

朱李华, 陶俊, 张仁健, 等. 2010 冬夏季广州城区碳气溶胶特征及其与 O₃和气象条件的关联 [J]. 环境科学学报, 30(10): 1942– 1949
Zhu L H, Tao J, Zhang R J *et al* 2010 Characteristics of the carbonaceous aerosol in PM_{2.5} and its relation to O₃ and meteorological conditions in the urban Guangzhou area in winter and summer [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(10): 1942– 1949

冬夏季广州城区碳气溶胶特征及其与 O₃和气象条件的关联

朱李华¹, 陶俊^{1*}, 张仁健², 曹军骥³, 张涛¹, 林泽健¹, 许振成¹

- 1 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655
- 2 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029
- 3 中国科学院地球环境研究所, 西安 710075

收稿日期: 2009-12-22 修回日期: 2010-04-19 录用日期: 2010-04-26

摘要: 2008 年 1 月 1 日 ~ 31 日和 7 月 1 日 ~ 31 日在广州城区每天采集 1 个 PM_{2.5} 样品, 对样品进行碳成分分析, 得到有机碳 (OC)、元素碳 (EC) 浓度. 同步观测了气象因子以及 SO₂、NO₂、O₃ 气态污染物浓度. 结果发现, 冬季和夏季 PM_{2.5} 日均值质量浓度分别为 (81.2 ± 61.4) μg m⁻³ 和 (53.7 ± 23.2) μg m⁻³, OC 质量浓度分别为 (24.6 ± 19.3) μg m⁻³ 和 (14.0 ± 5.6) μg m⁻³, EC 质量浓度分别为 (7.9 ± 5.4) μg m⁻³ 和 (4.7 ± 2.2) μg m⁻³, OC/EC 比值分别为 2.9 ± 0.6 和 3.2 ± 1.0. 冬夏季非降雨的稳定天气条件下二次有机碳气溶胶 (SOC) 浓度分别为 (6.1 ± 6.6) μg m⁻³ 和 (5.8 ± 5.2) μg m⁻³. 冬夏季 SOC 和 O₃ 浓度显著相关 (*p* < 0.01). 东南风和西南风条件下, OC、EC 浓度普遍较高, 表明东莞、江门和佛山地区的工业污染源对广州地区污染物累积和霾天气的形成有一定的贡献.
关键词: 有机碳; 元素碳; 二次有机碳; 臭氧

文章编号: 0253-2468(2010)10-1942-08 中图分类号: X513 文献标识码: A

Characteristics of the carbonaceous aerosol in PM_{2.5} and its relation to O₃ and meteorological conditions in the urban Guangzhou area in winter and summer

ZHU Lihua¹, TAO Jun^{1,*}, ZHANG Renjian², CAO Junji³, ZHANG Tao¹, LIN Zejian¹, XU Zhencheng¹

- 1 South China Institute of Environmental Sciences MEP, Guangzhou 510655
- 2 Institute of Atmosphere Physics Chinese Academy of Sciences Beijing 100029
- 3 Institute of Earth Environment Chinese Academy of Sciences Xi'an 710075

Received 22 December 2009; received in revised form 19 April 2010 accepted 26 April 2010

Abstract Daily PM_{2.5} samples were collected during January and July of 2008 in Guangzhou. The concentrations of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) were determined by a Thermal/Optical Carbon Analyzer. Meteorological parameters and concentrations of trace gases (SO₂, NO₂, and O₃) were also collected simultaneously. The results show that in winter and summer respectively, the daily average PM_{2.5} mass concentrations were (81.2 ± 61.4) μg m⁻³, and (53.7 ± 23.2) μg m⁻³, OC mass concentrations were (24.6 ± 19.3) μg m⁻³, and (14.0 ± 5.6) μg m⁻³, EC mass concentrations were (7.9 ± 5.4) μg m⁻³, and (4.7 ± 2.2) μg m⁻³, and the OC / EC ratios were 2.9 ± 0.6 and 3.2 ± 1.0. Secondary organic carbon (SOC) concentrations were (6.1 ± 6.6) μg m⁻³, and (5.8 ± 5.2) μg m⁻³ during days with clear and stable weather conditions in winter and summer respectively. And SOC had a good correlation to O₃ in summer and winter. OC and EC concentrations were generally higher under south-east and south-west wind conditions, which indicated the industrial pollution sources in the cities of Dongguan, Jiangmen and Foshan contribute greatly to high pollutant concentrations and the formation of haze in Guangzhou.
Keywords organic carbon; elemental carbon; secondary organic carbon; ozone

1 引言 (Introduction)

碳气溶胶是城市大气 PM_{2.5} 中重要组分之一

(Cao *et al.*, 2007). 碳气溶胶主要来源于化石燃料燃烧、生物质燃烧及烹饪等人为排放, 此外环境空气中挥发性有机物还能经过光化学反应生成二次

基金项目: 国家环境保护公益性行业科研专项 (No. 200809143); 广州环保科技专项 (No. ZX20081201)
Supported by the Special Scientific Research Funds for Environment Protection Comm onwealth Section (No. 200809143) and the Scientific Research Funds for Environment Protection of Guangzhou (No. ZX20081201)
作者简介: 朱李华 (1977—), 男, 高级工程师, E-mail: zhulihua@scies.org * 通讯作者 (责任作者), E-mail: taojun@scies.org
Biography: ZHU Lihua (1977—), male, senior engineer. E-mail: zhulihua@scies.org * Corresponding author. E-mail: taojun@scies.org
© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

有机碳气溶胶 (SOC, Secondary Organic Carbon) (Bond *et al.*, 2004; Schichtel *et al.*, 2008). 有机碳 (OC, Organic Carbon)具有明显的散射特性, 而元素碳 (EC, Element Carbon)则具有较强的吸光特性 (Watson, 2002), 环境空气中高浓度的碳气溶胶不仅会导致大气能见度降低而且会影响大气辐射平衡 (Mahn *et al.*, 1994; Jacobson, 2001). 由于碳气溶胶中含有成千上百种单个化合物, 有些化合物甚至有毒如多环芳烃, 因此高浓度的碳气溶胶还会影响人体健康 (Pope & Dockery, 2006).

