

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018051701

张婷婷, 马文林, 亓学奎, 等. 北京城区 PM_{2.5} 有机碳和元素碳的污染特征及来源分析[J]. 环境化学, 2018, 37(12): 2758-2766.

ZHANG Tingting, MA Wenlin, QI Xuekui, et al. Characteristics and sources of organic carbon and element carbon in PM_{2.5} in the urban areas of Beijing[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(12): 2758-2766.

北京城区 PM_{2.5} 有机碳和元素碳的污染特征及来源分析*

张婷婷^{1,2} 马文林¹ 亓学奎² 曲晶明² 贾 凯² 刘艳菊^{3**}

(1. 北京建筑大学, 北京, 100044; 2. 北京市理化分析测试中心, 北京, 100089;
3. 北京麋鹿生态实验中心, 北京, 100076)

摘 要 为研究北京城区 PM_{2.5} 中有机碳(OC)和元素碳(EC)的浓度水平、季节变化特征与主要来源,于 2015 年 4 月至 2016 年 3 月在北京西三环交通带附近采集 4 个季节 PM_{2.5} 有效样品 95 组,利用热光反射法测定了 PM_{2.5} 中 OC 和 EC 的质量浓度,并对 OC/EC 值、OC 与 EC 相关性、二次有机碳(SOC)等特征及污染来源进行了分析.结果表明,采样期间 PM_{2.5} 平均质量浓度为 (109.9±7.99) μg·m⁻³. PM_{2.5} 中 OC 的年平均质量浓度为 (13.49±4.32) μg·m⁻³,占 PM_{2.5} 的 13.13%; EC 的年平均质量浓度为 (5.41±1.83) μg·m⁻³,占 PM_{2.5} 的 5.2%. OC 和 EC 平均浓度及 OC 和 EC 在 PM_{2.5} 中所占比例的季节变化特征均为冬季最高,秋季大于春季,夏季最低.4 个季节 PM_{2.5} 中 OC/EC 比值均大于 2.0,表明各季节存在二次有机碳(SOC)的生成,采用 OC/EC 最小比值法对 SOC 含量进行了估算, SOC 年平均浓度为 (6.88±1.10) μg·m⁻³,占 OC 含量的 50.86%,冬秋季的 SOC 浓度水平高于春夏季节.夏季 SOC 对 OC 的贡献率为 62.22%,高于其他季节.相关性分析表明,OC 与 EC 的相关性在春季(R²=0.9046)和秋季(R²=0.8886)高于夏季(R²=0.4472)和冬季(R²=0.6018),表明春秋两季 OC 与 EC 来源相似且相对简单.进一步对 PM_{2.5} 中 8 个碳组分质量浓度进行分析显示,北京城区大气碳质气溶胶主要来自汽油车排放和燃煤.

关键词 PM_{2.5}, 有机碳, 元素碳, 二次有机碳, 季节特征.

Characteristics and sources of organic carbon and element carbon in PM_{2.5} in the urban areas of Beijing

ZHANG Tingting^{1,2} MA Wenlin¹ QI Xuekui² QU Jingming² JIA Kai² LIU Yanju^{3**}

(1. Beijing University Of Civil Engineering And Architecture, Beijing, 100044, China;
2. Beijing Center For Physical and Chemical Analysis, Beijing, 100089, China;
3. Beijing Milu Ecological Research Center, Beijing, 100076, China)

Abstract: To investigate the concentration, seasoned characteristics and main sources of organic carbon (OC) and element carbon (EC) in PM_{2.5} in Beijing urban areas, a total of 95 PM_{2.5} sample were collected seasonally in the traffic belt of West Third Ring of Beijing from April 2015 to March 2016. OC and EC were analyzed by thermal optical reflection (TOR), and the characteristics including OC/EC ratios, correlations between OC and EC, secondary organic carbon (SOC) and the source of OC and EC were analyzed in detail. Results showed that the average concentration of PM_{2.5} was (109.9±7.99) μg·m⁻³. The average concentrations of OC and EC were (13.49±4.32),

2018 年 5 月 17 日收稿 (Received: May 17, 2018).

* 国家自然科学基金(41475133)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41475133).

** 通讯联系人, Tel: 13671287860, E-mail: liuyanju@hotmail.com

Corresponding author, Tel: 13671287860, E-mail: liuyanju@hotmail.com

(5.41 ± 1.83) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for 13.13% and 5.2% of PM_{2.5}, respectively. The seasonal characteristics of the average concentration and proportion of OC and EC in PM_{2.5} were ranked by the order of winter>autumn>spring>summer. The ratios of OC/EC in the four seasons were all larger than 2.0, which indicated that the SOC were formed. The minimum OC/EC ratio method was used to estimate the SOC formation. The annual average concentration of SOC was (6.88 ± 1.10) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for 50.86% of OC. The concentrations of SOC during winter and autumn were higher than that in spring and summer. The highest contribution of SOC to OC occurred as 62.22% in summer. The correlation analysis showed that OC and EC were more correlated in spring ($R^2 = 0.9046$) and autumn ($R^2 = 0.8886$) than in summer ($R^2 = 0.4472$) and winter ($R^2 = 0.6018$), indicating that the emission sources were similar and relatively simple in spring and autumn. By analyzing the mass concentration of eight carbon components in PM_{2.5}, gasoline vehicle emission and coal burning were indicated to be the major sources of atmospheric carbon aerosols in urban Beijing.

