

DOI: 10.5846/stxb201410142021

王占山, 李云婷, 刘保献, 孙峰, 张大伟, 周健楠, 刘兆莹, 潘丽波. 北京市 PM<sub>2.5</sub> 化学组分特征. 生态学报, 2016, 36(8): - .  
Wang Z S, Li Y T, Liu B X, Sun F, Zhang D W, Zhou J N, Liu Z Y, Pan L B. Chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Beijing. Acta Ecologica Sinica, 2016, 36(8): - .

## 北京市 PM<sub>2.5</sub> 化学组分特征

王占山<sup>1</sup>, 李云婷<sup>1</sup>, 刘保献<sup>1</sup>, 孙峰<sup>1</sup>, 张大伟<sup>1,\*</sup>, 周健楠<sup>1</sup>, 刘兆莹<sup>1</sup>, 潘丽波<sup>2</sup>

1 北京市环境保护监测中心, 北京 100048

2 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

**摘要:** 对 2012 年 8 月至 2013 年 7 月期间北京市定陵、车公庄、房山和榆堡四个站点的 15 种 PM<sub>2.5</sub> 化学组分进行分析, 探讨各组分的时空分布特征以及有机碳 (Organic carbon, OC)、元素碳 (Elemental carbon, EC) 的污染特征。结果表明, 四个站点 PM<sub>2.5</sub> 组分中 OC、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的含量较高, 年均浓度分别为 (22.62±21.86)、(19.39±21.06)、(18.89±19.82)、(13.20±12.80) μg/m<sup>3</sup>。各组分浓度在时间分布上多为冬季最高, 夏季最低; 在空间分布上多为南部高, 北部低; 另外 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度水平明显高于早年间监测结果。受燃煤的影响, 冬季 OC 和 EC 平均浓度分别为夏季浓度的 3 倍和 2.5 倍。春、夏、秋、冬季四个站点平均 OC/EC 比值分别为 4.9、7.0、8.1 和 8.4, 表明北京市全年均存在较严重的 SOC 污染。采用 OC/EC 比值法估算得出全年定陵、车公庄、房山和榆堡站二次有机碳 (SOC) 占 OC 的比例分别为 57.7%、60.0%、45.6% 和 57.6%。定陵、车公庄、房山和榆堡站年均 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 比值分别为 1.01、1.25、1.08 和 1.12, 表明目前北京市排放源表现出固定源和移动源并重的特征。

**关键词:** 北京; PM<sub>2.5</sub>; 化学组分; 有机碳 (OC)/无机碳 (EC); 二次有机碳; [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]

### Chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Beijing

WANG Zhanshan<sup>1</sup>, LI Yunting<sup>1</sup>, LIU Baoxian<sup>1</sup>, SUN Feng<sup>1</sup>, ZHANG Dawei<sup>1,\*</sup>, ZHOU Jiannan<sup>1</sup>, LIU Zhaoying<sup>1</sup>, PAN Libo<sup>2</sup>

1 Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China

2 State Key Lab of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

**Abstract:** The chemical compositions of samples of particulate matter up to 2.5 μm in size (PM<sub>2.5</sub>) collected from Dingling, Chegongzhuang, Fangshan, and Yufa sites in Beijing, China from August 2012 to July 2013 were analyzed to determine the spatiotemporal characteristics of 15 chemical components, including nitrogen- and sulfur-containing air pollutants and organic carbon (OC) and elemental carbon (EC). The concentrations of OC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were the highest among the 15 chemical components analyzed, and the annual mean concentrations were 22.62 ± 21.86, 19.39 ± 21.06, 18.89 ± 19.82, and 13.20 ± 12.80 μg/m<sup>3</sup>, respectively. In general, concentrations of the 15 chemical components were highest in winter and lowest in summer, and concentrations were higher in southern areas and lower in northern areas. Concentrations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> observed in this study were significantly higher than those reported in previous monitoring studies. Concentrations of OC and EC in winter were 3-times and 2.5-times higher, respectively, than the corresponding levels in summer, which was attributed to higher rates of coal consumption in winter. The average ratios of OC/EC in spring, summer, autumn, and winter were 4.9, 7.0, 8.1, and 8.4, respectively, which are indicative of serious pollution levels in Beijing throughout the year. The proportions of secondary organic carbon to OC at the Dingling, Chegongzhuang, Fangshan, and Yufa sites were

基金项目: 环保公益性行业科研专项 (201409005); 国家科技支撑计划课题 (2014BAC23B03)

收稿日期: 2014-10-14; 网络出版日期: 2015- -

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: zhangdawei@bjmemc.com.cn

57.7%, 60.0%, 45.6%, and 57.6%, respectively, which were calculated based on the OC/EC ratio. The annual ratios of  $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  at the Dingling, Chegongzhuang, Fangshan, and Yufa sites were 1.01, 1.25, 1.08, and 1.12, respectively. These data imply that both stationary and mobile sources are important contributors to the poor air quality in Beijing.

**Key Words:** Beijing;  $\text{PM}_{2.5}$ ; chemical characteristic; organic carbon (OC)/elemental carbon (EC); secondary organic carbon;  $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$

随着社会经济的快速发展、城市化进程的加快以及能源消耗的不断攀升,颗粒物已成为我国城市大气的首要污染物,其中细颗粒物  $\text{PM}_{2.5}$  不仅会导致大气能见度下降,还会增加死亡率和呼吸道系统疾病发病率,引起了人们的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。 $\text{PM}_{2.5}$ 是由有机碳(OC)、元素碳(EC)、铵盐、硝酸盐、硫酸盐、矿物尘、海盐和痕量重金属元素等成分组成的复杂混合物。 $\text{PM}_{2.5}$ 组分中的 OC 和 EC 分别通过光散射和光吸收对消光系数产生影响,共同作用甚至可以达到总消光的 30%—40%;EC 的强吸光能力会对气溶胶的辐射强迫产生重要影响,甚至引起地气系统增温<sup>[3]</sup>;OC 可以通过大气化学反应生成二次有机碳 SOC,并对人体健康造成危害<sup>[4]</sup>。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  等水溶性离子具有较强的亲水性,能促进云凝结核的形成,从而对气候、能见度等产生重要的影响<sup>[5]</sup>。

