

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020081702

林宇, 姬亚芹, 林孜, 等. 天津市夏季 PM_{2.5} 中碳组分时空变化特征及来源解析[J]. 环境化学, 2022, 41(1): 104-112.

LIN Yu, JI Yaqin, LIN Zi, et al. Spatial and temporal variation characteristics and source apportionment of carbonaceous components in PM_{2.5} during summer of Tianjin[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (1): 104-112.

天津市夏季 PM_{2.5} 中碳组分时空变化特征及来源解析

林宇^{1,2} 姬亚芹^{1,2}* 林孜^{1,2} 国纪良^{1,2}
马妍^{1,2} 赵静琦^{1,2}

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津, 300350; 2. 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津, 300350)

摘要 为研究天津市夏季 PM_{2.5} 中碳组分的时空变化特征及来源, 于 2019 年 7—8 月设立 2 个点位分昼夜采集天津市 PM_{2.5} 样品, 并测定了其中有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 的含量. 结果表明, 城区 PM_{2.5}、OC 和 EC 浓度日均值分别为 (53.4±20.8) μg·m⁻³、(8.72±2.56) μg·m⁻³ 和 (1.67±0.90) μg·m⁻³, 郊区 PM_{2.5}、OC 和 EC 浓度日均值分别为 (54.2±24.5) μg·m⁻³、(7.54±2.50) μg·m⁻³ 和 (1.82±1.06) μg·m⁻³; 白天 PM_{2.5}、OC、EC 的平均浓度分别为 (47.3±16.1) μg·m⁻³、(8.7±2.1) μg·m⁻³ 和 (1.5±0.6) μg·m⁻³, 夜间 PM_{2.5}、OC、EC 的平均浓度分别为 (60.2±26.2) μg·m⁻³、(7.5±2.9) μg·m⁻³ 和 (2.0±1.2) μg·m⁻³. OC 浓度表现为城区高于郊区, 白天高于夜间; EC 及 PM_{2.5} 浓度表现为郊区高于城区, 夜间高于白天. OC/EC 比值分析得, 城区 (6.04) 高于郊区 (5.08); 白天 (6.58) 高于夜间 (4.54). 城区 OC 与 EC 相关性弱于郊区, 白天 OC 与 EC 相关性弱于夜间. 采用 EC 示踪法与 MRS 模型对 SOC 含量进行估算, 得到白天与夜间 SOC 浓度分别为 (5.71±1.35) μg·m⁻³ 和 (3.81±1.20) μg·m⁻³, 白天 SOC 污染比夜间严重. 丰度分析与主成分分析的结果表明, 天津市夏季城郊区 PM_{2.5} 中碳组分均主要来源于燃煤和机动车尾气排放.

关键词 PM_{2.5}, 碳组分, 昼夜变化, 二次有机碳 (SOC), 源解析, 天津.

Spatial and temporal variation characteristics and source apportionment of carbonaceous components in PM_{2.5} during summer of Tianjin

LIN Yu^{1,2} JI Yaqin^{1,2}* LIN Zi^{1,2} GUO Jiliang^{1,2}
MA Yan^{1,2} ZHAO Jingqi^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin, 300350, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, Tianjin, 300350, China)

Abstract In order to study the characteristics and sources of carbonaceous components in PM_{2.5} in summer in Tianjin, two sites were set up in Tianjin from July to August 2019 to collect PM_{2.5} samples during day and night, and the contents of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) were measured. The results showed that the daily mean values of PM_{2.5}, OC and EC concentrations in urban areas were (53.4±20.8) μg·m⁻³, (8.72±2.56) μg·m⁻³, and (1.67±0.90) μg·m⁻³, and those in the suburbs were (54.2±24.5) μg·m⁻³, (7.54±2.50) μg·m⁻³ and (1.82±1.06) μg·m⁻³. The concentration of OC was higher in urban areas than in suburb, and higher in daytime than at night. The concentration of EC and PM_{2.5} was higher in suburb than in urban and higher in night than in day. OC/EC value was

2020 年 8 月 17 日收稿 (Received: August 17, 2020).

* 通信联系人 Corresponding author, Tel: 18622068808, E-mail: jiyuqin@nankai.edu.cn

higher in urban area(6.04) than in suburb areas(5.08), and that was higher in day(6.58) than in night(4.54). The correlation between OC and EC in urban areas was weaker than that in suburbs, and that between OC and EC in daytime was weaker than that at night. The EC tracer method and MRS model were used to estimate the SOC content, and the SOC concentration were $(5.71 \pm 1.35) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ during the day and $(3.81 \pm 1.20) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ during the night, indicating that the SOC pollution was more serious during the day than at night. The results of abundance analysis and PCA(principal component analysis) showed that the carbonaceous components in PM_{2.5} in summer in urban and suburban of Tianjin mainly came from coal combustion and vehicle exhaust.

Keywords PM_{2.5}, carbonaceous component, diurnal variation, secondary organic carbon (SOC), source apportionment, Tianjin.

近年来,PM_{2.5}对我国城市空气质量有着严重的影响^[1-3].碳组分是PM_{2.5}的关键组分,主要包含有机碳(organic carbon, OC)和元素碳(Elemental carbon, EC)^[4].OC包括直接排放的一次有机碳(Primary organic carbon, POC)和经光化学反应生成的二次有机碳(Secondary organic carbon, SOC)^[5];EC主要通过各种燃料的不完全燃烧产生^[6].研究表明,OC具有“三致”风险^[7],并且对光具有散射作用^[8];而EC的吸附活性较强,易成为活性中心和化学反应床,从而威胁人体健康^[9],同时EC还具有很强的吸光性^[10].综上所述,碳组分对大气环境及人体健康的危害不容忽视.

