

南京北郊秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 碳质组分污染特征及来源分析

徐足飞¹, 曹芳^{1*}, 高嵩², 鲍孟盈¹, 石一凡³, 章炎麟¹, 刘晓妍¹, 范美益¹, 张雯淇¹, 卞航¹, 刘寿东¹

(1. 南京信息工程大学大气环境中心, 南京 210044; 2. 江苏省电力公司电力科学研究院, 南京 210000; 3. 南京信息工程大学, 气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 江苏省农业气象重点实验室, 南京 210044)

摘要: 本研究于2015年10~11月在南京北郊分昼夜采集 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 采用热光透射法(TOT)和离子色谱法对样品中的有机碳(OC)/元素碳(EC)和左旋葡聚糖(levoglucosan)的质量浓度特征进行分析。观测期间OC和EC的平均浓度分别为 $(11.3 \pm 4.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(1.1 \pm 0.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 总碳TC占 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量分数为22.9%, OC/EC的平均值为7.4, SOC占OC的质量分数为51.9%。 $\text{PM}_{2.5}$ 、OC、EC和SOC质量浓度都体现出夜晚>白天的特征, 白天OC和EC的相关性好于夜晚(相关性系数分别为0.86和0.7)。通过分析 $\text{PM}_{2.5}$ 、左旋葡聚糖和SOC质量浓度以及后向轨迹和火点数据可知南京北郊在13~16号受到来自河北等地生物质燃烧远距离输送的影响。采样期间 K^+ 和左旋葡聚糖与OC、EC和SOC的相关性显著(相关性系数分别为0.78、0.79和0.65)。经受体示踪物方法估算采样期间生物质燃烧对OC的贡献为21.9%。

关键词: $\text{PM}_{2.5}$; 有机碳(OC); 元素碳(EC); 生物质燃烧; 左旋葡聚糖

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)07-3033-09 DOI: 10.13227/j.hjxk.201711243

Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of $\text{PM}_{2.5}$ During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing

XU Zu-fei¹, CAO Fang^{1*}, GAO Song², BAO Meng-ying¹, SHI Yi-fan³, ZHANG Yan-lin¹, LIU Xiao-yan¹, FAN Mei-yi¹, ZHANG Wen-qi¹, BIAN Hang¹, LIU Shou-dong¹

(1. Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Electric Power Company Research Institute, Nanjing 210000, China; 3. Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Jiangsu Key Laboratory of Agricultural Meteorology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: In this study, $\text{PM}_{2.5}$ samples were collected from October to November of 2015 in the northern suburb of Nanjing. The mass concentrations of organic carbon (OC), elemental carbon (EC), and levoglucosan in the samples were analyzed by thermal optical transmittance (TOT) and ion chromatography. The average concentrations of OC and EC were respectively $(11.3 \pm 4.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and $(1.1 \pm 0.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. The average total carbon (TC) was 22.9%, and the OC/EC was 7.4. The quality concentrations of $\text{PM}_{2.5}$, OC, EC, and SOC all reflected daytime features, and the correlation between OC and EC was better during the day than at night (correlation coefficients of 0.86 for day and 0.7 for night). By analyzing the mass concentrations of $\text{PM}_{2.5}$, levoglucosan, and SOC, as well as the data of backward trajectories and fire point data, it was determined that the northern suburb of Nanjing is affected by the long-distance transportation of biomass from Hebei and other places from October 13–16. The correlations between levoglucosan and OC, EC, or SOC were significant (correlation coefficients of 0.78, 0.79, and 0.65, respectively), and the contribution of biomass combustion during sampling to OC was 21.9%.

Key words: $\text{PM}_{2.5}$; organic carbon (OC); elemental carbon (EC); biomass burning; levoglucosan

大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)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^[1],可诱发呼吸系统、心血管病和机体突变等,对人体健康造成伤害^[2]。碳质气溶胶主要包括有机碳(OC)和元素碳(EC)。OC和EC在 $\text{PM}_{2.5}$ 中所占比例极高,约占 $\text{PM}_{2.5}$ 的10%~50%^[3],而且对环境和人体健康有很大影响^[4~7]。EC大多来源于一次排放的气溶胶中或者由化石燃料、生物质不完全燃烧产生^[8]; OC的来

源相对复杂,可以存在于一次排放的污染物中,也可以由一次排放的有机碳(POC)通过光化学反应形成,产物为二次有机碳(SOC)。近年来我国对

收稿日期: 2017-11-27; 修订日期: 2018-01-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0212700); 国家自然科学基金青年科学基金项目(41603104); 国家自然科学基金重大研究计划培育项目(91644103); 江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20150895)

作者简介: 徐足飞(1993~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气环境, E-mail: 20151212192@nuist.edu.cn

* 通信作者, E-mail: caofangle@163.com

PM_{2.5}中含碳组分的时空分布、污染特征和来源等方面开展了大量的研究。刘浩等^[9]对黄石市夏季PM_{2.5}中有机碳、元素碳浓度进行测定,发现黄石市大气颗粒物中OC易形成二次污染,而EC排放以烟炷为主;樊晓燕等^[10]测定了北京有机碳和元素碳的质量浓度,发现冬季OC和EC的主要来源为燃煤排放;张桂香等^[11]测定了太原市冬春两季以及昼夜的PM_{2.5}中OC和EC的浓度,发现OC和EC的浓度水平体现出冬季大于春季,夜晚大于白天这一特征。

