



刘子杨¹ 张宜升¹ 彭倩倩¹ 王新雨¹ 薛莲² 王娇³ 刘晓环³ 王征²

青岛市秋冬季霾期 PM₁ 及其含碳组分 理化特征及来源研究

摘要

对2017年11月1日—2018年1月31日与2018年11月1日—2019年1月31日连续两年青岛市大气PM₁进行监测,获取了PM₁中含碳组分的变化趋势,结合国控站点监测数据和气象条件,分析了秋冬季PM₁来源。结果表明:2017、2018年秋冬季观测期间PM₁日均质量浓度分别为40.58±25.98、42.55±25.05 μg/m³;霾日质量浓度分别为84.71±16.70、81.52±18.39 μg/m³。与2017年相比,2018年同期PM₁质量浓度增长4.85%,霾日下降3.76%。2017年霾日PM₁中OC、EC质量浓度分别为13.67±3.95、3.95±1.02 μg/m³,2018年分别为16.48±6.34、3.34±1.16 μg/m³。与2017年相比,2018年霾日OC质量浓度增长20.56%,EC下降15.44%。2017、2018年霾日SOC质量浓度分别是非霾日的1.28和2.15倍,表明霾污染发生时易发生有机碳二次转化。含碳组分主成分分析均解析出3个因子。因子1解释变量均最大,分别为58.98%、67.14%,其表征含碳组分主要源于生物质燃烧、燃煤、道路扬尘及汽油车尾气等排放源。由后向气流轨迹分析得出,2017、2018年秋冬季气团轨迹多起源于内蒙古,经河北、天津、山东等省市抵达青岛。

关键词

PM₁; 含碳组分; 来源解析; 青岛

中图分类号 X513

文献标志码 A

收稿日期 2020-08-31

资助项目 国家自然科学基金(41405114);山东省环境科学与工程一流学科开放课题(QUTSEME201911)

作者简介

刘子杨,男,硕士生,研究方向为大气颗粒物理化特征及来源解析研究。550479315@qq.com

张宜升(通信作者),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为大气痕量组分监测及污染溯源、挥发性有机物排放特征及清单。doctorzys@163.com

0 引言

近年来,我国北方地区秋冬季频繁受到霾污染事件影响。霾污染天气主要是由于大气中长时间停留高浓度细颗粒物(PM_{2.5})及亚微米颗粒物(PM₁)导致的^[1-4]。霾污染发生时,暴露其中的居民吸入亚微米颗粒物,其可穿透肺泡^[5],进入人体内部造成呼吸系统疾病等健康损伤^[6]。研究表明PM₁中有机碳(OC)、元素碳(EC)是大气颗粒物形成的重要组成部分。OC是由化石燃料燃烧,并直接排放到大气中的一次有机气溶胶以及经过化学反应生成的二次有机气溶胶组成^[7]。EC的主要来源为化石燃料的不完全燃烧^[8-9]。OC、EC均对大气消光作用产生影响^[10],能够有效削减大气能见度,降低大气环境质量。

已有研究利用热/光分析仪^[1,11-12]针对北京^[10]、太原^[13]、德州^[14]、成都^[15]、武汉^[16]等地区秋冬季颗粒物及其含碳组分特征及来源开展了分析。Shen等^[17]在西安对大气中亚微米颗粒物开展研究,结果表明冬季污染物排放量大,同时稳定的气象条件也不利于污染物扩散,内、外因共同造成了颗粒物及其含碳组分浓度水平高于其他季节。李璇等^[18]研究发现北方城市OC、EC浓度高于南方城市,主要是由于北方城市秋冬季燃煤取暖,增加了人为有机物排放量。樊啸辰等^[19]对北京冬季含碳组分进行研究,结果表明霾污染发生时,OC二次转化生成的二次有机碳(SOC)是大气颗粒物的重要组成部分^[20-21]。张俊峰等^[10]在北京、石家庄同时观测,研究发现两地PM₁中含碳组分均主要来源于生物质燃烧、燃煤燃烧和机动车尾气的混合排放。

目前国内外研究主要是针对细颗粒物及其含碳组分的浓度变化特征和来源解析^[22-23],而对亚微米颗粒物及其含碳组分研究较少。PM₁浓度水平在短时间内迅速升高,造成区域内大气霾污染形成,尤其是地处沿海且具有典型北方城市特征的青岛地区更为频繁。主要由于秋冬季青岛市区采取集中供暖方式,采暖期间燃煤燃烧造成的一次污染排放量增加,与频繁发生不利于污染物扩散的气象因素(湿度高、风速小)复合,造成大气中PM₁颗粒物迅速积累,其含碳组分持续削弱大气能见度,影响交通出行和人体健康。因此有效地防治大气PM₁污染问题是改善青岛地区环境质量现状的关键。本文旨在对2017、2018年秋冬季青岛市大气PM₁及其含碳组分浓度变化特征及来源进行分析,以期为后续

1 青岛理工大学 环境与市政工程学院,青岛,266033

2 青岛市生态环境局,青岛,266003

3 中国海洋大学 海洋环境与生态教育部重点实验室,青岛,266100

青岛市大气污染防治提供依据。

1 实验方法

1.1 样品采集与分析

本研究采样地点为山东省青岛市市北区(120°21'E,36°05'N)青岛理工大学1号教学楼7楼平台,距离天台地面高约2.1 m。站点周围多为教学楼、学生公寓、住宅区及商业办公楼,毗邻两条主要交通干线。该区域交通密集、人为活动丰富,可较好地反映出青岛城区空气污染情况。

改进的环境空气颗粒物采样器(ZR-3930多通道型,青岛众瑞)共六路通道,均采用直径为47 mm的滤膜采集。采样时间自2017年11月1日—2018年1月31日与2018年11月1日—2019年1月31日,单次采样时间为早9时30分—次日8时30分(共23 h),共采集167个有效样品。采样器各通道流量均为16.7 L/min。其中,五路通道使用石英滤膜(美国Whatman公司),一路通道使用特氟龙滤膜(美国Whatman公司)。采样完毕后,立即将滤膜放入膜盒中保存,并放置于-4℃的冰柜中冷藏。

