

郭育红, 辛金元, 王跃思, 等. 2014. 保定市大气颗粒物中含碳组分粒径分布 [J]. 气候与环境研究, 19 (2): 185–192, doi: 10.3878/j.issn.1006-9585.2014.14008. Guo Yuhong, Xin Jinyuan, Wang Yuesi, et al. 2014. A study of size distributions of carbonaceous species in ambient particles in Baoding, China [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 19 (2): 185–192.

保定市大气颗粒物中含碳组分粒径分布

郭育红¹ 辛金元¹ 王跃思¹ 温天雪¹ 李杏茹²

¹ 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

² 首都师范大学化学系, 北京 100048

摘 要 北京—天津—河北地区工业城市保定大气颗粒物 (Particulate matter, PM) 污染严重, 保定大气颗粒物尤其是细粒子和超细粒子污染严重, 其中含碳组分具有重大贡献, PM_{1.1}、PM_{2.1} 和 PM_{2.1–9.0} 中含碳气溶胶总量 (total carbonaceous aerosols, TCA) 分别占到 (49±20)%、(45±19)% 和 (19±7)%。PM_{9.0} 中的含碳气溶胶主要富集在 PM_{2.1} 乃至 PM_{1.1} 中。颗粒物浓度谱分布及含碳气溶胶富集量呈显著季节变化, 由于采暖过程秋冬季各粒径段有机碳 (organic carbon, OC) 和元素碳 (elemental carbon, EC) 的浓度均增加, 秋、冬季节细颗粒物中 OC 浓度可高达 44.0±38.3、78.5±30.2 μg m⁻³, EC 浓度分别为 3.5±1.6、8.5±6.8 μg m⁻³。各个季节 OC 和 EC 在总悬浮颗粒物 (total suspended particulate, TSP) 中的几何平均直径 (geometric mean diameter, GMD) 均集中在较小粒径段。粗颗粒物中 OC 的 GMD 在春夏季较高, 秋季减少, 而冬季最低。而粗颗粒物中 EC 的 GMD 则是冬季最高, 夏季最低。保定 <0.4 μm 的颗粒物中 OC/EC 比值 4 个季节的水平较为稳定, 春、夏、秋、冬季 OC/EC 比值分别为 5.2、3.5、4.1 和 5.4, 来源主要为交通和燃煤。其余几个粒径段的颗粒物的来源更为复杂, 其来源主要为燃煤、木材和生物质。

关键词 保定 大气颗粒物 元素碳 有机碳 粒径分布

文章编号 1006–9585 (2014) 02–0185–08

中图分类号 P402

文献标识码 A

doi: 10.3878/j.issn.1006-9585.2014.14008

A Study of Size Distributions of Carbonaceous Species in Ambient Particles in Baoding, China

GUO Yuhong¹, XIN Jinyuan¹, WANG Yuesi¹, WEN Tianxue¹, and LI Xingru²

¹ State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

² Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048

Abstract Atmospheric particulate matter (PM) pollution is serious in Baoding, an industrial city in North China. Carbonaceous aerosols are key components of particles of various sizes. Total carbonaceous aerosols (TCA) account for (49±20)%, (45±19)%, and (19±7)% of PM_{1.1}, PM_{2.1}, and PM_{2.1–9.0}, respectively. The spectral distribution and the amount of enrichment in particulate matter concentration show seasonal variations. During autumn and winter, organic carbon (OC) concentrations in fine particulate matter were 44.0±38.3 and 78.5±30.2 μg m⁻³ and elemental carbon (EC) concentrations in fine particulate matter were 3.5±1.6 and 8.5±6.8 μg m⁻³, respectively. The geometric mean diameter (GMD) of OC and EC in the whole size range was found to be centered in fine particles. The GMD of the coarse mode (≥2.1 μm) was found to be larger in spring and summer and smaller in autumn and winter. However, the GMD of the

收稿日期 2013–12–19 收到, 2014–02–12 收到修定稿

资助项目 国家自然科学基金重点项目 41230642、面上项目 41375128, 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) XDB05020000

作者简介 郭育红, 女, 1982 年出生, 博士研究生, 主要从事大气化学相关研究。E-mail: gyh@dq.cern.ac.cn

通讯作者 王跃思, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

coarse mode for EC showed the opposite tendency. The average OC/EC ratios in particles with a diameter less than 0.4 μm were 5.2 in spring, 3.5 in summer, 4.1 in autumn, and 5.4 in winter, respectively. The main origin of the particles below 0.4 μm was local vehicular exhaust, while the carbonaceous particles in other size modes mainly came from combustion of coal and burning of biomass.

Keywords Baoding, Atmospheric particulate matter, Elemental carbon (EC), Organic carbon (OC), Size distribution

1 引言

含碳气溶胶是大气颗粒物 (Particulate matter, PM) 的主要成分之一, 在城市地区可占到细颗粒物 (PM_{2.5}) 质量的 50% (Cao et al., 2007)。含碳气溶胶主要包括有机碳 (organic carbon, OC) 和元素碳 (elemental carbon, EC)。空气中 OC 和 EC 的富集, 可危害人体健康 (Rosenman, 1984; Sexton et al., 2004), 导致能见度下降, 形成雾霾 (Singh et al., 2008; Hou et al., 2011; Zhou et al., 2012), 还可通过影响地球一大气的辐射平衡而影响气候 (Spracklen et al., 2009)。

