

新乡市大气细颗粒物中碳质气溶胶的污染水平、季节特征及来源追踪

赵文鹏¹, 贾梦珂², 李洋³, 肖晴晴², 徐肃阳²,
洪启航², 宋天颂², 刘永丽², 刘桓嘉²

(1.河南省新乡生态环境监测中心,河南 新乡 453004;2.河南师范大学 环境学院,河南 新乡 453007;
3.北京市大兴区环境保护监测站,北京 102600)

摘要:为了探究典型“2+26”传输通道城市之一的新乡市 PM_{2.5}中碳质气溶胶的污染水平、季节分布及来源特征,于2019年7月至2020年4月在河南师范大学采集 PM_{2.5}样品,采用热/光碳分析仪测定了8种碳组分质量浓度.结果显示,新乡市 PM_{2.5}年均质量浓度为(66.25±35.73) μg·m⁻³,TCA(Total Carbonaceous Aerosol)/PM_{2.5}质量浓度比年均均为(25.16±6.93)%,说明新乡市碳组分污染较为严重.碳组分具有显著的季节变化特征,冬季 OC(Organic Carbon)和 EC(Elemental Carbon)的质量浓度分别为(13.50±6.43) μg·m⁻³和(5.67±2.32) μg·m⁻³,明显高于其他季节,说明冬季污染较为严重.SOC(Secondary Organic Carbon)/OC质量浓度比值夏季最高(49.37±17.73)%,冬季最低(39.06±15.83)%.OC和EC的相关性冬春季(R²=0.70和0.58)明显高于夏秋季(R²=0.51和0.34),表明冬春季碳组分来源相似.地理来源分析发现,河南省西部、湖北省北部等是其潜在贡献源区.

关键词:碳质气溶胶;PM_{2.5};污染特征;来源解析;新乡市

中图分类号:X513

文献标志码:A

大气细颗粒物(PM_{2.5})是指空气动力学当量直径小于等于2.5 μm的颗粒物^[1],由于其粒径小、比表面积大,易吸附有毒有害物质(如重金属^[2],微生物^[3],多环芳烃^[4]等)而对人体造成健康危害,并导致人群过早死亡^[5].碳质气溶胶是PM_{2.5}中重要的化学组分,约占PM_{2.5}质量的20%~80%^[6],其主要包括有机碳(OC)和元素碳(EC)^[7].OC成分较为复杂,是多种有机物的混合物,包括酸类、芳香族化合物等,其中某些物质具有致癌和诱变效应,危害人体健康^[8].根据其形成过程,OC的来源包括由污染源如化石燃料、机动车、生物质等直接排放的一次有机碳(Primary organic carbon,POC)和由气态前体物经复杂的气-固转化生成的二次有机碳(SOC)^[8];EC主要来源于化石燃料及生物质的不完全燃烧,为污染源直接排放的一次气溶胶^[9],是大气中重要的吸光性气溶胶^[10],能够吸收红外光,导致温室效应^[11],并能降低大气能见度^[10],影响人们出行安全;同时,由OC和EC组成的煤烟是一种天然碳催化剂,可激活O₂,并在夜间催化SO₂氧化形成硫酸盐^[12],且OC具有光散射作用^[13].因此,研究PM_{2.5}中碳质气溶胶的污染特征及来源,对于认知大气反应过程、改善区域大气质量及保护人群健康等都具有重要意义.

近年来,学者广泛关注碳质气溶胶的区域分布、季节及粒径特征、来源解析和环境及健康效应等.DAO等^[14]对“2+26”城市的碳质气溶胶特征进行研究,结果表明太行山周边城市如邢台、新乡等碳质组分浓度相对较高;OC和EC浓度均表现出明显的季节特征,秋冬季由于燃煤量增加以及气象条件不利于污染物的扩散,

收稿日期:2022-06-22;修回日期:2022-11-13.

基金项目:国家自然科学基金(42007204);河南省科技攻关项目(222102320394);河南师范大学国家级科研项目培育基金(2021PL23);河南师范大学博士科研启动经费支持项目(5101219170138).

作者简介:赵文鹏(1986-),男,河南辉县人,河南省新乡生态环境监测中心工程师,研究方向为大气环境监测和空气质量预测预报,E-mail:zhaowp86@163.com.

通信作者:刘桓嘉(1987-),男,河南师范大学讲师,博士,主要研究方向为大气污染源清单编制、颗粒物来源解析、重金属人体健康风险评估,E-mail:liuhuanjia@htu.edu.cn.

导致二者浓度较高^[15];OC/EC质量浓度比值可用来判断碳组分的来源及估算SOC浓度,FENG等^[8]通过比值法得出碳组分主要来源为生物质燃烧、化石燃料燃烧和汽车尾气混合源;YAO等^[16]研究发现SOC/OC质量浓度比值与O₃有较好的相关性,且光化学反应有利于SOC的生成;薛凡利等^[17]通过主成分分析发现各季节OC₂、OC₃、OC₄和EC₁相关性均较高,表明碳组分主要来源为道路扬尘、燃煤排放、机动车尾气和生物质燃烧;潜在源贡献因子法常被用来分析污染物来源,BAO等^[18]研究得出浙江南部、东部及龙游西部的WPSCF>0.7,为采样点PM_{2.5}的主要贡献源;此外,碳质气溶胶还可以通过直接(大部分OC可以散射太阳辐射和陆地辐射而EC可以吸收太阳辐射^[19])或者间接(通过云凝结核的作用改变云的微物理性质^[20])的方式影响地球辐射平衡;颗粒物中的碳质组分对公共健康产生较大影响^[10],有研究表明城市地区OC和EC水平的增加与心血管疾病的发病率和死亡率密切相关^[10];因此,碳质气溶胶近年来因其对环境、气候以及公共健康的重要影响而引起世界的广泛关注。

目前,关于颗粒物中碳质气溶胶的研究主要集中在长三角、珠三角、汾渭平原、四川盆地及京津冀等地区^[21],针对轻重工业均较为发达的传输通道城市新乡市碳质气溶胶的污染特征及来源的研究相对匮乏.新乡市位于京津冀及周边区域,属于“2+26”传输通道城市之一,其大气污染形势较为严峻.根据生态环境部发布的2021年全国168个城市空气质量排名,新乡市位列倒数第5位,2022年1至4月排名从倒数第12位下降到倒数第2位(<https://www.mee.gov.cn/>).本研究对新乡市2019—2020年大气PM_{2.5}进行了外场观测分析,探究了碳质组分的质量浓度水平、季节分布及OC/EC比值特征,结合气象数据及气态污染物浓度分析了其相关性,并利用后向轨迹、潜在源分析及风速风向等研究方法对其地理来源进行追踪,以期新乡市大气碳质气溶胶的防治提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究采用青岛恒远科技发展有限公司生产的大流量颗粒物采样器(HY-1000),流量设置为1.05 m³·min⁻¹,采样时间为每日10:00至次日09:30,共23.5 h,采样时段分为2019年7月10日至8月5日(夏季)、10月2日至30日(秋季)、12月17日至2020年1月15日(冬季)和2020年4月4日至30日(春季).采样点设置在新乡市河南师范大学化学南楼楼顶(113.91°E,35.33°N),采用PALL公司生产的20 cm×25 cm石英滤膜对PM_{2.5}样品进行采集,共获得有效样品112个,采样点距离地面高度大约为25 m.采样点周边为教学楼、居民区和城市交通主干道,附近无大型工业污染源,可代表典型城市环境.采样前需将石英滤膜在450 °C条件下于马弗炉中煅烧4 h,以除去滤膜中的有机物质^[22],避免对实验结果造成干扰.滤膜采样前后严格按照《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ656-2013)的要求放入RG-AWS20恒温恒湿称量系统(青岛容广电子技术有限公司)中平衡至少24 h以降低温度、湿度等因素对称重造成的影响,采用Mettler Toledo十万分之一天平(XPE205,精度0.01 mg)进行称重.采样前后,石英滤膜均密封后储存于-18 °C的冰箱中直至化学分析,以减少样品挥发。

1.2 气态污染物和气态参数

本研究过程中的气态污染物(SO₂、NO₂、O₃和CO)数据来自新乡市委党校国控点(113.91°E,35.29°N)在线监测,该国控点距采样点直线距离为5 km;气象参数(温度(AT,°C)、相对湿度(RH,%))、风速(WS,m·s⁻¹)、风向)通过安装在采样点处的自动监测系统DAVIS便携式气象站进行实时记录。