特氟龙滤膜用于测量PM₁质量浓度,石英滤膜用于化学组分分析。滤膜称重采用精度为1.0×10⁻⁵的电子天平(XPE-105, METTLER TOLEDO)。PM₁中含碳组分(OC、EC)采用热/光碳分析仪(DRI 2001A,美国沙漠研究所),使用IMPROVE升温协议规定的热/光反射法(TOR)分析。将0.53 cm²的石英膜舂出,在纯He条件下梯度加热至140℃(OC1)、280℃(OC2)、480℃(OC3)、580℃(OC4),然后在98%He和2%O₂环境下,继续加热至580℃、740℃、840℃,获得样品中EC1、EC2、EC3含量。在纯He条件下获得具有吸光性的焦化碳(OP)。

1.2 气象数据

PM₁₀、PM_{2.5}及气态污染物(SO₂、NO₂)质量浓度小时值数据为国控站点青岛市四方子站监测值(<http://beijingair.sinaapp.com>),该站点距离采样点618 m。温度、湿度、风向、风速等气象数据为青岛伏龙山气象站(120°19'43"E,36°04'20"N)观测资料,时间分辨率为1 h。能见度来自青岛市流亭机场站公布在气象网站(<https://rp5.ru/青岛市历史天气>)的数据。

1.3 主成分分析

采用统计软件SPSS 23对PM₁中含碳组分进行因子分析。利用主成分提取、Kaiser标准化的正交旋转法进行分析,然后求得因子荷载矩阵。获得主成分

因子的途径主要是将PM₁中OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、EC2、EC3和OP的质量浓度数据代入因子模型,标准化处理数据后求得相应特征方程和特征向量,进一步明确主成分因子,并获得对应因子的方差百分比。结合已有对含碳组分源的认识,判断不同因子代表的源类型^[24]。

1.4 气流后向轨迹

为分析大气颗粒物远区域输送和评估潜在源区的贡献,采用TrajStat模型进行聚类分析,此分析方法称为潜在源贡献函数(Potential Source Contribution Function, PSCF)分析。利用MeteoInfo Map软件,导入气象因子数据,并根据青岛本地时区将默认UTC(Coordinated Universal Time)时间(00:00)调整为08:00,结合PM₁日均质量浓度数据,进行48 h向后污染轨迹追踪。PSCF值(记为 f_{PSCF})是一个条件概率,描述了网格单元对受体位置高污染物负荷的潜在贡献^[25],定义为

$$f_{PSCF_{ij}} = x_{ij}/y_{ij},$$

y_{ij} 表示相关区域内的端点总数(本研究将其划分为0.5°×0.5°经纬度网格), x_{ij} 表示同一网格单元中超过阈值标准的端点数。

1.5 质量保证/质量控制

使用皂膜流量计(Gilian Gilibrator-2, Sensidyne Inc.)对采样仪器(ZR-3930)采样前、后流量进行校准,偏差不超过5%。采用重量法对特氟龙滤膜称重(质量),需在采样前将特氟龙滤膜放入恒温恒湿箱(LHS-80HC-I,上海一恒)平衡,控制恒温恒湿箱内部温度为(20±2)℃、湿度为(50±5)%,并运行24 h。采样后采用同一方法再次平衡滤膜,然后进行PM₁质量称重实验。测定PM₁中含碳组分时使用石英滤膜,在采样前需将滤膜放置在马弗炉中,在550℃条件下灼烧5 h。含碳组分测定预先建立标准曲线($R^2 \geq 0.999$),进行空白样品分析,检测过程中每10个样品进行平行样测定,标准偏差不超过5%。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物质量浓度变化特征

本研究连续观测了青岛市2017、2018年秋冬季大气污染变化,并对PM₁及其含碳组分质量浓度特征分析(图1)。2017—2018年秋冬季观测期间(简称2017年秋冬季,下同)PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁质量浓度日均值分别为107.01±59.51、62.18±46.96、40.58±25.98 μg/m³(表1),最大值分别为312.23、230.88、

119.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;2018 年分别为 120.77 ± 76.34 、 68.40 ± 51.14 、 42.55 ± 25.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,最大值分别为 471.78、288.67、107.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.2018 年秋冬季 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 质量浓度均值与 2017 年相比均有升高,增幅分

别为 12.86%、10.00%、4.85%.2018 年秋冬季 PM_{10} 质量浓度最大值仅为 2017 年的 90.56%.2017、2018 年秋冬季 PM_{10} 质量浓度均低于北京^[10,19]、石家庄^[18]、西安^[17]、成都^[26]、广州^[27].

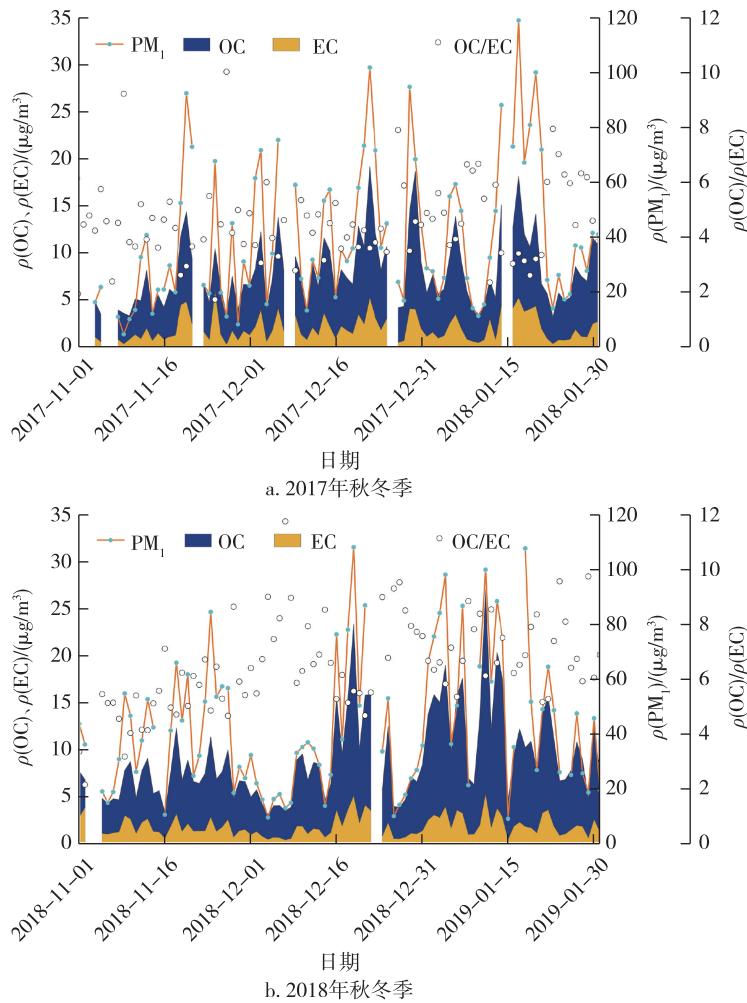


图 1 2017、2018 年秋冬季 PM_{10} 、OC、EC 质量浓度及 OC/EC 值时间序列

Fig. 1 Time series of PM_{10} , OC, EC mass concentrations and OC/EC ratio in autumn and winter of 2017 (a) and 2018 (b)