目前 OC 和 EC 的量化主要采用热-光法。美国沙漠所 (Desert Research Institute, DRI) 生产的热光碳分析仪仅能进行 OC 和 EC 的离线分析。美国视觉环境保护绝密监测网络 (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments, IMPROVE) 和加拿大国家空气污染监测网 (National Air Pollution Surveillance, NAPS) 这两个大型细颗粒物观测网络都应用了 DRI 的 Model-2001 进行 OC 和 EC 的浓度测定。热-光法主要是将含碳化合物分别在纯 He 和 He/O₂ 混合气中加热并最终转化为 CH₄, 通过火焰离子化检测器 (Flame Ionization Detector, FID) 量化。加热中部分 OC 裂解, 因此需要进行校正。对于裂解碳的激光修正, 又分为反射法 (TOR) 和透射法 (TOT)。多数研究中应用了 TOR 方法, 如 IMPROVE 观测中的 OC 和 EC 浓度的测定, 因此本研究采用了 TOR 校正方法。

由于经济发展的需要, 我国能源消耗增加, 特别是大量使用含碳燃料使我国成为全球含碳气溶胶的主要排放源 (Cao et al., 2006)。保定这一工业城市作为北京-天津-河北经济圈中的重要组成部分, 对北京-天津-河北经济圈的发展也起着重要作用。2011 年全年保定市生产总值实现 2449.9 亿元, 全年粮食播种面积 1394.7 万亩, 全年全部工业完成增加值 1129.5 亿元, 全年全市建筑业完成增加值 215.6 亿元, 全市城市基础设施完成投资 68.7 亿元 ([http://www.bdtj.gov.cn\[2012-05-23\]](http://www.bdtj.gov.cn[2012-05-23]))。全年单

位 GDP 能耗 1.086 吨标准煤/万元, 然而工业、农业和建筑在推动保定经济发展分的同时也成为保定市污染的主要来源。目前我国含碳污染数据比较全面的区域为珠三角和长三角 (Fu et al., 2008; Huang and Yu, 2008; Gao et al., 2009) 两大区域。北京-天津-河北地区作为三大城市群之一, 其空气污染状况也最为严重, 然而在这一区域中, 含碳气溶胶研究主要集中于北京和天津。如 Zhang et al. (2013) 报道了北京细颗粒物中 OC 和 EC 的四季的浓度水平, 李杏茹等 (2011) 分析了北京奥运会期间 OC 和 EC 的粒径分布。Gu et al. (2010) 报道了天津细颗粒物和 PM₁₀ 中 OC 和 EC 的浓度水平。然而, 对保定市大气颗粒物的具体研究极少。齐学先 (2009) 提到了保定 PM₁₀ 污染; 李杏茹等 (2013) 通过分析保定大气颗粒物中的有机物, 得到保定冬春季正构烷烃主要受控于化石燃料燃烧和汽车尾气排放, 夏、秋季还同时受到高等植物角质蜡层的挥发影响, 全年以人为源的影响为主。此外, 含碳气溶胶的环境和气候效应主要取决于其粒径大小以及与其它大气成分的混合状态, 且粒径分布特征也是研究气溶胶的来源、形成与转变的重要依据。保定 OC 和 EC 的粒径分布研究也为空白。因此研究保定地区含碳气溶胶的粒径分布特征, 以认知我国工业城市保定大气颗粒物中 EC 和 OC 的来源, 以期是北京-天津-河北地区大气环境的改善以及区域联防联控措施的制定提供一定的数据基础。

2 观测方法

2.1 外场实验

保定市距北京市西南方向约 150 km (38.87°N, 115.52°E), 海拔 20~70 m, 与北京、天津构成黄金三角, 人口众多, 经济发达, 气候条件属暖温带大陆性季风气候, 秋、冬季节干燥少雨, 夏季湿热。采样点为河北农业大学西校区的工作间房顶, 采样器距离地面约 10 m, 采样点接近城市中心地带, 周边 50 m 无高大建筑物和典型污染源, 因此可反映保定城区的大气平均状况。

采样仪器为撞击式分级采样器 (Andersen, 美

国), 粒径范围分别为 $<0.4\ \mu\text{m}$ 、 $0.4\sim0.7\ \mu\text{m}$ 、 $0.7\sim1.1\ \mu\text{m}$ 、 $1.1\sim2.1\ \mu\text{m}$ 、 $2.1\sim3.3\ \mu\text{m}$ 、 $3.3\sim4.7\ \mu\text{m}$ 、 $4.7\sim5.8\ \mu\text{m}$ 、 $5.8\sim9.0\ \mu\text{m}$ 和 $>9.0\ \mu\text{m}$, 采样器与真空泵 (Gast, 美国) 连接。使用前将玻璃纤维滤膜在马弗炉中以 $450\ ^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h, 以消除可能的有机物, 冷却后放入恒温恒湿箱中平衡 24 h (温度 $25\ ^\circ\text{C}$, 湿度 50%)。采样前先以标准流量计对采样泵进行流量校正以确保采样过程中流量为 $28.3\ \text{L min}^{-1}$, 采样结束后将样品保存于 $4\ ^\circ\text{C}$ 中待分析, 减少有机碳的挥发损失。采样时间从 2009 年 9 月至 2011 年 8 月, 历时 2 年, 每两周采集一次, 每次 24 h (从第一天上午 10:00 开始, 次日上午 10:00 结束), 雨天不采样, 共采集样品 47 份。采样的同时记录温度、湿度、风速和风向等各种气象数据。春夏秋冬分别由 3、6、9 月开始, 冬季由 12 月至次年的 2 月。