近年来秋季大面积的秸秆燃烧事件报道持续增多,相关研究表明生物质燃烧对PM_{2.5}的形成有很大影响^[12]。已有研究发现,城郊地区除工厂以及机动车尾气等的排放影响外,外源输送的生物质燃烧对PM_{2.5}的影响不可忽视^[13,14],而大气颗粒物中的左旋葡聚糖目前被认为是生物质燃烧最有代表性的示踪物质^[15,16],本研究采集了2015年10~11月(秋季)的南京北郊PM_{2.5}颗粒物样品,分析了OC和EC的污染特征,并且首次采用离子色谱法测定南京北郊PM_{2.5}中的左旋葡聚糖浓度,对南京北郊秋季受生物质燃烧的影响进行分析,结合气象数据、后向轨迹分析等手段分析PM_{2.5}颗粒物的来源,并且计算出生物质燃烧对OC的贡献率,以期对南京北郊颗粒物的污染治理提供重要的科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样地点位于南京信息工程大学距地约30 m的文德楼顶(E118°72', N32°21'),距江北快速路约200 m,附近有南钢集团、中石化集团、扬子石化、南化集团等化工企业,受到交通和工业污染的影响^[17~22]。大气颗粒物PM_{2.5}样品采用国产中流量采样器(KC-1000,青岛崂山)采集,流量为100 L·min⁻¹。样品采集时间为2015年10月6日至11月5日,连续12 h采集到石英膜(PALL)上,白天采集时间为08:00~20:00,夜晚采集时间为20:00~08:00。采样之前将滤膜用锡纸包好放入马弗炉中450℃高温灼烧6 h,待冷却后在干燥皿中平衡48 h,在恒定的温度(20~23℃)和相对湿度(40%~60%)下用电子天平(万级,BS124S, SARTURIUS)进行称重,称重后放入冰箱-24℃保存。

1.2 样品分析

1.2.1 OC和EC的测定及SOC的估算

采用美国Sunset Lab公司Model-4型全自动半

连续式分析仪对样品中的有机碳(OC)和元素碳(EC)进行测定。该仪器测量原理为热光透射法(thermal-optical transmittance method, TOT),热光法的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,以校正碳化所引起的误差。升温程序选用稍作改动后的NIOSH5040方法^[23],具体步骤为:①从样品中截取面积为2.27 cm²的石英滤膜,放入石英炉内。②样品在氦气的非氧化环境中逐级升温至870℃,致使OC被加热挥发(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℃。③此后样品又在氦气/氧气混合气(He/O₂)环境中逐级升温至870℃,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。整个过程中都有一束激光照在石英膜上,波长为658 nm,这样在OC炭化时激光的透射光的强度会逐渐减弱,而在He切换成He/O₂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,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。测样开始前和结束后用标准蔗糖溶液进行外标校正,采用内外标联合校正确保仪器具有较高的精准度,其检出限为0.5 μg·m⁻³。分析样品过程进行空白校正。

本文使用Turpin等^[24]提出的经验公式对SOC进行定量的描述:

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

式中 $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为本次观测的OC/EC的最小值,昼夜的SOC分别选用了昼夜的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 进行计算,昼夜的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 分别为3.9和2.7。

1.2.2 左旋葡聚糖的测定

截取面积为3.14 cm²的滤膜样品放入30 mL塑料瓶中,加入3 mL超纯水后超声振荡30 min(放置冰袋避免水温升高)。萃取液经过针式滤器(0.22 μm,上海ANPEL)过滤到进样管中,用离子色谱(ICS-5000+, Thermo)进行分析测试。分离系统采用的是Dionex CarboPacTM MA1分析柱(4 × 250

mm) 和 Dionex CarboPacTM MA1 保护柱 (4×50 mm), 进样体积为 $200 \mu\text{L}$; 以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和水为淋洗液进行二元梯度淋洗, 流速 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 总运行时间为 60 min, 包括: 15 min 的平衡期; 15 ~ 34 min 的淋洗浓度为 $300 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH; 34 ~ 45 min 的淋洗浓度为 $480 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH; 45 ~ 60 min 为 $480 \sim 650 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 的线性梯度淋洗期. 样品浓度采用标准曲线进行定量, 选取了 1、2、5、10、20、50、100、200、500、1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 这 9 个标准浓度, 相关系数为 99.98. 空白样品中左旋葡聚糖的测定结果低于检出限 $0.8 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$.

1.3 数据来源和分析方法

使用 NOAA 数据资料建立了 HYSPLIT 后向轨迹模型对流向南京北郊的气流轨迹进行模拟, 时间后推 72 h, 高度使用 (m-AGL) 100、500、1 000 m 高度. 气象数据取自南京信息工程大学气象观测场小气候气象观测仪, 包括气温 (T)、相对湿度 (RH)、风速 (WS)、风向 (WD) 等, 时间间隔为 1 h. 卫星火点数据下载自美国国家航空航天局 (NASA) 官网 (<https://earthdata.nasa.gov/firms>).

2 结果与讨论

2.1 碳质组分特征分析

2.1.1 $\text{PM}_{2.5}$ 及其 OC、EC 浓度变化特征

采样期间, 南京北郊 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度为 $(54.1 \pm 28.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 低于我国环境空气质量 (GB 3095-2012) 日平均二级标准浓度限值 $75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 与沈铁迪等^[25] 2011 年 11 月在鼓楼区的研究相比, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度基本持平. 从图 1 可以看出, 采样期间有两次污染过程, 第一个污染过程发生在 13 ~ 16 号, $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度为 $83.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 第二个污染过程出现在 22 ~ 24 号, $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度为 $84.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. $\text{PM}_{2.5}$ 浓度于 22 号夜晚达到峰值 ($132.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 为本次采样期间的最高浓度.

采样期间南京北郊 OC 和 EC 的变化趋势与 $\text{PM}_{2.5}$ 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. OC 和 EC 的平均浓度分别为 $(11.3 \pm 4.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(1.1 \pm 0.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 总碳 TC 占 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量分数为 22.9%,

