

华北典型城市 PM_{2.5} 中碳质气溶胶的季节变化与组成特征

申锐君^{1,3}, 张向云¹, 刘頔¹, 耿晓飞¹, 孙剑辉², 李军^{1*}, 张干¹

1. 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, 广东 广州 510640;

2. 河南师范大学, 河南 新乡 453000; 3. 中国科学院大学, 北京 110049

摘要: 2013 年 10 月至 2014 年 9 月, 在华北典型城市——河南新乡市市区采集 4 个季节大气 PM_{2.5} 样品, 每个季节连续采样 1 个月, 共获得样品 124 个。用热-光透射法 (TOT) 分析了 PM_{2.5} 中的碳质气溶胶组成, 并用核磁共振 (¹³C-NMR) 的方法测定了碳组分结构。采样期间 PM_{2.5}、OC 和 EC 的日平均质量浓度分别为 (238±123)、(28.5±20.5) 和 (5.08±4.46) μg·m⁻³。其中 4 个季节的 TC 与 PM_{2.5} 质量浓度高度相关, 显示碳质气溶胶是新乡 PM_{2.5} 的重要组分, 其季节平均质量浓度大小顺序为: 冬季>秋季>春季>夏季。OC/EC 比值在 2.78~16.20 之间, 平均值为 6.33, 说明新乡碳质气溶胶来源具有多样性。不同季节 OC/EC 比值的变化范围也有不同, 其中春季变化范围最小, 说明污染源相对比较稳定; 冬季变化范围最大, 最低值为 2.78, 最高值为 16.2, 显示了生物质燃烧贡献的重要性。核磁共振结果显示新乡市碳质组分的主要成分为烷基碳、羟基碳、烷基取代的芳香碳和芳烃或者酚醛树脂类碳。秋季羧酸类碳和氧取代芳烃或者酚醛树脂类碳明显增加, 显示了生物质燃烧对城市秋季大气碳质气溶胶贡献的重要性; 冬季羟基化合物增加主要来源于室内生物质燃烧; 春季芳香类化合物增加, 可能为汽车尾气排放源; 夏季烷烃类碳明显增加, 与植物生长和气候有关。

关键词: 华北; PM_{2.5}; 碳质气溶胶; 核磁共振; OC/EC; 季节变化

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2016.03.013

中图分类号: X16

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2016) 03-0458-06

引用格式: 申锐君, 张向云, 刘頔, 耿晓飞, 孙剑辉, 李军, 张干. 华北典型城市 PM_{2.5} 中碳质气溶胶的季节变化与组成特征[J]. 生态环境学报, 2016, 25(3): 458-463.

SHEN Kaijun, ZHANG Xiangyun, LIU Di, GENG Xiaofei, SUN Jianhui, LI Jun, ZHANG Gan. Characterization and Seasonal Variation of Carbonaceous Aerosol in Urban Atmosphere of A Typical City in North China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, 25(3): 458-463.

大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 对人体健康、大气环境能见度及全球气候变化产生重要影响, 近年来已成为城市大气环境研究的重点 (Dockery et al., 1994)。碳质气溶胶是 PM_{2.5} 的重要组成部分, 包括有机碳 (Organic Carbon, OC) 和元素碳 (Elemental Carbon, EC)。OC 来源于直接排放的一次有机气溶胶 (Primary organic aerosol, POA) 和挥发性有机物通过大气光化学氧化作用形成的二次有机气溶胶 (Secondary organic aerosol, SOA), 以及非燃烧过程 (主要指生物体, 如细菌、病毒、花粉和孢子等, 植物碎屑以及土壤扬尘和沙尘暴等) 来源的有机质。EC 主要来源于化石燃料或木材等生物质的低温不完全燃烧排放 (Pandis et al., 1992; Turpin et al., 1995a³⁵⁴⁰⁻³⁵⁴⁴)。碳质气溶胶在大气中的累积是大气能见度降低, 灰霾现象发生的主要原因。研究不同季节的碳质气溶胶的组成有助于更好地认识雾霾

