

屈文军, 王亚强, 王丹, 等. 2009. 简评碳气溶胶观测研究中的不确定性 [J]. 气候与环境研究, 14 (2): 201–217. Qu Wenjun, Wang Yaqiang, Wang Dan, et al. 2009. A Review on the uncertainty in carbeneous aerosol observation and investigation [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 14 (2): 201–217.

## 简评碳气溶胶观测研究中的不确定性

屈文军<sup>1</sup> 王亚强<sup>2</sup> 王丹<sup>3</sup> 盛立芳<sup>1</sup>

1 中国海洋大学海洋环境学院海洋气象学系海洋—大气相互作用与气候重点实验室, 青岛 266100

2 中国气象局大气成分观测与服务中心大气化学重点开放实验室, 北京 100081

3 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075

**摘要** 大气碳气溶胶具有重要的气候效应, 但其观测研究中的不确定性还很大。作者对目前应用较广泛的气溶胶有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 采样观测和分析方法 (包括光学法、热学法、热光学法及光学和热学实时在线观测方法) 进行了评述。石英滤膜采集和实验室热光学分析方法应用较多, 但在升温程序设置、OC/EC 的划分和裂解碳校正方面还存在问题, 而且需要准确评价样品采集过程中有机气体吸附和滤膜上已采集颗粒物挥发导致的采样偏差。光学和热学在线观测方法有助于避免采样和后期处理过程对颗粒物性质的改变, 有利于反映颗粒物在大气中的初始特性, 但此类方法尚需改进。对二次有机碳 (SOC) 的估算, 采用将源直接排放的 OC 进一步划分为燃烧源排放和非燃烧源排放的方案可能更为准确。关于有机物质质量 (OM) 的估算, 尚需开展相关研究以确定适合我国不同环境气溶胶特点的 OM/OC 估算因子。我国科学家应在碳气溶胶观测方法的改进和完善中做出应有的贡献, 努力建立适合我国气溶胶特点的碳气溶胶观测方案和规范。

**关键词** 碳气溶胶 有机碳 元素碳 采样观测 测量与分析

**文章编号** 1006-9585 (2009) 02-0201-17 **中图分类号** P402 **文献标识码** A

## A Review on the Uncertainty in Carboneous Aerosol Observation and Investigation

QU Wenjun<sup>1</sup>, WANG Yaqiang<sup>2</sup>, WANG Dan<sup>3</sup>, and SHENG Lifang<sup>1</sup>

1 *Ocean-Atmosphere Interaction and Climate Laboratory, Department of Marine Meteorology, College of Physical and Environmental Oceanography, Ocean University of China, Qingdao 266100*

2 *Key Laboratory of Atmospheric Chemistry, Centre for Atmosphere Watch and Services, Chinese Academy of Meteorological Sciences, China Meteorological Administration, Beijing 100081*

3 *State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075*

**Abstract** There are large uncertainties in observation of atmospheric carboneous aerosol. Sampling, observation and analysis methods for aerosol organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) are reviewed, including optical method, thermal method, thermal optical method and optical/thermal real-time on-line observation methods. Sampling on quartz fiber filter and laboratory thermal optical analysis are widely used for OC/EC observation, but they are still doubtful in thermal program, OC/EC split and correction of pyrolyzed carbon. Moreover, accurate evalua-

**收稿日期** 2007-11-07 收到, 2008-12-22 收到修定稿

**资助项目** 国家重点基础研究发展规划项目 2006CB403701 和 2006CB403702

**作者简介** 屈文军, 男, 1973 年出生, 博士, 讲师, 主要从事大气气溶胶和大气环境研究。

E-mail: quwj@ouc.edu.cn, quwj@163.com

tion of sampling artifacts resulted from organic gases adsorption on the filter and volatile loss of collected particles are needed. Optical/thermal on-line observation methods avoided the difficulty in alteration of the particles' property during sampling and subsequent treatments as the case in filter-based measurement, but they still need to be improved. It might be more accurate to distinguish the primary OC as those emitted from combustion sources and non-combustion sources (e. g., emitted from biogenic sources or vegetation) in estimation of secondary organic carbon (SOC). Corresponding researches are needed to determine OM/OC ratios suitable for different ambient aerosols in China in estimation of organic matter mass (OM). Chinese scientists should make their due contribution to the improvement of observation methods for carbonaceous aerosol, and establish the observation schemes and regulations adapted to the characteristics of atmospheric aerosols in China.

**Key words** carbonaceous aerosol, organic carbon, elemental carbon, sampling and observation, measurement and analysis

## 1 引言

大气气溶胶中的碳通常分为有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) (Wolff, 1968); 以碳酸盐形式存在的碳在总碳 (TC) 中不足 5% (Japar et al., 1986), 且仅能通过风蚀过程进入大气。OC 可直接源于人为或生物源的排放 (Primary OC) (Kim et al., 2000), 也可由有机气态前体物在大气中经过化学转化而形成 (Secondary OC) (Turpin et al., 1995)。EC 的主要来源为各种燃烧过程 (如化石燃料和生物质燃烧等), 除飞行器可直接排放 EC 到对流层上层外, EC 源的分布局限于人口密集区的地表。在研究目的不同时碳气溶胶的划分标准有所差异, 如研究能见度和辐射平衡时依据大气颗粒物对可见光的吸收和散射进行划分 (Chow, 2003)。为便于观测和研究, 气候研究者定义 “BC” (Black Carbon, 即黑碳, 碳气溶胶的光学检测定义, 与 EC 相当) 为大气气溶胶中吸收可见光辐射的组分, 包含 EC 和某些有机碳组分。

碳气溶胶是大气细颗粒物的重要组成部分 (Jacobson et al., 2000; Seinfeld et al., 2003)。在美国城市和工业区碳气溶胶占大气细颗粒物总质量的 20%~40% (Rogge et al., 1993) 甚至 80% (Nunes et al., 1993); 其中的有机组分占 10%~70% (Turpin et al., 2000); BC 在美国和欧洲城市地区占大气颗粒物质量的 5%~10% (Highwood et al., 2006), 在北印度洋占 10%~14% (Ramanathan et al., 2003)。值得注意的是在全球约 47% 人口居住和工作的城市地区, 源于

燃烧过程的颗粒物 (主要为碳气溶胶) 数浓度最大, 而数浓度是决定气溶胶对人体健康危害的关键因素 (MacNee et al., 2003)。

碳气溶胶具有广泛的气候和环境效应 (白建辉等, 2005): 1) 大气含碳颗粒物可直接影响辐射平衡, 也可作为云凝结核 (CCN); 与其相关的间接和直接强迫可能作用相反, 但其准确量值目前尚不清楚。气溶胶的辐射强迫效应是气候预测研究和影响气候变化的众多因子中最大的不确定因素 (IPCC, 2001), 其中碳气溶胶的重要气候效应已引起广泛关注。2) 碳气溶胶可以降低大气能见度。颗粒有机物已被证实对能见度降低有重要贡献, 在美国西部有机物对导致能见度降低的颗粒物的贡献与硫酸盐相同甚至更多 (Macias et al., 1981; Vasconcelos et al., 1994)。3) 碳气溶胶可导致空气质量恶化并诱发呼吸系统和心血管疾病, 其中可能含有的致癌化合物可危害人体健康 (Holgate, 1995); 已有研究工作开始评价人体在颗粒相组分中的暴露可致相关疾病的发病率和死亡率增加 (NRC, 1998)。某些颗粒有机组分可诱导有机体突变 (Matsumoto et al., 1987)。由于有机毒物具有从大气向水体输入性质, 其大气传输也已引起更多关注。

作为大气细粒子的重要组分 (Turpin et al., 2000), 碳气溶胶对气候系统有重要的影响。准确观测和预报其浓度和成分对于大气细颗粒物质量浓度、能见度、气候和生态效应及人体暴露研究非常必要。但目前碳气溶胶的观测研究尚存在较大的不确定性, 如对气候系统具有致冷和加热效应的 OC 和 EC 在实验分析中的准确测定和划分尚没有国际公认的方法; 对大气碳气溶胶含量、空

间分布、粒径和形状认识的不可靠使得其气候效应研究的不确定性更大 (Highwood et al., 2006)。

## 2 采样方法及其不确定性

大气颗粒物中多相的、半挥发性的和凝结性的有机化合物在大气中可以气相或颗粒态存在, 导致有机颗粒物的采集复杂化。采集过程本身会改变有机物的气-粒平衡, 导致正或负的采样偏差 (Turpin et al., 2000)。颗粒物有机碳观测受样品采集过程中的挥发损失、气态有机化合物在滤膜介质上的吸附等因素的影响 (McMurry, 2000)。

### 2.1 颗粒态有机物的采集方法

分析采集在滤膜上的颗粒物是最常用的观测大气气溶胶成分的方法。碳气溶胶样品通常被收集在石英微纤维滤膜上, 这种滤膜介质适合加热高达 800~900 °C 的热学碳分析, 但其较大的吸附表面积易导致气体的吸附。由于滤膜采样方法费用较低得到普遍应用, 但其缺点是需要人为操作, 在一个监测网内或一段野外观测期需要分析的滤膜数较多。

撞击采样器可用来获得粒径分离样品的 OC/EC 结果, 多种碰撞介质被用于采集气溶胶样品。OC/EC 观测应采用无碳介质, 因为分析过程需要测定滤膜样品加热后释放的 CO<sub>2</sub> 量。不吸附有机物的铝箔介质通过预清洗可将其碳背景值降到很低; 但热光学法等碳分析方法不能区分铝箔介质上的 OC 和 EC (McMurry et al., 1989)。撞击采样器收集比滤膜采集颗粒物经受的压强下降小, 因此较少受到挥发损失的影响 (Zhang et al., 1987); 但在较低的湿度条件下采集时颗粒物的碰撞反弹会影响粒度分级而导致采样误差 (Stein et al., 1994), 利用含碳的油脂来阻止或减弱碰撞反弹效应对于碳分析不可取 (Vasilou et al., 1999); 相对湿度较大 (如 70%~80%) (Vasilou et al., 1999) 时因颗粒物碰撞反弹的几率很小, 撞击采样准确度较高。

