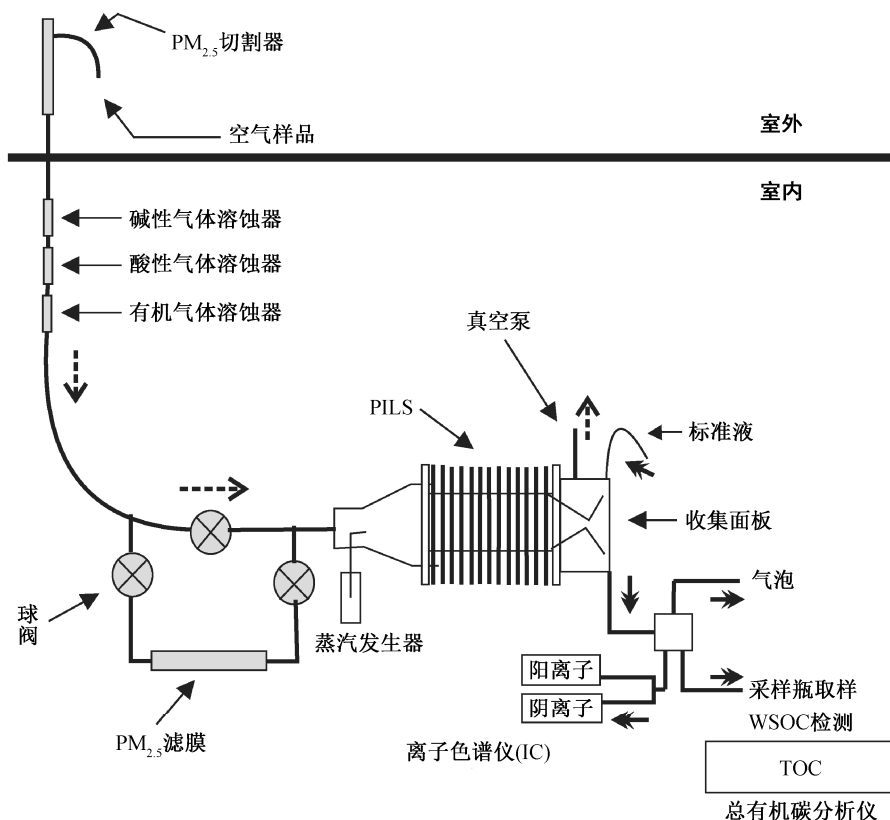
使用美国 Sunset Lab 公司 EC/OC 分析仪(EC/OC Analyzer RT4)实时半在线观测 $\text{PM}_{2.5}$ 中 EC 和 OC 的逐时浓度^[20]。EC/OC 分析仪的工作原理为热光法, 加热流程根据美国 IMPROVE 定义^[14,21]。采

样气流流速为 6 L/min。样品气流经过 PM_{2.5} 切割头, 再经过活性碳溶蚀器(Sunset Lab DN100 活性碳板)移除有机气体, 最后通过石英滤膜(Whatman, 47 mm, 孔径 0.22 μm)收集气溶胶颗粒。仪器每小时 0 分开始抽气 45 分钟, 然后进行 12 分钟的热光法分析。EC 检测限为 0.5 μg C/m³, OC 检测限为 0.5 μg C/m³。仪器 24 小时运行, 每日北京时间 8 时做一次不采样的空白加热实验。仪器内部采样石英滤膜一周更换一次。

1.3 WSOC 和离子组分高时间分辨率观测

我们组合一套由颗粒物入水采样器(瑞士万通, Metrohm A-PILS ADI 2081, Particle-into-liquid sampler, PILS)、总有机碳分析仪(美国通用, Sievers 500RL, Total organic carbon analyzer, TOC)和离子色谱仪(美国戴安, Dionex ICS-90A, Ion chromatography, IC)构成的观测系统, 实现 PM_{2.5} 中 WSOC 和水溶性离子组分的实时半在线逐时观测。图 1 为 PILS-TOC-IC 观测系统示意图。Sullivan 等^[6]详细阐述了 PILS 的工作原理。本次观测利用真空泵,

以 13 L/min 的流速抽取采样气流, 经过 PM_{2.5} 切割头(URG-2000-30EH)、碱性气体溶蚀器(URG-2000-30X500-4CSS, 涂柠檬酸、甲醇、丙三醇混合液, 以去除 NH₃ 气体)、酸性气体溶蚀器(URG-2000-30X500-4CSS, 涂碳酸钠、甲醇、丙三醇混合液, 以去除 SO₂, HCl, HNO₃ 等酸性气体)和有机气体溶蚀器(Sunset Lab DN100)后, 采样气流进入 PILS 主腔体。同时, 超纯水(Milli-Q, 由超纯水机流出时的 TOC 背景值 <40 μg/L, 电导率 <0.055 μS/cm)被蠕动泵驱动注入 PILS 腔体(流速 1.343 mL/min), 加热至 150°C 汽化。样品气体中吸湿性气溶胶与水汽混合后吸湿增长, 惯性撞击到 PILS 的收集面板上, 并被由面板上方注入的标准液(200 μg/L LiBr 溶液)冲下。通过蠕动泵的驱动, 气溶胶溶液流出 PILS, 并被柱形四通分成三路。第一路去除气泡。第二路被再分两路分别通入两台并联的 IC 进行阳离子(IonPacCS-12A 型色谱柱, 淋洗液为 20 mmol/L 的甲基磺酸溶液, 流速为 0.5 mL/min)与阴离子 (IonPac AS-14A 型色谱柱, 淋洗液为 8 mmol/L 碳酸钠与