由于碳气溶胶对气候、环境和人体健康有着重要的影响, 国内外学者开展了大量有关碳气溶胶的研究. 珠三角地区作为典型的复合型大气污染区域, 近年来开展了较多的碳气溶胶的研究, 这些研究主要集中在分析 OC 和 EC 浓度的季节和空间变化特征 (Cao *et al.*, 2003a; Cao *et al.*, 2004; 黄虹等, 2005; Tan *et al.*, 2009)、粒径分布特征 (唐小玲等, 2006; Gnauk *et al.*, 2008; 谭吉华等, 2009)以及对能见度影响 (Andreae *et al.*, 2008; Tao *et al.*, 2009). 但是, 针对 OC 和 EC 变化特性与 O₃和气象条件之间关联的研究还很少.

本研究利用华南环境科学研究所大气观测研究站作为观测点, 经过 2008 年 1 月和 7 月连续 62 d 的观测, 获得了 PM_{2.5}有机碳和元素碳的质量浓度数据, 同步观测了风速、风向、温湿度、能见度、天气类型以及 SO₂、NO_x、O₃等气态污染物浓度, 在此基础上分析了 OC 和 EC 日、季节变化特征, 估算了 SOC 浓度, 分析了碳气溶胶与 O₃和气象条件之间关系, 希望能为进一步的城市大气碳气溶胶来源解析和大气污染的防治工作提供科学依据.

2 实验 (Experimental)

2.1 采样地点

采样地点设在广州市天河区华南环境科学研究所综合大楼顶 (23°07'N, 113°21'E), 距离地面约 50m, 采样点周围是集中居住区, 2 km 范围内无明显大气污染源, 周围无建筑物遮挡视野比较开阔, 观测数据在一定程度上代表了广州城市区域大气污染水平.

2.2 样品采集

于 2008 年 1 和 7 月使用美国 RP2000H 型采样器采集 PM_{2.5}样品, 每天采集 1 个 PM_{2.5}样品. 冬季和夏季各采集 31 个 PM_{2.5}样品, 采样时间为当日的

10:00到次日的 09:30 采样器流量为 16.7 L·min⁻¹, 使用的滤膜为直径 47 mm 的石英膜 (Whatman, England). 滤膜在采样前用 800℃高温灼烧 3h 冷却后称量, 采样完成后样品放入冰箱冷冻柜中 -18℃保存待进行化学分析.

2.3 气体污染物和气象因子数据采集

利用热电 43i 二氧化硫分析仪、42i 氮氧化物分析仪、49i 臭氧分析仪分别观测 SO₂、NO₂、NO 和 O₃ 浓度. 利用芬兰 MAWS 自动气象站在线观测风速、温度、相对湿度、降雨量等气象因子, 利用 PWD22 现时天气现象传感器 (红外前向散射原理) 观测大气能见度和天气类型 (晴、霾、雨等).

2.4 样品有机碳和元素碳化学分析

所有样品的 OC (Organic Carbon) 和 EC (Elemental Carbon) 分析采用美国沙漠研究所研制 DRIModel 2001 热光碳分析仪 (Thermal/Optical Carbon Analyzer). 应用 MPROVE 热光反射的实验方法 (Chow *et al.*, 1993a). 该方法的主要测试原理是: 在无氧的纯 He 环境中, 分别在 120℃ (OC1)、250℃ (OC2)、450℃ (OC3) 和 550℃ (OC4) 温度下, 对 0.526cm² 的滤膜片进行加热, 将滤纸上的颗粒态碳转化为 CO₂; 然后再将样品在含 2% 氧气的氦气环境下, 分别于 550℃ (EC1)、700℃ (EC2) 和 800℃ (EC3) 逐步加热, 此时样品中的元素碳释放出来. 上述各个温度梯度下产生的 CO₂, 经 MnO₂ 催化, 于还原环境下转化为可通过火焰离子检测器 (FID) 检测的 CH₄. 样品在加热过程中, 部分有机碳可发生碳化现象而形成黑碳, 使滤膜变黑, 因此, 在测量过程中, 采用 633 nm 的氩-氦激光监测滤纸的反光光强, 利用光强的变化明确指示出元素碳氧化的起始点. 有机碳碳化过程中形成的碳化物称之为光学检测裂解碳 (OP). MPROVE 协议将有机碳定义为 OC1+OC2+OC3+OC4+OP, 元素碳定义为 EC1+EC2+EC3-OP (Cao *et al.*, 2003a; Cao *et al.*, 2004).

