引用格式: 刘子贺, 常运华, 鲍孟盈, 等. 上海重霾期 PM_{2.5}碳质组分污染特征及来源分析 [J]. 科学技术与工程, 2019, 19(11): 328-338 Liu Zihe, Chang Yunhua, Bao Mengying, et al. Pollution characteristics and source analysis of PM_{2.5} carbonaceous components in shang hai heavy duty period [J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(11): 328-338

上海重霾期 PM_{2.5} 碳质组分污染 特征及来源分析

刘子贺¹ 常运华^{1*} 鲍孟盈¹ 章炎麟¹ 曹 芳¹ 陈 耿¹ 邵生成¹ 范美益¹ 刘寿东² (南京信息工程大学大气环境中心¹ 应用技术学院² 南京 210044)

摘 要 基于 Sunset 碳分析仪对上海城区冬季重污染期 PM_{2.5}中的有机碳(OC)和元素碳(EC)浓度展开为期一个月(2014年 12月1日~31日)的小时分辨率在线连续监测,并采用优化的最小 R^2 算法对二次有机气溶胶(SOC)含量进行了估算。观测 期间的 PM_{2.5}、OC 和 EC 的平均浓度(mean ±1 σ)分别为(67.5±40.5) µg·m⁻³ (9.9±4.8) µg·m⁻³ (3.1±1.7) µg·m⁻³,其 中总碳 TC 占 PM_{2.5}质量浓度比重为 32.2%。OC/EC 的平均值为 3.5 SOC 的浓度(2.4±2.3) µg·m⁻³,占 OC 比重为 24.5%。 EC 浓度的日变化与车流量一致,呈现出显著的早晚高值,表明机动车是上海 EC 的主要污染源。SOC 浓度在午后达到极大 值,说明光化学反应是 SOC 形成的重要过程。对采样期间的一次典型污染事件(15日 20:00~16日 5:00)进行来源分析发 现,来自于生物质燃烧输送和机动车一次排放的贡献较少;而 SOC 占 OC 的比重明显高于非污染期间 表明二次成核是雾霾期 有机气溶胶污染的关键过程。

关键词 PM _{2.5}	有机碳	元素碳	生物质燃烧	MRS 法
中图法分类号	X513;	文献标志	。 码 B	

改革开放四十年来,中国经济社会在较短时间 内取得了举世瞩目的发展成就。但与此同时,也造 成了多种污染物集中、大量释放到大气中。这些污 染物及其产物在大气中相互发生复杂的化学反应, 最终形成大气复合污染^[1],以高浓度细颗粒物(空 气动力学直径小于或等于 2.5 μm 的颗粒物,即 PM_{2.5})污染为显著特征的重霾频繁侵袭中国,给经 济社会和人群健康造成了巨大损失^[2],已成为当前 亟待解决的大气复合污染问题之一^[3,4]。

大气气溶胶(aerosol)也称大气颗粒物(particulate matter,PM),是指悬浮在大气中的固体微粒和 液体微粒所构成的稳定混合体系;根据空气动力学 直径(Da),可以分为总悬浮颗粒物(TSP, $Da \leq$ 100 µm)、可吸入颗粒物($PM_{10}, Da \leq$ 10 µm)和细颗 粒物($PM_{2.5}, Da \leq$ 2.5 µm)。大气颗粒物(大气气溶 胶)是最重要的大气污染物之一。大气细颗粒物 ($PM_{2.5}$)对人体健康、大气环能见度及全球气候变化 产生重要影响,近年来已成为城市大气环境研究的 重点^[5]。碳质气溶胶是 PM_{2.5}的重要组成部分^[6], 包括有机碳(organic carbon, OC)和元素碳(elemental carbon, EC)。OC 来源于直接排放的一次有机 气溶胶(primary organic aerosol, POA)和挥发性有机 物通过大气光化学氧化作用形成的二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA),以及非燃烧过程 (主要指生物体,如细菌、病毒、花粉和袍子等,植物 碎屑以及土壤扬尘和沙尘暴等)来源的有机质。EC 主要来源于化石燃料或木材等生物质的高温不完全 燃烧排放^[7 8]。大气细颗粒物(PM_{2.5})对全球气候 变化和人体健康等具有重要的影响,它能散射和吸 收太阳光使全球辐射平衡受到破坏,可诱发呼吸系 统、心血管疾病和机体突变等,对人体健康造成巨大 的伤害^[9] 碳质气溶胶在大气中的累积是大气能见 度降低, 灰霆现象发生的主要原因。

目前,含碳气溶胶已经成为国内外研究的热点 之一,国外从20世纪70年代就逐步开展了对OC、 EC浓度水平、测试方法、组成来源、气候效应、形成 机理等方面的研究。中国对于OC、EC的研究起步 相对较晚,早期多集中在一些特大城市^[10]。主要通 过离线膜采样然后分析OC、EC质量浓度侧重于不 同地区的时空变化,粒径分布和污染特征。Cao 等^[11]在全国14个城市站点进行了冬、夏季同步观 测,分析了不同城市OC、EC的浓度水平和时空分布