1.3 研究方法

1.3.1 OC、EC分析

本研究采用美国沙漠研究所(DRI)研制的DRI 2015多波长热/光碳分析仪来测定OC、EC的质量浓度,采用IMPROVE_A测试协议,首先将样品置于纯He的环境中,分别在140 °C(OC1),280 °C(OC2),480 °C(OC3)和580 °C(OC4)的温度下依次热解得到有机碳OC(对应的质量浓度表示为 ρ_{OCi} , $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),将OC转化为CO₂后经由NDIR检测器测定;然后在He/O₂(V(He):V(O₂)=98:2)的环境下,在580 °C(EC1),740 °C(EC2)和840 °C(EC3)的温度下逐步加热氧化得到元素碳EC(对应的质量浓度表示为 ρ_{ECi} , $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。

在 EC 测定过程中从改变载气组分时的激光测量滤膜反射光回到初始值所产生的裂解碳,即为 OP(对应的质量浓度表示为 $\rho_{OP}, \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). 计算公式如下:

$$\rho_{OC} = \rho_{OC1} + \rho_{OC2} + \rho_{OC3} + \rho_{OC4} + \rho_{OP}, \quad (1)$$

$$\rho_{EC} = \rho_{EC1} + \rho_{EC2} + \rho_{EC3} - \rho_{OP}. \quad (2)$$

TCA 指颗粒物化学组分中的总碳质气溶胶,通过 OC 和 EC 来进行估算,以评估碳质气溶胶对颗粒物质量浓度的贡献^[23]. 研究表明,1.6 作为城市地区气溶胶中 OM(Organic matter)的因子值较为合理^[24],计算公式如下:

$$\rho_{OM} = 1.6 \times \rho_{OC}, \quad (3)$$

$$\rho_{TCA} = \rho_{OM} + \rho_{EC}. \quad (4)$$

1.3.2 SOC 质量浓度的估算

EC 示踪法已被广泛应用于 POC 和 SOC 的估算^[25],经验公式如下:

$$\rho_{POC} = (\rho_{OC}/\rho_{EC})_{pri} \times \rho_{EC}, \quad (5)$$

$$\rho_{SOC} = \rho_{TOC} - \rho_{POC}, \quad (6)$$

其中, ρ_{POC} 为一次有机碳的质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; ρ_{SOC} 为二次有机碳的质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; $\rho_{OC}, \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; $\rho_{EC}, \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; $(\rho_{OC}/\rho_{EC})_{pri}$ 指一次排放到大气中的 OC 与 EC 质量浓度比值,包含以下几种常用估算方法:(1)排放源清单 OC/EC 比值法^[26],此法假设 EC 和 POC 来自同种排放源;(2)OC/EC 实测法^[25],用于本地排放特定地点或特定时间内占主体时;(3)MRS 法^[12],取最小 R^2 (SOC 和 EC)时对应的 OC/EC 值为 $(\rho_{OC}/\rho_{EC})_{pri}$;(4)OC/EC 最小值法^[8]或 5%~20%百分位法^[14].本研究采取 OC/EC 最小值法^[8],通过每个季节 ρ_{OC}/ρ_{EC} 的最小值计算 POC 的含量,从而定量估算 SOC 的质量浓度.

1.3.3 PSCF 分析

潜在源贡献因子分析法(Potential Source Contribution Factor, PSCF)是通过高空气象数据模拟气团后向轨迹并运用条件概率函数计算轨迹经过的空间网格对采样点浓度的贡献概率来判断污染物传输路径及潜在来源的方法.结合区域实际排放源信息,可有效识别污染物传输轨迹及潜在源区^[24].其公式为:

$$PSCF_{ij} = M_{ij}/N_{ij}, \quad (7)$$

将空间区域划分为 $i \times j$ 个网格, N_{ij} 为多条气团轨迹模拟后经过第 ij 个网格上节点的数量, M_{ij} 为污染物浓度超过特定阈值(75%分位)的节点数量^[10].气象数据来自美国国家海洋和大气管理局(NOAA),空间分辨率为 $0.5^\circ \times 0.5^\circ$,模拟位置于采样点附近,计算每天 00:00, 06:00, 12:00, 18:00 的 500 m 高度 48 h 气团后向轨迹^[27].

当网格中节点数量较少时, PSCF 计算值具有较大不确定性,因此,需同时选用权重系数来降低不确定性^[27]:

$$W_{ij} = \begin{cases} 1.00, & 3N_{ave} < N_{ij}, \\ 0.70, & 1.5N_{ave} < N_{ij} \leq 3N_{ave}, \\ 0.42, & N_{ave} < N_{ij} \leq 1.5N_{ave}, \\ 0.05, & N_{ij} \leq N_{ave}, \end{cases} \quad (8)$$

其中, N_{ave} 为每个网格中气团轨迹的平均条数; W_{ij} 为相应权重系数.

1.4 质量控制与质量保证

样品采集及测试过程需严格进行质量控制^[4].在整个采样周期内使用同一批次石英滤膜以消除不同批次滤膜本底值的误差影响;本研究设置 3 个空白样品,与采样滤膜经过相同的前处理后置于同一环境中;对颗粒物采样器进行定期的流量校准以及切割器的清理;利用邻苯二甲酸氢钾(Potassium Hydrogen Phthalate, KHP)标准溶液对 DRI 2015 多波长热/光碳分析仪进行每半年一次的多点校准,确保仪器测试性能的稳定;每日测样结束前后运行 AutoCalib 程序对分析仪进行质控判断;每测定 10 个样品至少选取一个样品进行平行实验,平行样的 TCA 相对标准偏差 $\leq 5\%$, OC 和 EC 偏差 $\leq 10\%$ ^[25].

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}及其碳组分的季节污染特征

新乡市 PM_{2.5}年均质量浓度为(66.25±35.73) μg·m⁻³,为《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中二级标准限值(35 μg·m⁻³)的 1.9 倍。本研究期间,PM_{2.5}质量浓度超标天数占比为 29%(国家空气质量日均二级标准限值 75 μg·m⁻³)且集中在冬季。年均 TC(Total carbon, ρ_{TC}=ρ_{OC}+ρ_{EC})质量浓度为(11.88±6.93) μg·m⁻³,超过我国部分南方城市如广州(10.9±6.1) μg·m⁻³[28]和肇庆(7.49±4.21) μg·m⁻³[29],低于郑州[2017,(14.49±10.35) μg·m⁻³][27],四季 TC 质量浓度由大到小分别为冬季(19.17±8.48) μg·m⁻³,春季(11.38±3.28) μg·m⁻³,秋季(9.40±3.36) μg·m⁻³,夏季(6.77±2.48) μg·m⁻³,这可能是由于冬季风速小(0.78 m·s⁻¹)、燃煤量增加和稳定的气象条件导致的污染物累积,夏季空气对流强烈、降水较多,有利于污染物的扩散。TC 质量浓度与本地区 2017 年[冬季:(24.29±14.88) μg·m⁻³;春季:(12.34±3.25) μg·m⁻³;秋季:(11.34±5.26) μg·m⁻³;夏季:(8.45±2.71) μg·m⁻³]相比有所降低[27],污染情况有所改善,这可能与能源结构的调整有关,河南省煤炭消耗量在能源消耗总量中占比从 65.3%(2017 年)下降至 62.8%(2019 年)[30]。新乡市 ρ_{TC}/ρ_{PM_{2.5}}春、夏、秋、冬季均值分别为(17.12±3.79)%、(17.49±4.64)%、(17.15±4.24)%、(20.10±5.33)%,除冬季较高外,其他季节 TC 占比大致相当。

