

# 东北三江平原地区生物质燃烧对 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 吸光能力的影响

翟晓瑶<sup>1, 2</sup>, 曹芳<sup>1, 2\*</sup>, 张世春<sup>3</sup>, 杨笑影<sup>1, 2</sup>, 章炎麟<sup>1, 2</sup>

1. 南京信息工程大学气候与环境变化国际合作联合实验室大气环境中心, 江苏 南京 210044;

2. 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/气象灾害教育部重点实验室, 江苏 南京 210044;

3. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 吉林 长春 130102

**摘要:** 生物质燃烧排放大量具有光吸收能力的水溶性有机碳 (Water-Soluble Organic Carbon, WSOC), 对空气质量、气候变化和人体健康均有重要影响。为了研究东北地区生物质燃烧对气溶胶光吸收特性的作用, 于 2013 年 5 月—2014 年 1 月采集三江平原的 PM<sub>2.5</sub> 样品, 分析了样品中生物质燃烧指示剂 (左旋葡聚糖)、有机碳 (Organic Carbon, OC) 和 WSOC 的质量浓度, 以及 WSOC 的光吸收强度 ( $A_{365a}$ )。根据左旋葡聚糖的质量浓度水平, 将采样期间划分为生物质燃烧 (BB) 期和非生物质燃烧 (NBB) 期。对 BB 和 NBB 期间 WSOC 的光吸收强度与 PM<sub>2.5</sub>、OC、WSOC 和左旋葡聚糖之间的相关性分别进行了分析, 并计算了生物质燃烧产生的 WSOC 对总 WSOC 的质量浓度和吸光能力的贡献。结果表明, 在 BB 期间, PM<sub>2.5</sub>、WSOC 和左旋葡聚糖的质量浓度是 NBB 期间的 10 倍以上, WSOC 的光吸收强度也相应增高了 13 倍。BB 与 NBB 期间, PM<sub>2.5</sub> 与  $A_{365a}$  的相关指数 ( $R^2$ ) 分别为 0.98 和 0.34。BB 期间左旋葡聚糖和  $A_{365a}$  的相关指数 (0.91) 高于 NBB 期间 (0.09), 表明 BB 期间生物质燃烧对 PM<sub>2.5</sub> 有显著贡献, 且排放了大量的吸光性棕色碳。在 BB 期间, 生物质燃烧对 WSOC 的贡献高达 74.6%, 对 WSOC 的光吸收强度贡献高达 46.2%; 而在 NBB 期间, 生物质燃烧对 WSOC 的贡献为 26.8%, 对 WSOC 的光吸收强度贡献为 22.6%。因此, BB 期间生物质燃烧对三江平原 WSOC 的质量浓度和光吸收强度都具有重要影响。

**关键词:** PM<sub>2.5</sub>; 水溶性有机碳; 棕色碳; 生物质燃烧; 光吸收强度

**DOI:** 10.16258/j.cnki.1674-5906.2019.03.012

**中图分类号:** X16

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-5906 (2019) 03-0523-08

**引用格式:** 翟晓瑶, 曹芳, 张世春, 杨笑影, 章炎麟, 2019. 东北三江平原地区生物质燃烧对 PM<sub>2.5</sub> 中 WSOC 吸光能力的影响 [J]. 生态环境学报, 28(3): 523-530.

ZHAI Xiaoyao, CAO Fang, ZHANG Shichun, YANG Xiaoying, ZHANG Yanlin, 2019. Contribution of biomass burning on light absorption property of water soluble organic carbon in PM<sub>2.5</sub> in Sanjiang Plain, Northeast China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 28(3): 523-530.

近些年, 一次排放的生物质燃烧受到越来越多的关注。生物质燃烧过程中伴随着温室气体 (包括 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 等)、气态污染物和细颗粒物 (特别是有机碳 OC 和黑碳 BC) 的大量排放, 会对人体健康造成不利影响, 恶化空气质量, 影响气候效应 (Jacobson, 2015)。除了局部和区域的排放以外, 生物质燃烧还可以通过长距离传输来影响全球区域的环境质量 (Galanter et al., 2000)。

生物质燃烧和二次反应都能够产生棕色碳, 研究表明, 生物质 (Bond, 2001) 和化石燃料 (Zhang et al., 2011) 燃烧会贡献大量棕色碳 (BrC)。与黑

碳在所有波长范围内具有均匀的吸光能力不同, 棕色碳是指在近紫外和可见光波段随着波长减小而光吸收迅速增加的一类有机碳 (Zhang et al, 2010)。因此, 棕色碳的吸光对辐射强迫的作用不容忽视 (Park et al., 2010)。许多学者也开展了对棕色碳吸光能力的研究, 开放的生物质燃烧和家用的生物质燃烧可以贡献大量具有吸光能力的有机碳 (Kirillova et al., 2014a; Kirillova et al., 2014b)。Mohr et al. (2013) 在英国发现的 5 种硝化苯酚对棕色碳的光吸收潜在贡献了 4%。青藏高原作为污染较低的背景区域, 生物质燃烧影响下的水溶性棕色

**基金项目:** 国家重点研发计划项目 (2017YFC0212302); 国家自然科学基金项目 (91644103); 江苏省自然科学基金杰出青年基金项目 (BK20180040); 江苏省自然科学基金青年项目 (BK20150895)

**作者简介:** 翟晓瑶 (1993 年生), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境科学和大气环境方向。E-mail: 20161212296@nuist.edu.cn

\*通信作者: 曹芳 (1984 年生), 女, 教授, 主要从事环境科学和大气环境方向的研究工作。E-mail: caofangle@163.com

**收稿日期:** 2018-11-09

碳的吸光能力与黑碳的吸收能力比值高达 9%—27% (Zhang et al., 2017)。

东北地区秋季受生物质燃烧影响严重, 目前已有许多学者针对该地区生物质燃烧期间的霾理化性质、来源和形成机制开展了研究。Zhang et al. (2017) 使用投射电镜 (TEM) 分析了东北地区灰霾形成模式, 结果显示超 80% 的灰霾来自一次有机气溶胶, 且来自于农村住户供暖和城市小型锅炉排放。三江平原是中国东北地区主要的农业区 (Zhao et al., 2015), 全年空气质量大多属于洁净水平, 但在秋季因受到农业废料焚烧的影响而污染事件频发。Cao et al. (2017) 通过对该地区生物质燃烧季节和非生物质燃烧季节气溶胶中二元酸和碳质组分分析, 结合同位素手段得到生物质燃烧期间产生的有机气溶胶主要是未经老化的新鲜生物质燃烧产物。