虚线箭头表示气体的流动方向, 双箭头表示液体的流动方向

图 1 PILS-TOC-IC 系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the PILS-TOC-IC system

1 mmol/L 碳酸氢钠的混合液, 流速为 0.5 mL/min) 检测。由 PILS 出来的第三路溶液, 每天 0 时至 23 时, 每小时 0 分起, 用样品瓶收集 60 分钟, 再手动进行 TOC 分析。TOC 的检测精度为 $\pm 5\%$, 溶液检测下限为 0.03 ng/g。

TOC 和 IC 检测: 由 PILS 流出的液体样品中目标物的质量浓度, 可利用式(1)转换为该目标物在空气中的质量浓度:

$$C_A = C_L (Q_{LiBr} / Q_A) (C_{LiBr} / C'_{LiBr}), \quad (1)$$

C_A 表示目标物在采样大气中的质量浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$ 或 $\mu\text{g C}/\text{m}^3$), C_L 表示 PILS 流出的液体样品中目标物的质量浓度($\mu\text{g}/\text{L}$ 或 $\mu\text{g C}/\text{L}$), Q_A 表示真空泵向 PILS 内抽气的气体体积流量(13 L/min), Q_{LiBr} 表示 LiBr 标准液进入 PILS 时的流速(0.91 L/min), C_{LiBr} 表示 LiBr 标准液进入 PILS 时的浓度(200 $\mu\text{g}/\text{L}$), C'_{LiBr} 表示 PILS 流出溶液中 LiBr 浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)。

WSOC 观测受溶液中背景 TOC 值的影响较大。每日 8 时做空白检验, 即在采样气流进入 PILS 前滤除 $\text{PM}_{2.5}$, 由此检测 PILS-TOC-IC 系统的 TOC 背景值, 以校正背景 TOC 对 WSOC 观测的影响, 同时进行气体流量校正和蠕动泵各管路的流量校正。系统 TOC 背景值表示为 $C_{L, \text{TOC}, \text{null}}$, 约为 200~400 $\mu\text{g}/\text{L}$, 在 24 小时内比较稳定, 逐日变化可达 30%。每次换超纯水和标准液后, 背景 TOC 会有 10~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的浮动。主要污染源可能是溶液配制过程引入的杂质和系统管路老化释放的含碳物质。因此, 由大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 WSOC 对产生的溶液中 TOC 浓度为

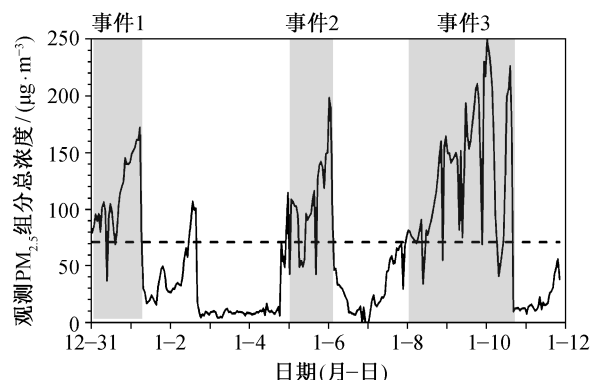
$$C_{L, \text{WSOC}} = C_{L, \text{TOC}} - C_{L, \text{TOC}, \text{null}}. \quad (2)$$

用上述方法去除背景 TOC 影响后, 在 285 次有效 WSOC 观测中, 出现 4 次 WSOC 负值, 且都发生于采样空气较为洁净的时间。本文分析中不使用这些负的 WSOC 观测值。同时观测的 EC, OC 及离子组分浓度并无异常, 予以保留。

2 结果与讨论

2.1 观测期间平均污染情况

图 2 显示观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 观测组分总浓度时间序列, 可以看到 3 次观测组分浓度明显升高事件。以 $\text{PM}_{2.5}$ 观测组分总浓度数值大于观测期间平均值(71.1 $\mu\text{g C}/\text{m}^3$)且持续时间超过 12 小时作为判据,



水平虚线表示观测期间内 $\text{PM}_{2.5}$ 观测组分总浓度的平均值, 阴影代表 3 次主要污染事件

图 2 $\text{PM}_{2.5}$ 观测组分总浓度的时间序列

Fig. 2 Time series of the total mass concentrations of measured $\text{PM}_{2.5}$ constituents

