

韶关市夏季颗粒物组成特征及消光贡献

杨威强¹ 刘剑筠¹ 廖程浩¹ 李易熹¹ 伍鹏程¹ 李晟² 裴成磊³ 张润琪²
欧 劫⁴ 张艳利² 王新明² 张永波¹

(1. 广东省环境科学研究院, 广州 510045; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学
国家重点实验室, 广州 510640; 3. 广东省广州生态环境监测中心站, 广州 510060;
4. 广东省韶关生态环境监测中心站, 韶关 512026)

摘要:为探究韶关市夏季细颗粒物(PM_{2.5})组成及其光学特征,本研究于2020年7~8月在韶关市郊区采集PM_{2.5}样品,分析了水溶性离子及碳质组分的浓度水平。研究表明,观测期间韶关市PM_{2.5}平均质量浓度为(24.9±8.4) μg/m³; OM、SO₄²⁻、EC、NH₄⁺和NO₃⁻是PM_{2.5}的主要组分,对PM_{2.5}质量浓度的贡献分别为46.3%、19.7%、6.0%、4.4%和4.0%。SOR和NOR值分别为0.34和0.05,大气中SO₂的二次转化率大于NO₂。NO₃⁻/SO₄²⁻平均值为0.22±0.08,表明燃煤可能是本地PM_{2.5}的主要来源。使用IMPROVE方法计算观测期间大气消光系数平均值为173±76 Mm⁻¹, (NH₄)₂SO₄和OM是对消光系数贡献较大的组分,贡献率分别为38.8%和33.1%;非清洁时段(NH₄)₂SO₄和OM的散射系数分别是清洁时段的2.4倍和2.7倍,且增幅高于其他组分。因此,进一步降低(NH₄)₂SO₄、OM等重要组分浓度成为持续降低韶关市PM_{2.5}质量浓度,提高大气能见度的关键。

关键词: 细颗粒物 组成特征 消光系数 韶关

DOI:10.3969/j.issn.1001-232x.2021.06.022

Composition characteristics and light extinction contribution of fine particulate matter in Shaoguan in summer. Yang Weiqiang¹, Liu Jianjun¹, Liao Chenghao¹, Li Yixi¹, Wu Pengcheng¹, Li Sheng², Pei Chenglei³, Zhang Runqi², Ou Jie⁴, Zhang Yanli², Wang Xinming², Zhang Yongbo¹ (1. Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Guangzhou Ecological and Environmental Monitoring Center of Guangdong Province, Guangzhou 510060, China; 4. Shaoguan Ecological and Environmental Monitoring Center of Guangdong Province, Shaoguan 512026, China)

Abstract: 24-hour PM_{2.5} samples were collected during July to August 2020 at a suburban site of Shaoguan, and major chemical components including water-soluble ion, organic carbon (OC), elemental carbon (EC) were analyzed. The average mass concentration of PM_{2.5} in Shaoguan was (24.9 ± 8.4) μg/m³ during the campaign. Organic matter (OM), SO₄²⁻, EC, NH₄⁺ and NO₃⁻ were the main components of PM_{2.5}, accounted for 46.3%, 19.7%, 6.0%, 4.4% and 4.0% of PM_{2.5}, respectively. The values of SOR and NOR were 0.34 and 0.05, suggesting that the secondary conversion rate of SO₂ was higher than that of NO₂. The average level of NO₃⁻ / SO₄²⁻ was 0.22 ± 0.08, indicating that coal combustion may be the main source of local PM_{2.5}. The average light extinction coefficient was (173 ± 76) Mm⁻¹ by IMPROVE method, (NH₄)₂SO₄ and OM were the main components with the extinction contribution of 38.8% and 33.1%, respectively; the scattering coefficient of (NH₄)₂SO₄ and OM during the non-cleaning

基金项目:广东省环保专项资金项目(粤财资环[2021]13号);国家自然科学基金青年基金项目资助(41907196);广东省科技创新战略专项资金项目(2019B121205004);有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(SKLOG202003)。

period were 2.4 and 2.7 times of those during the cleaning period, and increased more significantly than those of other components. Hence, lowering the concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and OM was the key to continuously reduce the $\text{PM}_{2.5}$ concentration and improve atmospheric visibility in Shaoguan.

Key words: Fine particle; Composition; Extinction coefficient; Shaoguan

大气细粒子($\text{PM}_{2.5}$)是指空气动力学当量直径 $\leq 2.5\mu\text{m}$ 的颗粒物,是我国当前城市群面临的突出空气质量难题之一。其粒径小、质量轻,常悬浮于大气中,可经人体呼吸进入肺部并扩散至血液,对人体健康产生重要影响^[1,2]。除危害人体健康外, $\text{PM}_{2.5}$ 对太阳光的消光作用所导致的能见度下降是空气污染的最直观体现^[3,4]。有机质(organic matter, OM)、元素碳(EC)及包括硫酸盐、硝酸盐和铵盐(SNA)在内的水溶性离子是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要化学组分^[5,6],也是影响大气能见度的重要物质^[7]。二次无机离子经吸湿导致霾的发生,从而影响气候系统的辐射强迫^[8,9]。因此,研究和掌握城市大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的组成特征及消光贡献,对科学认知其环境效应,推动空气质量持续改善并降低健康风险有重要意义。