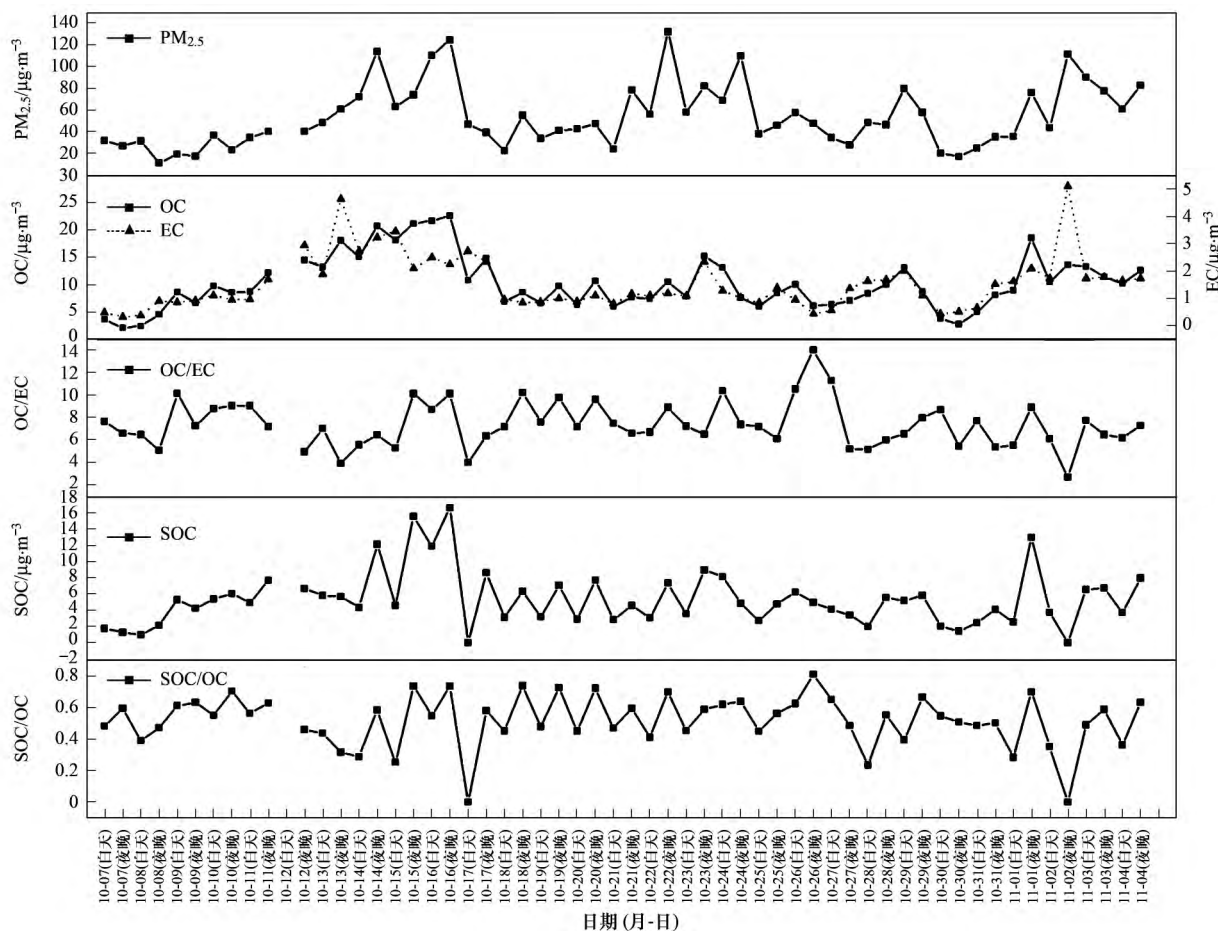


图 1 $\text{PM}_{2.5}$ 及 OC、EC 浓度变化特征

Fig. 1 Daily variation of $\text{PM}_{2.5}$, OC and EC mass concentrations

与吴梦龙等^[22]在2011年秋季的研究相比(15.25%),TC占比较大,但小于重工业城市西安^[26](30.05%)。本研究测得的碳质组分浓度与其他城市研究结果对比如表1所示,采样期间南

京北郊地区的OC、EC质量浓度低于2011年秋季的武汉^[27]和2013年秋季的贵阳^[28],并且低于受生物质燃烧影响严重的万州^[29]和成都^[30],与同为长三角城市的上海^[31]相当。

表1 国内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 in China

采样地点	时间	OC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	EC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	OC/EC	SOC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	SOC/OC/%	TC/ $\text{PM}_{2.5}/\%$	方法	文献
本研究	2015年秋季	11.3	1.1	7.4	5.3	51.9	22.9	TOT	本研究
南京南化	2011年秋季	13.24	2.69	5.09	5.73	43.27	15.25	TOR	[22]
西安	2013年秋季	29.77	8.4	3.54	—	—	30.05	TOT	[26]
武汉	2011年秋季	22.60	3.10	7.29	—	—	19.32	TOT	[27]
贵阳	2013年秋季	14.90	2.31	6.45	6.89	46.40	20.76	TOR	[28]
万州	2013年冬季	16.82	6.87	—	—	—	—	TOR	[29]
成都	2012年秋季	14.40	6.00	2.50	—	—	—	TOR	[30]
上海	2010年秋季	8.60	2.20	3.91	4.9	47.9	22.10	TOR	[31]

2.1.2 OC和EC比值分析及SOC的估值

OC和EC的比值可以用于分析碳质气溶胶的来源^[32]: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^[33],比值为3.8~13.2表明存在生物质燃烧排放^[34],2.5~10.5表明燃煤排放^[35]。本研究中OC和EC的比值大多在5~12之间(图1),平均比值为7.4,表明本研究区域主要可能受到燃煤排放、生物质燃烧排放的影响。

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^[36]。使用Turpin等^[24]提出的经验公式计算出采样期间SOC的平均浓度为 $(5.3 \pm 3.4) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,SOC对OC的平均贡献为 $(51.9 \pm 0.2)\%$,高于上海^[28]、贵阳^[29]以及西安^[37],说明SOC是南京北郊大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中OC的重要组成部分,与郭安可等^[38]的研究结果一致。与吴梦龙等^[22]在南化的研究相比(表1),SOC浓度变化不大,但