2.2 实验室样品分析

颗粒物的质量浓度在恒温恒湿 (温度 $25\ ^\circ\text{C}$, 湿度 50%) 处理 24 h 后采用十万分之一电子天平称量。OC 和 EC 浓度测定采用 DRI 开发研制的 DRI Model 2001A 热光碳分析仪。该方法的主要测试原理是: 在无氧的纯 He 环境中, 分别在 $140\ ^\circ\text{C}$ (OC1)、 $280\ ^\circ\text{C}$ (OC2)、 $480\ ^\circ\text{C}$ (OC3) 和 $580\ ^\circ\text{C}$ (OC4) 的温度下, 对 $0.50\ \text{cm}^2$ 的滤膜片进行加热, 将滤纸上的颗粒态碳转化为 CO_2 ; 然后再将样品在含 2% O_2 的氦气环境下, 于 $580\ ^\circ\text{C}$ 加热, 样品中的元素碳 (EC1、EC2 和 EC3) 随加热分解的时间延伸释放出来。上述各个温度梯度下挥发出来的含碳化合物经 MnO_2 氧化转化成 CO_2 , 再经 Ni 还原转化为 CH_4 , 通过火焰离子化检测器 (FID) 检测 CH_4 测算 OC 与 EC 浓度。样品在加热过程中, 部分有机碳可发生焦化现象而形成黑碳, 导致有机碳和元素碳峰不易区分。因此, 在测量过程中, 采用 $633\ \text{nm}$ 的氦-氖激光监测滤纸的反射光光强, 利用光强的变化明确指示出元素碳氧化的起始点区分 OC 和 EC。每次实验开始和结束采用 CH_4 标准气体对仪器进行校正, 并取 10% 的样品进行重复分析。以玻璃纤维滤膜采样, 总碳 (total carbon, TC)、OC 和 EC 的不确定性分别为 6%~54%、6%~45% 和 8%~67% (郭育红等, 2013)。

3 结果与讨论

3.1 OC、EC 水平及对 PM 的贡献

由于安德森采样器没有 1.0 、 2.5 、 $10.0\ \mu\text{m}$ 的切

割粒径, 因此分别以 1.1 、 2.1 、 $9.0\ \mu\text{m}$, 即 $1.1\ \mu\text{m}$ 以下颗粒物定义为超细粒子, $2.1\ \mu\text{m}$ 以下颗粒物定义为细粒子, 粒径在 $2.1\sim9.0\ \mu\text{m}$ 之间的颗粒物定义为粗粒子。

图 1 为采样期内超细粒子、细粒子和粗粒子中的 OC 和 EC 质量浓度。 $\text{PM}_{1.1}$ 、 $\text{PM}_{2.1}$ 和 $\text{PM}_{2.1-9.0}$ 的年均值分别为 (94.6 ± 76.4) 、 (143.3 ± 117.8) 和 $(129.3\pm81.8)\ \mu\text{g m}^{-3}$ (世界卫生组织公布的年参考标准 WHO IT 2 细颗粒物为 $25\ \mu\text{g m}^{-3}$ 和 PM_{10} 为 $50\ \mu\text{g m}^{-3}$), 因此表明保定地区超细粒子和细粒子污染严重, 同时粗粒子的浓度也很高, 因此今后的研究中应采用分级采样进一步解析各粒径颗粒物的成分和主要来源以制定相应的治理对策。将 OC 乘以 1.6 转化为有机物 (organic matter, OM) (Turpin and Lim, 2001), 得到超细粒子、细粒子和粗粒子中总碳气溶胶 (total carbonaceous aerosols, TCA) 分别占到 $(49\pm20)\%$ 、 $(45\pm19)\%$ 和 $(19\pm7)\%$ 。各级颗粒物中含碳组分均占有较高比重, 且超细粒子和细粒子中含碳组分的比重高于粗粒子的两倍以上, 表明含碳组分在超细粒子和细粒子中更易富集。

表 1 为保定与唐山 OC 和 EC 浓度对比的结果。由于 OC 和 EC 主要富集于细粒子乃至超细粒子中, 且细粒子和超细粒子中 OC 和 EC 的源比粗粒子更好界定, 这些粒子对气候和人体健康的影响更大, 中国多个城市和地区的细颗粒物水平较高, 受到科学界的广泛关注, 因此表中主要列举了各城市细粒子和超细粒子中 OC 和 EC 的水平。保定和唐山均属于毗邻北京-天津的工业城市, 同步采样比较两地 OC 和 EC 水平具有重要意义。保定地区各粒径中的 EC 水平比唐山低, 而 OC 水平高于唐山 (郭育红等, 2013), 如保定春、夏、秋和冬季超细粒子中 OC 浓度分别为 (14.7 ± 3.9) 、 (13.3 ± 5.2) 、 (29.8 ± 12.2) 和 $(53.2\pm18.9)\ \mu\text{g m}^{-3}$, 而唐山春、夏、秋和冬季超细粒子中 OC 浓度分别为 (11.9 ± 2.4) 、 (11.5 ± 2.6) 、 (14.7 ± 5.5) 和 $(21.1\pm7.7)\ \mu\text{g m}^{-3}$ 。保定春、夏、秋和冬季超细粒子中 EC 浓度分别为 (2.2 ± 0.9) 、 (2.3 ± 1.4) 、 (2.8 ± 1.4) 和 $(5.8\pm3.5)\ \mu\text{g m}^{-3}$, 而唐山春、夏、秋和冬季超细粒子中 EC 浓度分别为 (3.5 ± 1.2) 、 (4.1 ± 1.2) 、 (6.7 ± 3.2) 和 $(8.5\pm3.7)\ \mu\text{g m}^{-3}$ 。这可能反映了两个城市在能源消耗上的差异, 目前已知的信息为唐山是河北省的工业中心, 作为一座沿