### 2.2 颗粒态有机物的采样偏差

由于气相和凝结性有机物的影响, 很难准确测定颗粒态有机碳的浓度, 各种采样偏差可能影

响采集颗粒物对其在大气中实际状况的准确反映。半挥发性和挥发性有机物与滤膜介质间相互作用有关的采样偏差 (Sampling artifacts) 包括: 1) 样品采集过程中和采集后大气中的气相和挥发性有机物在石英微纤维滤膜上的吸附导致对颗粒物有机碳的观测产生正偏差 (Turpin et al., 2000); 2) 半挥发性有机物从样品滤膜上的挥发损失导致采样负偏差 (Eatough et al., 1990; McDow et al., 1990; Turpin et al., 1994)。由于采样导致对 OC 观测的偏差介于挥发损失引起的 -80% 到因气体吸附造成的 +50% 之间 (Eatough et al., 1990; Turpin et al., 1994)。

一般认为大气颗粒物中的凝结性有机物在进入采样器时与气相组分保持平衡。但在采样泵作用下气流通过采集滤膜时, 凝结性化合物被暴露到一个面积较大且初始洁净的平面, 容易发生吸附并导致这些化合物与滤膜和气体吸附相处于新的平衡状态。凝结性化合物在气相与吸附相之间的分配受大气温度、吸附表面积、分配常数 (如蒸气压) 和其他竞争性的被吸附物 (如水汽) 的影响。另一方面, 通过滤膜后压强的显著下降会促使颗粒态有机物挥发。在采样期间大气中凝结性有机物浓度的升高或降低也会导致更多的气相物质的吸附或者已收集物质的挥发, 以重建与正在通过滤膜的气相之间的平衡, 结果是样品更有利于反映采样结束时的大气状况。其他气相组分 (如 O<sub>3</sub>) 浓度在采样过程中的变化也会通过化学反应改变已采集物质的成分 (Turpin et al., 2000)。

有机气体在石英滤膜上的吸附是颗粒物有机碳采样观测的重要误差来源。观测发现两张滤膜顺序放置采样时, 后置石英滤膜上收集到的 OC 约占前置滤膜上的 10%~40% (Cadle et al., 1983; McDow et al., 1990; Turpin et al., 1994; Andrews et al., 2000), 由于前置滤膜对颗粒物的采集效率超过 99.9%, 因此推断后置滤膜反映了含碳气体的吸附; 暴露在不含颗粒物的气相有机物中的石英滤膜上可观测到 OC, 也证实有机气体可被吸附到用于采集有机颗粒物的滤膜上。McMurry et al. (1989) 发现在 MOUDI 撞击采样器 (Micro-Orifice Uniform Deposit Impactors) 切割点为 0.05 μm 的最后一级后安置的石英

滤膜上收集到 70% 的 OC, 与硫酸盐、硝酸盐和 EC 的粒度分布明显不同 (如仅 17% 的 EC 质量在后置滤膜上); 粒径分布观测表明在小于  $0.05\ \mu\text{m}$  范围只有很少的颗粒物质量, 同时后置滤膜上并未观测到 EC、硫酸盐等的高载荷, 表明此现象并非颗粒物碰撞反弹所致; 因此推断后置滤膜上的有机物质主要源自吸附的气体 (McMurry et al., 1989)。

半挥发性化合物 (以气相或颗粒态存在, 如硝酸铵和许多有机物) 的挥发也已被确认为重要的误差来源。由于在采样器内压强降低破坏了已沉淀颗粒物和气体间的平衡, 或由于温度、相对湿度或者引入的气溶胶成分在样品采集过程中的变化都可能导致物质挥发。样品在运输和储存过程中产生的偏差也已有报道 (Chow, 1995)。

### 2.3 正负采样偏差的评价

利用石英微纤维滤膜采集 OC 时, 滤膜上吸附的有机气体量可通过以下两种方式估算: 1) 在石英滤膜后加后置石英滤膜 (即 QQ 组合); 2) 设置包含 Teflon 滤膜和后置石英滤膜的第二个采样通道 (即 Q 和 TQ 组合)。由于前置滤膜基本收集了 100% 的颗粒物质 (和某些气相物质), 后置滤膜仅暴露在气相物质中并对其进行吸附; 颗粒态有机碳被认为是前置石英滤膜上观测到的 OC 与 QQ 或 TQ 组合中后置石英滤膜上观测到的 OC 的差。这种方法假定: 1) 有机气体在前置和后置石英滤膜上的吸附量相等; 2) 由挥发导致的颗粒物 OC 的损失可以忽略 (Turpin et al., 2000)。Malm et al. (1994) 通过扣除后置滤膜的 OC 平均浓度来处理 IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) OC 观测结果。但 Chow et al. (1994, 1996) 推断前置滤膜上的吸附和挥发可以忽略或相等抵消, 不能单独通过后置滤膜来评价; 因此对前置滤膜观测到的 OC 浓度未进行修正, 而利用撞击采样观测结果对滤膜采样观测结果进行校正。还有学者认为挥发损失作用大于吸附, 主张后置滤膜上观测到的结果应当加到前置滤膜上来改进观测的准确度。

许多研究者注意到在同步采集条件下, 石英滤膜置于 Teflon 滤膜后 (TQ 组合) 比置于石英滤膜后 (QQ 组合) 会收集到更多 (约 30%~50%) 的 OC (McDow et al., 1990; Turpin et

al., 1994), 认为石英吸附有机气体可能比 Teflon 更有效。可能的解释是凝结性有机物在 QQ 前置滤膜附近还未达到与气相和吸附相的平衡, 因为石英微纤维滤膜的吸附表面积约为 Teflon 滤膜的 5 倍 (Turpin et al., 1994), 可能需要比 Teflon 滤膜长很多的时间达到平衡; 如果凝结性有机物在前置石英滤膜附近还未达到平衡, 前置滤膜将消耗并减小其到达后置滤膜的浓度, 这将导致观测到的 TQ 后置滤膜上比 QQ 后置滤膜上更高的 OC 载荷。这种推理表明 TQ 后置滤膜比 QQ 后置滤膜能更好地估算石英微纤维滤膜上的气体吸附。据此 Turpin et al. (2000) 认为置于 Teflon 滤膜后的石英滤膜能很好地估算有机气体的吸附, 并利用平行通道系统 (石英滤膜、Teflon—石英滤膜) 进行颗粒物有机碳观测。

Turpin et al. (1994) 利用 TQ 和 QQ 滤膜组合对气相和颗粒态有机物恒定源的实验观测表明, 吸附作用可能导致的观测偏差在偏僻站点最大, 因为这些地点颗粒物浓度相对较低。由于颗粒物载荷随着采样持续线性增长, 而吸附气体的载荷开始时增加, 在达到饱和点以后持平, 因此吸附导致的相对偏差 (百分比) 对于采集颗粒物较少的样品会更大。Turpin et al. (1997) 和 Andrews et al. (2000) 证实了采样偏差对偏僻站点样品的影响, 发现在美国大峡谷和国家公园 OC 观测的偏差 (12 或 24 h 采样周期前置滤膜上 40%~50% 的收集物质为气体吸附) 比在如洛杉矶这样的城市地区更大。这些实验室和野外观测结果表明, 由于 OC 吸附导致的正采样相对偏差随着采样体积和时间的增加可能会减小。

某些研究利用 QQ 后置滤膜来估算滤膜上已收集颗粒物的挥发损失, 也有学者通过观测滤膜上游采用溶蚀器去除了有机气体后的 QQ 后置滤膜上的 OC 来确定。但 Turpin et al. (2000) 认为 TQ 和 QQ 后置滤膜不可能有效地采集前置滤膜上挥发损失的颗粒物组分; 因为假定挥发过程需要通过前置滤膜时压强的降低, 后置滤膜对于气体 (来自大气或来自颗粒物的挥发损失) 的吸附在这种压强降低的条件下将会减弱, 因此推断后置滤膜不能评价挥发损失。Zhang et al. (1987) 也认为采集在 TQ 后置滤膜上的有机物质可以很好地估算前置石英滤膜上有机气体的吸附, 但不能用

于评估挥发损失。但上述推理忽略了后置滤膜比前置滤膜（已收集了约 100% 的颗粒物）相对更洁净的事实，这可能导致后置滤膜附近气相、颗粒相和吸附相有机物之间的平衡与前置滤膜有所不同。采用溶蚀器后的 QQ 后置滤膜评价有机颗粒物的挥发损失困难在于：处于有效的溶蚀器下游滤膜上收集到的颗粒物会被持续暴露在有机气体浓度被降低或为零的气流中，上游气体组分的去除会破坏凝结性有机物的气-粒平衡并促进挥发作用，因此加溶蚀器采样的滤膜上有机物的挥发损失大于不加溶蚀器的采样。

在不加溶蚀器的滤膜上采集到的大气颗粒物中的凝结性有机物在进入采样器时与气相保持平衡，同时与经过样品采集后的气相也保持平衡。因此，不加溶蚀器的滤膜采样过程中，有机颗粒物质的挥发损失和对有机气体的吸附受大气中物质浓度和压强变化的影响（即当平衡发生变化时）（McDow, 1999）。采样过程大气中物质浓度升高或降低的变化导致样品倾向于反映采样末期的大气状况。颗粒物载荷随采集过程持续而增加会进一步降低滤膜下游的压强，这也会导致系统性的挥发损失。

## 2.4 正负采样偏差的相对重要性

关于正负采样偏差的相对重要性（即有机物的吸附和从滤膜上挥发的相对量级）仍存在争议。石英微纤维滤膜对有机气体的吸附已被证实，争论的焦点在于后置滤膜上吸附的物质是来自大气中的有机气体还是来自前置滤膜上已采集颗粒物的挥发？

观测表明半挥发性有机化合物的挥发损失可能很显著（Peters et al., 1980; Galasyn et al., 1984），Eatough et al. (1990) 和 Tang et al. (1994) 认为颗粒物有机碳的挥发大于滤膜对 OC 的吸附。而 Turpin et al. (1994) 在不同时间和站点利用不同的观测方法得到了相反的结论，并建议在不加溶蚀器的采样系统中，置于 Teflon 滤膜后的石英微纤维滤膜（TQ 组合）上的 OC 浓度应当从平行通道得到的 OC 浓度中扣除以修正正的采样偏差。

