

上海市 PM_{2.5} 中含碳物质的特征和影响因素分析

王杨君,董亚萍,冯加良*,管晶晶,赵伟,李怀建

(上海大学环境与化学工程学院,上海 200444)

摘要:为了解上海市大气细颗粒物(PM_{2.5})中含碳物质的浓度及其影响因素,于2007年12月~2008年12月间在上海市的市区(徐家汇)和工业区(宝山)采样点分别采集了130多个PM_{2.5}样品,应用DRI碳分析仪采用IMPROVE-TOR方法测定了样品中的有机碳(OC)、元素碳(EC)的含量。结果显示,OC和EC的季节平均浓度值冬季最高,夏季最低。上海市市区采样点PM_{2.5}中OC和EC的年平均浓度为8.10 μg·m⁻³和3.91 μg·m⁻³,而工业区为11.91 μg·m⁻³和4.69 μg·m⁻³,高于市区;OC/EC比值在市区和工业区分别为2.01和2.42。OC和EC在4个季节都有较强的相关性(R^2 为0.52~0.87),其中冬季的相关性最高(R^2 为0.87,0.80),春季最低(R^2 为0.52,0.58),这与春季时上海的风向多变、污染物来源复杂有关。应用OC/EC比值法对二次有机碳(SOC)的含量进行了估算,SOC的年平均浓度在市区和工业区分别为2.72和5.07 μg·m⁻³,占OC含量的30%左右,SOC对OC的贡献率夏季最高(约40%),这与夏季温度高、光照强烈有利于光化学反应进行的情况一致。降水对OC和EC的浓度有较明显的影响,冬季无降水天气的OC和EC平均浓度是雨雪天气时的2倍以上,而夏季有降水和无降水天气时OC和EC的浓度没有明显区别,这可能与夏季降水发生时大气稳定度较高有关。降水天气时OC/EC及SOC/OC比值明显降低。

关键词:PM_{2.5}; 有机碳; 元素碳; 降水; 上海

中图分类号:X513 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)08-1755-07

Characteristics and Influencing Factors of Carbonaceous Aerosols in PM_{2.5} in Shanghai, China

WANG Yang-jun, DONG Ya-ping, FENG Jia-liang, GUAN Jing-jing, ZHAO Wei, LI Huai-jian

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract:Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in PM_{2.5} samples collected in urban (Xujiahui) and industrial (Baoshan) areas in Shanghai during 2007-2008 were analyzed with a DRI carbon analyzer using IMPROVE-TOR protocol. The results showed that the seasonal average concentrations of OC and EC were highest in the winter and lowest in the summer. The annual average concentrations of OC and EC were 8.10 and 3.91 μg·m⁻³ at the urban sampling site, and 11.91 and 4.69 μg·m⁻³ in the industrial area. The annual average OC/EC ratios at the two sites were 2.01 and 2.42, respectively. Strong correlations (R^2 0.52-0.87) between OC and EC were found in all seasons, with the highest correlation coefficients in the winter (R^2 0.87 and 0.80) and the lowest in the spring (R^2 0.52 and 0.58), indicating that the pollutant sources in spring was more complicated due to the varying wind directions. The annual average concentrations of secondary organic carbon (SOC) were 2.72 and 5.07 μg·m⁻³ at the urban and industrial sites, accounting for about 30% of the total OC. The contribution of SOC to OC was the highest (about 40%) in the summer, in accordance with the high temperature and strong solar radiation in the summer. It was also found that precipitation had significant impact on the concentrations of OC and EC, especially in the winter. The average concentrations during periods without precipitation were two times higher than that during periods with precipitation in the winter, whereas no significant difference was found between the concentrations of OC and EC in the periods with and without precipitation in the summer, possibly due to the more stable atmospheric conditions during the periods with precipitation in comparison with those without precipitation. The OC/EC and SOC/OC ratios decreased significantly during precipitation.

