

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020091503

于涛, 刘亚妮, 任丽红, 等. 中国典型沿海城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分的污染特征及来源解析[J]. 环境化学, 2022, 41(1): 113-124.

YU Tao, LIU Yani, REN Lihong, et al. Pollution characteristics and sources analysis of carbon components in PM<sub>2.5</sub> in winter at typical coastal cities of China[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (1): 113-124.

## 中国典型沿海城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分的 污染特征及来源解析\*

于涛<sup>1</sup> 刘亚妮<sup>1,2</sup> 任丽红<sup>2\*\*</sup> 杨小阳<sup>2</sup> 高元官<sup>2</sup>  
李刚<sup>2</sup> 张佳浩<sup>2</sup> 陈卓囡<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学, 兰州, 730050; 2. 中国环境科学研究院, 北京, 100012)

**摘要** 为研究中国典型沿海城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分的污染特征及来源, 于 2018 年 12 月 5 日—2019 年 1 月 30 日分别在天津 (TJ)、上海 (SH) 和青岛 (QD) 同步采集 PM<sub>2.5</sub> 样品. 结果表明, 天津、上海和青岛 PM<sub>2.5</sub> 的平均浓度分别为 (116.96±66.93)、(31.21±25.62)、(74.93±54.60) μg·m<sup>-3</sup>, OC 和 EC 的空间分布均为天津 (18.69±7.95) μg·m<sup>-3</sup> 和 (4.98±2.08) μg·m<sup>-3</sup>>青岛 (16.45±8.94) μg·m<sup>-3</sup> 和 (2.01±1.04) μg·m<sup>-3</sup>>上海 (7.28±3.11) μg·m<sup>-3</sup> 和 (1.05±1.25) μg·m<sup>-3</sup>. 3 个站点的 OC 和 EC 均呈现较好的相关性, 表明 OC 和 EC 具有相似的来源; OC/EC 比值范围在 2.37—7.53、5.47—46.41 和 4.77—13.36 之间, 证明各采样点均存在二次有机碳 (SOC) 的生成; 采用最小 R<sup>2</sup> 法 (MRS) 估算 SOC 浓度, 得到 3 个采样点 SOC 的平均质量浓度为 (5.09±4.68)、(3.90±1.65)、(4.21±4.31) μg·m<sup>-3</sup>, 分别占 OC 总量的 27.2%、55.8% 和 19.5%, 其中上海的 SOC 在 OC 中的占比最大, 说明上海二次有机碳污染较为严重, 这主要归因于冬季严重污染源排放和有利的二次转化气象条件, 而天津和青岛的碳组分主要来自污染源的直接排放. 主成分分析 (PCA) 结果发现, 天津 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分主要来源于道路尘、生物质燃烧和机动车尾气, 上海 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分主要来源于生物质燃烧、道路扬尘和机动车尾气. 青岛 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分主要来源于道路扬尘、机动车尾气. 后向轨迹聚类分析表明, 来自西北方向的气团对天津的影响较大, PM<sub>2.5</sub> 和碳组分的浓度值最大; 而对上海而言, 主要受北方气溶胶经过海面又传输回上海的气团的影响; 青岛站点主要受华北地区污染物和本地排放源的影响.

**关键词** 典型城市, PM<sub>2.5</sub>, 碳组分, 最小 R<sup>2</sup> 法 (MRS 法), 来源分析.

## Pollution characteristics and sources analysis of carbon components in PM<sub>2.5</sub> in winter at typical coastal cities of China

YU Tao<sup>1</sup> LIU Yani<sup>1,2</sup> REN Lihong<sup>2\*\*</sup> YANG Xiaoyang<sup>2</sup> GAO Yuanguan<sup>2</sup>  
LI Gang<sup>2</sup> ZHANG Jiahao<sup>2</sup> CHEN Zhuojiong<sup>2</sup>

(1. Lanzhou University of Technology, Lanzhou, 730050, China;

2. Chinese Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China)

**Abstract** To investigate the pollution characteristics and sources of carbonaceous species in PM<sub>2.5</sub>, samples were collected at three sites simultaneously from Dec.5, 2018 to Jan.30, 2019 in Tianjin

2020 年 9 月 15 日收稿 (Received: September 15, 2020).

\* 中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (2019YSKY-025, JY-41375133) 和国家自然科学基金 (41705136) 资助.