3 结果 (Results)

3.1 有机碳和元素碳时间变化特征

表 1 为广州冬夏季不同天气类型下 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳浓度. 由表 1 可知, 冬夏季 PM_{2.5}、OC、EC 质量浓度平均值分别为 (81.2±61.4) μg·m⁻³、(24.6±19.3) μg·m⁻³、(7.9±5.4) μg·m⁻³ 和 (53.7±23.2) μg·m⁻³、(14.0±5.6) μg·m⁻³、(4.5±1.5)

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 冬夏季 OC/EC 比值分别为 2.9 ± 0.6 和 3.2 ± 1.0 . 冬夏季霾天气下 $\text{PM}_{2.5}$ 、OC、EC 质量浓度是晴天天气下的 2 倍左右, 其主要原因是霾天气发生时大气边界层较低, 不利于污染物扩散 (张剑鸣等, 2008). 冬季雨天浓度最低, 其主要原因是北方冷空气过境导致的持续降雨对污染物清除相对较为明显. 夏季雨天污染物浓度略高于晴天, 一方面是由于夏季局地强对流天气引起的局部短时降雨, 对污染物清除作用有限; 另一方面降雨前后基本为全云天气, 边界层较低, 不利于污染物扩散. 由于降雨对

二次粒子有一定清除作用, 从而更加明显地体现了局地污染源一次排放特征, 因此可以初步判定广州城区污染源 OC/EC 比值平均值为 2.6 左右. 晴天和霾天 OC/EC 比值明显高于 2.6. 可见晴、霾天有较为明显的二次碳气溶胶的生成. 夏季霾天 OC/EC 比值明显高于晴天, 冬季晴天和霾天 OC/EC 比值相当, 其主要原因是夏季大部分为无云霾天, 太阳辐射较为强烈温度较高更加有利于 SOC 的生成, 而冬季多为多云或全云霾天, 太阳辐射相对弱温度较低较不利于 SOC 的生成.

表 1 广州冬夏不同天气类型下 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳和元素碳浓度

Table 1 The concentrations of OC and EC in different weather conditions during the winter and summer

季节	天气类型	样品数	$\text{PM}_{2.5}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$\text{OC}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$\text{EC}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	OC/EC
冬季	晴	3	47.7 ± 16.0	17.4 ± 6.4	5.8 ± 2.1	3.0 ± 0.2
	雨	11	32.9 ± 13.0	9.9 ± 2.8	3.9 ± 1.2	2.6 ± 0.5
	霾	17	117.9 ± 60.6	34.6 ± 20.5	11.0 ± 5.6	3.1 ± 0.6
		31	81.0 ± 61.4^a	24.2 ± 19.3^a	7.9 ± 5.4^a	2.9 ± 0.6^a
夏季	晴	8	38.8 ± 8.7	10.2 ± 2.8	3.3 ± 1.1	3.3 ± 1.0
	雨	15	46.2 ± 11.1	12.4 ± 3.4	4.8 ± 1.3	2.6 ± 0.4
	霾	8	82.7 ± 25.4	20.6 ± 5.7	5.0 ± 1.5	4.3 ± 1.0
		31	53.7 ± 23.2^b	14.0 ± 5.6^b	4.5 ± 1.5^b	3.2 ± 1.0^b

注: * 数值为平均值.

通过与国内主要城市城区碳气溶胶研究结果 (见表 2) 比较可知, 广州冬夏季 OC 和 EC 浓度明显高于上海, 略低于北京. 与 2001 和 2002 年广州城区观测结果对比可知, 冬季 OC 和 EC 浓度略高, 夏季

OC 和 EC 浓度基本相当, OC/EC 比值也基本相当, 这说明近几年来广州 OC 和 EC 排放源结构无明显变化.

表 2 国内主要城市细颗粒物中有机碳和元素碳浓度水平

Table 2 Level of OC and EC concentrations in fine particles in urban cities in China

城市	样品类型	时间	季节	$\text{OC}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$\text{EC}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	OC/EC	文献
广州	$\text{PM}_{2.5}$	2008 年	冬季	24.2	7.9	2.9	本研究
	$\text{PM}_{2.5}$	2008 年	夏季	14.0	4.5	3.2	
上海	$\text{PM}_{2.5}$	2005 年	冬季	16.7	2.3	6.8	Feng <i>et al.</i> , 2009
	$\text{PM}_{2.5}$	2006 年	夏季	7.2	1.9	3.4	
北京	$\text{PM}_{2.5}$	2001 年	冬季	32.2	11.3	2.8	Duan <i>et al.</i> , 2006
	$\text{PM}_{2.5}$	2002 年	夏季	14.9	8.4	1.8	
广州	$\text{PM}_{2.5}$	2001 年	冬季	17.8	6.0	2.9	Cao <i>et al.</i> , 2003b
	$\text{PM}_{2.5}$	2002 年	夏季	13.1	4.6	2.8	

图 1 为广州冬夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳和元素碳浓度逐日变化. 图 2 为广州冬夏季主要气象因子时间变化. 图 3 为广州冬夏季主要气态污染物时间变化. 由图 1、图 2 和图 3 可知, 冬季 OC 和 EC 最大值出现在 1 月 7 日, 浓度分别为 $77.9\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $20.0\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, TC (Total Carbon, OC + EC) 占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度 ($254.6\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的 38.5%, 其主要原因是连续的全云、静风天气, 大气边界层较低使得污染物持续积聚不易扩散 (张剑鸣等, 2008). 同步气态污染物

SO_2 、 NO 、 NO_2 浓度分别达到 $215.1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $164.8\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $300.9\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 可见燃煤和机动车排放是碳气溶胶主要来源. 由于持续降雨对污染物的清除, 冬季 OC、EC 浓度最低值出现在 1 月 26 日, 其浓度分别为 $6.0\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $2.7\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, TC 占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度 ($16.4\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的 53.0%, 同步气态污染物 SO_2 、 NO 、 NO_2 浓度分别为 $10.2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $31.1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $49.6\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 可见雨天天气下机动车排放是碳气

溶胶的主要来源.