以往已经有很多学者对 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征及其组成进行大量研究^[10,11],也探讨了 $\text{PM}_{2.5}$ 的光学特性及不同组分对消光的贡献^[12,13]。Tao et al.^[14]指出北京冬季不同程度污染情景下影响消光的主要组成,并提出控制硫酸盐和硝酸盐以减少重霾的发生。Fu et al.^[15]研究了2007~2013年珠三角地区秋季能见度及细颗粒物主要组分对消光贡献的演变特征。邯郸市冬季重污染期间EC、SNA和OC质量浓度增幅明显,随着污染的加重EC和硝酸铵消光系数增长幅度远高于其他组分^[16]。这些研究成果对于认识细颗粒物污染特征,并提出高效防控措施起到了重要作用。《大气污染防治行动计划》(简称“大气十条”)发布以来,各地大气污染防治措施不断加严, $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度持续下降^[17]。2020年,全国337个地级以上城市 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度为 $33\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[18],达到国家年均值二级标准(GB3095-2012), $\text{PM}_{2.5}$ 污染防控进入新阶段。然而,前期学者重点关注重污染季节或重污染时间段 $\text{PM}_{2.5}$ 组成特征及对大气消光的影响,进一步研究和掌握较清洁城市大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 组成特征及消光贡献,有利于科学认知 $\text{PM}_{2.5}$ 的形成机理,为其他污染较严重城市 $\text{PM}_{2.5}$ 防治提供决策参考。

广东省是全国经济活动水平最高的省份之一,随着近些年大气污染防控力度的不断加严,全省 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度逐年降低。2020年,广东省 $\text{PM}_{2.5}$ 年均值为 $22\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[19],首次达到世界卫生组织第二阶段目标($25\mu\text{g}/\text{m}^3$),但与欧美日等发达国家和地区相比仍有较大差距,深入研究较清洁大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征及其化学组成对于制定污染防控策略,推动下阶段 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度持续下降具有重要的启示意义。前期在广东省内的研究主要集中在珠三角地区^[4,5,13,15,20],而鲜有研究关注粤东西北地区。韶关市位于广东省北部,是广东省内 $\text{PM}_{2.5}$ 污染较为严重的城市之一,2020年 $\text{PM}_{2.5}$ 年均值为 $24\mu\text{g}/\text{m}^3$,位列全省第17位。本研究以韶关市为代表性区域,在污染较轻的7~8月连续采集 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,并对 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子和碳质组分的浓度水平、细颗粒物组成特征及其消光贡献进行了较为全面深入的分析,揭示现阶段韶关市 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征及其对能见度的影响,以期为韶关市乃至广东省下阶段 $\text{PM}_{2.5}$ 污染防控政策的制定提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品采样地点位于韶关市曲江区小坑村党群服务中心楼顶($24^{\circ}40' \text{N}$, $113^{\circ}33' \text{E}$),距离地面12 m。采样点在韶关市中心城区南部17 km处,周围无工业排放源,四周无高大建筑物遮挡。采样时间为2020年7月21日至8月16日,采样时间为每天9:00至次日8:30,总共采集27套 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,另采集2套空白样品用于质量控制与保证。细颗粒物样品使用中流量采样器(2030D)采集,采样流量为100 L/min,采样膜使用直径为96 mm的石英膜(Whatman QM/A),用于分析 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度、水溶性离子(WSIC)和碳质组分。

1.2 样品分析

在恒温恒湿条件下对采样前后的石英膜称重,结合采样体积计算得到 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度。取 5cm^2

石英膜于聚丙烯离心管中,加入 20 mL 超纯水超声萃取 20min,离心后用 0.45 μm 过滤头过滤,最后使用离子色谱仪(733/761 Metrohm)分析 $\text{PM}_{2.5}$ 中的阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})和阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})。使用热/光碳分析仪(DRI Model 2015)分析 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中的元素碳和有机碳。上述具体分析方法参考文献^[5,21]。

1.3 质量控制与保证

样品采集和实验室分析过程执行严格的质量控制和质量保证。采样前,石英膜放置于马弗炉内在 460 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 6h(去除有机杂质),自然冷却后放入恒温恒湿箱(温度 20 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$,湿度 50 \pm 5%)中平衡 24h,并使用十万分之一天平(QUINTIX35-1CN)对采样前的石英膜进行称重后备用。采样后,采样膜放置于恒温恒湿箱平衡 24h 后称重,完成后样品放入 -18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存至分析。

水溶性离子分析时,使用 6 个标准溶液绘制标

准曲线($r \geq 0.999$),分析结果扣除空白样品值,每 10 个样品中加入一个标准样品,检测仪器的稳定性。碳质组分分析时,每天运行 1 次仪器空白和 1 个标准样品,每 10 个样品进行 1 次标准样品校准。

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 变化特征

观测期间,韶关市 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化范围为 11.4~43.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,平均值为 (24.9 \pm 8.4) $\mu\text{g}/\text{m}^3$,与世界卫生组织第二阶段(WHO-II)标准值的 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 接近,日均浓度超出 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的天数占总采样天数的 44%。观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度呈现双峰变化特征(图 1),最大值为 7 月 25 日的 43.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,最小值为 8 月 5 日的 11.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,源排放及气象条件的差异是导致 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度呈波动变化的两大主要原因。