Keywords: PM_{2.5}, organic carbon, element carbon, secondary organic carbon, seasonal characteristics.

含碳气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分,通常以有机碳(organic carbon, OC)、元素碳(element carbon, EC)和碳酸盐碳(carbonate carbon, CC)的形式存在,CC在大气中占总碳的含量不足5%^[1],一般可以忽略.故含碳气溶胶主要由OC和EC组成,约占PM_{2.5}质量浓度的20%—70%^[2-3].OC主要来自污染源直接排放的一次有机碳(primary organic carbon, POC)和挥发性碳氢化合物经过光化学反应形成的二次有机碳(secondary organic carbon, SOC),含有大量的致癌、致畸、致突变的有机化合物,对人体健康造成极大危害^[4-5].EC主要来源于生物质和化石燃料不完全燃烧并由污染源直接排放,因其良好的稳定性,可作为人为一次排放源的示踪物.研究表明,EC已成为仅次于二氧化碳引起全球增温的另一重要组分^[6-7],此外,OC的光散射作用和EC的强吸光作用是大气能见度降低的主要因素,可间接影响气候变化.可见碳气溶胶对人体健康、大气能见度和气候变化都有着重要的影响,已成为当前大气化学研究的主要热点之一^[8-10].

近年来,国内京津冀^[11-15]、珠三角^[16-19]、长三角^[20-24]及中西部^[25-29]等区域均已对PM_{2.5}中OC和EC开展了较多研究,得到了含碳气溶胶的浓度水平、粒径分布以及污染来源等特征.总体而言,大部分研究都是基于颗粒物的短期监测,对PM_{2.5}中OC和EC的连续性监测数据仍比较有限.此外,研究只能反映某个时间段内大气PM_{2.5}中含碳组分的分布特征和来源贡献,近年来,随着北京清洁能源和生产企业的外迁等政策的实施以及机动车保有量的持续增加,北京PM_{2.5}中的组分也已经发生了变化,随着大气污染治理的深化,污染特征还会逐渐发生变化.

为了进一步了解北京城区碳质气溶胶污染的变化趋势、季节分布特征及主要来源,本研究于2015年4月至2016年3月分4个季节在北京西三环交通带附近进行了PM_{2.5}样品的采集,详细探讨了PM_{2.5}中OC和EC的污染水平、季节变化及OC与EC相关性等特征,同时分析了PM_{2.5}中8个碳组分的污染特征,初步解析了北京城区含碳气溶胶的主要来源,以期有效控制及治理北京城区碳质气溶胶污染提供基础资料和科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

采样地点位于北京市海淀区西三环北路北京市理化分析测试中心($116^\circ 18' 108''\text{E}$, $39^\circ 56' 50.7''\text{N}$)楼顶,采样位置距离地面约15 m,周边主要为文教、行政和住宅区,东临西三环交通主干道,周围无高大建筑物遮挡和工业排放源,基本代表了北京城区的污染状况.于2015年4月1日—2016年3月31日采用3台中流量颗粒物采样器(崂应2030型)同时采集PM_{2.5}样品,采样时间为09:00—次日09:00,误差 $< \pm 0.5$ h,采样流量为100 L $\cdot$ min⁻¹,采样基本在工作日进行.降雪、降雨、大风、仪器故障等停止采集,去除

无效样品后,共获得有效样品 95 组(同一天 3 台仪器所采集的 3 个样品为一组数据).采样滤膜为直径 90 mm 的石英滤膜(英国 Whatman 公司),采样前在 550 ℃ 马弗炉中高温灼烧 5 h(用以去除滤膜中的有机物和其它杂质),滤膜采样前后均置于恒温恒湿箱中平衡 24 h 以上,然后用十万分之一电子天平称量.采样后的滤膜用铝箔纸封装后放入冰箱低温保存.

1.2 样品分析

采用美国沙漠研究所研制的碳分析仪(DRI Model 2001A)对 PM_{2.5}样品进行分析.利用 IMPROVE A 协议规定的热光反射法(TOR)测量其 OC 和 EC,分析过程为:从石英滤膜上切取 0.539 cm²的圆形试样,首先在无氧纯氦环境中加热升温,分别在 140 ℃、280 ℃、480 ℃ 和 580 ℃ 释放不同组分的 OC(OC1、OC2、OC3、OC4),然后在含有 2%氧气的氦气环境下,继续升温,分别在 580 ℃、740 ℃ 和 840 ℃ 释放不同组分的 EC(EC1、EC2、EC3),其中,样品在无氧加热过程中,部分 OC 可发生碳化形成裂解碳(OPC),包含在 EC1 中,造成 OC 测定结果偏低,EC 测定结果偏高.因此,测量过程中采用 633 nm 的 He-Ne 激光全程监测滤纸的反射光光强变化,准确确定 OC 和 EC 的分割点.上述各个温度梯度下挥发出来的含碳化合物经 MnO₂催化氧化转化为 CO₂,再经 Ni 催化还原转化为 CH₄,通过火焰离子化检测器(FID)定量检测.最终的 OC 定义为 OC1+OC2+OC3+OC4+OPC;EC 定义为 EC1+EC2+EC3-OPC.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 四季 PM_{2.5}、OC 和 EC 浓度变化特征