夏季 OC 和 EC 最大值分别出现在 7 月 27 日和 7 月 14 日, 浓度分别为 $31.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $8.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中 7 月 27 日 EC 浓度为 $6.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 7 月 14 日 OC 浓度为 $20.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 7 月 27 日和 7 月 14 日 TC 占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度 ($131.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $69.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 的 29.1% 和 40.7%. 7 月 14 日前连续 9d 均有短时阵雨天气, 对大气中污染物有一定的清除作用, 随着连续降雨的结束, 一次污染物逐渐积聚, 气态污染物 SO_x , NO , NO_2 浓度分别达到 $107.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $106.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $84.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, NO 浓度较高, 可以判

定 7 月 14 日 OC 和 EC 主要来源于当地的机动车一次排放源. 7 月 27 日气态污染物 SO_x , NO , NO_2 浓度分别达到 $126.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $27.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $148.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, NO 浓度较低, 而 SO_2 和 NO_2 浓度较高, 加之 7 月 27 日前 7d 无降雨, 可以判断 7 月 27 日高浓度的 OC 主要来源于燃煤和机动车排放以及光化学反应生成的二次生成物.

总体来讲, 晴天和霾天碳气溶胶主要来源于燃煤和机动车排放以及光化学反应生成的 SOC, 而雨天碳气溶胶则主要来源于机动车排放.

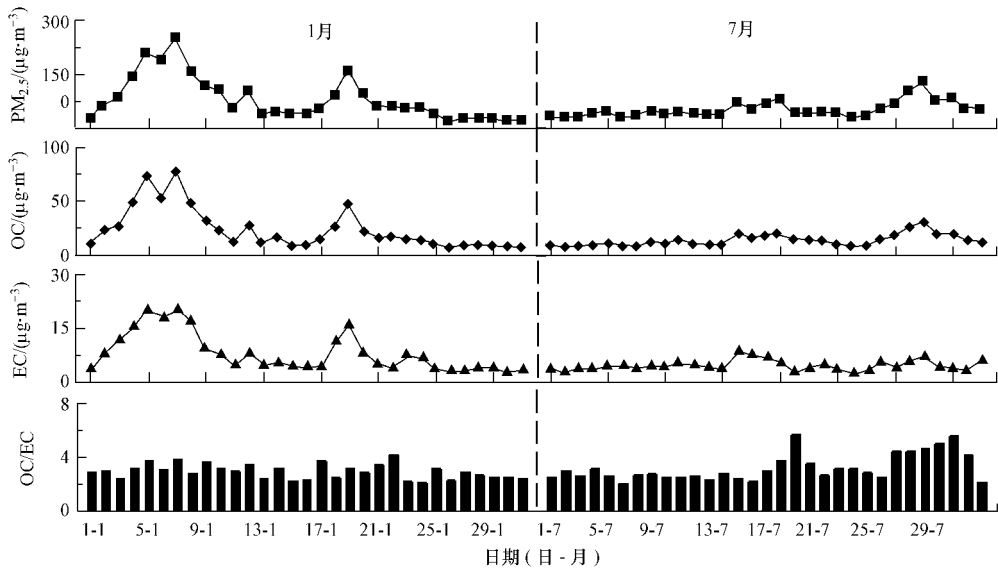


图 1 冬夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 、OC、EC 和 OC/EC 时间变化趋势

Fig. 1 Daily variations of $\text{PM}_{2.5}$, OC, EC and OC/EC ratio during the winter and summer

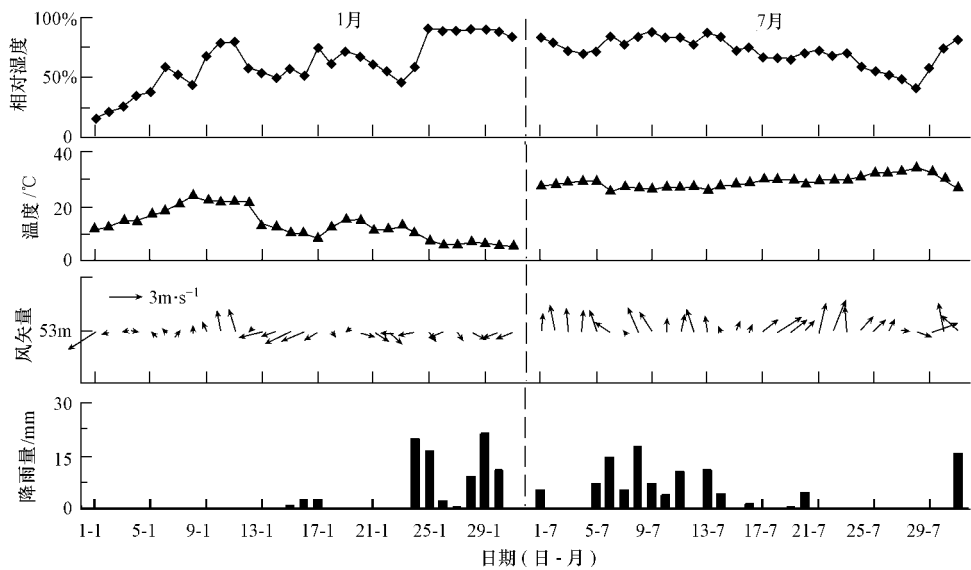


图 2 冬夏季主要气象因子时间变化趋势

Fig. 2 Daily variations of the main meteorological factors during the winter and summer