²⁰¹⁸ 年 11 月 16 日收到 国家重点研发计划(2017YFC0210101)、 国家自然科学基金(41705100,91644103,41603104)、江苏省自然 科学基金(BK20170946)和江苏省高校面上项目(17KJB170011)资助 第一作者简介:刘子贺(1996—),男,硕士研究生。研究方向:大气 环境, E-mail: 20161212277@ nuist. edu. cn。

^{*} 通信作者简介: 常运华。E-mail: changy13@ nuist. edu. cn。

特征 同时利用 EC 示踪法估算了 SOC 结果表明中 国城市大气环境中 OC、EC 浓度表现出夏季低 冬季 高的变化特征,OC浓度范围在13.8~38.1 µg• m⁻³ EC 浓度为 3.6~9.9 μg•m⁻³。成海荣等^[12]对 武汉市城区 PM, 中碳组分来源研究显示 OC, EC 主要受汽车尾气和生物质燃烧共同影响,但是对实 时大气气溶胶 OC、EC 质量浓度在线连续监测研究 较少,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。与此同时,上海的车辆拥有量 迅速增加 从 1996 年的 46.6 万辆上升到 2014 年超 过400万辆,对上海城区空气质量造成了巨大的归 力 城市灰霆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 不油型并重的复合型污染^[13]。通过对上海市浦东 地区 2014 年 12 月份大气 PM, 5中 OC、EC 质量浓度 在线连续监测,了解影响上海市 PM25中含碳物质浓 度变化 探索大气细颗粒物的来源 以期为大气颗粒 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 采样点位

上海市(121°29′E,31°14′N) 是中国直辖市、国 家中心城市 属北亚热带季风性气候,冬季盛行西北 风,全年平均气温17.4 ℃,年均降水量1200 mm, 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,占地面积6340.5 km²,人口超过 2700万,汽车保有量超过270万。采样点(图1所 示)位于上海浦东环境监测中心(121°54 E´,31°23´ N)的楼顶(离地18 m高),周围无明显局地污染源,



图 1 上海市采样点位 Fig. 1 Sampling sites of PM_{2.5} in Shanghai

此站点位于上海中东部,距离上海城市中心(人民 广场)约5 km,是典型的城市混合源区(办公、商 业、居民和交通源)。

- 1.2 样品分析
- 1.2.1 OC 和 EC 的测定

样品采集利用美国 Susnet Lab 公司研制和生产 的 RT-4 型有机碳元素碳分析仪对 2014 年 12 月 01 日~12月31日上海浦东环境监测站点 OC、EC 进 行在线监测。该仪器可实现在线半自动连续监测大 气气溶胶中 OC、EC 浓度,对上海浦东环境监测站 点 12 月份一整月(冬季)进行实时在线检测大气气 溶胶中 OC、EC 浓度,仪器采样口距离地面高约 5 m,加装旋风 PM25切割头,采样流量为 8 L· min⁻¹,测定周期为1h,时间分辨率高。其中包括 45 min 采样和 15 min 样品分析。气流通过采样口 进入仪器并通过一个溶蚀器去除大气中挥发性有机 物(VOC)的影响 最后沉积在一张直径 17 mm 的石 英膜上;为了防止过滤器上固定颗粒物的累积以及 氧气注入前过滤器中碳的催化氧化。从而影响分析 仪的精确度,因此每3~5d更换一次石英纤维过 滤 检查激光校准因子。

该仪器测量原理为热光透射法(thermal-optical transmittance method, TOT),测定方法选择 Rt-NIOSH 5040。基本原理是在分析过程中引入一束 激光用来监测滤膜对激光的响应信号,确定 OC 与 EC 的分割点,以校正炭化所引起的误差。样品在石 英膜上并在氦气的非氧化环境中逐级升温至 840 ℃ 改使 OC 被加热挥发验室样品。该过程中 也有部分 OC 被碳化即(pyrolyzed carbon, PC),在 此炉温下保持一段时间后冷却至 550 ℃;此后样品 又在氦气/氧气混和气(He/O₂)环境中逐级升温至 850 ℃,该过程中 EC 被氧化分解为气态氧化物。 这两个步骤中所产生的分解产物都随氦气(He)进 入二氧化锰(MnO₂)氧化炉被转化为 CO₂后,由非红 外色散法(NDIR) 定量检验. 整个过程中都有两束激 光照在石英膜上。波长分别为 658 nm 和405 nm 这 样在 OC 碳化时激光的透射光的强度会逐渐减弱, 而 He 切换成 He/O, 同时加温时 随着 PC 和 EC 的 氧化分解激光之透射光会逐渐增强。当透射光的强 度恢复到起始强度时 这一时刻就定义为 OC/EC 分 割点、亦即该时刻之前检测到的碳量就定义为样品 的 OC [如果有无机碳酸盐(CC) 存在时,则是OC+ CC]而其后检测到的碳量则对应于样品中 EC。