Key words:PM_{2.5}; organic carbon (OC); elemental carbon (EC); precipitation; Shanghai

由于大气细颗粒物(空气动力学直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物,也称PM_{2.5})对人体健康、大气能见度以及气候变化的影响,关于大气细颗粒物的研究受到越来越多的关注。PM_{2.5}是由众多化学组分~的混合物,其中含碳物质是PM_{2.5}的重要~部分,占PM_{2.5}质量的20%~50%,甚至达到80%^[1]。含碳颗粒物主要包含有机碳(organic carbon, OC)和元素碳(elemental carbon, EC)。OC是含有成百上千种有

机化合物的混合物,OC中的一部分为水溶性有机碳(water soluble organic carbon, WSOC),对成云过程有重要的影响^[2,3]。OC包括由排放源直接排放的一

收稿日期:2009-10-27;修订日期:2010-01-04

基金项目:国家自然科学基金项目(20877052);上海市教委优秀青年教师专项

作者简介:王杨君(1978~),女,助理研究员,主要研究方向为环境污染与健康,E-mail: yjwang326@shu.edu.cn

* 通讯联系人,E-mail: fengjialiang@shu.edu.cn

次有机碳(primary OC, POC)和气象有机前体物经过光化学转化而产生的二次有机碳(secondary OC, SOC)^[4]. EC 是生物质或化石燃料不完全燃烧直接排放的产物,是一次人为大气污染的很好的指标^[5]. EC 具有强吸光能力,对气溶胶的辐射强迫产生重要影响^[6],可能是全球温室效应的主要驱动因子之一^[7].

中国近几十年经济的快速发展导致大量污染物的排放,大气污染日益加重,受到了越来越多的关注.据估计,全球含碳物质排放的近五分之一来自中国^[8].在区域尺度上,EC 被认为是中国区域气候变化的一个显著驱动因子,对中国近年来南涝北旱的趋势有加速作用^[9].限制源自化石燃料的 EC 排放被认为是减缓全球气候变暖的最有效途径之一^[10].

近些年来,对我们国家的大气细颗粒物中的含碳物质的研究越来越受到重视,已有不少关于中国的一些重要城市的 PM_{2.5}中含碳物质的研究,如珠江三角洲的香港和广州^[11-16]、环渤海区域的北京^[17-19]、长江三角洲的上海^[20,21]和南京^[22]、西安^[23,24]等.对大气颗粒物中含碳物质的不同测量方法也有了一些比较研究^[14,19],但是,一般而言,大气细颗粒物中含碳气溶胶的数据仍比较有限,研究者对含碳气溶胶的来源和形成机制的理解还存在很大的不足.

上海是中国最大的商业和工业城市,也是世界上最大的港口之一,2010 年将在上海举办世界博览会,因而上海的大气质量正受到越来越多的关注.近年来随着清洁能源使用的增多、生产企业的外迁,上海的空气质量在不断地改善([http://www. envir. gov. cn/airnews/](http://www.envir.gov.cn/airnews/)).与此同时,上海的车辆拥有量快速增加,从 1996 年的 46.6 万辆上升到 2007 年 253.6 万辆,对上海城区空气质量造成了巨大的压力,城市灰霾的出现频率有不断上升的趋势.上海市的空气污染已从煤烟型为主逐渐转变为煤烟型和石油型并重的复合型污染^[25].

本研究将通过对上海市 2008 年大气 PM_{2.5} 中 OC、EC 的浓度水平、时空变化特征的分析,了解影响上海市 PM_{2.5} 中含碳物质浓度的主要因素,探索大气细颗粒物的来源,以期对大气颗粒物污染的有效控制提供基础资料和科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样地点

上海市(E121°29',N31°14')地处太平洋西岸,

东临东海,南临杭州湾,属北亚热带季风性气候,冬季盛行西北风,夏季的主导风向为东南风.全年平均气温 17.4℃,年均降水量 1 200 mm.

本实验选取了上海市的 2 个地点作为 PM_{2.5} 的采样点(见图 1).其中一个设在徐家汇(XJH),作为城区的采样点;另一个在宝山(BS),作为工业区(郊区)的采样点.徐家汇(XJH)采样点设在上海市环境监测中心,距地面约 35 m.该采样点周围主要为办公楼和商业场所,以及少量的住宅区,代表了城区居住、商业和交通混合的典型环境.宝山(BS)采样点设在上海大学宝山校区的教学楼顶,距地面约 20 m.采样点东部 500 m 处有一条大交通流量的公路,北部 600 m 处是一条中等流量的公路,每天有许多重型柴油车通过.近年来,城市郊区的城市化和工业化发展很快,宝山采样点代表了住宅区、工业区的混合环境.