如表 1 所示,新乡市 OC 和 EC 的年均质量浓度分别为(8.02±5.24) μg·m⁻³和(3.87±1.91) μg·m⁻³,高于南京[26] [(6.68±2.99) μg·m⁻³, (3.40±1.70) μg·m⁻³]和国外城市 Darjeeling [(8.0±3.9) μg·m⁻³, (2.0±0.9) μg·m⁻³][6],低于重庆[8] [(20.75±5.93) μg·m⁻³, (6.18±1.16) μg·m⁻³]和成都[31] [(19.0±13.3) μg·m⁻³, (4.6±2.6) μg·m⁻³]。不同季节 OC 和 EC 的质量浓度有较大差异,如图 1 所示,春、夏、秋、冬 4 个季节 OC、EC 质量浓度分别为[(7.96±2.43)、(3.42±1.03) μg·m⁻³; (4.12±1.71)、(2.65±0.95) μg·m⁻³; (5.87±2.39)、(3.53±1.34) μg·m⁻³; (13.50±6.43)、(5.67±2.32) μg·m⁻³],其在 PM_{2.5}中占比分别为:(11.96±2.93)%、(5.16±1.20)% (春季); (10.62±3.58)%、(6.88±1.86)% (夏季); (10.62±3.34)%、(6.53±1.91)% (秋季); (14.14±4.57)%、(5.95±1.17)% (冬季),高于兰州[32] (春季:9.08%(ρ_{OC}/ρ_{PM_{2.5}},下同)、3.01%(ρ_{EC}/ρ_{PM_{2.5}},下同);夏季:7.41%、2.06%;冬季:13.88%、4.04%),冬季 PM_{2.5}样品中 OC 和 EC 质量浓度分别为夏季的 3.03 倍和 2.14 倍,在冬季低温、高湿度的环境下有利于气体前体物在颗粒物内进一步发生反应形成气溶胶,从而导致 OC 质量浓度增加;除住宅供暖外,交通和工业消耗的其他能源也是 OC 重要的来源之一,如冬季车辆冷启动亦导致碳质组分及其前体物的排放显著增加[33],这同关于郑州[27]和北京[15]的研究结果一致。

表 1 新乡市 PM_{2.5}及其碳质组分质量浓度季节分布特征

Tab. 1 Seasonal variation characteristics of mass concentration of carbon components and PM_{2.5} in Xinxiang

Species	Summer	Autumn	Winter	Spring	Annual
ρ _{PM_{2.5}} /(μg·m ⁻³)	40.83±16.65	55.80±19.46	99.34±47.74	65.35±12.49	66.25±35.73
ρ _{OC} /(μg·m ⁻³)	4.12±1.71	5.87±2.39	13.50±6.43	7.96±2.43	8.02±5.24
(ρ _{OC} /ρ _{PM_{2.5}})/%	10.62±3.58	10.62±3.34	14.14±4.57	11.96±2.93	11.90±3.92
ρ _{EC} /(μg·m ⁻³)	2.65±0.95	3.53±1.34	5.67±2.32	3.42±1.03	3.87±1.91
(ρ _{EC} /ρ _{PM_{2.5}})/%	6.88±1.86	6.53±1.91	5.95±1.17	5.16±1.20	6.13±1.67
ρ _{OC} /ρ _{EC}	1.59±0.52	1.72±0.61	2.38±0.58	2.34±0.53	2.02±0.66
ρ _{TC} /(μg·m ⁻³)	6.77±2.48	9.40±3.36	19.17±8.48	11.38±3.28	11.88±6.93
(ρ _{TC} /ρ _{PM_{2.5}})/%	17.49±4.64	17.15±4.24	20.10±5.33	17.12±3.79	18.02±4.67
ρ _{TCA} /(μg·m ⁻³)	9.25±3.47	12.92±4.74	27.27±12.31	16.16±4.72	16.69±10.05
(ρ _{TCA} /ρ _{PM_{2.5}})/%	23.87±6.68	23.52±6.10	28.59±8.04	24.30±5.50	25.16±6.93
ρ _{POC} /(μg·m ⁻³)	1.92±0.69	2.79±1.06	7.75±3.18	4.59±1.38	4.36±2.95
ρ _{SOC} /(μg·m ⁻³)	2.20±1.31	3.08±1.97	5.75±4.15	3.37±1.64	3.66±2.88
(ρ _{SOC} /ρ _{OC})/%	49.37±17.73	47.55±20.23	39.06±15.83	39.63±14.59	43.77±17.57

新乡市 TCA 质量浓度冬季较高(27.27 ± 12.31) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 夏季较低(9.25 ± 3.47) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 春、夏、秋和冬季 TCA 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中质量浓度占比分别为(24.30 ± 5.50)%、(23.87 ± 6.68)%、(23.52 ± 6.10)%、(28.59 ± 8.04)%, 与省会郑州市^[23]大致相当[(29 ± 8)%、(26 ± 7)%、(27 ± 10)%、(25 ± 9)%], 低于常州^[34][夏季:(36.3 ± 5.4)%; 秋季:(30.2 ± 10.1)%], 年均值为(25.16 ± 6.93)%, 高于太原^[35](19.6%), 低于国外城市 Pune(57.69%)^[36], 表明碳质气溶胶是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分, 加强新乡市 OC、EC 排放控制对改善当地的 $\text{PM}_{2.5}$ 污染具有重要意义。

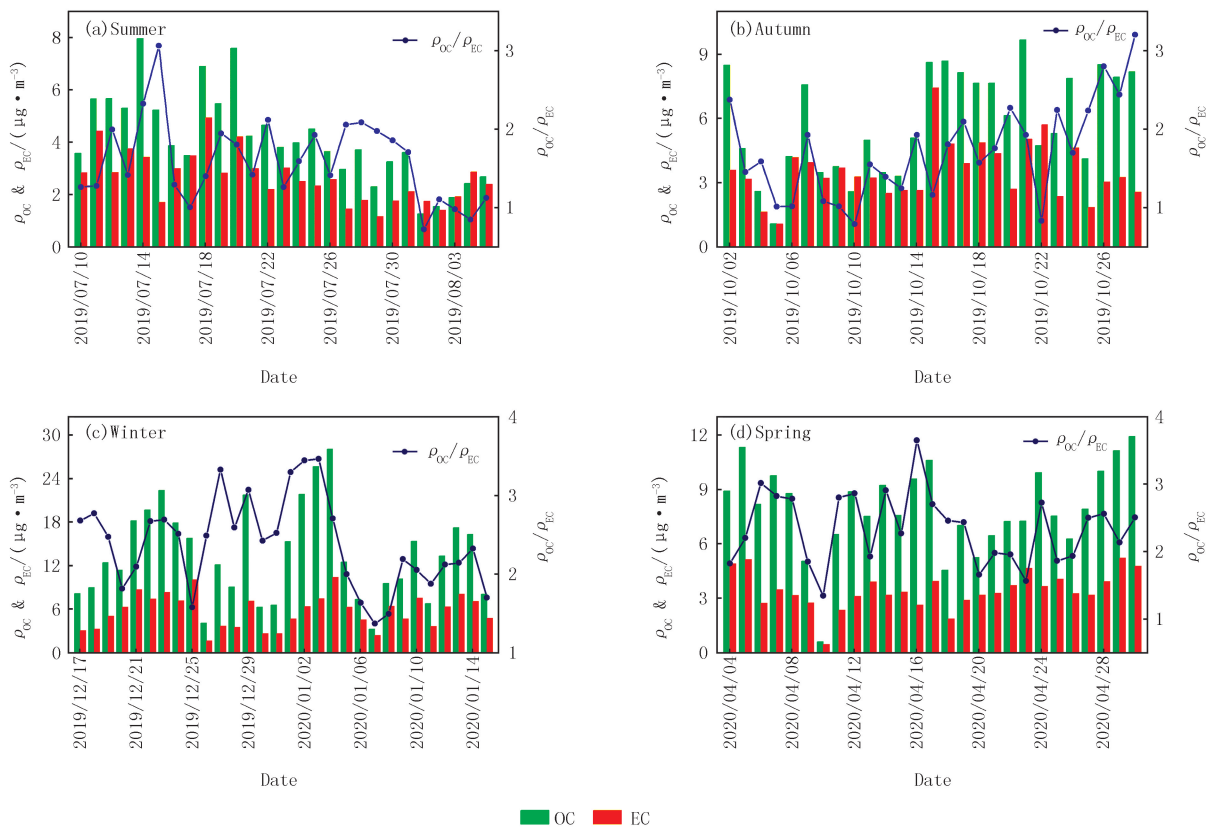


图1 新乡市不同季节OC、EC质量浓度及 $\rho_{\text{OC}}/\rho_{\text{EC}}$ 比值

Fig. 1 OC, EC mass concentrations and $\rho_{\text{OC}}/\rho_{\text{EC}}$ ratio in different seasons in Xinxiang