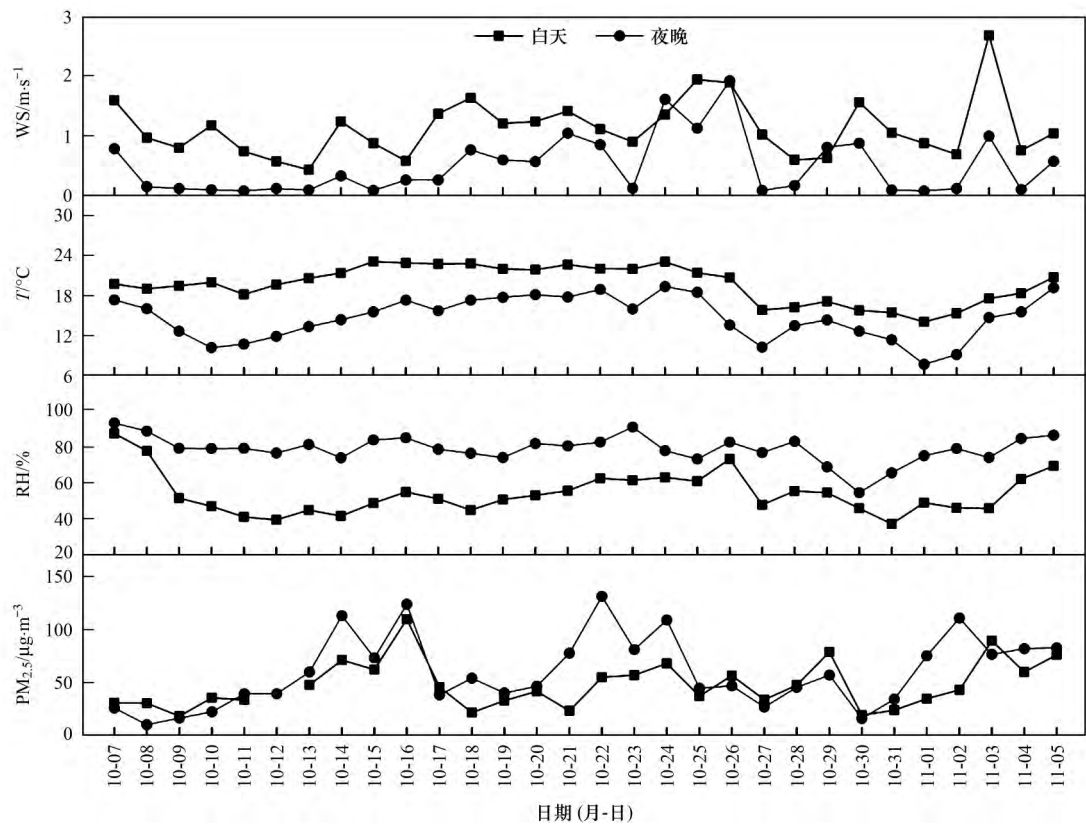


图2 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度及各气象要素昼夜时间变化曲线

Fig. 2 Diurnal variation of $\text{PM}_{2.5}$ concentration and meteorological elements

SOC 对 OC 的平均贡献略有提高,表明南京北郊的二次污染程度依然严重.

2.2 昼夜特征分析

采样期间白天和夜间 PM_{2.5} 浓度存在显著差异,夜间平均浓度为 (59.4 ± 33.8) μg·m⁻³,高于白天平均浓度 (48.5 ± 22.1) μg·m⁻³,与方小珍等^[39]在廊坊市秋季的研究结果一致. 图 2 展示了白天和夜间 PM_{2.5} 浓度及各气象要素变化曲线. 从中可以看出,采样期间各气象要素的特征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,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,这样的气象条件可能是造成夜

间 PM_{2.5} 浓度值普遍高于白天的主要原因^[40].

通过研究 OC 和 EC 的相关关系可以较好地地区分碳质气溶胶的来源^[41],如果 OC 和 EC 的相关性好,说明它们有很大一部分相同或者近似的污染源. 本文分别对南京北郊白天和夜晚的 OC 和 EC 的相关关系进行了分析(图 3),白天 OC 和 EC 的相关性系数为 0.86,表明白天 OC 与 EC 有相同的来源以及扩散过程. 而夜晚的 OC 和 EC 的相关性系数为 0.7,比白天略差,这与张桂香等^[11]对于太原市冬季的研究是一致的,这表明夜晚 OC 和 EC 的来源相较于白天更加复杂,这个现象可能是夜晚高湿的环境有利于生成更多的二次颗粒物造成的.

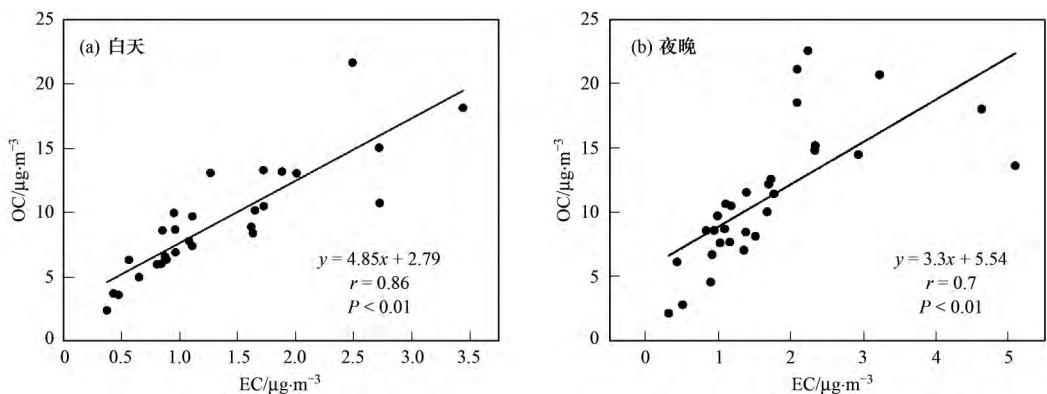


图 3 OC 和 EC 在白天和夜晚的相关关系
Fig. 3 Correlation between OC and EC during the day and night

分别计算了采样期间白天和夜间各要素的平均浓度,如表 2 所示. 夜间 OC、EC 和 SOC 的平均浓度为 (11.2 ± 5.2)、(1.7 ± 1.1) 和 (6.6 ± 3.9) μg·m⁻³,均高于白天的平均浓度,与 PM_{2.5} 浓度昼夜变化差异一致. 夜间 SOC/OC 平均值为 (59.4 ± 15.4) %,显著高于白天的 (43.9 ± 14.1) %,并且 16 号夜晚 SOC 浓度到达最高值 16.6 μg·m⁻³,SOC 对 OC 的贡献率也达到峰值 (73.5%),这验证了之前的推测:采样期间南京北郊夜晚空气的相对湿度较高(平均相对湿度为 78.9%),使得大气中的细粒子更容易通过水汽作为载体在空气中发生反应形成更多的二次颗粒物.