**Supported by** Basic Scientific Research Funds in Nation Nonprofit Institutes of the Chinese Research Academy of Environmental Sciences (2019YSKY-025, JY-41375133) and National Natural Science Foundation of China (41705136).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 13611120145, E-mail: renlh@craes.org.cn

(TJ), Shanghai(SH) and Qingdao(QD). The result showed that the average mass concentrations of  $PM_{2.5}$  were  $(116.96 \pm 66.93)$ ,  $(31.21 \pm 25.62)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  and  $(74.93 \pm 54.60)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . The spatial distribution of OC and EC shows the order of TJ  $(18.69 \pm 7.65)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $(4.98 \pm 2.08)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  > QD  $(16.45 \pm 8.94)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $(2.01 \pm 1.04)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  > SH  $(7.28 \pm 3.11)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $(1.05 \pm 1.25)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . The good correlation between OC and EC indicated the similar OC and EC sources. The OC/EC ratios were 2.37—7.53, 5.47—46.41 and 4.77—13.36 at TJ, SH and QD, respectively, showing that SOC exists at all sampling sites. The SOC concentration was estimated by MRS (minimum r squared method). The average mass concentrations of SOC at three sampling sites were  $(5.09 \pm 4.68)$ ,  $(3.90 \pm 1.65)$  and  $(4.21 \pm 4.31)$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , accounting for 27.2%, 55.8% and 19.5% of the OC, respectively. Among them, the secondary carbonaceous pollution in SH is the most serious, and which is caused by severe pollution emissions and favorable meteorological conditions benefitting the secondary organic carbon formation, while carbon components in TJ and QD mainly comes from the primary emission. PCA analysis shows that the carbon components of  $PM_{2.5}$  at TJ are mainly from coal combustion, biomass combustion and motor vehicle exhaust, while at SH they are mainly from biomass combustion, road dust and motor vehicle exhaust. The carbon components at QD mainly come from road dust, motor vehicle exhaust and diesel vehicle exhaust. The backward trajectory analysis shows that the air mass from the northwest has a great influence on TJ, and the concentrations of  $PM_{2.5}$  and carbon components are the largest, while for the sites at SH and QD, the concentrations of carbon components and  $PM_{2.5}$  originating from the air mass in the middle of Hebei Province are the highest, indicating that the two cities are more affected by the transport of the surrounding areas.

**Keywords** typical cities,  $PM_{2.5}$ , carbon component, minimum  $R^2$  squared method (MRS), source analysis.

大气细颗粒物( $PM_{2.5}$ )对全球空气质量和人类健康都有重要的作用. 碳组分是  $PM_{2.5}$  的主要组成成分之一<sup>[1]</sup>, 主要包括有机碳(OC)和元素碳(EC)及少量的碳酸盐酸(CC), 其中 CC 含量不超过总碳(TC)的 5%, 故不考虑<sup>[2-3]</sup>. 一般认为 EC 为惰性污染物, 主要来自燃料的不完全燃烧, 由污染源直接排放, 环境中的 EC 主要分为焦炭(Char-EC)和烟炱(Soot-EC)2个部分<sup>[4-5]</sup>, Char-EC 定义为燃料燃烧后固体残渣中的 EC, Soot-EC 定义为燃烧后气相挥发物质再凝结形成的 EC. OC 包括一次有机碳(POC)和二次有机碳(SOC)<sup>[6-8]</sup>. 有研究表明, 大气中 85% 的 EC 和 82% 的 OC 均富集于  $PM_{2.5}$  中<sup>[9]</sup>. OC 和 EC 对大气消光和人体健康等都产生重要影响<sup>[10-12]</sup>. 其中 EC 具有石墨样的结构, 是光吸收的主要贡献者<sup>[13]</sup>; OC 可以散射光, 并与 EC 一起对云的性质产生影响, 从而对辐射强迫产生影响<sup>[14]</sup>, 因此对碳组分的研究一直是国内外研究热点<sup>[15]</sup>. 李立伟等<sup>[16]</sup>研究了京津冀区域  $PM_{2.5}$  中碳组分污染特征, 发现京津冀区域有显著的 SOC 生成. 徐少才等<sup>[17]</sup>对青岛市  $PM_{2.5}$  化学组分特征研究发现  $PM_{2.5}$  中占比较高的是碳组分且存在 SOC 污染. 张懿华等<sup>[18]</sup>对上海城区  $PM_{2.5}$  中 OC 和 EC 进行了研究, 发现生物质燃烧、燃煤排放以及道路尘是上海城区  $PM_{2.5}$  中碳组分的主要来源. Ryou 等<sup>[19]</sup>对韩国  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  的来源研究发现机动车和二次气溶胶是韩国  $PM_{2.5}$  影响最大的来源. Park 等<sup>[20]</sup>对北京、首尔和长崎  $PM_{2.5}$  及其化学成分特征研究发现要在东亚地区实施有效的  $PM_{2.5}$  减排计划, 应同时考虑  $PM_{2.5}$  的长距离输送来源和本地来源.