关于颗粒物有机碳的观测尚有许多问题有待解决，在改进采样方法的同时应对有机物物种的识别划分和分析给予更多关注（Schauer et al., 1996）。目前对石英滤膜吸附气体的化学特性所知

甚少，石英滤膜是否会优先吸附某些特定的化合物？这种吸附与化合物的极性、分子量和凝结性是否有关？温度和相对湿度对这种吸附有何影响？已有研究表明石英对极性化合物的吸附比非极性化合物更强（Goss, 1992），但很多问题有待深入研究。

## 2.5 加溶蚀器采样方法

有机碳气溶胶的半挥发性特征导致其采集比较复杂，必须应用特殊的采样装置。Mader et al. (2003) 认为不加溶蚀器采样时，石英微纤维滤膜对 OC 气态前体物的吸附大于从已采集颗粒物中的挥发损失，可导致对环境大气中颗粒态 OC 浓度高估约 20%~100%。采用溶蚀器可以去除有机气体以减小滤膜上气体吸附的影响（Eatough et al., 1993; Subramanian et al., 2004）。

有学者认为相对于平行通道滤膜采样系统能更好地评价半挥发性有机物的吸附和挥发的方法是使用溶蚀器、滤膜和吸附基系列，即所谓扩散溶蚀方法（Possanzini et al., 1983）。利用该方法，气相有机物扩散到涂有吸附剂的溶蚀器表面介质上被吸收去除，并在下游的滤膜上进行颗粒物采集。由于溶蚀器去除气相破坏了气-粒平衡，会降低颗粒态有机物的平衡蒸气压并促使其从滤膜上挥发，因此在滤膜后设置吸附基来收集从已采集颗粒物挥发损失的气相有机物。对收集效率为 100% 的加溶蚀器采样系统，气相组分的浓度通过测量溶蚀器上收集的气相物质来确定，或者通过不加溶蚀器采样与加溶蚀器采样（收集在滤膜和吸附基上的）的差来确定；颗粒态 OC 浓度通过收集在滤膜和吸附基上的物质的和来确定（假定吸附基收集了所有挥发损失的有机物）。对收集效率小于 100% 的采样系统其收集效率必须已知，以修正滤膜和吸附基上吸收的气体量（Turpin et al., 2000）。

应用扩散溶蚀-滤膜-吸附基系统可改进对气态、颗粒态有机碳和凝结性碳组分的观测。但其前提是已知溶蚀器和吸附基在可代表样品采集期间大气混合物成分、温度和湿度条件下的收集效率（可通过测定在已去除颗粒物的环境空气气流中溶蚀器或吸附基前、后的总有机碳浓度来确定）。由于大气颗粒物有机碳是由蒸气压和溶解度变化很大的数百种化合物组成的混合物，用于测

量气相有机碳的溶蚀器的收集效率及用于采集颗粒物的滤膜的吸附性能应在野外准确测定。此外, 由于存在很多种吸附特性不同的半挥发性有机化合物, 寻找理想的溶蚀器表面吸附剂非常困难。

## 2.6 颗粒态有机物采集方法存在的主要问题

采样过程中及采样后有机气体在滤膜上的吸附和样品中有机物的挥发, 给大气颗粒物有机组分采集和分析引入较大偏差。由于颗粒物挥发损失和气体吸附导致对 OC 观测的偏差介于  $-80\%$   $\sim +50\%$  之间 (Eatough et al., 1990; Turpin et al., 1994), 有研究者认为气体吸附可导致对环境大气中颗粒态 OC 浓度高估达  $+100\%$  (Mader et al., 2003)。在不加溶蚀器的石英滤膜采样中, 学者们基于多种差别很大的假设来修正采样偏差, 导致对颗粒物 OC 估计的差异。溶蚀器—滤膜—吸附基系统可用于气态、颗粒态有机碳和凝结性碳组分的观测, 但由于溶蚀器去除气相破坏了气—粒平衡, 会促使颗粒态有机物从滤膜上的挥发损失增加。因为挥发和吸附过程互相联系, 所以很难设计实验来分辨采样导致的正负偏差的相对量级。对颗粒态有机物采样方法的改进和完善非常困难, 应当从两方面努力: 1) 对颗粒有机物具体化学成分及特性的认识和理解; 2) 对样品采集中有机气体在滤膜上的吸附和颗粒有机物从滤膜上挥发过程的研究与分析。另外, 滤膜采集和实验室分析无法避免采样和后期处理过程中颗粒物性质的改变, 而实时在线观测 (见 3.2 节) 避免了这方面的影响, 有助于反映颗粒物在大气中的初始特性。

## 3 观测分析方法及其不确定性

大气颗粒物中的含碳物质包含数百种具有不同化学和热力学特性的有机化合物 (Liroy et al., 1986; Saxena et al., 1996), 其浓度不可能通过单一的分析技术确定; 仅有约  $10\%$  的有机化合物可以定性识别 (McMurry, 2000), 超过一半的有机碳 (OC) 质量还未识别出包含的化合物种类 (Turpin et al., 2000)。由于分析大气颗粒物中的具体化合物比较困难且费用高, 含碳颗粒物通常只被简单地按照总碳 (TC) 和 OC、EC 进行观测分析。气溶胶碳分析常采用热学、热— $\text{MnO}_2$  和热

光学方法 (Turpin et al., 1990b; Fung, 1990; Chow et al., 1993; NIOSH, 1996), 这些方法仅测量有机物的碳含量, 并不直接测定单个有机化合物的质量或成分。

热学方法可用于测量样品的碳含量并区分 OC 和 EC (Turpin et al., 1990b; NIOSH, 1996), 其前提是 OC 可在无氧的条件下随着加热从样品中释放出来, 而 EC 燃烧需要氧, 总碳则是 OC 与 EC 的和。采用元素分析仪以两步燃烧法 ( $450/950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 测量 OC/EC 的热学方法 (迟旭光等, 1999; 董树屏等, 2004), 因其升温程序和碳释放条件简单粗糙, 且只通过温度区分 OC、EC, 对高温裂解碳不进行校正 (研究表明在无氧环境中温度超过  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  时 OC 就发生炭化, Chow et al., 1993; Ashley et al., 2002); 同时无法保证在分析 EC 前 OC 已完全释放, 因而导致 OC、EC 的划分不准确, 影响测试的准确性, 其结果与热光法差别较大。

Huntzicker et al. (1982) 开发出热光法测量 OC、EC, 现已发展为国际上公认的 OC/EC 分析方法 (Huebert et al., 2000; Cachier, 2003)。国际上 17 个实验室用 9 种不同方法对 OC、EC 和 TC 的分析对比表明 TC 测量的相对标准偏差 (RSD) 为  $7\%\sim 11\%$ , EC 测量的 RSD 达  $36.6\%\sim 45.5\%$ ; TOR (热光反射法) 和 TOT (热光透射法) 被认为是当前气溶胶样品 OC/EC 测量相对准确的推荐方法 (Schmid et al., 2001)。

### 3.1 实验室热光学分析方法

OC/EC 热光分析法目前在国际上使用较多, 具代表性的有 IMPROVE TOR (Thermo Optical Reflection) 和 EPA/NIOSH TOT (Environmental Protection Agency/the National Institute for Occupational Safety and Health, Thermo Optical Transmission) 方法。美国沙漠研究所和 Sunset 实验室分别研制了使用这两种方法的典型热光碳分析仪; 两种仪器实验原理相同, 主要由燃烧炉、氧化炉、甲烷转化器和火焰电离检测器 (FID) 4 部分组成。EPA/NIOSH TOT 是美国 EPA 推荐方法及 NIOSH 颁布的柴油车排放颗粒物 OC/EC 的测量方法, 又称 STN (Speciation Trends Network) TOT 方法。

### 3.1.1 DRI 热光碳分析仪热光反射实验方法

DRI Model 2001 热光碳分析仪使用热光反射法 (IMPROVE TOR) 进行 OC/EC 分析。该仪器基于各种有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 的化合物在不同温度条件下有选择地挥发释放和氧化的特性进行分析。样品中的有机化合物可在较低温度和纯氮气条件下挥发, 但此时 EC 不会氧化去除, 而 EC 会在更高温度和氧化环境中释放, 在不同条件下检测分析各碳组分的含量 (Atmoslytic Inc., 2004)。具体分析步骤如下: 1) 在不同的温度和氧化条件下使从滤膜样品裁取的滤膜片中的含碳化合物释放; 2) 利用氧化剂 (加热的锰氧化物,  $\text{MnO}_2$ ) 将含碳化合物转化成  $\text{CO}_2$ ; 3) 通过甲烷转化器 (富氢的镍催化剂) 将  $\text{CO}_2$  还原成  $\text{CH}_4$ ; 4) 利用火焰电离检测器 (FID) 检测  $\text{CH}_4$  含量。

样品在纯氮气中加热时, 部分有机碳可高温裂解炭化形成元素碳 (即裂解有机碳), 导致热谱图上 OC 和 EC 的峰不易区分。该仪器采用 633 nm 氦-氖激光持续监测滤膜的反射率和透射率, 当裂解发生时滤膜光吸收增强, 导致反射率和透射率下降, 利用反射率或透射率的变化明确指示出元素碳氧化释放的起始点, 相当于裂解有机碳的元素碳峰区部分可被准确地修正到有机碳组分, 避免对 OC 低估和因包含裂解有机碳而对 EC 高估; 另外, 还可采用反射率和透射率进行裂解碳的修正并对其差异进行比较。样品可能包含的碳酸盐中的碳可在正常分析流程前对滤膜片进行酸处理并测量释放的  $\text{CO}_2$  完成。应用 TOR 方法进行 OC/EC 分析的主要过程见文献 (Chow et al., 1993)。

