

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020061701

薛凡利, 牛红亚, 武振晓, 等. 邯郸市 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中有机碳与元素碳的污染特征[J]. 环境化学, 2021, 40(10): 3246-3257.

XUE Fanli, NIU Hongya, WU Zhenxiao, et al. Pollution characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> of Handan City[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (10): 3246-3257.

## 邯郸市 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中有机碳与元素碳的污染特征\*

薛凡利<sup>1</sup> 牛红亚<sup>1\*\*</sup> 武振晓<sup>1</sup> 任秀龙<sup>1</sup> 李淑娇<sup>1</sup>  
王金喜<sup>1</sup> 岳亮<sup>2</sup> 樊景森<sup>1</sup>

(1. 河北工程大学河北省资源勘测研究重点实验室, 邯郸, 056038; 2. 河北省邯郸生态环境监测中心, 邯郸, 056001)

**摘要** 为了研究邯郸市 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中有机碳(OC)与元素碳(EC)的污染特征,于2016年1月—10月对邯郸市大气 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 样品进行采集,运用热光反射法(TOR)分析了样品中的 OC、EC 的质量浓度,同时对 OC 和 EC 浓度水平与季节变化、OC/EC 的比值特征及其相关性、二次有机碳(SOC)的估算、碳组分与气态污染物及气象因素的相关性和碳质气溶胶来源进行分析.结果表明,邯郸市 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的质量浓度均呈现冬季>春季>秋季>夏季的规律,PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 OC 质量浓度均值为 20.8 μg·m<sup>-3</sup> 和 34.9 μg·m<sup>-3</sup>, EC 质量浓度均值为 6.6 μg·m<sup>-3</sup> 和 10.9 μg·m<sup>-3</sup>; OC、EC 对邯郸市 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的年均贡献率分别为 24.0% 和 7.0%,对 PM<sub>10</sub> 质量浓度的年均贡献率分别为 18.7% 和 5.9%; 总碳气溶胶(TCA)占 PM<sub>2.5</sub> 的比重为 45.4%, TCA/PM<sub>10</sub> 为 35.8%,碳质气溶胶是邯郸市 PM<sub>2.5</sub> 的重要组成部分; PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 OC/EC 年均值分别为 3.6 和 3.4,各季 OC/EC 比值均大于 2,表明邯郸全年均存在 SOC 污染; PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 SOC 浓度在秋季和冬季相对较高,春季和夏季较低; SOC 对 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的贡献率分别为 11.7% 和 7.3%.OC、EC 和 SOC 与 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 呈显著正相关,表明邯郸市大气环境常年受燃煤和机动车尾气排放影响.后向轨迹分析得出,研究期间到达邯郸市的气团主要来自我国东北、西北和东南地区;颗粒物浓度雷达图分析,颗粒物、OC 和 EC 可能与西北风向的关联性更强,表明当地西部工业区和高度城市化对当地碳质气溶胶的污染有一定的贡献.

**关键词** PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub>, 有机碳, 元素碳, 二次有机碳, 污染特征.

## Pollution characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> of Handan City

XUE Fanli<sup>1</sup> NIU Hongya<sup>1\*\*</sup> WU Zhenxiao<sup>1</sup> REN Xiulong<sup>1</sup> LI Shujiao<sup>1</sup> WANG  
Jinxi<sup>1</sup> YUE Liang<sup>2</sup> FAN Jingsen<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Resource Survey and Research of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan, 056038, China; 2. Ecological Environment Monitoring center of Handan, Handan, 056001, China)

2020年6月17日收稿(Received: June 17, 2020).

\* 国家自然科学基金(41807305), 河北省自然科学基金(D2021402004), 河北省杰出青年科学基金(D2018402149), 河北省教育厅百名优秀创新人才支持计划(SLRC2019021), 河北省人力资源和社会保障厅“三三三人才工程”人才培养(A201803004, A201901051)和河北省重点研发计划(19273705D)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (41807305), Natural Science Foundation of Hebei Province (D2021402004), Science Foundation for Distinguished Young Scholars of Hebei Province (D2018402149), One Hundred Excellent Innovative Talents of Hebei Provincial Department of Education (SLRC2019 021), Talent Training Project of “Three Three Three Talents Project” of Human Resources and Social Security Department of Hebei Province (A201803004, A201901051) and Key R & D Projects of Hebei Province (19273705D).

\*\* 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 13663100796, E-mail: niuhongya@hebeu.edu.cn

**Abstract** To study the pollution characteristics of carbonaceous aerosols, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> samples were collected in Handan from January to October, 2016. Thermal optical reflection (TOR) was used to analyze the mass concentrations of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in the PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> samples. The characteristics including pollution level and seasonal variation of OC, EC, OC/EC ratio, correlation between OC and EC, estimation of secondary organic carbon (SOC), relationship between carbon components and gaseous pollutants with meteorological factors, and possible sources of OC and EC, were investigated. Results showed that the mass concentrations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> displayed seasonal variation as winter > spring > autumn > summer. The mean of OC concentrations in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> were 20.8  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  and 34.9  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively, while EC were 6.6  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  and 10.9  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively. The average annual contribution rate of OC to PM<sub>2.5</sub> was 24.0%, and it is 7.0% for EC. The contribution values to PM<sub>10</sub> were 18.7% and 5.9%, respectively. Total carbonaceous aerosol (TCA) accounted for 45.4% and 35.8% in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>, respectively, suggested that the pollution of carbonaceous aerosol was serious in fine particles. The average annual OC/EC ratios of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> were 3.6 and 3.4, respectively. The ratios of OC/EC in four seasons were all larger than 2, which indicated that SOC were formed. The seasonal characteristics of SOC in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> were ranked by the order of winter > autumn > spring > summer. The average mass fractions of SOC in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> were estimated to be 11.7% and 7.3%, respectively. OC, EC and SOC were positively correlated with SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>, which implicated that the air environment in Handan was affected by the emission of coal combustion and vehicle exhaust all the year round possibly. The air parcel back trajectory and concentration radar chart approaches were applied to investigate the source of carbonaceous aerosols. Back trajectory analysis suggested that the air masses reached to Handan during the study periods mainly came from the northeast, northwest and southeast China. The research of concentration radar chart showed that particulate material, OC and EC may have stronger correlation with the northwest wind direction, which indicated that the industrial area and high urbanization in the west region had a certain contribution to the pollution of local carbon aerosol.

**Keywords** PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>, organic carbon, elemental carbon, secondary organic carbon, pollution characteristics.

有机碳和元素碳是大气颗粒物(包括 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub>)的主要组成部分,其质量浓度总和分别占 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的 30%—50% 和 25%—40%<sup>[1]</sup>. OC 是数百种有机化合物的混合物,其中一些是致癌物质,如多环芳烃和多氯联苯等<sup>[2]</sup>. 流行病学研究表明,碳质气溶胶含量的增加与心血管病死亡率和发病率的相关性显著<sup>[3]</sup>. OC 主要是由人为或生物成因直接排放到空气中的一次有机碳(POC),和通过气态有机前体物与氧化物的反应凝结或吸附到颗粒物上形成的二次有机碳组成<sup>[4-5]</sup>, SOC 的相对贡献很难通过化学分析直接量化,通常使用 Turpin 等<sup>[6]</sup>的 EC 示踪法和 Castro 等<sup>[7]</sup>提出的最小值法进行 SOC 的估算. EC 主要由含碳燃料不完全燃烧产生,只存在于由污染源直接排放的一次气溶胶中,通常作为人为源一次排放的示踪物<sup>[8]</sup>.