每次样品分析结束后,仪器都会通入定量的氦 气/甲烷(He/CH₄)标气,用CH₄标准峰来定量样品 分析结果和校正 NDIR 在每次样品分析过程中可能 发生的漂移。每周定期用浓度为 4.207 $\mu g/\mu L$ 的标准蔗糖溶液取 10 μL 注入进行外标校正,采用内外标联合校正确保仪器具有较高的精准度。测定的OC、EC 浓度检出限为 0.5 $\mu g^{\bullet}m^{-3}$ 。

1.2.2 SOC 的估算

二次气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分。 Turpin 等^[14]提出的 EC 示踪法进行 SOC 的测定。 EC 来自化石燃料和生物质等不完全燃烧的直接排 放,一次燃烧排放 EC 的同时也伴随产生有机碳 OC 因此,EC 可作为指示燃烧排放 OC 的示踪物。 假设 EC 与一次有机碳(POC)具有相同的来源,并 假定一个具有代表性的(OC/EC)_{pri}值,测量的 OC/ EC 值超过该比例的部分,可以被认为是 SOC 造 成的。

$$SOC = OC_{total} - OC_{pri}$$
(1)

 $OC_{pri} = EC(OC/EC)_{pri}$ (2)

式中、OCtotal和EC为观测的OC、EC浓度值、OCtri代 表一次有机碳。关于(OC/EC)_{ni}的确定,Castro 等^[15]提出可以用采样期间(OC/EC) 最小值 来代替 (OC/EC) m; 因为当 OC/EC 达到最小值时 SOC 和 非燃烧生成的 POC 可以被忽略。Lim 和 Turpin^[16] 等提出 将 OC/EC 比值按从小到大排列 取最小的 前 10%~20% 的样品,对 OC、EC 进行回归分析,最 终得到(OC/EC)_{mi}。这两种方法目前被广泛应 用^[17]。但 EC 示踪法要求污染来源相对单一和稳 定 但实 际大气条件经常波动 不可能达到理想状 态 气象因素和气流输送以及排放源 等都会影响 OC/EC 比值^[18]。采用了 MRS(minimum r squared method, MRS) 方法^[19] 即最小 R 平方法估算 SOC, 即假设连续的不同的(OC/EC) ni值,将计算得到的 SOC 与 EC 做相关性分析 ,得到的最小 R^2 值对应的 (OC/EC)_{ni}值为所需的(OC/EC)_{ni}值。因为此时 SOC 与 EC 关性最差 说明二次污染影响最弱。MRS 方法与传统的(OC/EC) 最小比值法进行对比研究, 发现用 MRS 方法计算的不确定性最小,可以更好地 反映 SOC 的污染特征。因此选取 MRS 方法进行 SOC 的估算。如图 2 计算的 OC, i值为 2.38。 1.2.3 数据来源和分析方法

利用后向轨迹模型与卫星火点数据追溯污染物 来源 使用 NOAA 数据资料建立了 HYSPLIT 后向轨 迹模型对流向上海浦东的气流轨迹进行模拟,时间 后推 48 h,高度使用(m-AGL) 500 m 高度。气象数 据包括气温(T)、相对湿度(RH)、风速(WS)等,时 间间隔为 1 h,采样期间平均温度 6.1 °C,平均风速 2.2 m·s⁻¹,平均相对湿度 58%,卫星火点数据下载 自美国国家航空航天局(NASA) 官网(https://earth-





Fig. 2 $\,$ MRS method calculation (OC/EC) $_{\rm pri}$

data. nasa. gov/firms) 。

2 结果与讨论

2.1 碳质组分特征分析

2.1.1 PM2.5 及其 OC、EC 浓度变化特征

采样期间,上海浦东 $PM_{2.5}$ 质量浓度为 16~ 318 μ g·m⁻³,平均浓度为(112.1±57.2) μ g·m⁻³。 高于中国环境空气质量(GB 3095—2012)日平均二 级标准浓度限值 75 μ g·m⁻³。根据中国 $PM_{2.5}$ 检测 网空气质量新标准, $PM_{2.5}$ 浓度超过 150 μ g·m⁻³空气 质量就定义为重度污染,此次采样期间,将 $PM_{2.5}$ 值 大于 150 μ g·m⁻³持续时间 3 h 以上定义为严重污染 事件,从图 3 可以看出,采样期间发生四次重度污染 事件,第一个污染过程发生在 12 月 8 日 0 点~12 月 8 号凌晨 5 点, $PM_{2.5}$ 平均浓度为172.7 μ g·m⁻³; 第二个污染过程出现在 12 月 15 日 20:00~12 月 16 日凌晨 5:00 $PM_{2.5}$ 平均浓度为 175.3 μ g·m⁻³; 第三 个污染过程出现在 12 月 24 日 19:00~12 月 25 日