### 3.1.2 Sunset 热光碳分析仪热光透射实验方法

Sunset 热光碳分析仪的原理与 DRI 热光碳分析仪相同, 只是升温程序和裂解有机碳的光学校正有所不同。TOT 方法进行 OC/EC 分析的主要过程见文献 (Chow et al., 2001)。通过激光监测滤膜透射率的变化进行裂解有机碳修正, 最后利用已知量的甲烷进行仪器内部校正 (NIOSH, 1996)。NOISH 方法 (Method 5040) 是针对柴油车尾气污染源样品设计的, 目前 IMPROVE TOR 方法在环境样品观测中得到更广泛的应用。

升温程序的不同包括温度高低和各温度段保持时间两方面: IMPROVE TOR 方法 OC 检测最

高温段 550  $^{\circ}\text{C}$ , 各温度段的保持时间取决于 FID 信号值是否达到基线; 而 NIOSH TOT 方法 OC 检测最高温度 900  $^{\circ}\text{C}$ , 各温度段保持时间固定。这是造成 TOR 和 TOT 方法结果差别大的主要原因。裂解有机碳校正 TOR 方法利用反射光进行, 仅监测滤膜表面的变化 (导致的反射光强改变), 因此对检测采集在滤膜表面的颗粒物较适宜; 而 TOT 方法的透射光校正监测包括滤膜表面颗粒物及滤膜内部吸附有机碳的高温裂解影响, 透射光强的变化需要整张石英膜的氧化分解, 因此 TOR 方法的 OC/EC 划分点比 TOT 方法提前 (Chow et al., 2001; Chow et al., 2004)。

### 3.1.3 IMPROVE TOR 和 NIOSH TOT 方法的差别及其影响因素

DRI TOR 与 Sunset TOT 方法分析原理相同, 所测得的 TC 也大体相当, 但 TOT 方法得到的 EC 结果通常比 TOR 方法低 30%~40% (Chow et al., 2004)。不同实验室间 TC 测量的精密密度为 4.2% (Turpin, 1989); 但因 OC、EC 划分点是分析过程中的操作定义, 在不同实验室间变化很大, 导致 EC 偏差可达 34% (Turpin et al., 1990a)。这表明除非所用方法间的一致性已被证实, 根据不同碳分析方法得到的数据不能进行简单化的比较。

OC/EC 分析方法的差异来自被分析样品的特点、分析协议和应用的仪器。分析协议和应用仪器操作参数的不同包括 (Chow et al., 2004): 1) 升温程序 (如升温速率、各阶段的温度水平及保持时间) 的不同; 2) 利用滤膜在加热过程中反射率或透射率变化进行裂解碳校正的差异; 3) 光学监测设置及监测光的波长; 4) 加热和燃烧时的气体环境; 5) 流过样品的载气; 6) 分析用滤膜片及其面积大小; 7) 释放出的碳的检测方法; 8) 校正用标准及标准曲线的测制; 9) 氧化和还原催化剂的影响; 10) 温度监测探头相对于样品的位置, 热电偶温度探头测量的精度及其与分析样品间的相对位置都会影响热谱图升温曲线的准确性; Chow et al. (2005) 发现样品温度与温度探头指示的温度差 10~50  $^{\circ}\text{C}$ , 此温度偏差会影响对碳组分的准确测定。

滤膜样品本身特点也会导致气溶胶 OC/EC 热光碳分析结果产生偏差 (Chow, 2003), 包括:

1) 滤膜上颗粒物沉淀的不均匀及由此导致的 OC 裂解炭化的光学监测偏差, 样品采集不均匀会影响裁取用于分析的滤膜片上承载颗粒物的一致性、结果的重现性及裂解碳的光学监测校正; 2) 颗粒物采集过少/过多致使滤膜颜色过浅/过黑影响 TOR/TOT 光学监测和裂解碳校正; 3) 颗粒物采集过多的样品在各温度阶段需要更长的时间使得碳组分释放; 4) 有机气体在滤膜上的吸附及其在加热过程中的挥发和裂解炭化导致 OC 测定结果产生偏差并影响裂解碳校正; 5) 环境颗粒混合物、源颗粒混合物和纯碳物质的成分有所不同, 其化学和热力学性质差异导致它们对加热的响应不一致并引起测试偏差; 6) 可能存在的碳酸盐 ( $\text{CaCO}_3$ ) 在加热条件下释放碳的影响可通过酸预处理消除; 7) 含较多粉尘样品中的某些矿物加热改变颜色, 某些有色的化合物从滤膜片上去除时导致反射率增强, 这些都会影响裂解有机碳的激光监测, 可检查激光响应并在必要时进行 OC、EC 的人工检验划分; 8) 滤膜采集物质中的或酸处理残留的水蒸气可改变 FID 基线并对分析产生影响, 可采用载气通过滤膜片促其干燥消除 (Atmoslytic Inc., 2004); 9) 用于校正观测结果的滤膜标准样品的影响; 10) 升温程序还需改进, 以使选择温度条件对气溶胶碳组分的释放和划分达到最优; 11) 仪器校正用标准与样品对加热响应的不同及对分析的影响; 12) OC、EC 与样品中非碳物质间的物理化学作用会影响观测, 包括氧化反应、催化反应和光化学过程, 如特定金属元素 (Na、K、Pb、Mn、Fe、Ca、V、Cu、Ni、Co、Cr) 可在较低温度下催化 EC 的释放并影响碳组分峰的分布 (Chow, 2003; Lin et al., 1988); 13) 热分析过程中颗粒物光学特性变化的影响。

Chow et al. (2001) 发现对石英滤膜样品, NIOSH 方法测量的 EC 比 IMPROVE 方法测量结果的一半还要低; 认为主要因为 NIOSH 方法中 850 °C 纯氦气环境释放的碳被划归 OC 而非 EC (滤膜透射率和反射率在此温度下逐渐升高表明这部分碳应被划归 EC), 样品中的氧化矿物在此高温条件下可能会分解并为邻近的碳颗粒物提供氧导致 EC 氧化释放。Fung et al. (2004) 分析了导致 STN TOT 和 IMPROVE TOR 方法产生差别的原因。

温度方面, STN 方法的更高温度导致了更多的有机碳裂解炭化; 另外升温程序的温度可能并未实际反映样品的温度 (而是温度探头的温度), 这种温度偏差使得碳组分测定结果发生变化并导致实验室间对比产生差异。保留时间方面, TOT 方法在各温度条件下保持较短的时间使得较少的 OC 释放, 导致更多的 OC 在下一个更高的温度条件下释放, 使得 OC 更倾向于裂解炭化。裂解碳校正方面, TOT 方法中透射率监测与滤膜表面和内部的裂解炭化和氧化过程都有关系, 会导致较大的修正; 而 TOR 方法中滤膜的反射率仅受表面颗粒物变化的影响从而得到较小的修正, 所以用透射率进行裂解碳校正的 EC 结果偏低 (在滤膜上采集颗粒物较多、颜色很黑时尤为明显), 造成两种方法结果的不一致。

### 3.1.4 OC/EC 热光学分析方法存在的问题

热光学分析方法虽然现阶段应用较广泛, 但在升温程序和裂解碳的光学校正方面仍存在不足。关于升温程序, NIOSH TOT 方法中 850 °C 和 IMPROVE TOR 方法中 550 °C 的 OC 释放最高温度, 都是根据在此温度下透射 (或反射) 光强的变化来判断 OC 的高温裂解炭化是否完成; 但因不同污染源、不同浓度样品 OC/EC 所表现的热力学、光学性质也不同, 其热谱图中透射率 (或反射率) 随着升温的变化可能有所差异, 需针对不同的污染源以及滤膜上颗粒物载荷的差异确定合理的升温程序。IMPROVE TOR 方法根据 FID 检测信号是否达到基线来确定是否进入更高的升温阶段或是否更换载气进入氧化燃烧阶段, 这对样品中 OC、EC 的释放和检测可能更为合理。通过监测滤膜的反射率或透射率变化进行裂解碳光学校正的有效性基于两点假设 (Chow et al., 2004): 1) 由 OC 裂解炭化而来的 EC 先于原有的 EC 发生氧化分解; 2) 由 OC 炭化产生的 EC 与原有的 EC 具有相同的光吸收系数。但研究表明这两点假设都不成立 (Yang et al., 2002), 裂解的 EC 和原有的 EC 光吸收系数在大多数情况下不同, 并且裂解后的 EC 光吸收系数并非固定不变。因此, 裂解碳的光学校正仍然存在方法上的缺陷和不足。

OC/EC 的热光学分析方法仍然需要改进, 尤其在升温程序和裂解碳的光学校正方面, 以期建

立同行广泛认可的 OC/EC 观测和分析的可靠方法。但 OC、EC 定义的不明确及其本身化学成分的复杂性（为很多种化合物的混合物）增加了此方面研究探索的困难。

### 3.2 实时在线观测方法

实验室分析通常针对一定时间间隔（12 或 24 h）内采集的样品，除采样偏差外，滤膜样品还经过称重、运输、储存等环节，这些过程对碳组分（尤其是挥发性的 OC 组分）观测的影响尚很难评价。另外，气溶胶模拟研究需要较高时间分辨率的观测结果来反映污染物的大气传输、扩散、转化和清除等动力学过程，因此在线大气颗粒物碳分析技术应运而生，包括热学在线分析法和吸光性碳气溶胶（黑碳，BC）的光学观测方法。实时在线分析可做到较短时间间隔（如 1~2 h）采样和现场分析，减少了气溶胶演化 and 后续过程对观测的影响。

#### 3.2.1 光学实时在线方法

美国 MAGEE 科技公司研制的 Aethalometer 黑碳仪可同时在紫外、可见和近红外 7 个波段对大气黑碳气溶胶进行长期自动观测，每 5~15 min 获取一个数据，实时监测 BC 浓度。该仪器利用光学灰度法进行观测（Ball et al., 1992），根据 BC 对可见光的吸收特性，通过检测沉淀在滤纸带上的 BC 的光学衰减（Optical Attenuation）换算成 BC 浓度，其中光学衰减  $A$  定义为

$$A = -100 \times \ln(I/I_0), \quad (1)$$

其中  $I_0$  和  $I$  为通过空白滤纸和样品滤纸的光强（Hansen et al., 1984）。光学衰减  $A$  线性相关于滤纸上 BC 的质量载荷  $S_{BC}$ ：

$$A = \sigma_{ATN} \times S_{BC}, \quad (2)$$

其中吸收系数  $\sigma_{ATN}$  是 BC 浓度测量的重要参数，通常由仪器制造商通过实验室分析和大气观测检验给出其一般值，也可与实验室热光学方法对比较正。利用化学方法获得的 EC 和通过光学手段获得的 BC 可以进行比较（Lavanchy et al., 1999），而由光学手段获得 BC 浓度的关键在于吸收系数的确定。