碳质气溶胶对人类健康和环境有着复杂的影响,研究学者对碳质气溶胶的关注日益增加. Wang 等<sup>[9]</sup>对郑州市大气碳质气溶胶的研究发现,PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 年平均浓度分别为 146  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和 214  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 分别超过国家环境空气二级年均质量标准<sup>[10]</sup>(PM<sub>2.5</sub>: 35  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , PM<sub>10</sub>: 70  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 的 4 倍和 3 倍; PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中秋、冬季 SOC/OC 比值高于春、夏季; TCA/PM<sub>2.5</sub> 为 32%, TCA/PM<sub>10</sub> 为 30%, 表明郑州市大气颗粒物污染严重,碳质气溶胶是其的重要组成部分. 对南京工业区<sup>[11]</sup>研究发现,PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 呈现出与郑州市类似的季节变化特征,夏季台风频发,冬季燃煤取暖和逆温天气频发,PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 质量浓度最低值在夏季,最高值在冬季; PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 年均值达到 67%, OC、EC 占 PM<sub>2.5</sub> 的比例分别为 12.7% 和 4.8%; 占 PM<sub>10</sub> 的比例分别为 8.3% 和 3.1%, 表明南京工业区以 PM<sub>2.5</sub> 污染为主. 天津市<sup>[12]</sup>冬季 PM<sub>2.5</sub> 中

OC、EC 的相关系数为 0.95, 表明 OC、EC 的来源相对简单, 来源可能是燃煤和机动车. 由于大气结构的不稳定性, 一个地区或城市的空气污染不仅与当地的排放有关, 还与周边地区存在相互影响和输送关系<sup>[13]</sup>. Yu 等<sup>[14]</sup> 研究墨西哥市碳质气溶胶污染特征发现, EC 和 OC(包括 POC 和 SOC) 受区域输送和气象条件的影响, EC 和 POC 分别与 CO、NO 和 NO<sub>x</sub> 有很强的相关性, 表明当地交通排放是主要影响因素; OC 和 SOC 与 O<sub>3</sub> 和 NO<sub>2</sub> 之间也存在相关性, 进一步证实了 SOC 污染非常严重. Cao 等<sup>[15]</sup> 对碳质气溶胶研究发现, 受到季风和天气系统的影响, OC 和 EC 的浓度在夏季低于冬季, 夏季西南风从海洋(南海和太平洋)带来更清洁的海洋气溶胶, 而冬季东北风从中国大陆带来受污染的气团. Samara 等<sup>[16]</sup> 利用后向轨迹和浓度玫瑰图研究了碳质气溶胶的来源, 发现 OC 和 EC 浓度与当地排放源和气象条件相关性强.

邯郸市是以钢铁、电力、水泥和焦炭为主的典型重工业城市, 且位于山西、山东、河南和河北四省交汇地, 是大气污染的频发区和重灾区, 但针对邯郸市碳质气溶胶的研究较少. 为此, 本研究于 2016 年在邯郸市四大国控点之一(矿院) 采样点, 对 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 颗粒进行采集, 研究了 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中碳质气溶胶的污染水平和季节特征; OC/EC 的比值特征及其相关性; 估计 SOC 及其对 OC 的贡献; 结合同期的气象数据和气态污染物浓度, 分析与碳组分的相关性和气团轨迹来源, 为有效控制邯郸市大气中的碳质气溶胶提供数据基础, 同时, 2017 年河北省全面实施农村气代煤、电代煤改造工程, 2016 年的研究结果对后期的政策制定及污染控制措施的检验可以提供很好的数据支撑和检验.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 样品采集

采样点设置在原河北工程大学行政楼楼顶(36.57°N, 114.50°E, 国控点邯郸市矿院监测站), 距地面高约 16 m. 该采样点南门紧邻邯郸市南环路, 车辆较多. 邯郸市是以钢铁、电力、水泥和焦炭为主的重工业城市, 地势西高东低, 地处华北平原, 西临太行山脉, 大气污染物高强度的排放和不利于污染物扩散的地形可能是邯郸市空气污染主要原因. 采样期间的气温、风速、相对湿度和气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>) 等气象参数来自真气网(<https://www.aqistudy.cn>), 见表 1.

表 1 采样期间气态污染物和气象参数

Table 1 Gaseous pollutants and meteorological parameters during sampling periods

组分Components	冬Winter	春Spring	夏Summer	秋Autumn	全年Annual
SO <sub>2</sub> /(μg·m <sup>-3</sup> )	87.4	38.9	14.2	31.5	40.1
CO/(mg·m <sup>-3</sup> )	2.3	1.2	1.3	1.3	1.5
NO <sub>2</sub> /(μg·m <sup>-3</sup> )	60.6	58.4	40.2	60.9	55.0
O <sub>3</sub> /(μg·m <sup>-3</sup> )	35.0	61.5	66.8	45.2	52.0
温度/°C	-2.7	18.0	26.9	19.2	16.4
相对湿度/%	40.3	49.3	71.5	64.8	58.3
风速/(m·s <sup>-1</sup> )	2.1	2.5	1.6	1.8	2.0

采用多通道空气颗粒物采样器(UnrayZR-3930D) 采集 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 样品, 流速为 16.7 L·min<sup>-1</sup>, 使用石英膜进行碳组分分析. 选择 1 月(2016-1-23—2016-1-31)、4 月(2016-4-17—2016-4-26)、7 月(2016-7-1—2016-7-11) 和 10 月(2016-9-26—2016-10-9) 作为四季代表月进行采样, 每张样品采集时长为 11.5 h, 8:00—19:30 为 Day-样品, 20:00—次日 7:30 为 Night-样品, 共获得有效样品 156 张. 使用美国沙漠研究所研制的热/光碳分析仪(DRI model 2001A) 对 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中碳组分进行分析. HYSPLIT 后向轨迹是分析大气污染物的输送、来源、扩散轨迹的模型<sup>[17]</sup>, 已被广泛应用于大气污染物的扩散和传输的研究中, 本文通过在线版 HYSPLIT 模型(<https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>) 对邯郸采样期间的气团轨迹进行分析.

## 1.2 质量控制和质量保证

采样前将石英膜在 550 °C 马弗炉中烘烤 5.5 h, 称重前将石英膜放在恒温箱 (温度±25 °C 和湿度±30%) 中恒温 24 h 以上, 并在电子天平 (瑞士, XS205dualrange, 0.01 mg) 上进行多次称量, 保证前后 2 次误差在±20 μg 以内, 取两次称重质量均值. 采样后将滤膜放置在-18 °C 以下的冰箱内保存待分析. 在分析样品的 OC、EC 时, 每 10 个样品中任选 1 个样品进行平行样检测, 要求检测 TCA 偏差<5%, OC 和 EC 偏差<10%<sup>[6]</sup>.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 浓度水平与季节变化

由图 1 和表 2 可知, 各季 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的均值质量浓度均呈现冬季>春季>秋季>夏季的规律. 不同季节的 PM<sub>10</sub> 均值质量浓度为 136.3—224.6 μg·m<sup>-3</sup>, PM<sub>10</sub> 的质量浓度范围为 73.3—418.1 μg·m<sup>-3</sup>, 在冬季 (224.6 μg·m<sup>-3</sup>) 和春季 (215.0 μg·m<sup>-3</sup>) 得到的 PM<sub>10</sub> 质量浓度高于夏季 (136.3 μg·m<sup>-3</sup>) 和秋季 (165.4 μg·m<sup>-3</sup>). 冬、春、秋季的 PM<sub>10</sub> 均值超过我国环境空气质量标准 (GB3095—2012) 日均值的二级标准<sup>[10]</sup>(150 μg·m<sup>-3</sup>), PM<sub>10</sub> 日均值超标率为 60.3%.