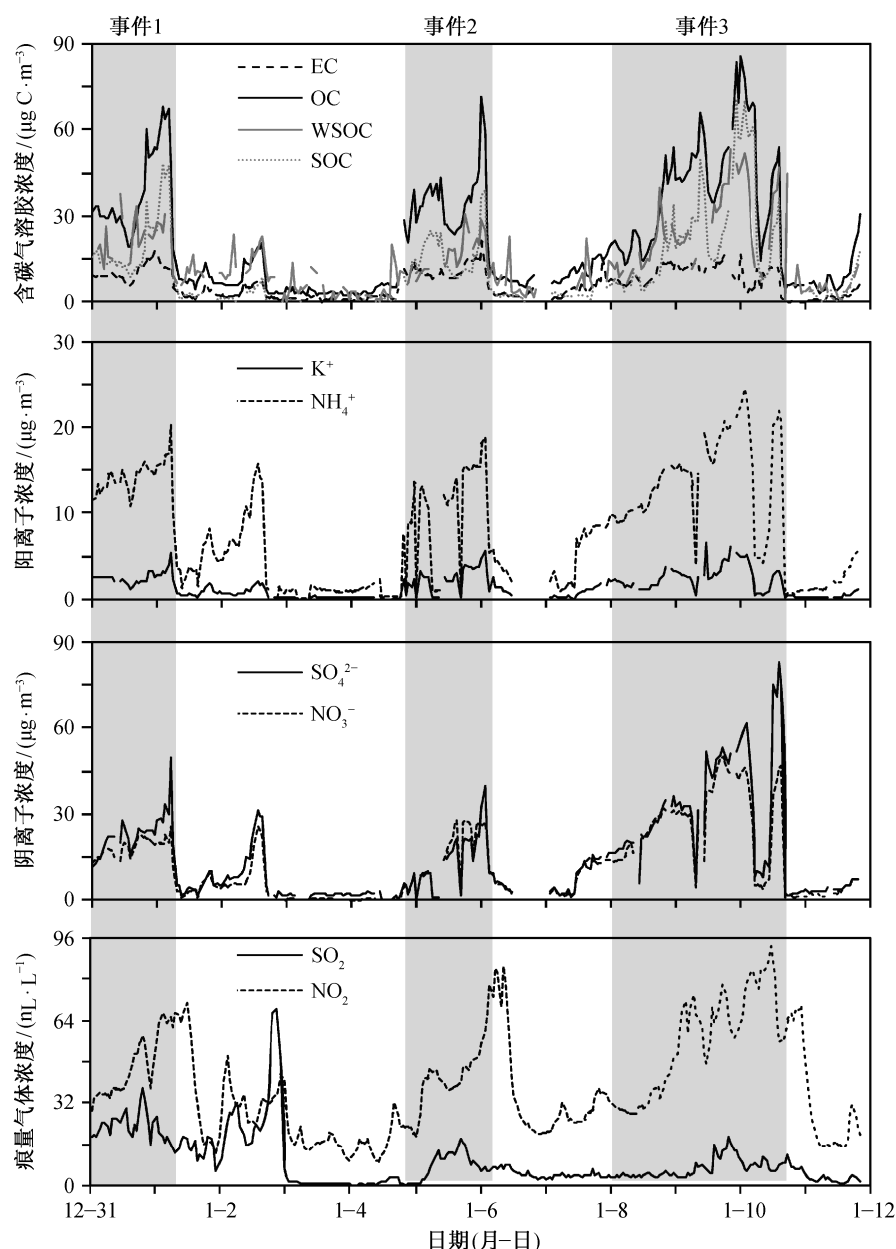
定义 3 次主要污染事件。事件 1: 12 月 31 日凌晨至 1 月 1 日中午; 事件 2: 1 月 5 日凌晨至 1 月 6 日凌晨; 事件 3: 1 月 8 日凌晨至 10 日入夜。

图 3 显示观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 主要观测组分浓度时间序列, 可以看出所有主要污染组分(包括 OC, EC, WSOC 等主要含碳气溶胶, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ 等主要可溶性离子成分及 SO_2 和 NO_2 等主要污染气体)的浓度变化同步性好: 在主要污染事件期间同步升高, 事件结束时迅速消减。

表 1 统计观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中各观测组分的平均浓度。 $\text{PM}_{2.5}$ 观测组分总质量(观测组分的质量浓度之和)平均为 $71.1 \pm 60.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。OC 平均浓度为 $21.5 \pm 19.2 \mu\text{g C}/\text{m}^3$, 对 $\text{PM}_{2.5}$ 观测组分总浓度贡献最大(30%)。EC 平均浓度为 $6.0 \pm 4.8 \mu\text{g C}/\text{m}^3$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 观测组分总浓度的 8%。WSOC 的平均浓度为 $14.3 \pm 11.8 \mu\text{g C}/\text{m}^3$, 占 OC 质量浓度的 67%。其他浓度较高的水溶性离子组分依序为 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , 分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 观测组分总浓度的 21%, 19%, 11% 和 7%。

表 1 还统计了 3 次污染事件期间的观测组分浓度。在 3 次污染事件期间, EC, OC, WSOC, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- 和 K^+ 浓度显著增加, 最大值皆为整个观测期间平均浓度的 1.5 倍以上。

表 2 统计已发表资料中国城市的冬季和夏季 EC, OC 和 WSOC 浓度观测结果。冬季, 华北城市 EC 和 OC 的平均浓度分别为 4.8~5.7 和 22.9~33.6 $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ [22~24], 华南城市 EC 和 OC 平均浓度分别为 4.8~5.1 和 8.5~9.3 $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ [25~27]。冬季华北和华南

图3 观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 各主要分析组分及痕量气体的时间序列Fig. 3 Time series of measured $\text{PM}_{2.5}$ compositions and trace gases during the observation

EC 浓度相近, 但华北城市 OC 浓度远高于华南城市。此外, 华北城市 OC 浓度冬季明显高于夏季。本次观测得到的冬季 EC 和 OC 浓度与已发表资料中冬季华北城市的观测浓度相近。已发表资料中华北城市 OC/EC 比值冬季为 3.8~6.0, 夏季为 1.3~7.0; 本次观测冬季 OC/EC 平均值为 3.9。已发表资料中, WSOC 在华北夏季低于冬季, 冬季华北 WSOC 占 OC 质量比例为 22%~51%。本次观测中武清冬季 WSOC 占 OC 质量比达到 67%, 显著高

于已发表资料, 显示观测期间武清当地存在突出的 WSOC 局地源。

2.2 观测期间气象背景分析

图 4 显示观测期间地面 2 m 风速及相对湿度时间序列。3 次主要污染事件发生期间, 地面风速几乎全在 3 m/s 以下, 显示扩散条件差。根据武清气象局的能见度资料和天气现象记录, 事件 1 时段为轻雾天气, 能见度为 5~10 km; 事件 2 时段为霾天气, 能见度为 5 km 左右; 事件 3 时段雾和霾交替