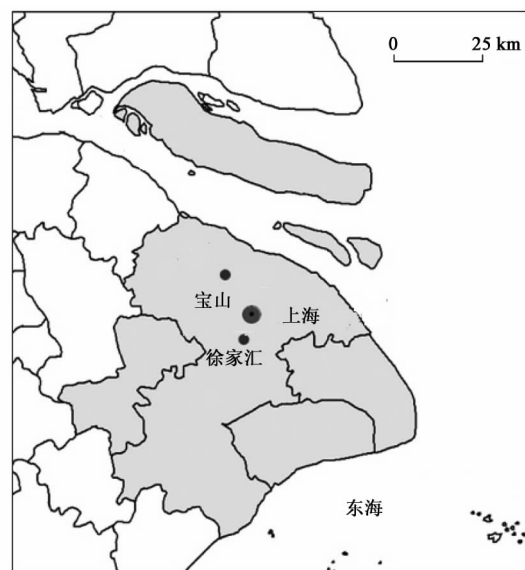


图 1 上海市徐家汇(XJH)和宝山(BS)采样点示意

Fig. 1 Location of the sampling sites (XJH and BS) in Shanghai

1.2 样品采集

样品采集所用的仪器为热电公司(Thermo-Andersen)的大流量 PM_{2.5} 采样仪,采样流量约为 1.13 m³·min⁻¹.采样滤膜为 20 cm × 25 cm 石英微纤维滤膜(Whatman 公司,英国).采样前石英膜在 450℃ 灼烧 4 h,以除去膜上原有的有机物和其他杂质.样品采集前后石英膜置于温度 20℃ 和相对湿度 40% 的恒温恒湿箱内(Binder KBF-115,德国)平衡 24 h,然后用电子微量天平(Sartorius,0.01 mg,德国)称量.采样后的滤膜用灼烧过的干净铝箔包好密封后置于 -20℃ 冰柜内直至分析.

徐家汇 (XJH) 和宝山 (BS) 采样点的采样时间均为 2008 年 1、4、7、10 月, 分别代表冬季、春季、夏季和秋季, 每天采集一个样品, 每个样品历时 24 h (18:00 ~ 次日 18:00). 除上述 4 个月的密集采样期外, 其余月份每 6 d 采集 1 个样品, 徐家汇 (XJH)、宝山 (BS) 采集的有效样品数分别为 137 和 143 个.

1.3 OC、EC 分析

气溶胶样品中 OC 和 EC 质量浓度的分析使用美国沙漠研究所 (Desert Research Institute) 的热/光碳分析仪 (型号为 Model 2001 A), 采用 IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environment) 升温程序和反射激光法 (TOR) 进行有机碳的炭化校正. 升温程序分为 2 个阶段, 第一个阶段为纯氦环境, 阶段性地升温至 140、280、480 和 580℃, 得到 OC 的 4 个~ 部分 OC1、OC2、OC3 和 OC4; 第二个阶段, 样品在含 2% 氧气的氦气环境中, 于 580、740 和 840℃ 逐步加热, 得到 EC 的 3 个部分 EC1、EC2 和 EC3. EC 测定过程中反射率回复到初值时的部分被确定为 OC 炭化过程中形成的裂解碳 (OP). 最终的 OC 被定义为 OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OP, EC 被定义为 EC1 + EC2 + EC3 - OP. 校正曲线使用蔗糖溶液采用五点校正法获得.

1.4 质量保证和质量控制 (QA 和 QC)

样品分析之前首先对仪器进行系统检漏, 10 s 内样品炉压波动不超过 0.01 psi, 且系统空白 TC < 0.2 μg、基线漂移 < 3 时才开始进行样品分析. 为保证测量的精度, 每 10 个样品测量一次重复样, 前后两次的测量误差在 10% 以内时才进行后续样品分析, 如果失败, 将重新测量这 10 个样品. 同时, 每天样品分析开始之前和分析结束之后均进行标准蔗糖溶液测量以验证仪器的稳定性 (标准溶液响应偏差 < 5%).

不同季节的野外空白以及实验室空白测量结果表明, 野外空白和实验室空白上 OC 和 EC 的浓度均低于实际样品的 5%, 因此分析结果未作空白校正.

2 结果与讨论

2.1 OC 和 EC 的浓度水平

徐家汇 (XJH) 和宝山 (BS) 采样点测得的 PM_{2.5} 的年平均浓度分别为 (64.17 ± 35.82) μg·m⁻³ 和 (88.49 ± 45.29) μg·m⁻³ (见表 1), 这说明相对于中心城区, 郊区 (工业区) 的污染更严重, 这与宝山采样点附近有较多的工厂, 以及附近的道路上有较多重型柴油车的实际情况是一致的. 近十几年来上海中心城区生产企业的不断外迁是导致其颗粒物浓度比郊区低的主要原因. 本研究的结果与 Ye 等^[20] 及 Feng 等^[21] 的结果具有较好的可比性.