海重工业城市,工业结构以煤炭、电力、钢铁、冶金、水泥和机械等工业为主,能源消耗主要以煤炭为主。而保定则以工业为主,农业也占有一定比重。生物质燃烧排放的 OC 在 TC 中比重较大(Zhang et al., 2008)。因此生物质燃烧过程可能导致了保定 OC 较高。具体的差别有待于今后结合其它数据研究论证。

3.2 PM 及其中 OC 和 EC 的粒径分布

图 2 为 PM、EC 和 OC 质量浓度的粒径分布和季节变化。4 个季节 PM 质量浓度均呈双峰型粒径分布特征。由于细粒子主要反映人为排放和二次形成过程,而粗粒子既有自然排放又包含人为源。四季 PM 在粗粒子中的峰值均出现在 $4.7\sim 5.8\ \mu\text{m}$ 之间的粒径段,在细粒子中的峰值出现在 $0.4\sim 1.1\ \mu\text{m}$ 之间,其中春、夏季的峰值出现在 $0.4\sim 0.7\ \mu\text{m}$ 之间,秋、冬季的峰值为 $0.7\sim 1.1\ \mu\text{m}$ 。春季 TSP 的质量浓度最低,夏季细粒子的质量开始增加,冬季细粒子的质量达到最大值的同时粗粒子的质量也比春、夏季和秋季显著增加,因此冬季 TSP 的质量浓度最高,这主要是由冬季采暖过程中大量燃煤导致粗细颗粒物浓度均升高。冬季采暖过程中粗细粒子分别为夏季粗细粒子的 1.8 和 2.1 倍,可见冬季采暖过程对污染物的形成作用明显,且对细粒子的影响比粗粒子大。

EC 为一次污染物,因此可揭示污染源变化的情况。EC 主要来自含碳燃料的燃烧,如生物质、化石燃料,此外民用燃料和交通排放也是 EC 的重要来源。OC 由多种有机物组成,且来源更加复杂,除

交通、餐饮和工业等人为源外,还包括植物和微生物等自然源(Gelencsér et al., 2007; Stone et al., 2008)。尽管在 4 个季节中粒径在 $4.7\sim 5.8\ \mu\text{m}$ 之间的颗粒物中 EC 的质量浓度比其它粒径低,只有 $3\%\sim 8\%$ 之间,但峰值出现在这一粒径段。秋季 EC 开始出现明显的峰值,可能反映了华北地区农作物、秸秆、树叶、枯草等生物质燃烧过程增加对 EC 具有一定贡献(Rogge et al., 1993; Duan et al., 2004; Zheng et al., 2005; Song et al., 2007),从图 2 可见生物质燃烧过程增加主要导致了 $<0.4\ \mu\text{m}$ 颗粒物中 EC 的增加。在天气条件不利于污染物扩散和排放源增加的共同作用下,冬季各粒径之间的 EC 质量浓度明显增大,远高于其它 3 个季节,春、夏、秋和冬季 $<0.4\ \mu\text{m}$ 以下颗粒物中 EC 质量浓度分别为 (1.1 ± 0.5) 、 (1.3 ± 0.7) 、 (1.7 ± 0.8) 和 $(2.8\pm 1.5)\ \mu\text{g}\ \text{m}^{-3}$,由于主要一次排放源的 EC 峰值主要分布于 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下,表明秋季末和冬季采暖过程导致的燃煤和燃油以及生物质燃烧增加使 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下的含碳颗粒物明显增加。可以推断保定地区含碳组分的一次源呈现明显的季节变化特征,春、夏季主要受到生物质燃烧的影响,因此细粒子中的峰值较小,而到达秋冬季燃煤和燃油的增加明显,使得细粒子各粒径段的浓度显著升高。

OC 既可由一次源直接排放产生,又可由大气中的挥发性有机物通过气/粒转化生成。春、夏季和秋季 OC 呈典型的双峰型分布,峰值分别位于细粒子的 $0.4\sim 0.7\ \mu\text{m}$ 和粗粒子的 $4.7\sim 5.8\ \mu\text{m}$ 。冬季 OC 的峰值分布和季节变化特征均与 EC 相似。春季 OC

表 1 保定与唐山 OC 和 EC 质量浓度的比较

Table 1 Comparison of OC and EC mass concentration between Baoding and Tangshan, Hebei Province