光学法认为相对于 EC 的光吸收，气溶胶其他成分对可见光的吸收可以忽略，所以实际测量的是 EC 和具有吸光性的 OC 的总和。由于光学法不直接测量 BC 的质量浓度，而是测量由 BC 的光

吸收造成的光衰减，所以需要校正系数进行换算。

光学法进行 BC 观测的不确定性首先在于该方法“假定吸光衰减系数为常量，不随吸光性颗粒物的采集和滤纸变黑而变化”。研究表明，随着 BC 在滤纸上沉淀的增加其有效吸光效率下降，如果将  $\sigma_{ATN}$  视为常量，会导致在恒定 BC 浓度环境中观测时，随着滤纸上沉淀质量的增加，黑碳仪会错误地报出减小的 BC 浓度（Kirchstetter et al., 2007）。由于 Aethalometer 黑碳仪在滤纸的每一个分析点获得若干个实时 BC 浓度数据，导致随着滤纸从已有颗粒物沉淀的分析点转到下一个干净的分析点进行观测时，BC 浓度读数趋向于增加（LaRosa et al., 2002）。其次是颗粒物光散射的影响，由于将颗粒物的光散射错误地解释为光吸收，会影响对 BC 的准确观测。第三，光衰减系数因气溶胶特性的不同而变化。BC 的具体吸收值和吸收系数  $\sigma_{ATN}$  因地理位置（城市、郊区）、季节及污染源性质和 BC 在大气中老化（Age）混合过程等因素的不同而变化很大，不同研究中应用的  $\sigma_{ATN}$  变化范围可达  $5 \sim 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ （Liousse et al., 1993；Kirchstetter et al., 2007）；这表明光学法测量结果的不确定性很大，在对不同研究工作得到的结果进行比较时需要慎重考虑上述因素，否则会导致不同地区观测结果之间可比性很差。很多研究工作仅使用  $\sigma_{ATN}$  的仪器出厂值而不进行适合观测点气溶胶特征的校正，很难保证结果的准确性；同时大气能见度、风速、湿度等也会影响观测（Jeong et al., 2004）。有研究者提议借助热光学实验室分析对光学法结果进行检验校正，以增加观测的可靠性；但由于热光学实验室分析方法并非同行学者公认的标准方法，也存在若干不足和问题，所以仍存争议。

#### 3.2.2 热学实时在线方法

Rupprecht & Patashnick 公司生产的碳颗粒物监测仪可自动观测环境大气颗粒物中的碳组分。该仪器利用热- $\text{CO}_2$  分析来测量撞击采样器收集颗粒物中的有机碳和碳黑（Soot carbon，即元素碳）的含量，并计算出大气中 OC/EC 的浓度。有机碳和碳黑含量分别根据样品被加热到  $340^\circ\text{C}$  前和在  $340 \sim 750^\circ\text{C}$  之间释放的  $\text{CO}_2$  量来测量确定，还可设置为 4 个温度平台或利用梯度加热法进行分析（Rupprecht et al., 1995）。由于撞击采样使

用的材料面积比滤膜小很多,因此该仪器可能比滤膜采集较少受气体吸附的影响。测量误差可能源于颗粒物的挥发损失,颗粒物在撞击器上碰撞反弹的影响(尤其在湿度较小时),有机碳高温裂解导致碳黑浓度的高估,直径 $<0.14\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物的缺失,导致对真实颗粒物碳含量的低估。此采集系统对 $<0.2\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒物中存在的相当大部分 EC 的观测存在问题;与 MOUDI 撞击式分级采样器的对比研究表明含碳约 20% 的颗粒物没有被 R&P 碳颗粒物监测仪  $0.14\text{ }\mu\text{m}$  切割的撞击采样器收集 (McMurry, 2000)。虽然该仪器可提供 OC/EC 实时观测,但其热分析的方法粗糙简单,不进行裂解碳校正,测量结果与 TOR/TOT 分析方法相差较大。另外,某些有机物会在高于  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度下分解释放碳 (Fung, 1990),导致 OC、EC 划分不准确,该方法获得的碳浓度值称为“低温或高温碳组分”可能更合适;由于样品在观测现场已用完,无法进行质量控制与检查。

Turpin et al. (1990a) 也开发了现场自动观测细颗粒物 OC/EC 的仪器,采样持续时间可随环境颗粒物浓度调整(如在洛杉矶采用 2 h 采样)。仪器分两个平行通道分别收集颗粒物和有机气体:利用  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  的撞击切割器去除粗颗粒后将颗粒物采集在石英微纤维滤膜上,同时滤膜也收集了与石英具有亲合性的有机气体;在另一通道,利用 Teflon 滤膜去除颗粒物(但不除去有机气体) (McDow et al., 1990)、并在后置石英滤膜上收集吸收性有机气体来估算气体吸附;颗粒物碳浓度通过从两个通道石英滤膜获得的碳浓度的差来确定。采集的滤膜样品进行热分析:在纯氦气环境  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  下测定 OC, EC 浓度通过测定滤膜在含 2%  $\text{O}_2$  的 He 环境中从  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  升温至  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  时释放的碳获得;样品释放的碳被转化成  $\text{CO}_2$ , 然后还原成  $\text{CH}_4$  并用 FID 测定。该方法考虑了 OC 气态前体物在滤膜上吸附对观测的影响,但其热分析的方法同样比较粗糙简单。

实时在线分析技术有助于克服滤膜采样和实验室分析方法样品采集和处理过程导致的偏差,但其技术原理和方法尚需改进完善。

## 4 二次有机碳估算及其不确定性

对细颗粒物含碳物质直接排放来源和二次形

成来源的划分目前所知有限。分辨从排放源直接释放的及二次形成的含碳物质对最终采取的减排措施及  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度的控制具有重要意义。

通常认为 EC 仅来自污染源直接排放;而 OC 包含污染源直接排放 (priOC) 和二次形成 (secOC) 来源,即气态前体物通过化学转化形成二次有机碳 (Secondary organic carbon, SOC), SOC 是总有机碳 (totalOC) 和 priOC 的差。伴随含碳化合物(包括化石燃料和生物质)的燃烧,通常有 OC 和 EC 的共同排放,由于 EC 在大气中呈惰性,不发生二次转化,因此被用于示踪共同排放的 priOC,同时释放 OC 和 EC 的排放源被假定有一个  $R_{(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}}$  特征比值。随着 SOC 的形成,大气中 OC 浓度升高,导致气溶胶 OC/EC 比值增大;考虑到在特定的条件(如没有阳光照射、有间歇的细雨、大气  $\text{O}_3$  浓度低、大气对流较强而没有稳定气团形成) (Turpin et al., 1991; Lim, 2001) 下大气中光化学过程较弱、SOC 的转化形成有限,而此时气溶胶 OC/EC 比值最低,可用于代表排放源的特征。因此通常用 OC/EC 比值的最小值  $R_{(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}}$  替代排放源的  $R_{(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}}$  特征值来估计 secOC 的贡献 (Turpin et al., 1991, 1995; Castro et al., 1999; Lim et al., 2002),即所谓 EC 示踪方法。具体公式如下:

$$\begin{aligned} C_{\text{secOC}} &= C_{\text{totalOC}} - R_{(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}} \times C_{\text{EC}} \\ &= C_{\text{totalOC}} - R_{(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}} \times C_{\text{EC}}, \end{aligned} \quad (3)$$

式中,  $C_{\text{secOC}}$  为 SOC 浓度,  $C_{\text{totalOC}}$  为总有机碳浓度,  $C_{\text{EC}}$  为 EC 浓度。该方法的局限性是 OC、EC 的排放比例随源类型的不同而变化,因此在观测点估算的  $R_{(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}}$  比值受气象条件、排放条件和当地源的日变化和季节变化影响 (Chu, 2005)。

在此方法的应用中, Chu (2005) 和 Russell et al. (2004) 考虑了非燃烧源排放的 OC 的影响。Saylor et al. (2006) 在此基础上将源直接排放的 priOC 划分为从非燃烧源排放的 (non-combOC, 如直接从生物源或植被单独排放) 和从燃烧源排放的 (combOC, 与 EC 共同排放) 有机碳,观测到的有机碳浓度 ( $C_{\text{measuredOC}}$ ) 表示为

$$C_{\text{measuredOC}} = C_{\text{priOC}} + C_{\text{secOC}}, \quad (4)$$

其中,  $C_{\text{priOC}}$  表示污染源直接排放的 priOC 浓度,

$$C_{\text{priOC}} = C_{\text{non-combOC}} + C_{\text{combOC}}, \quad (5)$$

式中  $C_{\text{non-combOC}}$  和  $C_{\text{combOC}}$  分别表示从非燃烧源和燃

烧源排放的 OC 浓度。在假定排放源的  $R_{(OC/EC)_{pri}}$  特征参数在时空上相对稳定的条件下,  $C_{combOC}$  根据观测到的 EC 浓度 ( $C_{measuredEC}$ ) 估算如下:

$$C_{combOC} = R_{(OC/EC)_{pri}} \times C_{measuredEC}, \quad (6)$$

因此,  $C_{secOC}$  可用下式计算:

$$C_{secOC} = C_{measuredOC} - (C_{non-combOC} + R_{(OC/EC)_{pri}} \times C_{measuredEC}). \quad (7)$$