东北地区是中国露天生物质燃烧最为活跃的地区之一, 认识生物质燃烧的贡献及其对大气吸光能力的影响, 有助于制定有关管制政策并改善空气质量。本研究分别对三江平原采集的 PM<sub>2.5</sub> 样品中左旋葡聚糖 (LG)、OC 和水溶性有机碳 (Water-Soluble Organic Carbon, WSOC) 质量浓度及 WSOC 的光吸收强度进行分析, 对比分析了生物质燃烧时期 (BB) 和非生物质燃烧时期 (NBB) 生物质燃烧对 WSOC 质量浓度的贡献和对光吸收的贡献。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

本研究采样点位于中国科学院三江平原沼泽湿地生态试验站 (47.35°N, 133.31°E)。三江平原是由松花江、黑龙江、乌苏里江三条河流冲击的平原, 是中国历史上最大的淡水湿地。从 1986—2005 年, 由于开荒种地, 稻田面积增加了 161.5%, 三江平原成为中国最重要的农业区之一 (Wang et al., 2011; Zhao et al., 2015)。样品采集使用武汉天虹科技有限公司生产的大流量采样器, 采样流量为 1.05 m<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, 分昼夜 (白天: 07:00—18:00; 夜间: 18:00—06:00) 从 2013 年 5 月—2014 年 1 月共采集 35 个样品。同时采集 2 个野外空白样品用于实验室分析与数据质量控制 (Cao et al., 2016; Cao et al., 2017)。采样前, 石英滤膜在马弗炉中 450 °C 高温灼烧 6 h, 采集样品后用干净锡箔纸包好储存在 -20 °C 的冰箱中待分析。

### 1.2 实验室分析

采样前后将滤膜在恒温恒湿度条件下 (温度: 25 °C 湿度: 45%±5%) 平衡 48 h 后, 用万级天平 (MC5, Sartorius) 称重, 计算差值结合采样流量计

算颗粒物的质量浓度。OC 和 EC 测定方法: 用打孔器取 17 cm 直径的滤膜样品, 使用有机碳元素碳分析仪 (4 型, Sunset 公司, 美国) 结合 NIOSH 方法 (Birch et al., 1996) 进行测定。测样前通过测定标准蔗糖溶液对仪器进行系统校准。WSOC 的测定方法: 取直径 20 mm 的样品滤膜放入 20 mL 玻璃瓶中, 加入 12 mL 超纯水超声波水浴 30 min 后, 用 0.22 μm 特氟龙滤膜过滤器 (密理博) 过滤, 滤液用 TOC-L 分析仪 (岛津, 日本) 对 WSOC 的质量浓度进行测定。使用邻苯二甲酸氢钾标准溶液标定, 标准曲线相关系数均在 0.999 以上。左旋葡聚糖的测定方法: 是将 18 mm 样品滤膜加入 5 mL 超纯水中, 超声 30 min 后用 0.22 μm 特氟龙滤膜过滤器过滤后, 使用 ICS-5000<sup>+</sup> 离子色谱分析仪 (赛默飞, 美国) 配备 4×250 mm MA1 分析柱和 4×50 mm MA1 搭配脉冲安培检测器进行检测, 柱温为 30 °C, 流速为 0.4 mL·min<sup>-1</sup>, 淋洗方法为: 首先用 300 mmol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液淋洗 20 min, 之后用 480 mmol·L<sup>-1</sup> NaOH 淋洗 10 min, 再用 480—600 mmol·L<sup>-1</sup> 的梯度浓度 NaOH 溶液淋洗 15 min, 选用 200 μL 定量环, 左旋葡聚糖的标准曲线 R<sup>2</sup>≥99.9% (Cao et al., 2017)。

### 1.3 吸光性计算

取 1 mL WSOC 萃取液通过长光程吸收池 (Liquid Waveguide Capillary Cell, LWCC) (海洋光学, 美国) 对 WSOC 的光吸收强度 ( $A_l$ ) 进行测定。此处的光吸收强度为光线通过提取液后, 溶液中 WSOC 的光吸收强度 ( $A_{ls}$ ), 因此利用下列公式将水溶液中的光吸收强度转化为大气中 WSOC 的光吸收强度 ( $A_{la}$ ) (闫才青等, 2014):

$$A_{la} = (A_{ls} - A_{660}) \times \frac{V_1 \cdot s}{V_a \cdot l \cdot S} \times \ln 10 \quad (1)$$

式中,  $A_{660}$  是萃取液在 660 nm 波长处的吸收强度;  $V_1$  是溶解水量 (mL);  $V_a$  是采样体积 (m<sup>-3</sup>);  $l$  是光路长度 (m);  $s$  是切膜面积 (cm<sup>2</sup>);  $S$  是采样膜面积 (cm<sup>2</sup>)。

单位质量的吸收效率  $E_{ma365}$  (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 是通过在 365 nm 波段的光吸收强度 ( $A_{la}$ ) 除以 WSOC 的质量浓度 (μg·m<sup>-3</sup>) 得到的。计算公式如下:

$$E_{ma365} = \frac{A_{la}}{\rho_{wsoc}} \quad (2)$$

### 1.4 生物质燃烧贡献的计算

通过下式计算典型燃烧源的特征值 (LG\_C/WSOC):

$$LG\_C/WSOC = \rho_{LG} / \rho_{wsoc} \times 0.0441 \quad (3)$$

将 LG\_C/WSOC 代入公式 (4) 计算 BB 和 NBB 的贡献, 计算公式 (Yan et al., 2015) 如下:

$$WSOC_{BB} / WSOC = (LG\_C / WSOC)_{sample} / (LG\_C / WSOC)_{source} \times 100\% \quad (4)$$

为了进一步计算生物质燃烧产生的 WSOC 在 365 nm 处对总 WSOC 的吸光贡献, 我们引入下列公式 (Yan et al., 2015):

$$f = \frac{E_{ma365} \times WSOC_{BB}}{A_{365a}} \times 100\% \quad (5)$$

式中,  $f$  是生物质燃烧产生的 WSOC 对总 WSOC 吸光的贡献;  $E_{ma365}$  为选择源样品的特征值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PM<sub>2.5</sub>, WSOC, LG, 吸光性的时间变化曲线