表 1 观测期间霾日与非霾日 PM_{10} 、气态污染物质量浓度与气象因子

Table 1 PM_{10} , gaseous pollutants, and meteorological factors during the observation periods

污染物	2017—2018 年秋冬季			2018—2019 年秋冬季		
	观测期间	霾日	非霾日	观测期间	霾日	非霾日
$\rho(PM_{10})/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	40.58±25.98	84.71±16.70	33.84±19.81	42.55±25.05	81.52±18.39	37.29±20.88
$\rho(SO_2)/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	19.32±9.02	22.15±9.96	18.88±8.85	13.39±7.05	18.86±7.14	12.68±6.76
$\rho(NO_2)/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	52.49±19.99	75.22±16.74	49.00±18.14	55.74±20.92	83.95±15.17	52.08±18.70
$\rho(O_3)/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	41.99±16.73	31.77±13.49	43.56±16.70	32.96±17.31	17.53±14.26	34.97±16.72
能见度/km	15.67±8.34	3.11±1.27	17.54±7.18	13.08±8.01	2.64±1.18	14.35±7.54
相对湿度/%	55.59±13.71	73.19±11.32	52.59±12.03	61.94±12.94	75.53±11.11	60.24±12.19
风速/(m/s)	3.72±1.36	2.91±0.80	3.84±1.38	3.24±1.54	2.94±0.83	3.27±1.61
温度/℃	3.80±5.44	4.50±1.99	3.70±5.79	4.66±5.67	3.86±5.12	4.76±5.76
边界层高度/m	628.65±289.28	324.17±149.86	674.32±277.62	527.28±233.43	336.19±89.92	550.59±235.08

将满足下述3个标准确定为一个霾日:PM_{2.5}日均质量浓度>75 μg/m³;PM_{2.5}/PM₁₀日均质量浓度比值≥0.6;能见度日均值≤5 km^[28-29].依据此标准,2017年秋冬季霾日分别为2017年11月21日、12月6日、12月22—23日、12月29—30日、2018年1月15—17日、1月19—21日;2018年分别为11月9日、11月20日、11月24日、12月19日、2019年1月4日、1月7日、1月11—14日.2017年秋冬季霾污染出现12 d,占同期有效观测天数的14.46%,且2017年霾日均出现在冬季(12月与次年1月),与2018年略有不同;2018年霾日出现10 d,仅占11.90%.与2017年秋冬季霾日相比,2018年霾日具有发生时间短、污染严重的特点,具体表现为霾污染多为不连续发生2 d及以上天数.2018年单日发生霾污染的天数占总霾日数的60.00%,高于2017年的16.67%.

2018年秋冬季观测期间霾日PM₁₀、PM_{2.5}质量浓度均值分别为233.36±72.70、170.71±58.04 μg/m³,与2017年(PM₁₀为219.09±49.85 μg/m³、PM_{2.5}为155.23±41.79 μg/m³)相比分别升高6.47%、9.97%.2017年霾日PM₁质量浓度均值为84.71±16.70 μg/m³,是非霾日的2.50倍;2018年霾日PM₁质量浓度均值为81.52±18.39 μg/m³,是非霾日的2.19倍.与2017年相比,2018年霾日PM₁质量浓度下降3.77%,非霾日升高10.20%.2017年秋冬季污染发生时平均风速仅为非霾日的75.78%,2018年为非霾日的89.91%.2017、2018年秋冬季霾日边界层高度分别为非霾日的48.07%、61.06%.边界层高度较低、弱风,导致大气污染物扩散能力减弱,加剧颗粒物持续积累^[20].

2017、2018年秋冬季霾日相对湿度均值分别为73.19%、75.53%,出现高湿霾污染日(相对湿度≥80%)^[29-31]占霾日分别为25.00%、40.00%.2017、2018年秋冬季高湿霾污染阶段PM₁值分别为86.25±18.82、80.08±12.93 μg/m³,是非霾日的2.55、2.15倍.霾污染发生时,由于夜间与清晨温度较低,相对湿度不断攀升,导致亚微米颗粒物吸湿增长.与宿文康等^[29]在石家庄,肖致美等^[32]在天津,Yao等^[33]在上海观察到的结论一致.

2.2 PM₁中含碳组分特征

观测期间,2017年秋冬季TC、OC、EC质量浓度值分别为10.14±5.07、8.06±3.77、2.08±1.39 μg/m³,最大值分别为24.50、19.19、6.06 μg/m³;2018年秋冬季TC、OC、EC质量浓度值分别为10.90±

5.79、9.08±4.78、1.83±1.10 μg/m³,最大值分别为32.24、26.95、5.29 μg/m³.与2017年相比,2018年TC、OC质量浓度分别增长7.50%、12.66%,EC降低12.02%.2017年秋冬季TC、OC、EC分别占PM₁的(28.73±9.85)%、(23.41±8.84)%、(5.32±1.70)%;2018年分别占(27.89±7.33)%、(23.44±6.68)%、(4.46±1.33)%,表明观测期间含碳组分是PM₁颗粒物的重要组分^[32].