Fig. 3 Daily Variation of PM2.5, OC, EC mass concentrations

19 卷

00:00 PM_{2.5}平均值 181.6 μg·m⁻³; 第四个污染过程 出现在 12 月 29 日 20:00 ~ 12 月 29 日 23:00 PM_{2.5} 平均值 151.8 μg·m⁻³。

11 期

此次采样时间段 OC、EC 质量浓度与其他城市 相比较如表 1 所示(TOT: 热光投射法, TOR: 热光反 射法),低于文献报道的上海徐家汇、宝山冬季的结 果^[20],但在这四次污染事件发生时 OC、EC 浓度值 都要高于徐家汇地区和宝山地区,采样期间上海浦 东地区的 OC、EC 质量浓度同样低于受生物质燃烧 影响严重的万州^[21]、西安^[22]地区,高于同为近海城 市广州^[23]。与国外城市相比,采样期间上海的 OC、 EC 质量浓度要远低于生物质燃烧污染严重的印度 德里^[24],甚至在四次污染事件发生时 OC、EC 质量 浓度也是低于印度德里地区。但与西班牙^[25]、意大 利^[26]临海国家相比 OC、EC 质量浓度是偏高的。

表1	国内外城市大气细粒子中碳质组分浓度特征
Table 1	Concentration characteristics of carbonaceous

components in fine particles of the city at china and abroad

采样点	采样年份 (冬季)	分析 方法	OC/ (μg• m ⁻³)	EC/ (μg• m ⁻³)	OC/ EC	SOC/ (μg• m ⁻³)	SOC/ OC	文献
上海浦东	2014	TOT	9.9	3.1	3.1	2.76	25.4%	本研究
兰州	2012	TOR	35.39	13.8	2.58	3.26	14.4	[28]
广州	2006	TOR	8.5	4.8	2.0	6.1	25.2%	[23]
万州	2013	TOR	16.8	6.9	2.43	-	-	[26]
西安	2013	TOT	38.3	7.2	5.3	-	-	[27]
杭州	2013	TOR	23.7	5.0	5.3	9.2	40%	[29]
玉林	2016	TOR	14.5	6.74	4.6	6.74	62.1%	[27]
德里 (印度)	2011	ТОТ	54. 1	10.4	5.2	25	47%	[24]
阿拉贡 (西班牙)	2011	тот	3.6	1.1	4.7	-	-	[25]
罗马涅 (意大利)	2013	ТОТ	6.9	2.2	3.3	-	-	[26]
上海 宝山	2008	TOR	16.0	5.1	2.73	7.4	31%	[20]
上海 徐家汇	2008	TOR	13.2	4.9	2.6	3.9	24%	[20]

采样期间上海浦东 OC 质量浓度与 $PM_{2.5}$ 的相 关系数为 0.75 EC 质量浓度与 $PM_{2.5}$ 的相关系数为 0.73(图4) ,OC 和 EC 的变化趋势与 $PM_{2.5}$ 浓度变化 趋势相似,说明采样点附近的排放源在采样期间比 较稳定,有机物(OM)的总量通过 OM = 1.6 × OC^[25] 来估算 那么总碳气溶胶 TC = 1.6 × OC + EC ,此次 采样期间 OC 和 EC 的平均浓度分别为(9.9 ± 4.8) μ g·m⁻³和(3.1 ± 1.7) μ g·m⁻³,总碳 TC 占 $PM_{2.5}$ 比重为 32.2%;第一次污染事件(12-08, 00:00 ~ 12-08 ρ 5:00) OC 和 EC 的平均浓度分别为 (20.8 ± 4.5) μ g·m⁻³和(6.7 ± 1.4) μ g·m⁻³,总碳 TC 占 PM_{2.5}比重为 23. 2%; 第二次污染事件(12-15, 20:00~12-16 ρ 5:00) OC 和 EC 的平均浓度分别为 (21.7±1.6) μ g·m⁻³和(5.5±0.7) μ g·m⁻³,总碳 TC 占 PM_{2.5}比重为 23. 1%; 第三次污染事件(12-24, 19:00~12-25 ρ 0:00) OC 和 EC 的平均浓度分别为 (18.3±1.1) μ g·m⁻³和(5.7±0.7) μ g·m⁻³,总碳 TC 占 PM_{2.5}比重为 19. 4%; 第四次污染事件(12-29, 20:00~12-29 23:00) OC 和 EC 的平均浓度分别为 (23.8±2.3) μ g·m⁻³和(8.1±1.2) μ g·m⁻³,总碳 TC 占 PM_{2.5}比重为 30.6%。