BS 的 OC 和 EC 年平均浓度 (分别为 11.91 μg·m⁻³ 和 4.69 μg·m⁻³) 高于 XJH (8.10 μg·m⁻³ 和 3.91 μg·m⁻³), 见表 1, 这与细颗粒物质量浓度的分布一致. BS 和 XJH 的含碳组分 (OC × 1.6 + EC) 分别占 PM_{2.5} 质量的 25.7% ± 6.5%、26.6% ± 6.0%, 说明含碳组分是细颗粒物 (PM_{2.5}) 的重要组成部分之一. 本研究的测量结果低于上海中心城区 2000 年的报道值 (OC 和 EC 浓度的为 14.88 和 6.50 μg·m⁻³)^[20], 也低于 2005 年的报道值 (OC 和 EC 浓度分别为 16.1 和 2.9 μg·m⁻³)^[21], 说明经过近些年诸多污染控制措施的实施, 上海的空气质量已经有了比较大的改善. Feng 等^[21] 得到的 EC 部分的值较低, 这是因为他们采用了不同的碳分析方法——热光透射法 (TOT)^[14].

2.2 OC、EC 的季节性变化

大气细颗粒物中 OC 和 EC 季度平均浓度的最大值均出现在冬季, 最小值出现在夏季 (表 1), XJH

表 1 徐家汇和宝山采样点 PM_{2.5} 中 OC、EC 和 SOC 的季节平均浓度

Table 1 Average concentrations of OC, EC and SOC in PM_{2.5} at XJH and BS in Shanghai

采样地点	季节	样品数	PM _{2.5} 含量 /μg·m ⁻³	OC 含量 /μg·m ⁻³	EC 含量 /μg·m ⁻³	OC/EC	(OC/EC) _{min}	SOC 含量 /μg·m ⁻³	SOC/OC
徐家汇 (XJH)	春	35	62.14 ± 21.79	7.14 ± 3.24	4.06 ± 1.32	1.74	1.02	2.99 ± 2.45	0.36
	夏	38	44.02 ± 18.30	5.53 ± 2.47	3.41 ± 1.33	1.62	0.99	2.16 ± 1.38	0.37
	秋	36	71.47 ± 43.30	7.80 ± 3.58	3.49 ± 1.39	2.23	1.64	2.09 ± 1.69	0.23
	冬	28	84.65 ± 43.49	13.18 ± 8.70	4.93 ± 2.46	2.57	1.88	3.96 ± 4.64	0.24
	全年	137	64.17 ± 35.82	8.10 ± 5.48	3.91 ± 1.72	2.01	0.99	2.72 ± 2.75	0.30
宝山 (BS)	春	37	105.15 ± 36.62	11.28 ± 4.97	4.96 ± 1.91	2.31	1.35	4.61 ± 3.42	0.37
	夏	35	72.80 ± 26.80	8.94 ± 4.30	3.99 ± 1.71	2.22	1.22	4.07 ± 2.63	0.42
	秋	37	78.46 ± 41.08	11.59 ± 6.98	4.66 ± 2.27	2.45	1.57	4.32 ± 4.06	0.33
	冬	34	97.68 ± 63.85	16.02 ± 14.90	5.13 ± 2.86	2.73	1.68	7.41 ± 10.80	0.31
	全年	143	88.49 ± 45.29	11.91 ± 9.00	4.69 ± 2.24	2.42	1.22	5.07 ± 6.14	0.36

冬季的 OC、EC 的浓度分别是夏季的 2.38 和 1.45 倍, BS 为 1.79 和 1.29 倍. 从表 1 还可以看出 XJH 和 BS 采样点 OC 和 EC 的浓度具有基本一致的变化趋势, 即冬季 > 秋季 ≈ 春季 > 夏季. 相关性分析表明, 徐家汇和宝山采样点的 OC 及 EC 浓度之间存在显著的相关性, 相关系数 (R^2) 分别为 0.68 和 0.63, 说明气象条件可能是大气细颗粒物中含碳物质浓度的主要控制因素. 上海受亚热带季风控制, 冬季盛行西北风, 可将内陆地区的含有污染物的气团带至上海, 从而加重上海的污染, 同时, 冬季大气温度较低, 大气混合层高度低, 不利于污染物的垂直扩散, 因而即使在污染排放强度不变的情况下冬季大气污染物的浓度也会较高. 上海夏季盛行东南风, 来自海洋的干净气团可以一定程度地稀释本地的污染物, 同时, 夏季大气混合层高度较高、大气稳定度差, 且降水频繁, 所有这些因素都会降低夏季大气中的污染物浓度.