2017年霾日PM₁中TC、OC、EC的质量浓度分别为17.62±4.86、13.67±3.95、3.95±1.02 μg/m³,非霾日为9.01±4.07、7.21±2.95、1.80±1.21 μg/m³.2018年霾日分别为19.83±7.36、16.48±6.34、3.34±1.16 μg/m³,非霾日为9.78±4.48、8.14±3.64、1.64±0.94 μg/m³.与2017年相比,2018年霾日OC质量浓度增长20.56%,EC降低15.44%.2017、2018年秋冬季霾日OC分别是非霾日的1.90、2.02倍,EC分别是非霾日的2.19、2.04倍.主要原因是青岛市进入采暖季(当年11月15日—次年4月1日),城区采用集中供暖方式,增加了人为源含碳组分的排放量^[34].另一方面,EC受污染物来源影响较大,秋冬季青岛市受西部、西北部沙尘气团影响,气团传输途经高污染区域,颗粒物及其含碳组分随气团传输抵达本地,导致含碳组分浓度水平提高.2017年秋冬季霾日OC、EC分别占PM₁质量浓度的(16.27±4.59)%、(4.67±0.96)%,与非霾日相比分别降低50.65%、16.14%.2018年秋冬季霾日OC、EC分别占PM₁质量浓度的(19.73±4.55)%、(4.06±0.83)%,与非霾日相比分别降低21.29%、11.11%.霾污染期间含碳组分占比降低,但PM₁质量浓度不断积累,表明PM₁颗粒物增长同时受多种污染物影响^[33,35].

2017、2018年秋冬季观测期间PM₁中OC与EC霾日和非霾日相关性如图2所示,OC与EC相关性均较高.2017年霾日与非霾日相关系数分别为0.74和0.78,2018年分别为0.71、0.76,表明PM₁中OC、EC来源相同^[36-37].且非霾日OC与EC的相关性比霾日略高,表明霾日PM₁中OC、EC来源复杂^[27].

2.3 PM₁中SOC估算与特征

研究表明,当OC/EC比值($\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$)大于2时,则有二次有机物(SOC)产生^[19-20].2017、2018年秋冬季观测期间OC/EC比值分别为4.57、5.48,表明观测期间大气中存在二次反应并产生SOC.本研究采用EC示踪法中的OC/EC最小比值

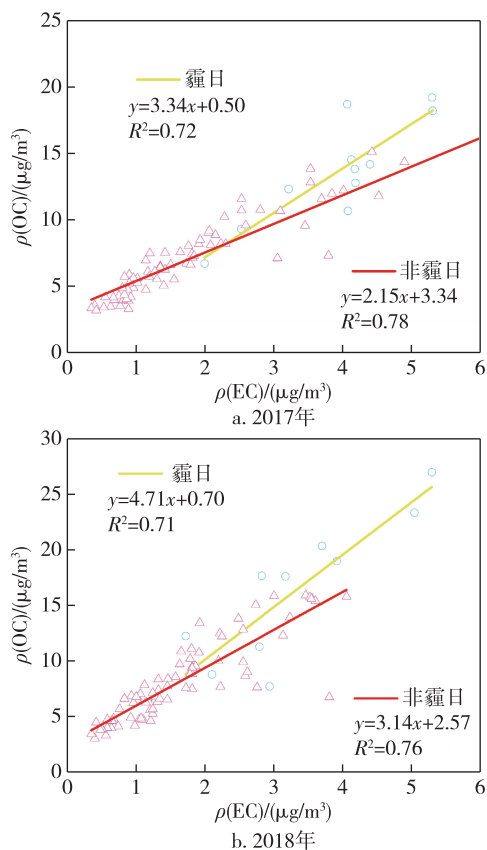

 图2 2017、2018年秋冬季霾日、非霾日 PM₁ 中 OC、EC 相关性

 Fig. 2 Correlation between OC and EC in PM₁ for haze days and non-haze days of 2017 (a) and 2018 (b)

法^[2,38],公式如下:

$$\rho(\text{SOC}) = \rho(\text{OC}) - (\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC}))_{\min} \times \rho(\text{EC}),$$

其中,2017、2018年秋冬季 $(\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC}))_{\min}$ 分别取值为2.54、2.91,与李璇等^[18]在石家庄冬季采用值(2.65)相近,高于张俊峰等^[10]在北京冬季采用的值(2.26).本文采用此 $(\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC}))_{\min}$ (2.54、2.91)值来计算 PM₁ 中 SOC 质量浓度.

2017年秋冬季霾日、非霾日 SOC 质量浓度分别为 3.66 ± 2.16 、 $2.86 \pm 0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (表2),霾日 SOC 质量浓度是非霾日的1.28倍.2018年霾日、非霾日

SOC 质量浓度分别为 7.57 ± 2.93 、 $3.52 \pm 1.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$,霾日 SOC 浓度是非霾日的2.15倍.与2017年相比,2018年霾日、非霾日 SOC 质量浓度均有增长,分别达106.83%、23.08%.霾污染发生时污染物来源多、排放量大,与湿度高、风速低等不利于污染物扩散的气象条件复合,造成挥发性有机前体物二次转化^[39],生成的 SOC 易富集于亚微米颗粒物^[10].

2017年秋冬季霾日、非霾日 SOC/OC 值分别为 $(25.67 \pm 10.48)\%$ 、 $(44.21 \pm 14.59)\%$,霾日 SOC/OC 值比非霾日降低41.94%.2018年霾日、非霾日 SOC/OC 值分别为 $(38.50 \pm 16.60)\%$ 、 $(45.25 \pm 12.85)\%$,霾日 SOC/OC 值比非霾日降低14.92%,表明霾日 SOC 转化受到抑制,与宿文康等^[29]在石家庄观测得出的结论一致.与2017年秋冬季霾日相比,2018年 SOC/OC 值增长49.98%,而非霾日 SOC/OC 值相近,表明2018年霾污染发生时 OC 二次转化程度高于2017年.

2017、2018年秋冬季 OC/EC 值均低于北京^[10,19]、石家庄^[18]、西安^[17]的观测值,但高于成都^[26]、广州^[27]的观测值(表3).主要原因是北方地区秋冬季供暖需求,燃煤排放源较多,增加了污染物的排放量,易造成本地霾污染发生^[18].一旦局地发生霾污染,霾污染会迅速蔓延^[40],导致周边城市大气环境质量持续下降.