当前,关于  $\text{PM}_{2.5}$  中化学组分的研究是大气研究领域的热点和难点。He 等<sup>[6]</sup>测量了 1999—2000 年间北京市  $\text{PM}_{2.5}$  中的化学成分,发现其中 OC 占的比例最大,超过  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度的 30%。Wang 等<sup>[7]</sup>测量了 2001—2003 年间北京市  $\text{PM}_{2.5}$  中的可溶性离子组分,结果表明大多数离子的浓度在冬季最高,夏季最低, $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  等二次粒子浓度在冬季和夏季均较高;研究还发现  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  的生成受温度和  $\text{NH}_4^+$  浓度影响最大。Yang 等<sup>[8]</sup>等人测量了 1999—2000 年间北京市  $\text{PM}_{2.5}$  中的 OC 和 EC 浓度,研究发现,OC 的浓度范围为 8.6—59  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,EC 的浓度范围为 1.5—25.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,且两者的浓度均在秋冬季节较高。Yao 等<sup>[9]</sup>对 1999—2000 年间北京  $\text{PM}_{2.5}$  化学组分进行了监测,研究发现,北京市平均  $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  比值为 0.6,表明当时北京市排放源仍以固定源为主。Wang 等<sup>[10]</sup>对 2003—2005 年间上海市  $\text{PM}_{2.5}$  化学组分进行了监测,结果表明,冬季  $\text{NO}_3^-$  的生成主要是气相氧化反应,夏季  $\text{NO}_3^-$  的生成主要是非均相氧化反应,全年  $\text{SO}_4^{2-}$  的生成都可能以非均相氧化反应为主。

近年来,关于北京市  $\text{PM}_{2.5}$  化学组分的多点位、长时间尺度的研究比较缺乏,本研究对 2012 年 8 月至 2013 年 7 月期间北京市定陵、车公庄、房山和榆堡四个自动空气质量监测子站的  $\text{PM}_{2.5}$  化学组分进行分析,探讨  $\text{PM}_{2.5}$  各组分的浓度水平和时空分布以及 OC、EC 的污染特征,以期对北京市大气污染控制提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

$\text{PM}_{2.5}$  化学组分采用手工采样,然后在实验室分析得出其质量浓度。采样装置为德润达公司生产的 PNS 16T-3.1/6.1 型四通道小流量大气颗粒物采样器,采样流量为 16.67 L/min。

OC、EC 以及重金属的分析采用石英膜采样,其他组分的分析采用 Teflon 滤膜采样。一次采样时间为 24h,2012 年 8 月至 2013 年 7 月之间每月随机选取连续的 5—7 天进行连续采样,逢重污染期间加密采样,采样地点见图 1。定陵站位于北京市昌平区北部,属于城市清洁点;车公庄站位于北京市城六区,属于城区点;房山站位于北京市南部的房山区,属于郊区点;榆堡站靠近北京市南部边界,属于区域点。

### 1.2 分析方法

测定 OC 和 EC 时使用美国 Sunset Lab 公司生产的 RT-4 型分析仪,不需要前处理过程,将样品从低温冰箱取出后,待恢复至室温状态后直接使用仪器测定。测定水溶性离子时,将样品膜和空白膜分别溶解在 50ml

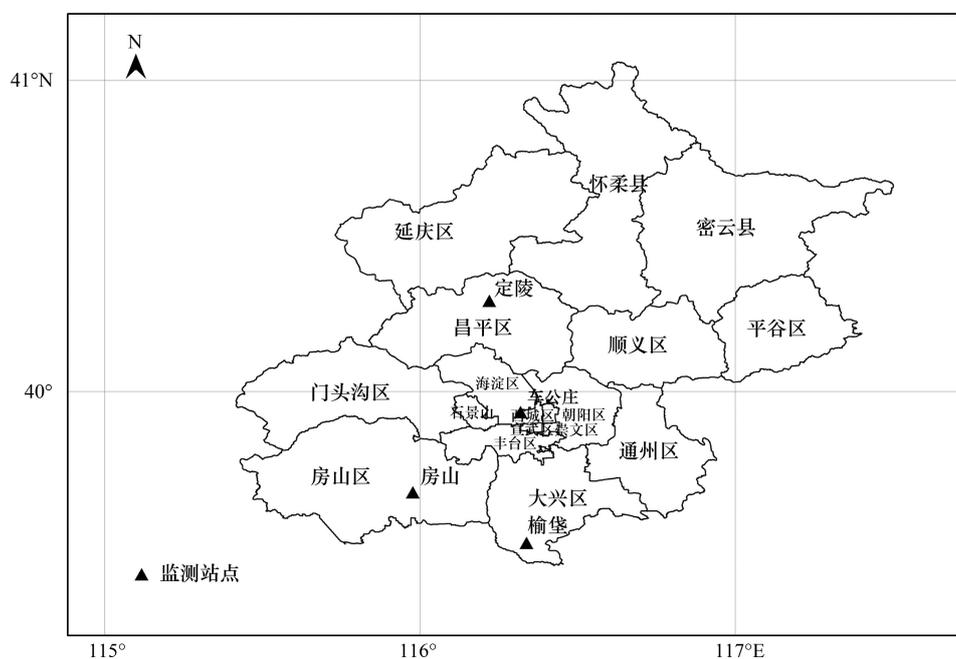


图 1 四个监测站点位置

Fig. 1 Location of the four monitor stations

去离子水溶液中,超声 90min,用 0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,然后使用美国 Dionex 公司生产的 ICS-2000 和 ICS-5000 离子色谱仪分析,仪器检测限均小于 5 $\mu\text{g/L}$ 。重复实验表明,测量的相对标准偏差小于 3%。测定金属元素时,首先将试样滤膜和空白滤膜放入到干净的 Teflon-TFM 样品消解罐中进行消解,然后加入 20mL 饱和硼酸溶液以络合过量的氟离子,再进行一次密闭微波消解,消解完毕后定容至 50mL。无机元素采用美国热电公司生产的 Intrepid II -XDL 光谱仪进行分析。每种组分测量前,均要使用环境保护部标准样品研究所提供的标准样品对仪器进行校准,平行样品至少占分析样品总数的 10%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学组分的浓度水平

经过实验室分析,共获得了 PM<sub>2.5</sub> 中 52 种化学组分的质量浓度,选取其中含量相对较高的 15 种化学组分进行分析,如表 1。整体来看,OC、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在 PM<sub>2.5</sub> 中占的比例较大,四种组分的年均质量浓度之和分别占定陵、车公庄、房山和榆垓站点中 15 种成分质量浓度之和的 86.4%、83.0%、78.4% 和 81.6%;OC、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在四个站点的平均年均浓度分别为 22.62 $\pm$ 21.86、13.20 $\pm$ 12.80、19.39 $\pm$ 21.06、18.89 $\pm$ 19.82  $\mu\text{g/m}^3$ 。定陵站点的各组分浓度均处于相对较低的水平,15 种组分的浓度之和为 64.61  $\mu\text{g/m}^3$ ,体现了城市背景点的特征。而榆垓站的组分浓度水平相对较高,15 种组分的浓度之和为 116.32  $\mu\text{g/m}^3$ ,为定陵站的 1.8 倍。北京市南部毗邻多个传统的重工业城市,大气污染物排放量相对较大,在不利的天气条件下容易对北京市空气质量造成影响。榆垓站的高 PM<sub>2.5</sub> 浓度体现了工业布局和区域传输对 PM<sub>2.5</sub> 化学组分的影响。定陵、房山和榆垓组分含量最高的均为 OC,分别占到 24.2%、24.4% 和 30.7%,车公庄站点组分含量最高的为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,占到 23.3%。