包含 non-combOC 的估算方法有利于解释预期 SOC 不会形成或形成较弱而 OC/EC 比值较高的观测事实。但此方法基于对特定站点 priOC (combOC + non-combOC) 与 EC 浓度之间具有固定关系的假设, 即认为 combOC/EC 比值和 non-combOC 不随时间和空间变化; 而该假设并不准确, combOC/EC 比值因排放源的不同而有很大差异 (Gray et al., 1986), 且该比值在一天内也会发生波动 (Turpin et al., 1995)。通常分离出预期没有 SOC 形成的观测日 (光化学过程很弱或者停止, 污染物不发生聚积或者很弱, 全天 OC 和 EC 相关性很好), 并利用此时得到的 OC/EC 结果来确定 priOC 和 EC 的关系。基于 OC 和 EC 浓度来估算细颗粒物二次有机组分虽然是间接手段, 但仍是目前少数可行的方法之一, 并被很多研究工作采用。

上述方法估算 SOC 的困难在于对 non-combOC 和  $R_{(OC/EC)_{pri}}$  的可靠估计。排放清单资料可用于估算这些参数, 但排放数据的准确性目前仍存在问题, 尤其对于 non-combOC。因此这些参数通常利用对 OC、EC 观测结果的线性回归获得。在预期很少或没有 secOC 形成的条件下,  $R_{(OC/EC)_{pri}}$  可通过最佳拟合线的斜率估算, 而  $C_{non-combOC}$  通过 y 截距估算 (Russell et al., 2004; Saylor et al., 2006)。

## 5 有机物质质量估算及其不确定性

热学和热光学方法分析 OC/EC 不测量除碳以外与有机物质有关的氧、氢、氮、硫、氯和其他元素。为进行源解析和质量平衡, 同时为了从气溶胶化学组分估算如消光、成核等物理特性, 需要根据观测的 OC 估算包括其他未测量元素在内的有机物质质量 (Organic mass, OM)。OM 估算对大气中有机物的物理化学性质评价, 对确定有

机物的种类、来源以及对排放控制对策的研究和实施都有重要意义。

美国 IMPROVE 站网利用 OC 的 1.4 倍来估算 OM (Malm, 2000; Watson, 2002), 并结合  $(NH_4)_2SO_4$ 、 $NH_4NO_3$ 、EC、粉尘来重建 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度; 此方法也在区域灰霾控制中被用来估计颗粒物的消光效应。这个 1.4 转换因子的实质是 OM/OC 比值, 即有机物质平均分子量与其中碳原子所占分子量的比值; 1.4 是 Grosjean et al. (1975) 根据对城市样品中有机物种的分析计算出的平均结果, 以及来自有限的理论研究和实验室分析 (Turpin et al., 2001; El-Zanan et al., 2005)。Countess et al. (1980) 估算细颗粒物平均分子量与其中碳原子所占分子量的比值为 1.2。1.2~1.4 的 OM/OC 比值曾被广泛用于根据 OC 来估算 OM 含量 (Gray et al., 1986; Vasconcelos et al., 1994; White et al., 1977; Turpin et al., 2001; El-Zanan et al., 2005)。

由光化学反应产生的二次有机化合物比其前体物 (从污染源直接排放) 氧化态更高, 可以预期 OM/OC 比值随着气溶胶在传输过程中老化 (Age) 会增大。因此 OM/OC 比值在位于城市污染源下风向的乡村站点和偏远站点可能比城市地区大 (Turpin et al., 2001; El-Zanan et al., 2005)。Turpin et al. (2001) 对各种报道的 OM/OC 比值来源进行了对比讨论, 推测在非城市地区由于生物源及人为源的二次 (被氧化的) 颗粒物贡献较高, 可能会导致较高的 OM/OC 比值。他们认为 1.4 的比值对于城市气溶胶比较合理, 而 1.9~2.3 对老化的气溶胶更为准确, 2.2~2.6 的比值则更好地代表了受木材燃烧排放烟气影响严重的气溶胶。根据 Rogge et al. (1993) 在美国洛杉矶盆地 4 个站点样品的分析结果, 他们推荐在城市和非城市地区分别采用 1.6 和 2.1 的 OM/OC 比值更为准确, 其中 2.1 的转换因子更适合于含较多二次形成的含碳化合物的气溶胶, 而且此因子随研究地点位置变化而不同 (Turpin et al., 2001)。El-Zanan et al. (2005) 也指出通常在 IMPROVE 站网用来重建气溶胶质量和消光特征的 1.4 的 OM/OC 转换因子偏低, 在偏远的非城市站点不适用, 接近 2 的 OM/OC 比值可能对 IMPROVE 偏远地点更为合适。

OM/OC 估算的最大不确定性来自 OC 的测量,一方面 OC 和 EC 浓度的测定受分析方法的影响 (Chow et al., 2001),另一方面 OC 的采样也受到气态前体物在滤膜上的凝结以及颗粒物挥发损失的影响 (Turpin et al., 1994)。适合某个地区的 OM 估算因子应当通过对气溶胶中有机物具体物种的观测分析或质量平衡计算来确定,因此尚需要在国内开展相应的研究,以确定适合我国不同环境气溶胶特点的估算因子。

## 6 碳气溶胶观测方法有待解决的问题及我国相关研究需要注意的问题

碳气溶胶由于其气候和环境效应而引起广泛关注,成为国际学术界的研究热点之一 (王明星等, 2001)。通常认为来自生物质燃烧的含碳颗粒物具有致冷的气候效应 (Penner et al., 1998),而化石燃料燃烧排放的含碳气溶胶 (BC 是其重要组分) 的直接效应通常导致气候变暖 (Grant et al., 1999)。大气气溶胶中的有机碳 (OC) 通常与凝结性有机化合物关联并主要作为散射介质,而黑碳 (BC) 通常定义为含碳气溶胶中的吸收性组分。但对气候系统分别具有致冷和加热效应的 OC 和 EC 在观测分析中的划分尚没有国际公认的原则和方法,在碳气溶胶的采样观测和实验室分析方法、二次有机碳 (SOC) 估算、有机物质质量 (OM) 估算及气候效应研究等方面也存在较大不确定性,这制约了不同研究工作及不同地点观测结果的有效对比。对不同区域碳气溶胶浓度、成分及形成机制的了解远不及硫酸盐、硝酸盐等其他气溶胶组分 (Turpin et al., 2000),碳气溶胶的大气化学过程还需要深入研究。由于我们不能准确定量地解释观测到的大气成分浓度变化,更不能准确预测其未来变化趋势,导致气候效应研究方面的不确定性更大 (王明星等, 2002)。

碳气溶胶观测方法有待解决的问题包括:

(1) 建立国际公认的较为清晰、严格的 OC、EC (及 BC) 的定义。目前 BC、EC 定义的界线模糊,只是根据光学特性和化学特性的工作定义,OC 的定义也是基于分析方法的工作定义,这不利于对大气碳气溶胶及其效应的准确观测和评价。在分析和测试中对 OC、EC 的定义有待进一步

明确。

(2) 颗粒物含碳组分观测存在较多问题。气溶胶包含数百种含碳物质,多数测量方法只粗略地将它们分为“有机碳”和“元素碳”。尚没有普遍认为“正确的”区分 OC 和 EC 的标准分析方法,不同实验室对同一样品常得到不同的分析结果。可能需要对含碳组分物种的更多关注以取得碳气溶胶观测分析方法的重大进展。

(3) 评价 TOR 和 TOT 热光分析法、光学灰度法、热学方法等不同观测方法间的差异,急需开展各类在线观测和实验室分析方法的广泛对比,建立严格的质量保证和质量控制体系,提高碳气溶胶观测数据的可对比性。深入开展对已有观测数据的归纳、总结和评价,为气候模拟和预测研究提供准确的、有代表性的碳气溶胶观测结果,并在今后工作中有针对性地加强和弥补现有观测的不足,为气候变化研究提供依据。

目前的关键问题是尽快研究建立国际同行公认的碳气溶胶观测规范、方法和标准,以利于观测结果的统一规范和广泛对比,这对于碳气溶胶大尺度气候效应及全球气候效应的模拟研究具有重要意义。

(4) 对于热光学碳分析方法,应定量评价在滤膜表面和滤膜内部 OC 的高温裂解炭化,解决透射率校正和反射率校正的差异问题;同时定量评价非吸收性颗粒物、监测光的波长、滤膜的初始颜色、碳酸盐物质及可提供氧的矿物对热光碳分析的影响。

(5) 石英微纤维滤膜对大气中气相和挥发性有机化合物的吸附及滤膜上已采集颗粒物的挥发损失等采样方法对 OC/EC 观测的影响有待进一步研究评价。

(6) 由于大气气溶胶的复杂特性,目前尚没有能够代表大气气溶胶 OC、EC 性质的标准物质,对分析方法的改进非常不利,需要加强研究能够代表不同排放源的适合气溶胶 OC/EC 分析的标准物质。

中国碳气溶胶一直受到国外学者的密切关注。中国大气 BC 浓度比同纬度同类型站点的观测值高 (李杨等, 2005; 许黎等, 2006),而黑碳气溶胶的气候效应又是非常敏感的气候变化课题,如张美根等 (2005) 研究认为东亚地区春季间隙性的

长距离输送对于西北太平洋海域的黑碳气溶胶浓度分布具有非常重要的影响。但目前我国科学家在该领域的研究工作还很缺乏, 这迫切需要我们从事野外观测到模式模拟方面进行深入系统的工作, 以期了解我国碳气溶胶的排放和浓度以及在减少碳气溶胶排放方面所能采取的措施, 为环境外交和谈判提供重要依据。

我国碳气溶胶的研究不断升温, 但在许多方面仍有待更加系统的工作。在碳气溶胶观测研究方面需要注意:

(1) 碳气溶胶观测站网的进一步规划和建设, 改进观测结果的区域代表性, 为我国大气气溶胶辐射强迫效应的空间分布研究提供基础数据。我国碳气溶胶观测站网含全球本底站、区域本底站、大气成分站网(中国气象局大气成分观测与服务中心, CAWAS), 其观测工作多受项目资助, 缺乏长期连续观测的支持和保障。碳气溶胶观测站网还需要进一步建设和完善, 并提高观测工作的系统性和连续性。