在 2015 年 4 月 1 日—2016 年 3 月 31 日期间共采集有效大气样品 95 组,共 285 个样品.表 1 列出了北京 4 个季节 PM_{2.5}中 OC、EC 的平均质量浓度及 OC、EC 在 PM_{2.5}中所占的比例.如表 1 所示,采样期间 PM_{2.5}质量浓度范围为(11.86±8.94)—(356.98±17.82) μg·m⁻³,平均质量浓度为(109.9±7.99) μg·m⁻³.该均值是《环境空气质量标准》(GB3095—2012)规定的二级年标准限值(35 μg·m⁻³)的 3.1 倍,其中有 55.91%的天数超过二级日标准限值(75 μg·m⁻³).由此可见,北京市 PM_{2.5}污染程度比较严重.PM_{2.5}中 OC 的质量浓度范围为(0.57±0.11)—(61.37±13.8) μg·m⁻³,质量浓度的平均值为(13.49±4.32) μg·m⁻³,占 PM_{2.5}的比例平均值为 13.13%,如 OC/PM_{2.5}的比值与北京已有的研究相比(表 2),低于程水源等^[30]在 2011 年的观测结果(24.16%)以及安欣欣^[31]在 2013—2014 年的观测结果(17.8%).一定程度上说明北京市政府针对 OC 两大污染源(燃煤和机动车)的控制措施取得了成效.与国内其他城市相比,和包艳英^[32]在 2014 年观测的大连数值(13.15%)接近,OC 的平均质量浓度低于吴虹等^[33]在 2011—2012 年观测的青岛数值(22.16±3.32 μg·m⁻³)和 Zhao 等^[34]在 2009—2010 年观测的石家庄数值(26.4±21.7 μg·m⁻³),高于张懿华等^[23]在 2010—2011 年观测的上海数值(8.6±6.2 μg·m⁻³),和黄虹等^[16]在 2006—2007 年观测的广州数值 7.1±3.3 μg·m⁻³.

表 1 北京市 PM_{2.5}中 OC、EC 的平均质量浓度及其占比

Table 1 Average mass concentrations of OC and EC and their proportions in PM _{2.5} in Beijing							
季节 Season	样品组数 Sample number	PM _{2.5} 浓度范围 Concentration range/ (μg·m ⁻³)	PM _{2.5} 平均浓度 Average concentrations / (μg·m ⁻³)	OC/ (μg·m ⁻³)	EC/ (μg·m ⁻³)	OC/PM _{2.5} /%	EC/PM _{2.5} /%
春 Spring	25	19.60±6.13—307.99±21.00	102.31±17.82	8.67±2.51	4.80±1.33	11.10	5.08
夏 Summer	25	12.69±7.50—227.76±25.92	78.78±12.00	6.22±3.46	2.13±0.58	7.21	2.73
秋 Fall	21	22.28±5.34—249.04±22.89	128.05±14.95	16.37±3.61	5.70±1.37	14.62	5.22
冬 Winter	24	11.86±8.94—356.98±17.82	130.45±20.78	22.70±5.87	9.01±3.73	19.58	7.70

与国外其他城市相比,PM_{2.5}中 OC 的平均质量浓度高于 Md 等^[35]在 2007—2008 年观测的日本数值(3.75±1.5 μg·m⁻³)和 Xie 等^[36]在 2008—2009 年观测的美国丹佛数值(3.37 μg·m⁻³).全年 EC 的质量浓度范围为(0.21±0.09)—(27.82±9.12) μg·m⁻³,质量浓度的平均值为(5.41±1.83) μg·m⁻³,占 PM_{2.5}的比例平均值为 5.2%,EC 的浓度比 PM_{2.5}和 OC 浓度要稳定,夏季浓度偏低为 2.13±0.58 μg·m⁻³,冬季浓

度最高为 $9.01\pm3.73\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其他两个季节浓度相差不大. EC 年平均质量浓度与国内其他城市相比处于较高污染水平,且均高于国外其他城市污染水平.总碳 TC(OC 与 EC 浓度之和)约占 PM_{2.5}质量浓度的 17%,由此可见,含碳气溶胶是北京市大气 PM_{2.5}的重要组成部分之一.

由于不同季节的气候条件和污染来源有所差异,因此 PM_{2.5}中的 OC 和 EC 也表现出了显著的季节变化特征.由表 1 可以看出,无论是 PM_{2.5}中 OC 和 EC 的平均质量浓度还是其在 PM_{2.5}中所占比例均呈现出冬季最高,其次是秋季和春季,夏季最低的特征.造成这种季节变化特征的主要原因可能是,冬季正逢北京的采暖季节,含碳污染物排放比较严重,并且冬季风速和温度较低,易形成逆温,不利于污染的扩散和稀释.而夏天风速较大,雨水增多,有利于污染物的扩散和清除.

表 2 国内外主要城市 PM_{2.5}中 OC、EC 的质量浓度及其在 PM_{2.5}中所占比例
Table 2 Mass concentrations and proportions of OC and EC in PM_{2.5} of other cities worldwide

城市 City	采样时间 Day	OC/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	EC/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	OC/PM _{2.5} /%	EC/PM _{2.5} /%	TC/PM _{2.5} /%	文献 Reference
北京 Beijing	2015/04—2016/03	13.49±4.32	5.41±1.83	13.13	5.2	17	本研究
北京 Beijing	2011	21.94±12.02	5.03±2.58	24.16	5.55	—	[30]
北京 Beijing	2013—2014	15.46	2.88	17.8	3.3	—	[31]
大连 Dalian	2014/01—12	6.9	2.9	13.15	5.6	18	[32]
青岛 Qingdao	2011/10—2012/08	22.16±3.32	7.28±0.52	—	—	—	[33]
石家庄 Shijiazhuang	2009/04— 2010/02	26.4±21.7	9.7±4.8	—	—	19	[34]
上海 Shanghai	2010—2011	8.6±6.2	2.4±1.3	—	—	20	[23]
广州 Guangzhou	2006—2007	7.1±3.3	4.0±2.5	18.3±3.8	10.2±2.6	—	[16]
日本横滨 Japan	2007/08—2008/08	3.75±1.5	1.94±1.2	—	—	—	[35]
美国丹佛 Denver	2008/03—2009/03	3.37	0.44	—	—	50	[36]