2.4 来源解析

2.4.1 OC/EC 值 $(\rho(\text{OC})) / (\rho(\text{EC}))$

OC/EC 值可指征颗粒物含碳气溶胶的排放来源,机动车尾气排放该比值为2.5~4.2,燃煤燃烧为2.5~10.5,家庭秸秆类燃烧为3.0~3.3,家庭天然气燃烧约为12,生物质露天焚烧为16.8~40.0^[18,40-42].观测期间,2017、2018年秋冬季 OC/EC 值分别为4.57、5.48,表明青岛市秋冬季 PM₁ 中含碳组分主要来源于机动车尾气和燃煤燃烧.OC/EC 值均高于广州^[27]、成都^[26]的观测值,表明北方城市在秋冬季主

表2 2017、2018年秋冬季观测期间霾日与非霾日 SOC 质量浓度及占比

 Table 2 SOC concentration and its proportion in OC or PM₁ during observations in 2017 and 2018

		$\rho(\text{SOC})/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	$(\rho(\text{SOC})/\rho(\text{OC}))/\%$	$(\rho(\text{SOC})/\rho(\text{PM}_{10}))/\%$
2017—2018年秋冬季	平均值	2.97 ± 1.18	41.69 ± 15.43	10.45 ± 7.12
	霾日	3.66 ± 2.16	25.67 ± 10.48	4.43 ± 2.99
	非霾日	2.86 ± 0.92	44.21 ± 14.59	11.40 ± 7.12
2018—2019年秋冬季	平均值	3.90 ± 2.15	44.99 ± 12.57	11.02 ± 5.46
	霾日	7.57 ± 2.93	38.50 ± 16.60	8.07 ± 4.19
	非霾日	3.52 ± 1.55	45.25 ± 12.85	11.28 ± 5.64

表3 青岛与其他城市秋冬季PM₁及其含碳组分

Table 3 PM₁ and its carbon components for Qingdao and other cities during autumn and winter

地区	研究时段	$\rho(\text{PM}_{10})/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	$\rho(\text{OC})/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	$\rho(\text{EC})/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	$\rho(\text{OC})/\rho(\text{EC})$	文献来源
青岛	2017-11-01—2018-01-31	40.58	10.14	2.08	4.57	本研究
青岛	2018-11-01—2019-01-31	42.55	9.08	1.83	5.48	本研究
石家庄	2016-11-01—12-31	102.00	26.44	4.68	5.65	[18]
北京	2016-12-26—2017-01-22	99.43	18.86	3.79	4.97	[10]
北京	2017-01-01—31	81.00	23.80	4.50	5.29	[19]
成都	2016-01-01—27	72.82	8.20	2.89	2.83	[26]
西安	2008-12-15—2009-01-19	178.20	33.30	6.30	5.28	[17]
广州	2010-01-01—31	63.40	8.80	6.10	1.50	[27]

要受燃煤源等排放影响,与李璇等^[18]结论一致.2017年秋冬季霾日、非霾日OC/EC值分别为3.47、4.73,2018年分别为4.98、5.55.2017、2018年非霾日OC/EC值是霾日的1.36、1.11倍.与2017年霾日相比,2018年OC/EC值增加43.52%,非霾日增加17.34%.秋末冬初青岛周边农村地区多发生露天秸秆燃烧,虽然焚烧时间较短,但该时段集中燃烧排放的污染物依然能引起大气环境中含碳组分变化,尤其是造成OC/EC值短时增加^[17].

2.4.2 主成分分析

研究表明,不同的含碳组分可用于确定PM₁的来源,OC1和OP表征生物质燃烧源排放,OC2表征燃煤源排放^[43],OC3和OC4表征道路扬尘源排放^[44].EC1表征汽油车尾气排放,EC2和EC3表征柴油车尾气排放^[45].采用SPSS 23软件对2017、2018

年秋冬季PM₁中碳组组分进行主成分分析(表4).通过分析得出KMO检验量均大于0.5,且Bartlett球形检验量 p 为0.00($p < 0.05$),故该方法分析碳组分主成分因子结论可靠.

主成分分析结果显示,2017年秋冬季共解析出3个因子,因子1解释变量最大,达58.98%.因子1中OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、OP载荷较大,表明含碳组分主要来源于生物质燃烧、燃煤燃烧、道路扬尘及汽油车尾气的混合排放源.因子2载荷较大的变量为EC2、EC3,表征因子2来自柴油车尾气排放,解释变量为15.96%.OC1是因子3中较大的变量,表征因子3来自生物质燃烧源,其解释变量为10.92%.2018年秋冬季也解析出3个因子,因子1解释变量高于2017年,达67.14%.因子1载荷较大的变量同样为OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、OP,表征

表4 2017、2018年秋冬季PM₁含碳组分主成分分析

Table 4 Principal component analysis for carbon-containing components of PM₁ during observations in 2017 and 2018

碳组分	2017—2018年秋冬季			2018—2019年秋冬季		
	因子1	因子2	因子3	因子1	因子2	因子3
OC1	0.76	-0.09	0.52	0.95	-0.02	0.00
OC2	0.86	-0.06	-0.45	0.94	0.15	0.06
OC3	0.95	0.06	-0.13	0.98	0.03	0.01
OC4	0.86	0.01	-0.38	0.89	-0.02	-0.07
EC1	0.96	-0.13	0.03	0.98	-0.03	0.00
EC2	0.40	0.70	0.31	-0.53	0.92	0.39
EC3	0.05	0.85	-0.15	0.01	-0.40	0.92
OP	0.82	-0.17	0.34	0.95	-0.05	0.01
解释变量/%	58.98	15.96	10.92	67.14	12.89	12.46
特征值	4.72	1.28	0.87	5.37	1.03	1.00
来源	生物质燃烧+ 燃煤燃烧+ 道路扬尘+ 汽油车尾气	柴油车尾气	生物质燃烧	生物质燃烧+ 燃煤燃烧+ 道路扬尘+ 汽油车尾气	柴油车尾气	柴油车尾气

因子1来自生物质燃烧、燃煤燃烧、道路扬尘及汽油车尾气排放的混合源.因子2解释变量为12.89%,其最大的载荷为EC2,表明含碳组分主要来自柴油车尾气排放.因子3最大载荷为EC3,同样表明含碳组分来源于柴油车尾气排放,其解释变量为12.46%.