SOC 质量浓度分布及 $\rho_{\text{SOC}}/\rho_{\text{OC}}$ 季节变化特征如图 2 所示. 春、夏、秋和冬季 SOC 质量浓度分别为(3.37 ± 1.64)、(2.20 ± 1.31)、(3.08 ± 1.97)和(5.75 ± 4.15) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 冬季 SOC 质量浓度显著高于其他季节, 在冬季低温、低风速的气象条件下, 污染物不易扩散, 导致 $\text{PM}_{2.5}$ 在大气中长时间滞留, 有利于二次有机碳的生成, 以及低温有利于半挥发性有机碳在颗粒物上的冷凝^[33]. 新乡市 $\rho_{\text{SOC}}/\rho_{\text{OC}}$ 由大到小的季节特征表现为夏季(49.37 ± 17.73)%, 秋季(47.55 ± 20.23)%, 春季(39.63 ± 14.59)%, 冬季(39.06 ± 15.83)%. 新乡市冬季 SOC 质量浓度最高, 但 $\rho_{\text{SOC}}/\rho_{\text{OC}}$ 均值最低, 夏季则与之相反, 这可能是由于夏季高温及光照充足的条件有利于自由基与颗粒物中挥发性有机物发生强烈的光化学反应, 进而促进 SOC 的生成^[17], 冬季温度低导致 SOC 前体物的转化率下降^[26]. 这与 JI 等人^[15]的研究结果一致. $\rho_{\text{SOC}}/\rho_{\text{OC}}$ 的年均值高达(43.77 ± 17.57)%, 表明新乡市 SOC 二次转化较为严重。

2.2 碳质气溶胶的污染特征

2.2.1 OC、EC 相关性分析

EC 主要来自于燃料不完全燃烧的一次排放, 而 OC 拥有两种来源, 除污染源直接排放的一次有机气溶胶外, 还包括挥发性有机物经光化学反应产生的二次有机气溶胶^[24]. 通过 OC、EC 相关性可以定性判定碳质气溶胶的来源一致性, 若 OC、EC 相关性较好, 则表明二者来源较为相似; 反之, 则表明二者排放源较为复杂^[24]. 图 3 为新乡市各季节大气细颗粒物中 OC 和 EC 两者的相关性大小, 结果表明, OC、EC 相关性由大到

小呈现为冬季(0.70),春季(0.58),夏季(0.51),秋季(0.34)的变化趋势,冬、春季二者相关性显著,说明 OC 和 EC 来源较为一致,采暖季供暖需求大,燃煤及生物质燃烧源可能是其重要的排放源^[14];夏、秋季相关性较低,表明 OC、EC 的来源存在较大差异。

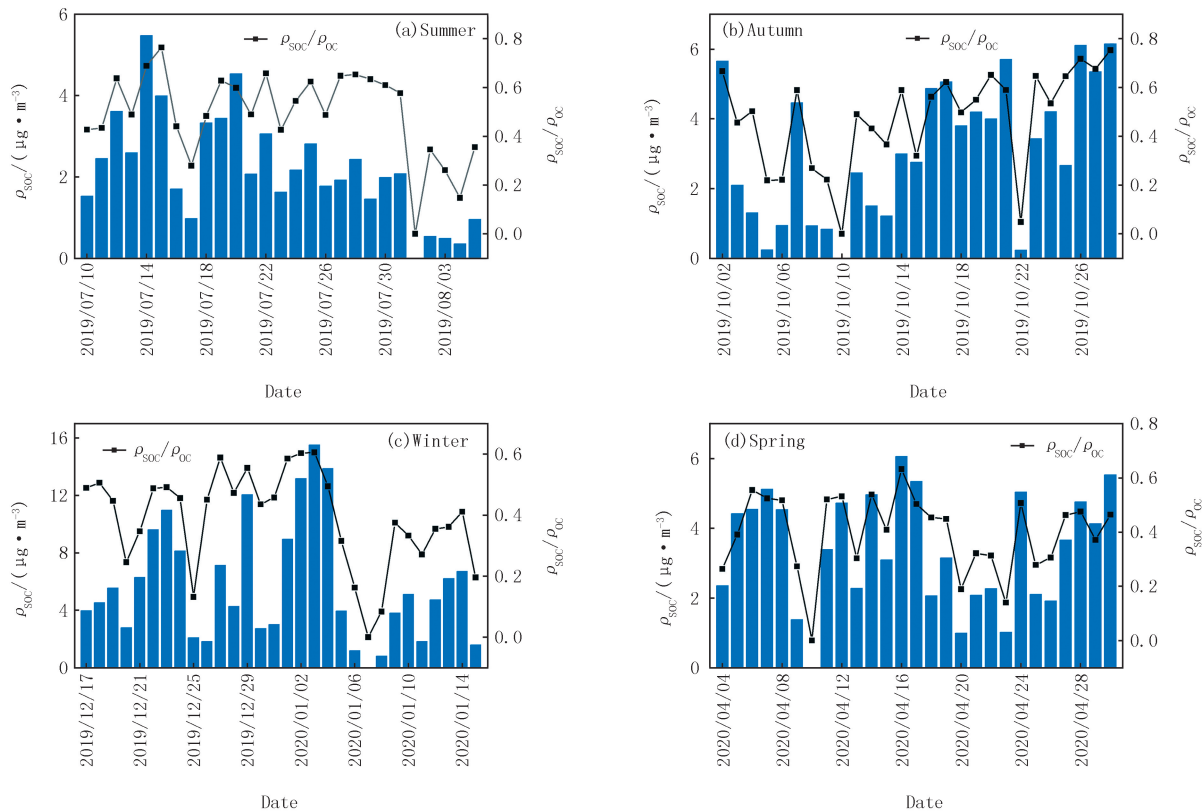


图2 新乡市不同季节SOC质量浓度及 ρ_{SOC}/ρ_{OC} 比值

Fig.2 Seasonal SOC mass concentrations and ρ_{SOC}/ρ_{OC} ratio in Xinxiang

2.2.2 碳质组分与气态污染物及气象要素的关系

在大气污染中,碳质气溶胶的浓度由排放强度和气象条件共同决定^[17]。研究发现,VOCs、 NO_x 、 SO_2 等是 SOC 重要的前体物^[8],通过前体物再循环促进 O_3 和硫酸盐的生成,同时也有利于 SOC 的生成。 CO 和 NO_2 受汽车尾气排放源的影响较大^[12]; O_3 和 SOC 由光化学反应生成; SO_2 主要来自煤炭、石油等燃料燃烧^[2]。综上,通过研究碳质气溶胶与气态污染物的相关性可定性识别碳组分的污染来源。各碳组分与气态污染物和气象因素的相关性如表 2 所示,通过 IBM SPSS 28 软件 Pearson 相关系数进行分析,从而对其污染源进行定性分析。

由表 2 可知,影响碳组分的主要气态污染物

有 SO_2 、 NO_2 、 O_3 和 CO 。2019—2020 年 OC、EC 及 SOC 与 SO_2 、 NO_2 、 CO 呈显著正相关,与 O_3 呈显著负相关,其中,与 NO_2 相关性较强,说明在研究期间新乡市碳质气溶胶受汽车源的影响较大;碳质气溶胶和气态污染物的相关性呈现出明显的季节变化特征,夏季 O_3 与 $PM_{2.5}$ 中碳组分的正相关性明显高于其他季节,这可能是由于夏季光照强、相对湿度大(68.21 ± 7.83)%、温度高(30.00 ± 2.38) $^{\circ}C$,有利于光化学反应的进行,

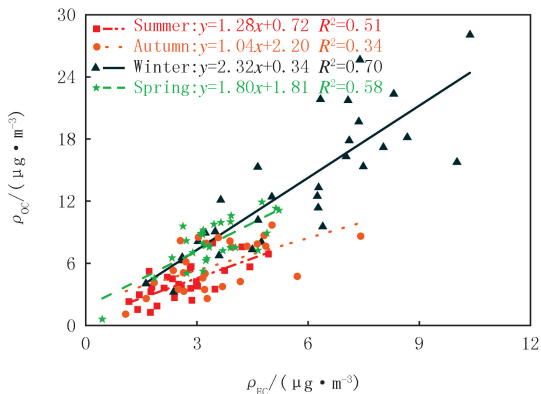


图3 新乡市四季大气 $PM_{2.5}$ 中OC和EC的相关性

Fig.3 Seasonal correlation between OC and EC in $PM_{2.5}$ in Xinxiang

加快了 SOC 的生成,与本文上述研究结论一致;秋季 OC 与 NO_2 相关性较强,EC 和 CO 显著相关,SOC 与 SO_2 、 NO_2 显著正相关;冬季各碳组分与 NO_2 相关性显著增强,表明新乡市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳质气溶胶受汽车尾气排放的影响,因冬季温度较低,机动车启动时间较其他季节延长,尾气排放增加,对碳组分的影响较大^[33],且冬季 OC、EC 与 CO 相关性较强,表明冬季生物质燃烧对碳质气溶胶浓度影响显著^[6].与之相反,冬季各碳组分与 O_3 呈显著负相关,这主要由于冬季静稳的气象条件,污染物不易扩散,光化学反应减弱,且冬季供暖导致煤炭及化石燃料排放量增加,污染加重,一次排放增加,与本文已有研究结果一致;春季 OC 与 NO_2 显著相关,EC 与 SO_2 、 NO_2 相关性较大,表明春季煤炭等含硫化化石燃料燃烧以及机动车尾气排放对碳组分的贡献较大.