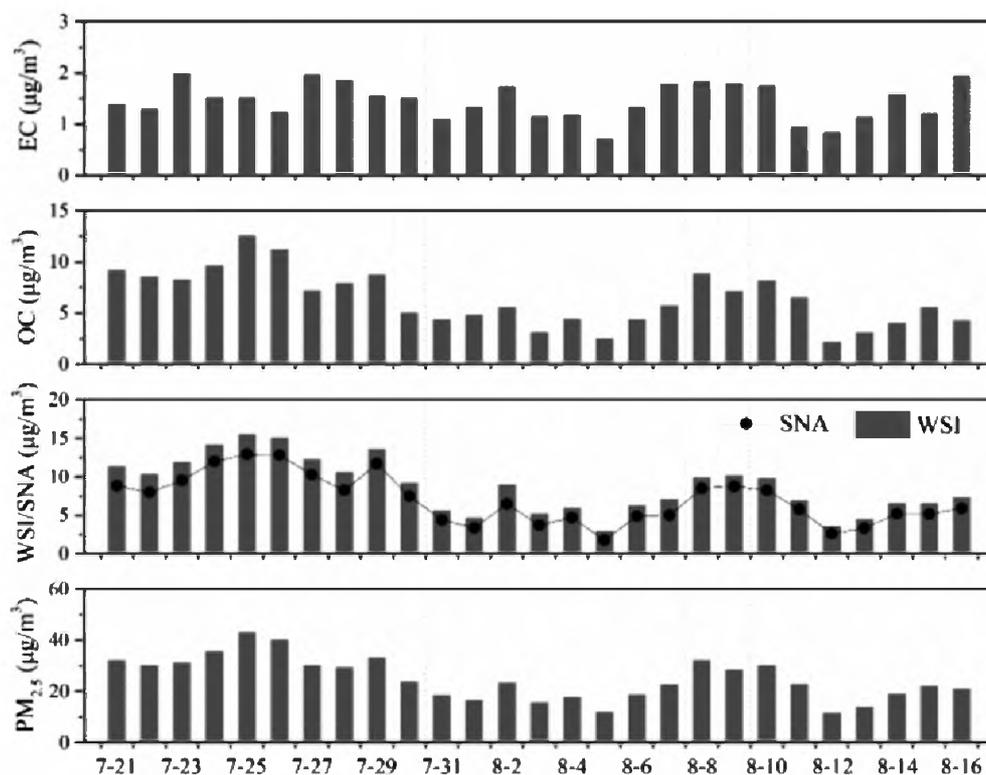


图 1 观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 及主要化学组分的变化特征

表 1 所示为与国内外其他城市 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度水平对比,夏季韶关市 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度与 2015 年广州(27.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[22] 夏季浓度水平相似,大于珠海市夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度(19.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[23],但小于济南

(75.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[24]、杭州(38.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[25]、上海(34.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)^[26] 等我国北方及东部城市夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平,比西班牙巴塞罗那(18.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、法国马赛(19.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)和意大利热那亚(14.0

$\mu\text{g}/\text{m}^3$)等^[27]欧美国家 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度要高。总的来说, 但与欧美发达国家相比仍有较大差距。韶关市夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度较我国北方及东部城市低,

表1 韶关市与国内外其他城市 $\text{PM}_{2.5}$ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 质量浓度对比

采样点	采样时间	$\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO_4^{2-} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO_3^- ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NH_4^+ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	文献
济南市	2015.7	75.3±25.9	18.0	9.4	7.2	[24]
杭州市	2013.6~8	38.6±23.9	8.9±7.0	3.3±7.1	3.0±2.7	[25]
上海市	2015.6~8	34.8±15.0	10.0±4.3	4.0±4.7	4.8±2.2	[26]
广州市	2015.6~8	27.0±11.7	5.9	2.6	3.0	[22]
珠海市	2014.7~8	19.0±10.0	2.1±2.7	0.3±0.2	0.8±1.1	[23]
厦门市	2014.8	45.4	2.7	0.7	2.0	[28]
巴塞罗那	2011~2012	18.6	2.8	1.0	1.0	[27]
马赛	2011~2012	19.6	2.2	1.7	1.5	[27]
热那亚	2011	14.0	3.6	0.5	1.4	[27]
塞萨洛尼基	2011~2012	37.2	3.9	2.4	2.1	[27]
韶关市	2020.7~8	24.9±8.4	4.9±2.2	1.0±0.5	1.1±0.6	本研究

2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的变化特征

2.2.1 水溶性离子组成特征

观测期间水溶离子浓度变化范围为 2.9~15.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均浓度为 8.7±3.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 总质量浓度的 35.0%, 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组成之一。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ (SNA) 是浓度最高的 3 种水溶性离子, 浓度分别为 4.9±2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.0±0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 1.1±0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 三者浓度之和为 (7.0±3.2) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 分别占水溶性离子和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的 80.5% 和 28.1%。韶关市 SNA 浓度与其他城市的对比如表 1 所示。总体来说, 韶关市 SO_4^{2-} 不仅高于西班牙、法国、意大利等^[27] 国城市, 也高于我国厦门^[28] 和珠海^[23] 等沿海城市, 但低于我国部分北方和东部城市 (例如济南、杭州、上海等)^[24-26]; NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度与国外及国内沿海城市基本持平, 且显著低于国内其他城市。韶关市 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 浓度范围为 0.3~0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mg^{2+} 、 Cl^- 和 F^- 浓度相对较低, 平均浓度均小于 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2.2.2 水溶性离子的来源分析

(1) 相关性分析

为进一步明确韶关市夏季水溶性离子间的相互联系, 初步推断其来源, 对观测期间水溶性离子及 $\text{PM}_{2.5}$ 作相关性分析, 如表 2 所示。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 三者之间显著相关 (r 值均大于 0.65), 说明二次生成对 SNA 有重要贡献; NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关性远大于其他阴离子, 表明 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 NH_4HSO_4 等形式存在^[29]。SNA 与 $\text{PM}_{2.5}$ 显著相关 (r 分别为 0.95、0.78 和 0.96), 表明 SNA 对 $\text{PM}_{2.5}$ 有重要贡献。观测期间 SNA 和水溶性离子与 $\text{PM}_{2.5}$ 呈现相似的变化特征 (图 1), 且随着 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的上升, SNA 占 WSIC 和 $\text{PM}_{2.5}$ 比值呈显著上升趋势 (图 2a 和 2b), 与前期北方地区重霾期间的研究结果一致^[30, 31], 表明即使在较为清洁的城市地区, 二次无机物的生成对 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的升高也有重要贡献, 进一步加强对 SO_2 、 NO_x 等无机前体物的管控是降低 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平的重要手段。

