

颜鹏, 郇宁, 张养梅, 等. 北京乡村地区分粒径气溶胶 OC 及 EC 分析. 应用气象学报, 2012, 23(3): 285-293.

北京乡村地区分粒径气溶胶 OC 及 EC 分析

颜 鹏¹⁾²⁾* 郇 宁³⁾ 张养梅²⁾ 周怀刚⁴⁾

¹⁾(中国气象局气象探测中心, 北京 100081) ²⁾(中国气象科学研究院, 北京 100081)

³⁾(北京市环保局环境监测站, 北京 100080) ⁴⁾(上甸子大气本底监测站, 北京 101507)

摘 要

利用北京上甸子区域大气本底站 2004 年观测的分粒径大气气溶胶资料, 分析了气溶胶中有机碳(OC)及元素碳(EC)的质量浓度水平、季节变化、尺度分布特征、OC 与 EC 比值及其相关性。结果显示: 上甸子站总悬浮颗粒物(TSP)中 OC 平均质量浓度为 $7.5 \sim 31.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, EC 质量浓度为 $1.4 \sim 6.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; $\text{PM}_{2.1}$ (粒径小于 $2.1 \mu\text{m}$) 中 OC 质量浓度为 $4.0 \sim 19.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, EC 质量浓度大约为 $0.8 \sim 4.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。冬季 OC 及 EC 质量浓度明显高于其他季节, 其中冬、夏、秋季 OC 及 EC 峰值粒径出现为 $0.65 \sim 2.1 \mu\text{m}$, 但在春季峰值粒径移至 $2.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 。观测期间, OC 与 EC 质量浓度比值平均为 4~6, 该比值略高于文献报道的我国一些城市地区的观测结果。

关键词: 气溶胶; 有机碳; 元素碳; 尺度分布

引 言

含碳气溶胶是大气气溶胶中的主要成分^[1-2]。大气气溶胶含碳组分包括元素碳(elemental carbon, EC)、有机碳(organic carbon, OC)以及少量碳酸盐(carbonate carbon, CC)。其中元素碳 EC, 在一些文献中也称为黑碳(black carbon, BC)、石墨碳(graphitic carbon)或光吸收性碳(light absorbing carbon, LAC)等^[3-4], 主要由含碳物质的不完全燃烧产生, 在大气中 EC 气溶胶的浓度虽然不高, 但由于其在大气化学过程及其在气候辐射强迫和水循环中的重要作用, 已成为目前气候变化研究中的重要内容^[5-10]。OC 是大量的、各种各样的具有不同物理、化学性质的有机化合物组成的混合物。OC 可以由各种排放源直接排出的有机颗粒物, 称之为原生有机物 POC(primary OC), 也可以由大气中涉及有机气体的化学反应(ROGs)过程产生, 这称之为二次有机物 SOC(secondary organic carbon)。CC 如 Na_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 等主要存在于大粒子中, 在 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 中通常不超过 5%^[11-13]。研究

表明, 含碳气溶胶在大气能见度降低、辐射强迫和人体健康危害等方面起重要作用, 其中 OC 对能见度降低的贡献与硫酸盐相当, 甚至超过硫酸盐^[14-15]。

近年来, 关于我国大气气溶胶中含碳成分的观测已有很多研究^[1, 16-23], 在北京、上海、长江三角洲地区和珠江三角洲地区等地的观测都显示 OC 对气溶胶细粒子有重要贡献^[1, 16-21], 但对气溶胶中 OC, EC 尺度分布的观测还较少, 只有少量研究报道了 OC, EC 的分粒径采样观测, 如唐小玲等利用多级采样器对广州市荔湾区冬季大气颗粒物中 OC, EC 的分粒径特点进行了采样分析, 发现 OC 和 EC 主要存在于细粒子中, 而 EC 相对更集中于小于 $0.49 \mu\text{m}$ 粒径上^[24]。由于含碳气溶胶的尺度分布对全球和区域气候研究极其重要^[25], 因此研究我国背景地区大气气溶胶中 OC, EC 粒径分布特点对研究气溶胶的区域环境、气候效应有重要意义。本文对 2004 年分季节在京、津背景地区——北京上甸子大气本底监测站采样获得的分粒径大气气溶胶 OC, EC 资料进行了总结, 分析了上甸子站气溶胶 EC, OC 质量浓度水平、尺度分布及季节变化特点。

2011-09-16 收到, 2012-02-04 收到再改稿。

资助项目: 国家自然科学基金项目(40975083, 40433008), 科技部公益性研究项目(2001DIAI0009)

* E-mail: yanpeng@cma.gov.cn

1 观测试验

1.1 采样地点

采样地点位于世界气象组织全球大气本底监测站(WMO GAW)——北京上甸子区域大气本底监测站(海拔 293.3 m, 40°39'N, 117°07'E)。上甸子站四周地貌以山地、林地和农田为主,周围 30 m 范围内没有强烈自然排放源和大规模人为污染源。从更大区域范围人为污染排放源的分布看,人口相对集中、人为污染排放较高区主要在测点的偏南方向上,如西南方向的北京市区和河北省保定、石家庄以及山西省太原等地;东南和东南偏东方向的天津、唐山等地;而在上甸子站的偏北方向则为较清洁的内蒙古草原和人口稀少、工业不发达的河北山区农村^[26]。采样时间分别为 2004 年 2 月 7—20 日、5 月 3—25 日、7 月 17 日—8 月 2 日、9 月 24 日—10 月 9 日,代表上甸子站不同季节的情况。