表 1 冬季武清 PM_{2.5} 含碳组分和水溶性离子组分浓度Table 1 Concentrations of carbonaceous and ionic constituents in PM_{2.5} in Wuqing $\mu\text{g C/m}^3$

观测组分	观测期间平均 (12 月 31 日至 1 月 11 日)	事件 1 平均 (12 月 31 日至 1 月 1 日)	事件 2 平均 (1 月 5—6 日)	事件 3 平均 (1 月 8—10 日)
EC	6.0±4.8	10.6±3.2	11.0±3.1	10.9±3.7
OC	21.5±19.2	38.8±14.8	34.7±10.7	47.8±16.4
WSOC	14.3±11.8	22.8±6.6	16.4±6.5	30.7±12.8
K ⁺	1.5±1.4	2.6±0.9	2.7±1.4	3.1±1.6
NH ₄ ⁺	8.0±6.5	14.8±2.2	11.5±5.4	15.9±5.8
Ca ²⁺	0.2±0.1	0.4±0.1	0.4±0.2	0.2±0.1
Mg ²⁺	0.1±0.1	0.2±0.0	0.1±0.1	0.1±0.1
Na ⁺	0.4±0.1	0.6±0.1	0.6±0.1	0.5±0.1
SO ₄ ²⁻	14.9±16.0	25.7±6.9	15.4±9.6	40.3±19.8
NO ₃ ⁻	13.3±12.9	19.7±3.1	17.0±9.9	31.3±14.8
Cl ⁻	5.2±5.9	6.4±2.9	15.2±8.4	9.1±5.2
PM _{2.5} 观测组分总浓度	71.1±60.1	119.8±32.8	108.6±41.9	159.2±57.6

表 2 中国城市 PM_{2.5} 含碳组分浓度Table 2 Concentrations of carbonaceous aerosols in urban PM_{2.5} in China

文献	城市/站点类型	季节	采样方法/时间	分析方法	含碳组分浓度/($\mu\text{g C} \cdot \text{m}^{-3}$)		
					EC	OC	WSOC
Feng 等 ^[22]	北京/市郊	冬季	滤膜/24 小时	热光法(EC/OC), 催化燃烧/非色散红外检测(WSOC)	5.7	33.6	7.5
Gu 等 ^[23]	天津/市区	冬季	滤膜/24 小时	热光法(EC/OC)	5.6	22.9	—
Meng 等 ^[24]	太原/市区	冬季	滤膜/24 小时	热光法(EC/OC)	4.8	28.9	—
霍宗权等 ^{[12] a)}	西安/市区	冬季	滤膜/20 小时	热光法(EC/OC), 非红外吸收(WSOC)	7.2	63.6	32.5
Ho 等 ^[25]	14 个城市/市区	冬季	滤膜/24 小时	热光法(EC/OC/WSOC)	9.8	35.3	14.4
Ho 等 ^[26]	广州/市区	冬季	滤膜/24 小时	热光法(EC/OC), 催化燃烧/非色散红外检测(WSOC)	5.1	9.3	2.7
Huang 等 ^[27]	广州/市区	冬季	滤膜/24 小时	热光法(EC/OC), 催化燃烧/非色散红外检测(WSOC)	4.8	8.5	2.4
Ho 等 ^[28]	香港/市区	冬季	滤膜/24 小时	热 MnO ₂ 氧化法(EC/OC), 热光法(WSOC)	4.8	8.8	3.4
Cao 等 ^[29]	北京/市区	冬季	滤膜/24 小时	热光法(EC/OC)	7.1	27.2	—
Cao 等 ^[29]	北京/市区	夏季	滤膜/24 小时	热光法(EC/OC)	4.6	17.2	—
Ho 等 ^[30]	北京/市郊	夏季	滤膜/24 小时	热光法(EC/OC)	6.9	8.7	2.1
	北京/市郊			催化燃烧/非色散红外检测(WSOC)	7.3	10.9	4.9
Huang 等 ^{[19] b)}	北京/市区	夏季	光度计, AMS/实时	光透射法, 质谱法(AMS)	2.0	14.0	—
Sun 等 ^{[31] b)}	北京/市区	夏季	AMS/实时	质谱法(AMS)	—	14.6	—
Zhang 等 ^[2]	固城/市区	全年	滤膜/24 小时	热光法(EC/OC)	12.0	42.2	—
	郑州/市区				9.3	25.3	—
本研究	武清/市郊	冬季	滤膜、入水采样/1 小时	热光法(EC/OC), 电导法(WSOC)	6.0	21.5	14.3