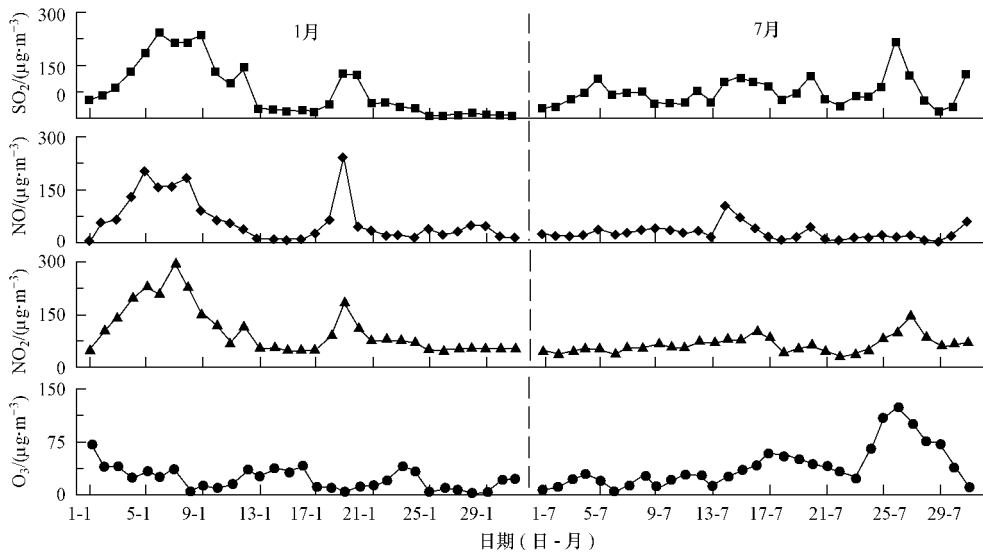


图 3 冬夏季主要气态污染物时间变化趋势

Fig 3 Daily variations of gaseous pollutants during the winter and summer

3 2 OC与 EC 之间的关系及 SOC 的估算

通常用 OC/EC 比值来判断二次有机气溶胶存在,若 OC/EC 比值大于 2 则说明有二次有机碳 (Second Organic Carbon, SOC) 生成 (Chow *et al*, 1993b). 由图 1 可知,冬夏季 OC/EC 比值基本大于 2,可见广州城区存在 SOC 生成. 由于缺少 SOC 的直接测量数据,本文利用 EC-tracer 方法进行估算 (Turpin & Huntzicker, 1995), 估算公式如下:

$$[OC]_p = \left[\frac{OC}{EC} \right]_p \times [EC] + b \tag{1}$$

$$[OC]_s = [OC] - [OC]_p \tag{2}$$

$$[OC] = \left[\frac{OC}{EC} \right]_p \times [EC] + b + [OC]_s \tag{3}$$

式中, $[OC]_p$ 为一次排放的 OC, $\left[\frac{OC}{EC} \right]_p$ 为一次排放的 OC/EC 比值, $[OC]_s$ 为二次反应产生的 OC, $[OC]$ 、 $[EC]$ 分别为样品测量的 OC、EC 含量, b 为非燃烧排放的一次 OC.

考虑到降雨对一次排放的 OC 有一定的清除,光化学反应会生成 SOC (Cabada *et al*, 2004), 因此直接估算 $\left[\frac{OC}{EC} \right]_p$ 存在较大困难, 而采用观测期间

$\left[\frac{OC}{EC} \right]_{min}$ 替代 $\left[\frac{OC}{EC} \right]_p$, 则必然会导致 $\left[\frac{OC}{EC} \right]_p$ 偏低, 并会高估 SOC 浓度. 冬季和夏季 $\left[\frac{OC}{EC} \right]_{min}$ 分别为 2.10

(1月24日)和2.04(7月6日). 1月24日和7月6日均为雨天, 降雨对 OC、EC 均有不同程度的清除,

使得 $\left[\frac{OC}{EC} \right]_p$ 比值存在较大的不确定性. 为了比较客观的估算广州城区冬夏季 $\left[\frac{OC}{EC} \right]_p$, 需首先排除降雨天气下和 O₃ 浓度较高的晴天, 选择一次污染物浓度较高的全云天气下 OC 和 EC 数据进行线性回归分析. 通过对冬季 8 组数据和夏季 3 组数据线性回归分析, 得出冬季和夏季 $\left[\frac{OC}{EC} \right]_p$ 分别为 2.78 和 1.66, b 分别为 2.2 和 3.3 见图 4.

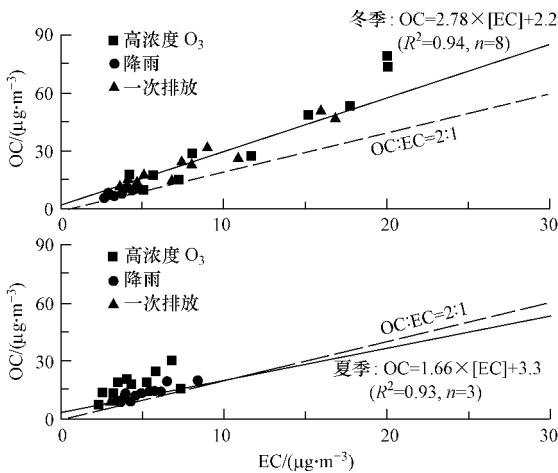


图 4 冬夏季 PM_{2.5} 中 OC 与 EC 之间的关系

Fig 4 Relationship between OC and EC concentrations in PM_{2.5} during the winter and summer

根据上述公式计算得到冬夏季稳定的非降雨的天气条件下 SOC 浓度分别为 $(6.1 \pm 6.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

(10组数据)和 $(5.8 \pm 5.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (15组数据). 总体来看, 广州城区碳气溶胶浓度冬高夏低, SOC 浓度冬夏季接近. 冬季 OC 中, SOC 占 25.2%, 一次性 OC 占 74.8%; 夏季 OC 中, SOC 占 41.4%, 一次性 OC 占 58.6%. 其中出现严重霾天气的 1 月 7 日和 7 月 27 日 SOC 浓度分别达到 $20.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $17.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别占 OC 浓度的 25.7% 和 54.1%. 可见冬季霾天气 OC 主要来源于一次排放, 而夏季霾天气 OC 则主要来源于光化学反应生成的二次有机碳. 结合表 3 可知, 冬季 SOC 浓度与 O₃ 浓度显著相关 ($p < 0.01$), 而夏季 SOC 与 O₃ 和温度显著相关 ($p < 0.01$). 冬季由于一次 OC 浓度高, 参与光化学反应的一次 OC 浓度高, 导致生成的 SOC 绝对浓度也较高, 而夏季由于光化学反应较为强烈生成的 SOC 相对浓度较大.