EC 的季节变化幅度在 2 个采样点都小于 OC, 由于 OC 中很大部分为半挥发性有机物, 除排放源的变化(燃煤排放比汽车尾气含有更多的 OC)外, 不同大气温度条件下半挥发性有机物气-固分配的改变也是造成 OC 的变化幅度大于 EC 的重要原因.

2.3 OC 与 EC 的关系以及 OC/EC 比的变化特征

大气颗粒物中的 OC 除污染源直接排放的一次有机气溶胶外还可以来自挥发性有机物经光化学反应而产生的二次有机气溶胶, 而 EC 由化石燃料或生物质等的不完全燃烧产生, 只存在于一次气溶胶中. 利用 OC 和 EC 的相关性研究可以在一定程度上区分含碳气溶胶粒子的来源^[26]. 图 2 为 XJH 和 BS 这 2 个采样点 $PM_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的相关性分析, 从中可以看到, OC 和 EC 的相关性在夏、秋、冬季比较好, 而春季的相关性较差. 夏、秋、冬季 OC、EC 较好的相关性说明这 3 个季节含碳气溶胶的来源相对稳定, 春季相对较低的相关性说明其来源相对复杂, 由于上海春季的风向相对多变, 来自不同地区的污染物会在不同时间对上海产生不同程度的影响, 因而春季大气细颗粒物中的含碳气溶胶的性质随时间会有相对较大的变化.

表 1 列举了 XJH 和 BS 采样点一年四季以及全年的平均 OC/EC 比值. 冬季的 OC/EC 比值最高, 夏季为最低, 而一般认为冬季较低的大气温度条件下光化学反应的速度较慢, 因此冬季较高的 OC/EC 比值可能更多地源于排放源的变化及较低温度时半挥发性有机物从气态向颗粒态的转化. BS 各季节的 OC/EC 比值均高于 XJH, 这主要是因为中心城区更

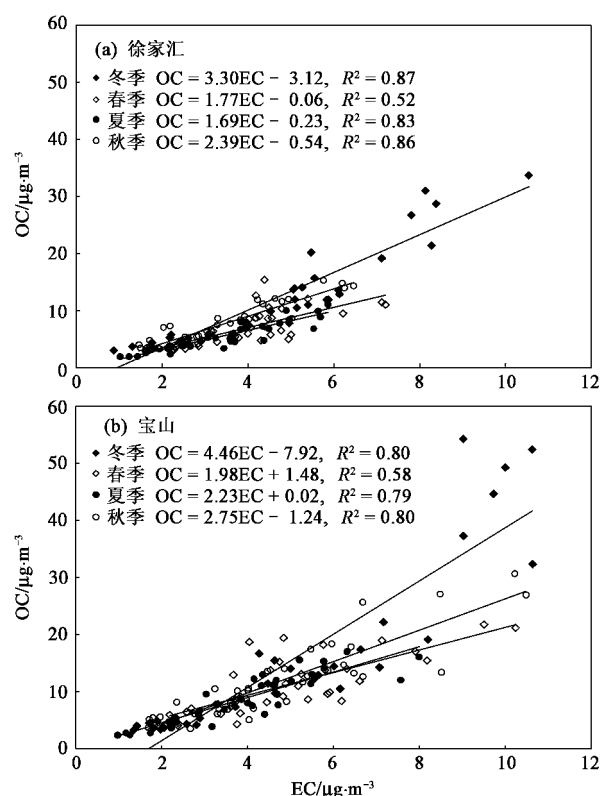


图 2 XJH 和 BS 不同季节 $PM_{2.5}$ 样品中

OC 和 EC 的相关性分析

Fig. 2 Correlations between OC and EC in $PM_{2.5}$ at XJH and BS in different seasons

多地受机动车尾气等交通污染源的影响, 而 BS 除机动车尾气外受燃煤(工业及发电)的影响更大, 燃煤源的 OC/EC 比值通常都高于机动车尾气^[27,28].

从同一季节内 OC/EC 比值的时间变化看, BS 的变化幅度大于 XJH, 如冬季时 XJH 采样点 OC/EC 比值的变化范围为 1.57 ~ 3.81, 而 BS 的变化范围为 1.48 ~ 6.01, 这可能说明了 BS 的污染物来源相对更复杂.