图 2 为各季节四个站点 PM<sub>2.5</sub> 组分的平均浓度,可以看出,金属元素和地壳元素在组分中占的比例较小,浓度分布多呈现冬季高、夏季低的特征;地壳元素中 Si 浓度最高。在无机水溶性离子中,K<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 浓度冬季最高,原因是北京市冬季的生物质燃烧和烟花爆竹燃放对 K<sup>+</sup> 影响较大<sup>[11]</sup>,而化石燃料的燃烧容易形成多种含 Cl<sup>-</sup> 的有机和无机物质<sup>[12]</sup>。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度同样为冬季最高,原因是气态 NH<sub>3</sub> 的凝结是大气中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的重要来源,冬季的燃煤增加了大气中含氮气体的排放,且冬季的低温条件有利于 NH<sub>3</sub> 与 NO<sub>x</sub> 和 HNO<sub>3</sub> 等气体结合生成颗粒态

无机氮盐,同时低温还不利于含氮化合物的分解<sup>[13]</sup>。冬季  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度高的原因是燃煤排放的前体物  $\text{SO}_2$  浓度较高,且有研究表明,灰霾天气能促进  $\text{SO}_2$  向  $\text{SO}_4^{2-}$  的转化<sup>[14]</sup>,而冬季正是北京灰霾高发期。

表 1  $\text{PM}_{2.5}$  中 15 种化学组分的年均浓度/ $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Table 1 Annual concentrations of the 15 chemical compositions of  $\text{PM}_{2.5}$ / $\mu\text{g}/\text{m}^3$

组分 Chemical compositions	定陵	车公庄	房山	榆堡
$\text{N}^*$	70	58	73	55
OC	15.61±15.46	18.87±13.24	24.38±21.77	35.71±33.71
EC	2.18±1.72	2.66±1.54	4.54±3.37	4.87±3.20
$\text{K}^+$	0.66±0.85	1.79±6.77	4.45±28.79	2.06±4.99
$\text{NH}_4^+$	10.07±12.07	14.99±15.75	13.00±12.08	15.55±13.37
$\text{NO}_3^-$	15.61±22.61	20.80±24.96	20.26±21.76	21.28±17.88
$\text{SO}_4^{2-}$	14.55±16.96	19.28±20.49	20.54±24.00	22.43±20.86
$\text{Cl}^-$	1.44±2.18	3.59±4.68	4.77±9.54	4.35±4.42
Al	0.48±0.34	0.64±0.83	1.09±2.72	1.05±0.92
Ca	0.73±0.42	1.29±1.08	1.28±0.97	1.69±1.40
Fe	0.68±0.47	0.87±0.85	0.84±0.55	0.93±0.66
Mg	0.26±0.19	0.38±0.60	0.61±1.94	0.61±0.57
Na	0.40±0.39	0.89±1.06	0.63±0.64	0.81±0.56
Pb	0.13±0.17	0.27±0.44	0.26±0.41	0.31±0.35
Si	1.60±0.91	2.32±1.59	2.72±1.83	4.15±5.34
Zn	0.21±0.23	0.44±0.61	0.41±0.40	0.52±0.55

\* :N 表示样本数量/个

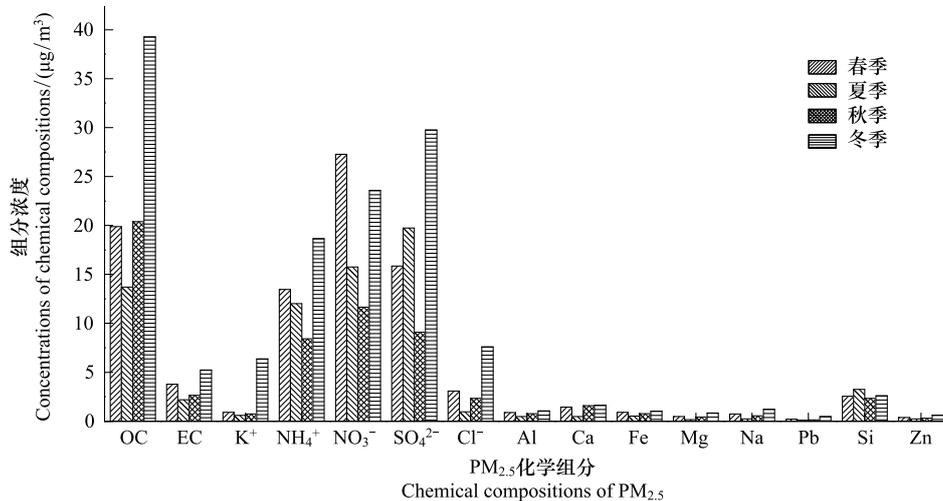
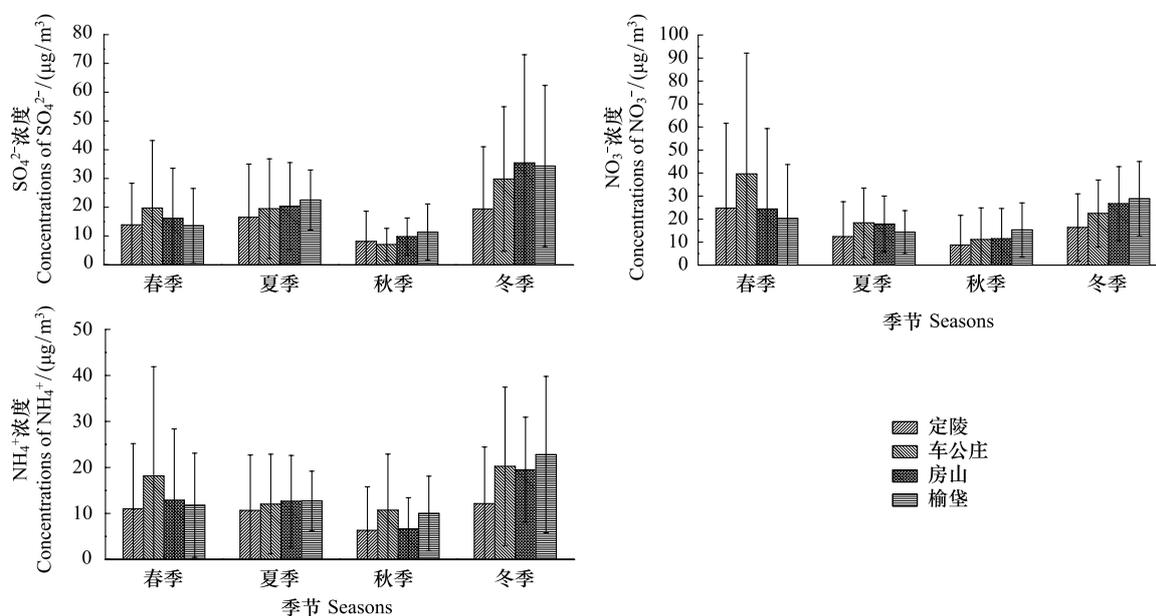