2.2 OC/EC 比值及 SOC 的估算

2.2.1 OC/EC 比值的分析

OC 与 EC 的比值常被用来判断是否有二次有机污染的产生.其中,OC 的来源相对复杂,不仅包含了直接排放的 POC(一次有机碳),还包含了通过光化学反应等途径形成 SOC(二次有机碳).而 EC 主要来源于燃烧过程的直接排放,在大气中相对比较稳定,所以通常作为一次 OC 排放的示踪物.

研究认为 OC/EC 比值高于 2.0 时^[37-38],则表明大气中存在二次污染.从测定结果(表 3)可以看出,北京 4 个季节 OC/EC 比值的平均值均大于 2.0,表明在采样期间各个季节都存在 SOC 的污染.

表 3 不同季节 PM_{2.5}中 OC/EC 比值、SOC 浓度及占 OC 浓度的比
Table 3 Concentrations and proportions of SOC in OC and OC/EC ratios in PM_{2.5} in different seasons

时段 Season	OC/EC 比值范围 Range of ratio	OC/EC 平均值 Average	SOC/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	SOC/OC/%
春季 Spring	1.16—3.76	2.43	3.29±0.86	37.95
夏季 Summer	1.21—4.71	2.61	3.87±1.27	62.22
秋季 Fall	1.48—3.90	2.98	7.94±2.12	48.50
冬季 Winter	1.14—12.16	3.10	12.43±3.68	54.76

OC/EC 比值不仅可以用来评价是否存在二次污染,还可以用来分析碳质颗粒物的来源和排放特征,不同污染源排放的 PM_{2.5}中 OC/EC 比值一般不同.研究表明汽车尾气排放的 OC/EC 比值为 1.0—4.2^[39],其中重型柴油车 OC/EC 比值约为 0.8^[40],轻型汽油车为 2.2^[41];燃煤和生物质燃烧的 OC/EC 比值分别为 8.1—12.7 和 2.5—10.5^[42].由表 3 可知,所有季节 OC/EC 比值的平均值都大于 2.4,说明整个观测期间柴油车污染排放少,这与采样点的实际情况相符,观测点处于北京市西三环,大型和重型柴油车限制通行,周边主要为文教、行政和住宅区,无工业污染源,机动车多以汽油车为主.春、夏、秋季 PM_{2.5}中 OC/EC 比值分别为 1.16—3.76(平均值 2.43)、1.21—4.71(平均值 2.61)和 1.48—3.90(平均值 2.98),表明机动车排放可能是春夏秋三季碳气溶胶的主要来源.冬季 PM_{2.5}中 OC/EC 比值为 1.14—12.16(平均

值 3.10),表明冬季碳气溶胶的主要来源除了机动车排放还有燃煤排放.

2.2.2 二次有机碳(SOC)的估算

目前还没有技术能够严格的分开 POC 和 SOC,国内外研究多采用 OC/EC 最小比值法进行颗粒物样品中 SOC 的定量估算.它是以 EC 作为一次排放的示踪物,用采样期间 OC/EC 最小值来代替一次排放源的 OC/EC 比值,计算公式如下^[43],

$$OC_{sec} = OC_{tot} - EC \times (OC/EC)_{min}$$

式中, OC_{sec} 为二次有机碳, ($\mu g \cdot m^{-3}$); OC_{tot} 为总有机碳, ($\mu g \cdot m^{-3}$);EC 为元素碳, ($\mu g \cdot m^{-3}$); $(OC/EC)_{min}$ 为研究期间所得到的 OC/EC 的最小值.考虑到不同季节可能存在气象条件和污染源排放等不同因素的影响.因此本研究以各季节所得的 $(OC/EC)_{min}$ 值来分别计算不同季节的 SOC 含量.

由表 3 可知,全年 SOC 平均浓度为 $(6.88 \pm 1.10) \mu g \cdot m^{-3}$,占 OC 含量的 50.86%,低于王占山等^[44]在 2013 和 2014 年北京交通带研究的结果(SOC/OC :65%,60.1%);与安欣欣等^[31]在 2013 年北京研究的结果(SOC : $7.97 \mu g \cdot m^{-3}$; SOC/OC :51.5%)相近.可见,SOC 是北京 $PM_{2.5}$ 中 OC 的重要组成部分.北京的 SOC 浓度的季节变化与 OC 及 OC/EC 比值的季节变化相一致,SOC 浓度从大到小依次为冬季($12.43 \pm 3.68 \mu g \cdot m^{-3}$)、秋季($7.94 \pm 2.12 \mu g \cdot m^{-3}$)、夏季($3.87 \pm 1.27 \mu g \cdot m^{-3}$)和春季($3.29 \pm 0.86 \mu g \cdot m^{-3}$),对应的 SOC 分别占到 OC 的 54.76%、48.50%、62.22%和 37.95%.冬季 SOC 在 OC 中所占比重较高.原因可能是一方面冬季大量的燃煤消耗和机动车启动时间变长等原因导致挥发性和半挥发性有机物排放量加大,使得二次反应的有机前体物较高,加上冬季采样期间出现的静风频率较高、大气层比较稳定以及逆温天气发生比较频繁,不利于污染物的扩散,致使这些气体污染物在大气中的滞留时间长,有利于生成 SOC.另一方面冬季较低的温度使得半挥发性有机物(SVOC)更易存在于颗粒态当中,也是导致 SOC 在冬季浓度可观的一个可能的原因.而 SOC 绝对浓度较低的夏季,在 OC 中占比却最高,原因可能是由于一方面夏季光照强、大气活性高,有利于二次有机反应.另一方面可能与高温高湿天气有关,2015 年采样期间(8 月 3 日到 27 日)平均气温为 $29.5 \text{ }^{\circ}C$,且有 5 天最高气温接近 $35 \text{ }^{\circ}C$,平均相对湿度为 78%,最高达 90%,而高温高湿又是光化学反应的良好条件,增加了 SOC 的生成几率.