表 2 新乡市 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分与气态污染物及气象因子间相关性

Tab. 2 Relevance of carbon components with gaseous pollutants and meteorological factors in $\text{PM}_{2.5}$ in Xinxiang

Seasons	Species	SO_2	NO_2	O_3	CO	AT	RH	WS
Summer	OC	0.309	0.682**	0.619**	0.412*	0.129	-0.565**	-0.214
	EC	0.373	0.518**	0.611**	0.588**	-0.222	-0.266	-0.208
	SOC	0.207	0.617**	0.486*	0.228	0.285	-0.597**	-0.170
Autumn	OC	0.381	0.599**	-0.008	0.283	0.297	-0.316	-0.425*
	EC	-0.060	0.484*	-0.152	0.501**	0.168	0.225	-0.376
	SOC	0.495**	0.466*	0.071	0.074	0.270	-0.505**	-0.313
Winter	OC	0.603**	0.765**	-0.697**	0.408*	0.132	0.108	-0.130
	EC	0.498**	0.809**	-0.784**	0.619**	-0.005	0.437*	-0.222
	SOC	0.554**	0.568**	-0.479**	0.158	0.209	-0.168	-0.031
Spring	OC	0.109	0.413*	0.225	0.246	0.590**	-0.137	-0.230
	EC	0.506**	0.419*	0.036	0.036	0.362	-0.365	-0.073
	SOC	-0.251	0.234	0.279	0.308	0.490*	0.098	-0.242
Annual	OC	0.398**	0.702**	-0.468**	0.587**	-0.596**	0.006	-0.231*
	EC	0.330**	0.721**	-0.477**	0.706**	-0.551**	0.228*	-0.282**
	SOC	0.344**	0.584**	-0.318**	0.385**	-0.378**	-0.132	-0.191*

注:**在 0.01 水平上(双侧)显著相关;*在 0.05 水平上(双侧)显著相关.

气象因素(温度、相对湿度、风速等)对污染物的迁移、扩散和转化以及光化学反应的产生有重要的影响^[24].各季节碳组分与气象因素之间相关性如表 2 所示,其相关性表现出明显的季节特征.新乡市 2019—2020 年各碳组分浓度与温度和风速呈显著负相关,表明碳质气溶胶浓度随着温度的升高、风速的增加而减小,高温有利于光化学反应的进行^[26],促进 SOC 的生成,污染物在较高的风速下更易于迁移扩散.夏季 OC、SOC 与相对湿度呈显著负相关,这可能与夏季较多的降水有利于污染物的湿沉降有关;秋季 OC 与风速呈负相关,较高的风速(1.17 ± 0.73) $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 有利于污染物的扩散;冬季 EC 与相对湿度呈显著正相关,相对湿度增加有利于污染物的累积,导致污染物浓度升高^[24];春季 OC、SOC 与温度呈显著正相关,春季较其他季节碳组分与温度的相关性较强.

2.3 碳质组分来源解析

2.3.1 OC/EC 质量浓度比值特征

$\rho_{\text{OC}}/\rho_{\text{EC}}$ 的值可以用来估算 SOC 质量浓度^[14]和分析大气颗粒物中碳质组分的来源类型^[32].当 $\rho_{\text{OC}}/\rho_{\text{EC}} > 2$ 时,可能明显地生成 SOC^[36].由表 1 可知, $\rho_{\text{OC}}/\rho_{\text{EC}}$ 比值具有明显的季节变化特征,由大到小依次为冬季(2.38 ± 0.58)、春季(2.34 ± 0.53)、秋季(1.72 ± 0.61)、夏季(1.59 ± 0.52).新乡市冬季和春季的 $\rho_{\text{OC}}/\rho_{\text{EC}}$ 均大于 2,表明冬、春两季 SOC 明显生成, $\rho_{\text{OC}}/\rho_{\text{EC}}$ 比值一般受 3 个因素影响较大:(1)不同排放源的直接排放;(2)二次有机

物的生成效率;(3)适当气象条件下 OC 和 EC 的清除作用^[17].夏季比值降低可能是由于高湿度(68.21±7.83)%条件下,OC 的清除效率高于 EC^[15],进而导致 ρ_{OC}/ρ_{EC} 比值较低;冬季气象条件稳定,为光化学反应提供了较长的停滞时间,以及低温(2.69±2.09) °C 增强了 IVOC/SVOC 的冷凝^[24],使 ρ_{OC}/ρ_{EC} 比值增加;研究表明,燃煤、生物质燃烧和车辆排放的颗粒物中 ρ_{OC}/ρ_{EC} 比值较高^[14],冬季由于采暖需求,增加了生物质、煤炭及其他化石燃料的消耗,上述原因综合导致了冬季 ρ_{OC}/ρ_{EC} 比值较高, ρ_{OC}/ρ_{EC} 的比值范围可识别不同的污染来源,当 ρ_{OC}/ρ_{EC} 比值为 2.5~5.0 时,表明 OC 和 EC 主要来自汽油和柴油车的尾气排放^[37],燃煤排放颗粒物中 ρ_{OC}/ρ_{EC} 比值范围为 2.5~10.5^[37],而生物质燃烧排放的颗粒物中 ρ_{OC}/ρ_{EC} 比值更高,为 4.3~80.0^[14].本研究中新乡市各季节 ρ_{OC}/ρ_{EC} 范围分别为:夏季(0.72~3.06)、秋季(0.79~3.20)、冬季(1.37~3.47)和春季(1.34~3.65),表明汽油、柴油车尾气排放和燃煤排放可能是 PM_{2.5} 中的碳质组分的主要来源.

2.3.2 不同碳质组分的分布特征

图 4 为新乡市不同季节 PM_{2.5} 中各碳组分在 TC 中占比分布,与各碳组分质量浓度季节波动趋势相似.有研究指出,OC1、OC2 和 OP 主要来源于燃煤和生物质燃烧^[1];OC3 和 OC4 主要来源于道路扬尘^[38];EC1 主要来源于汽油车尾气排放;EC2 和 EC3 来源于柴油车尾气排放^[39].从季节分布来看,夏季碳质组分中占比较大的为 EC1(33%)、OC4(19%)、OC2(14%)、OC3(12%),EC1 较其他季节占比最高,燃煤、道路扬尘和汽油车排放可能为夏季碳组分主要污染源;OC3、OC4 和 EC1 在秋季、冬季和春季占比均较高(分别为 21%、24%、30%;22%、27%、26%和 28%、25%、23%),表明道路扬尘和汽油车尾气是这 3 个季节碳质气溶胶的重要污染源.在各季节中,OC4 和 EC1 占比均较高,分别为夏季(19%、33%);秋季(24%、30%);冬季(27%、26%);春季(25%、23%),表明新乡市细颗粒物中碳组分的主要污染源为道路扬尘和汽油车尾气排放.