天津市是“2+26”城市之一,同时是人口过千万的发达城市.公报数据显示,2018年天津大气PM_{2.5}浓度年均值达到 $52 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,超过国家标准($35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)的0.49倍,大气污染较为严重.同时天津市是北方工业中心之一,化石燃料的燃烧导致大量碳气溶胶排放到大气中,严重影响京津冀地区环境.因此有关PM_{2.5}中碳组分污染已成为该区域研究热点^[11-14],但相关研究大多仅关注其季节变化特征,关于天津市城郊区PM_{2.5}中碳组分的研究较少,霍静等^[14]研究了天津市区和东丽区PM_{2.5}中的碳组分,徐伟等^[15]针对天津市武清区PM_{2.5}中的碳组分进行了研究.在兰州^[16]、北京^[17]、西安^[18]等地的研究中,颗粒物中OC浓度均表现为白天高于夜间;EC浓度的昼夜差异在各城市间有所不同,兰州、西安EC浓度表现为白天低于夜间,主要是由于当地夜间大气层结稳定,扩散条件较差;而北京EC浓度表现为昼夜相近,主要与当地昼夜间机动车贡献不同有关.可见,受多种因素影响,大气中碳组分浓度表现出昼夜变化规律具有地区差异性.

为研究天津市PM_{2.5}中碳组分的昼夜变化特征及影响因素,本研究于2019年7—8月对天津市夏季大气PM_{2.5}进行采样,针对PM_{2.5}中碳组分浓度的时空变化特征及其来源进行分析,旨在为天津市制定相关防治政策提供参考.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

本研究设两个采样点分别代表城区与郊区,分别位于南开大学八里台校区理化楼顶($39^{\circ}6'19''\text{N}$, $117^{\circ}9'43''\text{E}$),及南开大学津南校区大气环境综合观测站楼顶($38^{\circ}59'37''\text{N}$, $117^{\circ}20'13''\text{E}$).采样时间为2019年7月19日至8月15日.采用载有PM_{2.5}切割装置的HY-100ws中流量采样器(青岛恒远公司),流量设为 $100 \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.采用石英滤膜($\phi 90 \text{mm}$, Pallflex),分昼夜采集样品,白天采样时间为当日08:00—20:00,夜间采样时间为当日20:00—次日08:00.共采获有效滤膜48张,白天和夜间各24张.采样期间气象数据来源于中国气象数据网中相关气象站资料.

1.2 样品分析

本研究采用美国沙漠研究所(DRI)发明的热光碳分析仪(型号DRI Model 2001A)对碳组分定量分析^[19-20].分析时采用IMPROVE程序升温法,将样品膜置于无氧纯氮气条件下,分别在140、280、480、580℃下逐步加热,将滤膜上的OC转化为CO₂,然后经过催化转化为CH₄被定量测定,得到OC1、OC2、OC3、OC4;然后在含2%氧气的氮气条件下,于580、740、840℃逐级加热,由相同原理分别可

得 EC1、EC2、EC3。碳化过程会产生裂解碳 (optical pyrolyzed carbon, OPC), 故分析过程中采用 633 nm 的 He-Ne 激光照射以检测 OPC 含量。定义 $OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OPC$, $EC = EC1 + EC2 + EC3 + OPC$ 。

1.3 质量控制

采样前将空白滤膜置于马弗炉中 600 °C 条件下高温烘烤 2 h, 以去除膜上的残留碳及杂质。采样前后均将石英滤膜置于天平室中, 在恒温恒湿条件下平衡 72 h, 以降低温度、湿度等因素对称重的影响。连续两次称重结果误差不大于 50 μg , 取平均值作为称重值。采样过程中同时采集现场空白样品, 将其测得的 OC、EC 中位值作为样品本底值扣除^[21]。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 和 OC、EC 的浓度水平和昼夜变化特征

采样期间, 天津市 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度范围为 22.6—132.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 日均值为 $(53.8 \pm 22.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 低于《环境空气质量标准》(GB3095—2012) 中的二级标准限值 (75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。城区和郊区 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度日均值分别为 $(53.4 \pm 20.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(54.2 \pm 24.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。城区 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度低于郊区, 可能是由于天津机动车限行政策仅针对城区, 郊区机动车不限行且大型货车较多, 导致郊区机动车尾气排放 $\text{PM}_{2.5}$ 较多; 同时郊区农用机械使用较多, 农田作业易产生较多 $\text{PM}_{2.5}$ ^[22]。昼夜间相比较, 天津市夏季白天 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度均值为 $(47.3 \pm 16.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 夜间 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度均值为 $(60.2 \pm 26.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。白天 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度低于夜间, 这可能是因为夜间大气边界层高度较低, 且风速较低 (表 1), 污染物难以扩散, 从而导致夜间 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度较白天高。总体上, 天津市夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 污染较轻, 但仍不容忽视。

表 1 采样期间气象参数

Table 1 Meteorological parameters during sampling

站点 Site	采样时段 Sampling period	温度/°C Temperature	相对湿度/% Relative humidity	风速/mph Wind speed
市区	白天	30.78	55.47	2.65
	夜间	26.36	70.44	2.28
津南	白天	31.03	51.53	2.68
	夜间	27.19	65.94	2.39