注: a) PM₁₀ 的观测数据; b) PM₁ 的观测数据。

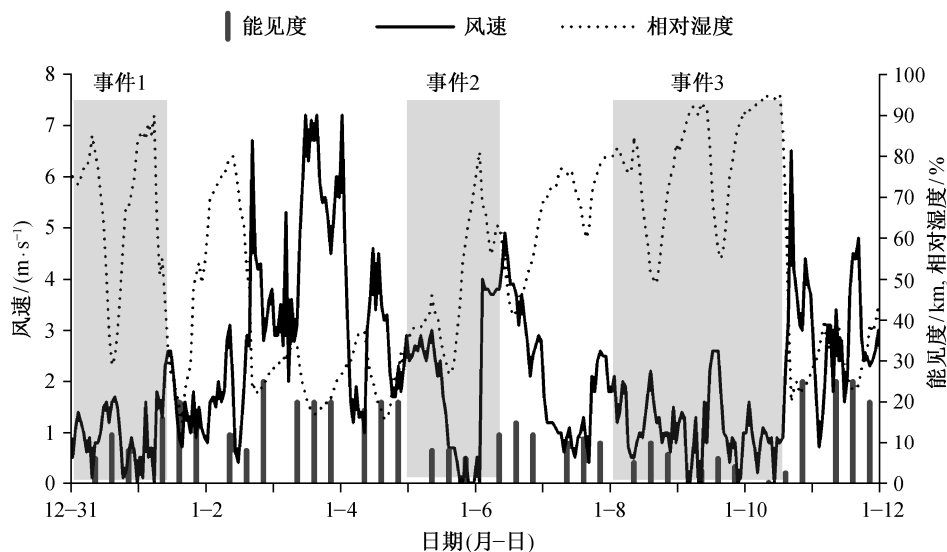


图4 观测期间天气要素(能见度、风速、相对湿度)的时间序列

Fig. 4 Time series of observed meteorological variables: visibility, wind speed and relative humidity

出现,持续时间长,最严重时为浓雾天气,能见度低至 200 m。3 次事件之外,在 1 月 2 日下午有一次短暂的霾天气,能见度约为 8 km。每一次污染事件的结束都伴随着较大风速(7 m/s 以上)天气来临,扩散条件改善,使局地 PM_{2.5} 浓度降低。3 次污染事件期间平均相对湿度高于整个观测期间的平均值(54%),亦显示局地空气未受中国北方较干燥气团影响,且局地空气与高层气块没有明显混合。结合图 2~4 来看,所有观测组分同步变化,且与风速变化趋势相反,显示 3 次污染事件是由气象条件造成的区域总 PM_{2.5} 增加。

高时间分辨率的数据能够较好地体现污染物的浓度变化特征。图 5 显示含碳组分浓度的日变化均值及误差,可见观测期间 OC, EC 和 WSOC 日变化特征都不显著。由图 3 和 4 及前面的讨论得知,原因在于武清当地 PM_{2.5} 中含碳组分及其他组分浓度的大幅度变化,主要受到天气尺度气象条件变化的控制。

2.3 PM_{2.5} 含碳组分与其他组分的关系及来源分析

图 6 显示观测期间 OC/EC 质量比的时间序列,OC/EC 平均值为 3.9。事件 3 之外的时段 OC/EC 比值稳定,显示污染源稳定。事件 3 期间 OC/EC 值达到 5.9,且 OC/EC 比值变化幅度很大,显示污染源发生变化。

OC/EC 比值是定性判断气溶胶含碳组分来源

的常用指标。研究表明:生物质燃烧作为主要污染源时或二次有机气溶胶生成较多时,OC/EC 值较大;新鲜人为活动排放作为主要污染源时,OC/EC 值较小^[32-33]。Saarikoski 等^[32]指出,在芬兰赫尔辛基城市观测点,长距离传输的污染物 OC/EC 值为 12;生物质燃烧影响下,OC/EC 值约为 6.6;二次有机气溶胶生成较多时,OC/EC 值为 3.3;汽车尾气排放影响下,OC/EC 值为 0.71。但是,如果当地受多种 OC 和 EC 污染源影响时,OC/EC 值不能直接判定污染源,还需配合其他观测特征。本次观测期间事件 3 中,OC/EC 平均值为 5.9,接近受生物质燃烧影响的特征值。少数 OC/EC 值出现大于 10 的情况,一方面是由于此时 EC 浓度接近观测分辨率下限,数值很小,造成 OC/EC 出现大值;另一方面,气溶胶在经过污染事件长时间积累后,出现持续的老化和氧化过程,同时不断有新生成的 SOC 进入 OC 组分,从而造成 OC/EC 比值大于 10。

表 3 是 PM_{2.5} 中含碳组分与其他示踪组分的相关系数统计。观测期间大部分污染物之间的相关性都是显著的($p < 0.01$),反映气象条件主导了各种污染物浓度的同步大幅度变化。但是,仍然可以通过比较含碳组分与不同示踪物之间相关系数的大小,推断其来源。观测期间 OC 与 EC 浓度相关系数极大(0.81)。由 OC 与 EC 的高相关系数,结合 OC/EC 比值稳定的特征来看,一次排放污染物是观测期间武清 EC 和 OC 的重要来源。观测组分中 K⁺通常指