图 2  $\text{PM}_{2.5}$  中 15 种化学组分浓度的季节变化

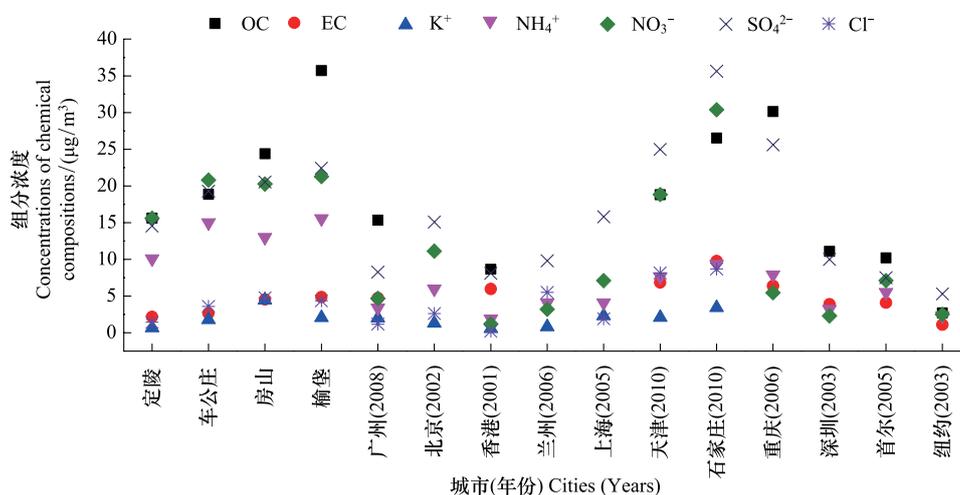
Fig. 2 Seasonal variations of concentrations of the 15 chemical compositions in  $\text{PM}_{2.5}$

图 3 显示了各季节不同站点之间  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  浓度变化。对  $\text{SO}_4^{2-}$  来说,夏季、秋季和冬季的浓度基本上呈现南高北低的趋势,春季  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度最高的为车公庄站。对  $\text{NO}_3^-$  来说,秋季和冬季的浓度表现为南高北低,在春季和夏季均为车公庄站最高。对  $\text{NH}_4^+$  来说,夏季和冬季的浓度多呈现南高北低,在春季和秋季浓度最高的为车公庄站。二次离子在多数季节内表现出跟  $\text{PM}_{2.5}$  浓度一致的南高北低的分布趋势,同样受到工业布局 and 区域传输的影响。而在部分季节,车公庄站的二次离子浓度最高,则表明市区的一次污染物排放量和大气化学反应强度高于郊区和清洁点。

图 4 为四个站点的 OC、EC 以及水溶性离子的年均浓度与 2001—2010 年间在其他城市的观测结果<sup>[15-24]</sup>

图3 各站点各季节  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  离子浓度Fig. 3 Concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  in the four stations in four seasons

的对比,可以看出,北京市  $\text{PM}_{2.5}$  中  $\text{OC}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度水平明显高于 2001—2006 年北京、兰州、香港、上海和纽约、首尔等城市的浓度水平,但与 2010 年在石家庄和天津的观测结果差异不大。表 2 为本研究中  $\text{NH}_4^+$  浓度与之前北京市观测结果的对比,结合图 4 和表 2 可发现, $\text{PM}_{2.5}$  中的  $\text{NH}_4^+$  浓度水平明显高于早年间的监测结果,表明近几年北京市  $\text{NH}_3$  的排放量或  $\text{NH}_4^+$  生成的化学机制可能有较明显改变。图 5 为本研究中  $\text{PM}_{2.5}$  中各化学组分占比(有机物 =  $\text{OC} * 1.4$  [25])与 1999—2000 年监测结果的对比,可以看出,有机物占比变化不大,EC 占比明显下降,二次水溶性离子占比显著上升。

图4 2001—2010 年间各城市  $\text{OC}$ 、 $\text{EC}$  和水溶性离子浓度Fig. 4 Concentrations of  $\text{OC}$ ,  $\text{EC}$  and water-soluble ions in some cities during 2001 and 2010

## 2.2 OC 与 EC 分析

### 2.2.1 OC 与 EC 浓度水平

图 6 显示了各季节各站点  $\text{OC}$  和  $\text{EC}$  浓度水平,可以看出, $\text{OC}$  和  $\text{EC}$  浓度呈现出相似的季节变化规律,即

冬季最高夏季最低。四个站点夏季 OC 平均浓度为  $13.49 \pm 6.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 冬季平均浓度为  $39.30 \pm 29.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 接近夏季浓度的 3 倍; 四个站点夏季 EC 平均浓度为  $2.12 \pm 0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 冬季平均浓度为  $5.22 \pm 3.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 是夏季浓度的 2.5 倍左右, 体现了采暖季的煤炭燃烧对 OC、EC 的显著影响。OC 浓度在夏季、秋季和冬季三个季节均表现出较明显的从北到南依次升高的空间分布趋势, 同样受到北京市工业布局以及区域传输的影响。