2.4 二次有机碳(SOC)含量的估算及其变化特征

目前还没有直接的分析方法能够区分气溶胶中的一次和二次有机物, 常用的间接方法包括 OC/EC 比值法、有机分子示踪法、模型预测法, 其中 OC/EC 比值法最为简单、直接, 因而得到了较为广泛的应用. OC/EC 比值法也被称为 EC 示踪法, 因为 EC 具有良好的稳定性, 在大气中不发生化学转化, 所以 EC 常被作为一次排放的示踪物. OC/EC 比值法判断 SOC 含量的假设条件是一次排放源的 OC 与 EC 存在一个相对稳定的比值, 它与排放源的种类有关, 当大气颗粒物中 OC/EC 值超过此临界值时, 表示有 SOC 的形成^[29]. Chow 等^[30]认为如果 OC/EC 的值

高于 2.0,可认为存在二次污染,该值已被许多研究者采用. SOC 的计算方法如下:

$$\text{SOC} = \text{TOC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}} \quad (1)$$

式中, TOC 代表总有机碳, $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 表示一次污染源的平均 OC/EC 值. 然而, 确立 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 并不容易, $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 与各污染源的排放特征有很大关系, 存在不确定性, 需要考虑源排放的日变化和季节波动^[29]. Turpin 等^[31] 对洛杉矶盆地的空气样品进行研究时发现, 在特定的天气条件下(低温、阴雨、臭氧浓度低和气团不稳定)大气光化学活性低, 不利于 SOC 的生成, OC/EC 比值较低, 因此, 可以将一定时期内 OC/EC 比值的最低值 $[(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}]$ 近似地等同于 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$, 则可根据 OC/EC 的最低值来估算 SOC, 上面的式(1)可改写为:

$$\text{SOC} = \text{TOC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}} \quad (2)$$

$(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 是在排除了一些 OC/EC 值很小、但是比较孤立的点以后得出的, 这些孤立点可能表示着比较特殊的天气条件, 如降水量或风速很大, 不能正确地代表产生二次污染的临界点. 表 1 中所列为经过处理后不同季节以及全年的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$, 其中徐家汇(XJH), 宝山(BS)全年的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 分别为 0.99 和 1.22. 由于不同季节的气象条件不同, 如冬季气温低, 盛行西北风, 而夏季以东南风为主, 温度较高, 每个季节的污染源有一定的差异, 所以笔者认为选择每个季度的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 作为当季的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 能更合理地反映 SOC 的贡献. 依据 HYSPLIT 模型所作的 72 h 后向轨迹运算 (<http://www.arl.noaa.gov/ready/>), $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 出现时上海受到来自中国东海气团的影响, 外来老化气溶胶的影响较小, 所以选择这些天的 OC/EC 值作为每个季度的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 是合理的. XJH 和 BS 采样点 4 个季节

的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$ 及相应的 SOC 平均含量见表 1.

从表 1 可以看出, 徐家汇和宝山采样点, PM_{2.5} 中 SOC 的年平均浓度分别为 2.72 和 5.07 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, SOC 对 OC 的贡献率在 2 个采样点分别为 30% 和 36%, 说明 SOC 是上海大气细颗粒物中 OC 的重要组成部分, 其中工业区(郊区)的 SOC 贡献率比城区略高. 从 SOC 浓度的季节变化看, 冬季平均浓度要远高于其它季度, 约为年平均 SOC 的 1.5~2 倍, 这与冬季污染物排放量的增加有关, 但冬季 SOC 对 OC 的贡献率是相对最低的. 从表 1 还可以看出, 夏季 SOC 对 OC 的贡献率最高(XJH 和 BS 分别为 37% 和 42%), 这与夏季气温高、日照强烈、光化学作用易于发生的大气条件一致. 本研究的 SOC 的浓度和 SOC 对 OC 的贡献率与 Feng 等^[21] 的结论(约 30%)基本一致.

2.5 降水对 OC、EC 的影响分析

上海属于亚热带季风气候, 温和湿润多雨, 年降水量 1 200 mm 左右. 2008 年采样期间, 约 40% 的样品采集期间有降水现象出现(时间长短不等), 因此降水对本研究期间含碳物质的浓度有较大的影响. 从表 2 可以看出, 春、秋和冬季无降水天气时 OC 和 EC 值明显高于降水天气, 冬季时高出将近 2 倍, 说明冬季降水的清除效率较高. 而夏季有降水现象发生的采样期内 OC、EC 的平均浓度与非降水天气期间没有明显区别, 甚至稍高. 这与夏季的气象条件有很大的关系, 夏季降水天气下通常风速较小, 大气稳定度较高, 不利于污染物的扩散, 如 2008 年夏季降水天气的平均风速为 3.0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 而非降水天气的平均风速为 3.6 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; 同时, 多数降水的持续时间较短, 降水除去的颗粒物的总量较小, 因而在 24 h 的平均结果中未能明显体现.