2.4 碳质组分地理来源

2.4.1 后向气流轨迹

为了研究区域传输的影响,采用 HYSPLIT 模型,结合美国国家海洋和大气管理局发布的全球数据管理系统(Global Data Assimilation System, GDAS)数据,对采样期间的气团进行 48 h 后向轨迹模拟,并进行轨迹聚类分析,以探究 PM_{2.5} 中碳质气溶胶可能的传输轨迹和潜在贡献源区,结果如图 5 所示.在观测期间,新乡市的气团轨迹主要分为 4 类.从气团传输路径来看,第 1 类轨迹占比为 29.73%,起源于北京,经过天津,河北和山东两省接壤处,最后到达受体点.轨迹 1 影响下,PM_{2.5} 平均质量浓度为(68.35±37.47) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,此类气团中碳质气溶胶占比较小(22.8%).第 2 类占比 18.92%,起源于蒙古国,并经过陕西和山西,该气团为高空高速气流,传输距离较远.该气团影响下,其 PM_{2.5} 质量浓度最低(54.72±22.24) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,可能是与该气团经过区域较为清洁且风速较大导致污染物容易被稀释扩散等原因有关.第 3 类气团占比为 41.67%,为低空低速气流,传输距离最短,且经过区域为污染相对严重的区域,导致其影响下 PM_{2.5} 质量浓度最高(71.12±37.32) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,表明低空低速且经过污染较为严重区域的气团对新乡市气溶胶污染的贡献较高.这可能与在该气团影响下气象条件稳定,不利于污染物扩散有关.第 2 类和第 3 类气团颗粒物中碳质气溶胶占比较高(均为 26.7%),可能是由于西北方向沙尘的影响以及短距离传输的影响较大.第 4 类气团,起源于黄海,代表海洋源,途经江苏、安徽,对受体点影响较小,此类轨迹中 PM_{2.5} 质量浓度为(61.38±38.89) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,碳质气溶胶的贡献率也相对较小(23.3%).总体来看,新乡市的污染气团主要受本地排放源影响以及北京、天津地区的气流影响,其中碳组分受西北地区和本地排放影响较大.

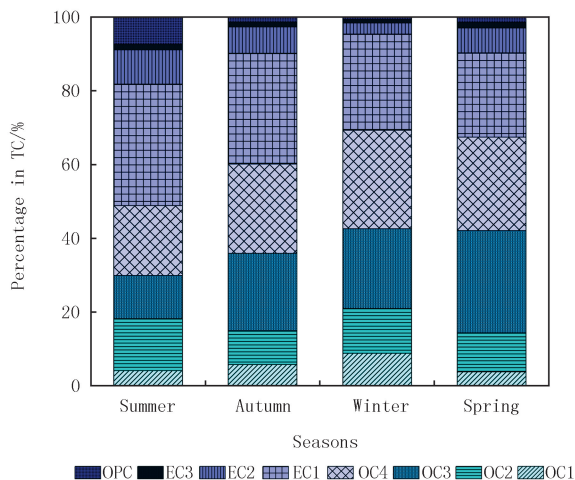


图4 不同季节PM_{2.5}中各碳组分占比

Fig.4 The pertemtage of carbon components in PM_{2.5} in different seasons

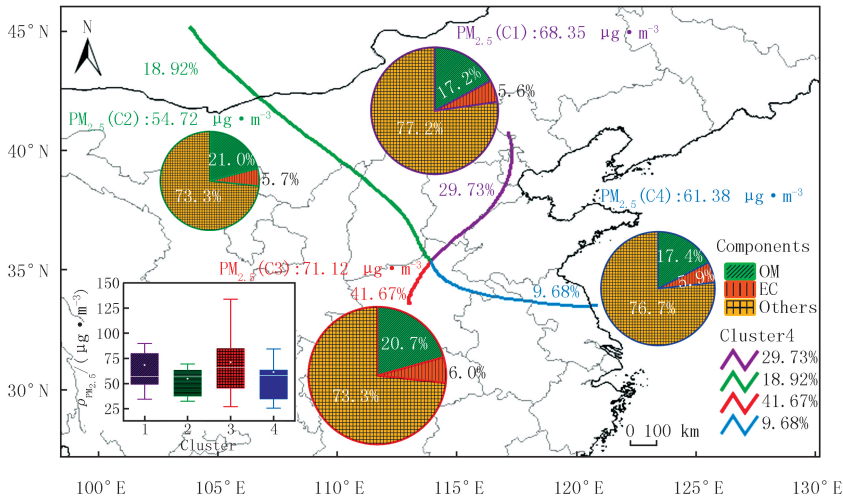


图5 新乡市采样期间48 h后向轨迹图

Fig. 5 48 h backward trajectory map during sampling in Xinxiang

聚类轨迹分析仅可以初步判定气团的影响来源和轨迹路径,无法准确判断污染物的潜在源区,可以结合 WSPSCF 对污染源区分布进一步分析^[24].结果如图 6 所示,OC 和 EC 的潜在贡献源区存在一定的差异.OC 的 WSPSCF 高值区域(>0.7)主要分布在河南省西部、湖北省北部、山西省南部、陕西省北部、安徽省西北部及重庆市西北部等地,为 OC 的主要贡献源区;EC 的 WSPSCF 高值区域(>0.7)主要分布在河南省西部、山西省南部、陕西省中东部、湖北省北部和山东省及江苏省交界沿海地区等,为 EC 的主要贡献源区^[18].山西省和陕西省是我国主要的煤炭产地,燃煤电厂、煤化工及其相关产业分布较多,导致该地区 OC 和 EC 排放量较大;河南省和湖北省是重要的粮食主产区,其作物秸秆等生物质和煤炭的燃烧同样会产生大量的碳质气溶胶,且距离采样点相对较近,对采样点碳组分的贡献较大;安徽省和山东省等区域同样大气污染较为严重,钢铁、水泥、冶炼、石化等行业分布较为广泛,能源消耗增加、机动车保有量及使用频率的加快等造成该地区大气污染形势严峻^[15].

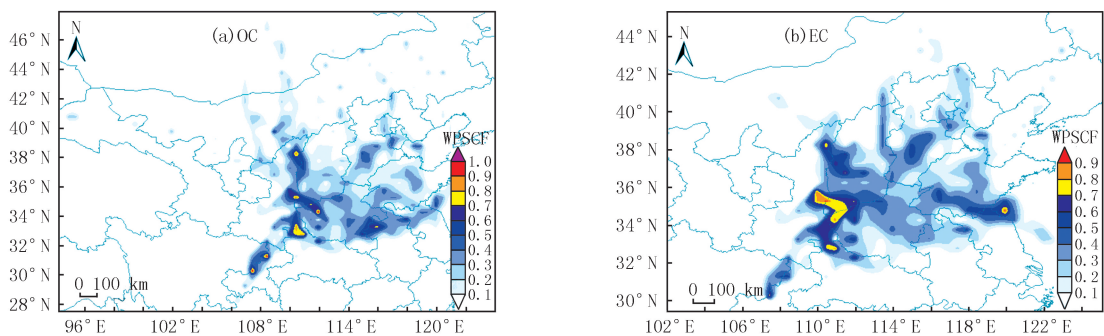


图6 基于WSPSCF的OC、EC的源区识别

Fig. 6 WSPSCF analysis of OC, EC source regions

2.4.2 风玫瑰分析

碳质气溶胶浓度变化除受源排放强度以及气象条件(降水、温度)影响以外,不同季节盛行风向以及风速的变化也对不同碳组分浓度水平产生较大的影响^[24].风玫瑰分析是基于近地面观测点的气象数据研究风速和风向对污染物浓度的影响.新乡市 $PM_{2.5}$ 及碳质组分质量浓度受盛行风向和风速影响的季节特征变化如图 7 所示.从全年风玫瑰图来看 OC 和 SOC 在受西南风影响,且在风速(Ws)为 $1 \sim 3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时质量浓度较高,后向轨迹的研究结果表明来自西南方向的气团的影响下,碳质组分的质量浓度较高,与本研究结果一致.PSCF 结果同样表明,来自受体点西南方向的部分地区排放源对受体点的影响较大.图 7 表明,受本地源排放和区域传输的影响,在风速较小时($<2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$),污染物不断积累,导致 $PM_{2.5}$ 和 EC 的质量浓度较高,这与之前的研究一致^[27].