天气形成的过程和机理。

华北地区是我国甚至全球 PM_{2.5} 污染最为严重的地区之一, 近年来该地区主要城市灰霾频发。新乡地处华北平原腹地, 是一座以电子电器、化纤纺织、生物工程、医药、机械加工为主的工业城市, 该城市的碳质气溶胶污染特征可反映华北地区区域污染特征。据新乡市气象站统计数据显示, 2013 年 1—10 月有 170 d 发生了雾霾, 雾霾天数占 10 个月总天数的比例超过 55%, 其中 PM_{2.5} 为主要污染物。本研究在新乡市市区进行为期 1 年的采样观测, 探讨该地区大气 PM_{2.5} 中含碳污染物的浓度水平、季节变化及可能的污染来源, 同时利用核磁共振技术解析不同季节典型样品中碳质组分的结构组成特征。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于河南省新乡市北部牧野区河南师

基金项目: 广州市科学研究专项重点项目 (201504010002)

作者简介: 申锐君 (1989 年生), 女, 硕士研究生, 主要从事大气环境污染评价。E-mail: vil0321@163.com

*通信作者: 李军, 男, 副研究员, 主要从事环境有机地球化学研究。E-mail: junli@gig.ac.cn

收稿日期: 2015-03-18

范大学 (35°19'N, 113°54'E) 办公楼 5 层楼顶, 相对地面高度为 15 m, 周围无明显阻碍物, 南面 200 m 处为城市交通干道, 东面 330 m 处靠近河流, 距采样点 10 km 范围内分布了许多化工机械厂和印刷厂, 主要分布在西南面。

采样仪器为撞击式空气动力学切割大流量分级采样器, 采样流量为 300 L·min⁻¹, 采样时间为 24 h/次。用微孔石英纤维滤膜捕集大气中的细颗粒物 (PM_{2.5})。采样分 4 个阶段, 分别为 2013 年 10 月 13 日至 11 月 13 日, 2013 年 12 月 25 日至 2014 年 1 月 25 日, 2014 年 3 月 20 日至 4 月 20 日, 2014 年 7 月 17 日至 27 日和 8 月 28 日至 9 月 16 日 (由于仪器故障, 该时段采样分成两个时段), 共采集 124 个样品。采样同时记录温度、湿度、风速和风向等气象数据。采样完后将样品放在 -20 °C 冰箱里保存。

1.2 OC、EC 浓度分析

本试验采用美国 Sunset Laboratory Inc. 公司的在线光热法大气气溶胶有机碳/无机碳分析仪进行样品 OC 和 EC 的分析, 该仪器采用 NIOSH5040 热光透射的分析方法 (TOT), 基本原理详见文献 (范慧君等, 2014)⁴⁷。释放出来的 CO₂ 用非红外色散法 (NDIR) 定量。

1.3 ¹³C-NMR 分析碳质组分结构

选取每个季度样品中碳含量较高的 1 个样品进行 ¹³C-NMR 实验, 分析不同季节典型灰霾期碳组分结构变化。¹³C-NMR 分析在 AVANCE III 400 MHz 超导核磁共振仪上完成, 采用 CP/MAS 固体双共振探头, 4 mm ZrO₂ 转子, MAS 转速为 (5±0.003) kHz, ¹³C 的检测共振频率为 100.613 MHz。用标准物 Glycine (甘氨酸) 标定化学位移, TOSS 技术消除旋转边带。采样时间为 5 μs, 谱宽 100 kHz, 氢 90 度脉宽 5.5 μs, 循环延迟时间为 1 s, 扫描 100 000 次, 所得核磁数据用 Bruker Topspin 2.1 软件处理。

1.4 质量控制

OCEC 每批次样品分析前均使用标准蔗糖溶液进行仪器校正, 以及测量实验室空白, 分析过程中随机选择 3~4 个样品进行重复测试, 重复测试结果 OC、EC 的相对偏差在 10% 以内。每个月采集 1~2 个现场空白样, 取 OC 和 EC 含量均值作为当月样品本底值扣除, 浓度均低于实际样品的 1%。核磁共振 NMR 用标准物 Glycine (甘氨酸) 标定化学位移, TOSS 技术消除旋转边带。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}、OC 和 EC 浓度