表 2 徐家汇和宝山采样点有降水 and 无降水天气时 OC 和 EC 的平均浓度

Table 2 Average concentrations of OC, EC in PM_{2.5} in sampling periods with/without precipitation

采样地点	季节	OC 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		EC 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		OC/EC		SOC/OC	
		有降水	无降水	有降水	无降水	有降水	无降水	有降水	无降水
徐家汇(XJH)	春	5.13 ± 1.76	8.32 ± 3.35	3.50 ± 1.11	4.40 ± 1.34	1.51	1.89	0.29	0.40
	夏	5.60 ± 3.02	5.49 ± 2.05	3.54 ± 1.57	3.31 ± 1.16	1.57	1.66	0.33	0.40
	秋	7.17 ± 3.07	8.31 ± 3.94	3.39 ± 1.30	3.56 ± 1.48	2.13	2.31	0.19	0.27
	冬	6.10 ± 3.23	17.11 ± 8.30	2.79 ± 1.70	6.12 ± 1.97	2.34	2.70	0.17	0.29
	全年	6.04 ± 2.87	9.49 ± 6.33	3.35 ± 1.41	4.28 ± 1.81	1.86	2.04	0.25	0.34
宝山(BS)	春	8.04 ± 2.35	13.07 ± 5.28	4.26 ± 1.34	5.35 ± 2.16	1.94	2.51	0.35	0.42
	夏	9.30 ± 5.55	8.67 ± 3.20	4.23 ± 2.10	3.82 ± 1.37	2.14	2.28	0.39	0.45
	秋	10.81 ± 6.22	12.25 ± 7.66	4.70 ± 2.30	4.64 ± 2.30	2.33	2.55	0.29	0.36
	冬	6.58 ± 3.75	22.62 ± 16.27	3.25 ± 1.85	6.45 ± 2.73	2.05	3.20	0.17	0.41
	全年	8.81 ± 4.99	14.10 ± 10.48	4.14 ± 1.99	5.08 ± 2.35	2.13	2.63	0.30	0.41

相比 OC,降水天气下 EC 的变化幅度相对较小,有降水时的 OC/EC 比值小于无降水天气,这是因为 EC 的水溶性小,湿沉降对其影响相对较小,而 OC 中有很大大一部分是水溶性有机物,容易被降水去除. SOC 主要是水溶性有机物,雨除作用的影响更大,同时,有降水时大气光化学反应较弱,二次有机气溶胶的形成减少,所以降水天气时大气细颗粒物中的含碳气溶胶以一次有机气溶胶为主. 表 2 的数据表明,降水天气时 SOC 的浓度及 SOC/OC 比值明显降低,如 BS 冬季无降水天气时的 SOC/OC 比值是有降水时的 2 倍以上.

3 结论

(1) 2007 年 12 月~2008 年 12 月期间宝山采样点 OC 和 EC 的年平均浓度 $[(11.91 \pm 9.00) \text{ 和 } (4.69 \pm 2.24) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$ 明显高于徐家汇采样点 $[(8.10 \pm 5.48) \text{ 和 } (3.91 \pm 1.72) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$,这说明随着生产企业从中心城区的不断外迁,近郊区(工厂密集区)的细颗粒物污染比中心城区更严重.

(2) 徐家汇和宝山的 OC/EC 的平均值分别为 2.01 和 2.42,说明中心城区受机动车尾气的影响更大. 二次有机碳(SOC)是总有机碳的重要一部分,在光化学反应强烈的夏季 SOC 占总有机碳的 40% 左右.

(3) 降水对含碳气溶胶的浓度有明显的影响,冬季无降水天气的 OC 和 EC 平均浓度是有降水时的 2 倍以上. 夏季由于有降水时风速较低、大气稳定度较高,OC 和 EC 平均浓度接近或略高于无降水时的浓度. 降水发生时水溶性较强的 SOC 易被除去,因而 OC/EC 比值降低.