城市	颗粒物	时段	季节	样品数	OC/ $\mu\text{g}\ \text{m}^{-3}$	EC/ $\mu\text{g}\ \text{m}^{-3}$	文献
保定	PM1.1	2009-09 至 2011-08	春季	12	14.7 ± 3.9	2.2 ± 0.9	本文
		2009-09 至 2011-08	夏季	12	13.3 ± 5.2	2.3 ± 1.4	
		2009-09 至 2011-08	秋季	11	29.8 ± 24.1	2.8 ± 1.4	
		2009-09 至 2011-08	冬季	12	53.2 ± 18.9	5.8 ± 3.5	
	PM2.1	2009-09 至 2011-08	春季	12	19.2 ± 5.0	2.7 ± 1.1	
		2009-09 至 2011-08	夏季	12	17.1 ± 6.5	2.8 ± 1.7	
		2009-09 至 2011-08	秋季	11	44.0 ± 38.3	3.5 ± 1.6	
		2009-09 至 2011-08	冬季	12	78.5 ± 30.2	8.1 ± 6.8	
唐山	PM1.1	2009-08 至 2011-08	春季	12	11.9 ± 2.4	3.5 ± 1.2	郭育红等, 2013
		2009-08 至 2011-08	夏季	14	11.5 ± 2.6	4.1 ± 1.2	
		2009-08 至 2011-08	秋季	12	14.7 ± 5.5	6.7 ± 3.2	
		2009-08 至 2011-08	冬季	12	21.1 ± 7.1	8.5 ± 3.7	
	PM2.1	2009-08 至 2011-08	春季	12	15.4 ± 2.7	4.6 ± 1.6	
		2009-08 至 2011-08	夏季	14	14.6 ± 3.1	5.1 ± 1.3	
		2009-08 至 2011-08	秋季	12	19.2 ± 7.1	8.8 ± 4.4	
		2009-08 至 2011-08	冬季	12	28.2 ± 9.5	11.4 ± 4.9	

在细粒子和粗粒子中的平均浓度分别为 (19.2 ± 5.0) 和 $(10.1 \pm 2.2) \mu\text{g m}^{-3}$, 夏季 OC 在细粒子和粗粒子中的平均浓度分别为 (17.1 ± 6.5) 和 $(8.9 \pm 4.3) \mu\text{g m}^{-3}$, 秋季 OC 在细粒子和粗粒子中的平均浓度分别为 (33.3 ± 19.0) 和 $(10.7 \pm 4.6) \mu\text{g m}^{-3}$, 冬季 OC 在细粒子和粗粒子中的平均浓度分别为 (70.1 ± 25.4) 和 $(21.6 \pm 5.9) \mu\text{g m}^{-3}$ 。这些高值表明保定地区有机物污染十分严重。有报道表明保定地区有机物重要的组分正构烷烃主要源自供暖需求和工业用途的化石燃料的燃烧(李杏茹等, 2013), 因此可以推断保定地区 OC 污染的重要源为化石燃料燃烧。秋、冬季细粒子中的 OC 较夏季明显升高, 其中秋季细粒子中 OC 在 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 处的浓度达到夏季的 3.0 倍, 冬季 $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、 $0.7 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 、 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 处的浓度分别达到夏季的 3.6、4.1 和 5.6 倍。这表明秋冬季节天气条件不利于污染物的扩散以及秋冬季采暖过程导致的生物质和燃煤增加共同作用导致细粒子中各粒径段 OC 的大幅升高。

3.3 OC/EC 的 GMD 变化

颗粒物的直径是其重要参数之一, 为更加清楚地揭示各季节颗粒态 OC 和 EC 特征的变化, 分别计算了粗颗粒物和细颗粒物以及全部粒径段的几何平均直径(Geometric mean diameter, GMD, 表 2)。由于 OC 和 EC 主要富集在较细颗粒物中, 因此各个季节 OC 和 EC 在所有粒径段的 GMD 均集中在细粒子中。由于粗颗粒物中 OC 主要来自植物角质层蜡质排放、微生物等自然源, 且多数有机物为植物与风摩擦产生, 因此粗颗粒物中 OC 的 GMD 在春夏季较高, 秋季减少, 而冬季最低。而粗颗粒物中 EC 的 GMD 则是冬季最高, 春季较低, 夏季达到最低, 而秋季开始增加。细颗粒物中 OC 的 GMD 的季节变化主要是春、夏季较低, 秋季开始增长, 冬季达到最高。这可能是由于各季节间源的差异以及粒子之间的碰并、再分隔等过程导致的。由于二次形成过程产生的有机碳(secondary organic carbon, SOC)主要凝结在细颗粒物上, 且温度降低可影响 SOC 的气/粒分隔(Strader et al., 1999), 因此细颗粒物中 OC 的 GMD 在冬季达到最高。冬季采暖过程以及扩散条件较差使得细粒子的碰并、积聚过程增强使细粒子中 EC 的 GMD 在冬季达到最高, 夏季最低细粒子 EC 的 GMD 最低, 反映了 EC 在各季节之间排放源和随天气过程变化与其它成分之间的相互作用的差异。

表 2 不同季节 EC 和 OC 的几何平均直径

Table 2 Geometric mean diameters (GMD) of EC and OC during different seasons μm

	季节	几何平均直径		
		细粒子	粗粒子	总悬浮颗粒物
OC	春季	0.60 ± 0.04	6.78 ± 1.59	1.63 ± 0.33
	夏季	0.62 ± 0.06	6.53 ± 1.03	1.59 ± 0.33
	秋季	0.69 ± 0.16	6.36 ± 1.39	1.33 ± 0.18
	冬季	0.70 ± 0.07	5.93 ± 0.50	1.29 ± 0.14
EC	春季	0.49 ± 0.06	6.43 ± 1.23	1.24 ± 0.63
	夏季	0.42 ± 0.10	5.25 ± 1.66	0.79 ± 0.39
	秋季	0.45 ± 0.16	7.22 ± 4.09	0.81 ± 0.29
	冬季	0.50 ± 0.15	7.30 ± 2.80	1.19 ± 0.30