表 3 SOC 与温度和臭氧之间的相关关系
Table 3 Correlation between the SOC, temperature and ozone during the winter and summer

冬季 (n = 10)	SOC	温度	O ₃
SOC	1		
温度	0.26	1	
O ₃	0.69*	0.18	1

夏季 (n = 15)	SOC	温度	O ₃
SOC	1		
温度	0.81*	1	
O ₃	0.84*	0.80**	1

注: * $p < 0.01$

3.3 气象条件对有机碳和元素碳浓度影响
广州地区冬季和夏季受两种明显不同的天气系统控制. 冬季主要受北方冷高压控制盛行北风, 夏季主要受副热带高压控制盛行南风. 图 5 为冬夏

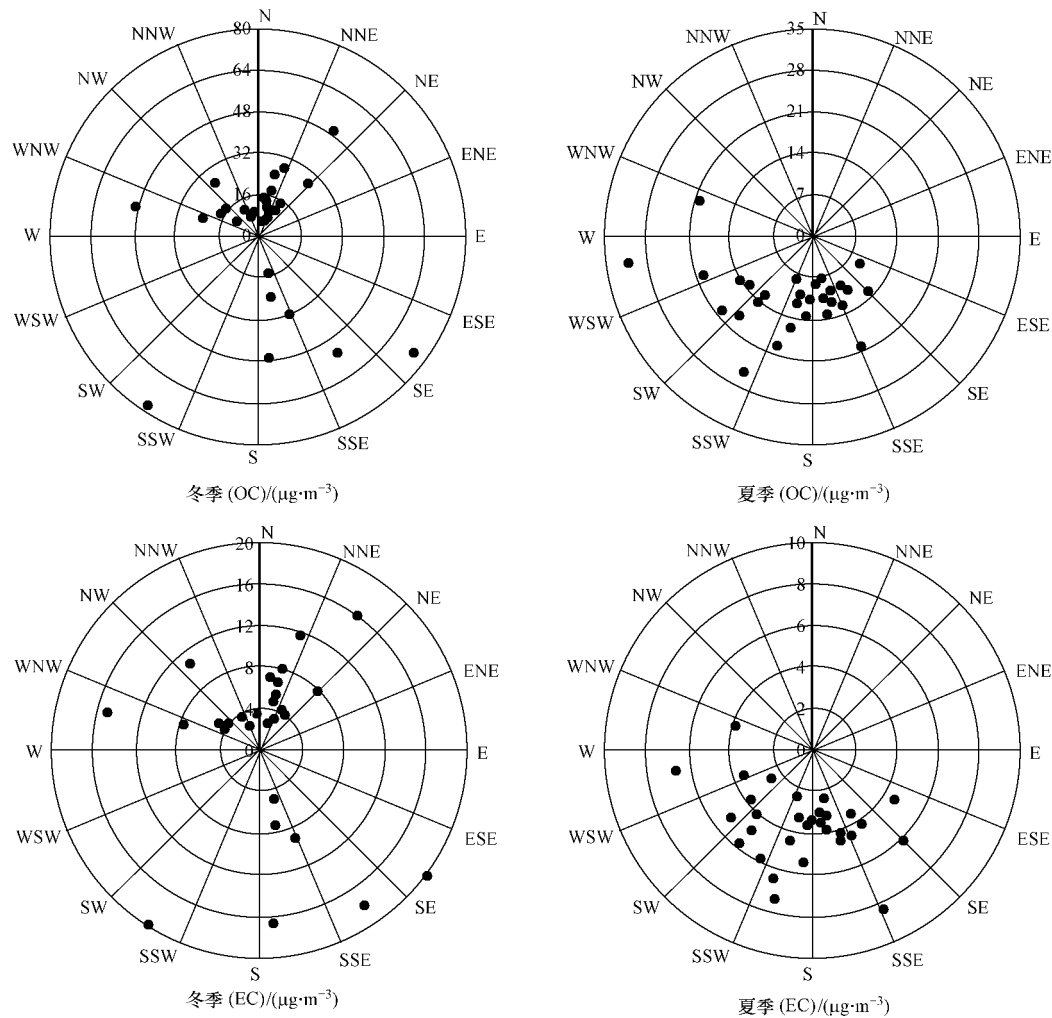


图 5 冬夏季不同风向下 OC 和 EC 浓度分布

Fig. 5 Distribution of OC and EC in different wind directions during the winter and summer

季不同风向下 OC 和 EC 浓度分布. 大多数情况下, 冬季东北风和西北风条件下, OC、EC 浓度相对较低, 这主要是由于广州北边主要为相对清洁的山区小城市无明显工业区. 东北风和西北风条件下, 也有个别高浓度情况, 其主要原因是风速小, 广州当地污染源不易扩散所致. 冬季东南风和西南风条件下, OC、EC 浓度普遍较高, 主要是由于广州东南方向的东莞和西南方向的江门、佛山的工业污染源比较集中, 污染物输送使得下游的广州城区碳气溶胶污染物浓度上升. 夏季西南风条件下 OC、EC 浓度略高于东南风, 可见江门、佛山地区污染物输送对广州地区大气污染贡献略高于东南方向的东莞.