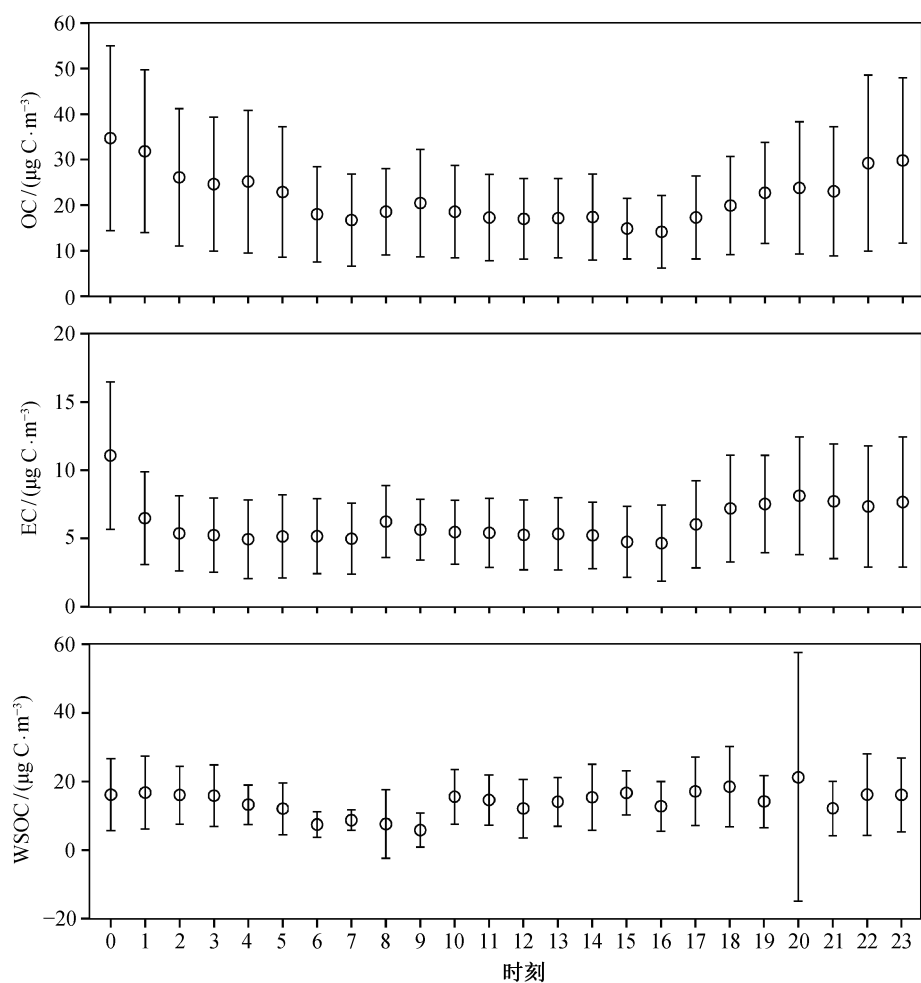


图 5 $\text{PM}_{2.5}$ 含碳组分浓度的日变化
Fig. 5 Diurnal variations of carbonaceous aerosols in $\text{PM}_{2.5}$

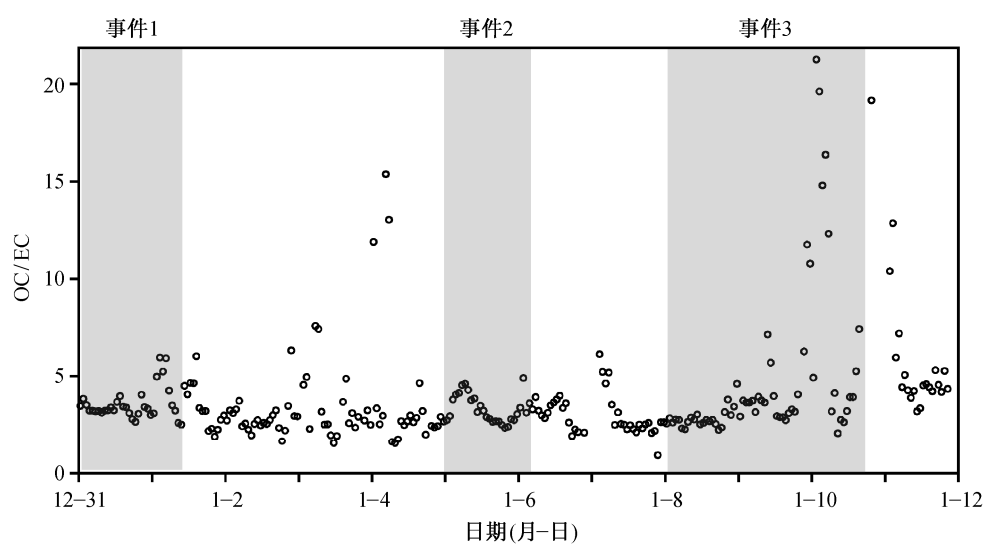


图 6 OC 和 EC 质量浓度比值时间序列
Fig. 6 Time series of the OC/EC mass ratio

表 3 EC, OC 及 WSOC 与其他组分的相关系数
Table 3 Correlations between EC, OC, WSOC and other constituents

	EC	OC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Cl ⁻	CO	O ₃	SO ₂	NO ₂
EC	—	0.81 (<0.01)	0.63 (<0.01)	0.69 (<0.01)	0.78 (<0.01)	0.76 (<0.01)	0.67 (<0.01)	0.33 (<0.01)	-0.16 (0.01)	0.12 (0.05)	0.43 (<0.01)
OC	0.81 (<0.01)	—	0.75 (<0.01)	0.74 (<0.01)	0.83 (<0.01)	0.84 (<0.01)	0.69 (<0.01)	0.50 (<0.01)	-0.11 (0.07)	0.11 (0.06)	0.57 (<0.01)
WSOC	0.65 (<0.01)	0.79 (<0.01)	0.85 (<0.01)	0.84 (<0.01)	0.83 (<0.01)	0.80 (<0.01)	0.57 (<0.01)	0.55 (<0.01)	-0.15 (0.03)	0.25 (<0.01)	0.56 (<0.01)

说明: 括号内为 p 值。

示生物质燃烧和垃圾燃烧; SO₂ 来源以化石燃料的燃烧为主, 生命期短, 可以较好地指示局地工业及发电排放。本次观测期间, EC, OC 和 WSOC 分别与 K⁺高度相关(0.76, 0.84, 0.80), 显示生物质燃烧排放是气溶胶含碳组分的重要来源。相反地, EC, OC 和 WSOC 与 SO₂ 的相关系数皆低(0.12, 0.11, 0.25), 显示局地工业及发电的一次排放不是观测期间武清气溶胶含碳组分的主要来源。