2.4.3 后向气流轨迹分析

对2017、2018年秋季观测期间经过青岛地区的气团进行后向轨迹分析.将2017年秋季经过青岛的气团轨迹分为6簇(图3),第1簇占总观测时数的33.70%,气团起源于山东中部,后转向山东南部,最后抵达青岛.第2、3、4簇行进轨迹相似,但第3、4簇均起源于俄罗斯境内,轨迹较长,贡献率分别达5.43%、18.48%;第2簇轨迹起源于蒙古中东部,贡献率为17.39%.第2、3、4簇气团进入内蒙古,经河北北部、北京、天津等省市地区,跨过渤海,到达山东境内,最终抵达青岛.第4、5簇贡献率分别达17.69%、17.39%,两簇气团进入河北后轨迹相近,经内蒙古东部、辽宁西部、河北东北部,跨过渤海,抵达青岛.但第5簇起源于内蒙古与蒙古国边境处,第6簇气团起源于西伯利亚地区.

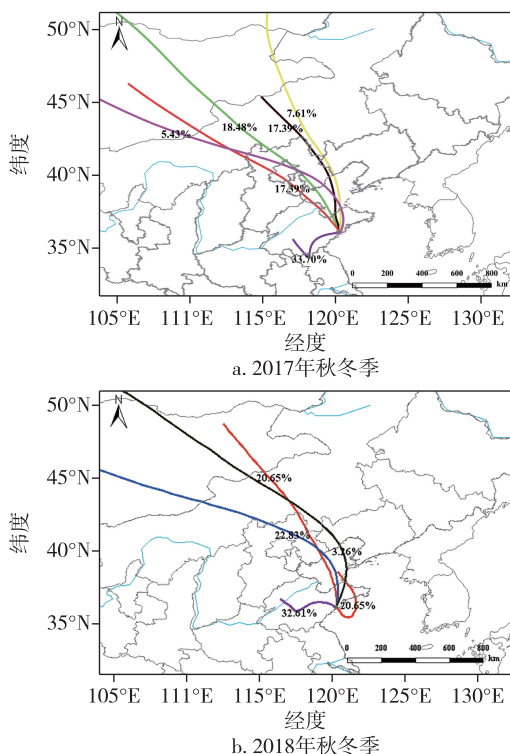


图3 2017、2018年秋季采样点位48 h后向轨迹聚类
Fig.3 The 48 h backward trajectory clustering of sampling points in autumn and winter of 2017 (a) and 2018 (b)

与2017年相比,2018年秋季气团轨迹共5簇(图3).第1簇贡献率达20.65%,起源于渤海,从烟台地区登陆,又重新回到海面,最终从青岛西南部抵达.第2簇贡献率达32.61%,起源于山东西部,后经过济南、潍坊、胶州等市,到达青岛.第3、4簇均起源于俄罗斯境内,但第3簇传输距离更长,经过内蒙古中部、河北北部、山东北部后,抵达青岛,贡献率达22.83%.第4簇贡献率远低于第3簇,为3.26%,气团轨迹经内蒙古、辽宁西部等地区,抵达山东青岛.第5簇贡献率与第1簇相同,但该簇气团起源于蒙古国东部,经内蒙古、河北、山东等部分地区,最终抵达青岛.

3 结论

1)2017、2018年秋季PM₁质量浓度均值分别为 40.58 ± 25.98 、 $42.55 \pm 25.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$.2018年秋季PM₁质量浓度比2017年升高4.85%.2017年霾日、非霾日质量浓度分别为 84.71 ± 16.70 、 $33.84 \pm 19.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$,2018年则分别为 81.52 ± 18.39 、 $37.29 \pm 20.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$.2017、2018年秋季霾日PM₁质量浓度分别是非霾日的2.50、2.19倍.

2)2017年霾日PM₁中TC、OC、EC的质量浓度分别为 17.62 ± 4.86 、 13.67 ± 3.95 、 $3.95 \pm 1.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$,2018年霾日则分别为 19.83 ± 7.36 、 16.48 ± 6.34 、 $3.34 \pm 1.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$.2017、2018年秋季霾日OC分别是非霾日的1.90倍、2.02倍,EC分别是非霾日的2.19、2.04倍.2017年霾日、非霾日SOC质量浓度分别为 3.66 ± 2.16 、 $2.86 \pm 0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$,2018年分别为 7.57 ± 2.93 、 $3.52 \pm 1.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$,霾日SOC分别是非霾日的1.28、2.15倍.

3)观测期间,2017、2018年秋季OC/EC值(质量浓度比值)分别为4.57、5.48,表明青岛市秋冬季PM₁中含碳组分主要来源于机动车尾气和燃煤燃烧.2017年秋季霾日、非霾日OC/EC值分别为 3.47 ± 0.50 、 4.73 ± 1.49 ,2018年分别为 4.98 ± 1.24 、 5.55 ± 1.50 .2017、2018年非霾日OC/EC值分别是霾日的1.36、1.11倍.

4)对2017、2018年秋季含碳组分进行主成分分析,均解析出3个因子.2017、2018年秋季因子1解释变量最大,分别达58.98%、67.14%,其表征PM₁主要来自于生物质燃烧、燃煤、道路扬尘及汽油车尾气等排放源.2017年秋季因子2来自柴油车尾气排放,因子3来自生物质燃烧源.2018年秋季