采样期间 PM_{2.5} 日平均浓度变化范围为 41.0~666 μg·m⁻³, 平均值为 (238±123) μg·m⁻³, 根

据《环境空气质量标准》(GB3095—2012), 采样期间 124 d 的 PM_{2.5} 有效监测数据中有 106 d 的日均值超过二级标准 (75 μg·m⁻³), 超标率为 85%, 最大超标倍数为 8.88 倍。

OC 的浓度范围为 0.73~99.4 μg·m⁻³, 日均平均质量浓度为 (28.5±20.5) μg·m⁻³。EC 浓度变化范围为 0.13~26.8 μg·m⁻³, 平均质量浓度为 (5.08±4.46) μg·m⁻³。OC、EC 分别平均占 PM_{2.5} 的 10.9% 和 1.90%, 总碳 (TC, TC=OC+EC) 在 PM_{2.5} 中的平均质量分数为 12.8%。TC 与 PM_{2.5} 之间存在较好的相关性 (图 1), R²=0.88, 且采样期间 TC 在 PM_{2.5} 中所占的比例与 PM_{2.5} 的浓度之间存在相同的变化趋势, 在 PM_{2.5} 浓度较高时, TC 所占的比例也相对较高, 显示了碳质组分对 PM_{2.5} 浓度增长的贡献。

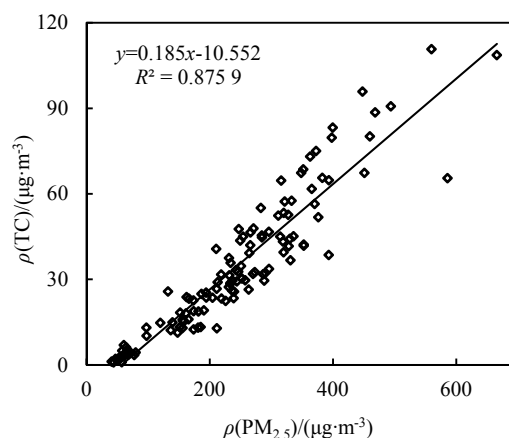


图 1 TC 与 PM_{2.5} 的相关性

Fig. 1 Correlations between TC and PM_{2.5}

2.2 季节变化与影响因素

PM_{2.5} 浓度在冬季最高, 最高值达到 666 μg·m⁻³, 最低在夏季 (表 1), 冬季平均浓度是夏季的 4 倍, 季节变化趋势 (图 2) 与新乡观测的 PM₁₀ 结果是一致的 (王雁等, 2011), 秋季和春季浓度相差不大。OC、EC 平均浓度和 TC 在 PM_{2.5} 的平均质量分数的季节变化与 PM_{2.5} 相同, 最高值都在冬季, 最低都在夏季, 表现出很好的一致性。同一季度的样品中新乡的 PM_{2.5}、EC 和 OC 日平均浓度与周边一些大城市西安和石家庄相近 (表 2), 说明华北城市大气污染状况具有一定的共性, 而比无锡、杭州等华东城市和大连沿海城市要高 (杜荣光等, 2013; 范慧君等, 2014⁴⁸⁻⁴⁹; 康苏花等, 2014; 钱婧等, 2014; 云龙龙等, 2014³²⁸²), 新乡地处我国的华北中心, 高浓度的大气颗粒物凸显了华北大气污染的严重性。

新乡基本处于微风状态, 平均风速相差不大, 风向不明显 (表 3), 不利于污染物的扩散。2014

表 1 不同季节 PM_{2.5}、OC 和 EC 的平均浓度

Table 1 The average concentrations of PM_{2.5}, OC and EC in different seasons μg·m⁻³