NH₄⁺, SO₄²⁻和 NO₃⁻是前体污染物经一至数日氧化过程生成的二次产物, 可指示气溶胶老化或二次生成过程或区域传输的影响。观测期间 WSOC, OC 和 EC 分别与 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻的相关性高, 在风速较小的情况下, 显示影响武清污染物的气团经历了老化过程。此外, 3 种含碳组分与上述二次无机离子组分的相关系数 WSOC 大于 OC, OC 大于 EC, 显示二次生成过程对观测期间武清 OC 和 WSOC 浓度有所贡献。

2.4 二次有机碳浓度估算

SOC 不能从现有观测仪器直接测量。研究中常用 EC 示踪法估算 POC^[34]:

$$\text{POC} = [\text{OC/EC}]_{\text{pri}} \times \text{EC} + N, \quad (3)$$

其中 $[\text{OC/EC}]_{\text{pri}}$ 为一次源排放中 OC 与 EC 的比值, N 是非燃烧源 OC 的区域背景值。由此可以估算 SOC 为

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{POC}. \quad (4)$$

EC 示踪法的基本假设为: 分析期间 OC 和 EC 的一次性排放来源不变, 以使 $[\text{OC/EC}]_{\text{pri}}$ 不变而具有代表性。 $[\text{OC/EC}]_{\text{pri}}$ 可以通过两种方法获得: 1) 使用排放清单中一次排放的 OC/EC 值^[35], 缺点是排放清单不确定性较大, 且其时空分辨率不能反映地面近排放源的状况; 2) 如果 OC 一次排放源稳定且占主导地位, 二次有机碳贡献较小^[36], 可以用

统计方法(例如, 取 OC/EC 比值较低的部分数据进行线性回归)推算 $[\text{OC/EC}]_{\text{pri}}$ ^[29,37]。

参考 Cao 等^[29]的方法, 选取所有观测数据中 OC/EC 值最低的 10% 数据(数据点不少于 20 个), 进行最小二乘法线性拟合, 得到 $[\text{OC/EC}]_{\text{pri}}$ 和 N 。选取 OC/EC 值最小的 10% 数据(26 个), 计算结果为 $[\text{OC/EC}]_{\text{pri}} = 1.54$, $N = 1.95 \mu\text{g C/m}^3$, 相关系数 $R = 0.87$ 。将回归结果带入式(3)和(4), 得到武清 SOC 的估计浓度。图 3 显示的 SOC 时间序列中, 有效 SOC 数据为 222 个。观测期间 SOC 平均浓度为 $12.7 \mu\text{g C/m}^3$, 同期 OC 平均浓度为 $25.2 \mu\text{g C/m}^3$, SOC 占 OC 平均浓度的 50%, 即观测期间武清当地 OC 约一半来自一次排放(主要为生物质燃烧), 另一半来自二次生成。WSOC 与 SOC 的相关系数为 0.74, 亦显示二次生成对 WSOC 有所贡献。

3 结论

本次研究使用 PILS-TOC-IC 组成的采集分析系统, 配合 EC/OC 在线分析仪器, 对冬季武清地区 PM_{2.5} 中的含碳组分及水溶性组分进行高时间分辨率的采样分析。不同的采样方式对气溶胶的收集效率有差异, 本次研究对气溶胶入水采样分析系统在国内的观测应用进行了有益的尝试。通过对实验过程的控制和实验结果的分析, 可以得出以下结论。

1) 含碳物质是华北城市冬季 PM_{2.5} 的重要组成部分。本次观测中 OC 占 PM_{2.5} 质量的 30%, EC 占 PM_{2.5} 质量的 8%。其他主要水溶性组分有 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 等。

2) 本次观测期间污染物受气象条件影响明显。污染事件的发生原因是污染物在不利于扩散的气象条件下累积, 污染事件的结束是由较大的风对污染物迅速清除而实现。由于污染物浓度的大

幅度波动主要受气象条件影响,观测期间 EC, OC 和 WSOC 没有显著的日变化特征。

3) OC/EC 比值在观测期间平均值为 3.9, 大部分时间 OC/EC 值较为稳定,显示观测期间武清气溶胶的含碳组分来源相对稳定。结合各主要观测成分之间的相关关系可知,武清冬季气溶胶的含碳组分主要来自生物质燃烧的一次性排放,且影响当地的气团经历过显著老化过程。观测期间武清 OC 约一半来自一次排放(主要为生物质燃烧),另一半来自二次生成。