3.4 各级粒径颗粒物中 OC/EC 相关性分析

含碳气溶胶来源复杂, 其中的有机物按来源可分为一次有机物和光化学反应转化成的二次有机物。OC 与 EC 的相关性可以用来判别 OC/EC 来源的异同(相关系数 R^2 越大, 表示两者的一致性越好)。在我国的城市中, OC/EC 的相关性通常较高。以北京为例, 秋、冬季细颗粒物中 OC/EC 的相关系数分别为 0.89 和 0.93 (Zhang et al., 2013)。图 3 为保定不同粒径颗粒物中 OC/EC 相关性分析结果。由图 3 可知, $<0.4 \mu\text{m}$ 粒径颗粒物中 OC 与 EC 的相关性最好 ($R^2=0.84$), 表明全年在 $<0.4 \mu\text{m}$ 的细粒子中 OC 与 EC 的来源均较为一致。其余几个粒径颗粒物中 OC/EC 的相关性相对较差, 可知在较大的几个粒径段中 OC 与 EC 的来源存在一定差异, 且一次源与二次源均有较大贡献。

3.5 OC/EC 比值特征

EC 性质稳定, 因此常用来追溯大气颗粒物的一次来源, 常以 OC/EC 的比值来分析大气颗粒物的二次来源, 若比值大于 2, 表明二次有机碳的存在 (Chow et al., 1996)。图 4 所示为不同季节各粒径颗粒物的 OC/EC 平均值。可以看出所有粒径的颗粒物中 OC/EC 的比值全部大于 2, 表明即使在冬季各粒径颗粒物中也存在 SOC。如保定周边的北京细颗粒物中 OC/EC 比值集中于 2~5 之间 (Zhang et al., 2013)。木材燃烧的 OC/EC 为 10.8, 煤炭燃烧为 7.6 (Zhang et al., 2012), 柴油和汽油为 1.0~4.2 (Schauer et al., 1999), 生物质燃烧为 16.8~40.0 (Schauer et al., 2002)。由图 4 可以看出, 而保定 $<0.4 \mu\text{m}$ 的颗粒物中 OC/EC 四季的值较为稳定, 分别为 5.2、3.5、4.1 和 5.4, 表明这一粒径的颗粒物来源较为稳定, 且这些值介于汽油、柴油和煤炭燃烧之间, 表明其来源主要为交通和燃煤。这与保

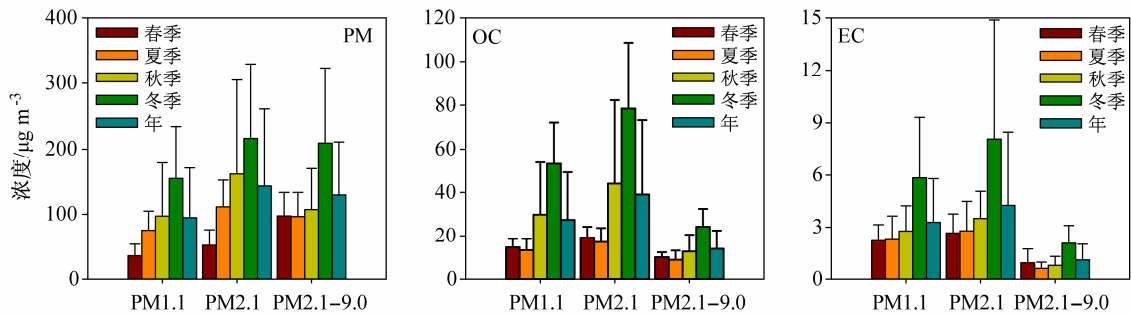


图1 2009~2011年保定市不同季节颗粒物及其中OC和EC的质量浓度

Fig. 1 Mass concentrations of particulate matter (PM), organic carbon (OC), and element carbon (EC) in Baoding from 2009 to 2011