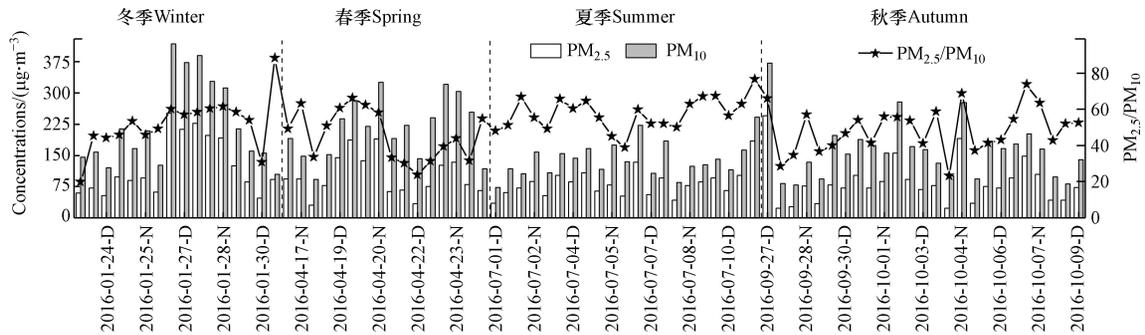


图 1 2016 年邯郸市 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub> 日均浓度的时间序列图 (D-Day, N-Night)

Fig.1 Time series of daily average concentrations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Handan in 2016(D-Day, N-Night)

表 2 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>、OC、EC 的质量浓度及占比分数

Table 2 Mass concentration and percentage of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>, OC and EC

组分 Components	冬Winter		春Spring		夏Summer		秋Autumn		全年Annual	
	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>								
PM/(μg·m <sup>-3</sup> )	122.6	224.6	99.9	215.0	77.7	136.3	88.4	165.4	95.0	180.2
OC/(μg·m <sup>-3</sup> )	35.6	70.3	15.8	28.1	11.4	17.7	21.9	30.7	20.8	34.9
EC/(μg·m <sup>-3</sup> )	10.4	21.1	5.9	9.2	4.4	5.4	6.4	9.9	6.6	10.9
TC/(μg·m <sup>-3</sup> )	46.0	91.4	21.7	37.3	15.8	23.1	28.3	40.6	27.4	45.8
TCA/(μg·m <sup>-3</sup> )	67.3	133.6	31.2	54.1	22.7	33.7	41.5	59.0	39.8	66.8
OC/EC	4.4	3.2	2.9	3.5	2.8	3.6	4.1	3.3	3.6	3.4
(OC/TC)/%	78.7	75.1	73.5	76.4	72.5	77.1	77.9	75.4	75.8	76.0
(EC/TC)/%	21.3	24.9	26.5	23.6	27.5	22.9	22.2	24.6	24.2	24.0
(TCA/PM)/%	54.2	56.3	35.6	25.7	31.8	25.2	56.4	37.6	45.4	35.8
(OC/PM)/%	29.2	29.2	18.3	13.5	16.2	13.3	30.3	19.6	24.0	18.7
(EC/PM)/%	7.5	9.6	6.3	4.2	5.9	3.9	8.0	6.2	7.0	5.9
OC <sub>2.5</sub> /OC <sub>10</sub> /%	52.7		56.4		65.7		70.7		62.8	
EC <sub>2.5</sub> /EC <sub>10</sub> /%	44.3		67.6		85.9		61.6		65.5	
PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub> /%	53.3		45.8		56.6		50.0		51.5	

由图1和表2可知,各季PM<sub>2.5</sub>质量浓度均值均高于国家环境空气质量标准日均值的二级标准<sup>[10]</sup>(75 μg·m<sup>-3</sup>),与PM<sub>10</sub>一样,PM<sub>2.5</sub>日均值超标率为60.3%,且冬季(122.6 μg·m<sup>-3</sup>)和春季(99.9 μg·m<sup>-3</sup>)高于夏季(77.7 μg·m<sup>-3</sup>)和秋季(88.4 μg·m<sup>-3</sup>),表明在相同区域污染源和气象条件共同作用下,PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>的季节变化规律一致,冬季颗粒物质量浓度升高是由于北方集中冬季供暖,污染排放量增加,再加上大气边界层降低和冬季多逆温天气大气结构稳定造成的,冬季PM<sub>2.5</sub>质量浓度是夏季的1.6倍,冬季PM<sub>10</sub>质量浓度为夏季的1.7倍,表现出与南京工业区<sup>[11]</sup>类似的季节性特征.PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>日均值超标率较邯郸市2013年(75.1%和73.8%)<sup>[18]</sup>有所下降,与2014年(64.0%和58.2%)<sup>[18]</sup>相近,但邯郸市大气颗粒物污染仍然较严重.

对PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>进行相关性分析,结果表明两者具有较好的相关性( $R^2=0.82$ ),说明PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>的来源具有一致性.PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>全年均值为51.5%,较郑州<sup>[9]</sup>(66.0%)、南京工业区(67%)<sup>[11]</sup>、邯郸市2013年(65.3%)和2014年(59.8%)<sup>[18]</sup>低一些,表明邯郸市大气颗粒物污染较严重,细颗粒物污染较2013年和2014年有所降低.在季节变化上,由图1知春季PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>均值(45.8%)最低,春季气温回升快,大风天气多,降水较少,蒸发旺盛,受沙尘天气影响较大,污染物以粗颗粒物为主;夏季PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>均值(56.6%)最高,夏季太阳辐射较强,大气湍流增强,边界层平均高度较高,大气垂直对流输送加强,有利于SOC的生成,并对PM<sub>2.5</sub>含量有一定的贡献.

## 2.2 OC、EC浓度特征

由表2和图2知,邯郸市PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>中OC质量浓度年均值为20.8 μg·m<sup>-3</sup>和34.9 μg·m<sup>-3</sup>,与郑州<sup>[9]</sup>PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>中OC(27 μg·m<sup>-3</sup>和34 μg·m<sup>-3</sup>)的浓度相似,低于天津<sup>[12]</sup>OC(30.7 μg·m<sup>-3</sup>和46.9 μg·m<sup>-3</sup>),高于合肥<sup>[19]</sup>OC(12.1 μg·m<sup>-3</sup>和15.1 μg·m<sup>-3</sup>);PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>中EC质量浓度年均值为6.6 μg·m<sup>-3</sup>和10.9 μg·m<sup>-3</sup>,低于郑州<sup>[9]</sup>EC(11 μg·m<sup>-3</sup>,13 μg·m<sup>-3</sup>),高于合肥<sup>[19]</sup>EC(5.5 μg·m<sup>-3</sup>和6.0 μg·m<sup>-3</sup>);这表明了邯郸市大气碳组分污染非常严重.

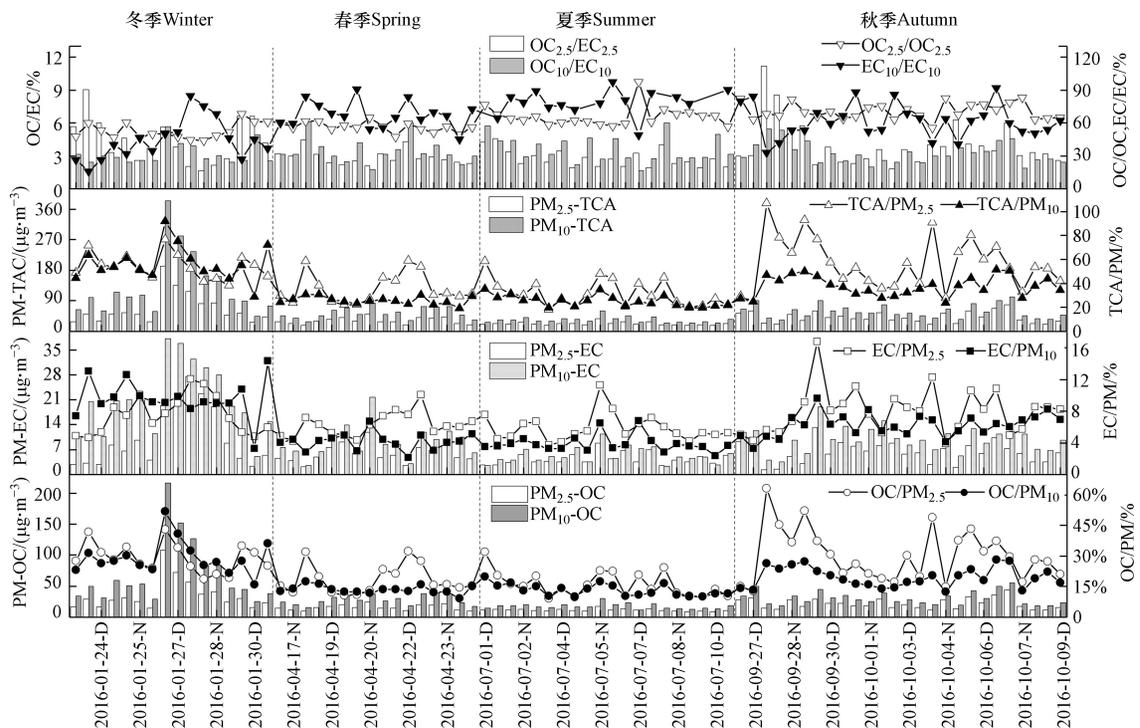


图2 碳组分日均浓度的时间序列图(D-Day, N-Night)