此外,南京秋冬季夜晚边界层高度低,再加上表 2 中夜晚的平均风速只有白天的一半,这阻碍了空气的垂直对流运动,妨碍了附近工厂排放的污染物、汽车尾气、水汽凝结物的扩散,较高的相对湿度使得边界层中的细粒子不断发生凝结,不断生成二次颗粒物,这是夜晚各污染物浓度普遍比白天要高的主要原因,可见南京北郊秋季夜晚对 OC 和 EC 污染

表 2 PM_{2.5}、OC、EC 以及气象要素昼夜对比
Table 2 Comparison of PM_{2.5}, OC, EC, and meteorological elements between day and night

项目	白天	夜晚
PM _{2.5} /μg·m ⁻³	48.5 ± 22.1	59.4 ± 33.8
OC/μg·m ⁻³	9.3 ± 4.4	11.2 ± 5.2
EC/μg·m ⁻³	1.4 ± 0.8	1.7 ± 1.1
SOC/μg·m ⁻³	4.1 ± 2.4	6.6 ± 3.9
SOC/OC/%	43.9 ± 14.1	59.4 ± 15.4
风速/m·s ⁻¹	1.1 ± 0.5	0.5 ± 0.5
气温/℃	19.8 ± 2.7	14.8 ± 3.2
相对湿度/%	54.4 ± 11.6	78.9 ± 7.5

的影响较大.

2.3 生物质燃烧污染特性分析

2.3.1 污染时段分析

左旋葡聚糖 (levoglucosan) 目前被认为是生物质燃烧最有代表性的示踪物质,本文分析了左旋葡聚糖浓度时间变化,如图 4 所示. 在采样期间南京北郊左旋葡聚糖平均浓度为 (179.6 ± 119.3) ng·m⁻³,远高于香港^[42] (30.0 ± 22.2) ng·m⁻³ 和浙江临安^[42] (51.1 ± 30.1) ng·m⁻³,约为 Fu^[12] 等在华

北地区生物质燃烧期间观测结果的一半 ($403 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)。13~16号是本次观测期间污染严重的时段,与 $\text{PM}_{2.5}$ 、OC、EC 以及 SOC 浓度相同左旋葡聚糖浓度也在此期间达到峰值 ($487.1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$),远高于本次采样的平均浓度,表明生物质燃烧可能对本次污染有较大的贡献。

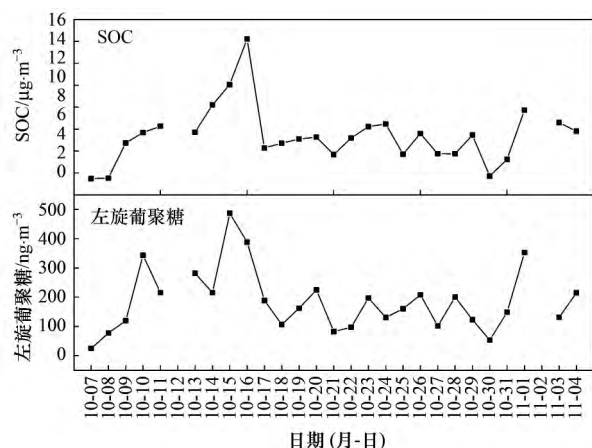


图4 左旋葡聚糖和 SOC 浓度时间变化曲线

Fig. 4 Daily variation of levoglucosan and SOC mass concentrations

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 13~16 号之间污染时期进行模拟(图 5),从图 5 中可知,13 号到达南京北郊的气团主要来源于南京的东北部地区,途经河北、山东等地最后到达南京北郊。根据 NASA 官网 10 月 8~10 日的火点数据可以看出 10 月 8~10 日这两天河北和山东等地有较为密集的大范围火点,72 h 后南京北郊 $\text{PM}_{2.5}$ 中左旋葡聚糖和 SOC 浓度达到高峰,所以推测来自河北和山东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 13~16 号之间污染的重要原因之一。而在 22~24 号这一污染期间,左旋葡聚糖和 SOC 浓度变化相对平稳, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的高值主要出现在夜晚(图 2),所以夜间来自附近工厂过度的一次排放可能是造成这一时段污染的主要原因,而夜间不利的气象条件更使得本次污染加剧。

2.3.2 K^+ 和左旋葡聚糖与 SOC、OC、EC 的相关关系分析

K^+ 也是生物质燃烧重要的代表物质,采样期间 K^+ 与左旋葡聚糖的相关性显著(相关性系数为 0.77)。图 6 为 K^+ 和左旋葡聚糖与 SOC、OC、EC 的相关关系,从中可以发现 K^+ 和左旋葡聚糖与 SOC 之间的相关性较好(相关性系数分别为 0.74 和 0.78),并且整个采样期间左旋葡聚糖与 SOC 变化趋势极其相似(图 4),这可能是生物质燃烧(如秸秆)排放了较多的碳氢化合物以及 VOCs,最终转化生成 SOC 造成的^[39]。 K^+ 和左旋葡聚糖与 OC 的相关性也很好(相关性系数分别为 0.75 和 0.79),这说明它们的同源性很强,生物质燃烧是采样期间非常重要的一个污染源,而 K^+ 和左旋葡聚糖与 EC 亦有一定相关性(相关性系数分别为 0.66 和 0.65),但相比 SOC 和 OC 较弱,说明生物质燃烧亦贡献了较多 EC,但是绝大部分生物质燃烧的排放物最终转化成 SOC,这很有可能与颗粒物在传输过程中的老化有关。

2.3.3 生物质燃烧对 OC 的贡献

本研究通过受体示踪物方法,利用示踪物左旋葡聚糖与 OC 浓度通过下式对生物质燃烧贡献进行估算^[43]。

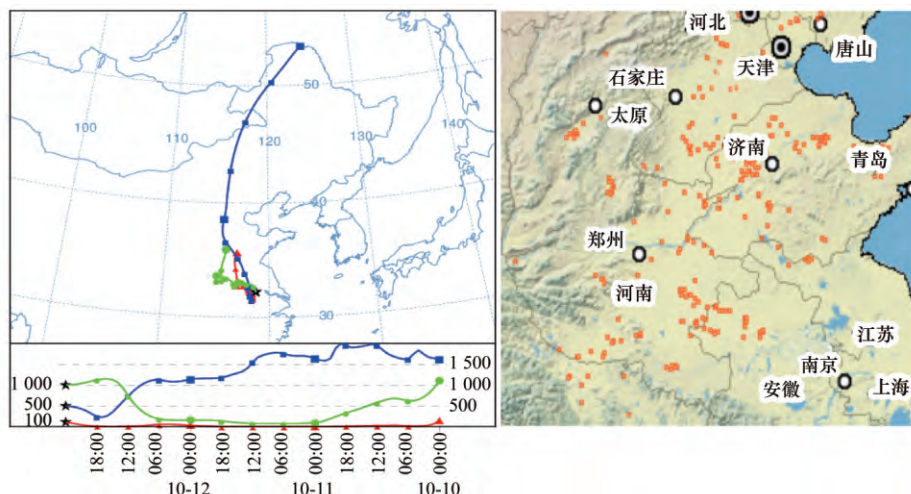


图5 10月13日72h后向轨迹模拟和10月8~10日火点数据

Fig. 5 The 72 h backward trajectories of air mass arriving in the northern suburb of Nanjing on October 13 and fire point data for October 8-10