2.1.2 SOC 浓度值分析

OC 和 EC 的比值还可用于评价和估算碳质气 溶胶的二次来源贡献,从图 5 可以看出四次污染过 程发生时 SOC 浓度值升高 SOC 占 OC 比重增加,使 用 MRS 方法算出采样期间 SOC 的平均浓度为 (2.76 ± 1.9) µg·m⁻³,SOC 对 OC 的平均贡献为 25.4%,说明 SOC 是上海浦东大气 PM_{2.5}中 OC 的重 要组成部分,与其他城市相比较(表 1) SOC 对 OC 贡献率 24% 近似,低于冬季上海宝山地区 SOC 对 OC 贡献率的 31%^[20]。与外市相比,远低于受碳质 气溶胶污染严重的玉林市^[27] 同时要远高于主要受
城市燃煤和汽车尾气直接污染源影响的兰州市^[28]、
杭州市^[29] 与广州市 SOC 对 OC 的贡献率近似^[23]。
2.1.3 PM_{2.5}值及其 OC、EC、SOC 质量浓度变化以

及日小时平均变化与气象因子关系

从此次采样时间段风速、温度、相对湿度以及 PM_{2.5}的时间序列图(图6)可以看出 PM_{2.5}浓度值相 对较高的时候,风速偏低湿度偏高温度偏高。这种 天气状况下不利于污染物扩散 PM_{2.5}浓度值高。从 图 2 和图 6 对比中可以发现,相对湿度 < 60%,EC 浓度普遍偏低,高浓度的 EC 基本布在相对湿度 > 60%,T < 6 ℃ 通常在此低温高湿的条件下风速也 是偏低的。

对采样期间每日每小时的观测资料以及气象资料进行小时平均 得到每个时刻的平均 OC、EC 质量 浓度(图 7) 以及每个时刻的平均风速、平均相对湿

度、平均温度以及 PM25值(图8) 从图3 可以看出 18:00(清晨) 06:00(夜晚) 的 OC、EC 质量浓度要大 于 06:00~18:00(白天) 的 OC、EC 质量浓度,夜晚 OC 质量浓度(10.8 ± 1.0) µg•m⁻³,EC 质量浓度 (3.2±0.9) µg·m⁻³,白天 OC 质量浓度(8.9± 0.4) $\mu g \cdot m^{-3}$ EC 质量浓度(2.8 ± 0.3) $\mu g \cdot m^{-3}$ 。 从中可以看出,采样期间各气象要素的特征(图8) 主要体现在夜间的温度低于白天、夜间的相对湿度 高于白天 低温高湿的环境更利于二次有机气溶胶 的生成 再加上静小风的气象条件 夜间相对较低的 风速使得空气中的污染物不易被扩散,且夜间边界 层高度较低,大气较为稳定,不容易产生对流.这样 的气象条件是造成夜晚 OC、EC、PM25 质量浓度高的 重要原因。图7还可以得知 OC、EC 质量浓度在白 天 06:00~9:00 以及 18:00~20:00 这两个时间段 要高于白天其余时间段 因为这两个时间段正好是









Fig. 7 The average hour concentration of OC、EC and SOC daily variation during sampling



图 8 采样期间气象因子平均日小时变化



上下班早晚高峰期,车辆尾气排放导致 OC、EC 质量 浓度升高。而 SOC 的质量浓度在中午 11:00~ 14:00 以及 18:00~20:00 这两个时间段是高于其 他时间段的,太阳的高辐射以及车流量的提高促进 了二次气溶胶的生成,导致这两个时间段 SOC 质量 浓度较高。温度、相对湿度以及风速对 OC、EC 的相 关性如图 9 所示。温度以及风速与 OC、EC 的质量 浓度呈现负相关的关系,而相对湿度与 OC、EC 的质 量浓度呈现正相关的关系。无论是 OC 还是 EC 的 质量浓度与风速的相关性要大于与温度和湿度的相 关性,OC、EC分别与风速的相关性为0.7以及 0.78。而温度与OC、EC的相关性要稍微大于与相 对湿度的相关性。SOC与气温的相关性最强,气温 升高有利于光化学反应生成二次气溶胶。

2.2 四次污染时段分析

大气气溶胶的 EC 主要来自于一次排放且在大 气中比较稳定 而 OC 既来自一次排放,也来自二次 转化。根据 OC 与 EC 之间的相关关系及 OC/EC 比值与一次气溶胶的相应比值比较来判断二次有机 气溶胶的产生。因此,OC 与 EC 相关关系及 OC/



图 9 T、RH、WS 分别与 OC、EC、SOC 在采样期间相关性 Fig. 9 Correlation between T, RH and WS with OC, EC and SOC during sampling