OC、EC 在城郊间和昼夜间的差异如图 1 所示, $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 的浓度范围为 (3.4—15.0) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 日均值为 $(8.1 \pm 2.6) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中城区和郊区 OC 浓度日均值分别为 $(8.72 \pm 2.56) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(7.54 \pm 2.50) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。EC 的浓度范围为 (0.5—4.9) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 日均值为 $(1.7 \pm 1.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中城区和郊区 EC 浓度日均值分别为 $(1.67 \pm 0.90) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(1.82 \pm 1.06) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。可见, 天津市夏季 OC 浓度日均值高于 EC; 城区 OC 浓度高于郊区, EC 浓度低于郊区。这可能是由于城区人口较多, 燃煤、餐饮油烟等排放源的排放量大于郊区, 故其 OC 浓度较高; 天津城区实施机动车限行政策, 郊区机动车不限行导致郊区机动车尾气排放量较多, 同时郊区农用机械使用较多, 从而导致郊区 EC 浓度高于城区。

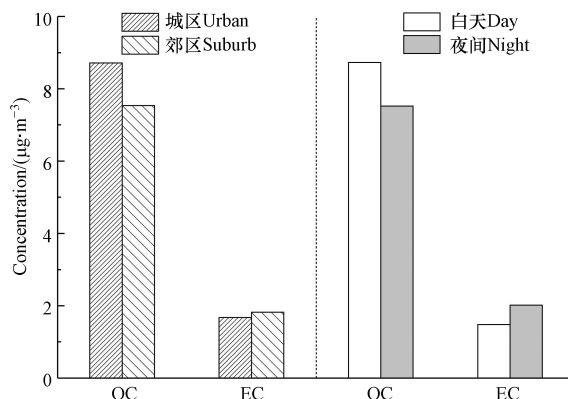


图 1 城区郊区及昼夜间 OC、EC 浓度比较

Fig.1 Comparison of OC and EC concentrations between urban and rural areas and between day and night

昼夜间相比较,白天和夜间 OC 浓度均值分别为 $(8.7\pm 2.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(7.5\pm 2.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,白天和夜间 EC 浓度均值分别为 $(1.5\pm 0.6) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(2.0\pm 1.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. EC 呈现出夜间浓度高于白天,OC 浓度表现为白天高于夜间.这可能是由两方面导致的,一方面与采样时间有关,昼夜采样期间均存在交通高峰期,且许多车主为避开高峰期或因机动车限号政策会选择夜间采样期间出行,同时天津夜间货车增多^[23],促使夜间采样期间机动车尾气排放量增加,从而导致 EC 浓度升高;另一方面由于夏季白天可能由于光化学反应加剧导致较多 SOC 产生^[24],导致 OC 浓度高于夜间.西安^[25]的研究结果与本研究结果相一致.

为了研究昼夜间差异是否有统计学意义,本研究采用 SPSS22.0 软件针对昼夜 OC、EC 质量浓度进行两独立样本的非参数检验,结果如表 2 所示,OC3、OC4 昼夜间浓度差异存在统计学意义 ($P<0.05$),其他碳组分昼夜间浓度差异没有统计学意义 ($P>0.05$). OC3、OC4 的来源包括燃煤尘、机动车尾气、建筑施工尘和餐饮油烟尘^[26],采样期间,八里台采样点附近有建筑工地,且白天风速比夜间大,导致建筑施工尘产生量较多,促使 OC3、OC4 昼夜间浓度差异显著;津南采样点附近有食堂及多家餐饮店,居民餐饮时间大多在白天采样期间,餐饮油烟尘的较多排放可能是促使 OC3、OC4 昼夜间浓度差异显著的重要原因.其他碳组分浓度昼夜间浓度差异没有统计学意义,表明其昼夜差异不明显.

表 2 昼夜间碳组分两独立样本非参数检验结果

Table 2 The results of nonparametric tests for independent samples

	OC1	OC2	OC3	OC4	EC1	EC2	EC3	OPC	OC	EC
<i>P</i> 值	0.421	0.208	0.027	0.040	0.821	0.463	0.153	0.087	0.076	0.248

为了解天津市近年来碳组分的污染变化情况,将研究结果与天津市历年夏季碳组分污染情况比较^[11,27-28],结果如图 2 所示.与往年相比,随着环境治理举措的实施,PM_{2.5} 中碳组分浓度显著降低.但与 2016 年相比,本研究中 OC 浓度略有上升;EC 浓度显著下降,这可能与近几年机动车国五排放标准得到全面实施有关.总体上看,近年来天津市 PM_{2.5} 中碳组分污染情况有所改善.

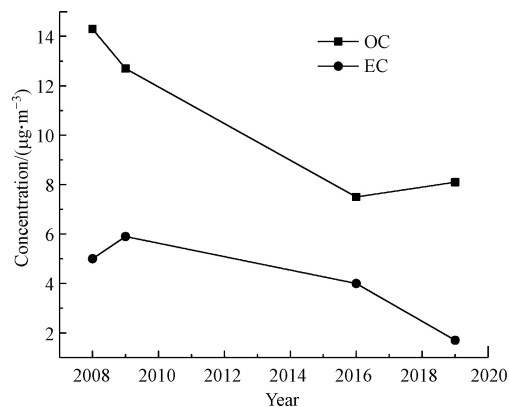


图 2 与历年 PM_{2.5} 中碳组分的比较

Fig.2 Comparison of the carbon component in PM_{2.5} in previous years

为了更直观地了解天津市 OC、EC 的污染水平,将其与国内其他城市相比较,结果如表 3 所示.天津市夏季 PM_{2.5} 中 OC 百分含量低于盘锦、北京,高于南京、广州、邯郸、菏泽、沈阳、鞍山、西安、武汉;EC 百分含量低于南京、盘锦、邯郸、沈阳、鞍山、西安,高于北京、广州、菏泽、武汉.上述城市间的差异既与当地机动车尾气、煤炭燃烧等排放强度有关,也与风速风向、边界层高度等气象条件密不可分.总体上看,天津市夏季 PM_{2.5} 中 OC 百分含量较高,EC 百分含量较低.