由于人类在沿海地区进行如海上运输、港口作业和建筑活动等频繁活动, 许多关于  $PM_{2.5}$  组成和来源的研究已在沿海城市进行<sup>[21]</sup>. 天津不仅是华北地区的超大城市之一, 也是重要的港口城市, 近些年天津作为“京津冀一体化”大气污染联防联控的重要一环, 大气污染状况一直是关注的热点<sup>[22]</sup>; 而位于长江三角洲入海口的上海既是中国南方特大商业和工业城市, 也是世界上最大的港口之一<sup>[23]</sup>. 青岛是东部沿海地区重要的度假旅游城市, 虽然主城区的  $PM_{2.5}$  颗粒物研究时间较早<sup>[24]</sup>. 但总体而言, 目前, 对中国沿海地区的研究均只集中在其中某一区域(如京津冀、长三角和珠三角), 或只是单纯的针对某

一个城市的浓度、来源解析以及对人体健康影响等方面的研究<sup>[25-26]</sup>, 对北方和南方城市进行多点位同步观测研究十分有限<sup>[27-29]</sup>, 不能完全反映 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分整体污染特征, 对碳组分来源及形成机制的认识还不够充分. 本次研究的 3 个典型沿海城市分别为北方的天津和青岛以及南方的上海, 天津和青岛是我国北方重要的工业城市, 近年来随着城市经济和交通运输快速发展, 大气环境压力增大. 上海是一个人口稠密且经济发达的超大型城市, 其环境空气质量的变化与人们的生活密切相关, 备受关注.

本研究于 2018 年 12 月 5 日—2019 年 1 月 30 日, 对中国典型沿海城市(天津、上海和青岛)3 个站点 PM<sub>2.5</sub> 滤膜样品同步进行采集和分析, 对比研究 PM<sub>2.5</sub> 中 OC、EC 的浓度水平及污染特征、结合 SOC 的污染特征, 同时利用 PCA、后向轨迹对碳组分的来源及传输路径进行分析. 研究结果将有助于全面地了解中国典型沿海城市 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分的演变特征, 对大气污染防治工作提供参考依据.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 采样时间和地点

本研究于 2018 年 12 月 5 日—2019 年 1 月 30 日, 在中国 3 个典型沿海城市天津、上海和青岛城市的 3 个采样点对 PM<sub>2.5</sub> 同步开展滤膜采样, 采样时段为每日 10:00—次日 09:00, 每日各采集 1 个样品, 共采集有效 PM<sub>2.5</sub> 样品 113 个, 其中天津 33 个、上海 30 个和青岛 50 个. 各采样点的详细描述见表 1.

表 1 采样点位情况

Table 1 Details for the sampling sites

城市 Cites	编号 Code number	点位名称 Sites	经纬坐标 Latitude and longitude	海拔高度/m Altitude	点位概况 Site description
天津	TJ	天津大学卫津路校区	N39°6'59.6268", E117°10'47.4744"	8	校园内, 周边污染较少
上海	SH	上海东滩鸟类国家级自然保护区	N31°30'53.58", E121°58'16"	2	周边居民少, 污染源少
青岛	QD	青岛市环境保护局崂山分局	N36°06'23.23", E120°27'27.55"	15	周边居民少, 污染源少

### 1.2 采样仪器与方法

采样仪器选用国产武汉天虹 TH16-A 型四通道采样器进行采样, 采样流量为每个通道 16.7 L·min<sup>-1</sup>. 在每个受体采样点位放置 1 台采样器采样, 一台采样器有 4 个通道, 同时采集 2 个 PM<sub>2.5</sub> 和 2 个 PM<sub>10</sub> 样品, 其中两张特氟龙膜(P 膜)采集 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的无机元素, 两张石英滤膜(Q 膜)采集 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 的碳组分和水溶性离子. 采样前将 Q 膜以 800 °C 在马弗炉中烘焙 2 h, 冷却至室温后放入恒温恒湿箱中平衡 72 h. 采样前后滤膜的称重使用精度为十万分之一(10 μg)的电子天平进行称量, 且天平室温度应维持在 15—35 °C 之间, 相对湿度<40%. 滤膜称量前须经过静电消除器去除静电, 并做到快速称重滤膜, 称量 1 次后, 再次放入干燥器内, 隔 24 h 进行第 2 次称重, 每次称重滤膜至衡重, 结果精确至 0.1 mg 并保证 2 次称量之差不大于 0.5 mg 即为衡重. 样品采集完毕后将采完样品的滤膜先放置玻璃干燥器中, 当需称重时重复空白滤膜的称重程序, 计算两次的称重差, 做浓度的计算.