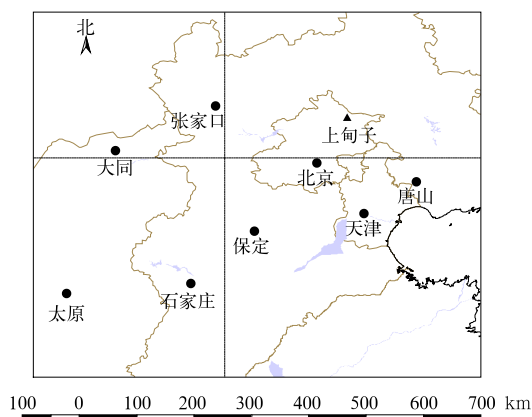


图 1 上甸子站及周边主要城市分布图

Fig. 1 Map of Shangdianzi Station and the major cities in the region

1.2 采样

试验期间,气溶胶采用两台 Anderson KA200 撞击式多级采样器平行采样,改装后的采样器共分为 5 级,其中最后一级为滤膜采样。各级对应的粒径段:1 级为 11 μm , 2 级为 4.7~11 μm , 3 级为 2.1~4.7 μm , 4 级为 0.65~2.1 μm , 5 级为小于 0.65 μm 。测试结果显示,改装后与未改装的采样器所采集的颗粒物样品在对应尺度段上的质量浓度一致性较好,二者线性拟合斜率为 0.99,相关系数达到 0.99^[27]。两台采样器中一台用 Teflon 采样膜采样,用于实验室称重和元素、离子成分分析,另一

台用石英膜(型号 QMA, Whatman 公司)采样,用于 EC, OC 分析。采样流量由具有时钟控制功能的质量流量控制器控制在 28.3 L/min。采样前石英膜在 600°C 高温烘焙 2 h 以上,采样前后采样膜保存在大约 -20°C 环境中。现场采样开始时间一般在每个采样日 08:30(北京时,下同)左右,累积采样时间为 24 h。在每组膜采样开始和结束时都要用干空气表检查流量。每个季节的现场采样观测一般为 15~20 d,观测期间对采样中所使用的每种采样膜定期采集现场空白。采样膜称重和气溶胶水溶性离子成分在中国气象科学研究院大气化学实验室用 Dionex500 离子色谱仪(IC)和 HITACHI 180-70 原子吸收分光光度(AA)测定,OC, EC 在北京大学环境科学中心使用美国 Sunset EC/OC 分析仪分析(NIOSH TOT 方法, Sunset Lab, USA)^[28]。其中 OC, EC 分析的不确定性为 $\pm 10\%$,最低检出线是 0.2 $\mu\text{g C}/\text{cm}^2$ 。本文主要是对测点大气气溶胶中的碳气溶胶成分 EC, OC 进行分析,研究其随粒径的变化规律和季节分布特点。

2 观测结果分析

2.1 OC, EC 质量浓度的变化特征

对观测期间不同季节获得的气溶胶总碳 TC (total carbon)及 OC, EC 成分的分析(表 1),得到上甸子总悬浮颗粒物(total suspended particle, TSP)中 TC 质量浓度从夏季最低大约为 9.5 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 到冬季最高达 38.2 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,其中 OC 平均质量浓度为 7.5~31.5 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, EC 质量浓度为 1.4~6.6 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, OC 占 TSP 质量浓度百分比大约为 8.3%~20.2%。在 PM_{11} (空气动力学粒径小于 11 μm 的粒子)中, OC, EC 质量浓度以及 OC 占 PM_{11} 的质量浓度的比值与在 TSP 中的情况相近,且在各个季节相差不大。在细粒子 $\text{PM}_{2.1}$ (空气动力学粒径小于 2.1 μm 的粒子)中,上甸子站 TC 质量浓度则是春季最低,冬季最高,季节平均 TC 质量浓度为 4.9~23.4 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间, OC 质量浓度大约为 4.0~19.1 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, EC 质量浓度大约为 0.8~4.3 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。其中 OC 占细粒子 $\text{PM}_{2.1}$ 的百分比平均为 7.7%~24.9%。

上甸子站 TC, OC, EC 质量浓度无论是在 TSP 或 PM_{11} 中,还是在细粒子 $\text{PM}_{2.1}$ 中都表现出明显的

季节差别。冬季 OC, EC 质量浓度明显高于其他季节, 秋季次之, 而春季和夏季质量浓度较低。这种季节变化特征与 Yang 等^[18] 1999—2000 年在北京和上海用 IMPROVE TOR 方法对 PM_{2.5} 的观测结果相同。以 PM_{2.1} 为例, 上甸子站冬季 TC 质量浓度为 23.4 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, OC 质量浓度为 19.1 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, EC 质量浓度为 4.3 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 为各个季节最高, 反映了冬季采暖期的燃烧对大气气溶胶的含碳成分有重要贡献; 而 Yang 等^[18] 在北京得到的冬季 TC, OC 和 EC 质量浓度分别为 40.7, 30.2 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 10.5 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。即使考虑两种碳分析方法的差别 (NIOSH TOT 方法得到的 EC 质量浓度可比 IMPROVE TOR 的 EC 低一半左右^[29]), 上甸子站 PM_{2.1} 中 TC, OC 和 EC 质量浓度水平要比北京的结果偏低。与 Cao 等^[17,30] 2002 年在珠江三角洲地区冬、夏季用 IMPROVE TOR 方法测量的 PM_{2.5} 结果相比, 上甸子站 PM_{2.1} 中 TC 质量浓度冬季与珠江三角洲平均 TC 质量浓度 (20.9 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 相当, 夏季只有 PRDR 地区平均 TC 质量浓度 (13.3 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 的一半。