2.2 OC 与 EC 的相关性分析

有研究指出,可通过 OC、EC 的相关性强弱,在一定程度上对其来源的稳定性与一致性进行初步判断,若 OC、EC 相关性强,表明其来源相似或较为一致;若相关性弱,则说明其来源复杂,可能存在二次污染^[38].天津市夏季 PM_{2.5} 中 OC 与 EC 的相关性分析结果表明,城区和郊区的相关系数 *r* 值分别为

0.692 和 0.505, 城区 OC、EC 的相关性高于郊区, 表明城区 OC、EC 来源更为一致, 主要受人为源影响; 郊区植被覆盖度大, OC 易受到天然源例如植物释放有机物等的影响^[39], 故郊区 OC、EC 相关性较弱. 昼夜间相比较, 白天和夜间的相关系数 r 值分别为 0.566 和 0.670, 白天 OC、EC 的相关性比夜间弱, 表明白天 OC、EC 来源较夜间复杂, 可能由于白天产生 SOC 较夜间更多^[25].

表 3 与其他城市 PM_{2.5} 中碳组分的比较
Table 3 Comparison of the carbon component in PM_{2.5} with other cities

城市City	OC/%	EC/%	文献Literature
天津	15.06	3.16	本研究
南京	10.89	3.90	[29]
盘锦	18.60	6.26	[30]
北京	15.81	2.42	[31]
广州	13.92	3.15	[32]
邯郸	8.20	3.80	[33]
菏泽	7.20	2.40	[34]
沈阳	10.53	6.61	[35]
鞍山	10.19	4.31	[36]
西安	13.08	6.44	[25]
武汉	12.37	2.37	[37]

2.3 OC 与 EC 的比值分析

采样期间, 城区 OC/EC 范围为 2.61—9.67, 均值为 6.04; 郊区 OC、EC 范围为 1.95—9.89, 均值为 5.08. 城区 OC/EC 比值高于郊区, 一方面由于城区人口密集, 燃煤源、餐饮源等排放量较大导致城区 OC 浓度较高, 另一方面由于城区机动车限行以及郊区农用机械尾气排放, 进而促使城区大气中 EC 浓度低于郊区, 最终导致城区 OC/EC 比值高于郊区. 白天 OC/EC 范围为 3.83—9.89, 平均值为 6.58; 夜间 OC/EC 范围为 1.95—8.20, 平均值为 4.54. 研究表明, 当 OC/EC 超过 2.0 时, 当地大气中 OC 除了含有一次排放的 POC, 还可能含有由 POC 转化形成的 SOC^[40]. 天津市昼夜 OC/EC 均超过 2.0, 说明其昼夜均可能存在 SOC. 白天 OC/EC 高于夜间, 可能是由于白天受 SOC 污染更为严重, 白天湿度较低且气温较高 (表 1), 光照时间长且光照强度高, 更有利于 SOC 的生成, 这将在 2.4 中进一步分析. 兰州^[16]、禹城^[41]、西安^[25,42] 等关于 OC/EC 的研究结果也呈现出白天高于夜间的特征.

2.4 二次有机碳 (SOC) 的估算

为定量描述 SOC 的贡献, Turpin 等^[38] 提出 EC 示踪法, 将 EC 作为 POC 的示踪物对 SOC 浓度进行估算, 计算方法见式(1):

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

式中, SOC 为二次有机碳的质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; OC 和 EC 分别表示采样期间 OC 和 EC 的平均浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 指一次排放到大气中的 OC/EC 比值.

目前大多数研究采用 OC/EC 最小值替代 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$, 但实际上污染物从进入大气时, 就开始不断扩散并老化, 从而 SOC 在 OC 中的占比不断增加, 取 OC/EC 最小值替代 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 可能会造成较大误差. Millet 等^[43] 改良并提出最小相关系数法 (MRS) 来确定 EC 示踪法中的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 值, Wu 等^[44] 据此进一步研究并开发了 MRS 计算软件, 即假设 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 值从零开始连续变化, 计算每一个假设 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 对应的 SOC, 并计算 SOC 与相应 EC 的相关系数 (R^2). 最小 R^2 所对应的 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 即认为是所求值. Ji 等^[45]、国纪良等^[30] 分别采用 MRS 法针对京津冀和盘锦市 SOC 浓度进行了估算. 本研究采用该方法分别针对天津市夏季昼夜 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 的值进行计算, 结果如图 3 所示.