利用后向轨迹模型 (NOAA HYSPLIT [http // www. ready. noaa. gov/ready/open/hysplit4. htm l](http://www.ready.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html)) 对广州城区发生严重的霾天气的 1 月 6 日 (UTC 02:00) ~ 8 日 (UTC 02:00) 和 7 月 25 日 (UTC 02:00) ~ 27 日 (UTC 02:00) 72h 的后向轨迹模拟见图 6 (图审字 [2010] 第 1216 号). 由图 6 可知, 冬季 1 月 6 日 ~ 8 日和夏季 7 月 25 日 ~ 27 日连续的霾天气主要受到低空南风气流的影响, 这与地面风向的观测结果一致, 其气流路径均经广州西南方向的江门和佛山等工业集中区再到达广州. 由此可见, 冬夏季两次严重的霾天气过程均与广州西南方向上的工业集中区污染物输送有关.

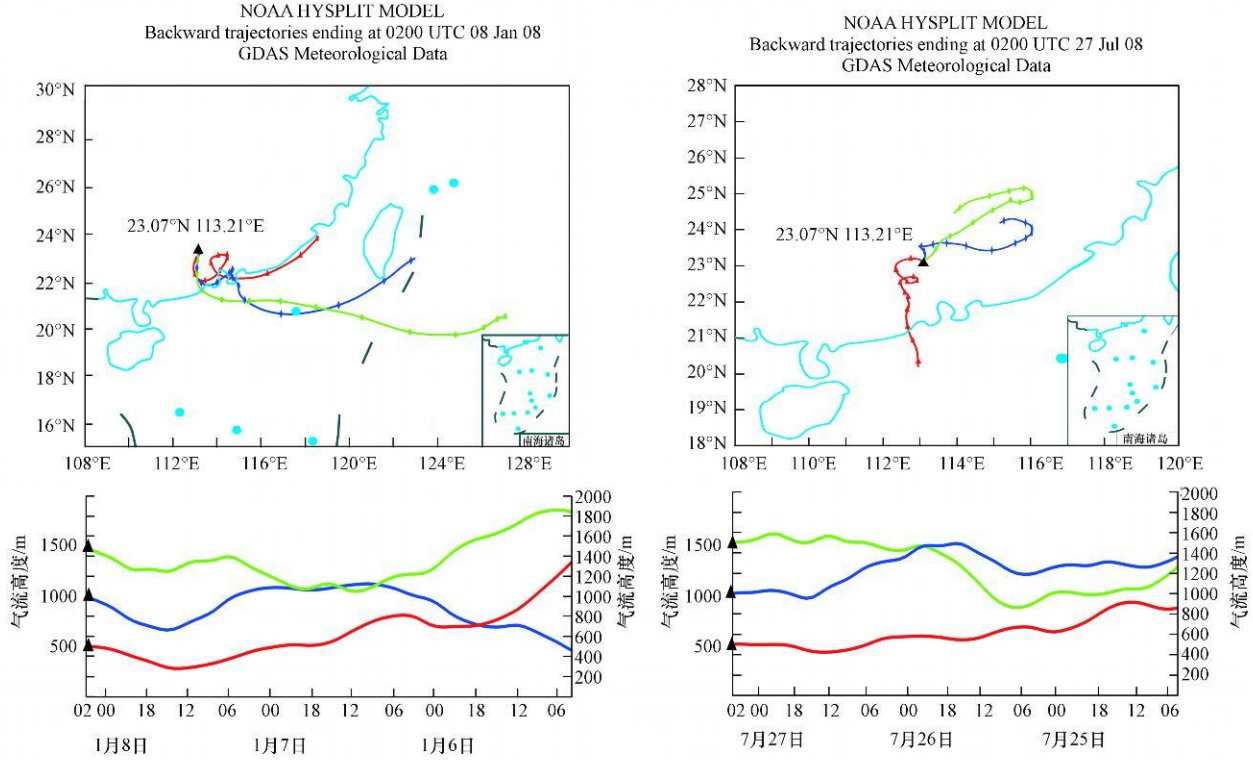


图 6 广州 1 月 8 日和 7 月 27 日 (UTC 02 时) 72h 后向轨迹

Fig 6 72 h backward air mass trajectories passing over Guangzhou on 8th January and 27th July

4 结论 (Conclusions)

1) 冬夏季 PM_{2.5}、OC、EC 质量浓度平均值分别为 (81.2 ± 61.4) μg·m⁻³、(24.6 ± 19.3) μg·m⁻³、(7.9 ± 5.4) μg·m⁻³ 和 (53.7 ± 23.2) μg·m⁻³、(14.0 ± 5.6) μg·m⁻³、(4.5 ± 1.5) μg·m⁻³. 冬夏季 OC/EC 比值分别为 2.9 ± 0.6 和 3.2 ± 1.0. 晴天和霾天碳气溶胶主要来源于燃煤和机动车排放以及光化学反应生成的 SOC, 而雨天碳气溶胶则主要来源于

机动车排放.

2) 冬夏季稳定的非降雨天气条件下 SOC 浓度分别为 (6.1 ± 6.6) μg·m⁻³、(5.8 ± 5.2) μg·m⁻³, SOC 浓度冬夏季接近. 冬季 OC 中 SOC 占 25.2%; 夏季 OC 中 SOC 占 41.4%. 冬季由于一次 OC 浓度高, 参与光化学反应的一次 OC 浓度高导致生成的 SOC 绝对浓度也较高, 而夏季由于光化学反应较为强烈, 生成的 SOC 相对浓度较大.