对有机物 OM 质量浓度的估算是利用测量的 OC 质量浓度与转换因子的乘积来获得。早期许多研究中该转换因子通常取为 1.2 或 1.6^[31-32]; 近期 Turpin 等^[2] 的研究指出, 该转换因子数值大约为 1.4~2.3, 认为对城市地区取值 1.6 较好, 而对于乡

村地区, 该转换因子应取值更高, 同时认为该转换因子取为 1.2 偏低, 建议最低取值为 1.4。但对我国北京和上海等地区的有限气溶胶质量平衡研究显示, 当该转换系数取值 1.4 或以上时, 会导致质量平衡超过 100%, 因此在进行质量平衡计算中采用的值为 1.2^[33-34]。在本工作中, 有机物 OM 质量浓度的计算采用 Turpin 等^[2] 推荐使用的最低转换因子 1.4, 即 $[\text{OM}] = 1.4[\text{OC}]$, 该值与 Malm 等^[4] 在对美国能见度监测网 (IMPROVE) 观测数据进行质量平衡估算中采用的转换因子相同, 介于 Ye 等^[33]、Sun 等^[34] 采用的 1.2 与 Yang 等^[18]、Cao 等^[17,30] 采用的 1.6 取值之间。计算结果显示 (表 1), OM 占 TSP 的比例为 11.6%~28.3%, 而 PM_{2.1} 中 OM 的比例大约为 10.8%~34.8%。无论是在 TSP, PM₁₁ 还是在 PM_{2.1} 中, OM 所占比例都显示出冬季最大、夏季最低的特点。平均来看, 即使考虑了由于转换因子不同所造成的差别, 在上甸子站得到的 OM 占 PM_{2.1} 质量的比例要比 Yang 等^[18] 1999—2000 年在北京和上海的 PM_{2.5} 观测结果偏低 (该比例在北京为 33%、上海为 38%), 也比 Cao 等^[17,30] 2002 年在珠江三角洲地区得到的比例偏低 (冬季 PM_{2.5}, PM₁₀ 中 OM 比例分别为 40.2%, 35.9%, 夏季分别 38% 和 32.9%)。与临安 1999 年 11 月的结果相比 (OM 占 PM_{2.5} 质量的 50% 以上)^[35], 上甸子站细粒子 PM_{2.1} 中 OM 含量明显偏低。

表 1 上甸子站不同季节气溶胶 TSP, PM₁₁, PM_{2.1} 中 OC, EC 质量浓度和 OC 与 EC 的比值以及 OC 和 OM 占气溶胶质量浓度的百分比

Table 1 Mass concentrations and ratios of OC and EC, and percentages of OC and OM in their respective total mass for TSP, PM₁₁, and PM_{2.1} in different seasons at Shangdianzi Station

气溶胶 粒子	采样 日期	平均值 (标准差)/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	OC 平均值 (标准差)/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	EC 平均值 (标准差)/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	TC 平均值 (标准差)/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	OC 质量 百分比/%	OM 质量百分比 /%
TSP	2004-02	155.96(105.75)	31.52(20.85)	6.64(5.53)	38.17(26.27)	20.2	28.3
	2004-05	110.44(54.38)	9.50(3.35)	1.44(0.82)	10.95(4.13)	8.6	12.0
	2004-07	91.42(55.58)	7.56(3.43)	1.90(1.09)	9.47(4.26)	8.3	11.6
	2004-09	143.57(68.29)	20.51(11.25)	3.92(1.46)	24.43(12.51)	14.3	20.0
PM ₁₁	2004-02	135.15(98.04)	26.87(18.71)	5.93(5.29)	32.80(23.83)	19.9	27.8
	2004-05	85.38(48.25)	7.05(2.55)	1.28(0.78)	8.33(3.29)	8.3	11.6
	2004-07	85.10(53.68)	6.77(3.04)	1.66(0.87)	8.43(3.71)	8.0	11.1
	2004-09	133.95(66.31)	19.36(11.04)	3.54(1.37)	22.90(12.22)	14.5	20.2
PM _{2.1}	2004-02	76.86(65.59)	19.11(14.45)	4.33(3.81)	23.44(18.17)	24.9	34.8
	2004-05	33.40(20.92)	4.09(1.60)	0.78(0.43)	4.88(2.00)	12.3	17.2
	2004-07	66.01(44.46)	5.07(2.66)	1.26(0.66)	6.33(3.16)	7.7	10.8
	2004-09	92.77(51.25)	16.37(10.36)	2.74(1.12)	19.11(11.27)	17.6	24.7

2.2 OC及EC质量浓度的尺度分布特征

图2所示是各粒径的粒子、OC以及EC的质量浓度在不同季节的尺度分布特征。平均来看,上甸子站的EC,OC分布具有明显的尺度依赖特征。在夏、秋季大部分OC,EC都集中在小于 $0.65\ \mu\text{m}$ 和 $0.65\sim 2.1\ \mu\text{m}$ 的细粒子尺度范围内。春季碳气溶胶的尺度分布与其他季节有一定的差别,主要表现在春季粗粒子中碳气溶胶含量较明显增多,其含量与细粒子中的含量相当,这可能与春季的沙尘天气有较为密切的关系。亚洲气溶胶试验(ACE-Asia)