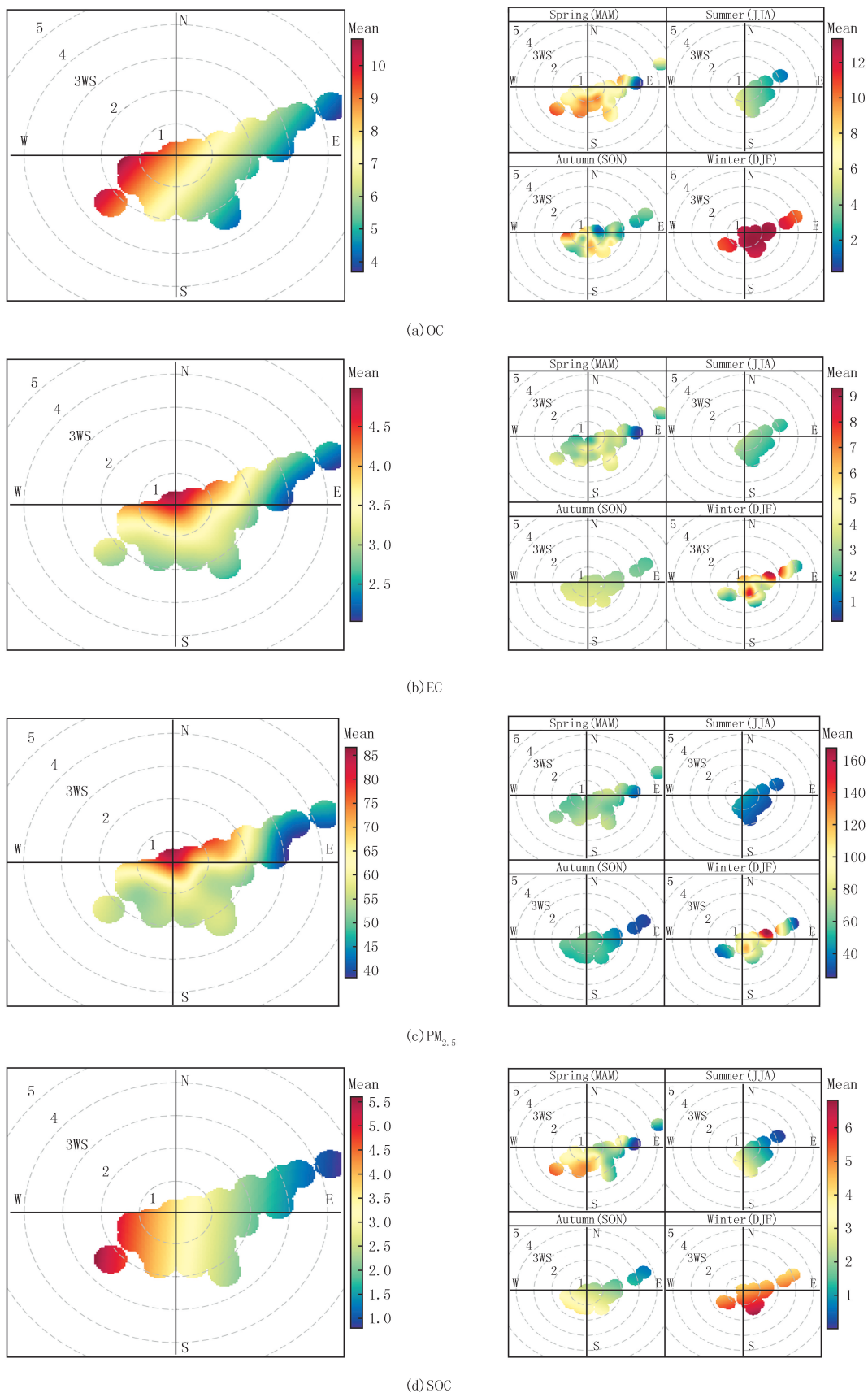


图7 各种污染物的风源分析结果

Fig.7 Wind analysis results of various pollutants

另外,不同季节的风速风向对采样点碳质组分质量浓度的影响不同.春季在西南风影响下,PM_{2.5}及其碳质组分的质量浓度较高,而冬季则是在东南风影响下质量浓度较高.与其他季节不同,夏季在盛行的东北风和东南风影响下,PM_{2.5}及其碳质组分的质量浓度均较低,这可能与夏季较为有利的气象条件(降水较多,边界层高度较高)有关.秋季在西南风的影响下,PM_{2.5}及其碳质组分质量浓度较高,与春季相同;但是秋季同样受到东北风的影响较大,在其影响下,PM_{2.5}及其碳质组分质量浓度较低.东北风是新乡市盛行风向,风速较小时,导致污染物积累,造成PM_{2.5}及其碳质组分的质量浓度较高;随着风速的增大($>3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),扩散条件较为有利,各组分质量浓度均较低,大气污染情况较轻.

3 结 论

1)新乡市 2019—2020 年 PM_{2.5} 和 TC 平均质量浓度分别为 (66.25 ± 35.73) 、 $(11.88\pm 6.93)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, PM_{2.5} 质量浓度日均超标率为 29% 且冬季占比较大, $\rho_{\text{TCA}}/\rho_{\text{PM}_{2.5}}$ 年均值为 $(25.16\pm 6.93)\%$, 碳组分污染较为严重; OC 和 EC 年均质量浓度均呈现出冬季高、夏季低的季节特征, 冬季相关性(0.70)最高, 秋季(0.34)最低, 表明冬季 OC、EC 具有较好的同源性, 秋季二者来源较为复杂.

2)新乡市 2019—2020 年 $\rho_{\text{OC}}/\rho_{\text{EC}}$ 范围为 0.72~3.65, 表明 PM_{2.5} 中的碳质组分主要来源于机动车混合源和燃煤排放; SOC 质量浓度冬季较高 $(5.75\pm 4.15)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季较低 $(2.20\pm 1.31)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 但夏季 $\rho_{\text{SOC}}/\rho_{\text{OC}}$ 最高 $(49.37\pm 17.73)\%$, 表明夏季 SOC 二次转化较为严重.

3)不同碳组分与气态污染物和气象因素相关性表明, 2019—2020 年 OC、EC 及 SOC 与 SO₂、NO₂、CO 呈显著正相关, 与 O₃ 呈显著负相关, 其中, 与 NO₂ 相关性较强, 说明在研究期间新乡市碳质气溶胶受机动车源影响较大.

4)PM_{2.5} 中各碳组分在 TC 中占比分析结果显示, 燃煤、汽车尾气排放和道路扬尘为主要贡献源; 后向轨迹聚类结果表明, 本地及北京地区的气流传输对新乡市影响较大, PM_{2.5} 质量浓度较高; 来自西北方向的远距离传输及本地传输过程中碳质气溶胶贡献较大; WSPCF 分析结果显示, OC 和 EC 的潜在源区主要分布在河南省西部、湖北省北部、山西省南部、陕西省中东部和北部等地.

参 考 文 献

- [1] XU H M, CAO J J, CHOW J C, et al. Inter-annual variability of wintertime PM_{2.5} chemical composition in Xi'an, China: Evidences of changing source emissions[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545/546: 546-555.
- [2] LIU J W, CHEN Y J, CAO H B, et al. Burden of typical diseases attributed to the sources of PM_{2.5}-bound toxic metals in Beijing: an integrated approach to source apportionment and QALYs[J]. *Environment International*, 2019, 131: 105041.
- [3] YAN X, MA J H, CHEN X Q, et al. Characteristics of airborne bacterial communities and antibiotic resistance genes under different air quality levels[J]. *Environment International*, 2022, 161: 107127.
- [4] CHEN R, ZHAO Y H, TIAN Y Z, et al. Sources and uncertainties of health risks for PM_{2.5}-bound heavy metals based on synchronous on-line and offline filter-based measurements in a Chinese megacity[J]. *Environment International*, 2022, 164: 107236.
- [5] LEI J, PENG L, YANG T, et al. Non-optimum ambient temperature may decrease pulmonary function: a longitudinal study with intensively repeated measurements among asthmatic adult patients in 25 Chinese Cities[J]. *Environment International*, 2022, 164: 107283.
- [6] MUKHERJEE S, DUTTA M, GHOSH A, et al. A year-long study on PM_{2.5} and its carbonaceous components over eastern Himalaya in India: contributions of local and transported fossil fuel and biomass burning during premonsoon[J]. *Environmental Research*, 2022, 212: 113546.
- [7] BHATTARAI H, TRIPATHEE L, KANG S C, et al. Nitrogenous and carbonaceous aerosols in PM_{2.5} and TSP during pre-monsoon: characteristics and sources in the highly polluted mountain valley[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 115: 10-24.
- [8] FENG T, WANG F W, YANG F M, et al. Carbonaceous aerosols in urban Chongqing, China: seasonal variation, source apportionment, and long-range transport[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131462.
- [9] BAI L, LU X, YIN S S, et al. A recent emission inventory of multiple air pollutant, PM_{2.5} chemical species and its spatial-temporal characteristics in central China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 269: 122114.
- [10] JI D S, GAO W K, MAENHAUT W, et al. Impact of air pollution control measures and regional transport on carbonaceous aerosols in fine particulate matter in urban Beijing, China: insights gained from long-term measurement[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(13): 8569-8590.