因子2、3均表明含碳组分主要来自柴油车尾气排放。由后向气流轨迹分析得出,2017、2018年秋冬季气团轨迹多起源于内蒙古,经河北、天津、山东等部分省市抵达青岛。

致谢:本实验的部分实验数据在北京大学深圳研究生院城市人居环境科学与技术重点实验室测试完成,在此表示感谢。

参考文献

References

- [1] Wu R D, Zhou X H, Wang L P, et al. PM_{2.5} characteristics in Qingdao and across coastal cities in China[J]. Atmosphere, 2017, 8(4), DOI: 10.3390/atmos8040077
- [2] Xu J, Wang Q Z, Deng C D, et al. Insights into the characteristics and sources of primary and secondary organic carbon: high time resolution observation in urban Shanghai [J]. Environmental Pollution, 2018, 233: 1177-1187
- [3] Li L Y, Yan D Y, Xu S H, et al. Characteristics and source distribution of air pollution in winter in Qingdao, eastern China [J]. Environmental Pollution, 2017, 224: 44-53
- [4] 马艳,黄容,时晓蒙,等.青岛冬季PM_{2.5}持续重污染天气的大气边界层特征[J].环境科学研究,2018,31(1):42-52
MA Yan, HUANG Rong, SHI Xiaomeng, et al. Characteristics of planetary boundary layer for persistent PM_{2.5} heavy pollution in winter in Qingdao[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(1): 42-52
- [5] Chen G B, Li S S, Knibbs L D, et al. A machine learning method to estimate PM_{2.5} concentrations across China with remote sensing, meteorological and land use information[J]. Science of the Total Environment, 2018, 636: 52-60
- [6] Hu K J, Guo Y M, Hu D Y, et al. Mortality burden attributable to PM₁ in Zhejiang province, China [J]. Environment International, 2018, 121: 515-522
- [7] Ji D S, Zhang J K, He J, et al. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon aerosols in urban Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2016, 125: 293-306
- [8] 张静,吴琳,杨志文,等.典型道路路边空气颗粒物中碳组分的组成特征[J].中国环境科学,2016,36(9):2561-2566
ZHANG Jing, WU Lin, YANG Zhiwen, et al. Characterization of carbonaceous in PM_{2.5} and PM₁₀ at urban roadside environment [J]. China Environmental Science, 2016, 36(9): 2561-2566
- [9] Wang J, Yu A A, Yang L, et al. Research on organic carbon and elemental carbon distribution characteristics and their influence on fine particulate matter (PM_{2.5}) in Changchun city [J]. Environments, 2019, 6(2): 21
- [10] 张俊峰,韩力慧,程水源,等.京津冀地区典型城市大气细颗粒物碳质组分污染特征及来源[J].环境科学研究,2020,33(8):1729-1739
ZHANG Junfeng, HAN Lihui, CHENG Shuiyuan, et al. Characteristics and sources of carbon pollution of fine particulate matter in typical cities in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(8): 1729-1739
- [11] 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
- [12] Li B, Zhang J, Zhao Y, et al. Seasonal variation of urban carbonaceous aerosols in a typical city Nanjing in Yangtze River Delta, China [J]. Atmospheric Environment, 2015, 106: 223-231
- [13] 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 Dayu, LIU Xiaofeng, PENG Lin, et al. Analysis of characteristics of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} of Taiyuan [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(12): 2719-2727
- [14] 吴兴贺,殷耀兵,谭瑞,等.华北区域点冬季二次有机气溶胶特征与影响因素[J].环境科学学报,2020,40(1):58-64
WU Xinghe, YIN Yaobing, TAN Rui, et al. Characteristics and influencing factors of secondary organic aerosols in winter at a regional site of North China Plain [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(1): 58-64
- [15] 刘琴,张军科,黄小娟,等.成都春季气溶胶理化性质及不同时段污染特征[J].中国环境科学,2019,39(12):5009-5017
LIU Qin, ZHANG Junke, HUANG Xiaojuan, et al. The physicochemical properties of aerosol and its pollution characteristics in different periods in spring in Chengdu [J]. China Environmental Science, 2019, 39(12): 5009-5017
- [16] 张会涛,田瑛泽,刘保双,等.武汉市PM_{2.5}化学组分时空分布及聚类分析[J].环境科学,2019,40(11):4764-4773
ZHANG Huitao, TIAN Yingze, LIU Baoshuang, et al. Spatial temporal characteristics and cluster analysis of chemical components for ambient PM_{2.5} in Wuhan [J]. Environmental Science, 2019, 40(11): 4764-4773
- [17] Shen Z X, Cao J J, Arimoto R, et al. Chemical characteristics of fine particles (PM₁) from Xi'an, China [J]. Aerosol Science and Technology, 2010, 44(6): 461-472
- [18] 李璇,赵晓楠,俞磊,等.石家庄市采暖前后大气颗粒物及其碳组分特征[J].环境科学研究,2018,31(4):679-687
LI Xuan, ZHAO Xiaonan, YU Lei, et al. Characteristics of carbon components in atmospheric particles before and during the heating period in Shijiazhuang city [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(4): 679-687
- [19] 樊啸辰,郎建垒,程水源,等.北京市大气环境PM_{2.5}和PM₁及其碳质组分季节变化特征及来源分析[J].环境科学,2018,39(10):4430-4438