(2) 加强碳气溶胶采样观测方法的研究, 建立适合我国大气气溶胶特点的碳气溶胶采样观测方法和规范。我国系统深入的碳气溶胶观测和分析研究尚未全面展开, 结合国情建立同行认可度较高的气溶胶 OC/EC 采样、观测、分析及标准方法和规范显得尤为重要, 是碳气溶胶基本特征及其效应研究的首要任务, 我们应努力在观测规范和观测方法的建立和改进等方面做出原创性的研究成果和贡献。采用规范、标准的采样观测及分析方法, 对城市、乡村、海洋和偏远背景区等不同类型地区的 OC、EC 基本特征进行观测, 建立具有广泛可比性的区域 OC/EC 污染数据库是该领域重要的基础课题。

(3) 光学观测结果应与大气采样观测及热光学实验室分析进行有效比对和检验, 研究确定适合我国大气气溶胶特点的校正系数, 同时考虑污染源特点、季节变换等因素的影响, 以增加观测结果的可靠性。

(4) 研究确定适合我国及区域气溶胶特点的二次有机碳(SOC)估算方法, 进行碳气溶胶来源的分辨和解析, 为环境治理和达到控制目标提供科学依据。

(5) 适合某地区的气溶胶有机物质质量

(OM) 估算因子应当通过对气溶胶中有机化合物具体物种的观测分析或质量平衡计算来确定; 尚需开展相应的研究, 以确定适合我国气溶胶特点的 OM 估算因子。

(6) 逐步深入地研究建立我国 OC/EC 的排放清单具有重要价值和挑战性。定量评估碳气溶胶污染的人群暴露水平及其对人体健康的危害, 也是迫切需要开展的课题。同时应关注室内可吸入颗粒物及细粒子中的碳气溶胶污染状况及其危害, 定量解析室内、室外不同污染源的贡献率并进行治理。

## 参考文献 (References)

- Andrews E, Saxena P, Musarra S, et al. 2000. Concentration and composition of atmospheric aerosols from the 1995 SEAVS experiment and a review of the closure between chemical and gravimetric measurements [J]. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 50: 648-664.
- Ashley K, Birch M E. 2002. Occupational monitoring of particulate diesel exhaust by NIOSH method 5040 [J]. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 17 (6): 400-405.
- Atmoslytic Inc. 2004. DRI Model 2001 OC/EC Carbon Analyzer Installation & Operation Manual [R]. Calabasas.
- 白建辉, 王庚辰. 2005. 黑碳气溶胶研究新进展 [J]. *科学技术与工程*, 5 (9): 585-591. Bai Jianhui, Wang Gengchen. 2005. The advance in black carbon aerosol [J]. *Science Technology and Engineering (in Chinese)*, 5 (9): 585-591.
- Ball J, Willie C, Young C. 1992. Evidence of a new class of mutagens in diesel particulate extracts [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 2181-2186.
- Cachier H. 2003. What are the important parameters that need to be defined for a carbonaceous aerosol analysis, How should these be documented for different analysis protocols [C] // International Workshop for the development of research strategies for the Sampling and Analysis of Organic and Elemental Carbon fractions in Atmospheric Aerosols, Durango, Colorado.
- Cadle S H, Groblicke P J, Mulawa P A. 1983. Problems in the sampling and analysis of carbon particulate [J]. *Atmos. Environ.*, 17: 593-600.
- Castro L M, Pio C A, Harrison R M, et al. 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres; Estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. *Atmos. Environ.*, 33: 2771-2781.
- 迟旭光, 狄一安, 董树屏, 等. 1999. 大气颗粒物样品中有机碳和元素碳的测定 [J]. *中国环境监测*, 15 (4): 11-13. Chi Xuguang, Di Yian, Dong Shuping, et al. 1999. Determination of

- organic carbon and elemental carbon in atmospheric aerosol samples [J]. *Environmental Monitoring in China* (in Chinese), 15 (4): 11–13.
- Chow J C, Watson J G, Pritchett L C, et al. 1993. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in US air quality studies [J]. *Atmos. Environ.*, 27A: 1185–1201.
- Chow J C, Watson J G, Fujita E M, et al. 1994. Temporal and spatial variations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol in the Southern California air quality study [J]. *Atmos. Environ.*, 28: 2061–2080.
- Chow J C. 1995. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles [J]. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 45: 320–382.
- Chow J C, Watson J G, Lu Z, et al. 1996. Descriptive analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. *Atmos. Environ.*, 30: 2079–2112.
- Chow J C, Watson J G, Crow D, et al. 2001. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements [J]. *Aerosol Sci. Technol.*, 34: 23–34.
- Chow J C. 2003. How does the sample affect the measurement of different carbon fractions [C] // International Workshop for the development of research strategies for the Sampling and Analysis of Organic and Elemental Carbon fractions in Atmospheric Aerosols. Durango, Colorado.
- Chow J C, Watson J G, Chen L W, et al. 2004. Equivalence of elemental carbon by Thermal/Optical Reflectance and Transmittance with different temperature protocols [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4414–4422.
- Chow J C, Watson J G, Chen L W, et al. 2005. Refining temperature measures in thermal/optical carbon analysis [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 5: 2961–2972.
- Chu S H. 2005. Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method [J]. *Atmos. Environ.*, 39: 1383–1392.
- Countess R J, Wolff G T, Cadle S H. 1980. The Denver winter aerosol: A comprehensive chemical characterization [J]. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 30: 1194–1200.
- 董树屏, 刘咸德, 祁辉, 等. 2004. 大气颗粒物中元素碳的直接测定 [J]. *中国环境监测*, 20 (3): 20–23. Dong Shuping, Liu Xiande, Qi Hui, et al. 2004. Direct determination of element carbon in the atmospheric aerosols by CHN elemental analyzer [J]. *Environmental Monitoring in China* (in Chinese), 20 (3): 20–23.
- Eatough D J, Aghdaie N, Cottam M, et al. 1990. Loss of semi-volatile organic compounds from particles during sampling on filters [M] // Mathai C V. *Transaction of Visibility and Fine Particles*. Pittsburgh: Air and Waste Management Association, 146–156.
- Eatough D J, Wadsworth A, Eatough D A, et al. 1993. A multiple-system, multichannel diffusion denuder sampler for the de-termination of fine-particulate organic material and the atmosphere [J]. *Atmos. Environ.*, 27A: 1213–1219.
- El-Zanan H S, Lowenthal D H, Zielinska B, et al. 2005. Determination of the organic aerosol mass to organic carbon ratio in IMPROVE samples [J]. *Chemosphere*, 60: 485–496.
- Fung K. 1990. Particulate carbon speciation by MnO<sub>2</sub> oxidation [J]. *Aerosol Sci. Technol.*, 12: 122–127.
- Fung K, Chow J C, Watson J G. 2004. Rationalizing the differences between thermo-optical OC/EC methods [C] // EMEP Workshop on Particulate Matter Measurement and Modeling. New Orleans.
- Galasyn J F, Hornig J F, Soderberg R H. 1984. The loss of PAH from quartz fiber high volume filters [J]. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 34 (1): 79.
- Goss K U. 1992. Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on quartz sand [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 2287–2293.
- Grant K E, Chuang C C, Grossman A S, et al. 1999. Modeling the spectral optical properties of ammonium sulfate and biomass burning aerosols: Parameterization of relative humidity effects and model results [J]. *Atmos. Environ.*, 33: 2603–2620.
- Gray H A, Cass G R, Huntzicker J J, et al. 1986. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 580–589.
- Grosjean D, Friedlander S K. 1975. Gas-particle distribution factors for organic and other pollutants in the Los Angeles atmosphere [J]. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 25: 1038–1044.
- Hansen A D, Rosen H, Novakov T. 1984. The Aethalometer—an instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles [J]. *Sci. Total Environ.*, 36: 191–196.
- Highwood E J, Kinnersley R P. 2006. When smoke gets in our eyes: The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health [J]. *Environ. Int.*, 32: 560–566.
- Holgate S. 1995. *Non-Biological Particles and Health* [R]. London: Department of Health, HMSO, 87–127.
- Huebert B J, Charlson R J. 2000. Uncertainties in data on organic aerosols [J]. *Tellus*, 53B: 1249–1255.
- Huntzicker J J, Johnson R L, Shah J J, et al. 1982. Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosol by a thermal/optical method [M] // Wolf G T, Klimisch R L. *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*. New York: Plenum Press, 79–88.
- IPCC. 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis* [M]. Cambridge: Cambridge University Press.
- Jacobson M C, Hansson H C, Noone K J, et al. 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science [J]. *Rev. Geophys.*, 38: 267–294.
- Japar S M, Brachaczek W W, Grose R A, et al. 1986. The contribution of element carbon to the optical properties of rural at-