期间发现有大量的EC出现在粗粒子尺度段,认为其与沙尘传输过程中的碰并过程有关^[36]。

根据表1可以估算出,TSP约有43%~80%的OC和54%~70%的EC集中在粒径小于 $2.1\ \mu\text{m}$ 的粒子中;PM₁₁约58%~85%的OC和61%~77%的EC在细粒子PM_{2.1}中。除春季该比例较低,其他季节都超过70%以上,这个结果与Cao等^[17,30]在珠江三角洲地区对PM₁₀和PM_{2.5}中OC,EC的观测较为一致。

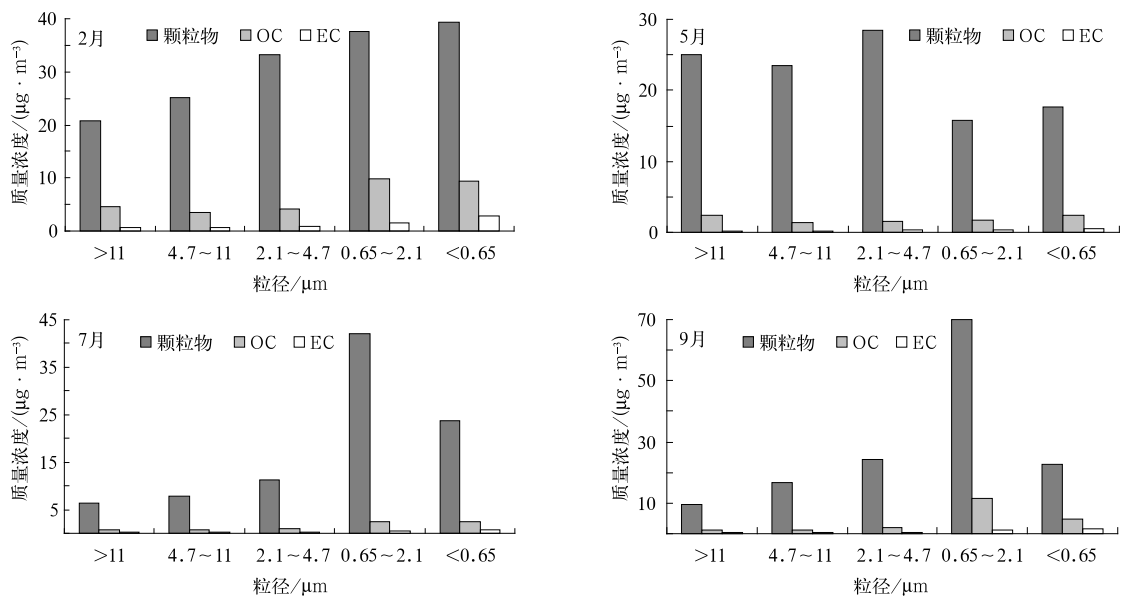


图2 2004年颗粒物以及OC,EC质量浓度在不同季节的尺度分布

Fig. 2 Size distributions of aerosol mass concentrations with OC and EC in different seasons in 2004

图3是对应这4次观测的气溶胶粒度谱($dM/dlgD$)分布。在粒度谱的计算中,假定最大采样分级的粒径上限为 $100\ \mu\text{m}$,这也是TSP测量中的粒径上限;最小采样分级的粒径下限为 $0.005\ \mu\text{m}$,这个粒径下限的取值大小与核模态粒子的下限粒径大小基本一致^[37]。

从OC,EC的气溶胶质量谱 $dM/dlgD$ 的谱线形状看,除春季谱浓度峰值向粗粒子偏移外,冬、夏、秋三季的质量谱分布峰值都在 $0.65\sim 2.1\ \mu\text{m}$ 之间。3个季节 $dM/dlgD$ 谱密度峰值大小分别为 $19.2, 4.96, 22.7\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;春季的峰值则出现在 $2.1\sim 4.7\ \mu\text{m}$ 之间, $dM/dlgD$ 谱密度峰值大约为

$4.5\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。OC,EC的这种分布特点与期间测量的质量浓度谱一致,但与胡敏等^[38]在北京冬、夏季监测的气溶胶质量谱有一定差异,其得到的北京大气颗粒物的质量浓度谱分布的峰值主要出现在 $3.2\sim 5.6\ \mu\text{m}$ 的粗模态粒径段。造成这种差异的原因是市区的粗粒子主要来源于沙尘和交通烟尘等,而上甸子背景地区这部分来源很少,因此上甸子站没有出现粗模态峰值;此外,OC及EC本身主要来源是燃烧源,燃烧源产生的颗粒对大粒径粒子贡献较小。春季,由于沙尘等对粗模态粒子贡献较大,OC及EC谱密度峰值相应向粗模态偏离。