碳组分分析使用热/光碳气溶胶分析仪(Sunset Laboratory Inc, 美国), 采用热光透射法(Thermal-optical transmission, TOT), 遵循美国 EPA 推荐的 NIOSH 4050 分析方法<sup>[30-31]</sup>, 分别得到 OC 的 4 个组分(OC1、OC2、OC3、OC4)和 EC 的 3 个组分(EC1、EC2、EC3), 其中 OC 被定义为 OC1+OC2+OC3+OC4+OPC, EC 定义为 EC1+EC2+EC3-OPC<sup>[32-33]</sup>. Han 等<sup>[34]</sup>的研究, 将 EC 分为 Char-EC 和 Soot-EC, Char-EC 定义为 EC1-OPC, Soot-EC 定义为 EC2+EC3.

### 1.3 质量保证与质量控制

(1) 样品分析前后, 采用 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 标准气体对仪器进行校正;

(2) 每 15 个样品中随机抽出 1 个进行平行分析, 每周进行 2 次标准样品的测量, 标准样品的回收率为 98%—102%;

(3) 每周测量仪器的系统空白以及实验室空白。

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 $PM_{2.5}$ 及其碳组分浓度水平

由图 1 可知, 采样期间天津、上海和青岛的 3 个站点  $PM_{2.5}$  的日浓度变化范围分别为 50.66—280.79、8.15—113.07、12.19—273.53  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 均值分别为  $(116.96\pm 66.93)$ 、 $(31.21\pm 25.62)$ 、 $(74.93\pm 54.60)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (表 2)。3 个站点中天津和青岛  $PM_{2.5}$  平均质量浓度均超过我国二级日均标准值 ( $75\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 的 1.6 倍和 1.0 倍, 其中天津污染最为严重。采样期间 3 个站点日浓度  $PM_{2.5}$  的超标率分别为 66.7%、6.7% 和 34.0%。整体来看, 中国典型沿海城市冬季大气污染较为严重。