表2 $PM_{2.5}$ 及其水溶性离子相关性分析

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$PM_{2.5}$
Na^+	1								
NH_4^+	0.33	1							
K^+	0.45*	0.73**	1						
Mg^{2+}	0.90**	0.44*	0.58**	1					
Ca^{2+}	0.72**	0.71**	0.83**	0.84**	1				
Cl^-	0.24	-0.12	0.14	0.34	0.17	1			
NO_3^-	0.38*	0.73**	0.62**	0.47*	0.67**	-0.01	1		
SO_4^{2-}	0.37	0.98**	0.78**	0.50**	0.76**	-0.08	0.67**	1	
$PM_{2.5}$	0.39*	0.96**	0.83**	0.53**	0.81**	-0.01	0.78**	0.95**	1

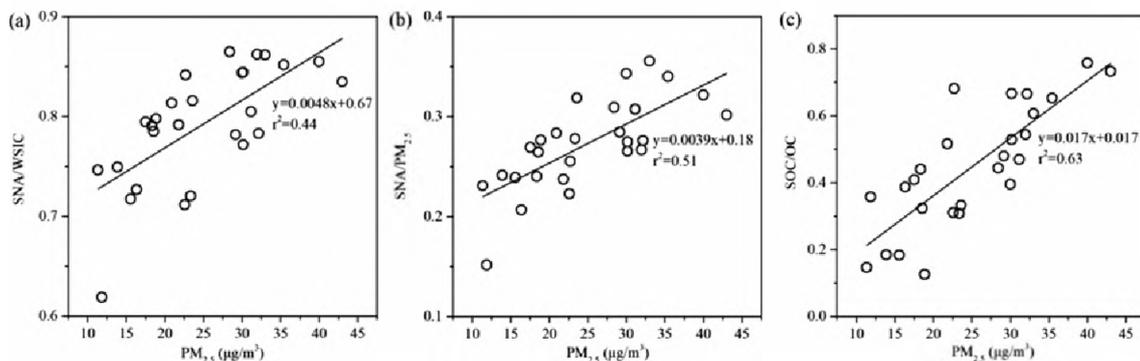


图2 SNA/WSIC、SNA/ $PM_{2.5}$ 及SOC/OC与 $PM_{2.5}$ 相关性
(a). SNA/WSIC; (b). SNA/ $PM_{2.5}$; (c). SOC/OC与 $PM_{2.5}$ 相关性

除 Cl^- 外,其他一次无机离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})与 $PM_{2.5}$ 均显著相关,其中 K^+ 和 Ca^{2+} 与 $PM_{2.5}$ 的相关系数较高(r 分别为 0.83 和 0.81), K^+ 和 Ca^{2+} 通常作为生物质燃烧和道路/建筑扬尘的典型标志物^[32],表明生物质燃烧和扬尘源对韶关市夏季 $PM_{2.5}$ 有一定贡献。在所有离子中,仅有 Cl^- 与 $PM_{2.5}$ 呈负相关,同时 Cl^- 也与 SNA 呈负相关,韶关市夏季盛行偏南风,可能与 Cl^- 受海洋源排放影响有关。

(2)SOR 和 NOR 的变化

如上所述,SNA 是浓度最高的 3 种水溶性离子,其除了一次排放外, SO_2 、 NO_x 等气态前体物的转化也是其重要来源。硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR)分别表征 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化率及 NO_2 向 NO_3^- 的转化率,可在一定程度上反映 SO_2 和 NO_x 的二次转化,计算公式如(1,2)^[38]。通常将 0.1 作

为衡量是否存在二次转化的临界值^[20,34,35],SOR 和 NOR 越大表明二次转化效率越高, SO_2 和 NO_2 通过大气氧化或非均相反应生成的二次无机气溶胶粒子越多。

$$SOR = \frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}] + SO_2} \quad (1)$$

$$NOR = \frac{[NO_3^-]}{[NO_3^-] + NO_2} \quad (2)$$

式中, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为样品中硫酸盐和硝酸盐浓度, SO_2 和 NO_2 为监测日均浓度。观测期间 SOR 值为 0.34 ± 0.09 ,远大于 NOR 值的 0.05 ± 0.02 ,说明夏季韶关市 SO_2 较 NO_2 更易发生二次转化。夏季韶关市 SOR 与济南市夏季观测值相似(0.4 ± 0.1)^[24],大于广州市^[36]7~8月(0.13)和深圳市^[20]夏季 SOR 值(0.20),小于邯郸市^[37]夏季 SOR 值(0.49),韶关市夏季相对较高的 SOR 值表明 SO_2 的二次转化对硫酸盐有重要贡献。韶关市 NOR 值与

深圳市秋冬季(0.04~0.05)和广州市夏季 NOR 值(0.05)相似,远小于济南市夏季(0.2)和邯郸市夏季 NOR 值(0.2),可能与韶关市夏季气温较高易导致颗粒物中 NH_4NO_3 及硝酸铵盐的分解有关^[24]。

(3) $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的变化

颗粒物中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 质量比可用来评估移动源(例如机动车尾气)和固定源(例如煤炭燃烧)排放对大气污染的相对贡献。 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值越小说明固定源对 SO_2 和 NO_x 的贡献越大,反之,说明移动源的贡献越大。韶关市夏季大气颗粒物中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的变化范围为 0.10~0.42,均值为 0.22 ± 0.08,与济南^[24]、杭州^[25]、上海^[26]等城市相似,小于邯郸市^[37]秋季 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值(1.23)。整体来看,包括煤炭燃烧在内的固定源排放对韶关市 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献较大。