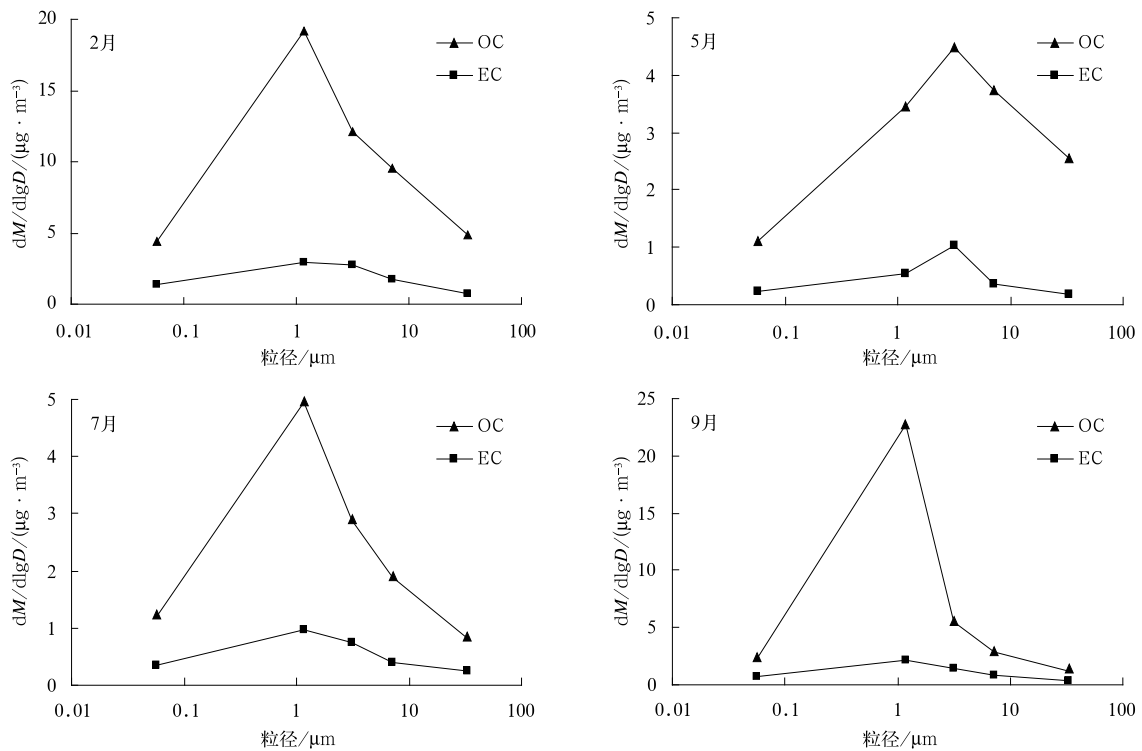


图3 2004年OC及EC质量浓度在不同季节的谱分布

Fig. 3 The size spectra of OC and EC mass concentrations in different seasons in 2004

2.3 OC与EC比值及OC,EC相关性

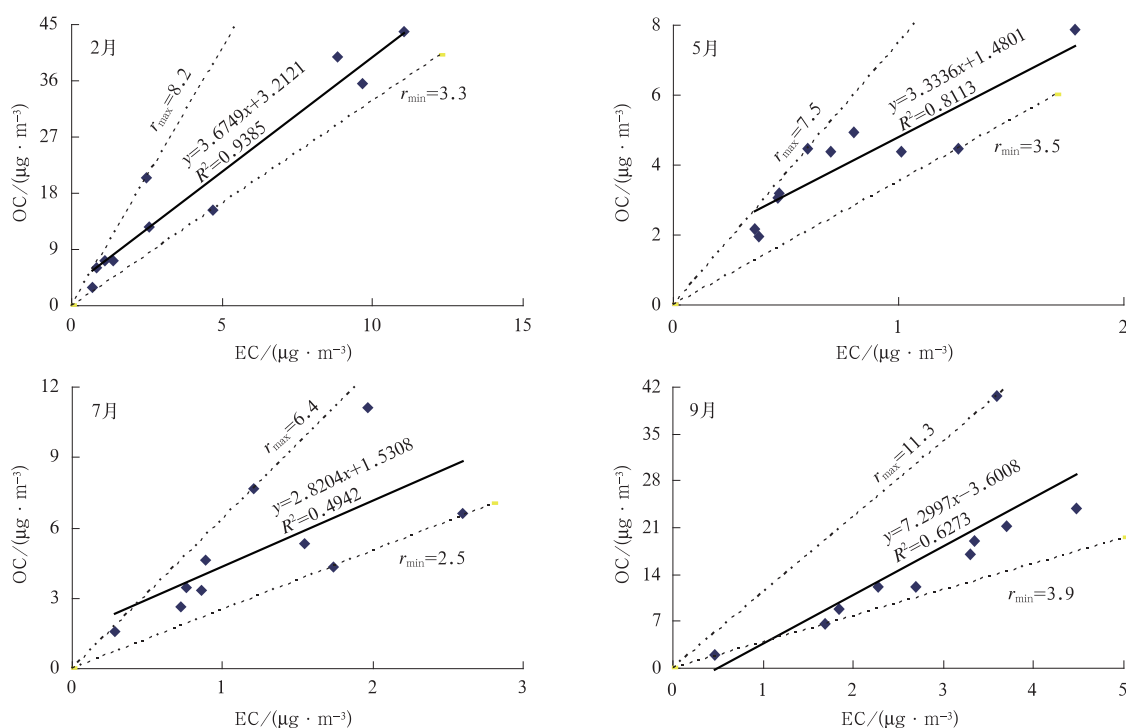
OC与EC的比值在研究碳气溶胶来源和气候辐射效应方面有特殊的重要性。一方面,EC是由燃烧过程直接排放的,反映了燃烧源直接排放一次气溶胶的情况,而OC可以是直接排放的POC,也可以来自气态有机物的光化学反应产生的SOC,根据测量得到的环境大气气溶胶中OC与EC的比值和排放源直接排放的气溶胶中OC与EC比值可以指示有多少OC来自直接排放或由光化学转化过程产生。另一方面,大气中碳气溶胶是加热还是冷却大气依赖于气溶胶的单次散射反照率SSA(single scattering albedo),而SSA反映了气溶胶对光(辐射)的散射和吸收的相对大小,它的数值与气溶胶中所含的具有光吸收性的EC和具有光散射性的OC的相对量有关^[39]。因此,OC与EC比值在气候辐射强迫研究中有重要意义。