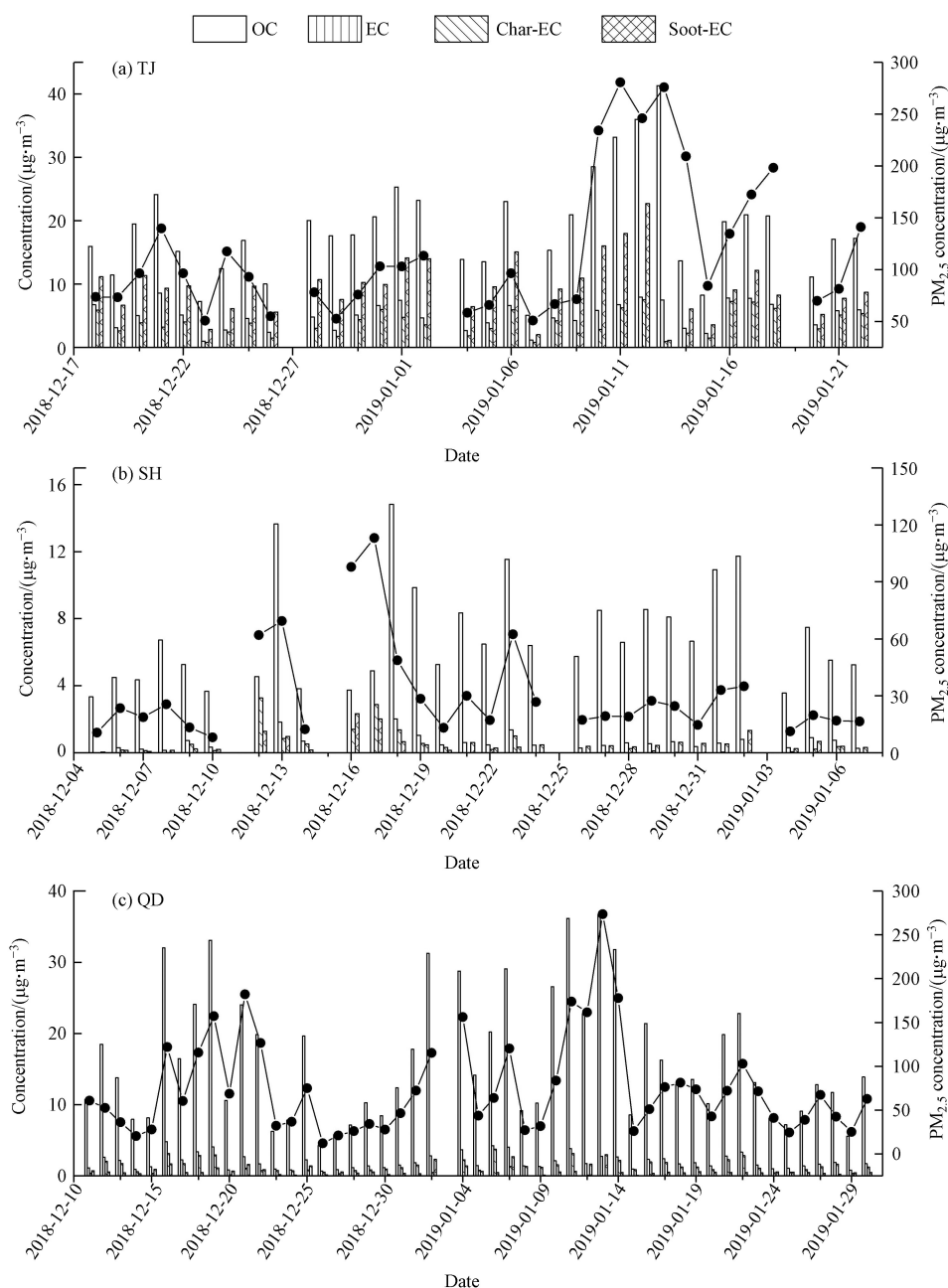


图 1 中国三个典型城市  $PM_{2.5}$  及碳组分浓度逐日变化

Fig.1 Temporal variations of  $PM_{2.5}$ , OC, EC, Char-EC and Soot-EC mass concentrations in three typical cities of China

天津、上海和青岛 3 个站点的 OC 质量浓度分别为 (18.69±7.95)、(7.28±3.11)、(16.45±8.94) μg·m<sup>-3</sup>, EC 的质量浓度分别为 (4.98±2.08)、(1.05±1.25)、(2.01±1.04) μg·m<sup>-3</sup>, OC 和 EC 浓度空间变化相似, 均为天津>青岛>上海. 天津、上海和青岛的 3 个站点 Char-EC 的质量浓度分别为 (3.77±1.97)、(0.60±0.87)、(1.33±0.88) μg·m<sup>-3</sup>, Soot-EC 的质量浓度分别为 (9.41±4.57)、(0.56±0.54)、(0.71±0.63) μg·m<sup>-3</sup>. char-EC 和 Soot-EC 的浓度均与各自的 EC 浓度变化趋势一致<sup>[35]</sup>. 整个采样期间, 天津、上海和青岛 PM<sub>2.5</sub> 中 TC (TC=OC+EC) 的平均质量浓度为 (23.66±9.65)、(7.57±3.49)、(18.47±9.85) μg·m<sup>-3</sup>, 占 PM<sub>2.5</sub> 的比例分别为 24.8%、22.1% 和 31.3%. 由此可见, 碳组分是 PM<sub>2.5</sub> 的重要组成部分.

表 2 中国典型沿海城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 OC、EC、Char-EC 和 Soot-EC 浓度水平

Table 2 Mass concentrations of PM<sub>2.5</sub>, OC, EC, Char-EC and Soot-EC the average ratios of OC/EC during winter in Chinese cities