2.3 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳质组分的变化特征

观测期间韶关市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的平均浓度分别为 $6.4 \pm 2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $1.5 \pm 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$,在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比分别为 25.7%和 6.0%,与冬季邯郸市^[16]相似。观测期间 OC 呈双峰变化特征,最大值和最小值分别为 7月25日的 $12.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 8月8日的 $8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$,与 $\text{PM}_{2.5}$ 和水溶性离子的变化特征相似,表明其在来源上的一致性。与 OC 变化特征不同,观测期间 EC 波动较小,也未出现较为明显的峰值。

EC 主要来自含碳燃料的不完全燃烧,通常作为燃烧源一次排放的典型标志物^[16]。OC 除了污染源直接排放的一次有机碳(POC)外,还包括各种前体物通过光化学反应生成的二次有机碳(SOC)^[24],采样期间 EC 与 OC 的相关性较弱(R^2 仅为 0.14),说明一次排放对 OC 的贡献较小。通常认为 OC/EC 比值大于 2 时有 SOC 的形成^[38, 39],观测期间 OC/EC 比值的变化范围为 2.2~9.1,平均值为 4.4 ± 1.8 ,说明二次生成对 OC 有一定贡献。

进一步使用 EC 示踪法估算得到观测期间 SOC 平均质量浓度为 $3.2 \pm 2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 OC 质量浓度的 49.9%,说明 SOC 是夏季韶关市 OC 的主要组成。本研究中 SOC/OC 低于济南市^[40]秋冬季占比(78.9%),与济南市^[24]夏季(53.0%)和邯郸市^[16]冬季(53.8%)占比接近。同时,随着 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的上升,SOC 占 OC 的比值显著增加(图 2c),说

明即使在 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度相对较低的地区,二次有机物的生成也是导致 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度升高的主要因素之一,加强对挥发性有机物(VOCs)等前体物的排放管控有利于控制 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平。

OC/EC 比值同时可分析碳质气溶胶的来源特征,OC/EC 在 1.0~4.2 表明有机动车尾气排放,2.5~10.5 时有燃煤排放^[41],生物质燃烧排放 OC/EC 通常在 3.8~13.2 之间。本研究中比值范围为 2.2~9.1,说明机动车尾气、燃煤和生物质燃烧排放都有可能是韶关市夏季碳质气溶胶的重要来源。 K^+ 是生物质燃烧的典型标志物,观测期间 OC 与 K^+ 显著相关($R^2=0.69$),同时 K^+/EC 比值(0.19)与前期研究中生物质燃烧排放特征相似^[40, 42],也与前述 K^+ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 呈显著相关一致。韶关是广东省重要的农产品种植基地,7 月上旬是主要夏收时间段,由于夏种和夏收的时间间隔短(通常小于 30 天),露天焚烧仍是部分地区秸秆主要的处理方式,且焚烧主要集中在 7 月下旬-8 月初,进一步表明该时段生物质燃烧对碳质气溶胶有重要贡献。

2.4 $\text{PM}_{2.5}$ 中各组分的消光贡献

$\text{PM}_{2.5}$ 对太阳光的吸收和散射(消光作用)是导致大气能见度降低的最直接原因。大气的消光系数与污染物浓度、气溶胶化学组成、粒径分布及大气湿度等密切相关^[43],为进一步了解 $\text{PM}_{2.5}$ 的光学性质,本研究使用国内外广泛使用的 IMPROVE 模型计算大气消光系数及各组分消光贡献^[44, 45],公式如下:

$$b_{\text{ext}} = b_{\text{ap}} + b_{\text{sp}} + b_{\text{ag}} + b_{\text{sg}} \quad (3)$$

公式中, b_{ap} 和 b_{sp} 为颗粒物的吸收和散射系数; b_{ag} 和 b_{sg} 为气体的吸收和和散射系数;其中:

$$b_{\text{ap}} = 10 \times [\text{EC}]$$

$$b_{\text{sp}} = 2.2 \times f_s(\text{RH}) \times [\text{Small}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$$

$$+ 4.8 \times f_L(\text{RH}) \times [\text{Large}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$$

$$+ 2.4 \times f_s(\text{RH}) \times [\text{Small}\text{NH}_4\text{NO}_3]$$

$$+ 5.1 \times f_L(\text{RH}) \times [\text{Large}\text{NH}_4\text{NO}_3]$$

$$+ 2.8 \times [\text{SmallOM}] + 6.1 \times [\text{LargeOM}]$$

$$+ 1.7 \times f_{\text{ss}}(\text{RH}) + [\text{SS}] + 1 \times [\text{FS}] + 0.6 \times [\text{CM}]$$

$$b_{\text{ag}} = 0.161 \times [\text{NO}_2]$$

气体散射(b_{sg})通常取瑞利散射系数的标准值(10 Mm^{-1})。公式中: $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 1.37$ $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1.29$ $[\text{NO}_3^-]$ 、 $[\text{OM}] = 1.8$