采样期间, PM<sub>2.5</sub>、WSOC 和左旋葡聚糖的质量浓度和 WSOC 的光吸收强度在日间和夜间的变化如图 1 所示。PM<sub>2.5</sub> 的平均质量浓度为

(101.1±138.3) μg·m<sup>-3</sup>, 质量浓度最低值 (11.9 μg·m<sup>-3</sup>) 出现在 2013 年 5 月 1 日夜, 最高值 (478.7 μg·m<sup>-3</sup>) 出现在 2013 年 10 月 18 日白天; WSOC 的平均质量浓度为 (26.9±43.4) μg·m<sup>-3</sup>, 最低值 (2.6 μg·m<sup>-3</sup>) 出现在 2013 年 10 月 27 日夜, 最高值 (159.7 μg·m<sup>-3</sup>) 出现在 2013 年 10 月 9 日夜; 左旋葡聚糖的平均质量浓度为 (3365.7±5938.2) ng·m<sup>-3</sup>, 最低值 (15.1 ng·m<sup>-3</sup>) 出现在 2013 年 7 月 13 日白天, 最高值 (20 547.4 ng·m<sup>-3</sup>) 出现在 2013 年 10 月 9 日夜。从图 1 可知, 2013 年 9 月 28 日—10 月 18 日, PM<sub>2.5</sub>、WSOC 逐渐累积且急速升高至最大值, 生物质燃烧指示剂左旋葡聚糖的质量浓度也有显著升高, 结合卫星火点图可证实此段时间的污染与大量生物质燃烧有关。因此, 本文中定义此段时间 (2013 年 9 月 28 日—10 月 18 日) 为生物质燃烧时期 (BB), 而其他采样时段被定义为非生物燃烧时期 (NBB)。

BB 期间和 NBB 期间 PM<sub>2.5</sub>、WSOC 和左旋葡聚糖的平均质量浓度如表 1 所示。在 BB 期间, PM<sub>2.5</sub>、WSOC 质量浓度比 NBB 期间增长了 19 倍和 11 倍, 同时左旋葡聚糖的质量浓度也增长了约 13 倍, 证实了生物质燃烧对气溶胶具有显著贡献 (Cao et al., 2017)。已有研究表明, 生物质燃烧会向大气气溶胶排放大量的水溶性棕色碳 (Andreae, 2006)。为排除其他吸光物质 (硝酸盐等) 的干扰, 通常选取 365 nm 波段处的光吸收强度代表水溶性棕色碳的光吸收强度 (闫才青等, 2014)。本研究将以 WSOC 在 365 nm 波长处的光吸收强度 ( $A_{365a}$ ) 衡量水溶性棕色碳的光吸收强度。WSOC 在 365 nm 波长处的光吸收强度在生物质燃烧时期和非生物燃烧时期存在明显差异, 分别为 (57.1±40.55) M·m<sup>-1</sup> 和 (3.8±2.5) M·m<sup>-1</sup>。与 NBB 期间相比, WSOC 的光吸收强度在 BB 期间也增加了 14 倍, 较高的  $A_{365a}$  表明在 BB 期间 PM<sub>2.5</sub> 中的水溶性棕色碳对大气气溶胶的光吸收造成的影响增加显著。

从表 1 可知, 在 BB 期间和 NBB 期间, WSOC 对 PM<sub>2.5</sub> 的平均贡献分别为 18.7% 和 12.6%。

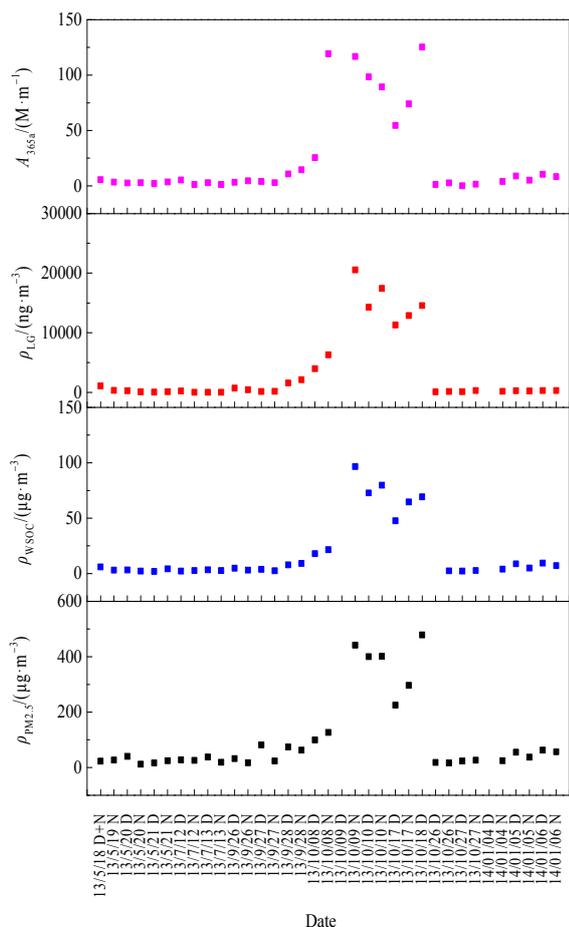


图 1 PM<sub>2.5</sub>、WSOC 和左旋葡聚糖的质量浓度和 WSOC 的光吸收强度在日间 (D) 和夜间 (N) 的时间变化

Fig. 1 Temporal variation of mass concentration of PM<sub>2.5</sub>, WSOC and levoglucosan and the intensity of light absorption of WSOC in daytime(D) and nighttime(N) samples

表 1 采样期间 PM<sub>2.5</sub>、WSOC 和左旋葡聚糖的平均质量浓度  
Table 1 Mean concentrations of PM<sub>2.5</sub>, WSOC and levoglucosan (LG) during the sampling period