根据拟合结果可得, 白天 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 值为 2.04, 夜间 $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ 值为 1.84. 经式 1 计算得, 白天 SOC 浓度为 $(5.71 \pm 1.35) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 夜间 SOC 浓度为 $(3.81 \pm 1.20) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 白天与夜间均存在一定的 SOC 污染, 昼夜浓度差异表现为白天 > 夜间, 与 2.1、2.2 及 2.3 节得到的结论相一致. 夏季白天湿度较低, 气温较高,

光照时间长且太阳辐射强,多种气象因素的影响可促使光化学反应加剧,进而生成更多 SOC,导致白天 SOC 污染比夜间更为严重。

2.5 碳组分来源解析

研究表明,OC1 代表生物质燃烧源,OC2、OC3、OC4、EC1、OPC 主要来源于燃煤和机动车尾气排放,EC1 在汽油车尾气中的含量高于柴油车,EC2 和 EC3 在柴油车尾气中含量丰富^[38,46]。

每种碳组分的丰度等于该碳组分的浓度与 8 种碳组分浓度之和的比值,通过分析天津市 PM_{2.5} 中 8 种碳组分的丰度,可对其污染来源进行初步判断^[8,16]。图 4 为本研究中 8 种碳组分的丰度在城郊间以及昼夜间对比。由图 4 可得,OC2、OC3、OC4、EC1、OPC 在城郊间、昼夜间丰度值均较高,据此初步判断,燃煤和机动车尾气是天津市夏季 PM_{2.5} 中碳组分主要来源。天津作为北方重要的工业中心,工业发达,燃煤烟尘排放量较大。同时天津市作为人口过千万的发达城市,机动车需求量较大,由公安部发布的统计数据可知,截至 2019 年,机动车保有量超过 300 万辆,大量机动车的运行必然造成机动车尾气排放量较大。

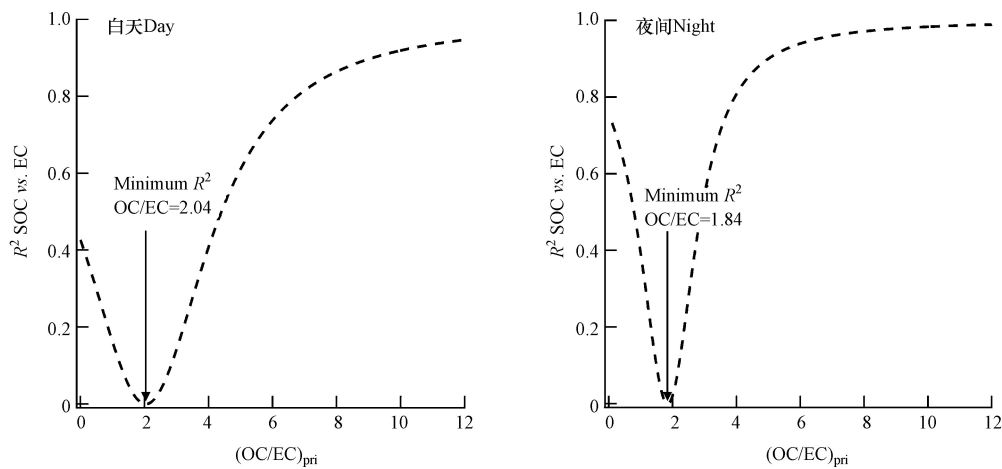


图 3 MRS 模型拟合结果
Fig.3 Results fitted by MRS model

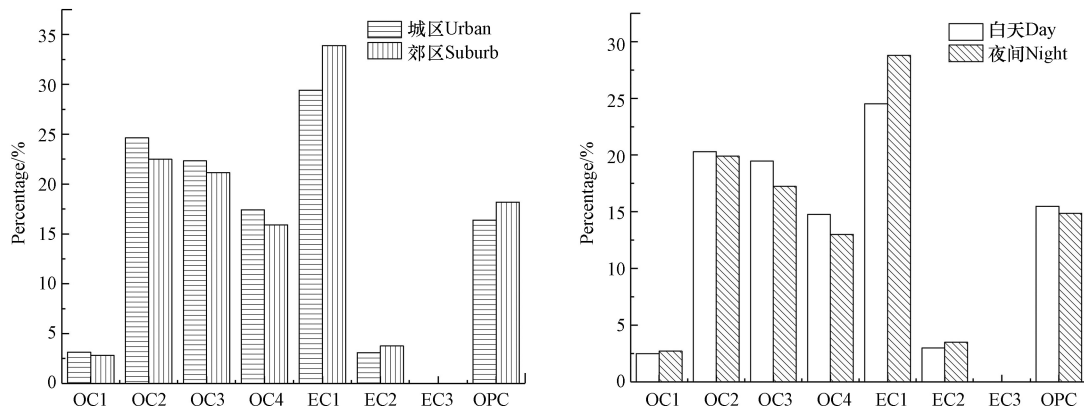


图 4 各碳组分丰度的时空对比分析
Fig.4 Spatial and temporal Comparison of the abundance of carbon components

为了对天津市 PM_{2.5} 中碳组分的来源进一步分析,本研究采用 SPSS22.0 分别针对城区与郊区大气 PM_{2.5} 中的 8 种碳组分进行主成分分析,结果如表 4 所示。针对城区分析共提取出 2 个因子,贡献率达到 74.64%。因子 1 解释了 58.989% 的变化量,其中 OC3、OC4、EC1、OPC 作用显著,表明燃煤和机动车尾气排放是主要贡献源;因子 2 解释了 15.651% 的变化量,EC2 作用显著,表明柴油车尾气排放作贡献较大。针对郊区分析共提取出 2 个因子,贡献率达到 76.277%。因子 1 解释了 62.121% 的变化量,其中 OC3、OC4 作用显著,表明燃煤和机动车尾气排放贡献较大;因子 2 解释了 14.156% 的变化量,EC3 作用显著,表明柴油车尾气排放作主要贡献。