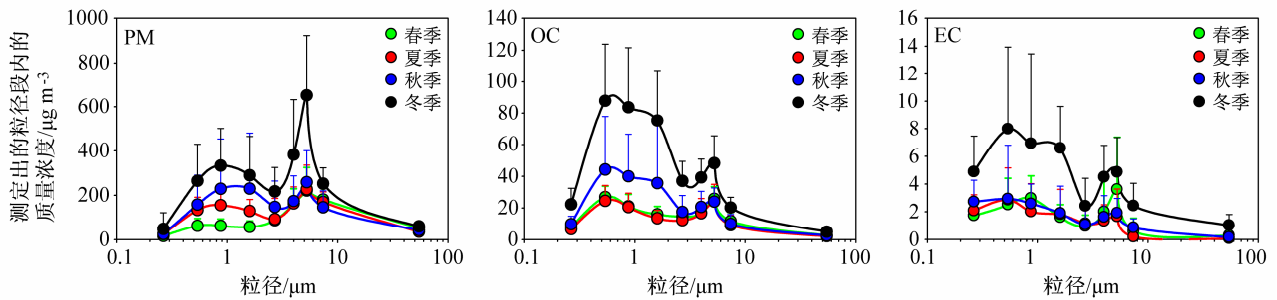


图2 同图1, 但为粒径分布

Fig. 2 Same as Fig. 1, but for size distribution

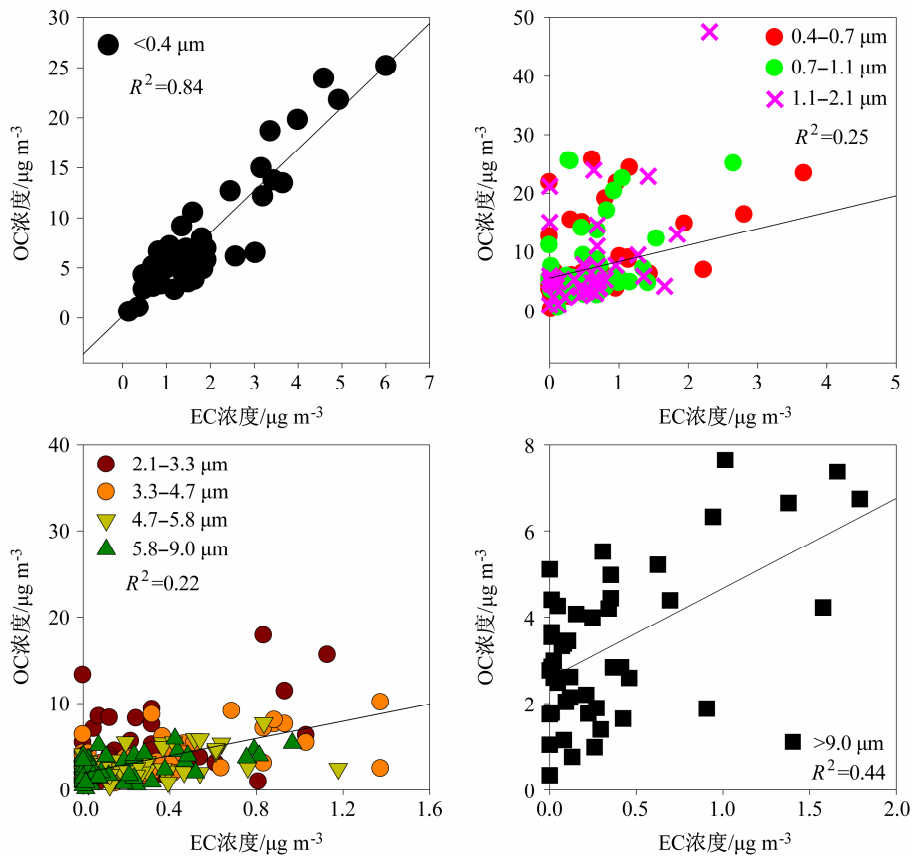


图3 保定不同粒径颗粒物中OC/EC浓度相关性

Fig. 3 Correlations between EC and OC concentration in particles with different sizes in Baoding

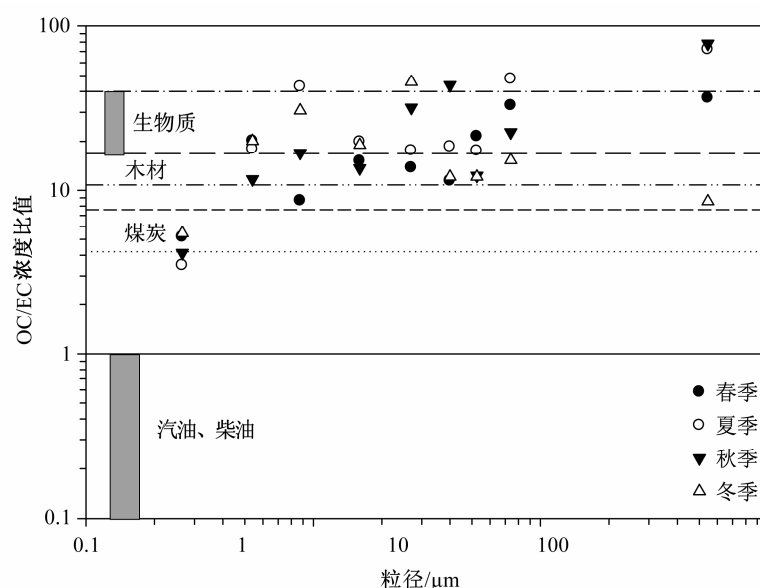


图4 保定各季节不同粒径颗粒物中 OC/EC 浓度的比值

Fig. 4 The ratios of OC to EC concentration for size-distributed particulates during in seasons in Baoding

定的实际情况相符：工业城市的能源消耗主要以煤炭为主，且随着经济的发展机动车保有量增加，因此煤炭和汽油燃烧的影响在四季中都很明显。其余几个粒径段的颗粒物的来源更为复杂，其来源主要为燃煤、木材和生物质。

4 结论

(1) 保定大气颗粒物尤其是细粒子和超细粒子污染严重，其中含碳成分占有重要的比重，PM_{1.1}、PM_{2.1} 和 PM_{2.1}–9.0 中 TCA 分别占到(49±20)%、(45±19)%和(19±7)%。PM_{9.0} 中的含碳气溶胶主要富集在 PM_{2.1} 乃至 PM_{1.1} 中。

(2) 受天气条件和本地排放源的双重影响，各粒径颗粒物中的 EC 和 OC 呈现明显的季节变化，秋冬季各粒径段 OC 和 EC 的浓度均增加，其中细粒子中各粒径段的 OC 大幅升高。

(3) 各个季节 OC 和 EC 在全部粒径段中的 GMD 均集中在细粒子。粗颗粒物中 GMD 在春夏季较高，秋季减少，而冬季最低。而粗颗粒物中 EC 的 GMD 则是冬季最高，夏季最低。细颗粒物中 OC 的 GMD 的季节变化主要是春夏季较低，秋季开始增长，冬季达到最高。

(4) 保定<0.4 μm 的颗粒物中 OC/EC 比值在春、夏、秋和冬季的水平较为稳定，分别为 5.2、3.5、4.1 和 5.4，来源主要为交通和燃煤。其余几个粒径段的颗粒物的来源更为复杂，其来源主要为燃煤、