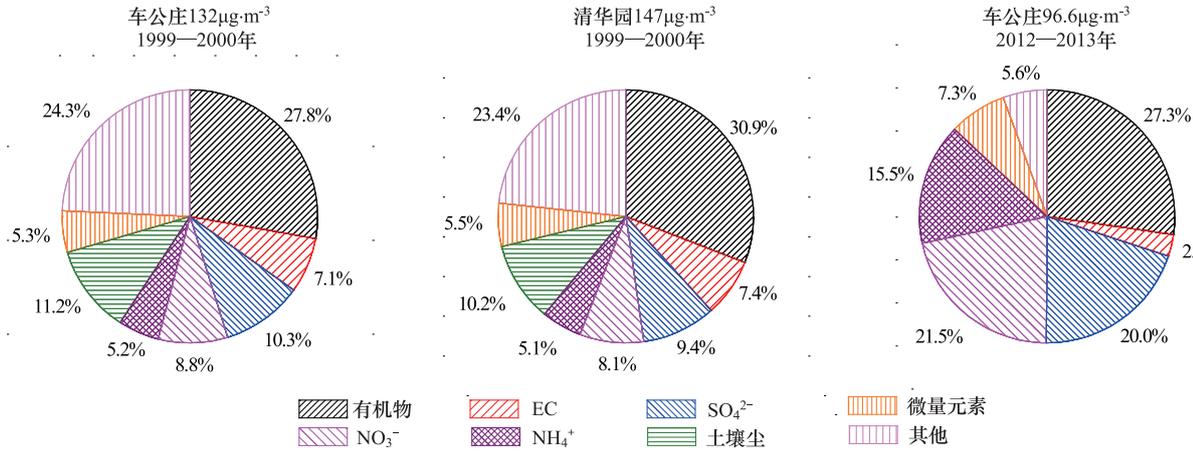


图 5 本研究中  $\text{PM}_{2.5}$  组分特征与其他研究的对比

Fig. 5 Comparison of chemical characteristic of  $\text{PM}_{2.5}$  with previous studies

表 2  $\text{NH}_4^+$  浓度与之前监测结果的对比

Table 2 Comparison of concentration of  $\text{NH}_4^+$  with previous monitoring results

年份 Years	采样地点 Sampling sites	研究人员 Researchers	$\text{NH}_4^+$ 浓度 Concentrations of $\text{NH}_4^+$ /( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1999—2000	车公庄和清华园	杨复沫等 <sup>[26]</sup>	7.18
1999—2004	上甸子	徐敬等 <sup>[27]</sup>	3.29
2003	中科院生态中心	陈永桥等 <sup>[28]</sup>	5.20
2008	中科院大气物理所	郭照冰等 <sup>[29]</sup>	7.70
2008—2009	中国环科院	邓利群等 <sup>[30]</sup>	8.35
2012—2013	定陵、车公庄、房山、榆堡	本研究	13.20

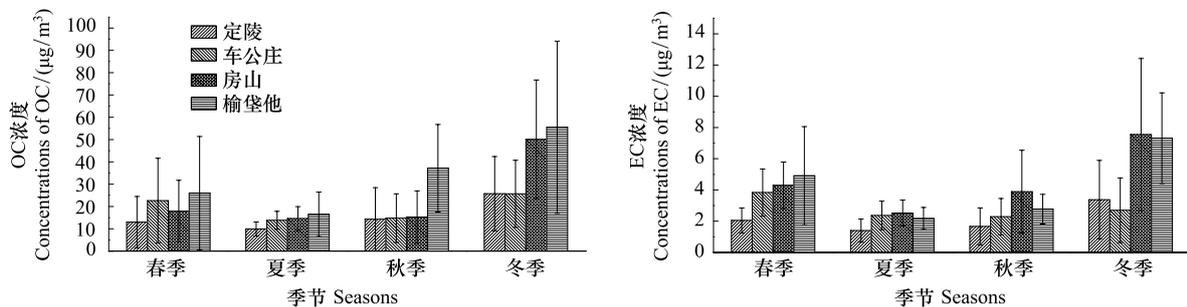


图 6 各站点 OC 和 EC 浓度的季节变化

Fig. 6 Seasonal variations of concentrations of OC and EC in the four stations

有机碳 organic carbon (OC); 无机碳 elemental carbon (EC)

### 2.2.2 OC/EC 比值

OC/EC 比值常被用来识别碳气溶胶的排放和转化特征以及评价和鉴别颗粒物的二次来源。EC 主要来自含碳原料不完全燃烧, 具有良好的稳定性, 在大气中不会发生明显的化学反应, 因此被作为人为一次源排放的示踪物。而 OC 既可以来自污染源直接排放的一次有机碳 POC, 又包含通过光化学反应生成的二次有机碳

SOC<sup>[31]</sup>。Chow<sup>[32]</sup>等人认为,当 OC/EC>2 时指示大气中有 SOC 生成,Castro<sup>[33]</sup>等人则认为当 OC/EC>1.1 时就表示有 SOC 存在,该比值越大则表示 SOC 的浓度越高。另外,除了光化学反应之外,生物质燃烧会释放大量的 OC,而对 EC 的影响相对较小,因此也会产生较高的 OC/EC 比值。Zhang<sup>[34]</sup>等人在研究中国的谷类秸秆燃烧时发现 OC/EC 的平均值达到 7.7。

图 7 为各季节四个站点的 OC/EC 比值,可以看出,北京市 OC/EC 比值全年保持较高水平,春、夏、秋、冬季四个站点平均 OC/EC 比值分别为 4.9、7.0、8.1 和 8.4,表明北京市全年均存在较严重的 SOC 污染。春季各站点的 OC/EC 比值较为接近,且处于相对较低水平。夏季时受光照强度增加和温度上升对光化学反应的促进作用,OC/EC 有所升高,其中定陵站夏季 OC 和 EC 浓度均为四个站的中最低,但 OC/EC 比值却是四个站点中最高的,原因是夏季定陵站有较多样本中 EC 浓度小于 1.0 μg/m<sup>3</sup>,导致了 OC 与 EC 的比值较大,这也与在欧洲等地区背景点的观测结果相似<sup>[35]</sup>。秋季 OC/EC 比值的差异较大,最低的房子站为 4.3,而榆堡站则出现了 13.0 的高值。冬季四个站 OC/EC 比值均处于较高水平,车公庄最高,与车公庄在冬季的 EC 浓度水平最低相对应,其他三个站点 OC/EC 比值极为接近。四个季节 OC/EC 比值最低的均为房子站,表明房子站的 OC 污染中一次源排放占的比例相对较大。

若 OC 和 EC 在时间序列上浓度分布具有较好的相关性,则说明两者具有相同的来源或大气扩散过程<sup>[36]</sup>。图 8 为四个站点年均 OC、EC 浓度散点图及拟合直线,可以看出,定陵、房子和榆堡三个站点的 EC、OC 浓度具有较好的相关性,而车公庄站点的相关性略差,表明车公庄站 OC 和 EC 可能具有不同的来源。