表 4 主成分分析结果

Table 4 The results of principal component analysis

组分 Component	市区Urban		郊区Suburb	
	因子1 Factor 1	因子2 Factor 2	因子1 Factor 1	因子2 Factor 2
OC1	0.654	0.577	0.793	0.129
OC2	0.860	0.413	0.883	0.313
OC3	0.906	0.030	0.941	0.093
OC4	0.967	0.114	0.908	0.175
EC1	0.900	-0.033	0.705	0.608
EC2	-0.011	0.943	-0.567	0.004
EC3	-0.285	0.193	0.010	0.980
OPC	0.845	0.022	0.823	0.063
解释方差/%	58.989	15.651	62.121	14.156
特征值	4.719	1.252	4.970	1.133

综上所述,燃煤与机动车尾气排放是天津市 PM_{2.5} 中碳组分的主要来源.天津市是北方重要工业中心,工业发达,人口数量大,夏季工业燃煤和生产生活耗电量较大;同时,天津市机动车保有量较大,物流量大,油品消耗量大;据此,判断燃煤和尾气排放是天津市 PM_{2.5} 中碳组分的主要来源.

3 结论 (Conclusion)

(1) 天津市夏季城区 PM_{2.5}、OC、EC 平均浓度分别为 (53.4±20.8)、(8.72±2.56)、(1.67±0.90) μg·m⁻³, 郊区 PM_{2.5}、OC、EC 平均浓度分别为 (54.2±24.5)、(7.54±2.50)、(1.82±1.06) μg·m⁻³. 白天 PM_{2.5}、OC、EC 平均浓度分别为 (47.3±16.1)、(8.7±2.1)、(1.5±0.6) μg·m⁻³, 夜间 PM_{2.5}、OC、EC 平均浓度分别为 (60.2±26.2)、(7.5±2.9)、(2.0±1.2) μg·m⁻³. OC 浓度表现为城区高于郊区,白天高于夜间; EC 及 PM_{2.5} 浓度表现为郊区高于城区,夜间高于白天.总体上与国内其他城市相比,天津市 PM_{2.5} 中 OC 百分含量较高, EC 百分含量较低.

(2) OC 和 EC 相关性分析结果表明,郊区 OC 与 EC 的相关性弱于城区,表明城区 OC 与 EC 的来源更为一致.白天的 OC、EC 相关性弱于夜间,表明白天 OC、EC 来源较夜间复杂,可能与白天存在更多 SOC 污染有关.

(3) OC/EC 比值分析可得,城区 OC/EC 比值高于郊区,可能与城区燃煤源和餐饮源等排放 OC 较多,以及郊区机动车和农用机械排放 EC 较多有关;白天 OC/EC 高于夜间,可能由于白天产生 SOC 更多.

(4) 对昼夜 SOC 分别进行估算,白天 SOC 浓度为 (5.71±1.35) μg·m⁻³,夜间 SOC 浓度为 (3.81±1.20) μg·m⁻³. 昼夜均存在一定的 SOC 污染,浓度差异表现为白天>夜间.夏季白天湿度较低,气温较高,光照时间长且太阳辐射强,促使光化学反应加剧,进而促使生成 SOC 更多,最终导致白天 SOC 污染比夜间更为严重.

(5) 丰度分析与主成分分析结果表明,天津市夏季城郊区 PM_{2.5} 中碳组分主要来源于燃煤和机动车尾气排放.

参考文献 (References)

- [1] 张蕾,姬亚芹,王士宝,等.盘锦市冬季PM_{2.5}水溶性离子特征及来源分析[J].环境科学,2018,39(6):2521-2527.
ZHANG L, JI Y Q, WANG S B, et al. Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter in Panjin [J]. Environmental Science, 2018, 39(6): 2521-2527 (in Chinese).
- [2] QIAO T, ZHAO M F, XIU G L, et al. Simultaneous monitoring and compositions analysis of PM₁ and PM_{2.5} in Shanghai: Implications for characterization of haze pollution and source apportionment [J]. Science of the Total Environment, 2016, 557: 386-394.
- [3] TAN J H, ZHANG L M, ZHOU X M, et al. Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Lanzhou, China [J]. Science of The Total Environment, 2017, 601/602: 1743-1752.
- [4] CAO J J, LEE S C, HO K F, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(11): 1451-1460.