- FAN Xiaochen, LANG Jianlei, CHENG Shuiyuan, et al. Seasonal variation and source analysis for PM_{2.5}, PM₁ and their carbonaceous components in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(10): 4430-4438
- [20] 纪尚平,王丽涛,赵乐,等.邯郸市 PM_{2.5} 中碳组分的浓度、来源及其变化[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(9): 2873-2880
- JI Shangping, WANG Litao, ZHAO Le, et al. Concentrations, sources and changes of carbon fractions in PM_{2.5} in Handan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(9): 2873-2880
- [21] 程渊,刘保双,毕晓辉,等.天津市夏冬季环境空气 PM_{2.5} 中碳组分污染特征及来源研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(9): 3394-3405
- CHENG Yuan, LIU Baoshuang, BI Xiaohui, et al. Character and source analysis of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} during summer-winter period, Tianjin urban area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(9): 3394-3405
- [22] Kaskaoutis D G, Grivas G, Theodosi C, et al. Carbonaceous aerosols in contrasting atmospheric environments in Greek cities: evaluation of the EC-tracer methods for secondary organic carbon estimation [J]. *Atmosphere*, 2020, 11(2): 161
- [23] 国纪良,姬亚芹,马妍,等.盘锦市夏冬季 PM_{2.5} 中碳组分污染特征及来源分析[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(8): 3201-3206
- GUO Jiliang, JI Yaqin, MA Yan, et al. Pollution characteristics and sources of carbon components in PM_{2.5} during summer and winter in Panjin city [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(8): 3201-3206
- [24] 李佳琦,吴焯,宋少洁,等.北京道路交通环境亚微米颗粒物元素组成特征及来源分析[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(1): 49-55
- LI Jiaqi, WU Ye, SONG Shaojie, et al. Characteristics and source apportionment of elements in submicron particulate matter near an urban freeway in Beijing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(1): 49-55
- [25] Shao P Y, Tian H Z, Sun Y J, et al. Characterizing remarkable changes of severe haze events and chemical compositions in multi-size airborne particles (PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀) from January 2013 to 2016-2017 winter in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 189: 133-144
- [26] 林瑜,叶芝祥,杨怀金,等.成都市中心城区大气 PM₁ 的污染特征及来源解析[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(9): 3220-3226
- LIN Yu, YE Zhixiang, YANG Huaijin, et al. Pollution level and source apportionment of atmospheric particles PM₁ in downtown area of Chengdu [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(9): 3220-3226
- [27] Tao J, Shen Z X, Zhu C S, et al. Seasonal variations and chemical characteristics of sub-micrometer particles (PM₁) in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Research*, 2012, 118: 222-231
- [28] 罗玉,马振峰,赵鹏国,等.近 36a 来四川盆地持续霾事件特征及环流分析[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(9): 3604-3615
- LUO Yu, MA Zhenfeng, ZHAO Pengguo, et al. Characteristics of persistent haze events and circulation analysis in Sichuan Basin in recent 36 years [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(9): 3604-3615
- [29] 宿文康,鲍晓磊,倪爽英,等.2018 年石家庄市秋冬季典型霾污染特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 4755-4763
- SU Wenkang, BAO Xiaolei, NI Shuangying, et al. Characteristics of haze pollution episodes during autumn and winter in 2018 in Shijiazhuang [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(11): 4755-4763
- [30] 杨素英,田芷洁,张铁凝,等.霾天气下城市气溶胶吸湿性的观测[J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2546-2555
- YANG Suying, TIAN Zhijie, ZHANG Tiening, et al. Urban aerosol hygroscopicity during haze weather [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2546-2555
- [31] 刘凡,谭钦文,江霞,等.成都市冬季相对湿度对颗粒物浓度和大气能见度的影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(4): 1466-1472
- LIU Fan, TAN Qinwen, JIANG Xia, et al. Effect of relative humidity on particulate matter concentration and visibility during winter in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(4): 1466-1472
- [32] 肖致美,徐虹,蔡子颖,等.2020 年天津市两次重污染天气污染特征分析[J/OL]. *环境科学*: 1-12 [2020-09-02]. <https://doi.org/10.13227/j.hjlx.202003019>
- XIAO Zhimei, XU Hong, CAI Ziyang, et al. Characterization of two heavy pollution episodes in Tianjin in 2020 [J/OL]. *Environmental Science*: 1-12 [2020-09-02]. <https://doi.org/10.13227/j.hjlx.202003019>
- [33] Yao L, Garmash O, Bianchi F, et al. Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity [J]. *Science*, 2018, 361(6399): 278-281
- [34] 陈敏,周志恩,张丹,等.重庆市主城区二次有机碳气溶胶污染特征研究[J]. *环境监测管理和技术*, 2016, 28(5): 43-47
- CHEN Min, ZHOU Zhi'en, ZHANG Dan, et al. Pollution characteristics of secondary organic carbon in PM_{2.5} in Chongqing [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2016, 28(5): 43-47
- [35] Dai Q, Bi X H, Liu B S, et al. Chemical nature of PM_{2.5} and PM₁₀ in Xi'an, China: insights into primary emissions and secondary particle formation [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 155-166
- [36] 刘泽常,许夏,程慧娟,等.德州市大气细粒子中碳组分的污染特征研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(1): 105-109
- LIU Zechang, XU Xia, CHENG Huijuan, et al. Pollution characteristics of OC and EC in PM_{2.5} in Dezhou, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(1): 105-109
- [37] Zhao P S, Dong F, Yang Y D, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 71: 389-398
- [38] Liu B S, Bi X H, Feng Y C, et al. Fine carbonaceous aerosol characteristics at a megacity during the Chinese

- Spring Festival as given by OC/EC online measurements [J]. *Atmospheric Research*, 2016, 181:20-28
- [39] 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 Fanli, NIU Hongya, WU Zhenxiao, 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
- [40] Wang P, Cao J J, Shen Z X, et al. Spatial and seasonal variations of PM_{2.5} mass and species during 2010 in Xi'an, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 508:477-487
- [41] Zhang Y, Huang W, Cai T Q, et al. Concentrations and chemical compositions of fine particles (PM_{2.5}) during haze and non-haze days in Beijing[J]. *Atmospheric Research*, 2016, 175:62-69
- [42] 吕喆,韩力慧,程水源,等.北京城区冬夏季含碳气溶胶浓度特征及区域传输对灰霾形成影响[J]. *北京工业大学学报*, 2018, 44(3):463-472
- LÜ Zhe, HAN Lihui, CHENG Shuiyuan, et al. Characteristics of carbonaceous aerosols and influence of regional transport on haze formation in winter and summer in urban of Beijing [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2018, 44(3):463-472
- [43] 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, 545:546-555
- [44] 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
- [45] Cao 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

Characteristics and sources of PM₁ and its carbon components in autumn and winter of Qingdao

LIU Ziyang¹ ZHANG Yisheng¹ PENG Qianqian¹ WANG Xinyu¹
XUE Lian² WANG Jiao³ LIU Xiaohuan³ WANG Zheng²

1 School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033

2 Qingdao Municipal Bureau of Ecology and Environment, Qingdao 266003

3 Key Laboratory of Marine Environmental and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100

Abstract The ambient PM₁ levels during late autumn and winter season in Qingdao were monitored for two consecutive years (November 1st to next January 31st of 2017 and 2018). The carbon components of PM₁, and other atmospheric pollutants of PM₁₀, PM_{2.5}, SO₂, and NO₂, as well as correlated meteorological conditions, were used to trace the sources of ambient PM₁ in Qingdao. The results showed that the average daily concentrations of PM₁ were 40.58±25.98 μg/m³ and 42.55±25.05 μg/m³ for the two observation periods, which increased to 84.71±16.70 μg/m³ and 81.52±18.39 μg/m³ during haze episodes. The mass concentrations of OC and EC in PM₁ in haze days were 13.67±3.95 μg/m³ (16.48±6.34 μg/m³), 3.95±1.02 μg/m³ (3.34±1.16 μg/m³) for year 2017(2018), respectively. While the SOC mass concentrations in haze days were 1.28 and 2.15 times of those in non-haze days for year of 2017 and 2018, suggesting the strong potential of secondary transformation of organic carbon during haze episodes. Three factors were apportioned through principal component analysis of carbon-containing components. Factor 1 has the largest explanatory variables, which were 58.98% and 67.14% for 2017 and 2018, indicating the carbon-containing components of PM₁ were mainly from sources of biomass combustion, coal burning, road dust, and gasoline vehicle exhaust. The backward airflow trajectory analysis showed that the air masses were mostly originated in Inner Mongolia and passed through Hebei, Tianjin, or other cities of Shandong and finally arrived at Qingdao.

Key words PM₁; carbonaceous component; source apportionment; Qingdao