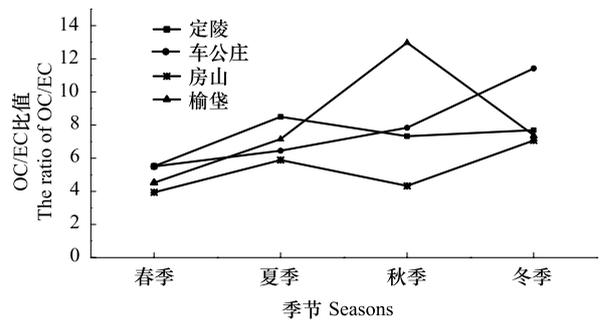


图 7 各站点 OC/EC 比值的季节变化

Fig. 7 Seasonal variations of the ratios of OC/EC in four stations

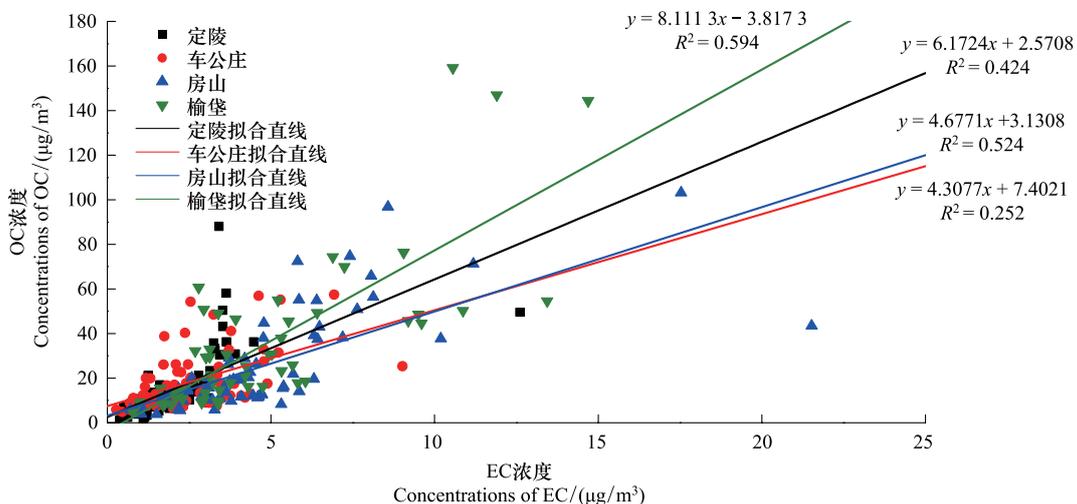


图 8 各站点年均 OC、EC 浓度散点图及拟合直线

Fig. 8 Scatter plot and fitting line of annual concentrations of OC and EC

### 2.2.3 二次有机碳(SOC)估算

OC 中包括一次有机碳(POC)和二次有机碳(SOC),目前对于 SOC 复杂的大气形成过程、凝结/分配机制尚缺乏全面认识,还不具备统一的对 SOC 直接测量的分析手段。除利用烟雾箱在特定的条件下直接模拟 SOC 的生成外,大气环境中的 SOC 浓度一般采用间接方法进行估算,如 OC 与 EC 浓度比值法、有机分子示踪法以及数值模型预测法<sup>[37]</sup>。其中 OC 与 EC 浓度比值法最为简单直接,在识别和评估 SOC 污染中应用广泛。

OC/EC 比值法认为,污染源之间排放的颗粒物中 OC 与 EC 浓度比值是一个相对稳定的特征值,它与排放源种类有关,当大气颗粒物中 OC/EC 比值超过此值时,表示有 SOC 形成。根据这一理论,Turpin<sup>[38]</sup>等提出 SOC 的计算方法:

$$SOC = TOC - EC \times (OC/EC)_{pri}$$

式中,TOC 代表总有机碳,(OC/EC)<sub>pri</sub>表示污染源平均 OC/EC 比值,但确定该比值需要掌握区域各污染源的排放特征,还要考虑排放日变化和季节波动以及气象条件,具有较大的难度和不确定性。因此 Castro<sup>[33]</sup>等提出根据 OC/EC 最低值来估算 SOC:

$$SOC = TOC - EC \times (OC/EC)_{min}$$

本研究根据此公式计算了各季节各站点 SOC 占 OC 的比例,如图 9。可以看出,春季 SOC 占比相对较低,其他三个季节占比基本保持在 50% 以上。分站点来看,定陵、车公庄、房山和榆堡全年 SOC 占 OC 平均比例分别为 57.7%、60.0%、45.6% 和 57.6%,房山站相对较低,其他三个站点比例较为接近,且均超过 50%。

### 2.3 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 比值分析

[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 比值常被用来表征固定源和移动源的相对贡献<sup>[39]</sup>。早年的观测结果显示,在中国地区的排放源中固定源占主导地位,而在国外一些大型城市中则是移动源占主导地位,如表 3。图 10 为各季节各站点 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 比值,可以看出,[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 比值在夏季和冬季较低,春季和秋季较高。冬季时燃煤导致 SO<sub>2</sub> 的排放量较大,夏季时的高温高湿和高辐射有利于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的生成,而 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在不同的气相、颗粒相以及不同粒径尺寸的颗粒物上的分配跟温度、相对湿度以及颗粒物中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度和地壳元素的浓度均有密切的关系<sup>[40-42]</sup>,这些潜在因素的结合是造成北京市 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 比值出现季节差异的原因。分站点来看,定陵、车公庄、房山和榆堡年均 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 分别为 1.01、1.25、1.08 和 1.12,高于早年间在中国各地区的观测结果,低于洛杉矶等地的观测结果,与 2013 年在上海市的观测结果比较接近,表明目前北京市的排放源表现出固定源和移动源并重的特征。

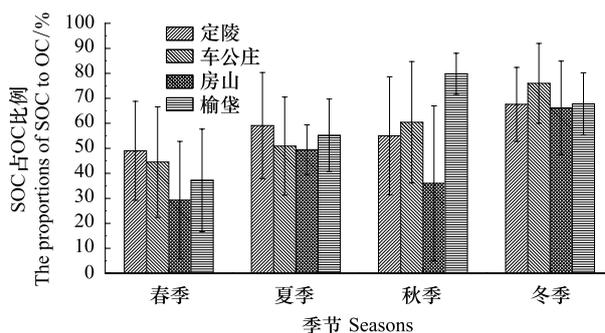


图 9 各季节各站点 SOC 占 OC 的比例

Fig. 9 The proportions of SOC in OC in the four stations in four seasons

表 3 1988—2013 年间各城市 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 比值

Table 3 The ratios of [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] in some cities during 1988 and 2013

研究人员 Researchers	年份 Years	采样地点 Sampling sites	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
Huebert et al. <sup>[43]</sup>	1988	北京	0.30—0.50
Xu et al. <sup>[44]</sup>	1999	长江三角洲	0.50—0.70
Wang et al. <sup>[45]</sup>	2001	南京	0.40—1.00
Hu et al. <sup>[46]</sup>	1997—2000	青岛	0.35
Fang et al. <sup>[47]</sup>	1998—2001	台湾	0.20
Kim et al. <sup>[48-49]</sup>	1999	洛杉矶	2—5
王琳琳等 Wang et al. <sup>[50]</sup>	2009	北京	0.60
孙韧等 Sun et al. <sup>[51]</sup>	2001—2002	天津	0.50
周敏等 Zhou et al. <sup>[52]</sup>	2013	上海	1.05
肖以华等 Xiao et al. <sup>[53]</sup>	2012	广州	0.12