木材和生物质。

参考文献 (References)

- Cao G L, Zhang X Y, Zheng F C. 2006. Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China [J]. *Atmos. Environ.*, 40 (34): 6516–6527.
- Cao J J, Lee S C, Chow J C, et al. 2007. Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China [J]. *J. Geophys. Res.*, 112: D22S11.
- Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, et al. 1996. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. *Atmos. Environ.*, 30 (12): 2079–2112.
- Duan F K, Liu X D, Yu T, et al. 2004. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing [J]. *Atmos. Environ.*, 38 (9): 1275–1282.
- Fu Q Y, Zhuang G S, Wang J, et al. 2008. Mechanism of formation of the heaviest pollution episode ever recorded in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmos. Environ.*, 42 (9): 2023–2036.
- Gao J, Wang T, Zhou X H, et al. 2009. Measurement of aerosol number size distributions in the Yangtze River Delta in China: Formation and growth of particles under polluted conditions [J]. *Atmos. Environ.*, 43 (4): 829–836.
- Gelencsér A, May B, Simpson D, et al. 2007. Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin [J]. *J. Geophys. Res.*, 112: D23S04.
- Gu J X, Bai Z P, Liu A X, et al. 2010. Characterization of atmospheric organic carbon and element carbon of PM_{2.5} and PM₁₀ at Tianjin, China [J]. *Aerosol Air Qual. Res.*, 10: 167–176.
- 郭育红, 辛金元, 王跃思, 等. 2013. 唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究 [J]. *环境科学*, 34 (7): 2497–2504. Guo Yuhong, Xin

- Jinyuan, Wang Yuesi, et al. 2013. Observation of size distribution of atmospheric OC/EC in Tangshan, China [J]. *Environmental Science (in Chinese)*, 34 (7): 2497–2504.
- Hou B, Zhuang G S, Zhang R, et al. 2011. The implication of carbonaceous aerosol to the formation of haze: Revealed from the characteristics and sources of OC/EC over a mega-city in China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 190 (1–3): 529–536.
- Huang X F, Yu J Z. 2008. Size distributions of elemental carbon in the atmosphere of a coastal urban area in South China: Characteristics, evolution processes, and implications for the mixing state [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8: 5843–5853.
- 李杏茹, 杜熙强, 王英锋, 等. 2013. 保定市大气气溶胶中正构烷烃的污染水平及来源识别 [J]. *环境科学*, 34(2): 441–447. Li Xingru, Du Xiqiang, Wang Yingfeng, et al. 2013. Pollution characteristics and source identification of atmospheric particulate matters *n*-Alkanes in Baoding city [J]. *Environmental Science (in Chinese)*, 34 (2): 441–447.
- 齐学先. 2009. 保定市大气环境质量评价及砷污染特征分析 [D]. 河北大学硕士毕业论文, 12pp. Qi Xuexian. 2009. Evaluation of atmospheric environmental quality of Baoding and analysis of As pollution characteristics [D]. M. S. thesis (in Chinese), Hebei University, 12pp.
- Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, et al. 1993. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (13): 2700–2711.
- Rosenman K D. 1984. Cardiovascular disease and work place exposures [J]. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 39 (3): 218–224.
- Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (10): 1578–1587.
- Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, et al. 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁–C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (6): 1169–1180.
- Sexton K G, Jeffries H E, Jang M, et al. 2004. Photochemical products in urban mixtures enhance inflammatory responses in lung cells [J]. *Inhalation Toxicology*, 16 (S1): 107–114.
- Singh T, Khillare P S, Shridhar V, et al. 2008. Visibility impairing aerosols in the urban atmosphere of Delhi [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 141 (1–3): 67–77.
- Song Y, Tang X Y, Xie S D, et al. 2007. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing in 2004 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (1–2): 124–130.
- Spracklen D V, Mickley L J, Logan J A, et al. 2009. Impacts of climate change from 2000 to 2050 on wildfire activity and carbonaceous aerosol concentrations in the western United States [J]. *J. Geophys. Res.*, 114: D20301.
- Stone E A, Snyder D C, Sheesley R J, et al. 2008. Source apportionment of fine organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8 (5): 1249–1259.
- Strader R, Lurmann F, Pandis S N. 1999. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter [J]. *Atmos. Environ.*, 33 (29): 4849–4863.
- Turpin B J, Lim H J. 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass [J]. *Aerosol Science and Technology*, 35 (1): 602–610.
- Zhang H F, Wang S X, Hao J M, et al. 2012. Chemical and size characterization of particles emitted from the burning of coal and wood in rural households in Guizhou, China [J]. *Atmos. Environ.*, 51: 94–99.
- Zhang R J, Jing J S, Tao J, et al. 2013. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: Seasonal perspective [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 13 (4): 9953–10007.
- Zhang X Y, Wang Y Q, Zhang X C, et al. 2008. Carbonaceous aerosol composition over various regions of China during 2006 [J]. *J. Geophys. Res.*, 113: D14111.
- Zheng M, Salmon L G, Schauer J J, et al. 2005. Seasonal trends in PM_{2.5} source contributions in Beijing, China [J]. *Atmos. Environ.*, 39 (22): 3967–3976.
- Zhou J M, Zhang R J, Cao J J, et al. 2012. Carbonaceous and ionic components of atmospheric fine particles in Beijing and their impact on atmospheric visibility [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 12 (4): 492–502.