2.3 OC 与 EC 的相关性

有学者提出只依据 OC/EC 比值的大小来评价是否存在二次污染是不充分的^[45-46],而 OC 和 EC 之间的相关性可以在一定程度上反映二者来源之间的关系,Turpin 等^[38]认为,如果 OC 和 EC 的相关性好,说明 OC 和 EC 大部分可能来自于相似或一致的污染源,OC 主要为 POC,SOC 对 OC 的贡献较小.北京市不同季节 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 相关性如图 1 所示.

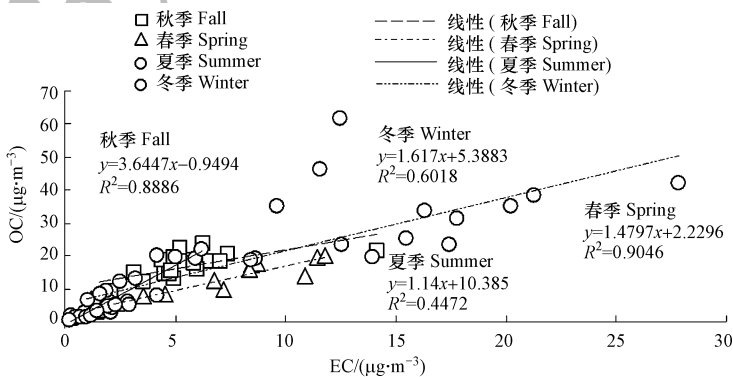


图 1 不同季节 $PM_{2.5}$ 中 OC 与 EC 的相关性

Fig.1 Correlation between OC and EC in $PM_{2.5}$ in different seasons

由图 1 可以看出,春季 $PM_{2.5}$ 中 OC 与 EC 相关性最高, $R^2=0.9046$,说明春季 OC 和 EC 的同源性好,可能有相似的污染来源,这与春季 OC 主要为 POC 的结论相一致,主要来源于机动车排放.秋季次之, $R^2=0.8886$,表明秋季同源性也较好,主要来源于机动车排放.冬季 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的相关系数 $R^2=0.6018$,相关性较春秋两季弱,说明在冬季 OC 与 EC 的来源相对复杂,除机动车排放外,一方面由于冬季采暖季期间燃煤燃气的排放量会大幅增加,尽管光化学过程很微弱,SOC 在冬季仍然会有相当高的浓

度.另一方面由于燃料和燃烧方式的差异对 OC 与 EC 的贡献也不同,因此 OC 与 EC 的相关性较差.夏季 PM_{2.5}中 OC 与 EC 相关性最低, $R^2=0.4472$,说明夏季含碳气溶胶来源更加复杂,除受到机动车排放影响外,受 SOC 的影响也较大,由于夏季光化学反应只生成 SOC 而不生成 EC,导致相关性差.这与夏季 SOC 在 OC 中占比最高的结论相一致.

2.4 OC 与 EC 各组分的来源分析

热光反射法(TOR)在测定颗粒物中 OC 和 EC 含量的同时,可同时给出 OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、EC2、EC3 及 OPC 等 8 个碳组分的浓度,源谱测试结果^[30,34,47-48]发现,不同排放源排放的 8 个碳组分浓度都有一定的差异.其中,OC1 主要是生物质燃烧排放的碳组分,OC2 是燃煤源中最丰富的碳组分,EC1 是汽油车尾气中丰富的碳组分,EC2 和 EC3 是柴油车尾气中丰富的碳组分.根据不同地点不同方法的源解析结果,文献中对 OC3、OC4 和 OPC 的分类有所偏差,OC3 和 OC4 可能是汽油车尾气、燃煤或者道路扬尘的主要组分,OPC 是生物质燃烧源或者汽油车排放源的特征组分.具体可以根据采样点主要排放源加以判断.北京城区四季 PM_{2.5}中各种碳组分的质量浓度如图 2 所示.