根据表1估算,在4个季节的观测中,上甸子站TSP中OC与EC比值平均约为4.0~6.6,在PM₁₁中OC与EC比值基本在4.1~5.5之间。对于TSP和PM₁₁,平均OC与EC比值都是夏季最低,

但在TSP中春季最高,在PM₁₁中秋季最高。对细粒子PM_{2.1},OC与EC冬、春、夏、秋季的比值分别是4.4, 5.2, 4.0, 6.0,夏季最低,秋季最高,在所有PM_{2.1}样品中OC与EC比值基本在2.5~8.2之间(图4)。

图4所示是上甸子站不同季节观测的PM_{2.1}中EC与OC比值及相关性的比较。可以看出,除夏季外,PM_{2.1}中的OC与EC具有较好的线性相关关系,冬、春、秋季OC与EC的相关系数R²分别为0.84, 0.81, 0.63。其中夏季OC与EC的线性相关性较低,可能是因为夏季降雨对气溶胶中OC和EC的冲刷作用有差异;另外,夏季高温天气会造成OC挥发而减少,同时,夏季光照强烈,二次OC气溶胶产生却会增加,这都会造成观测的OC与EC相关系数较低。

作为参考,表2列出了上甸子站整个试验期间细粒子PM_{2.1}中平均的OC与EC比值和相关系数(R²),以及用不同分析方法在我国部分地区观测的OC与EC比值及统计相关性。

图4 2004年PM_{2.1}中OC与EC质量浓度比值(r)及相关系数的季节变化Fig. 4 The ratios (r) of OC to EC mass concentrations with their correlations in different seasons in 2004表2 上甸子站PM_{2.1}中OC,EC相关统计及与我国其他地区测量结果的比较(其他地区为PM_{2.5})Table 2 The correlations between OC and EC for PM_{2.1} at Shangdianzi Station and the comparisons with the results (for PM_{2.5}) observed in other regions of China

地点	时间	R^2	比值	分析方法	文献来源
广州新垦	2002-04	0.57	7.38	NIOSH TOT	刘新民等 ^[41]
	2002-11	0.83	5.08		
广州	2002-04	0.81	5.46	NIOSH TOT	刘新民等 ^[41]
	2002-11	0.95	8.69		
北京	1999-07—2000-06		2.72	IMPROVE TOR	Yang 等 ^[18]
上海	1999-03—2000-03		2.39		
北京	2003-01	0.94	1.87	R&P 5400	Yu 等 ^[19]
	2003-08	0.81	2.39		
北京	2004年冬季	0.82	4.36	NIOSH TOT	郇宁等 ^[40]
珠江三角洲	2002年冬季	0.82	2.5	IMPROVE TOR	Cao 等 ^[17,30]
	2002年夏季	0.63	2.5		
太原	2005-12—2006-02		7.0	NIOSH TOT	孟昭阳等 ^[23]
	2004-02	0.94	4.4		
北京上甸子	2004-05	0.81	5.2	NIOSH TOT	本研究
	2004-07	0.49	4.0		
	2004-09	0.63	6.0		

总体来看,上甸子站细粒子PM_{2.1}中OC与EC比值平均在4.0~6.0左右(全年平均约为4.9),与用同样的NIOSH TOT分析方法得到的结果相比,上甸子站PM_{2.1}中的OC与EC比值总体上略高于

北京城市区域(北京大学教学楼顶)冬季不同天气条件下的PM_{2.5}采样分析得到的OC与EC比值(平均4.36左右^[40],介于广州新垦和广州市区不同时期观测得到的OC与EC比值^[41],低于太原冬季

PM_{2.5} 中的结果^[23],但其明显高于用 IMPROVE TOR 碳分析方法和用 RP5400 碳分析仪在珠江三角洲和北京等地测量得到的 OC 与 EC 比值(表 2)^[17-19,30]。由于用 NIOSH TOT 方法得到的 EC 可比 IMPROVE TOR 方法分析得到的 EC 低一半^[3],如果考虑 NIOSH TOT 方法和 IMPROVE TOR 方法测量 EC 的差别,平均来看,本研究在上甸子站得到的 OC 与 EC 比值与文献报道的在北京、珠江三角洲等地的结果相当或略高(表 2)。这也与 Novakov 等^[39]关于中国地区 OC,EC 研究得出中国不同地区 OC 与 EC 比值差别不大的结果较为一致。

值得注意的是,对上甸子站 2004 年春季(5 月)和夏季(7 月)的 OC 与 EC 比值结果(图 4b,4c)可以发现,当 EC 或 OC 浓度较低时,如 EC 质量浓度基本在 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下时,平均 OC 与 EC 比值较大,而当 EC(或 OC)质量浓度较高时,平均 OC 与 EC 比值较小。EC(或 OC)质量浓度较高通常反映了测点受来自北京等城市污染地区气团影响为主,而 EC(或 OC)质量浓度较低时,测点观测结果往往反映了背景大气的状况。因此,上述结果显示,在春、夏季节,当上甸子站处于污染条件下,OC 与 EC 比值较低,而相对清洁情况下,OC 与 EC 比值较高,这与欧洲的一些观测结果较为一致,在欧洲一些区域背景地区得到的 OC 与 EC 比值明显高于城市地区结果^[39]。上述结果说明对上甸子站,在相对清洁情况下测点气溶胶中可能有更多的二次有机气溶胶。