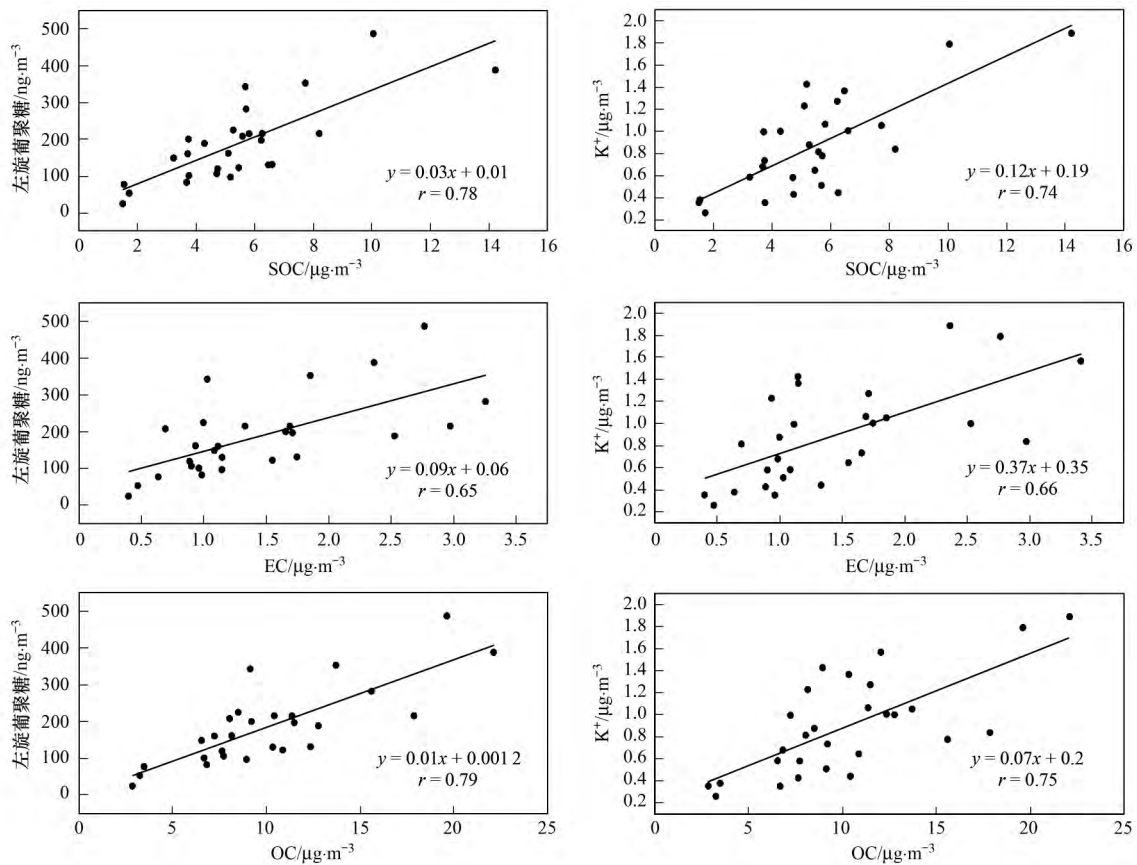
图6 K⁺和左旋葡聚糖与SOC、OC、EC的相关关系

Fig. 6 Correlation between levoglucosan or potassium and SOC, EC, or OC

$$\text{生物质燃烧贡献}(\%) = \frac{(\text{左旋葡聚糖}/\text{OC})_{\text{样品}}}{(\text{左旋葡聚糖}/\text{OC})_{\text{源}}}$$

式中 $(\text{左旋葡聚糖}/\text{OC})_{\text{样品}}$ 代表本次采样左旋葡聚糖与 OC 的平均比值(1.8%); $(\text{左旋葡聚糖}/\text{OC})_{\text{源}}$ 代表生物质燃烧源谱中左旋葡聚糖与 OC 的比值, 参考 Zhang 等^[44] 对中国谷类秸秆燃烧排放的 PM_{2.5} 中左旋葡聚糖对 OC 的平均排放因子 8.3%, 估算结果为 21.9%, 高于浙江临安^[42] (5.5%), 说明采样期间生物质燃烧对南京北郊 OC 的贡献较大, 由此可见, 生物质燃烧对于南京北郊秋季的污染影响不可忽视. 13~16 号污染期间左旋葡聚糖与 OC 的平均比值为 2.5%, 生物质燃烧对 OC 的贡献估算结果为 30.1%, 这也证实了生物质燃烧是造成本次污染的重要原因之一.

3 结论

(1) 2015 年秋季南京北郊区 PM_{2.5} 平均浓度为 $(54.1 \pm 28.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, OC 和 EC 的平均浓度分别为 $(11.3 \pm 4.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(1.1 \pm 0.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 变化趋势与 PM_{2.5} 相似. OC/EC 的平均值为 7.4, 表明研究区域可能受到燃煤排放和生物质燃烧排放的影

响. 和 2011 年同期相比, 本研究中 SOC 占 OC 的质量分数略有上升, 表明南京北郊的二次污染程度依然严重.

(2) 采样期间南京北郊的 PM_{2.5}、OC、EC 和 SOC 浓度都体现出夜晚 > 白天的特征, 白天 OC 和 EC 的相关性好于夜晚, 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.