$[OC]$ 、 $[SS]$ (sea salt) $=1.8[Cl^-]$;FS为土壤成分,由于 $PM_{2.5}$ 中土壤成分的质量浓度及其消光贡献相对较小,本研究计算时将其忽略; $[CM]=PM_{10}-PM_{2.5}$; $[NO_2]$ 为 NO_2 的质量浓度,本研究中 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 和 NO_2 浓度均使用同期环境空气质量监测数据。 $f_s(RH)$ 、 $f_l(RH)$ 和 $f_{ss}(RH)$ 为吸湿增长系数,见文献[44]。根据Mie理论,改进的IMPROVE公式将观测期间的 $(NH_4)_2SO_4$ 、 NH_4NO_3 和OM以 $20\mu g/m^3$ 为分界线化为高低两档,并分别赋予单位质量散射效率计算其散射系数,方法如下:

$$[X]_{Large} = [X]_{total}/20 \mu g/m^3 \quad (\text{当 } [X] < 20 \mu g/m^3)$$

$$[X]_{Large} = [X]_{total} \quad (\text{当 } [X] \geq 20 \mu g/m^3)$$

$$[X]_{Small} = [X]_{total} - [X]_{Large}$$

$[X]$ 为 $(NH_4)_2SO_4$ 、 NH_4NO_3 或OM的质量浓度。

使用IMPROVE方法计算出夏季韶关市大气消光系数范围为 $59\sim 338 Mm^{-1}$ (图3),平均值为 $173\pm 76 Mm^{-1}$,小于杭州^[25]、邯郸^[16]、西安^[46]、北京^[47]和广州^[48]的大气消光系数,韶关市大气消光系数处于较低水平,其中颗粒物散射占大气总消光系数的84.1%,是影响大气能见度的主要因素。 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和OC与大气消光系数显著相关,相关系数分别为0.97、0.78、0.97和0.97,说有二次无机离子和有机物浓度上升对大气消光系数增加有重要作用。

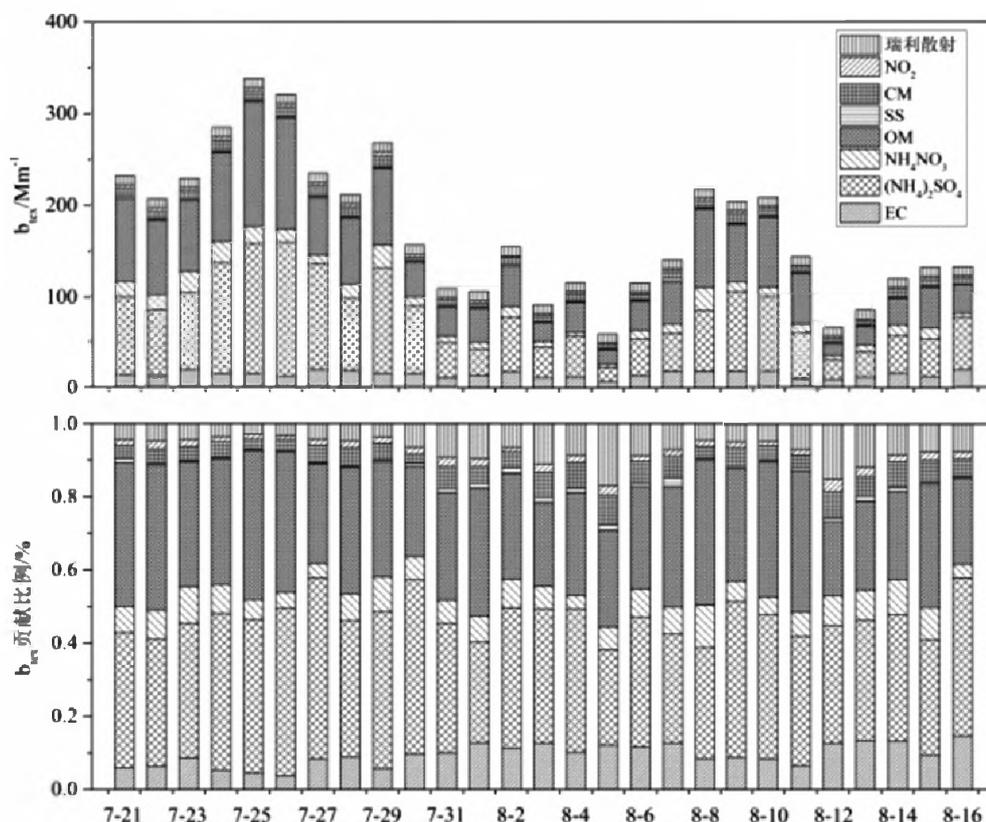


图3 观测期间日消光系数及各组分消光占比变化

进一步定量分析 $PM_{2.5}$ 中各组分对大气消光系数的贡献,观测期间 $(NH_4)_2SO_4$ 和OM的散射系数远大于其他组分,分别为 $67\pm 36 Mm^{-1}$ 和 $57\pm 33 Mm^{-1}$,分别占总消光系数的38.8%和33.1%;其次为EC的8.4%和 NH_4NO_3 的7.0%,其他组分的占比相对较小。韶关市颗粒物各组分对大气消光系数贡献与广州和杭州相似,而北方地区部分城市

(例如邯郸、西安和北京)OM对大气消光系数的贡献远大于其他组分(表3)。以世卫组织第二阶段目标($25\mu g/m^3$)为限值,对比清洁时段($PM_{2.5} \leq 25\mu g/m^3$)和非清洁时段($PM_{2.5} > 25\mu g/m^3$)各组分消光占比,非清洁时段 $(NH_4)_2SO_4$ 和OM的消光贡献分别为40.1%和35.6%,大于清洁时段的35.1%和28.0%,其他组分在非清洁时段消光贡献

略小于清洁时段(图4)。同时, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 OM 在非清洁时段的散射系数分别是清洁时段的 2.4 倍和 2.7 倍, 增长幅度也高于其他组分。因此, 进一步

降低硫酸盐、OM 等重要组分的浓度, 成为下一阶段持续降低韶关市 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度, 提高大气能见度的关键。