参考文献:

- [1] Nunes T V, Pio C A. Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres [J]. *Atmos Environ*, 1993, **27A**: 1339-1446.
- [2] Novakov T, Penner J E. Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation nuclei concentrations [J]. *Nature*, 1993, **365**: 323-365.
- [3] Cruz C N, Pandis S N. A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei [J]. *Atmos Environ*, 1997, **31**: 2205-2214.
- [4] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* [M]. New York: Wiley-Interscience, 1998. 700-703.
- [5] 郇宁,曾立民,邵敏. 气溶胶中有机碳及元素碳分析方法进展 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2005, **41**(6): 957-964.
- [6] Kirkevåg A, Iverson T, Dahlback A. On radiative effects of black carbon and sulphate aerosols [J]. *Atmos Environ*, 1999, **33**: 2621-2635.
- [7] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols [J]. *Nature*, 2001, **409**: 695-697.
- [8] Bond T C, Streets D G, Yarber K F, *et al.* A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion [J]. *J Geophys Res*, 2004, **109**, doi: 10.1029/2003JD003697.
- [9] Menon S, Hansen J, Nazarenko L, *et al.* Climate effects of black carbon aerosols in China and India [J]. *Science*, 2002, **297**: 2250-2253.
- [10] Jacobson M Z. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming [J]. *J Geophys Res*, 2002, **107**: 4410.
- [11] Ho K F, Lee S C, Yu J C, *et al.* Carbonaceous characteristics of atmospheric particulate matter in Hong Kong [J]. *Sci Total Environ*, 2002, **300**: 59-67.
- [12] 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 [J]. *环境科学*, 2002, **23**(增刊): 54-59.
- [13] 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 [J]. *Atmos Environ*, 2004, **38**: 4447-4456.
- [14] Chow J C, Watson J G, Louie K K, *et al.* Comparison of PM_{2.5} carbon measurement methods in Hong Kong, China [J]. *Environ Pollut*, 2005, **137**: 334-344.
- [15] Ho K F, Lee S C, Cao J J, *et al.* Variability of organic and elemental carbon, water soluble organic carbon, and isotopes in Hong Kong [J]. *Atmos Chem Phys*, 2006, **6**: 4569-4576.
- [16] Duan J C, Tan J H, Cheng D X, *et al.* Sources and characteristics of carbonaceous aerosol in two largest cities in Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**: 2895-2903.
- [17] Dan M, Zhuang G, Li X, *et al.* The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing [J]. *Atmos Environ*, 2004, **38**: 3443-3452.
- [18] Duan F K, He K B, Ma Y L, *et al.* Concentration and chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China: 2001-2002 [J]. *Sci Total Environ*, 2006, **355**: 264-275.
- [19] 胡敏,邓志强,王轶,等. 膜采样离线分析与在线测定大气细粒子中元素碳和有机碳的比较 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(12): 3297-3303.
- [20] Ye B, Ji X, Yang H, *et al.* Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period [J]. *Atmos Environ*, 2003, **37**: 499-510.
- [21] Feng Y, Chen Y, Guo H, *et al.* Characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} samples in Shanghai, China [J]. *Atmos Res*, 2009, **92**: 434-442.
- [22] Yang H, Yu J Z, Ho S S H, *et al.* The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM_{2.5} in Nanjing, China

- [J]. Atmos Environ, 2005, **39**: 3735-3749.
- [23] Cao J J, Wu F, Chow J C, *et al.* Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China[J]. Atmos Chem Phys, 2005, **5**: 3127-3137.
- [24] 李建军,沈振兴,同帆,等. 西安冬春季 PM_{10} 中碳气溶胶的昼夜变化特征[J]. 环境科学, 2009, **30**(5): 1506-1513.
- [25] 陈国海. 上海环境空气污染类型的定位[J]. 上海环境科学, 2003, **22**(4): 230-233.
- [26] Turpin B J, Huntzicker J J. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations[J]. Atmos Environ, 1991, **25A**: 207-215.
- [27] Chen Y, Zhi G, Feng Y, *et al.* Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China[J]. Geophys Res Lett, 2006, **33**, doi:10.1029/2006GL026966.
- [28] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood[J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**: 1716-1728.
- [29] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. Atmos Environ, 1995, **23**: 3527-3544.
- [30] Chow J C, Watson J G, Lu Z, *et al.* Descriptive analysis of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX[J]. Atmos Environ, 1996, **30**: 2079-2112.
- [31] Turpin B J, Huntzicker J J. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations[J]. Atmos Environ, 1991, **25A**: 207-215.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址:<http://www.hjkx.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能,欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题,请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址:北京市海淀区双清路18号《环境科学》编辑部

邮 编:100085

电 话:010-62941102,010-62849343

传 真:010-62849343

E-mail:hjkx@rcees.ac.cn

网 址:www.hjkx.ac.cn