Month	n	PM _{2.5}		OC		EC		OC/EC	
		Average	Range	Average	Range	Average	Range	Average	Range
10—11	31	245±65.0	60.7~336	29.3±11.7	6.06~51.4	4.84±2.19	0.86~9.33	6.53±1.87	3.84~10.1
12—1	32	367±96.6	211~666	53.3±17.5	24.4~99.4	10.2±5.16	2.30~26.8	6.12±3.10	2.78~16.2
3—4	31	242±84.3	148~586	22.7±8.74	10.1~56.5	3.91±1.96	1.00~9.00	6.51±1.88	4.07~12.2
7—9	30	90.6±43.3	41.0~174	7.11±6.36	0.73~21.5	1.13±0.99	0.13~4.08	6.15±2.03	3.58~12.3

样品重复量 (样本数) $n=12$
 n =Total number of samples, Data=mean+SD

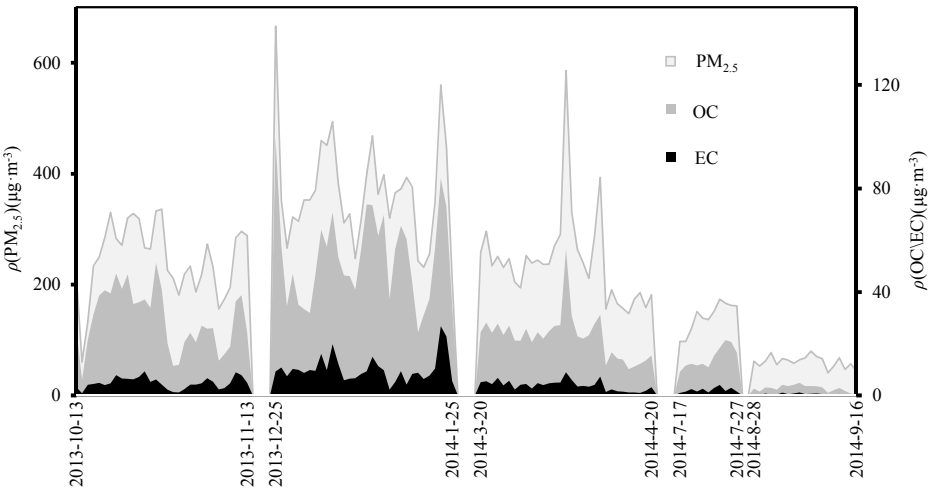


图 2 PM_{2.5}、OC 和 EC 日平均浓度
Fig. 2 PM_{2.5}, OC and EC daily average concentrations

表 2 我国主要城市 PM_{2.5}、OC 和 EC 浓度均值
Table 2 PM_{2.5}, OC and EC concentrations of main cities in China μg·m⁻³

Site	Sampling time	PM _{2.5}	TC	OC/EC	Method
石家庄 Shi jiazhuang	2013.2	245	39.5	2.84	TOR
杭州 Hang zhou	2012.12—2013.5	110	16.9	2.93	TOR
西安 Xi an	2013.1—2	205	64.0	6.53	TOT
无锡 Wu xi	2013.12—2014.1	132	24.9	10.96	TOT
大连 Da lian	2013.9—12	51	8.21	2.68	TOT
this article	2013.10—2014.9	238	33.6	6.33	TOT

表 3 采样期间新乡气象条件
Table 3 Meteorological parameters during the sampling period

Month	t/°C	RH/%	Rainy days	Total PRCP/mm	AWS/(m·s ⁻¹)	AWSF
10—11	12.2	65	7	39.5	1.9	breeze
12—1	2.2	44	1	0.1	1.8	breeze
3—4	16.4	60	6	-	2.0	breeze
7—9	25.0	74	17	232.3	1.8	breeze