EC 比值可以在一定程度上反映气溶胶的来源。OC 和 EC 的比值为 1.0~4.2 表明有柴油和汽油车的 尾气排放,比值为 3.8~13.2 表明存在生物质燃烧 排放 2.5~10.5 表明燃煤排放^[30-32]。此次污染 事件 OC 与 EC 比值范围 2.1~4.7,此次采样期间 OC/EC 平均比值为 3.2 气溶胶主要来自柴油和汽 车尾气排放。由图 10 可见,OC、EC 在第一、三、四 重污染期相关性较好, *R*平方值分别为 0.83、0.46 和 0.99,说明这三次污染阶段含碳气溶胶来源相对 单一,可能主要来交通排放源,而第二次重污染阶段 *R* 值 0.12,OC、EC 相关性差来源相对复杂,OC、EC 比值为 4,主要可能包括外来生物质燃烧以及本地 交通排放源。

2.3 第二次重污染时段分析

第二次重污染期(12-15 20:00—12-16 05:00) 重污染持续时间更久,PM_{2.5}值相对较高,且 OC 与 EC 的相关性较差,来源相对复杂,除本地车辆尾气 排放,还存在外来污染源,为了探究本次污染的来 源,本研究利用 NOAA 数据资料建立 HYSPLIT 后向 轨迹模型对 15、16 号之间污染时期进行模拟(图 11) ,从图 11、图 12 中可知 ,15 号到达上海浦东的气 团主要来源于上海的西北部地区 ,途经江苏与安徽 交界等地最后到达上海. 根据 NASA 官网 12 月11 ~ 13 日的火点数据(图 12)可以看出 12 月 11 ~ 13 日 这两天安徽西南部、安徽和江苏交界等地有相对密 集的火点 *4*8 h 后上海浦东 PM_{2.5}中 SOC 浓度达到 高峰(图 13),所以推测来自安徽西南部、安徽和江 苏交界等地生物质燃烧的远距离传输以及由其排放 的颗粒物老化产生的 SOC 是造成南京北郊 15、16 号之间污染的重要原因之一。

3 结论

(1) 2014 年上海浦东观测期间 OC 和 EC 的平均浓度分别为(9.9±4.8) μg·m⁻³、(3.1±1.7) μg·m⁻³ 总碳 TC 占 PM_{2.5}比重为 32.2%, OC/EC 的平均值为 3.5, OC、EC 在细颗粒物中占的比重更大,对细颗粒物贡献更为显著, SOC 占 OC 比重为 24.5% 表明上海浦东的存在二次污染,并发生了四次严重污染事件(PM_{2.5}值大于 150 μg·m⁻³并持续 3 h以上)。





(2) 采样期间对上海浦东的 PM_{2.5}、OC、EC 和



图 11 12 月 15 日 48 h 后向轨迹模拟 Fig. 11 48h backward trajectories of air mass arriving northern

suburbs of Nanjing in December 15th



图 12 12 月 11~13 日火点数据

Fig. 12 Fire point data during December 11th to December 13th

SOC 以及温度、相对湿度以及风俗进行小时平均, PM_{2.5}、OC、EC 和 SOC 浓度都体现出夜晚 > 白天的 特征,因为夜晚的风速小于白天,不利于污染物的扩 散,并且夜晚空气的相对湿度远高于白天,容易产生 更多的 SOC。OC、EC 与风速的相关性要好于与相 对湿度以及温度的相关性。OC、EC 浓度在白天 06:00~9:00 以及 18:00~20:00 这两个时间段要 高于白天其余时间段,因为这两个时间段正好是上





下班早晚高峰期,车辆尾气排放导致 OC、EC 质量浓 度升高. 温度的升高以及车流量提高导致 SOC 的质 量浓度在中午 11:00~14:00 以及 18:00~20:00 这 两个时间段是相对较高的。

(3) 第二次重污染时间 OC 和 EC 的平均浓度 分别(21.7±1.6) μg•m⁻³和(5.5±0.7) μg•m⁻³, 总碳 TC 占 PM_{2.5}比重为 23.1% ,SOC 对 OC 的平均 贡献为 40% ,二次污染程度严重。OC 与 EC 平均比 值 4 ,表明此次污染事件主要可能受到柴油和汽油 车尾气排放的影响以及外来生物质燃烧污染源。

(4) PM_{2.5}、SOC 浓度在第二次重污染阶段 15~ 16 号之间达到高峰 根据后向轨迹和火点数据分析 可知上海浦东在 15~16 号受到来自安徽西南部、安 徽和江苏交界等地生物质燃烧远距离输送的影响。

参考文献

- 1 朱 彤,尚 静,赵德峰,等.大气复合污染及灰霾形成中非均 相化学过程的作用[J].中国科学 2010 40(12):1731-1740 Zhu Tong, Shang Jing, Zhao Defeng, et al. The roles of heterogeneous chemical processes in the formation of an air pollution complex and gray haze[J]. Science China, 2010 40(12):1731-1740
- 2 陈仁杰 ,阚海东,等.雾霾污染与人体健康[J].自然杂志 2013, 35(5):342-344