Parameter	BB episode (n=9)	NBB episode (n=26)	Total (n=35)
$\rho_{PM_2.5} / (\mu g \cdot m^{-3})$	260.7±155.0	31.7±16.9	101.1±138.3
$\rho_{OC} / (\mu g \cdot m^{-3})$	101.2±64.2	7.4±3.5	35.8±56.7
$\rho_{WSOC} / (\mu g \cdot m^{-3})$	48.7±30.7	4.0±2.1	18.0±27.4
$\rho_{WSOC} / \rho_{OC}$	0.48±0.02	0.58±0.15	0.50±0.11
$\rho_{LG} / (ng \cdot m^{-3})$	10 507.3±6 627.6	260.7±238.0	3 365.7±5 938.2
LG_c/WSOC/%	9.9±1.2	3.0±2.0	5.0±3.7
$A_{365a} / (M \cdot m^{-1})$	57.1±40.5	3.8±2.5	22.1±36.1

WSOC/OC 在 BB 期间和 NBB 期间均值分别为 0.48 和 0.58。Aggarwal et al. (2009) 指出, 细颗粒物的来源及其大气过程(如光化学老化等过程)可能影响 WSOC 与 OC 的比值及相关化学成分。在非生物质燃烧期间, 较高的 WSOC/OC 反映了大气气溶胶在此期间更容易发生氧化、老化和吸湿(Xiang et al., 2017)。

表 2 给出了本研究与国内外其他地区的 PM<sub>2.5</sub>、LG、WSOC 和 OC 质量浓度水平及 LG\_C 对 WSOC (或 OC、PM) 的贡献。与广州、北京和清迈的研究结果一致, LG 的平均质量浓度在冬季高于夏季, 表明冬季受生物质燃烧影响更大。在非生物燃烧期间, 三江平原的 PM<sub>2.5</sub>、WSOC 和 OC 浓度低于成都、北京等地, 而 LG 平均质量浓度与成都相当, 略高于北京, 低于清迈。而在生物质燃烧期间, 东北地区 PM<sub>2.5</sub>、WSOC、OC 和 LG 的平均质量浓度均高于国内外其他地区。LG\_C/WSOC 在生物质燃烧期的均值为 9.9%, 高于非生物质燃烧期的 3.0%, 均高于国内外其他站点。Cao et al. (2016, 2017) 对本地区稳定碳同位素和二元酸特征比值的研究结果中证实了该地区 BB 期间的气溶胶主要来源于一次排放, 未经过二次传输(光解)和老化。这些结果说明中国东北三江平原地区生物质燃烧排放的一次气溶胶对 WSOC、OC 和 PM<sub>2.5</sub> 有显著贡献。

## 2.2 生物质燃烧时期的光吸收强度特征

图 2 对比了生物质燃烧期间与非生物质燃烧期间棕色碳的光吸收强度和 PM<sub>2.5</sub>、WSOC 和左旋葡聚糖的相关性。发现生物质燃烧期间 A<sub>365a</sub> 与 PM<sub>2.5</sub> 和左旋葡聚糖的相关性指数分别为 0.98 和 0.91。而非生物质燃烧影响的样品中 A<sub>365a</sub> 与 PM<sub>2.5</sub> 和左旋葡聚糖的相关指数分别为 0.34、和 0.09。表明在生物质燃烧期间, 生物质燃烧排放的大量水溶性棕色碳, 对 PM<sub>2.5</sub> 有显著贡献; 而在非生物质燃烧期间, 生物质燃烧不是 PM<sub>2.5</sub> 的主要来源。棕碳的吸光特征主要由于不同来源粒子的化学组成和物质结构决定(Sun et al., 2007)。在 BB 期间, A<sub>365a</sub> 与 WSOC 和 OC 的相关性较高, 分别为 0.88 和 0.87, 表明生物质燃烧一次排放的水溶性棕色碳对 WSOC 和 OC 有显著影响。A<sub>365a</sub> 与 WSOC 和 OC 在非生物质燃烧期间的相关性分别为 0.79 和 0.70, 但 LG 与 A<sub>365a</sub> 的相关性(0.09)很低, 表明 NBB 期间气溶胶经过老化(如光化学反应)产生的 WSOC 也对吸光性有较大的影响, 与杜祯宇(2014)和李曼(2013)在北京和上海的研究结果相似。

## 2.3 WSOC 光吸收效率特征和 BB 对 WSOC 吸光的贡献

估算生物质燃烧来源的贡献, 需要确定代表来源地区实际生物质燃烧排放的燃料类型。左旋葡聚

表 2 不同地区左旋葡聚糖(LG)、WSOC、OC 和 PM 的质量浓度水平及 LG\_C 对 WSOC (或 OC、PM) 的贡献  
Table 2 Mass concentrations of levoglucosan (LG), WSOC, OC and PM and the contribution of LG\_C to WSOC (or OC, PM) in different regions

Location	Condition	Sampling Time	Size	$\rho_{LG}$ (ng·m <sup>-3</sup> )	$\rho_{WSOC}$ ( $\mu$ g·m <sup>-3</sup> )	$\rho_{OC}$ ( $\mu$ g·m <sup>-3</sup> )	$\rho_{PM}$ ( $\mu$ g·m <sup>-3</sup> )	LG_C/ WSOC/%	LG_C/ OC/%	LG/PM/ %	References
Sanjiang Plain, China (2013)	Rural	BB episode	PM <sub>2.5</sub>	10 507.3±6 627.6	48.7±30.7	101.2±64.2	260.7±155.0	9.9	4.6	4.0	This work
		NBB episode	PM <sub>2.5</sub>	260.7±238.0	4.0±2.1	7.4±3.5	31.7±16.9	2.9	1.6	0.8	
Chengdu, China (2009)	Urban	BB episode	PM <sub>2.5</sub>	1 412.5	18.1	32.8	156.5	3.4	1.9	0.9	Tao et al., 2013
		Dust storm	PM <sub>2.5</sub>	194.8	9.9	20.4	242.5	0.9	0.4	0.1	
		Non-episode	PM <sub>2.5</sub>	290.3	9.5	19.2	115.8	1.3	0.7	0.3	
Beijing, China (2010–2011)	Urban	Winter	PM <sub>2.5</sub>	354±278	8.0±6.7			1.9			Du et al., 2014
		Summer	PM <sub>2.5</sub>	150±228	6.7±4.4			1.0			
Beijing, China (2011–2012)	Urban	Summer BB episodes	PM <sub>2.5</sub>	750.0±680.0	14.39±5.75	20.94±8.62		2.3	1.6		Cheng et al., 2013
		Summer	PM <sub>2.5</sub>	120±50	6.32±2.25	10.09±3.36		0.8	0.5		
		Winter	PM <sub>2.5</sub>	640±450	10.82±7.23	24.11±15.19		2.6	1.2		
Guangzhou, China (2010)	Urban	Wet season	PM <sub>2.5</sub>	73.0±81.1							Zhang et al., 2015
		Dry season	PM <sub>2.5</sub>	272±103							
Kanpur, India	Urban	Winter day	PM <sub>10</sub>	1 363±310	31.8 ±8.6	43.6±5.6		1.9	1.4		Sorathia et al., 2018
		Winter night	PM <sub>10</sub>	1 853±412	32.9 ± 9.2	69.1±8.2		2.5	1.2		
Chiang Mai, Thailand (2010)	Urban	Episodic pollution	PM <sub>10</sub>	1 176±791			78.7 ±20.4			1.5	Tsai et al., 2013
		Non-episodic periods	PM <sub>10</sub>	333±174			156.9±38.1			0.2	
Montana, USA (2003)	Rural	High smoke period 1	PM <sub>10</sub>	3 471±1 827			112.35			3.1	Ward et al., 2006
		High smoke period 2	PM <sub>10</sub>	2 229±41			69.8			3.2	
		Post-smoke baseline period	PM <sub>10</sub>	56±64			16.88			0.3	