- [5] BLANCHARD C L, HIDY G M, TANENBAUM S, et al. Carbon in southeastern U. S. aerosol particles: Empirical estimates of secondary organic aerosol formation [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(27): 6710-6720.
- [6] JACOBSON M Z. Strong radiative heating due to mixing state of black carbon in atmospheric aerosol [J]. *Nature*, 2001, 409(6821): 695-697.
- [7] 孟昭阳, 张怀德, 蒋晓明, 等. 太原冬季PM_{2.5}中有机碳和元素碳的变化特征 [J]. *应用气象学报*, 2007, 18(4): 524-531.
MENG Z Y, ZHANG H D, JIANG X M, et al. Characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} during winter in Taiyuan [J]. *Journal of Applied Meteorological Science*, 2007, 18(4): 524-531(in Chinese).
- [8] 王伟, 姬亚芹, 赵哲, 等. 鞍山城区夏季PM_{2.5}中碳组分污染特征及来源 [J]. *环境工程技术学报*, 2015, 5(2): 91-96.
WANG W, Ji Y Q, ZHAO Z, et al. Pollution characteristics of carbon fractions in PM_{2.5} and their sources in urban area of Anshan city in summer [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2015, 5(2): 91-96(in Chinese).
- [9] OFFENBERG J H, BAKER J E. Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(10): 1509-1517.
- [10] TAO J, HO K F, CHEN L G, et al. Effect of chemical composition of PM_{2.5} on visibility in Guangzhou, China, 2007 spring [J]. *Particuology*, 2009, 7(1): 68-75.
- [11] 姚青, 赵普生, 韩素芹, 等. 天津城区PM_{2.5}中碳组分污染特征分析 [J]. *环境化学*, 2014, 33(3): 404-410.
YAO Q, ZHAO P S, HAN S Q, et al. Pollution character of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} in Tianjin City [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(3): 404-410(in Chinese).
- [12] 史国良, 陈刚, 田瑛泽, 等. 天津大气PM_{2.5}中碳组分特征和来源分析 [J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(1): 1-7.
SHI G L, CHEN G, TIAN Y Z, et al. Characteristic and sources of carbon fractions in PM_{2.5} in Tianjin urban area [J]. *Environmental Pollution Control*, 2016, 38(1): 1-7(in Chinese).
- [13] 李立伟, 肖致美, 陈魁, 等. 京津冀区域PM_{2.5}中碳组分污染特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(4): 1306-1316.
LI L W, XIAO Z M, CHEN K, et al. Characteristics of carbonaceous species of PM_{2.5} in the region of Beijing, Tianjin and Hebei, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(4): 1306-1316(in Chinese).
- [14] 霍静, 李彭辉, 韩斌, 等. 天津秋冬季PM_{2.5}碳组分化学特征与来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2011, 31(12): 1937-1942.
HUO J, LI P H, HAN B, et al. Character and source analysis of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} during autumn-winter period, Tianjin [J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(12): 1937-1942(in Chinese).
- [15] 徐伟, 傅宗玖, 陈晋轩, 等. 天津武清冬季PM_{2.5}含碳组分的逐时观测及分析 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2016, 52(3): 409-419.
XU W, FU Z M, CHEN J X, et al. Ground-based measurement and variation analysis of carbonaceous aerosols in Wuqing [J]. *Environmental Science, Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2016, 52(3): 409-419(in Chinese).
- [16] 马丽, 余晔, 王博, 等. 兰州春夏季PM₁₀碳组分昼夜变化特征与来源分析 [J]. *环境科学*, 2017, 38(4): 1289-1297.
MA L, YU Y, WANG B, et al. Day-night variation and source apportionment of carbonaceous aerosols in PM₁₀ during spring and summer of Lanzhou [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4): 1289-1297(in Chinese).
- [17] ZHANG R J, CAO J J, LEE S C, et al. Carbonaceous aerosols in PM₁₀ and pollution gases in winter in Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(5): 564-571.
- [18] 李建军, 沈振兴, 同帆, 等. 西安冬春季PM₁₀中碳气溶胶的昼夜变化特征 [J]. *环境科学*, 2009, 30(5): 1506-1513.
LI J J, SHEN Z X TONG Z, et al. Day- night variation of carbonaceous aerosols in PM₁₀ during winter and spring over Xi'an [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(5): 1506-1513(in Chinese).
- [19] PATHAK R K, WANG T, HO K F, et al. Characteristics of summertime PM_{2.5} organic and elemental carbon in four major Chinese cities: Implications of high acidity for water-soluble organic carbon (WSOC) [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(2): 318-325.
- [20] RAM K, SARIN M M. Day-night variability of EC, OC, WSOC and inorganic ions in urban environment of Indo-Gangetic Plain: Implications to secondary aerosol formation [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(2): 460-468.
- [21] CABADA J C, PANDIS S N, SUBRAMANIAN R, et al. Estimating thesecondary organic aerosol contribution to PM_{2.5} using the EC tracer method special issue of aerosol science and technology on findings from the fine particulate matter supersites program [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2004, 38(S1): 140-155.
- [22] 金陶胜, 陈东, 付雪梅, 等. 基于油耗调查的2010年天津市农业机械排放研究 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(8): 2148-2152.
JIN T S, CHEN D, FU X M, et al. Estimation of agricultural machinery emissions in Tianjin in 2010 based on fuel consumption [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(8): 2148-2152(in Chinese).
- [23] 赵静琦, 姬亚芹, 李越洋, 等. 天津市道路车流量特征分析 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(3): 399-405.
ZHAO J Q, Ji Y Q, LI Y Y, et al. Distribution characteristics of traffic volume for typical roads in Tianjin [J]. *Research of Environmental Science*, 2019, 32(3): 399-405(in Chinese).
- [24] YANG F, HUANG L, DUAN F, et al. Carbonaceous species in PM_{2.5} at a pair of rural/urban sites in Beijing, 2005—2008 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(15): 7893-7903.
- [25] 李瑾, 李建军, 吴灿, 等. 关中典型城市及农村夏季PM_{2.5}的化学组成对比 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(12): 4415-4425.
LI J, LI J J, WU C, et al. Comparison on the chemical composition of PM_{2.5} in the urban and rural regions of Guanzhong plain, China [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(12): 4415-4425(in Chinese).