- [11] CHEN P F, KANG S C, ABDULLAEV S F, et al. Significant influence of carbonates on determining organic carbon and black carbon: a case study in Tajikistan, central Asia[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(5): 2839-2846.
- [12] YAO L, HUO J T, WANG D F, et al. Online measurement of carbonaceous aerosols in suburban Shanghai during winter over a three-year period: temporal variations, meteorological effects, and sources[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 226: 117408.
- [13] CHEN P F, KANG S C, GUL C, et al. Seasonality of carbonaceous aerosol composition and light absorption properties in Karachi, Pakistan[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 90: 286-296.
- [14] DAO X, JI D S, ZHANG X, et al. Significant reduction in atmospheric organic and elemental carbon in PM_{2.5} in 2+26 cities in Northern China[J]. *Environmental Research*, 2022, 211: 113055.
- [15] JI D S, GAO M, MAENHAUT W, et al. The carbonaceous aerosol levels still remain a challenge in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China: insights from continuous high temporal resolution measurements in multiple cities[J]. *Environment International*, 2019, 126: 171-183.
- [16] YAO L, YANG L X, CHEN J M, et al. Characteristics of carbonaceous aerosols: impact of biomass burning and secondary formation in summertime in a rural area of the North China Plain[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557/558: 520-530.
- [17] 薛凡利, 牛红亚, 武振晓, 等. 邯郸市 PM_{2.5} 中碳组分的污染特征及来源分析[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(5): 1885-1894.
- XUE F L, NIU H Y, WU Z X, et al. Pollution characteristics and sources of carbon components in PM_{2.5} in Handan City[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(5): 1885-1894.
- [18] BAO Z E, CHEN L H, LI K W, et al. Meteorological and chemical impacts on PM_{2.5} during a haze episode in a heavily polluted basin city of Eastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 250: 520-529.
- [19] BOND T C, DOHERTY S J, FAHEY D W, et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118(11): 5380-5552.
- [20] Intergovernmental Panel on Climate Change(IPCC). Fifth Assessment Report(AR5)[R/OL]. [2022-05-16]. <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>.
- [21] FENG Z M, ZHENG F X, LIU Y C, et al. Evolution of organic carbon during COVID-19 lockdown period: possible contribution of nocturnal chemistry[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 808: 152191.
- [22] CHEN Y C, CHIANG H C, HSU C Y, et al. Ambient PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in Changhua County, central Taiwan: seasonal variation, source apportionment and cancer risk assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 372-382.
- [23] WANG Q, JIANG N, YIN S S, et al. Carbonaceous species in PM_{2.5} and PM₁₀ in urban area of Zhengzhou in China: seasonal variations and source apportionment[J]. *Atmospheric Research*, 2017, 191: 1-11.
- [24] DING J J, HUANG W, ZHAO J, et al. Characteristics and source origins of carbonaceous aerosol in fine particulate matter in a megacity, Sichuan Basin, southwestern China[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2022, 13(1): 101266.
- [25] 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.
- [26] DAI L, ZHANG L, CHEN D, et al. Assessment of carbonaceous aerosols in suburban Nanjing under air pollution control measures: insights from long-term measurements[J]. *Environmental Research*, 2022, 212: 113302.
- [27] LIU H J, TIAN H Z, ZHANG K, et al. Seasonal variation, formation mechanisms and potential sources of PM_{2.5} in two typical cities in the Central Plains Urban Agglomeration, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 657: 657-670.
- [28] HUANG J J, ZHANG Z S, TAO J, et al. Source apportionment of carbonaceous aerosols using hourly data and implications for reducing PM_{2.5} in the Pearl River Delta region of South China[J]. *Environmental Research*, 2022, 210: 112960.
- [29] LU M H, ZHENG J Y, HUANG Z J, et al. Insight into the characteristics of carbonaceous aerosols at urban and regional sites in the downwind area of Pearl River Delta region, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 778: 146251.
- [30] 国家统计局能源统计司. 中国能源统计年鉴-2020[M]. 北京: 中国统计出版社, 2021.
- [31] CHEN Y, XIE S D, LUO B, et al. Characteristics and origins of carbonaceous aerosol in the Sichuan Basin, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 94: 215-223.
- [32] ZHANG X, LI Z Q, WANG F T, et al. Carbonaceous aerosols in PM₁, PM_{2.5}, and PM₁₀ size fractions over the Lanzhou city, northwest China[J]. *Atmosphere*, 2020, 11(12): 1368.
- [33] JI D S, YAN Y C, WANG Z S, et al. Two-year continuous measurements of carbonaceous aerosols in urban Beijing, China: temporal variations, characteristics and source analyses[J]. *Chemosphere*, 2018, 200: 191-200.
- [34] 叶招莲, 刘佳澍, 李清, 等. 常州夏秋季 PM_{2.5} 中碳质气溶胶特征及来源[J]. *环境科学*, 2017, 38(11): 4469-4477.
- YE Z L, LIU J S, LI Q, et al. Characteristics and source identification of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} measurements during summer and fall in Changzhou[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(11): 4469-4477.
- [35] 张大宇, 刘效峰, 彭林, 等. 太原市 PM_{2.5} 中含碳气溶胶特征分析[J]. *环境化学*, 2019, 38(12): 2719-2727.
- ZHANG D Y, LIU X F, PENG L, et al. Analysis of characteristics of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} of Taiyuan[J]. *Environmental Chem-*

istry, 2019, 38(12): 2719-2727.

- [36] PIPAL A S, GURSUMEERAN SATSANGI P. Study of carbonaceous species, morphology and sources of fine ($PM_{2.5}$) and coarse (PM_{10}) particles along with their climatic nature in India[J]. Atmospheric Research, 2015, 154: 103-115.
- [37] LIAO W J, ZHOU J B, ZHU S J, et al. Characterization of aerosol chemical composition and the reconstruction of light extinction coefficients during winter in Wuhan, China[J]. Chemosphere, 2020, 241: 125033.
- [38] CHOW J C, WATSON J G, KUHNS H, et al. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study[J]. Chemosphere, 2004, 54(2): 185-208.
- [39] CAO J J, WU F, CHOW J C, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, 5(11): 3127-3137.

Pollution level, seasonal characteristics and source tracking of carbonaceous aerosol in atmospheric fine particles in Xinxiang

Zhao Wenpeng¹, Jia Mengke², Li Yang³, Xiao Qingqing², Xu Suyang²,
Hong Qihang², Song Tiansong², Liu Yongli², Liu Huanjia²

(1. Xinxiang Ecology and Environmental Monitoring Center of Henan, Xinxiang 453004, China; 2. School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 3. Daxing Environmental Protection Monitoring Station of Beijing, Beijing 102600, China)

Abstract: In order to explore the pollution level, seasonal distribution and source characteristics of carbonaceous aerosol in $PM_{2.5}$ in Xinxiang, which was one of the "2+26" Transmission Channel Cities, $PM_{2.5}$ samples were collected from July 2019 to April 2020 at the site of Henan Normal University. The mass concentrations of eight carbon fractions were analyzed by a thermal/optical carbon analyzer. The results indicated that the average annual concentration of $PM_{2.5}$ was $(66.25 \pm 35.73) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, and total carbonaceous aerosol (TCA) accounted for $(25.16 \pm 6.93)\%$ of $PM_{2.5}$ during the whole observation period, showing that the pollution of carbon components was serious in Xinxiang. The carbonaceous components exhibited obvious seasonal variation characteristics. The mass concentrations of OC (Organic Carbon) and EC (Elemental Carbon) in $PM_{2.5}$ in winter were (13.50 ± 6.43) and $(5.67 \pm 2.32) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, which were obviously higher than that in other seasons, indicating that the carbon components were polluted seriously in winter. The highest SOC (Secondary Organic Carbon)/OC mass concentrations ratio was observed in summer $(49.37 \pm 17.73)\%$ and the lowest value in winter $(39.06 \pm 15.83)\%$. The correlation coefficients between OC and EC were higher in winter and spring ($R^2 = 0.70$ and 0.58 , respectively) than in summer and autumn ($R^2 = 0.51$ and 0.34 , respectively), illustrating that the OC and EC in winter and spring had common sources. According to the analysis results of the geographical sources, we found that the west of Henan Province and the north of Hubei Province were the potential contribution areas for carbonaceous components in $PM_{2.5}$.

Keywords: carbonaceous aerosol; $PM_{2.5}$; pollution characteristics; source apportionment; Xinxiang

[责任编辑 赵晓华 陈留院]