PRCP: precipitation; AWS: average wind speed; AWSF: average wind force scale

年 7—9 月份有效降水次数最多, 降水总量最大, 该季度 PM_{2.5}、OC 和 EC 都明显低于前三季度,

由此可见, 在夏季, 一方面, 污染物排放相对较少, 另一方面, 降水也是去除大气颗粒物的有效途径。

2.3 OC 与 EC 相关性、OC/EC 比值和 SOC

Turpin et al. (1995a) 认为, OC 和 EC 的相关度大小在一定程度上可以反映它们来源之间的关系, 如果 OC 和 EC 相关性较好, 则表明 EC、OC 来自于相同的污染源 (Turpin et al., 1995a)³⁵³⁵⁻³⁵³⁸。4 个季节 PM_{2.5} 中 OC 和 EC 之间的相关程度不同, 春季 OC 与 EC 显著相关, R² 为 0.84, 其他 3 季相关性较小, 说明春季大气 PM_{2.5} 中 OC 和 EC 来源相似; 而秋冬夏季 OC 和 EC 的相关性较小, 大气 PM_{2.5} 中碳质组分来源相对复杂。利用 OC/EC 比值可初步估计含碳颗粒物的来源。文献结果显示, 柴油和汽油车的尾气排放碳质组分中 OC/EC 比值为 1.0~4.2, 燃煤排放为 2.5~10.5, 生物质的燃烧排放为 16.8~40.0, 烹调排放为 32.9~81.6 (Andreae et al., 2001; Chen et al., 2006; Ram et al., 2008; Sandradewi et al., 2008; Schauer et al., 1999, 2001, 2002; Sudheer et al., 2008)。本研究中, PM_{2.5} 中 OC/EC 比值范围在 2.78~16.20 之间, 平均值为 6.33, 说明新乡

碳质气溶胶来源具有多样性。不同季节 OC/EC 比值的变化范围也有不同, 其中春季变化范围最小, 说明污染源相对比较稳定, 冬季变化范围最大, 最低值为 2.78, 最高值为 16.2, 显示了生物质燃烧贡献的重要性。

此外, 研究表明, 当样品的 OC/EC 比值大于 2, 部分有机碳为二次有机气溶胶 (Secondary organic carbon, SOC) (Judith et al., 1996)。可以用最小 OC/EC 比值法大致估算 SOC 的含量, Castro 等提出的计算公式如下 (Turpin et al., 1995b):

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{EC}(\text{OC}/\text{EC})_{\min} \quad (1)$$

式中 $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为研究期间观测到的 OC/EC 比值的最小值。考虑到不同季节的气象条件和污染源排放存在差异, 本研究以各季节观测到的 OC/EC 比值的最小值 $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 来估算 SOC 含量。4 个季度的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 分别为秋季 3.84、冬季 2.78、春季 4.07 和夏季 3.58, SOC 平均质量浓度分别为秋季 $(10.7 \pm 7.73) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、冬季 $(25.1 \pm 15.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、春季 $(6.77 \pm 3.52) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和夏季 $(3.05 \pm 3.74) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别占 TC 的 31.8%、39.5%、28.9% 和 31.9%, 冬季 SOC 占 TC 平均浓度最高, 与无锡和广州结果一致 (黄虹等, 2010; 云龙龙等, 2014³²⁸³⁻³²⁸⁴)。但新乡冬季较冷, 周边农村地区冬季燃烧生物质取暖和烹调, 释放大量的高 OC/EC 比值特征的碳质气溶胶, 可能导致 SOC 估算的结果偏高。

2.4 不同季节典型灰霾期碳组分结构变化

核磁共振 (NMR) 主要用于研究物质的结构及其物理性能 (图 3), 已有研究把 NMR 应用到大气气溶胶的组分分析中, 主要以水溶性有机碳 (Water-soluble organic carbon, WSOC) 研究为主,