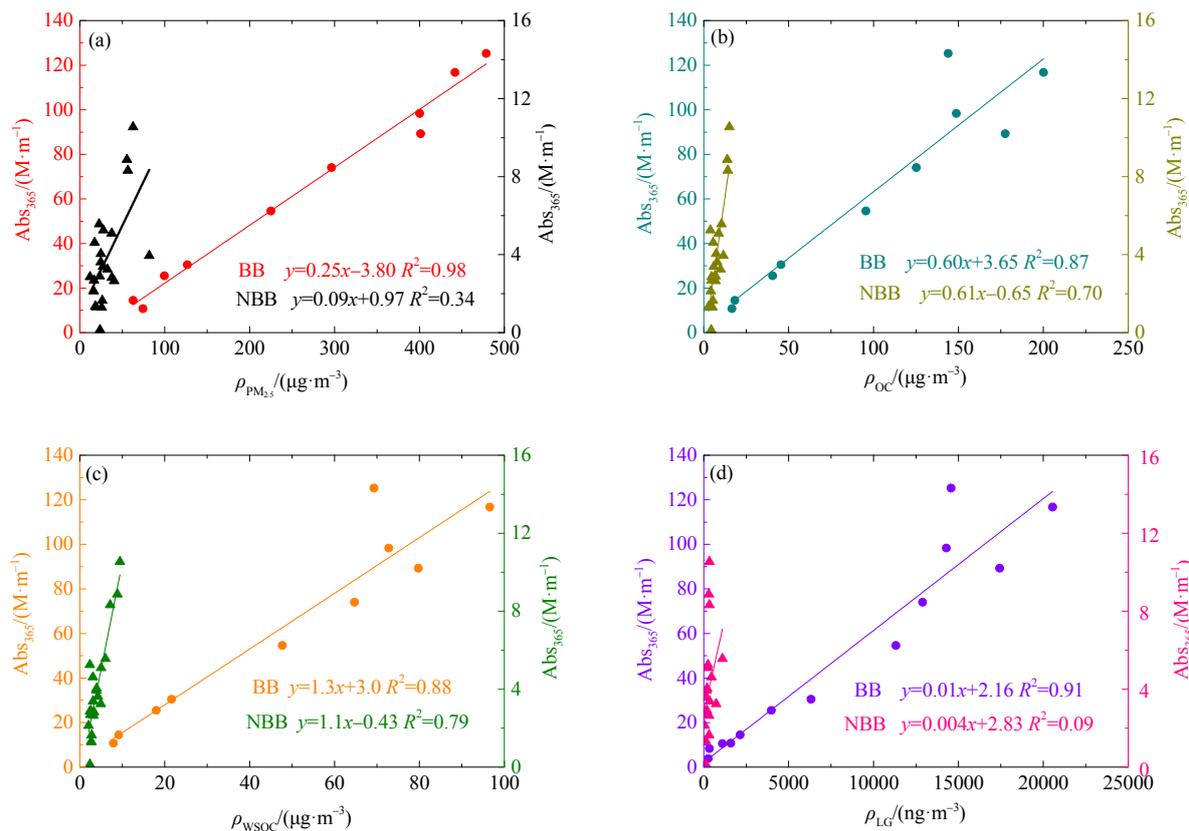


图 2 生物质燃烧期间 (BB) 和非生物质燃烧期间 (NBB)  $A_{365a}$  与各组分的散点图

Fig. 2 Scatter plots of  $A_{365a}$  with other components during biomass burning (BB) and non-biomass burning (NBB)

BB:  $n=9$ ; NBB:  $n=26$

糖一直被认为是稳定的生物质燃烧指示剂，被广泛应用到生物质燃烧的来源研究中(Duan et al., 2004; Wang et al., 2007; Zhang et al., 2008)。朱恒等(2017)通过明火和阴燃的方式来定量分析 7 种燃料(小麦 *Triticum aestivum* L.、水稻 *Oryza latifolia* Desv.、杂草、玉米 *Zea mays* L.、棉花 *Gossypium herbaceum* L. 和马尾松 *Pinus massoniana* Lamb.枝、叶)燃烧的排放因子(LG\_C/WSOC)，如表 3 所示。本研究三江平原生物质燃烧期间 LG\_C/WSOC 为 9.9%，与小麦、玉米等 C3 植物，杂草明火燃烧条件下及马尾松叶在阴燃条件下的排放因子比较一致。也与三江平原植被类型及 Cao et al. (2016) 指出的 C3 植物燃烧类型一致。因此，本研究以小麦、杂草和玉米为基础，取 3 种燃料的排放因子平均值(10.9%)代表本研究中左旋葡聚糖源的排放因子，代入公式(3)中计算 BB 与 NBB 期间生物质燃烧产生的 WSOC 的贡献。