表3 本研究不同组分对大气消光贡献与其他研究对比

采样地点	采样时间	$b_{\text{ext}} (\text{Mm}^{-1})$	消光贡献 (%)										文献
			$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4NO_3	OM	EC	粗离子	瑞利散射	NO_2	海盐	土壤尘		
邯郸市	2016.1	780.9	11.4	11.3	51.4	12.3	13.6	—	—	—	—	[16]	
邯郸市	2013.7/2014.7	333.9	50.4	22.9	11.1	—	12.9	—	—	—	2.7	[37]	
西安市	2012.11	923.0	13.7	16.2	52.3	11.0	—	—	—	—	6.8	[46]	
北京市	2010.1	611.0	24.6	11.6	45.5	11.9	—	—	—	—	6.4	[47]	
杭州市	2012.12~2013.11	532.8	34.7	26.1	20.9	6.9	4.8	3.2	1.9	1.5	—	[25]	
广州市	2008.1~2	342.0	36.3	14.5	26.6	17.4	—	—	5.2	—	—	[48]	
韶关市	2020.7~8	173.1	38.8	7.0	33.1	8.4	4.5	5.8	1.7	0.7	—	本研究	

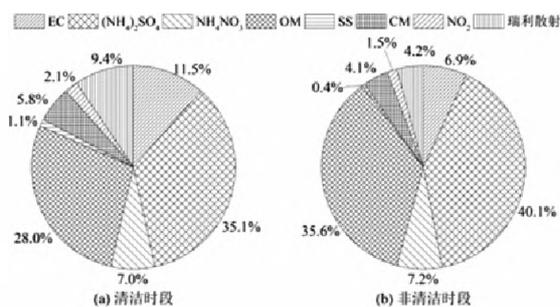


图4 清洁时段和非清洁时段各组分消光占比

3 结论

(1) 观测期间韶关市 $\text{PM}_{2.5}$ 平均质量浓度为 $24.9 \pm 8.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 水溶性离子浓度均值为 $8.7 \pm 3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比为 35.0%, SNA 是 3 种浓度最高的水溶性离子, 分别占总水溶性离子和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 80.5% 和 28.1%。

(2) OC 和 EC 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比分别为 25.7% 和 6.0%。基于 EC 示踪法估算 SOC 占 OC 的 49.9%, 表明二次生成对 OC 有重要贡献。

(3) 韶关市夏季 SO_2 较 NO_2 更易发生二次转化, 较小的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值表明燃煤排放可能是韶关市当前细颗粒物的主要来源。

(4) 观测期间大气消光系数平均值为 $173 \pm 76 \text{Mm}^{-1}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 OM 对消光系数的贡献较大分别为 38.8% 和 33.1%; 非清洁时段 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 OM 的消光贡献大于清洁时段, 且散射系数增长幅度明显高于其他组分, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 OM 是

影响韶关市大气消光的主要化学组分。

参考文献

- [1] Forouzanfar M H, Afshin A, Alexander L T, et al. Global, regional, and national comparative risk assessment of 79 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks, 1990-2015: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2015[J]. Lancet, 2016, 388(10053): 1659-1724.
- [2] Hoek G, Krishnan R M, Beelen R, et al. Long-term air pollution exposure and cardio-respiratory mortality: a review[J]. Environmental Health, 2013, 12(43): 1-15.
- [3] Wang X, Ding X, Fu X, et al. Aerosol scattering coefficients and major chemical compositions of fine particles observed at a rural site hit the central Pearl River Delta, South China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(1): 72-77.
- [4] 吴兑, 毕雪岩, 邓雪娇, 等. 珠江三角洲大气灰霾导致能见度下降问题研究[J]. 气象学报, 2006, 64(04): 510-517.
- [5] Fu X, Wang X, Guo H, et al. Trends of ambient fine particles and major chemical components in the Pearl River Delta region: Observation at a regional background site in fall and winter[J]. Science of The Total Environment, 2014, 497-498: 274-281.
- [6] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521): 218-222.
- [7] Watson J G. Visibility: Science and regulation[J]. Jour-