3) 东南风和西南风条件下, OC、EC 浓度普遍较高, 广州东南方向的东莞和西南方向的江门、佛山

的工业污染源对广州地区霾天气的形成有一定贡献,尤其是与广州西南方向上的工业集中区污染物输送密切相关。

责任作者简介: 陶俊 (1979—), 男, 高级工程师。主要的研究方向是大气气溶胶消光机理。目前在大气环境与大气化学领域发表学术论文 20 篇。

参考文献 (References):

- Andreae M O, Schmid O, Yang H, *et al*. 2008 Optical properties and chemical composition of the atmospheric aerosol in urban Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment* 42: 6335—6350
- Bond T C, Streets D G, Yarber K F, *et al*. 2004 A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion [J]. *Journal of Geophysical Research*, 109(D14203): 10.1029/2003JD003697
- Cabada J C, Pandis S N, Subramanian R, *et al*. 2004 Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM_{2.5} using the EC tracer method [J]. *Aerosol Science and Technology*, 38(S1): 140—155
- Cao J J, Lee S C, Ho K F, *et al*. 2003a Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period [J]. *Atmospheric Environment* 37: 1451—1460
- Cao J J, Lee S C, Ho K F, *et al*. 2003b Spatial and seasonal distributions of atmospheric carbonaceous aerosols in Pearl River Delta Region, China [J]. *China Particology*, 1: 33—37
- Cao J J, Lee S C, Ho K F, *et al*. 2004 Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmospheric Environment* 38: 4447—4456
- Cao J J, Lee S C, Chow J C, *et al*. 2007 Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China [J]. *Journal of Geophysical Research* 112(D22S11): 10.1029/2006JD008205
- Chow J C, Watson J G, Pritchett L C, *et al*. 1993a The DR1 thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in US air quality studies [J]. *Atmospheric Environment* 27(8): 1185—1201
- Chow J C, Watson J G, Lowenthal D H, *et al*. 1993b PM₁₀ and PM_{2.5} compositions in California's San Joaquin Valley [J]. *Aerosol Science and Technology*, 18: 105—128
- Duan F K, He K B, Ma Y L, *et al*. 2006 Concentration and chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China 2001~2002 [J]. *Science of the Total Environment*, 355: 264—275
- Feng Y L, Chen Y J, Guo H, *et al*. 2009 Characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} samples in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Research* 92: 434—442
- Gnauk T, Müller K, Pinxten D V, *et al*. 2008 Size segregated particulate chemical composition in Xinken, Pearl River Delta, China: OC/EC and organic compounds [J]. *Atmospheric Environment* 42: 6296—6309
- 黄虹, 李顺诚, 曹军骥, 等. 2005 广州市夏季室内外 PM_{2.5} 中有机碳、元素碳的分布特征 [J]. *环境科学学报*, 25(9): 1242—1249
- Huang H, Lee S C, Cao J J, *et al*. 2005 Characterization of indoor/outdoor organic and elemental carbon in PM_{2.5} during summer in Guangzhou city [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(9): 1242—1249 (in Chinese)
- Jacobson M Z. 2001 Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols [J]. *Nature* 409(6821): 695—697
- Mah W C, Sisler J F, Huffman D, *et al*. 1994 Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States [J]. *Journal of Geophysical Research* 99(D1): 1347—1370
- Pope C A, Dockery D W. 2006 Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect [J]. *Journal of Air and Waste Management Association*, 56: 709—742
- Schichtel B A., Mah W C, Benish G, *et al*. 2008 Fossil and contemporary fine particulate carbon fractions at 12 rural and urban sites in the United States [J]. *Journal of Geophysical Research* 113(D02311): 10.1029/2007JD008605
- Tan J H, Duan J C, He K B, *et al*. 2009 Chemical characteristics of PM_{2.5} during a typical haze episode in Guangzhou [J]. *Journal of Environmental Sciences* 21: 774—781
- 唐小玲, 毕新慧, 陈颖军, 等. 2006 不同粒径大气颗粒物中有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 的分布 [J]. *环境科学研究*, 19(1): 104—108
- Tang X L, Bi X H, Chen Y J, *et al*. 2006 Study on the size distribution of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in the aerosol [J]. *Research of Environmental Sciences*, 19(1): 104—108 (in Chinese)
- 谭吉华, 段菁春, 赵金平, 等. 2009 广州市灰霾期间大气颗粒物中有机碳和元素碳的粒径分布 [J]. *环境化学*, 28(2): 267—271
- Tan J H, Duan J C, Zhao J P, *et al*. 2009 The size distribution of organic carbon and elemental carbon during haze period in Guangzhou [J]. *Environmental Chemistry*, 28(2): 267—271 (in Chinese)
- Tao J, Ho K F, Chen L G, *et al*. 2009 Effect of chemical composition of PM_{2.5} on visibility in Guangzhou, China 2007 spring [J]. *Particology*, 7(1): 68—75
- Turpin B J, Huntzicker J J. 1995. Identification of secondary aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmospheric Environment* 29: 3527—3544
- Watson J G. 2002 Visibility: science and regulation [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association* 52: 628—713
- 张剑鸣, 陶俊, 张仁健, 等. 2008 2008 年 1 月广州大气污染特征及能见度观测研究 [J]. *环境科学研究*, 21(6): 161—165
- Zhang J M, Tao J, Zhang R J, *et al*. 2008 Observations of air pollutants and visibility during January 2008 in Guangzhou [J]. *Research of Environmental Sciences* 21(6): 161—165 (in Chinese)