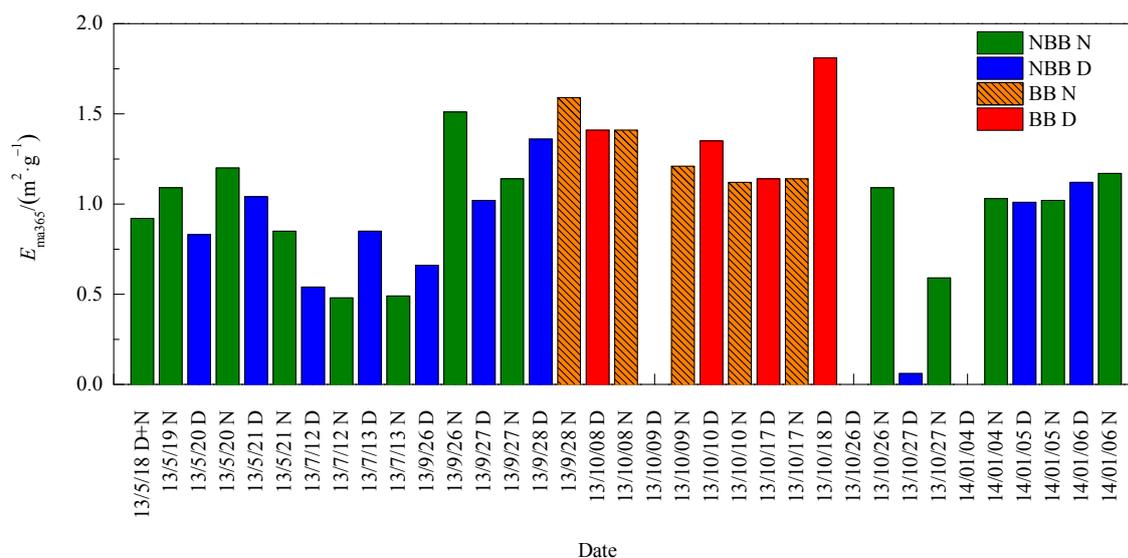
结果显示，在 NBB 期间生物质燃烧贡献了(26.8%±19.2%)的 WSOC，在 BB 期间生物质燃烧贡献了高达(74.6%±8.9%)的 WSOC。假设 WSOC 全部来自生物质燃烧和二次气溶胶的生成(Snyder et

表 3 不同燃烧条件下不同燃烧源对 WSOC 的排放因子

Table 3 Emission factors of WSOC from different emission type under different combustion

Type	Condition	Location (Size)	Emission factor (LG_C/WSOC)/ %	Reference
<i>Triticum aestivum</i> L.	Open fire	Henan (PM <sub>2.5</sub> )	10.82	Zhu et al., 2017
<i>Oryza latifolia</i> Desv.	Open fire	Hubei (PM <sub>2.5</sub> )	3.74	
	Smouldering	(PM <sub>2.5</sub> )	1.80	
Weed	Open fire	Xiamen (PM <sub>2.5</sub> )	10.78	
	Smouldering	(PM <sub>2.5</sub> )	1.45	
<i>Zea mays</i> L.	Open fire	Henan (PM <sub>2.5</sub> )	11.18	
	Smouldering	(PM <sub>2.5</sub> )	8.45	
<i>Gossypium herbaceum</i> L.	Open fire	Hubei (PM <sub>2.5</sub> )	4.49	
	Smouldering	(PM <sub>2.5</sub> )	1.36	
<i>Pinus massoniana</i> Lamb. twigs	Open fire	Xiamen (PM <sub>2.5</sub> )	4.22	
	Smouldering	(PM <sub>2.5</sub> )	10.96	
<i>Pinus massoniana</i> Lamb. leaves	Open fire	Xiamen (PM <sub>2.5</sub> )	6.34	
	Smouldering	(PM <sub>2.5</sub> )	11.04	

al., 2009)，说明在 BB 期间大部分的 WSOC 来源于一次生物质燃烧的贡献，而非生物质燃烧期间 WSOC 中有很大一部分来自于二次气溶胶的贡献。

图3 WSOC光吸收效率( $E_{ma365}$ )的时间变化Fig. 3 Temporal variation of light absorption efficiency ( $E_{ma365}$ ) of WSOC

为了更好地比较不同地区、不同时期 WSOC 的吸光能力强弱,引入单位质量吸收效率( $E_{ma}$ ),其代表的意义为单位质量的 WSOC 对光的吸收强度。图3给出了采样期间 WSOC 在 365 nm 波长处的光吸收效率的时间变化。WSOC 的光吸收效率在生物质燃烧期间表现出较高水平( $1.32 \pm 0.22$ )  $m^2 \cdot g^{-1}$ ,而在非生物质燃烧期间较低( $0.90 \pm 0.32$ )  $m^2 \cdot g^{-1}$ ,表明生物质燃烧期间 WSOC 的吸光能力较高,可能与生物质燃烧一次排放的 WSOC 具有较强的吸光能力有关。

上文中根据 LG\_C/WSOC 比值推测本研究生物质燃烧的来源为小麦秸秆燃烧,根据闫才青等(2014)使用小麦秸秆的焚烧实验结果,将  $E_{ma365} = 0.8$   $m^2 \cdot g^{-1}$  代入公式(4),计算得出生物质燃烧产生的 WSOC 对总 WSOC 的吸光能力。结果显示,在 BB 期间生物质燃烧产生的 WSOC 在 365 nm 处对总 WSOC 的吸光贡献高达(46.2%±8.0%),而在 NBB 期间生物质燃烧产生的 WSOC 在 365 nm 处对总 WSOC 的吸光贡献为(22.6%±20.0%)。本研究结果与 Yan et al. (2015) 在北京的研究结果接近,进一步证实了生物质燃烧期间产生了大量的吸光性棕色碳,并对 WSOC 的吸光能力具有较强的影响。

### 3 结论

通过对比分析东北三江平原地区 BB 与 NBB 期间 WSOC 和左旋葡聚糖的质量浓度和 WSOC 的光吸收强度,WSOC 的光吸收强度与  $PM_{2.5}$ 、OC、WSOC 和左旋葡聚糖之间的相关指数,以及生物质燃烧对 WSOC 质量浓度的贡献和对光吸收的贡献的分析结果,得出以下结论:

(1)在秋季 9 月 28 日—10 月 18 日是三江平原地区典型的生物质燃烧时期,期间  $PM_{2.5}$ 、WSOC 和左旋葡聚糖的平均质量浓度比非生物质燃烧时期分别高出 18 倍、11 倍和 13 倍,WSOC 的光吸收强度相比非生物质燃烧时期也增长了 14 倍。

(2)生物质燃烧期间 WSOC 的光吸收强度与  $PM_{2.5}$ 、左旋葡聚糖的相关指数分别为 0.98 和 0.91,非生物质燃烧期间相关性分别为 0.34 和 0.09,指示了生物质燃烧贡献了大量的棕色吸光性有机碳并对 WSOC 和 OC 有显著影响。而非生物质燃烧期间气溶胶的老化过程(如光化学反应)也对吸光性有较大的影响。

(3)在典型的生物质燃烧影响条件下,生物质燃烧产生的有机碳对 WSOC 的贡献高达 74.6%,且对 WSOC 吸光的贡献高达 46.2%。而 NBB 时期生物质燃烧贡献 26.8% 的 WSOC,对吸光的贡献仅为 22.6%。在生物质燃烧和非生物质燃烧条件下,WSOC 的来源组成有很大差异。大气气溶胶的老化过程(传输、氧化、光解)可能会贡献 NBB 时期的部分 WSOC。

### 参考文献:

- AGGARWAL S G, KAWAMURA K, 2009. Carbonaceous and inorganic composition in long-range transported aerosols over northern Japan: Implication for aging of water-soluble organic fraction [J]. Atmospheric Environment, 43(16): 2532-2540.
- ANDREAE M O, 2006. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 6(10): 3131-3148.
- BIRCH M E, CARY R A, 1996. Elemental carbon-based method for

- occupational monitoring of particulate diesel exhaust: methodology and exposure issues [J]. *Analyst*, 121(9): 1183-1190.
- BOND T C, 2001. Spectral dependence of visible light absorption by carbonaceous particles emitted from coal combustion [J]. *Geophysical Research Letters*, 28(21): 4075-4078.
- CAO F, ZHANG S C, KAWAMURA K, et al., 2016. Inorganic markers, carbonaceous components and stable carbon isotope from biomass burning aerosols in Northeast China [J]. *Science of the Total Environment*, 572(3): 1244-1251.
- CAO F, ZHANG S C, KAWAMURA K, et al., 2017. Chemical characteristics of dicarboxylic acids and related organic compounds in PM<sub>2.5</sub> during biomass-burning and non-biomass-burning seasons at a rural site of Northeast China [J]. *Environmental Pollution*, 231(Pt 1): 654-662.
- CHENG Y, ENGLING G, HE K B, et al., 2013. Biomass burning contribution to Beijing aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(15): 7765-7781.
- DU Z Y, HE K B, CHENG Y, et al., 2014. A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing II: Light absorption properties [J]. *Atmospheric Environment*, 89: 235-241.
- 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]. *Atmospheric Environment*, 38(9): 1275-1282.
- GALANTER M, HIRAM LEVY I I, CARMICHAEL G R, 2000. Impacts of biomass burning on tropospheric CO, NO<sub>x</sub>, and O<sub>3</sub> [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 105(D5): 6633-6653.
- JACOBSON M Z, 2015. Effects of biomass burning on climate, accounting for heat and moisture fluxes, black and brown carbon, and cloud absorption effects [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 119(14): 8980-9002.
- KIRILLOVA E N, ANDERSSON A, HAN J, et al., 2014a. Sources and light absorption of water-soluble organic carbon aerosols in the outflow from northern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(3): 1413-1422.
- KIRILLOVA E N, ANDERSSON A, TIWARI S, et al., 2014b. Water-soluble organic carbon aerosols during a full New Delhi winter: Isotope-based source apportionment and optical properties [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 119(6): 3476-3485.
- MOHR C, LOPEZHILFIKER F D, ZOTTER P, et al., 2013. Contribution of Nitrated Phenols to Wood Burning Brown Carbon Light Absorption in Detling, United Kingdom during Winter Time [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(12): 6316-6324.
- PARK R J, KIM M J, JEONG J I, et al., 2010. A contribution of brown carbon aerosol to the aerosol light absorption and its radiative forcing in East Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 44(11): 1414-1421.
- XIANG P, ZHOU X M, DUAN J C, et al., 2017. Chemical characteristics of water-soluble organic compounds (WSOC) in PM<sub>2.5</sub>, in Beijing, China: 2011-2012 [J]. *Atmospheric Research*, 183: 104-112.
- SNYDER D C, RUTTER A P, COLLINS R, et al., 2009. Insights into the Origin of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Fine Particulate Matter [J]. *Aerosol Science & Technology*, 43(11): 1099-1107.
- SORATHIA F, RAJPUT P, GUPTA T, 2018. Dicarboxylic acids and levoglucosan in aerosols from Indo-Gangetic Plain: Inferences from day night variability during wintertime [J]. *Science of the Total Environment*, 624: 451-460.
- SUN H, BIEDERMANN L, BOND T C, 2007. Color of brown carbon: A model for ultraviolet and visible light absorption by organic carbon aerosol [J]. *Geophysical Research Letters*, 34(17): 251-270.
- TAO J, ZHANG L, ENGLING G, et al., 2013. Chemical composition of PM 2.5 in an urban environment in Chengdu, China: Importance of springtime dust storms and biomass burning[J]. *Atmospheric Research*, 122(3): 270-283.
- TSAI Y I, SOPAJAREE K, CHOTRUKSA A, et al., 2013. Source indicators of biomass burning associated with inorganic salts and carboxylates in dry season ambient aerosol in Chiang Mai Basin, Thailand [J]. *Atmospheric Environment*, 78(7): 93-104.
- WANG Q Q, SHAO M, LIU Y, et al., 2007. Impact of biomass burning on urban air quality estimated by organic tracers: Guangzhou and Beijing as cases [J]. *Atmospheric Environment*, 41(37): 8380-8390.
- WANG Z M, SONG K S, MA W H, et al., 2011. Loss and fragmentation of marshes in the Sanjiang Plain, Northeast China, 1954-2005 [J]. *Wetlands*, 31(5): 945-954.
- WARD T J, JR R F H, DIXON R W, et al., 2006. Characterization and evaluation of smoke tracers in PM: Results from the 2003 Montana wildfire season [J]. *Atmospheric Environment*, 40(36): 7005-7017.
- YAN C Q, ZHENG M, SULLIVAN A P, et al., 2015. Chemical characteristics and light-absorbing property of water-soluble organic carbon in Beijing: Biomass burning contributions [J]. *Atmospheric Environment*, 121: 4-12.
- ZHANG G, LI J, LI X D, et al., 2010. Impact of anthropogenic emissions and open biomass burning on regional carbonaceous aerosols in South China [J]. *Environmental Pollution*, 158(11): 3392-3400.
- ZHANG J, LIU L, WANG Y Y, et al., 2017. Chemical composition, source, and process of urban aerosols during winter haze formation in Northeast China [J]. *Environmental Pollution*, 231(Part 1): 357-366.
- ZHANG T, CLAEYS M, CACHER H, et al., 2008. Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker [J]. *Atmospheric Environment*, 42(29): 7013-7021.
- ZHANG X L, LIN Y H, SURRATT J D, et al., 2011. Light-absorbing soluble organic aerosol in Los Angeles and Atlanta: A contrast in secondary organic aerosol [J]. *Geophysical Research Letters*, 38(21): 759-775.
- ZHANG Y, XU J, SHI J, et al., 2017. Light absorption by water-soluble organic carbon in atmospheric fine particles in the central Tibetan Plateau [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 24(26): 21386-21397.
- ZHANG Z S, ENGLING G, LIN C Y, et al., 2010. Chemical speciation, transport and contribution of biomass burning smoke to ambient aerosol in Guangzhou, a mega city of China [J]. *Atmospheric Environment*, 44(26): 3187-3195.
- ZHANG Z S, GAO J, GUENTER E, et al., 2015. Characteristics and applications of size-segregated biomass burning tracers in China's Pearl River Delta region [J]. *Atmospheric Environment*, 102: 290-301.
- ZHAO H M, TONG D Q, GAO C Y, et al., 2015. Effect of dramatic land use change on gaseous pollutant emissions from biomass burning in Northeastern China [J]. *Atmospheric Research*, 153(2): 429-436.