3 小 结

本文以北京上甸子区域大气本底污染监测站作为中国东部清洁地区的站点,用 2004 年观测资料讨论了气溶胶中 OC,EC 的季节变化特征、尺度分布特征及 OC 与 EC 比值和相关关系,结果表明:

1)上甸子站气溶胶中 OC 平均质量浓度在 $7.5 \sim 31.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,EC 质量浓度在 $1.4 \sim 6.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间。有较明显的季节变化,冬季明显高于其他季节,说明冬季采暖期的燃烧对大气气溶胶 OC,EC 成分有较明显的影响。

2)上甸子站气溶胶中 OC,EC 具有明显的尺度分布依赖特征,除沙尘较多的春季外,大部分 OC,EC 都集中在粒径小于 $0.65 \mu\text{m}$ 和 $0.65 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 的粒子范围内。OC,EC 质量谱 dM/dlgD ,除春季

谱浓度峰值向粗粒子偏移外,冬、夏、秋三季的谱分布峰值都在 $0.65 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 之间。

3)上甸子站 PM_{2.1} 中 EC 与 OC 的相关性分析显示,除夏季外,OC 与 EC 具有较好的线性相关关系。OC 与 EC 的相关系数 R^2 在冬、春、秋季平均分别为 0.84, 0.81, 0.73,夏季 OC 与 EC 相关关系较差, R^2 约 0.49。反映了夏季上甸子站 OC 来源以及生成和清除机制更为复杂。

致 谢:感谢上甸子大气本底污染监测站的观测技术人员在现场采样观测中的大力协助。

参 考 文 献

- [1] Zhang R J, Cao J J, Lee S C, et al. Carbonaceous aerosols in PM₁₀ and pollution gases in winter in Beijing. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19: 564-571.
- [2] Turpin B J, Lim H. Species contribution to PM_{2.5} concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci Technol*, 2001, 35: 602-610.
- [3] Chow J C, Watson J G, Chen L W A, et al. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 4414-4422.
- [4] Malm W C, James F S, Dale H. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the united states. *J Geophys Res*, 1994, 99(D1): 1347-1370.
- [5] Gundel L A, Guyot-Sionnet N S, Novakov T. A study of NO₂ with carbon particles. *Aerosol Science & Technology*, 1989, 10: 345-351.
- [6] IPCC. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [7] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 2001, 409: 695-697.
- [8] Menon S, Hansen J, Nazarenko L, et al. Climate effects of black carbon aerosols in China and India. *Science*, 2002, 297: 2250-2253.
- [9] Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J T, et al. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, 2001, 294: 2119-2124.
- [10] 张瑛,高庆先. 硫酸盐和碳黑气溶胶辐射效应的研究. *应用气象学报*, 1997, 8(增刊): 87-91.
- [11] Appel B R, Colodny P, Wesolowski J J. Analysis of carbonaceous materials in Southern California atmospheric aerosols. *Environmental Science and Technology*, 1976, 10(4): 359-363.
- [12] Gray H A, Gass G R. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. *Environmental Science and Technology*, 1986, 20: 580-589.
- [13] Chow J C, Watson J G. PM_{2.5} carbonate concentrations at

- regionally representative interagency monitoring of protected visual environment sites. *J Geophys Res*, 2002, 107(D21): 8344, doi:10.1029/2001JD000574.
- [14] Macias E S, Zwicker J O, Ouimette J R, et al. Regional haze case studies in the Southwestern US—I Aerosol chemical composition. *Atmos Environ*, 1981, 15: 1971-1986.
- [15] Vasconcelos L A, Macias E S, White W H. Aerosol composition as a function of haze and humidity levels in the southwestern US. *Atmos Environ*, 1994, 28: 3679-3691.
- [16] Bergin M, Cass G R, Xu J, et al. Aerosol radiative, physical, and chemical properties in Beijing during June 1999. *J Geophys Res*, 2001, 106(D16): 17969-17980.
- [17] Cao J J, Lee S C, Ho K F, et al. Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China. *Atmos Environ*, 2004, 38: 4447-4456.
- [18] Yang F, He K, Ye B, et al. One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai. *Atmos Chem Phys*, 2005, 5: 1449-1457.
- [19] Yu J, Chen T, Guinot B, et al. Characteristics of carbonaceous particles in Beijing during winter and summer 2003. *Adv Atmos Sci*, 2006, 23(3): 468-473.
- [20] 郇宁, 曾立民, 邵敏. 气溶胶中有机碳及元素碳分析方法进展. 北京大学学报:自然科学版, 2005, 41(6): 957-964.
- [21] 张养梅, 颜鹏, 杨东贞, 等. 临安大气气溶胶理化特性季节变化. 应用气象学报, 2007, 18(5): 635-644.
- [22] 汤洁, 温玉璞, 周凌晔, 等. 中国西部大气清洁地区黑碳气溶胶的观测研究. 应用气象学报, 1999, 10(2): 160-170.
- [23] 孟昭阳, 张怀德, 蒋晓明, 等. 太原冬季PM_{2.5}中有机碳和元素碳的变化特征. 应用气象学报, 2007, 18(4): 524-531.
- [24] 唐小玲, 毕新慧, 陈颖军, 等. 不同粒径大气颗粒物中有机碳(OC)和元素碳(EC)的分布. 环境科学研究, 2006, 19(1): 104-108.
- [25] Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, et al. Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5(4): 1053-1123.
- [26] 颜鹏, 刘桂清, 周秀骥, 等. 上甸子秋冬季雾霾期间气溶胶光学特性. 应用气象学报, 2010, 21(3): 257-265.
- [27] 颜鹏, 张养梅, 杨东贞, 等. 2003年夏季临安地区大气气溶胶离子成分的尺度分布特征. 气象学报, 2005, 63(6): 980-987.
- [28] Birch M E, Cary R A. Elemental carbon-base method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci Technol*, 1996, 25: 221-241.
- [29] Chow J C, Watson J G, Crow D, et al. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Science and Technology*, 2001, 34: 23-34.
- [30] Cao J J, Lee S C, Ho K F, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period. *Atmos Environ*, 2003, 37: 1451-1460.
- [31] Duce R A, Mohnen V A, Zimmerman P R, et al. Organic material in the global tropopause(troposphere). *Rev Geophys Space Phys*, 1983, 21: 921-952.
- [32] Countess R J, Wolff G T, Cadle S H. The Denver winter aerosol: A comprehensive chemical characterization. *J Air Pollut Control Assoc*, 1980, 30: 1194-1200.
- [33] Ye B M, Ji X L, Yang H Z, et al. Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai in one-year period. *Atmos Environ*, 2003, 37: 499-510.
- [34] Sun Y L, Zhuang G S, Ying W, et al. The air-borne particulate pollution in Beijing—Concentration, composition, distribution and sources. *Atmos Environ*, 2004, 38: 5991-6004.
- [35] Xu J, Bergin M H, Yu X, et al. Measurement of aerosol chemical, physical, and radiative properties in the Yangtze Delta Region of China. *Atmos Environ*, 2002, 36: 161-173.
- [36] Chuang P Y, Duvall R M, Bae M S, et al. Observations of elemental carbon and absorption during ACE-Asia and implications for aerosol radiative properties and climate forcing. *J Geophys Res*, 2003, 108 (D23): 8634, doi: 10.1029/2002JD003254.
- [37] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [38] 胡敏, 赵云良, 何凌燕, 等. 北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布. 环境科学, 2005, 26(4): 1-6.
- [39] Novakov T, Menon S, Kirchstetter T W, et al. Aerosol organic to black carbon ratios: Analysis of published data and implications for climate forcing. *J Geophys Res*, 2005, 110, D21205, doi:10.1029/2005JD005977.
- [40] 郇宁, 曾立民, 邵敏, 等. 北京市冬季PM_{2.5}中碳组分的测量与分析. 北京大学学报:自然科学版, 2006, 42(2): 265-270.
- [41] 刘新民, 邵敏, 曾立民, 等. 珠江三角洲地区气溶胶中含碳物质的研究. 环境科学, 2002, 23(增刊): 54-59.