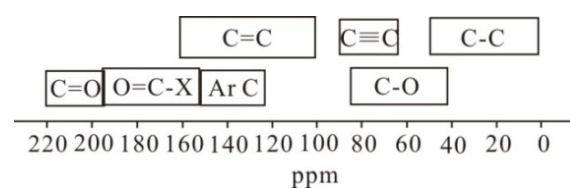


图 3 ¹³C-NMR 中不同碳官能团的化学位移范围

Fig. 3 Range of ¹³C-NMR chemical shifts of different carbon functional groups

如 Pouloim et al. (2006) 用 ¹³C-NMR 的方法测定了大气气溶胶 PM_{2.5} 中 WSOC 的官能团组成, 发现城市样品中主要含有脂肪类饱和碳 (Pouloim et al., 2006) ⁶⁶⁸⁻⁶⁷⁰。

本研究选取了每个季度中 TC 含量较高的样品, 分别为 2013 年 10 月 20 日 (TC=55.0 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)、2013 年 1 月 23 日 (TC=111 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)、2014 年 4 月 4 日 (TC=65.5 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 和 2014 年 7 月 25 日 (TC=23.2 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 做 ¹³C-NMR 分析。新乡 PM_{2.5} 中碳质组分主要成分为烷基碳、羟基碳、烷基取代的芳香碳和芳烃或者酚醛树脂类碳 (图 4)。四季样品碳组分相对含量存在明显差异, 其中秋季羧酸类碳和烷基取代芳烃或者酚醛树脂类碳含量明显增加, Oros 等在野外实验中发现生物质燃烧排放最多的是羧酸类化合物和甲氧基酚类化合物 (谢绍东等, 2006), 由此可见生物质燃烧是新乡秋季碳质气溶胶的主要来源。河南是农业大省, 且新乡是豫北棉花集中产区之一, 每年秋季是农作物收获时节, 并伴随大量农作物秸秆焚烧活动。而冬季样品中羟基类碳明显增加, 羧酸和酚类化合物逐渐减少。有研究表明在低温环境下室内壁炉实验的生物质燃烧样品中,

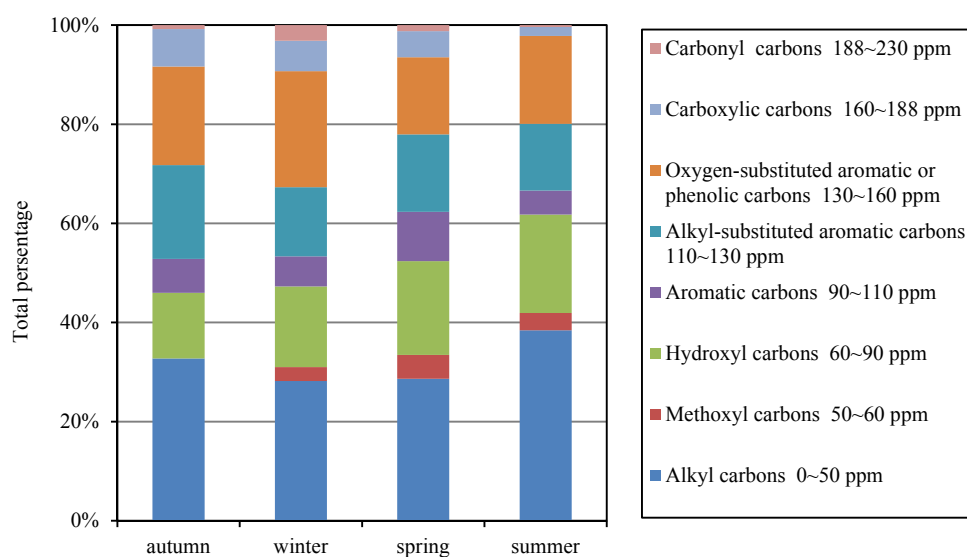


图 4 不同季节灰霾期 PM_{2.5} 中碳质组分变化

Fig. 4 Variations of carbonaceous component in PM_{2.5} during different seasons' haze period