(3) PM_{2.5}、左旋葡聚糖和 SOC 浓度在 13~16 号之间达到高峰, 根据后向轨迹和火点数据分析可知南京北郊在 13~16 号受到来自河北等地生物质燃烧远距离输送的影响, 22~24 号的污染可能主要是由附近的一次排放源和不利的气象条件造成的. K⁺ 和左旋葡聚糖与 OC、EC 和 SOC 的相关性较强, 生物质燃烧对 OC 的贡献估算结果为 21.9%, 说明生物质燃烧对南京北郊秋季的污染影响较大.

参考文献:

- [1] Kleefeld S, Hoffer A, Krivácsy Z, et al. Importance of organic and black carbon in atmospheric aerosols at mace head, on the West Coast of Ireland (53°19'N, 9°54'W) [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(28): 4479-4490.
- [2] Matsumoto H, Inoue K. Mutagenicity of a polar portion in the

- neutral fraction separated from organic extracts of airborne particulates [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1987, **16**(4): 409-416.
- [3] Schauer J J, Mader B T, DeMinter J T, *et al.* ACE-Asia Intercomparison of a thermal-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(5): 993-1001.
- [4] Kuhlbusch T A J. Ocean chemistry: black carbon and the carbon cycle [J]. Science, 1998, **280**(5371): 1903-1904.
- [5] Zhang Y L, Liu D, Shen C D, *et al.* Development of a preparation system for the radiocarbon analysis of organic carbon in carbonaceous aerosols in China [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, **268**(17-18): 2831-2834.
- [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 F K, He K B, Liu X D, *et al.* Review of carbonaceous aerosol studies: organic carbon and elemental carbon [J]. Environmental Engineering, 2007, **1**(8): 1-8.
- [7] 尚倩, 李子华, 杨军, 等. 南京冬季大气气溶胶粒子谱分布及其对能见度的影响 [J]. 环境科学, 2011, **32**(9): 2750-2760.
Shang Q, Li Z H, Yang J, *et al.* Size distributions of aerosol particles and the impact on visibility in winter of Nanjing [J]. Environmental Science, 2011, **32**(9): 2750-2760.
- [8] Menon S, Hansen J, Nazarenko L, *et al.* Climate effects of blackcarbon aerosols in China and India [J]. Science, 2002, **297**(5590): 2250-2253.
- [9] 刘浩, 张家泉, 张勇, 等. 黄石市夏季昼间大气 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 中有机碳、元素碳污染特征 [J]. 环境科学学报, 2014, **34**(1): 36-42.
Liu H, Zhang J Q, Zhang Y, *et al.* Pollution characteristics of organic carbon and elemental carbon in atmospheric particles during the summer day in Huangshi City [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(1): 36-42.
- [10] 樊晓燕, 温天雪, 徐仲均, 等. 北京大气颗粒物碳质组分粒径分布的季节变化特征 [J]. 环境化学, 2013, **32**(5): 742-747.
Fan X Y, Wen T X, Xu Z J, *et al.* Characteristics and size distributions of organic and element carbon of atmospheric particulate matters in Beijing, China [J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(5): 742-747.
- [11] 张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 等. 太原市大气 PM_{2.5} 中碳质组成及变化特征 [J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 780-786.
Zhang G X, Yan Y L, Guo L L, *et al.* Composition and variation characteristics of atmospheric carbonaceous species in PM_{2.5} in Taiyuan, China [J]. Environmental Science, 2015, **36**(3): 780-786.
- [12] 张媛, 耿红, 张东鹏, 等. 生物质燃烧和采暖燃煤对太原市大气 PM_{2.5} 的影响 [J]. 安徽农业科学, 2016, **44**(5): 109-112, 118.
Zhang Y, Geng H, Zhang D P, *et al.* Influences of biomass and coal burning on ambient fine particulate matter over Taiyuan City [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2016, **44**(5): 109-112, 118.
- [13] 张玉洽, 杨迎春, 李杰, 等. 东南亚生物质燃烧对我国春季 PM_{2.5} 质量浓度影响的数值模拟 [J]. 环境科学研究, 2016, **29**(7): 952-962.
Zhang Y Q, Yang Y C, Li J, *et al.* Modeling the impacts of biomass burning in Southeast Asia on PM_{2.5} over China in spring [J]. Research of Environmental Sciences, 2016, **29**(7): 952-962.
- [14] Urban R C, Lima-Souza M, Caetano-Silva L, *et al.* Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols [J]. Atmospheric Environment, 2012, **61**: 562-569.
- [15] Kundu S, Kawamura K, Andreae T W, *et al.* Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil [J]. Journal of Aerosol Science, 2010, **41**(1): 118-133.
- [16] Fu P Q, Kawamura K, Chen J, *et al.* Diurnal variations of organic molecular tracers and stable carbon isotopic composition in atmospheric aerosols over Mt. Tai in the North China Plain: an influence of biomass burning [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12**(18): 8359-8375.
- [17] 王飞, 朱彬, 康汉清, 等. APS-SMPS-WPS 对南京夏季气溶胶数浓度的对比观测 [J]. 中国环境科学, 2011, **31**(9): 1416-1423.
Wang F, Zhu B, Kang H Q, *et al.* Comparative observations on summer aerosol number concentration measured by APS-SMPS-WPS in Nanjing area [J]. China Environmental Science, 2011, **31**(9): 1416-1423.
- [18] 吴梦龙, 郭照冰, 刘凤玲, 等. 南京市 PM_{2.1} 中有机碳和元素碳污染特征及影响因素 [J]. 中国环境科学, 2013, **33**(7): 1160-1166.
Wu M L, Guo Z B, Liu F L, *et al.* Pollution characteristics and influencing factors of organic and elemental carbon in PM_{2.1} in Nanjing [J]. China Environmental Science, 2013, **33**(7): 1160-1166.
- [19] 陈魁, 银燕, 魏玉香, 等. 南京大气 PM_{2.5} 中碳组分观测分析 [J]. 中国环境科学, 2010, **30**(8): 1015-1020.
Chen K, Yin Y, Wei Y X, *et al.* Characteristics of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} in Nanjing [J]. China Environmental Science, 2010, **30**(8): 1015-1020.
- [20] 银燕, 童尧青, 魏玉香, 等. 南京市大气细颗粒物化学成分分析 [J]. 大气科学学报, 2009, **32**(6): 723-733.
Yin Y, Tong Y Q, Wei Y X, *et al.* The analysis of chemistry composition of fine-mode particles in Nanjing [J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2009, **32**(6): 723-733.
- [21] 段卿, 安俊琳, 王红磊, 等. 南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征 [J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2460-2467.
Duan Q, An J L, Wang H L, *et al.* Pollution characteristics of organic and elemental carbon in atmospheric particles in Nanjing Northern Suburb in summer [J]. Environmental Science, 2014, **35**(7): 2460-2467.
- [22] 吴梦龙, 郭照冰, 刘凤玲, 等. 南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征 [J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 451-457.
Wu M L, Guo Z B, Liu F L, *et al.* Size distributions of organic carbon and elemental carbon in Nanjing aerosol particles [J]. Environmental Science, 2014, **35**(2): 451-457.
- [23] 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海秋季典型大气高污染过程中有机碳和元素碳的变化特征 [J]. 环境科学学报, 2013, **33**(1): 181-188.
Zhou M, Chen C H, Wang H L, *et al.* The variation