Size Resolved Aerosol OC, EC at a Regional Background Station in the Suburb of Beijing

Yan Peng¹⁾²⁾ Huan Ning³⁾ Zhang Yangmei²⁾ Zhou Huaigang⁴⁾

¹⁾ (CMA Meteorological Observation Center, Beijing 100081)

²⁾ (Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081)

³⁾ (Beijing Municipal Environmental Bureau, Beijing 100080)

⁴⁾ (Shangdianzi Atmospheric Background Station, Beijing 101507)

Abstract

Carbonaceous aerosols constitute major component of atmospheric aerosols. In February, May, July and September of 2004, size resolved aerosol sampling measurements are conducted respectively at Shangdianzi Regional Atmospheric Background Monitoring Station which is in the suburb of Beijing, to represent the four seasons of the year. OC, EC are analyzed in the lab with Sunset OC/EC Analyzer (NIOSH TOT method, Sunset Lab, USA). The seasonal variations and size distributions of OC and EC composition are characterized, and correlations between OC and EC are discussed as well. The analysis shows that the mean concentration of OC for TSP (Total Suspended Particles) at Shangdianzi Station in the four seasons ranges from $7.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ to $31.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, and EC ranges from $1.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ to $6.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. As to $\text{PM}_{2.1}$ (particles with aerodynamic diameter less than $2.1 \mu\text{m}$), the mean concentrations are from about $4.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ to $19.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ for OC, and from about $0.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ to $4.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ for EC. The significant seasonal variations of mean OC, EC at Shangdianzi are found with the highest OC and EC concentration appearing in winter and lowest in summer. The size distributions of OC and EC at the Shangdianzi Station shows obvious seasonal differences, with OC and EC peak size at $0.65\text{--}2.1 \mu\text{m}$ during the winter, summer and fall time, and shifts to $2.1\text{--}4.7 \mu\text{m}$ during the spring time. In summer and fall, the OC and EC are mostly concentrated in the fine particles (with particle size less than $2.1 \mu\text{m}$). In spring, the size distributions of OC and EC are quite different, where there is a significant enhancement OC, EC mass contents in the coarse particles, which is related to the collision of carbonaceous aerosols with dust particles rich in the spring atmosphere. The mass of organic matter ($[\text{OM}] = 1.4[\text{OE}]$) in $\text{PM}_{2.1}$ accounts for about 43%—80% of the total mass of OM, and EC in $\text{PM}_{2.1}$ accounts for 54%—70% of total EC. The average ratio of OC and EC for the whole period of sampling is about 4.0—6.0, which is similar with the reported values obtained at many urban sites of China, when considering the difference between the OC, EC laboratory analysis methods. The square correlation coefficients (R^2) between OC and EC in winter, spring and fall are 0.84, 0.81, and 0.73 respectively. However, the correlation coefficient is lowest in summer, with R^2 about 0.49. This seasonal pattern of correlations indicates the complications for sources and production or removal processes of the carbonaceous aerosols in summer time in that region.

Key words: aerosol; organic carbon(OC); elemental carbon(EC); size distributions