- ospheric aerosols [J]. *Atmos. Environ.*, 20: 1281–1289.
- Jeong C H, Hopke P K, Kim E, et al. 2004. The comparison between thermal-optical transmittance elemental carbon and Aethalometer black carbon measured at multiple monitoring sites [J]. *Atmos. Environ.*, 38: 5193–5204.
- Kim Y P, Moon K C, Shim S G, et al. 2000. Carbonaceous species in fine particles at the background sites in Korea between 1994 and 1999 [J]. *Atmos. Environ.*, 34: 5053–5060.
- Kirchstetter T W, Novakov T. 2007. Controlled generation of black carbon particles from a diffusion flame and applications in evaluating black carbon measurement methods [J]. *Atmos. Environ.*, 41: 1874–1888.
- LaRosa L E, Buckley T J, Wallace L A. 2002. Real-time indoor and outdoor measurements of black carbon in an occupied house: an examination of sources [J]. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 52: 41–49.
- Lavanchy V M, Gaggeler H W, Nyeki S, et al. 1999. Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch [J]. *Atmos. Environ.*, 33: 2759–2769.
- 李杨, 曹军骥, 张小曳, 等. 2005. 2003 年秋季西安大气中黑碳气溶胶的演化特征及其来源解析 [J]. *气候与环境研究*, 10 (2): 229–237. Li Yang, Cao Junji, Zhang Xiaoye, et al. 2005. The variability and source apportionment of black carbon aerosol in Xi'an atmosphere during the autumn of 2003 [J]. *Climatic and Environmental Research (in Chinese)*, 10 (2): 229–237.
- Lim H J. 2001. Semi-continuous aerosol carbon measurements: Addressing atmospheric progress of local and global concern [D]. Ph. D. Dissertation, Graduate School-New Brunswick Rutgers, State University of New Jersey.
- Lim H J, Turpin B J. 2002. Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: Results of time-resolved measurements during the Atlanta Supersite experiment [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4489–4496.
- Lin C, Friedlander S K. 1988. A note on the use of glass fiber filters in the thermal analysis of carbon containing aerosols [J]. *Atmos. Environ.*, 3: 605–607.
- Liousse C, Cachier H, Jennings S G. 1993. Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: Variations of the specific attenuations cross-section, sigma ( $\sigma$ ) [J]. *Atmos. Environ.*, 27A: 1203–1211.
- Lioy P J, Daisey J. 1986. Airborne toxic elements and organic substances [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 8–14.
- Macias E S, Zwicker J O, Ouimette J R, et al. 1981. Regional haze case studies in the Southwestern U. S. —1. Aerosol chemical composition [J]. *Atmos. Environ.*, 15: 1971–1986.
- MacNee W, Donaldson K. 2003. Mechanism of lung injury caused by PM<sub>10</sub> and ultrafine particles with special reference to COPD [J]. *European Respiratory Journal*, 21 (Suppl. 40): 47s–51s.
- Mader B T, Schauer J J, Seinfeld J H, et al. 2003. Sampling methods used for the collection of particle-phase organic and elemental carbon during ACE-Asia [J]. *Atmos. Environ.*, 37: 1435–1449.
- Malm W C, Sisler J F, Huffman D, et al. 1994. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States [J]. *J. Geophys. Res.*, 99: 1347–1370.
- Malm W C. 2000. Spatial and seasonal patterns and temporal variability of haze and its constituents in the United States, IMPROVE Report III [R]. Cooperative Institute for Atmosphere, Fort Collins, CO. Available from: <http://vista.cira.colostate.edu/improve/Publications/Reports/2000/2000.htm>
- Matsumoto H, Inoue K. 1987. Mutagenicity of a polar portion in neutral fraction separated from organic extracts of airborne particulates [J]. *Arch. Environ. Con. Tox.*, 16: 409–416.
- McDow S R, Huntzicker J J. 1990. Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: face velocity effects [J]. *Atmos. Environ.*, 24A (10): 2563–2571.
- McDow S R. 1999. Sampling artifact errors in gas/particle partitioning measurements [M] // Lane D A. *Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds*, Advances in Environmental, Industrial, and Process Control Technologies, Vol. 2. Amsterdam: Gordon and Breach, 105–126.
- McMurry P H, Zhang X Q. 1989. Size distributions of ambient organic and elemental carbon [J]. *Aerosol Sci. Technol.*, 10: 430–437.
- McMurry P H. 2000. A review of atmospheric aerosol measurements [J]. *Atmos. Environ.*, 34: 1959–1999.
- NIOSH. 1996. Method 5040 issue 1: Elemental carbon (diesel exhaust) [R] // NIOSH. *NIOSH Manual of Analytical Methods*, fourth ed. Cincinnati: National Institute of Occupational Safety and Health.
- NRC. 1998. Research priorities for airborne particulate matter: I —Immediate priorities and a long range research portfolio [M]. Washington DC: National Academic Press.
- Nunes T V, Pio C A. 1993. Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres [J]. *Atmos. Environ.*, 27A: 1339–1446.
- Penner J E, Chuang C C, Grant K. 1998. Radiative forcing by carbonaceous and sulfate aerosols [J]. *Climate Dyn.*, 14: 839–851.
- Peters J, Seifert B. 1980. Losses of benzo (a) pyrene under the conditions of high-volume sampling [J]. *Atmos. Environ.*, 14: 117–120.
- Possanzini M, Febo A, Liberti A. 1983. New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants [J]. *Atmos. Environ.*, 17: 2605–2610.
- Ramanathan V, Crutzen P J. 2003. New directions: Atmospheric brown “clouds” [J]. *Atmos. Environ.*, 37: 4033–4035.
- Rogge W F, Hildemann L M, Mazruek M A, et al. 1993. Quan-

- tification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation [J]. *Atmos. Environ.*, 27: 1309–1330.
- Rupprecht G, Patashnick H, Beeson D E, et al. 1995. A new automated monitor for the measurement of particulate carbon in the atmosphere [R] // AWMA. *Particulate Matter: Health and Regulatory Issues*. Pittsburgh.
- Russell M, Allen D T. 2004. Seasonal and spatial trends in primary and secondary organic carbon concentrations in southeast Texas [J]. *Atmos. Environ.*, 38: 3225–3239.
- Saxena P, Hildemann L. 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds [J]. *J. Atmos. Chem.*, 24: 57–109.
- Saylor R D, Edgerton E S, Hartsell B E. 2006. Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation [J]. *Atmos. Environ.*, 40: 7546–7556.
- Schauer J J, Rogge W F, Hildemann L M, et al. 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers [J]. *Atmos. Environ.*, 30: 3837–3855.
- Schmid H, Laskus L, Abraham H J, et al. 2001. Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I [J]. *Atmos. Environ.*, 35: 2111–2121.
- Seinfeld J H, Pankow J F. 2003. Organic atmospheric particulate material [J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54: 121–140.
- Stein S W, Turpin B J, Cai X, et al. 1994. Measurement of relative humidity-dependent bounce and density for atmospheric particles using the DMA-Impactor technique [J]. *Atmos. Environ.*, 28: 1739–1746.
- Subramanian R, Khlystov A Y, Cabada J C, et al. 2004. Positive and negative artifacts in particulate organic carbon measurements with denuded and undenuded sampler configurations [J]. *Aerosol Sci. Technol.*, 38: 27–48.
- Tang H, Lewis E A, Eatough D J, et al. 1994. Determination of the particle size distribution and chemical composition of semi-volatile organic compounds in atmospheric fine particles with a diffusion denuder sampling system [J]. *Atmos. Environ.*, 28: 939–947.
- Turpin B J. 1989. Secondary formation of organic aerosol: Investigation of the diurnal variations of organic and elemental carbon [D]. Ph. D. Dissertation, Oregon Graduate Institute, Beaverton.
- Turpin B J, Huntzicker J J, Adams K M. 1990a. Intercomparison of photoacoustic and thermal-optical methods for the measurement of atmospheric elemental carbon [J]. *Atmos. Environ.*, 24A (7): 1831–1836.
- Turpin B J, Cary R A, Huntzicker J J. 1990b. An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon [J]. *Aerosol Sci. Technol.*, 12: 161–171.
- Turpin B J, Huntzicker J J. 1991. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: A descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations [J]. *Atmos. Environ.*, 25A: 207–215.
- Turpin B J, Hering S V, Huntzicker J J. 1994. Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles Basin [J]. *Atmos. Environ.*, 28: 3061–3071.
- Turpin B J, Huntzicker J J. 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmos. Environ.*, 29: 3527–3544.
- Turpin B J, Saxena P, Allen G, et al. 1997. Characterization of the southwestern desert aerosol Meadview, AZ [J]. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 47: 344–356.
- Turpin B J, Saxena P, Andrews E. 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: Problems and prospects [J]. *Atmos. Environ.*, 34: 2983–3013.
- Turpin B J, Lim H. 2001. Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass [J]. *Aerosol Sci. Technol.*, 35: 602–610.
- Vasconcelos L A, Macias E S, White W H. 1994. Aerosol composition as a function of haze and humidity levels in the southwestern US [J]. *Atmos. Environ.*, 28: 3679–3691.
- Vasilou J G, Sorenson D, McMurtry P H. 1999. Sampling at controlled relative humidity with a cascade impactor [J]. *Atmos. Environ.*, 30: 1049–1056.
- 王明星, 张仁健. 2001. 大气气溶胶研究的前沿问题 [J]. *气候与环境研究*, 6 (1): 119–124. Wang Mingxing, Zhang Renjian. 2001. Frontier of atmospheric aerosols researches [J]. *Climatic and Environmental Research* (in Chinese), 6 (1): 119–124.
- 王明星, 杨昕. 2002. 人类活动对气候影响的研究 I. 温室气体和气溶胶 [J]. *气候与环境研究*, 7 (2): 247–254. Wang Mingxing, Yang Xin. 2002. Study on the effects of human activities on climate change I. Green house gases and aerosols [J]. *Climatic and Environmental Research* (in Chinese), 7 (2): 247–254.
- Watson J G. 2002. Critical review—visibility: Science and regulation [J]. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 52: 628–713.
- White W H, Roberts P T. 1977. On the nature and origins of visibility-reducing aerosols in the Los Angeles air basin [J]. *Atmos. Environ.*, 11: 803–812.
- Wolff G T. 1968. Particulate elemental carbon in the atmosphere [J]. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 31: 935–938.
- 许黎, 王亚强, 陈振林, 等. 2006. 黑碳气溶胶研究进展 I: 排放、清除和浓度 [J]. *地球科学进展*, 21 (4): 35–360. Xu Li, Wang Yaqiang, Chen Zhenlin, et al. 2006. Progress of black carbon aerosol research I: Emission, removal and concentration [J]. *Advances in Earth Science* (in Chinese), 21 (4): 352–360.
- Yang H, Yu J Z. 2002. Uncertainties in charring correction in the analysis of elemental and organic carbon in atmospheric particles by thermal/optical methods [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 36:

5199 - 5204.

张美根, 徐永福, 张仁健, 等. 2005. 东亚地区春季黑碳气溶胶源排放及其浓度分布 [J]. 地球物理学报, 48 (1): 46 - 51.

Zhang Meigen, Xu Yongfu, Zhang Renjian, et al. 2005. Emission and concentration distribution of black carbon aerosol in East Asia during springtime [J]. Chinese Journal of Geopysics (in Chinese), 48 (1): 46 - 51.

Zhang X Q, McMurry P H. 1987. Theoretical analysis of evaporative losses from impactor and filter deposits [J]. Atmos. Environ. , 21: 1779 - 1789.