测出大量糖类衍生物和含氧酚类碳官能团(Pouloim et al., 2006)⁶⁷⁰⁻⁶⁷², 由此推测新乡冬季室内取暖所用的如木柴等生物质燃烧排放导致羟基和酚类化合物增加。但由于内陆城市冬季受大陆高压控制, 大气对流较弱, 雨量少, 不利于污染物扩散和净化, 容易形成雾霾天气, 有机碳气溶胶粒子在空气中长时间滞留并进行充分光化学反应, 促进SOC的生成, 因此SOC占TC的比例冬季最高, 而酚类化合物比糖类化合物更容易被氧化, 所以NMR分析中羟基化合物明显增加, 酚类化合物减少。春季随着温度升高、气压降低和供暖停止, 生物质燃烧和SOC的相对贡献下降, 芳香类化合物明显增加, 主要来源于机动车尾气排放的一次污染物。夏季植物生长旺盛, 排放的烷基类化合物和植物碎屑相对增加, 因此烷烃类饱和脂肪碳比例增加。

3 结论

(1) 新乡PM_{2.5}、有机碳OC和无机碳EC的平均质量浓度分别为(238±123)、(28.5±20.5)和(5.08±4.46) μg·m⁻³, 124 d的有效监测数据中有106 d的日均值超过二级标准(75 μg·m⁻³), 超标率为85%。

(2) 四季样品中TC与PM_{2.5}的高相关性和PM_{2.5}、OC与EC呈现出的相同变化, 显示碳质气溶胶OC、EC是新乡PM_{2.5}的重要组分, 其季节平均质量浓度大小顺序为: 冬季>秋季>春季>夏季。

(3) 利用核磁共振进行总碳组分分析结果表明, 新乡市TC的主要成分为烷基碳、羟基碳、烷基取代的芳香碳和芳烃或者酚醛树脂类碳。秋季羧酸类碳和氧取代芳烃或者酚醛树脂类碳明显增加, 可能来源于野外秸秆等生物质燃烧; 冬季羟基类碳明显增加与室内生物质燃烧和SOC生成有关; 春季芳香类化合物增加, 来源于汽车尾气一次排放源; 夏季烷烃类碳明显增加, 可能与植物排放和气候条件有关。

参考文献:

- ANDREA M O, MERLET P. 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(4): 955-966.
- CHEN Y J, ZHI G R, FENG Y, et al. 2006. Measurement of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China [J]. *Geophysical Research Letter*, 33(20): L20815.
- CHOW JUDITH C, WATSON JOHN G, LU ZHIQIANG, et al. 1996. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 30(12): 2079-2112.
- DOCKERY D W, POPE C A. 1994. Acute respiratory effects of particulate air pollution [J]. *Annual Review Public Health*, 15(1): 107-132.
- PANDIS S N, HARLEY R A, CASS G R, et al. 1992. Secondary organic aerosol formation and transport [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(13): 2269-2282.
- POULOIM SANNIGRAHI, AMY P SULLIVAN, RODNEY J, et al. 2006. Characterization of water-soluble organic carbon in urban atmospheric aerosols using solid-state C-13 NMR spectroscopy [J]. *Environmental Science and Technology*, 40(3): 666-672.
- RAM K, SARIN M M, HEGDE P. 2008. Atmospheric abundances of primary and secondary carbonaceous species at two high-altitude sites in India: Sources and temporal variability [J]. *Atmospheric Environment*, 42(28): 6785-6796.
- SANDRADEWI J, PREVOT A E, SCHMIDHAUSER R, et al. 2008. A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer [J]. *Atmospheric Environment*, 42(1): 101-112.
- SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS C R, et al. 1999. Measurement of emission from air pollution sources 2 C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks [J]. *Environmental Science and Technology*, 33(10): 1578-1180.
- SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS C R, et al. 2001. Measurement of emission from air pollution sources 3 C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood [J]. *Environmental Science and Technology*, 35(9): 1716-1728.
- SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS C R, et al. 2002. Measurement of emission from air pollution sources 5 C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicle [J]. *Environmental Science and Technology*, 36(6): 1169-1587.
- SUDHEER A K, SARIN M M, SUDHEER M. 2008. Carbonaceous aerosols in MABL of Bay of Bengal: Influence of continental outflow [J]. *Atmospheric Environment*, 42(18): 4089-4100.
- TURPIN B J, HUNLZICKER J J. 1995a. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmospheric Environment*, 29(23): 3527-3544.
- TURPIN B J, HUNLZICKER J J. 1995b. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentration during SCAQS [J]. *Atmospheric Environment*, 12: 1352-2310.
- 杜荣光, 齐冰, 徐宏辉, 等. 2013. 杭州市PM_{2.5}碳气溶胶污染特征[J]. *环境化学*, 32(12): 2400-2401.
- 范慧君, 纪德钰, 李丹, 等. 2014. 大连市环境空气中PM_{2.5}含碳组分浓度特征研究[J]. *中国环境管理干部学院学报*, 24(5): 46-50.
- 黄虹, 曹军骥, 曾宝强, 等. 2010. 广州大气细粒子中有机碳、元素碳和水溶性有机碳的分布特征[J]. *分析科学学报*, 26(3): 255-260.
- 康苏花, 高康宁, 赵鑫, 等. 2014. 石家庄市春节期间大气颗粒物有机碳和元素碳的变化特征[J]. *中国环境监测*, 30(6): 77-82.
- 钱婧, 韩婧, 阮幸. 2014. 西安市冬季重污染天PM_{2.5}高分辨率及其中碳气溶胶污染特征分析[J]. *生态环境学报*, 23(3): 464-471.
- 王雁, 夏雅兵. 2011. 新乡市PM₁₀季节变化时空特征分析[J]. *新乡学院学报:自然科学版*, 28(3): 263-265.