由图 2 可以看出,所有季节的 OC2、OC3、OPC 以及 EC1 的含量较大,且 4 项之和占 TC 的 77.03%—83.04%,其他 4 个碳质组分 OC1、OC4、EC2 和 EC3 的含量较小.其中代表机动车汽油排放的 EC1 的含量在 4 个季节均相对较高,而 EC2 和 EC3 在各季节含量较低,且检出率也较低,说明了机动车汽油排放是北京城区各季节碳气溶胶的主要来源.燃煤源的特征组分 OC2 的年平均含量在 8 个碳组分中含量较高,表明燃煤排放也是北京城区碳质组分的主要来源之一.从质量占比看,OC3 和 OPC 的含量都比较高,结合采样点的实际情况判断,它们很可能是机动车汽油排放和燃煤的主要组分.值得注意的是,代表生物质燃烧特征组分的 OC1 在本次采样期间的含量都不高,秋冬略高于春夏,表明北京农业废弃物的燃烧已经得到有效控制.通过各种含碳组分含量的分析,表明了采样期间 PM_{2.5}中碳气溶胶主要来源于机动汽油车排放和燃煤,这与用 OC/EC 比值法分析的污染来源一致.

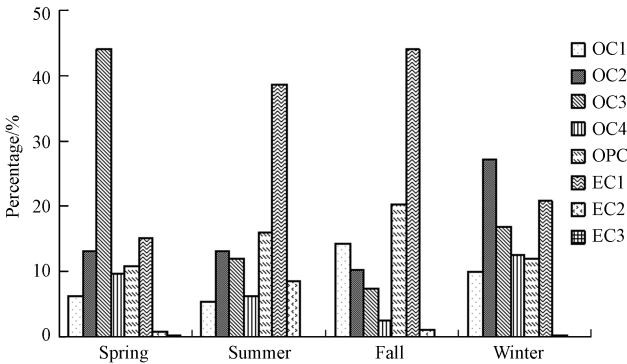


图2 热光分析法检测出的各碳组分在 TC 中的百分含量
Fig.2 Carbonaceous components percentage in TC by the thermal optical method

3 结论(Conclusion)

(1)2015 年 4 月—2016 年 3 月采样期间,北京城区 PM_{2.5}的平均质量浓度为(109.9±7.99) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, PM_{2.5}中 OC 和 EC 的平均质量浓度分别为(13.49±4.32) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和(5.41±1.83) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别占 PM_{2.5}质量浓度的 13.13%和 5.2%,二者之和 TC 占 PM_{2.5}质量浓度的 17%.说明含碳气溶胶是北京城区大气 PM_{2.5}的重要组成部分.

(2)OC 和 EC 平均质量浓度及其在 PM_{2.5}中所占比例的季节变化特征均呈现出冬季最高,其次是秋季和春季,夏季最低的特征.这种季节变化特征可能是由排放源不同和气象条件变化两个因素共同引起的.

(3)4 个季节 PM_{2.5}中 OC/EC 比值均大于 2.0,表明各季节均存在二次有机碳(SOC)的生成,根据 OC/EC 最小比值法估算,SOC 年平均浓度为(6.88±1.10) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占 OC 含量的 50.86%,表明二次生成

是北京城区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 的重要来源. 冬秋季的 SOC 浓度水平高于春夏季节, SOC 对 OC 的贡献率夏季最高.

(4) 相关性分析表明, OC 与 EC 的相关性在春季 ($R^2 = 0.9046$) 最高, 秋季 ($R^2 = 0.8886$) 高于冬季 ($R^2 = 0.6018$), 夏季 ($R^2 = 0.4472$) 最低, 表明春秋两季 OC 与 EC 来源相似且相对简单, 夏季的相关系数最低, 这与夏季 SOC 的生成较多有关.

(5) 进一步对 OC 和 EC 各组分质量浓度的分析表明, 采样期间北京城区 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳质气溶胶主要来源于机动汽油车排放和燃煤, 这与用 OC/EC 比值法分析的污染来源一致.

参考文献 (References)