- [26] 张灿, 周志恩, 翟崇治, 等. 基于重庆本地碳成分谱的PM_{2.5}碳组分来源分析 [J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 810-819.
ZHANG C, ZHOU Z E, ZHAI C Z, et al. Carbon source apportionment of PM_{2.5} in Chongqing based on local carbon profiles [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(3): 810-819(in Chinese).
- [27] 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 Y, LIU B S, BI X H, 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 (in Chinese).
- [28] 古金霞. 天津市PM_{2.5}污染特征及灰霾等级评价方法研究[D]. 天津: 南开大学, 2010.
- GU J X. The contaminative characters of PM_{2.5} and method of haze grade estimation in Tianjin[D]. Tianjin: Nankai University, 2010(in Chinese).
- [29] 曾兆荷, 张海潇, 赵云卿, 等. 南京北郊秋冬季PM_{2.5}中水溶性有机碳的研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(11): 3659-3667.
- ZENG Z H, ZHANG H X, ZHAO Y Q, et al. The study of watersoluble organic carbon in PM_{2.5} during winter and summer in the northern suburb of Nanjing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(11): 3659-3667(in Chinese).
- [30] 国纪良, 姬亚芹, 马妍, 等. 盘锦市秋冬季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 J L, JI Y Q, MA Y, 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(in Chinese).
- [31] 安欣欣, 张大伟, 冯鹏, 等. 北京城区夏季PM_{2.5}中碳组分和二次水溶性无机离子浓度特征 [J]. *环境化学*, 2016, 35(4): 713-720.
- AN X X, ZHANG D W, FENG P, et al. Characteristics of carbon components and secondary watersoluble inorganic ions in PM_{2.5} in summer in urban Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(4): 713-720(in Chinese).
- [32] 刘晶晶, 胡献舟, 黄凤莲, 等. 广州PM_{2.5}中有机碳和元素碳的污染特征 [J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2019, 34(4): 111-117.
- LIU J J, HU X Z, HUANG F L, et al. Characteristics of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in PM_{2.5} in Guangzhou, China [J]. *Journal of Hunan University of Science & Technology(Natural Science Edition)*, 2019, 34(4): 111-117(in Chinese).
- [33] 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 S P, WANG L T, ZHAO L, et al. Concentrations, sources and changes of carbon fractions in PM_{2.5} in Handan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(9): 2873-2880(in Chinese).
- [34] 刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 等. 菏泽市PM_{2.5}碳组分季节变化特征 [J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 4943-4950.
- LIU Z J, WU J H, ZHANG Y F, et al. Seasonal variation of carbon fractions in PM_{2.5} in Heze [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12): 4943-4950(in Chinese).
- [35] 田莎莎, 张显, 卞思思, 等. 沈阳市PM_{2.5}污染组分特征及其来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(2): 487-496.
- TIAN S S, ZHANG X, BIAN S S, et al. Characteristics of PM_{2.5} pollution components and their sources in Shenyang [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(2): 487-496(in Chinese).
- [36] 张伟, 姬亚芹, 李金, 等. 鞍山市秋冬季PM_{2.5}中碳组分化学特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(5): 1657-1662.
- ZHANG W, JI Y Q, LI J, et al. The characteristics and source apportionment of carbon fractions in PM_{2.5} during summer-winter period in Anshan City [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(5): 1657-1662(in Chinese).
- [37] 成海容, 王祖武, 冯家良, 等. 武汉市城区大气PM_{2.5}的碳组分与源解析 [J]. *生态环境学报*, 2012, 21(9): 1574-1579.
- CHENG H R, WANG Z W, FENG J L, et al. Carbonaceous species composition and source apportionment of PM_{2.5} in urban atmosphere of Wuhan [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(9): 1574-1579(in Chinese).
- [38] TURPIN B J, HUNTZICKER J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(23): 3527-3544.
- [39] 白志鹏, 李伟芳. 二次有机气溶胶的特征和形成机制 [J]. *过程工程学报*, 2008, 8(1): 202-208.
- BAI Z P, LI W F. Characteristics and formation mechanism of secondary organic aerosol [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2008, 8(1): 202-208(in Chinese).
- [40] CHOW J C, WATSON J G, LU Z, et al. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(12): 2079-2112.
- [41] 李杏茹, 李东, 刁贺玲, 等. 山东禹城夏季PM_{2.5}中碳质组分污染特征 [J]. *环境化学*, 2017, 36(10): 2194-2205.
- LI X R, LI D, DIAO H L, et al. Pollution characteristics of carbonaceous components in summer PM_{2.5} in Yucheng, Shandong Province [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10): 2194-2205(in Chinese).
- [42] 刘丽, 郭瑞英, 沈振兴, 等. 西安冬、夏季大气PM₁₀化学组成的昼夜污染特征 [J]. *地球环境学报*, 2012, 3(5): 1053-1059.
- LIU L, GUO R Y, SHEN Z X, et al. Day-night pollution characteristics of PM₁₀ during winter and springover Xi'an [J]. *Journal of Earth Environment*, 2012, 3(5): 1053-1059(in Chinese).
- [43] MILLET D B, DONAHUE N M, PANDIS S N, et al. Atmospheric volatile organic compound measurements during the pittsburgh air quality study: results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2005, 110(D7): 1-17.
- [44] WU C, YU J Z. Determination of Primary combustion source organic carbon-to-elemental carbon (OC/EC) ratio using ambient OC and EC measurements: Secondary OC-EC correlation minimization method [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(8): 1-25.
- [45] JI D S, GAO M, MAENHAUT W, et al. The carbonaceous aerosol levels still remain a challenge in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China: Insights from continuous high temporal resolution measurements in multiple cities [J]. *Environment International*, 2019, 126: 171-183.
- [46] HAMILTON R S, MANSFIELD T A. Airborne particulate elemental carbon: Its sources, transport and contribution to dark smoke and soiling [J]. *Atmospheric Environment Part A General Topics*, 1991, 25(3): 715-723.