Fig.2 Time series of daily average concentrations of carbon concentrations (D-Day, N-Night)

OC、EC对邯郸市PM<sub>2.5</sub>质量浓度的年均贡献率分别为24.0%和7.0%,高于(24.7%, 6.4%),合肥<sup>[19]</sup>(12.7%; 5.8%)和南京<sup>[11]</sup>(12.7%; 4.8%);OC、EC对邯郸市PM<sub>10</sub>质量浓度的年均贡献率分别为18.7%和5.9%,高于合肥<sup>[19]</sup>(12.2%, 4.9%)和南京<sup>[11]</sup>(8.3%, 3.1%),表明OC、EC在细颗粒物中占的比重较大.PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>中OC和EC浓度的季节变化(冬季>秋季>春季>夏季)规律一致,与颗粒物季节变化(冬

季>春季>秋季>夏季)略有不同,但都表现出冬季较高,夏季较低的特点,由于 EC 是主要来自地面燃烧源(主要是车辆交通)的污染物,冬季多逆温天气,污染扩散缓慢,预计在冬季其浓度会更高<sup>[20]</sup>.冬季高浓度的 EC、OC 和颗粒物主要与集中供暖,燃煤排放量增加和冬季大气边界层低,低温冷凝过程促进二次气溶胶的形成有关,半挥发性气体前体的冷凝通过低温得到加强,而逆温天气限制其扩散,使半挥发性有机碳吸附到现有固体颗粒物上,发生非均相反应<sup>[21-22]</sup>.春季沙尘对颗粒物的贡献较高,而其中的 OC、EC 的含量却较低,表明碳质气溶胶含量在春季较低.

PM<sub>2.5</sub> 中的 OC 浓度在冬、春、夏、秋季分别为 35.6、15.8、11.4、21.9 μg·m<sup>-3</sup>,分别占 PM<sub>10</sub> 中 OC 浓度(70.3、28.1、17.7、30.7 μg·m<sup>-3</sup>)的 52.7%、56.4%、65.7% 和 70.7%;冬、春、夏和秋季 PM<sub>2.5</sub> 中 EC 浓度(10.4、5.9、4.4、6.4 μg·m<sup>-3</sup>)分别占 PM<sub>10</sub> 中 EC 浓度(21.1、9.2、5.4、9.9 μg·m<sup>-3</sup>)为 44.3%、67.6%、85.9% 和 61.6%,该结果与 Wang 等<sup>[9]</sup>研究一致,表明邯郸市 EC 和 OC 主要富集在细颗粒中.各季 OC<sub>2.5</sub>/OC<sub>10</sub> 和 EC<sub>2.5</sub>/EC<sub>10</sub> 比值均显著高于 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 的比值,表明 PM<sub>10</sub> 中 OC 有 62.8%,EC 有 65.5% 分布在细颗粒物中.在春季,PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 的比值较低,这表明春季以 PM<sub>10</sub> 排放为主,这主要是受春季多沙尘天气的影响.

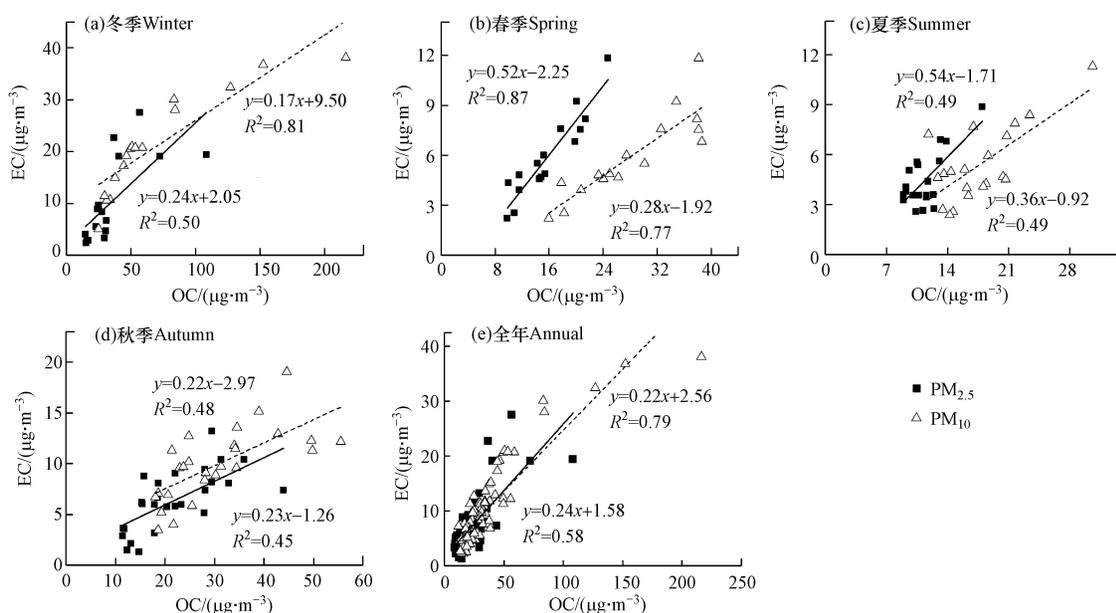
TCA 指颗粒物化学组成中的碳质气溶胶,通常用 OC 转化成的总有机物(OM)来估算,根据 Turpin 和 Lim<sup>[23]</sup>的研究,城市有机质总量可以通过 OC 总量乘以 1.6 来估算,TCA 是通过计算有机物和元素碳的总和得到,即: TCA=1.6×OC+EC.本研究 TCA 占 PM<sub>2.5</sub> 的比重为 45.4%,TCA/PM<sub>10</sub> 为 35.8%,高于郑州<sup>[9]</sup>TCA/PM<sub>2.5</sub>(32%),TCA/PM<sub>10</sub>(30%),邯郸 TCA 主要集中于细颗粒部分.由图 2 可知,在秋冬季,TCA 浓度较高且在颗粒物中占比较高,可能是由于秋季秸秆等生物质燃烧和冬季集中供暖,增加了污染排放量导致的. EC 主要是由含碳物质燃烧过程中排放的<sup>[8]</sup>,PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 EC/TC(24.2% 和 24%)是以一次排放的形式存在,而 OC 则由污染源直接排放的一次有机碳(POC)和气态前体物通过光化学反应产生的二次有机碳(SOC)组成.因此,碳质气溶胶是邯郸市 PM<sub>2.5</sub> 的重要组成部分.

### 2.3 OC、EC 的比值特征及其相关性

碳质气溶胶由大气反应过程中形成的各种一次排放源(EC 和 POC)和二次转化源(SOC)组成,因此常利用 OC/EC 浓度比值来研究其排放源和转化老化特性<sup>[6-7]</sup>.OC/EC 常被用作估算 SOC 和示踪碳质气溶胶排放源,当 OC/EC 值大于 2 时,可认为存在 SOC 污染<sup>[24]</sup>,OC/EC 在不同的范围内标识不同的污染源,由此,可定性判断碳质气溶胶的来源.

PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 OC/EC 年均值分别为 3.6 和 3.4,各季 OC/EC 比值均大于 2,表明邯郸全年均存在 SOC 污染.大气中 OC/EC 比率的增加可能是由于 POC 的贡献不同,但更可能是由于城市周边地区长期存在含有 SOC 远距离输送的气溶胶<sup>[7]</sup>.此外,大气不断氧化来源于的挥发性有机化合物(VOCs),这些挥发性有机化合物冷凝到空气中的颗粒物上,从而提高 OC/EC 比率.因此,污染空气的老化很可能导致 OC/EC 比率的增加,这在许多城市之间是大体一致的<sup>[24]</sup>.有研究发现生物质燃烧期间 OC/EC 值为 9.0—12.3,汽车尾气源为 1.1—1.6,受燃煤源为 2.7—3.0<sup>[25]</sup>.在本研究中,邯郸 OC/EC 的均值明显接近汽车尾气源和燃煤源排放的相应值,揭示了邯郸市受燃煤和交通的影响较大.采样期间邯郸市 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 OC/EC 比值范围,分别为 1.6—11.2 和 1.6—6.1,表明该期间的污染可能与汽车尾气、燃煤、生物质燃烧等有关.考虑到高温会导致植被中有机物的挥发增强以及二次有机气溶胶的增加,通常会导致夏季 OC/EC 比值会升高<sup>[26]</sup>.由表 2 知,PM<sub>10</sub> 中的 OC/EC 比值在冬季(3.2)较低,在夏季(3.6)较高,但 PM<sub>2.5</sub> 中的 OC/EC 比值在夏季(2.8)较低,在冬季(4.4)较高,这是因为冬季燃煤供暖,与 EC 相比,OC 的贡献更大.此外,冬季燃煤供暖也增加了挥发性有机前体的排放,以及低温导致半挥发性有机化合物在现有固体颗粒上的吸附和冷凝<sup>[27-28]</sup>,加上冬季大气边界层降低促进 SOC 的形成<sup>[29]</sup>.

Turpin 等<sup>[30]</sup>认为,通过研究 OC 和 EC 的相关性,可定性判定碳质气溶胶的来源一致性,若 OC、EC 相关性较好,则表明 OC、EC 排放源一致;反之,则表明二者排放源复杂.由图 3 知,PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 OC、EC 在冬、春两季相关性较好,夏、秋季相关性较差,表明冬、春季碳质气溶胶来源相对一致,可能主要来自燃煤、水泥厂和钢铁工业等污染,以及北方城市的气流输送;夏季气温和相对湿度较高,受光化学生成的 SOC 影响较大,类似的情况也出现在北京<sup>[31]</sup>;秋季受反气旋天气系统影响,有利于污染物的扩散<sup>[32]</sup>.从全年来看,PM<sub>2.5</sub> 中 OC、EC 相关性较 PM<sub>10</sub> 中 OC、EC 相关性差,表明 PM<sub>2.5</sub> 中来源更为复杂.

图3 2016年邯郸市四季PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>中OC、EC相关分析Fig.3 Correlation between OC and EC in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> of four seasons in Handan in 2016

#### 2.4 SOC的估算

本研究根据 Turpin 等<sup>[6]</sup>的 EC 示踪法和 Castro 等<sup>[7]</sup>提出的最小值法进行 SOC 的估算, 即: 设定 EC 与 POC 均有相同源, 并假设一个代表性的  $(OC/EC)_{pri}$  值, 测量的 OC/EC 值超过该比例的部分即为 SOC, 即:  $SOC=OC-EC \cdot (OC/EC)_{pri}$ , 式中 OC 和 EC 为观测浓度值.  $(OC/EC)_{min}$  代替  $(OC/EC)_{pri}$ , 本研究 SOC 公式为:  $SOC=OC-EC \cdot (OC/EC)_{min}$ . 研究中含 OC/EC 最低比值的样品 SOC 浓度可忽略. SOC 的估算结果见表 3.

表3 SOC浓度及其对OC和PM质量的贡献

Table 3 SOC concentration and its contribution to OC and PM

组分 Components	冬Winter		春Spring		夏Summer		秋Autumn		全年Annual	
	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>								
$(OC/EC)_{min}$	1.6	2.4	2.1	1.8	1.9	1.6	1.8	1.9	1.6	1.6
SOC/( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	19.9	20.7	3.6	12.8	3.1	9.3	10.8	12.4	9.2	13.4
(SOC/OC)/%	57.4	20.2	25.4	47.6	27.8	52.5	48.8	38.8	40.4	40.4
(SOC/PM)/%	18.1	6.5	5.5	6.6	5.3	7.3	16.4	8.1	11.7	7.3

冬季和秋季  $(OC/EC)_{min}$  比值从 PM<sub>10</sub> 到 PM<sub>2.5</sub> 相对下降, 这可能表明 PM<sub>10</sub> 中富含 OC 的道路粉尘重新悬浮. 相反的情况出现在春季和夏季, 表明可能在 PM<sub>2.5</sub> 中富含 POC 排放. 邯郸市  $(OC/EC)_{min}$  接近 Wang 等<sup>[33]</sup>发现的木材燃烧和燃煤的大气气溶胶中的  $(OC/EC)_{min}$  比率 (1.8), 高于机动车排放的大气气溶胶中的  $(OC/EC)_{min}$  比率 (1.2). 因此, 邯郸市测得的 EC 认为是化石燃料和生物质燃烧产生的. 冬季较高  $(OC/EC)_{min}$  可能是机动车中半挥发性有机化合物的大量排放所致. 可以假设, 如果气溶胶中半挥发性有机化合物的比例较大, 则颗粒有机碳的浓度将明显取决于温度, 夏季高温下 OC 易生成 SOC, 温度从冬季到夏季的变化将导致  $(OC/EC)_{min}$  的降低<sup>[16]</sup>.

冬、春、夏、秋季 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的 SOC 浓度均值分别为 19.9  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和 20.7  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、3.6  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和 12.8  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、3.1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和 9.3  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、10.8  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和 12.4  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 春季和夏季 SOC 较低, 秋季和冬季相对较高, 夏季多降水, 降水对污染的清除效果较大<sup>[32]</sup>, 导致大气中的 SOC 浓度较低; 而春季气温较低, 大风天气多, 湿度小, 导致春季 SOC 浓度偏低; 冬季 SOC 浓度较高, 是因为冬季集中供暖, 燃煤污染排放增加, 冬季气温偏低, 机动车启动时间较长, 机动车尾气排放增加<sup>[32]</sup>, 大气边界层降低, 多逆温天气,

因此 SOC 易生成和积累, 浓度高于其它季节. 此外, 研究表明生物质燃烧会增加 SOC 的转化, 这是秋季 SOC 浓度较高的原因之一<sup>[24]</sup>. 冬季 SOC 的平均浓度高于夏季, 表明远距离运输和温度 (通过半挥发性有机物) 对 SOC 浓度有重大影响<sup>[20]</sup>. 在其他研究中, 发现夏季 SOC 产量最高与光化学活性的增加有关<sup>[7]</sup>.

SOC 对颗粒物质量的贡献率分别为 11.7%(PM<sub>2.5</sub>) 和 7.3%(PM<sub>10</sub>). 其中, PM<sub>2.5</sub> 中 SOC/OC 比值在冬季 (57.4%) 和秋季 (48.8%) 高于春季 (25.4%) 和夏季 (27.8%). 由图 4 可知, 这一趋势与 SOC/PM 相似, 冬季和秋季 SOC 质量浓度和 SOC/OC 比值的季节变化与郑州观测结果一致<sup>[9]</sup>. 在本研究中, 冬季和秋季 SOC 质量浓度和 SOC/OC 比值较高, 可能是燃煤供暖和生物质燃烧排放的增加, 这可显著促进 SOC 的气体前体生成, 并导致 SOC 的浓度升高. 此外, 本研究区冬季和秋季经常出现逆温和大气边界层低的天气, 这些现象有利于污染物的积累, 冬季低温加速了挥发性有机物在颗粒物上的冷凝, 这是导致 PM<sub>2.5</sub> 的 SOC/OC 比值在冬季最高的原因<sup>[32]</sup>. 但 PM<sub>10</sub> 的 SOC/OC 比值在冬季最低, 夏季最高. 一般情况下, SOC 是通过两个过程形成的: 与有机物的氧化反应和水蒸气的冷凝成核, 光化学反应和温度对 SOC 的形成起着重要作用, 研究<sup>[21-22]</sup> 表明, 当温度升高 10 °C 时, SOC 浓度降低 18%, 低温有利于 VOCs 在颗粒上的吸附和冷凝. 夏季高温, 相对湿度大和强烈的太阳辐射为光化学反应提供了有利的大气条件, 使 OC 更容易被氧化为 SOC, 因此夏季 SOC/OC 比值最高.