致谢 感谢北京大学赵春生教授为本研究提供气体观测资料。

参考文献

- [1] Cao Junji, Lee S C, Ho F K, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta region, China during 2001 winter period. *Atmos Environ*, 2003, 37: 1451–1460
- [2] Zhang Xiaoye, Wang Yaqiang, Zhang Xiaochun, et al. Carbonaceous aerosol composition over various regions of China during 2006. *J Geophys Res*, 2008, 113: D14111
- [3] 曹军骥, 王亚强, 张小曳, 等. 大气中碳酸盐的碳同位素分析及其来源指示意义. *科学通报*, 2004, 49: 1785–1788
- [4] Dan Mo, Zhuang Guoshun, Li Xinxin, et al. The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing. *Atmos Environ*, 2004, 38: 3443–3452
- [5] Yang Fumo, Huang L, Duan Fengkui, et al. Carbonaceous species in PM_{2.5} at a pair of rural/urban sites in Beijing 2005–2008. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 7893–7903
- [6] Sullivan A P, Weber R J, Clements A L, et al. A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: results from an urban site. *Geophys Res Lett*, 2004, 31: L13105
- [7] Sullivan A P, Peltier R E, Brock C A, et al. Airborne measurements of carbonaceous aerosol soluble in water over northeastern United States: method development and an investigation into water-soluble organic carbon sources. *J Geophys Res*, 2006, 111: D23S46
- [8] Cheng Yuan, He Kebin, Duan Fengkui, et al. Ambient organic carbon to elemental carbon ratios: influences of the measurement methods and implications. *Atmos Environ*, 2011, 45: 2060–2066
- [9] 唐静玥, 曾立民, 董华斌. 一种在线测量颗粒物中 WSOC 的新方法及其应用. *环境科学学报*, 2010, 30(5): 908–914
- [10] 周变红, 张承中, 王格慧. 春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究. *环境科学*, 2013, 34(2): 448–454
- [11] 黄晓峰, 胡敏, 何凌燕. 北京市大气气溶胶 PM_{2.5} 中水溶性有机酸的测定. *环境科学*, 2004, 25(5): 21–25
- [12] 霍宗权, 沈振兴, 田晶, 等. 西安市大气 PM₁₀ 中水溶性有机碳的季节变化及来源分析. *西安交通大学学报*, 2010, 44(9): 128–132
- [13] 郭松, 胡敏, 郭庆丰, 等. 二次有机气溶胶估算方法比较研究. *化学学报*, 2014, 72(6): 658–666
- [14] Chow J C, Watson J G, Pritchett L C, et al. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in US air quality studies. *Atmos Environ*, 1993, 27A: 1185–1201
- [15] Bond T C, Streets D G, Yarber K F, et al. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *J Geophys Res*, 2004, 109: D14203
- [16] Jeong C H, Hopke P K, Kim E, et al. The comparison between thermal-optical transmittance elemental carbon and Aethalometer black carbon measured at multiple monitoring sites. *Atmos Environ*, 2004, 38: 5193–5204
- [17] Subramanian R, Khlystov A Y, Cabada J C, et al. Positive and negative artifacts in Particulate organic carbon measurements with denuded and undenuded sampler configurations. *Aerosol Sci and Tech*, 2004, 38(Suppl 1): 27–48
- [18] 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
- [19] Huang Xiaofeng, He Lingyan, Hu Min, 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, 44(10): 8933–8945

- [20] Birch M E, Cary R A. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci Tech*, 1996, 25: 221–241
- [21] Chow J C, Watson J G, Chen L W, et al. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 4414–4422
- [22] Feng Jialiang, Hu Min, Chan C K, et al. A comparative study of the organic matter in PM_{2.5} from three Chinese megacities in three different climatic zones. *Atmos Environ*, 2006, 40: 3983–3994
- [23] Gu Jinxia, Bai Zhipeng, Liu Aixia, et al. characterization of atmospheric organic carbon and element carbon of PM_{2.5} and PM₁₀ at Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 2010, 10: 167–176
- [24] Meng Z Y, Jiang X M, Yan P, et al. Characteristics and sources of PM_{2.5} and carbonaceous species during winter in Taiyuan, China. *Atmos Environ*, 2007, 41: 6901–6908
- [25] Ho K F, Cao Junji, Lee S C, et al. Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and dicarbonyls in the urban atmosphere of China. *J Geophys Res*, 2007, 112: D22S27
- [26] Ho K F, Ho S S H, Lee S C, et al. Summer and winter variations of dicarboxylic acids, fatty acids and benzoic acid in PM_{2.5} in Pearl Delta River Region, China. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 2197–2208
- [27] Huang Hong, Ho K F, Lee S C, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in PM_{2.5}: Pearl Delta River Region, China. *Atmos Res*, 2012, 104/105: 227–236
- [28] Ho K F, Lee S C, Cao Junji, et al. Variability of organic and elemental carbon, water soluble organic carbon, and isotopes in Hong Kong. *Atmos Chem Phys*, 2006, 6: 4569–4576
- [29] Cao Junji, Lee S C, Chow J C, et al. Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China. *J Geophys Res*, 2007, 112: D22S11
- [30] Ho K F, Lee S C, Ho S S H, et al. Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α -dicarbonyls, fatty acids, and benzoic acid in urban aerosols collected during the 2006 Campaign of Air Quality Research in Beijing (CAREBeijing-2006). *J Geophys Res*, 2010, 115: D19312
- [31] Sun Junying, Zhang Qi, Canagaratna M R, et al. Highly time- and size-resolved characterization of submicron aerosol particles in Beijing using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Atmos Environ*, 2010, 44: 131–140
- [32] Saarikoski S, Timonen H, Saarnio K, et al. Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 6281–6295
- [33] Sandradewi J, Prevot H, Weingartner E, et al. A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmos Environ*, 2008, 42: 101–112
- [34] Cabada J C, Pandis S N, Subramanian R, et al. Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM_{2.5} using the EC tracer method. *Aerosol Sci Tech*, 2004, 38: 140–155
- [35] Gray H A, Cass G R, Huntzicker J J, et al. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. *Environ Sci Technol*, 1986, 20: 580–589
- [36] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos Environ*, 1995, 29: 3527–3544
- [37] Hu Weiwei, Hu Min, Deng Zhiqiang, et al. The characteristics and origins of carbonaceous aerosol at a rural site of PRD in summer of 2006. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 1811–1822