- [1] CLARKE A G, KARANI G N. Characterization of the carbonate content of the atmospheric aerosols[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1992, 14: 119-128.
- [2] 胡起超, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市冬季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳和元素碳的污染特征[J]. *地球与环境*, 2016, 44(3): 336-341.
HU Q C, HU G R, YU R L, et al. Characteristics of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in $\text{PM}_{2.5}$ in winter in Xiamen City, China[J]. *Earth and Environment*, 2016, 44(3): 336-341 (in Chinese).
- [3] PACHAURI T, SINGLA V, SATSANGI A, et al. Characterization of carbonaceous aerosols with special reference to episodic events at Agra, India[J]. *Atmospheric Research*, 2013, 128(4): 98-110.
- [4] 邵桐, 苗晓燕, 周志祥, 等. 我国大气环境健康基准目标污染物筛选方法及候选清单研究[J]. *环境化学*, 2017, 36(11): 2386-2397.
SHAO T, MIAO X Y, ZHOU Z X, et al. A screening method for the target pollutants of atmospheric health benchmark in China[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(11): 2386-2397 (in Chinese).
- [5] KELLY F J, FUSSELL J C. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 60: 504-526.
- [6] 韩永明, 曹军骥. 环境中的黑碳及其全球生物地球化学循环[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(1): 125-132.
HAN Y M, CAO J J. Black carbon in the environments and its global biogeochemical cycle[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2005, 25(1): 125-132 (in Chinese).
- [7] JACOBSON M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols[J]. *Nature*, 2001, 409: 695-697.
- [8] TIWARI S, DUMKA U C, KASKAOUTIS D G, et al. Aerosol chemical characterization and role of carbonaceous aerosol on radiative effect over Varanasi in central Indo-Gangetic Plain[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 125: 437-449.
- [9] ONISHI K, SEKIYAMA T T, NOJIMA M, et al. Prediction of health effects of cross-border atmospheric pollutants using an aerosol forecast model[J]. *Environment International*, 2018, 117: 48-56.
- [10] ZHANG Z H, KHIYSTOV A, NORFORD L K, et al. Characterization of traffic-related ambient fine particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) in an Asian City: Environmental and health implications[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 161: 132-143.
- [11] JI D S, ZHANG J K, HE J, et al. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon aerosols in urban Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 125: 293-306.
- [12] ZHAO P S, DONG F, YANG Y D, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 71: 164-175.
- [13] JI D S, YAN Y C, WANG Z S, et al. Two-year continuous measurements of carbonaceous aerosols in urban Beijing, China: Temporal variations, characteristics and source analyses[J]. *Chemosphere*, 2018, 200: 191-200.
- [14] 郝静, 孙成, 郭兴宇, 等. 京津冀内陆平原区 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度时空变化定量模拟[J]. *环境科学*, 2018, 39(4): 1455-1465.
HAO J, SUN C, GUO X, et al. Simulation of the spatio-temporally resolved $\text{PM}_{2.5}$ aerosol mass concentration over the inland plain of the Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(4): 1455-1465 (in Chinese).
- [15] 周盼, 秦伟, 郭硕, 等. 石家庄冬季道路积尘 $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} 碳组分污染特征分析[J]. *环境化学*, 2018, 37(1): 123-129.
ZHOU P, QIN W, GUO S, et al. Pollution characteristics of carbonaceous components in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} of paved road dust in Shijiazhuang during winter[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(1): 123-129 (in Chinese).
- [16] 黄虹, 曹军骥, 曾宝强, 等. 广州大气细粒子中有机碳、元素碳和水溶性有机碳的分布特征[J]. *分析科学学报*, 2010, 26(3): 255-260.
HUANG H, CAO J J, ZENG B Q, et al. Characterization of organic carbon, elemental carbon and water-soluble organic carbon in $\text{PM}_{2.5}$ of Guangzhou City[J]. *Journal of Analytical Science*, 2010, 26(3): 255-260 (in Chinese).
- [17] WANG Q Q, HUANG X H H, ZHANG T, et al. Organic tracer-based source analysis of $\text{PM}_{2.5}$ organic and elemental carbon: a case study at Dongguan in the Pearl River Delta, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 118: 164-175.
- [18] 杨毅红, 瞿群, 刘随心, 等. 夏季珠江三角洲地区 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分特征及其对大气能见度的影响[J]. *环境科学*, 2015, 36(8): 2758-2767.
YANG Y H, QU Q, LUY Y, et al. Chemical compositions in $\text{PM}_{2.5}$ and its impact on visibility in summer in Pearl River Delta, China [J].