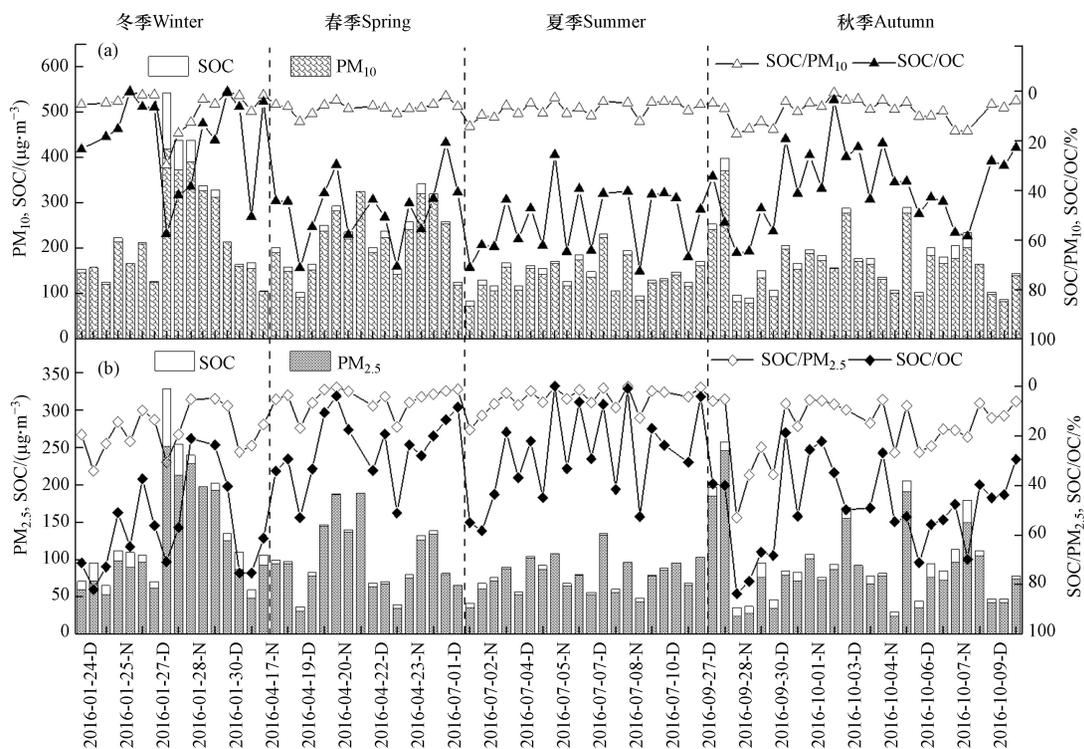


图 4 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 SOC、SOC/OC 和 SOC/PM 比值的季节均值 (D-Day, N-Night)

Fig.4 Seasonal mean values of SOC, SOC/OC and SOC/PM ratio in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>(D-Day, N-Night)

## 2.5 碳组分与气态污染物及气象因素的相关性

在大气污染中, 由排放源和气象条件共同影响下, 碳质气溶胶的形成通常与大气中的其它气体有关. Turpin<sup>[6]</sup> 研究发现, 大气中 O<sub>3</sub> 和硫酸盐的形成主要是通过前体物再循环, 同时, 这种再循环也是 SOC 形成的主要原因. 大气中的 NO<sub>2</sub> 通常认为是受汽车机动车尾气排放影响较大, O<sub>3</sub> 和 SOC 是由光化学反应产生的, SO<sub>2</sub> 主要是煤炭、石油等含硫燃料的产物<sup>[32]</sup>. 因此, 可通过分析 OC、EC 与气态污染物的相关性, 来定性地判断碳质气溶胶的来源. 表 4 利用 SPSS19.0 软件中的 Pearson 相关系数测量颗粒物中各组分的相关性, 得出碳组分与气象因子和气态污染物 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub> 的相关系数.

从全年来看, OC、EC 和 SOC 与 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 呈显著正相关, 表明邯郸市常年受燃煤和机动车尾气排放影响. 在冬春季 OC 和 EC 与 SO<sub>2</sub> 呈显著正相关, 这与 SO<sub>2</sub> 在冬春季浓度较高有关, 邯郸市冬春季

燃煤供暖导致 SO<sub>2</sub> 排放量增加,且冬季多逆温天气,不利于污染物的扩散,导致 SO<sub>2</sub> 聚积使其浓度升高,邢雅婷等<sup>[34]</sup>研究呼和浩特大气污染特征也得出 SO<sub>2</sub> 浓度变化主要受到天气条件和燃煤排放源的影响.在冬春季 OC 和 EC 与 NO<sub>2</sub> 呈显著正相关,鉴于矿院监测站点紧邻南环路,采样点受到交通排放的强烈影响,氮氧化物可能是通过机动车尾气产生的,此外,冬季燃煤排放也会增加氮氧化物的浓度;秋季农作物收获期秸秆等的生物质燃烧排放也会增加氮氧化物含量<sup>[35]</sup>;夏季光化学反应较强,使 NO<sub>2</sub> 转化率较高.从全年来看,OC、EC 和 SOC 与 O<sub>3</sub> 的相关性均为负相关,这也表明 OC 具有重要的原发性和二次生成性<sup>[13]</sup>;夏季 SOC 与 O<sub>3</sub> 呈现显著正相关,全年中只有夏季 SOC 和 O<sub>3</sub> 在表现出正相关,这与夏季气温高、光照强的天气条件有关,大气氧化作用强加快污染物的光化学反应的产生,促进 SOC 的形成,这与薛凡利等<sup>[32]</sup>研究结果一致,也表明 OC 具有光化学性质<sup>[7]</sup>.

表 4 OC、EC、SOC 与气态污染物及气象参数相关性

Table 4 Correlation of OC, EC, SOC with gaseous pollutants and meteorological parameters

季节 Seasons	碳组分 Carbon components	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	温度 Temperature	相对湿度 Relative humidity	风速 Wind speed
全年Annual	PM <sub>2.5</sub> -OC	<b>0.737**</b>	<b>0.528**</b>	<b>-0.332**</b>	<b>-0.538**</b>	-0.133	-0.234*
	PM <sub>2.5</sub> -EC	<b>0.761**</b>	<b>0.726**</b>	<b>-0.386**</b>	<b>-0.390**</b>	-0.084	-0.182
	PM <sub>2.5</sub> -SOC	<b>0.555**</b>	<b>0.238*</b>	<b>-0.229*</b>	<b>-0.532**</b>	-0.133	-0.201
	PM <sub>10</sub> -OC	<b>0.806**</b>	<b>0.494**</b>	<b>-0.284*</b>	<b>-0.575**</b>	-0.250*	-0.153
	PM <sub>10</sub> -EC	<b>0.877**</b>	<b>0.643**</b>	<b>-0.422**</b>	<b>-0.691**</b>	-0.227*	-0.148
	PM <sub>10</sub> -SOC	<b>0.498**</b>	<b>0.301**</b>	-0.110	<b>-0.264*</b>	-0.119	-0.208
冬季Winter	PM <sub>2.5</sub> -OC	<b>0.759**</b>	<b>0.597*</b>	-0.270	-0.003	-0.009	<b>-0.540*</b>
	PM <sub>2.5</sub> -EC	<b>0.896**</b>	<b>0.946**</b>	-0.424	0.404	-0.116	-0.264
	PM <sub>2.5</sub> -SOC	0.470	0.233	-0.095	-0.235	0.031	<b>-0.519*</b>
	PM <sub>10</sub> -OC	<b>0.817**</b>	<b>0.663**</b>	-0.270	0.057	-0.073	<b>-0.505*</b>
	PM <sub>10</sub> -EC	<b>0.862**</b>	<b>0.833**</b>	-0.463	0.185	-0.106	-0.481
	PM <sub>10</sub> -SOC	<b>0.678**</b>	0.446	-0.129	-0.189	-0.030	<b>-0.551*</b>
春季Spring	PM <sub>2.5</sub> -OC	<b>0.707**</b>	<b>0.920**</b>	<b>-0.680**</b>	-0.437	<b>0.515*</b>	<b>-0.543*</b>
	PM <sub>2.5</sub> -EC	<b>0.701**</b>	<b>0.884**</b>	<b>-0.660**</b>	-0.482	<b>0.686**</b>	-0.418
	PM <sub>2.5</sub> -SOC	-0.138	-0.067	0.105	0.174	<b>-0.573*</b>	-0.279
	PM <sub>10</sub> -OC	<b>0.690**</b>	<b>0.910**</b>	<b>-0.666**</b>	-0.343	0.455	-0.416
	PM <sub>10</sub> -EC	<b>0.627**</b>	<b>0.798**</b>	<b>-0.572*</b>	-0.373	<b>0.658**</b>	-0.253
	PM <sub>10</sub> -SOC	0.321	0.549*	-0.349	-0.164	-0.094	-0.483
夏季Summer	PM <sub>2.5</sub> -OC	0.309	0.441	0.101	-0.276	-0.143	-0.263
	PM <sub>2.5</sub> -EC	0.004	<b>0.671**</b>	-0.387	<b>-0.543*</b>	0.346	<b>-0.625**</b>
	PM <sub>2.5</sub> -SOC	0.238	-0.504*	<b>0.597**</b>	<b>0.465*</b>	<b>-0.572*</b>	<b>0.596**</b>
	PM <sub>10</sub> -OC	0.418	<b>0.581**</b>	0.044	-0.365	-0.070	-0.272
	PM <sub>10</sub> -EC	0.040	<b>0.686**</b>	-0.386	<b>-0.615**</b>	0.352	<b>-0.707**</b>
	PM <sub>10</sub> -SOC	0.545*	-0.245	<b>0.683**</b>	0.442	<b>-0.759**</b>	<b>0.481*</b>
秋季Autumn	PM <sub>2.5</sub> -OC	0.240	<b>0.595**</b>	-0.360	-0.181	<b>0.490*</b>	-0.380
	PM <sub>2.5</sub> -EC	0.417*	<b>0.762**</b>	-0.373	-0.070	<b>0.456*</b>	-0.318
	PM <sub>2.5</sub> -SOC	-0.076	0.196	-0.241	-0.176	0.385	-0.248
	PM <sub>10</sub> -OC	0.266	<b>0.611**</b>	-0.307	-0.130	<b>0.392*</b>	-0.286
	PM <sub>10</sub> -EC	<b>0.593**</b>	<b>0.825**</b>	-0.372	-0.137	<b>0.461*</b>	<b>-0.392*</b>
	PM <sub>10</sub> -SOC	-0.129	0.155	-0.192	-0.181	0.286	-0.139