谢绍东, 于森, 姜明. 2006. 有机气溶胶的来源与形成研究现状[J]. 环境科学学报, 26(12): 1933-1939.

云龙, 陆钊, 张天舒, 等. 2014. 无锡市冬季典型天气 PM_{2.5} 中碳组分的污染特征[J]. 环境科学, 35(9): 3280-3286.

Characterization and Seasonal Variation of Carbonaceous Aerosol in Urban Atmosphere of A Typical City in North China

SHEN Kaijun^{1,3}, ZHANG Xiangyun¹, LIU Di¹, GENG Xiaofei¹, SUN Jianhui², LI Jun^{1*}, ZHANG Gan¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Henan Normal University, Xinxiang 453000, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: PM_{2.5} were measured during October, 2013 to September, 2014 from Xinxiang city, China through continuous sampling campaign by collecting 124 samples of fine particulate matters. Carbonaceous components were quantified by thermal/optical transmission (TOT) method while compound composition was analyzed by solid-state nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR) spectroscopy. Results for the mass concentration of PM_{2.5}, OC and EC were found (238±123), (28.5±20.5) and (5.08±4.46) μg·m⁻³, respectively which revealed a significant correlation between PM_{2.5} and TC (TC=OC+EC), and indicated prime role of carbonaceous aerosol on the formation of fine particles. The highest concentrations of PM_{2.5}, OC and EC were observed in winter followed by autumn and spring while lowest concentrations were observed in summer. OC/EC ratio (mean: 6.33) was found in range of 2.78~16.20, which indicated the diversity in source carbonaceous aerosol. Variation range for OC/EC ratio was observed lowest during spring season and reflected a relatively stable pollution source, on the other hand maximum variation range of OC/EC was observed in winter (2.78~16.2) which indicated the role of biomass burning as pollution source. Results of ¹³C-NMR showed that organic in Xinxiang atmospheric aerosol particles is mainly composed of alkyl, Hydroxyl, alkyl-substituted aromatic and oxygen-substituted aromatic or phenolic functional groups. Increased carboxylic or oxygen-substituted aromatic or phenolic and hydroxyl functional group indicated the straw combustion in autumn and domestic fireplace biomass burning in winter, respectively. Aromatic compounds were found higher in spring season, which mainly from vehicle emission while increased alkyl compounds in summer season perhaps due to the weather and plant growth.

Key words: Huabei; PM_{2.5}; carbonaceous aerosol; ¹³C-nuclear magnetic resonance; OC EC; seasonal variation