- Environmental Science, 2015, 36(8): 2758-2767 (in Chinese).
- [19] 刘兴瑞, 马嫣, 崔芬萍, 等. 南京北郊一次重污染事件期间 PM_{2.5}理化特性及其对大气消光的影响[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1164-1171.
- LIU X R, MA Y, CUI F P, et al. Physicochemical characteristics of PM_{2.5} and impacts on light extinction during the heavy pollution period at North Suburban Nanjing[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(6): 1164-1171 (in Chinese).
- [20] CHEN D, CUI H F, ZHAO Y, et al. A two-year study of carbonaceous aerosols in ambient PM_{2.5} at a regional background site for western Yangtze River Delta, China[J]. Atmospheric Research, 2017, 183: 351-361.
- [21] LI B, ZHANG J, ZHAN Y, et al. Seasonal variation of urban carbonaceous aerosols in a typical city Nanjing in Yangtze River Delta, China [J]. Atmospheric Environment, 2015, 106: 223-231.
- [22] 云龙, 陆钊, 张天舒, 等. 无锡市冬季典型天气 PM_{2.5}中碳组分的污染特征[J]. 环境科学, 2014, 35(9): 3280-3285.
- YUN L L, LU F, ZHANG T S, et al. Pollution characteristics of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} during typical winter days in Wuxi City [J]. Atmospheric Research, 2014, 35(9): 3280-3285 (in Chinese).
- [23] 张懿华, 王东方, 赵倩彪, 等. 上海城区 PM_{2.5}中有机碳和元素碳变化特征及来源分析[J]. 环境科学, 2014, 35(9): 3263-3270.
- ZHANG Y H, WANG D F, ZHAO Q B, et al. Characteristics and sources of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in Shanghai urban area[J]. Environmental Science, 2014, 35(9): 3263-3270 (in Chinese).
- [24] 成海容, 王祖武, 冯家良, 等. 武汉市城区大气 PM_{2.5}的碳组分与源解析[J]. 生态环境学报, 2012, 21(9): 1574-1579.
- CHENG H R, WANG Z W, FENG J J, et al. Carbonaceous species composition and source apportionment of PM_{2.5} in urban atmosphere of Wuhan[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(9): 1574-1579 (in Chinese).
- [25] 郑晓伍, 陈家灯, 刘子龙, 等. 石河子市 PM_{2.5}中有机碳和元素碳的变化特征与来源解析[J]. 环境化学, 2018, 37(1): 115-122.
- ZHENG X W, CHENG J D, LIU Z L, et al. Characteristics and source apportionment of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in Shihezi, Xinjiang, China[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(1): 115-122 (in Chinese).
- [26] 张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 等. 太原市大气 PM_{2.5}中碳质组成及变化特征[J]. 环境科学, 2015, 36(3): 780-786.
- ZHANG G X, YAN X L, GUO L L, et al. Composition and variation characteristics of atmospheric carbonaceous species in PM_{2.5} in Taiyuan, China[J]. Environmental Science, 2015, 36(3): 780-786 (in Chinese).
- [27] LI C L, CHEN P F, KANG S C, et al. Concentrations and light absorption characteristics of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} and PM₁₀ of Lhasa city, the Tibetan Plateau[J]. Atmospheric Environment, 2016, 127: 340-346.
- [28] 赵辉, 郑有飞, 徐静馨, 等. 乌鲁木齐市大气污染物浓度的变化特征[J]. 环境化学, 2015, 34(11): 2118-2126.
- ZHAO H, ZHENG Y F, XU J X, et al. Variation characteristics of air pollutant concentrations in Urumqi[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(11): 2118-2126 (in Chinese).
- [29] 张雪莹, 王鑫, 周越, 等. 兰州市夏季大气中碳类气溶胶含量变化特征及其来源分析[J]. 高原气象, 2017, 2: 528-537.
- ZHANG X Y, WANG X, ZHOU Y, et al. Characteristics of carbonaceous aerosols and their source in the atmosphere[J]. Plateau Meteorology, 2017, 2: 528-537 (in Chinese).
- [30] 程水源, 刘超, 韩力慧, 等. 北京市采暖期 PM_{2.5}中有机碳和元素碳的污染特征与来源解析[J]. 北京工业大学学报, 2014, 40(4): 586-591.
- CHENG S Y, LIU C, HAN L H, et al. Characteristics and source apportionment of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} during the heating season in Beijing[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2014, 40(4): 586-591 (in Chinese).
- [31] 安欣欣, 赵越, 魏强, 等. 北京城区 PM_{2.5}中有机碳和元素碳的变化特征[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(8): 214-219.
- AN X X, ZHAO Y, WEI Q, et al. Characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in urban of Beijing[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(8): 214-219 (in Chinese).
- [32] 包艳英. 大连市 PM_{2.5}中有机碳和元素碳的季节变化特征和来源分析研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42(3): 130-133.
- BAO Y Y. Seasonal Characteristic and source analysis of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in Dalian[J]. Environmental Science and Management, 2017, 42(3): 130-133 (in Chinese).
- [33] 吴虹, 张彩艳, 王静, 等. 青岛环境空气 PM₁₀和 PM_{2.5}污染特征与来源比较[J]. 环境科学研究, 2013, 26(6): 583-589.
- WU H, ZHANG C Y, WANG J, et al. Comparative study on pollution characteristics and source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in Qingdao[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(6): 583-589 (in Chinese).
- [34] ZHAO P S, DONG F, YANG Y D, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China[J]. Atmospheric Environment, 2013, 71(3): 389-398.
- [35] MD F K, YUICHIRO S S, KOICHIRO H, et al. Characterization of PM_{2.5} and PM₁₀ in ambient air, Yokohama, Japan[J]. Atmospheric Research, 2010, 96(1): 159-172.
- [36] XIE M J, COONS T L, DUTTON S J, et al. Intra-urban spatial variability of PM_{2.5} bound carbonaceous components[J]. Atmospheric Environment, 2012, 60: 486-494.
- [37] CHOW J C, WATSON J G, LU Z, et al. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(12): 2079-2112.
- [38] TURPIN B J, HUNTZICKER J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic

- aerosol concentration during CSAQS[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(23): 3527-3544.
- [39] SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1-C27 organic compounds from cooking with seed oils[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(4): 567-575.
- [40] HILDEMAN L M, MARKOWSKI G R, CASS G R. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol[J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(4): 744-759.
- [41] WATSON J G, CHOW J C, LU Z, et al. Chemical mass balance source apportionment of PM_{10} during the Southern California air quality study[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1994, 21(1): 1-36.
- [42] CHEN Y, ZHI G, FENG Y, et al. Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(20): 382-385.
- [43] CASTRO L M, PIO C A, HARRISON R M, et al. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(17): 2771-2781.
- [44] 王占山, 张雯娟, 安欣欣, 等. 2013-2014 年北京市 $PM_{2.5}$ 有机碳、元素碳变化特征[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(5): 157-161.
WANG Z S, ZHANG W X, AN X X, et al. Variation characteristics of OC and EC in $PM_{2.5}$ in Beijing during 2013-2014 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(5): 157-161 (in Chinese).
- [45] 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海秋季典型大气高污染过程中有机碳和元素碳的变化特征[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(1): 181-188.
ZHOU M, CHEN C H, WANG H L, et al. The variation characteristics of organic and element carbon during air pollution episodes in autumn in Shanghai, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1): 181-188 (in Chinese).
- [46] 唐小玲, 毕新慧, 陈颖军, 等. 不同粒径大气颗粒物中有机碳(OC)和元素碳(EC)的分布[J]. *环境科学研究*, 2006, 19(1): 104-108.
TANG X L, BI X H, CHEN Y J, et al. Study on the size distribution of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in the aerosol [J]. *Research of Environmental Science*, 2006, 19(1): 104-108 (in Chinese).
- [47] CAO J J, WU F, CHOW J C, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5(11): 3127-3137.
- [48] 窦筱艳, 徐珣, 刘宇, 等. 西宁市城区冬季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中有机碳、元素碳污染特征[J]. *中国环境监测*, 2016, 32(2): 44-49.
DOU X Y, XU X, LIU Y, et al. Characteristics of organic carbon and elemental carbon in $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Xining in the winter[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2016, 32(2): 44-49 (in Chinese).