注: \*\*在0.01水平(双侧)上显著相关. \*在0.05水平(双侧)上显著相关.

Note: \*\*. Correlation is significant at 0.01 level (bilateral). \*. Correlation is significant at 0.05 level (bilateral).

OC、EC 和 SOC 与温度、相对湿度和风速均呈负相关, 冬季 OC 和 SOC 与风速呈显著负相关, 表明风速越大, 越有利于污染物的扩散, 反之, 则有利于污染物的积累, 邯郸市冬季多逆温天气, 且大气边界层低, 大气结构稳定, 有利于污染物的积累, 不利于污染物的扩散. 春季 EC 与相对湿度呈显著正相关, 相对湿度越大, 则碳组分的污染越严重, 说明邯郸市本地一次排放对 EC 污染的贡献更为显著. 夏季 EC 与温度和风速存在显著负相关, SOC 与相对湿度和风速呈显著相关, 邯郸市属于温带季风气候, 夏季高温多雨, 降水对 EC 有清除作用<sup>[32]</sup>, 高温增强光化学性质, 促进 SOC 形成, 这与其他研究结果一致<sup>[11, 15]</sup>.

## 2.6 碳质气溶胶来源分析

通过后向轨迹和颗粒物浓度雷达分析评价碳质气溶胶的外来输送与区域来源的可能性. 通过 4 个季节气团的后向轨迹发现, 研究期间到达邯郸市的气团来源主要来自我国东北、西北和东南地区. 冬季北方城市供暖, 污染物排放增加, 邯郸市受东北气团影响, 可能存在北部京津冀外来输送的叠加污染. 春季和秋季受西北气团影响较大, 邯郸市春季受西北气团的影响下多沙尘天气, 沙尘源主要来自于西北内蒙古地区, 该气团可能为邯郸市沙尘天气输送沙尘源, 导致春季 PM<sub>10</sub> 的平均浓度值较高, 该结果与济南市 PM<sub>10</sub> 输送来源结果一致<sup>[36]</sup>. 秋季, 邯郸市气团轨迹与近地面反气旋相结合, 污染物在空气中停留时间较长, 有利于颗粒物非均相化学反应, 易于 SOC 的生成, 与上文秋季 SOC 较高研究一致. 夏季气团输送轨迹主要来自东南部海洋气流, 洁净的气流对气溶胶污染起到了一定的清除作用, 上文夏季污染物总量较低证实这一点.

图 5 所示的含碳气溶胶浓度雷达图提供了采样点周围当地排放源分布的风向信息. 最高颗粒物浓度主要与西南风和北风相关性较大. 这一发现可归因于城市西部和北部、钢铁(邯钢公司)、化工、水泥和焦炭工厂的分布和人口稠密区的当地排放源与风向之间的协同作用. 在没有任何大尺度环流系统的情况下, 这种局部机制在粒子积累方面非常有效, 特别是逆温和稳定大气环境相结合时<sup>[14]</sup>. OC、EC 浓度上升与颗粒物相似, 主要与西北风向的关联性更强, 西北方向排放源可能来自采样点西北方向 5.8 km 处的火电厂、水泥厂和钢铁厂(河钢集团邯钢公司), 表明当地西部工业区和高度城市化对当地碳质气溶胶的污染有一定的贡献.

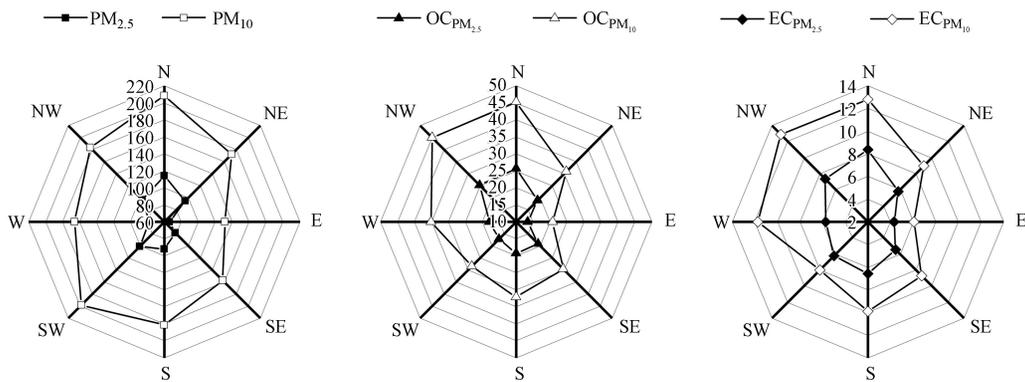


图 5 含碳气溶胶浓度雷达图(单位:  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Fig.5 Radar chart of carbon aerosol concentration

## 3 结论(Conclusion)

(1) 各季 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的均值质量浓度均呈现冬季>春季>秋季>夏季的规律; PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 相关性较好 ( $R^2=0.82$ ), 说明 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的来源具有一致性; 邯郸市 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 OC 质量浓度年均值为  $20.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $34.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , EC 质量浓度年均值为  $6.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $10.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; OC、EC 对邯郸市 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的年均贡献率分别为 24.0% 和 7.0%, 对 PM<sub>10</sub> 质量浓度的年均贡献率分别为 18.7% 和 5.9%, OC、EC 在 PM<sub>2.5</sub> 中占比较大; TCA 占 PM<sub>2.5</sub> 的比重为 45.4%, TCA/PM<sub>10</sub> 为 35.8%, 碳质气溶胶是邯郸市 PM<sub>2.5</sub> 的重要组成部分.

(2) PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中 OC/EC 年均值分别为 3.6 和 3.4, 各季 OC/EC 比值均大于 2, 表明邯郸全年均

存在 SOC 污染; 年均 OC/EC 明显接近汽车尾气源和燃煤源排放的相应值, 揭示了邯郸市受燃煤和汽车尾气排放影响较大.  $PM_{2.5}$  和  $PM_{10}$  的 SOC 浓度在春季和夏季较低, 秋季和冬季相对较高; SOC 对  $PM_{2.5}$  和  $PM_{10}$  的贡献率分别为 11.7% 和 7.3%. 冬季 (57.4%) 和秋季 (48.8%)  $PM_{2.5}$  的 SOC/OC 比值高于春季 (25.4%) 和夏季 (27.8%).