- characteristics of organic and element carbon during air pollution episodes in autumn in Shanghai, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(1): 181–188.
- [24] 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.
- [25] 沈铁迪, 王体健, 陈璞琰, 等. 南京城区夏秋季能见度与 PM_{2.5} 化学成分的关系 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(3): 652–658.
- Shen T D, Wang T J, Chen P L, *et al.* Relationship between atmospheric visibility and chemical composition of PM_{2.5} in the summer and autumn of Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(3): 652–658.
- [26] 王帆, 韩婧, 张俊, 等. 西安城区大气 PM_{2.5} 中有机碳与元素碳的污染特征 [J]. *环境保护科学*, 2015, **41**(2): 80–85.
- Wang F, Han J, Zhang J, *et al.* Simple analysis of pollution characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in the atmosphere of Xi'an City [J]. *Environmental Protection Science*, 2015, **41**(2): 80–85.
- [27] 成海容, 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 H R, Wang Z W, Feng J L, *et al.* Carbonaceous species composition and source apportionment of PM_{2.5} in urban atmosphere of Wuhan [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, **21**(9): 1574–1579.
- [28] 王珍, 郭军, 陈卓. 贵阳市秋、冬季 PM_{2.5} 中碳组分污染特征及来源分析 [J]. *地球与环境*, 2015, **43**(3): 285–289.
- Wang Z, Guo J, Chen Z. Characteristics and source analysis of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} of Guiyang City, P. R. China during autumn–winter period [J]. *Earth and Environment*, 2015, **43**(3): 285–289.
- [29] 彭超, 翟崇治, 王欢博, 等. 万州城区夏季、冬季 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳的浓度特征 [J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(6): 1638–1644.
- Peng C, Zhai C Z, Wang H B, *et al.* Characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in the urban Wanzhou area in summer and winter [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(6): 1638–1644.
- [30] 瞿群, 杨毅红, 宋丹林, 等. 成都典型秸秆燃烧季节 PM_{2.5} 中化学成分研究 [J]. *气候与环境研究*, 2016, **21**(4): 439–448.
- Qu Q, Yang Y H, Song D L, *et al.* Chemical characterization of PM_{2.5} at urban Chengdu during the typical biomass burning season [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2016, **21**(4): 439–448.
- [31] 张懿华, 王东方, 赵倩彪, 等. 上海城区 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳变化特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(9): 3263–3270.
- Zhang Y H, Wang D F, Zhao Q B, *et al.* Characteristics and sources of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in Shanghai urban area [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(9): 3263–3270.
- [32] Duan J C, Tan J H, Wang S L, *et al.* Roadside, urban, and rural comparison of size distribution characteristics of PAHs and carbonaceous components of Beijing, China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2012, **69**(4): 337–349.
- [33] 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 & Technology*, 2002, **36**(6): 1169–1180.
- [34] 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.
- [35] Chen Y J, Zhi G R, Feng Y L, *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.
- [36] Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, *et al.* Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(12): 2079–2112.
- [37] 霍宗权, 沈振兴, 田晶, 等. 西安市大气 PM₁₀ 中水溶性有机碳的季节变化及来源分析 [J]. *西安交通大学学报*, 2010, **44**(9): 128–132.
- Huo Z Q, Shen Z X, Tian J, *et al.* Seasonal variation and source identification of water-soluble organic carbon in PM₁₀ over Xi'an, China [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2010, **44**(9): 128–132.
- [38] 郭安可, 郭照冰, 张海潇, 等. 南京北郊冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子以及碳质组分特征分析 [J]. *环境化学*, 2017, **36**(2): 248–256.
- Guo A K, Guo Z B, Zhang H X, *et al.* Analysis of water soluble ions and carbon component in PM_{2.5} in the northern suburb of Nanjing in winter [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(2): 248–256.
- [39] 方小珍, 吴琳, 刘明月, 等. 廊坊市秋季环境空气中颗粒物组分昼夜变化特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(4): 1243–1250.
- Fang X Z, Wu L, Liu M Y, *et al.* Diurnal variation of ambient PM_{2.5} and PM₁₀ compositions in autumn in Langfang City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(4): 1243–1250.
- [40] Yu X Y, Cary R A, Laulainen N S. Primary and secondary organic carbon downwind of Mexico City [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(18): 6793–6814.
- [41] Turpin B J, Cary R A, Huntzicker J J. An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1990, **12**(1): 161–171.
- [42] 罗运阔, 陈尊裕, 张轶男, 等. 中国南部四背景地区春季大气碳质气溶胶特征与来源 [J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(11): 1543–1549.
- Luo Y K, Chen Z Y, Zhang Y N, *et al.* Characteristics and sources of carbonaceous aerosols in spring at four background sites in South China [J]. *China Environmental Science*, 2010, **30**(11): 1543–1549.
- [43] Wang Q Q, Shao M, Liu Y, *et al.* Impact of biomass burning on urban air quality estimated by organic tracers: Guangzhou and Beijing as cases [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(37): 8380–8390.
- [44] Zhang Y X, Shao M, Zhang Y H, *et al.* Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**(2): 167–175.