Chen Renjie , Kan Haidong , et al. Smog pollution and human health [J]. Chinese Journal of Nature , 2013 35(5) : 342-344

- 3 Dockery D W Xu X Spengler J D et al. An association between air pollution and mortality in six U S cities [J]. New England Journal of Medicine ,1993 329(24):1753-1759
- 4 Samet J M ,Domimici F ,Curriero F C ,et al. Fine particulate air pollution and mortality in 20 U S cities ,1987-1994 [J]. New England Journal of Medicine 2000 ,343(24) : 1742-1749
- 5 Muyzer G ,Waal E C ,Uiterlinden A G. Profiling of complex microbial

population by denaturing gradient gel electrophorephoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified gene coding for 16SrRNA [J]. Applied and Environmental Microbiology ,1993 ,59(3):695-700

- 6 段凤魁,贺克斌,刘咸德,等. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和 元素碳[J]. 环境工程学报,2007,1(8),1-8 Duan Fengkui, He Kebin, Liu Xiande, et al. Review of carbonaceous aerosol studies: Organic carbon and elemental carbon [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007,1(8),1-8
- 7 Cao J J , Lee S C , Ho K F , et al. Spatial and seasonal variations of atmosphere carbon in Pearl Delta Region , China [J]. Atmos Environ , 2004 38:4447-4456
- 8 Na K ,Sawant A A ,Song C ,et al. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County ,California [J]. Atmos Environ 2004 38: 1345–1355
- 9 Lelieveld J, S Evans J, M Fnais, et al, The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale [J]. Nature, 2015, 525(7569): 367-371
- 10 Chan C , Yao X. Air pollution in mega cities in China [J]. Atmospheric Environment , 2008 , 42(1):1-42
- 11 Cao J J , Lee S C , John G Watson , et al. Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China [J]. Journal of Geophysical Research , 2007 , 112(D22) : 88-97
- 12 成海荣,王祖武,冯家良,等.武汉市城区大气 PM_{2.5}的碳组分与 源解析[J]. 生态环境学报 2012,21(9):1574-1579 Cheng Hairong, Wang Zuwu, Feng Jialiang, et al. Carbonaceous species composition and source apportionment of PM_{2.5} in urban atmosphere of Wuhan[J]. Ecology and Environment Sciences, 2012, 21(9):1574-1579
- 13 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
 Chen Guohai. Orientation of the types of Shanghai air pollution[J]. Shanghai Environmental Sciences, 2003 22(4):230-233
- 14 Turpin B J , Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. Atmospheric Environment , 1995 , 29(23): 3527-3544
- 15 Castro L M , Pio C A , Harrison R M , et al. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. Atmospheric Environment , 1999 , 33 , 2771-2781
- 16 Lim H J , Turpin B J. Origins of primary and secondary organic aerosol in atlanta: results of time-resolved measurements during the Atlanta supersite experiment [J]. Environmental Science Technology , 2002 , 36 , 4489-4496
- 17 郑 玫,闫才青,李小滢,等. 二次有机气溶胶估算方法研究 进展[J]. 中国环境科学,2014(3):555-564 Zheng Mei, Yan Caiqing, Li Xiaoying, et al. A review of methods for quantifying secondary organic aerosol[J]. China Environmental Sciences,2014(3):555-564
- 18 Pio C , Cerqueira M , Harrison R M , et al. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon [J]. Atmospheric Environment ,2011 ,45 ,6121-6132
- 19 Wu C , Zhen Yu J. Determination of primary combustion source organic carbon-to-elemental carbon (OC / EC) ratio using ambient

OC and EC measurements: secondary OC-EC correlation minimization method [J]. Atmospheric Chemistry and Physics , 2016 , 16 (8):1-25

- 20 王杨君,董亚萍,冯加良,等.上海市PM_{2.5}中含碳物质的特征 和影响因素分析[J].环境科学,2010,31(8):1755-1761 Wang Yangjun, Dong Yaping, Feng Jialiang, et al. Characteristics and Influencing Factors of Carbonaceous Aerosols in PM_{2.5} in Shanghai[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2010,31(8):1755-1761
- 21 李红丽. 万州城区夏冬季 PM_{2.5} 中化学组分特征研究 [D]. 成都: 西南大学, 2014

Li Hongli. Research of the chemical composition characteristics of $PM_{2.5}$ in Wanzhou city in summer and winter [D]. Southwest University , 2014

- 22 He Q , Guo W , Zhang G , et al. Characteristics and seasonal variations of carbonaceous species in $PM_{2.5}$ in Taiyuan , China [J]. Atmosphere , 2015 , 6(6) : 850-862
- 23 朱李华,陶 俊,张仁健,等.冬夏季广州城区碳气溶胶特征 及其与 0₃ 和气象条件的关联[J].环境科学学报,2010,30 (10):1942-1949