(3) OC、EC 和 SOC 与  $SO_2$  和  $NO_2$  呈显著正相关, 表明邯郸市常年受燃煤和机动车尾气排放影响; OC、EC 和 SOC 与温度、相对湿度和风速均呈负相关; 后向轨迹分析得出, 研究期间到达邯郸市的气团主要来自我国东北、西北和东南地区; 颗粒物浓度雷达图分析, 颗粒物、OC 和 EC 可能与西北方向的关联性更强, 表明当地西部工业区和高度城市化对当地碳质气溶胶的污染有一定的贡献.

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] PUTAUD J P, RAES F, DINGENEN R V, et al. A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(16): 2579-2595.
- [ 2 ] LI H R, FENG H L, SHENG G Y, et al. The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(4): 576-583.
- [ 3 ] ITO K, MATHES R, ROSS Z, et al. Research fine particulate matter constituents associated with cardiovascular hospitalizations and mortality in New York city [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 119(4): 467-473.
- [ 4 ] JONES A M, HARRISON R M. Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(37): 7114-7126.
- [ 5 ] SAYLOR R, EDGERTON E, HARTSELLI B. Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(39): 7546-7556.
- [ 6 ] TURPIN B J, HUNTIZICKER J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(23): 3527-3544.
- [ 7 ] 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.
- [ 8 ] TURPIN B J, HUNTIZICKER J J. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: A descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations [J]. *Atmospheric Environment. Part A: General Topics*, 1991, 25(2): 207-215.
- [ 9 ] WANG Q, JIANG N, YIN S S, et al. Carbonaceous species in  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  in urban area of Zhengzhou in China: Seasonal variations and source apportionment [J]. *Atmospheric Research*, 2017, 191(7): 1-11.
- [ 10 ] GB3095—2012 环境空气质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.  
GB3095—2012 Ambient air quality standards[S]. China Standards Press, 2012 (in Chinese).
- [ 11 ] 鲍孟盈. 南京北郊工业区碳质气溶胶污染特征及生物质燃烧的影响研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2017.  
BAO Y Y. Study on the characteristics of carbonaceous aerosols in the industrial area in Northern Nanjing and the effect of biomass burning[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2017 (in Chinese).
- [ 12 ] 古金霞, 白志鹏, 刘爱霞, 等. 天津冬季  $PM_{2.5}$  与  $PM_{10}$  中有机碳、元素碳的污染特征 [J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(8): 33-36.  
GU J X, BAI Z P, LIU A X, et al. Pollution characteristics of OC and EC in  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  in Tianjin winter [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2009, 31(8): 33-36 (in Chinese).
- [ 13 ] 王芳, 陈东升, 程水源, 等. 基于气流轨迹聚类的大气污染输送影响 [J]. *环境科学研究*, 2009, 22(6): 637-642.  
WANG F, CHEN D S, CHENG S Y, et al. Impacts of air pollutant transport based on air trajectory clustering [J]. *Research of Environmental Science*, 2009, 22(6): 637-642 (in Chinese).
- [ 14 ] YU X Y, CARY R A, LAULAINEN N S. Primary and secondary organic carbon downwind of Mexico City [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2009, 9(18): 6793-6814.
- [ 15 ] CAO J J, LEE S C, HO K E, et al. Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2004(38): 4447-4456.
- [ 16 ] SAMARA C, VOUTSA D, KOURAS A, et al. Organic and elemental carbon associated to  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  at urban sites of northern Greece [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2014, 21(3): 1769-1785.
- [ 17 ] 马笑, 王丽涛, 马思萌, 等. 邯郸市  $PM_{2.5}$  成分的时空分布特征及来源 [J]. *环境化学*, 2017, 36(9): 1932-1940.  
MA X, WANG L T, MA S M, et al. Spatial and temporal distribution and source analysis of components in  $PM_{2.5}$ , Handan [J]. *Environmental Chemistry*. 2017, 36(9): 1932-1940 (in Chinese).
- [ 18 ] 张霞. 2013-2014年邯郸市大气污染特征及变化研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2015.  
ZHANG X. A research on characteristics and variations of air pollution in Handan from 2013 to 2014 [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2015 (in Chinese).

- [19] 施学美, 李学德, 魏桢, 等. 合肥市春季大气PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>中碳组分的污染特征 [J]. *环境监测管理与技术*, 2015, 27(6): 27-32.  
SHI X M, LI X D, WEI Z, et al. Pollution characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> sampled in Hefei during the spring [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2015, 27(6): 27-32 (in Chinese).
- [20] HARRISON R M, YIN J. Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(7): 1413-1423.
- [21] PANDIS S N, HARLEY R A, CASS G R, et al. Secondary organic aerosol formation and transport [J]. *Atmospheric Environment Part A General Topics*, 1992, 26(13): 2269-2282.
- [22] ODUM J R, HOFFMANN T, BOWMAN F, et al. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(8): 2580-2585.
- [23] TURPIN B J, LIM H J. Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, 35(1): 602-610.
- [24] PIO C, CERQUEIRA M, HARRISON R M, et al. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(34): 6121-6132.
- [25] LIN J J, TAI H S. Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung city, Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(15): 2627-2636.
- [26] PLAZA J, ARTINANO B, SALVADOR P, et al. Short-term secondary organic carbon estimations with a modified OC/EC primary ratio method at a suburban site in Madrid (Spain) [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(15): 2496-2506.
- [27] LI P H, HAN B, HUO J, et al. Characterization, meteorological influences and source identification of carbonaceous aerosols during the autumn-winter period in Tianjin, China [J]. *Aerosol & Air Quality Research*, 2012, 12(2): 283-294.
- [28] LONATI G, OZGEN S, GIUGLIANO M. Primary and secondary carbonaceous species in PM<sub>2.5</sub> samples in Milan (Italy) [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(22): 4599-4610.
- [29] STRADER R, LURMANN F, PANDIS S N. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(29): 4849-4863.
- [30] TURPIN B J, CARY R A, HUNTZICKER J J. An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1990, 12(1): 161-171.
- [31] 张婷婷, 马文林, 亓学奎, 等. 北京城区PM<sub>2.5</sub>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 T T, MA W L, QI X K, et al. Characteristics and sources of organic carbon and element carbon in PM<sub>2.5</sub> in the urban areas of Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(12): 2758-2766 (in Chinese).
- [32] 薛凡利, 牛红亚, 武振晓, 等. 邯郸市PM<sub>2.5</sub>中碳组分的污染特征及来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(5): 1885-1894.  
XUE F L, NIU H Y, WU Z X, et al. Pollution characteristics and sources of carbon components in PM<sub>2.5</sub> in Handan City [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(5): 1885-1894 (in Chinese).
- [33] WANG H, KAWAMURA K, SHOOTER D. Carbonaceous and ionic components in wintertime atmospheric aerosols from two New Zealand cities: Implications for solid fuel combustion [J]. *Atmospheric environment*, 2005, 39(32): 865-875.
- [34] 邢雅婷, 王帅, 赵玲. 呼和浩特市城区大气污染物浓度变化特征分析 [J]. *环境化学*, 2019, 38(5): 1139-1149.  
XING Y T, WANG S, ZHAO L. Variation characteristics of atmospheric pollutants in the urban area of Hohhot [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(5): 1139-1149 (in Chinese).
- [35] 刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 等. 秦皇岛大气污染物浓度变化特征 [J]. *环境科学*, 2013, 34(6): 2089-2097.  
LIU L N, SHEN Y X, XIN J Y, et al. Variation of atmospheric pollutants in Qinhuangdao city [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(6): 2089-2097 (in Chinese).
- [36] 王珏, 王郭臣, 陈莉. 济南市四季PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>输送来源及其传输过程 [J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(5): 175-182.  
WANG J, WANG G C, CHEN L. Transportation source and transportation process of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in seasons of Jinan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(5): 175-182 (in Chinese).