### 3 结论

(1)北京市 PM<sub>2.5</sub> 化学组分中 OC、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 含量较高,四个站点平均年均浓度分别为 22.62±21.86、19.39±21.06、18.89±19.82、13.20±12.80 μg/m<sup>3</sup>。各组分在空间分布上多为南部较高,北部较低;时间分布上多为冬季较高,夏季较低。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度与早年间观测结果相比有显著升高。

(2)受燃煤的影响,冬季 OC 和 EC 浓度明显高于夏季。四个站点夏季 OC 和 EC 平均浓度分别为 13.49±6.00、2.12±0.92 μg/m<sup>3</sup>,冬季平均浓度分别为 39.30±29.00、5.22±3.89 μg/m<sup>3</sup>。房山、定陵和榆垓 OC 和 EC 浓度具有相对较好的相关性,表明二者可能具有相同的来源或大气扩散过程。

(3)春、夏、秋、冬季四个站点平均 OC/EC 比值分别为 4.9、7.0、8.1 和 8.4,表明北京市全年均存在较严重 SOC 污染。春季各站点 OC 中 SOC 占比相对较低,其他季节占比基本保持在 50% 以上;分站点来看,定陵、车公庄、房山和榆垓年均 OC 浓度中 SOC 占比分别为 57.7%、60.0%、45.6% 和 57.6%,房山站 OC 浓度受一次排放源影响相对较大。

(4)[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 比值在夏季和冬季较低,春季和秋季较高。定陵、车公庄、房山和榆垓年均 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 比值分别为 1.01、1.25、1.08 和 1.12,表明目前北京市排放源表现出固定源和移动源并重的特征。

#### 参考文献 (References):

- [ 1 ] Tie X X, Wu D, Brasseur G. Lung cancer mortality and exposure to atmospheric aerosol particles in Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(14): 2375-2377.
- [ 2 ] Nel A, Xia T, Madler L, Li N. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, 2006, 311(5761): 622-627.
- [ 3 ] Menon S, Hansen J, Nazarenko L, Luo Y F. Climate effects of black carbon aerosols in China and India. *Science*, 2002, 297(5590): 2250-2253.
- [ 4 ] 颜鹏, 郇宁, 张养梅, 周怀刚. 北京乡村地区分粒径气溶胶 OC 及 EC 分析. *应用气象学报*, 2012, 23(3): 285-293.
- [ 5 ] 曾静, 廖晓兰, 任玉芬, 张菊, 王效科, 欧阳志云. 奥运期间北京 PM<sub>2.5</sub>、NO<sub>x</sub>、CO 的动态特征及影响因素. *生态学报*, 2010, 30(22): 6227-6233.
- [ 6 ] He K B, Yang F M, Ma Y L, Zhang Q, Yao X H, Chan C K, Cadle S, Chan T, Mulawa P. The characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(29): 4959-4970.
- [ 7 ] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, Yuan H, Sun Y L, Chen S, Zheng A H. The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(21): 3771-3784.
- [ 8 ] Yang F M, He K B, Ye B M, Chen X, Cha L, Cadle S H, Chan T, Mulawa P A. One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5(6): 1449-1457.
- [ 9 ] Yao X H, Chan C K, Fang M, Cadle S, Chan T, Mulawa P, He K B, Ye B M. The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(26): 4223-4234.
- [ 10 ] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, Huang K, Xu C, Tang A H, Chen J M, An Z S. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM<sub>2.5</sub> and TSP aerosol in Shanghai. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(16): 2935-2952.
- [ 11 ] 徐敬, 丁国安, 颜鹏, 章建成, 王淑凤, 孟昭阳, 张养梅, 刘玉彻, 张小玲. 燃放烟花爆竹对北京城区气溶胶细粒子的影响. *安全与环境学报*, 2006, 6(5): 79-82.
- [ 12 ] 刘臻, 祁建华, 王琳, 陈晓静, 石金辉, 高会旺. 青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征. *环境科学*, 2012, 33(7): 2180-2190.
- [ 13 ] 乔佳佳, 祁建华, 刘苗苗, 范得国, 石金辉, 高会旺. 青岛采暖期不同天气状况下大气颗粒态无机氮分布研究. *环境科学*, 2010, 31(1): 29-35.
- [ 14 ] Wang Y, Zhuang G S, Sun Y L, An Z S. The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in

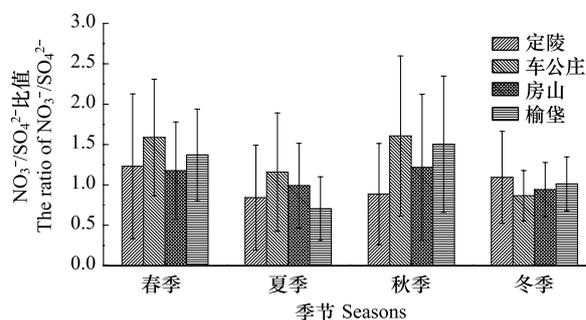


图 10 各季节各站点 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 比值

Fig. 10 The ratios of [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] in the four stations in four seasons