- nal of the Air & Waste Management Association, 2002, 52(6): 628-713.
- [8] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate change 2013: the physical science basis, Contribution of working group I to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [R]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- [9] Wang X, Ye X, Chen H, et al. Online hygroscopicity and chemical measurement of urban aerosol in Shanghai, China[J]. Atmospheric Environment, 2014, 95: 318-326.
- [10] Cao J J, Shen Z X, Chow J C, et al. Winter and Summer PM_{2.5} chemical compositions in fourteen Chinese cities [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2012, 62(10): 1214-1226.
- [11] Guo S, Hu M, Zamora M L, et al. Elucidating severe urban haze formation in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014, 11 (49): 17373-17378.
- [12] Andreae M O, Schmid O, Yang H, et al. Optical properties and chemical composition of the atmospheric aerosol in urban Guangzhou, China[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(25): 6335-6350.
- [13] Tao J, Zhang L, Ho K, et al. Impact of PM_{2.5} chemical compositions on aerosol light scattering in Guangzhou—the largest megacity in South China[J]. Atmospheric Research, 2014, 135-136: 48-58.
- [14] Tao J, Zhang L, Gao J, et al. Aerosol chemical composition and light scattering during a winter season in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2015, 110: 36-44.
- [15] Fu X, Wang X, Hu Q, et al. Changes in visibility with PM_{2.5} composition and relative humidity at a background site in the Pearl River Delta region[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 40: 10-19.
- [16] 刘召策, 袁琦, 胡伟, 等. 邯郸市冬季一次霾过程中细颗粒物化学组分的污染特征及消光贡献[J]. 地球化学, 2020, 49(03): 298-305.
- [17] Kelly F J, Zhu T. Transport solutions for cleaner air [J]. Science, 2016, 352(6288): 934-936.
- [18] 中华人民共和国生态环境部. 2020年12月和1-12月全国地表水、环境空气质量状况[R/OL]. (2021-01-15) [2021-03-03]. http://www.mee.gov.cn/xxgk/xxgk15/202101/t20210115_817499.html.
- [19] 广东省生态环境厅. 广东省城市空气和水环境质量及排名情况(2020年) [R/OL]. (2021-01-26) [2021-03-03]. http://gdee.gd.gov.cn/zlpm/content/post_3184886.html.
- [20] 王郁, 吴玲燕, 李磊. 深圳市城区大气颗粒物及主要水溶性无机离子的污染特征[J]. 环境科学学报, 2020, 40(03): 792-802.
- [21] Li S, Zhu M, Yang W Q, et al. Filter-based measurement of light absorption by brown carbon in PM_{2.5} in a megacity in South China[J]. Science of The Total Environment, 2018, 633: 1360-1369.
- [22] 赵燕. 广州城区大气 PM_{2.5} 化学组成特征研究[J]. 广东化工, 2018, 45(10): 85-86.
- [23] Tao J, Zhang L, Cao J, et al. Source apportionment of PM_{2.5} at urban and suburban areas of the Pearl River Delta region, south China—With emphasis on ship emissions[J]. Sci Total Environ, 2017, 574: 1559-1570.
- [24] 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 等. 济南市夏、冬季 PM_{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析[J]. 环境科学, 2018, 39(09): 4014-4025.
- [25] 吴丹, 嵩少龙, 杨焕强, 等. 杭州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献[J]. 环境科学, 2017, 38(07): 2656-2666.
- [26] 陈耿, 常运华, 曹芳, 等. 上海城乡细颗粒物中碳质、无机和重金属的全组分特征及来源分析[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(29): 12218-12225.
- [27] Salameh D, Detournay A, Pey J, et al. PM_{2.5} chemical composition in five European Mediterranean cities: A 1-year study [J]. Atmospheric Research, 2015, 155: 102-117.
- [28] 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2016, 36(07): 1947-1954.
- [29] 戴永立, 陶俊, 林泽健, 等. 2006~2009年我国超大城市霾天气特征及影响因子分析[J]. 环境科学, 2013, 34(08): 2925-2932.
- [30] Zhang J K, Sun Y, Liu Z R, et al. Characterization of submicron aerosols during a month of serious pollution in Beijing, 2013[J]. Atmospheric chemistry and physics, 2014, 14(6): 2887-2903.
- [31] Gao J, Tian H, Cheng K, et al. The variation of chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ and formation causes during two haze pollution events in urban Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2015, 107: 1-8.
- [32] Andreae M O. Soot carbon and excess fine potassium: long-range transport of combustion-derived aerosols[J]. Science, 1983, 220(4602): 1148-1151.
- [33] Lin J J. Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles[J]. Environment International, 2002, 28(1-2): 55-61.

- [34] Zhang R, Sun X, Shi A, et al. Secondary inorganic aerosols formation during haze episodes at an urban site in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 177: 275-282.
- [35] Fu Q, Zhuang G, Wang J, et al. Mechanism of formation of the heaviest pollution episode ever recorded in the Yangtze River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(9): 2023-2036.
- [36] 廖碧婷, 吴兑, 常越, 等. 广州地区 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 与相关气体污染特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(06): 1551-1559.
- [37] 魏哲, 岳亮, 侯立泉, 等. 邯郸市 $\text{PM}_{2.5}$ 组分特征及其对散射系数的影响 [J]. *河北工程大学学报(自然科学版)*, 2017, 34(01): 82-87.
- [38] Chow J C, Watson J G, Fujita E M, et al. Temporal and spatial variations of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosol in the Southern California air quality study [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(12): 2061-2080.
- [39] Turpin B J, Huntzicker J J. Secondary formation of organic aerosol in the Los-Angeles Basin—a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations [J]. *Atmospheric Environment*, 1991, 25(2): 207-215.
- [40] 钱若芷, 田密, 陈阳, 等. 华北平原典型工业城市秋、冬季大气细颗粒物污染特征 [J]. *地球化学*, 2021, 50(01): 1-11.
- [41] 赵晓楠. 石家庄市大气颗粒物中碳组分污染特征及来源解析 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
- [42] Vicente A, Alves C, Calvo A I, et al. Emission factors and detailed chemical composition of smoke particles from the 2010 wildfire season [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 71: 295-303.
- [43] 韦莲芳, 杨复沫, 谭吉华, 等. 大气气溶胶消光性质的研究进展 [J]. *环境化学*, 2014, 33(05): 705-715.
- [44] Pitchford M, Malm W, Schichtel B, et al. Revised algorithm for estimating light extinction from IMPROVE particle speciation data [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2007, 57(11): 1326-1336.
- [45] Sisler J F, Malm W C. Interpretation of trends of $\text{PM}_{2.5}$ and reconstructed visibility from the IMPROVE network [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, 50(5): 775-89.
- [46] 周雅清, 曹军骥, 王启元, 等. 西安市秋季大气颗粒物散射特征及其影响因素 [J]. *科技导报*, 2015, 33(06): 37-41.
- [47] 朱李华, 陶俊, 陈忠明, 等. 2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子 [J]. *环境科学*, 2012, 33(01): 13-19.
- [48] 陶俊, 张仁健, 许振成, 等. 广州冬季大气消光系数的贡献因子研究 [J]. *气候与环境研究*, 2009, 14(05): 484-490.

收稿日期: 2021-08-18