Zhu Lihua , Tao Jun , Zhang Renjian , et al. Characteristics of the carbonaceous in PM2.5 and its relation to O_3 and meteorological conditions in the urban Guangzhou area in winter and summer[J]. Acta Scientiae Circumstantiae , 2010 , 30(10) : 1942–1949

- 24 Tiwari S , Srivastava A K , Bisht D S , et al. Assessment of carbonaceous aerosol over Delhi in the Indo-Gangetic Basin: characterization , sources and temporal variability [J]. Natural Hazards , 2013 , 65(3):1745-1764
- 25 Turpin B , Ho-JinLim. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass [J]. Aerosol Science & Technology , 2001 , 35(1):602-610
- 26 Costa V , Bacco D , Castellazzi S , et al. Characteristics of carbonaceous aerosols in Emilia-Romagna (Northern Italy) based on two

fall/winter field campaigns $[\,J\,].$ Atmospheric Research , 2015 , 167: 100–107

- 27 黄炯丽,陈志明,莫招育,等. 广西玉林市大气 PM₁₀和 PM_{2.5}中 有机碳和元素碳污染特征分析 [J]. 环境科学,2018(1):27-37 Huang Jiongli, Chen Zhiming, Mo Zhaoyu, et al. Characteristics of organic and elemental carbon in PM₁₀ and PM_{2.5} in Yulin City [J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2018(1):27-37
- 28 李 刚,石广玉,李宏宇,等.冬季兰州城市大气 PM_{2.5}中碳气 溶胶的污染特征[J].中国科学院大学学报,2014,31(3): 439-443

Li Gang , Shi Guangyu , Li Hongyu , et al. Pollution characteristics of carbonaceous aerosols in $PM_{2.5}$ during winter in Lanzhou [J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences , 2014 , 31 (3):439-443

29 李立伟,戴启立,毕晓辉,等.杭州市冬季环境空气 PM_{2.5}中碳 组分污染特征及来源[J].环境科学研究,2017,30(3): 340-348

Li Liwei , Dai Qili , Bi Xiaohui , et al. Characteristics and sources of carbonaceous species in atmospheric PM_{2.5} during winter in Hangzhou [J]. Research of Environmental Sciences , 2017 , 30 (3) : 340-348

- 30 Schauer J J ,Kleeman M J ,Cass G R , et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1 – C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicle [J]. Environmental Science and Technology 2002 36 (6):1169–1180
- 31 He L Y , Hu M , Huang X F , et al. Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking [J]. Atmospheric Environment , 2004 , 38(38): 6557-6564
- 32 Chen Y , Zhi G , Feng Y , et al. Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China [J]. Geophysical Research Letters , 2006 , 33 (20): L20815

Pollution Characteristics and Source Analysis of PM_{2.5}Carbonaceous Components in Shanghai Heavy Duty Period

LIU Zi-he¹ , CHANG Yun-hua^{1*} , BAO Meng-ying¹ , ZHANG Yan-lin¹ ,

CAO Fang¹, CHEN Geng¹, SHAO Sheng-cheng¹, FAN Mei-yi¹, LIU Shou-dong²

(Yale ~ NUIST Center on Atmospheric Environment¹ School of Atmoshperic Physics², Nanjing University of

Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

[Abstract] Based on the sunset carbon analyzer, the hourly resolution of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) concentrations in PM_{2.5} during heavy winter pollution in Shanghai City was carried out for one month (December 1 to 31, 2014). On-line continuous monitoring and estimation of secondary organic aerosol (SOC) content using the optimized minimum R2 algorithm. The average concentration of PM_{2.5}, OC and EC during observation (mean $\pm 1\sigma$) was (67.5 ± 40.5) μ g·m⁻³, (9.9 ± 4.8) μ g·m⁻³, (3.1 ± 1.7) μ g·m⁻³, where in the total carbon TC accounts for 32. 2% of the mass concentration of PM_{2.5}. The average value of OC/EC is 3.5, and the concentration of SOC is (2.4 ± 2.3) μ g·m⁻³, accounting for 24.5% of OC. The daily variation of EC concentration is consistent with OC, showing a significant morning and evening high value, indicating that the motor vehicle is the main source of pollution for Shanghai EC. The SOC concentration. Source analysis of a typical pollution event during sampling (from 20:00 to 5:00 on the 15th) found that there is less contribution from biomass combustion and primary emissions from motor vehicles. The proportion of SOC to OC is significantly higher than that of non-polluting period, indicating that secondary nucleation is the key processes in the organic aerosol pollution during the haze period.

[Key words] PM_{2.5} organic carbon elemental carbon biomass burning MRS method