- Beijing. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(34): 6579-6591.
- [15] Tan J H, Duan J C, He K B, Ma Y L, Duan F K, Chen Y, Fu J M. Chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> during a typical haze episode in Guangzhou. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(6): 774-781.
- [16] Wang Y, Zhuang G S, Sun Y L, An Z S. Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(37): 7020-7029.
- [17] Ho K F, Cao J J, Lee S C, Chan C K. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in urban area of Hong Kong. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(1): 73-85.
- [18] Shon Z H, Kim K H, Song S K, Jung K, Kim N J, Lee J B. Relationship between water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> and their precursor gases in Seoul megacity. *Atmospheric Environment*, 2012, 59: 540-550.
- [19] Pathak R K, Wu W S, Wang T. Summertime PM<sub>2.5</sub> ionic species in four major cities of China; nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(5): 1711-1722.
- [20] Zhao P S, Dong F, He D, Zhao X L, Zhang X L, Zhang W Z, Yao Q, Liu H Y. Characteristics of concentrations and chemical compositions for PM<sub>2.5</sub> in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(9): 4631-4644.
- [21] Yang F M, Tan J H, Zhao Q, Du Z Y, He K B, Ma Y, Duan F K, Chen G, Zhao Q. Characteristics of PM<sub>2.5</sub> speciation in representative megacities and across China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(11): 5207-5219.
- [22] Hagler G S W, Bergin M H, Salmon L G, Yu J Z, Wan E C H, Zheng M, Zeng L M, Kiang C S, Zhang Y H, Lau A K H, Schauer J J. Source areas and chemical composition of fine particulate matter in the Pearl River Delta region of China. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(20): 3802-3815.
- [23] Kim H S, Huh J B, Hopke P K, Holsen T M, Yi S M. Characteristics of the major chemical constituents of PM<sub>2.5</sub> and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(32): 6762-6770.
- [24] Qin Y J, Kim E, Hopke P K. The concentrations and sources of PM<sub>2.5</sub> in metropolitan New York City. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(S2): 312-332.
- [25] Turpin B J, Lim H J. Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations; Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science & Technology*, 2001, 35(1): 602-610.
- [26] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮, 张强, Cadle S H, Chan T, Mulawa P A. 北京 PM<sub>2.5</sub> 化学物种的质量平衡特征. *环境化学*, 2004, 23(3): 326-333.
- [27] 徐敬, 张小玲, 徐晓斌, 丁国安, 颜鹏, 于晓岚, 程红兵, 周怀刚. 上甸子本底站湿沉降化学成分变化与来源解析. *环境科学学报*, 2008, 28(5): 1001-1006.
- [28] 陈永桥, 张逸, 张晓山. 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化. *生态学报*, 2005, 25(12): 3231-3236.
- [29] 郭照冰, 包春晓, 陈天蕾, 陈天, 周飞, 董琼元, 林明月. 北京奥运期间气溶胶中水溶性无机离子浓度特征及来源解析. *大气科学学报*, 2011, 34(6): 683-687.
- [30] 邓利群, 李红, 柴发合, 伦小秀, 陈义珍, 王峰威, 倪润祥. 北京东北部城区大气细粒子与相关气体污染特征研究. *中国环境科学*, 2011, 31(7): 1064-1070.
- [31] Cabada J C, Pandis S N, Subramanian R, Robinson A, Polidori A, Turpin B. Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM<sub>2.5</sub> using the EC tracer method special issue of aerosol science and technology on findings from the fine particulate matter supersites program. *Aerosol Science and Technology*, 2004, 38(S1): 140-155.
- [32] Chow J C, Watson J G, Lu Z, Lowenthal D, Frazier C, Solomon P, Thuillier R, Magliano K. Descriptive analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(12): 2079-2112.
- [33] Castro L M, Pio C A, Harrison R M, Smith D J. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres; estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(17): 2771-2781.
- [34] Zhang Y X, Shao M, Zhang Y H, Zeng L M, He L Y, Zhu B, Wei Y J, Zhu X L. Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(2): 167-175.
- [35] Novakov T, Menon S, Kirchstetter T W, Koch D, Hansen J E. Aerosol organic carbon to black carbon ratios; Analysis of published data and implications for climate forcing. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012), 2005, 110(D21), doi:10.1029/2005JD005977.
- [36] 周敏, 陈长虹, 王红丽, 黄成, 苏雷燕, 陈宜然, 李莉, 乔月珍, 陈明华, 黄海英, 张钢锋. 上海市秋季典型大气高污染过程中颗粒物的化学组成变化特征. *环境科学学报*, 2012, 32(1): 81-92.
- [37] 郑玫, 闫才青, 李小滢, 王雪松, 张远航. 二次有机气溶胶估算方法研究进展. *中国环境科学*, 2014, 34(3): 555-564.
- [38] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(23): 3527-3544.

- [39] Xiao H Y, Liu C Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(37): 6297-6306.
- [40] 王占山, 李云婷, 陈添, 张大伟, 孙峰, 孙瑞雯, 董欣, 孙乃迪, 潘丽波. 北京市臭氧的时空分布特征. *环境科学*, 2014, 35(12): 4446-4453.
- [41] 王占山, 潘丽波, 李云婷, 徐文帅, 聂腾, 孙兆彬. 火电厂大气污染物排放标准对区域酸沉降影响的数值模拟. *中国环境科学*, 2014, 34(9): 2420-2429.
- [42] 马井会, 顾松强, 陈敏, 施红, 张国琰. 结合激光雷达分析上海地区一次连续浮尘天气过程. *生态学报*, 2012, 32(4): 1085-1096.
- [43] Huebert B J, Wang M X, Lü W X. Atmospheric nitrate, sulfate, ammonium and calcium concentrations in China. *Tellus B*, 1988, 40(4): 260-269.
- [44] Xu J, Bergin M H, Yu X, Liu G, Zhao J, Carrico C M, Baumann K. Measurement of aerosol chemical, physical and radiative properties in the Yangtze delta region of China. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(2): 161-173.
- [45] Wang G H, Huang L M, Gao S X, Gao S T, Wang L S. Characterization of water-soluble species of  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  aerosols in urban area in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(8): 1299-1307.
- [46] Hu M, He L Y, Zhang Y H, Wang M, Kim Y P, Moon K C. Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(38): 5853-5859.
- [47] Fang G C, Chang C N, Wu Y S, Fu P P, Yang C J, Chen C D, Chang S C. Ambient suspended particulate matters and related chemical species study in central Taiwan, Taichung during 1998—2001. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(12): 1921-1928.
- [48] Kim B M, Teffera S, Zeldin M D. Characterization of  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  in the South Coast Air Basin of Southern California; Part 1-Spatial variations. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, 50(12): 2034-2044.
- [49] Kim B M, Teffera S, Zeldin M D. Characterization of  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  in the South Coast Air Basin of Southern California; Part 2-Temporal Variations. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, 50(12): 2045-2059.
- [50] 王琳琳, 王淑兰, 王新锋, 徐政, 周声圳, 袁超, 于阳春, 王韬, 王文兴. 北京市 2009 年 8 月大气颗粒物污染特征. *中国环境科学*, 2011, 31(4): 553-560.
- [51] 孙韧, 张文具, 董海燕, 边玮璐, 陈魁. 天津市  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  中水溶性离子化学特征及来源分析. *中国环境监测*, 2014, 30(2): 145-150.
- [52] 周敏, 陈长虹, 乔利平, 楼晨荣, 王红丽, 黄海英, 王倩, 陈明华, 陈宜然, 李莉, 黄成, 邹兰军, 牟莹莹, 张钢锋. 2013 年 1 月中国中东部大气重污染期间上海颗粒物的污染特征. *环境科学学报*, 2013, 33(11): 3118-3126.
- [53] 肖以华, 李炯, 旷远文, 佟富春, 刁丹, 陈步峰, 史欣, 裴男才, 黄俊彪, 潘勇军. 广州大夫山雨季林内外空气 TSP 和  $PM_{2.5}$  浓度及水溶性离子特征. *生态学报*, 2013, 33(19): 6209-6217.