- 杜祯宇, 2014. 北京市水溶性有机碳来源与光吸收特征研究[D]. 北京: 清华大学: 37.
- DU Z Y, 2014. Research on the Sources and Optical Properties of Water-Soluble Organic Carbon in Beijing [D]. Beijing: TsinghuaUniversity: 37.
- 李曼, 2013. 上海市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性有机组分的组成特征、季节变化及来源解析[D]. 上海: 上海大学: 61.
- LI M, 2013. Chemical composition, seasonal variation and sources of water-soluble organic components in PM<sub>2.5</sub> in Shanghai [D]. Shanghai: Shanghai University: 61.
- 吴丹, 沈开源, 盖鑫磊, 等, 2017. 南京北郊大气气溶胶中水溶性有机碳 (WSOC) 的污染特征[J]. 中国环境科学, 37(9): 3237-3246.
- WU D, SHEN K Y, GE X L, et al., 2017. Characteristics of water-soluble organic carbon (WSOC) in atmospheric particulate matter at northern suburb of Nanjing [J]. China Environmental Science, 37(9): 3237-3246.
- 闫才青, 郑玫, 张远航, 2014. 大气棕色碳的研究进展与方向[J]. 环境科学, 35(11): 4404-4414.
- YAN C Q, ZHENG M, ZHANG Y H, 2014. Research progress and direction of atmospheric brown carbon [J]. Environmental Science, 35(11): 4404-4414.
- 朱恒, 戴璐泓, 魏雅, 等, 2017. 生物质燃烧排放 PM<sub>2.5</sub> 中无机离子及有机组分的分布特征[J]. 环境科学学报, 37(12): 4483-4491.
- ZHU H, DAI L H, WEI Y, et al., 2017. Characteristics of inorganic ions and organic components in PM<sub>2.5</sub> from biomass burning [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 37(12): 4483-4491.

## Contribution of Biomass Burning on Light Absorption Property of Water Soluble Organic Carbon in PM<sub>2.5</sub> in Sanjiang Plain, Northeast China

ZHAI Xiaoyao<sup>1,2</sup>, CAO Fang<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Shichun<sup>3</sup>, YANG Xiaoying<sup>1,2</sup>, ZHANG Yanlin<sup>1,2</sup>

1. Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, International Joint Laboratory on Climate and Environment Change (ILCEC), Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China;

2. Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education (KLME)/Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters (CIC-FEMD), Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China;

3. Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130102, China

**Abstract:** Biomass burning (BB) activities emit a large quantity of water-soluble organic carbon (WSOC) aerosols into atmosphere, resulting in adverse effects on air quality, climate change and human health. In order to investigate the influences of BB activities on mass concentrations and light absorption of WSOC aerosols, PM<sub>2.5</sub> samples were collected from May 2013 to January 2014 in Sanjiang Plain, Northeast China. The concentrations of levoglucosan, organic carbon (OC) and WSOC, as well as light absorption of WSOC were also analyzed. The sampling days were categorized into BB and non-BB (NBB) periods based on the concentrations of determined levoglucosan. During the BB period, the concentration of PM<sub>2.5</sub>, WSOC and levoglucosan were 10 times higher than those of NBB days. Meanwhile, light absorption of WSOC increased by a factor of 13. The correlation index ( $R^2$ ) between PM<sub>2.5</sub> and  $A_{365a}$  increased from 0.34 on the NBB days to 0.98 on the BB events. Moreover, the strong correlation ( $R^2=0.91$ ) between  $A_{365a}$  and levoglucosan were also found during the BB period, while that ( $R^2=0.09$ ) was not observed during the NBB period. This indicated that BB contributed significantly to PM<sub>2.5</sub> and emitted a large amount of brown carbon. Furthermore, we estimated that BB contributed, respectively, 74.6% and 46.2% to the total mass and light absorption of WSOC during the BB period. Although some uncertainty was existed in the estimations, our results demonstrated that biomass burning emissions have very important influence on both mass concentrations and light absorption of airborne WSOC aerosols at the sampling site.

**Key words:** PM<sub>2.5</sub>; WSOC; BrC; biomass burning; light absorption