城市 Cities	采样时间 Sampling period	平均浓度/(μg·m <sup>-3</sup> ) Mean concentration						数据来源 Data sources
		PM <sub>2.5</sub>	OC	EC	Char-EC	Soot-EC	OC/EC	
天津		116.96	18.69	4.98	3.77	9.41	4.03	
上海	2018年12月—2019年1月	31.21	7.02	0.99	0.54	0.51	14.72	本研究
青岛		74.93	16.45	2.01	1.31	0.70	8.20	
天津	2017年1月	153.3	23.5	7.8			3.0	[36]
	2016-2-22—3-22		13.1	4.3	3.7	0.7	3.0	[37]
上海	2018年12月—2019年1月	31.2	8.4	1.0	0.40	0.5	8.4	[38]
	2014年12月	67.5	9.9	3.1			3.2	[39]
	2013年12月—2014年2月	55.5	17.2	2.9			5.9	[40]
青岛	2018年12月—2019年1月	74.9	16.5	2.0	1.3	0.7	8.3	[17]
	2006年12月—2007年2月	110.0	22.1	3.0			7.1	[41]
	2014年2月	134.0	20.5	2.2			9.3	[29]

由表 2 可知, 与之前对这 3 个城市 PM<sub>2.5</sub> 碳组分研究结果相比, 本研究的 OC 和 EC 浓度都有所下降, 天津 OC 下降了 4.8 μg·m<sup>-3</sup>, EC 下降了 1.1 μg·m<sup>-3</sup>, 浓度下降比例分别为 20.4% 和 13.5%; 上海 OC 下降了 5.2 μg·m<sup>-3</sup>, EC 下降了 2 μg·m<sup>-3</sup>, 下降比例分别为 37.9% 和 66.7%; 青岛 OC 下降了 4.8 μg·m<sup>-3</sup>, EC 下降了 0.6 μg·m<sup>-3</sup>, 下降比例分别为 22.5% 和 23.1%, 表明天津、上海和青岛冬季 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分浓度较同期有所降低, 这与近年来这 3 个城市开展的一系列大气污染防治工作如机动车限行、清洁取暖和污染企业整治等管控措施密切相关.

## 2.2 OC/EC 的比值分析和 SOC 估算

OC/EC 的比值可以初步判断 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分的来源, 研究表明, 当 OC/EC 值为 1.0—4.2 时, 表明污染源为机动车尾气的排放<sup>[42]</sup>; 当 OC/EC 为 2.5—10.5 时, 表明污染源为燃煤<sup>[43]</sup>; 当 OC/EC 为 4.1—14.5 时, 表明污染源为生物质燃烧<sup>[44]</sup>; 当 OC/EC 为 32.9—81.6 时, 表明污染源主要由烹调排放造成<sup>[45]</sup>.

中国典型沿海城市 3 个站点天津、上海和青岛 OC/EC 比值分别为 4.03、14.13 和 8.20, 根据 OC/EC 比值可初步判断天津受到机动车尾气的影响, 上海受生物质燃烧的影响, 青岛主要受燃煤的影响. 研究表明<sup>[33]</sup>, OC/EC 比值大于 2, 表明二次有机碳 SOC 存在<sup>[46]</sup>. 天津、上海和青岛 OC/EC 远大于 2, 表明这 3 个城市冬季存在二次有机碳污染.

大气中挥发性有机物 (VOCs) 通过气粒反应形成的有机碳即为 SOC. Turpin 等最先提出将 EC 作为 POC 的示踪物, 得到 SOC 的浓度. 提出的经验公式如下:

$$\text{POC} = \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}} \quad (1)$$

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}} \quad (2)$$

式中, POC、SOC 分别为一次和二次有机碳的质量浓度, μg·m<sup>-3</sup>; OC 和 EC 分别表示采样期间 OC 和

EC 的日均浓度值,  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; (OC/EC)pri 指一次排放到大气中的 OC/EC 的比值. 关于 (OC/EC)pri 的确定, 通常采用 OC/EC 最小值法和 MRS(最小  $R$  平方法)<sup>[47]</sup> 确定. 本文采用 MRS(minimum r squared method, MRS) 法对 SOC 进行估算. 该方法假设连续的 (OC/EC)pri 值计算 SOC, 计算得到的 SOC 与 EC 做相关性分析, 得到最小  $R^2$  值对应的 (OC/EC)pri 值为所需的 (OC/EC)pri 值, 此时 SOC 与 EC 相关性最差, 说明二次污染影响最弱, 可以更好地反映 SOC 的污染特征. 如图 2 所示, 用 MRS 法估算的天津、上海和青岛的 (OC/EC)pri 值分别为 2.95、5.54 和 7.41. 代入式 (1), 3 个点位的 SOC 浓度为  $(5.09\pm 4.68)$ 、 $(3.90\pm 1.65)$  和  $(4.21\pm 4.31)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 分别占 OC 总量的 27.2%、55.8% 和 19.5%.

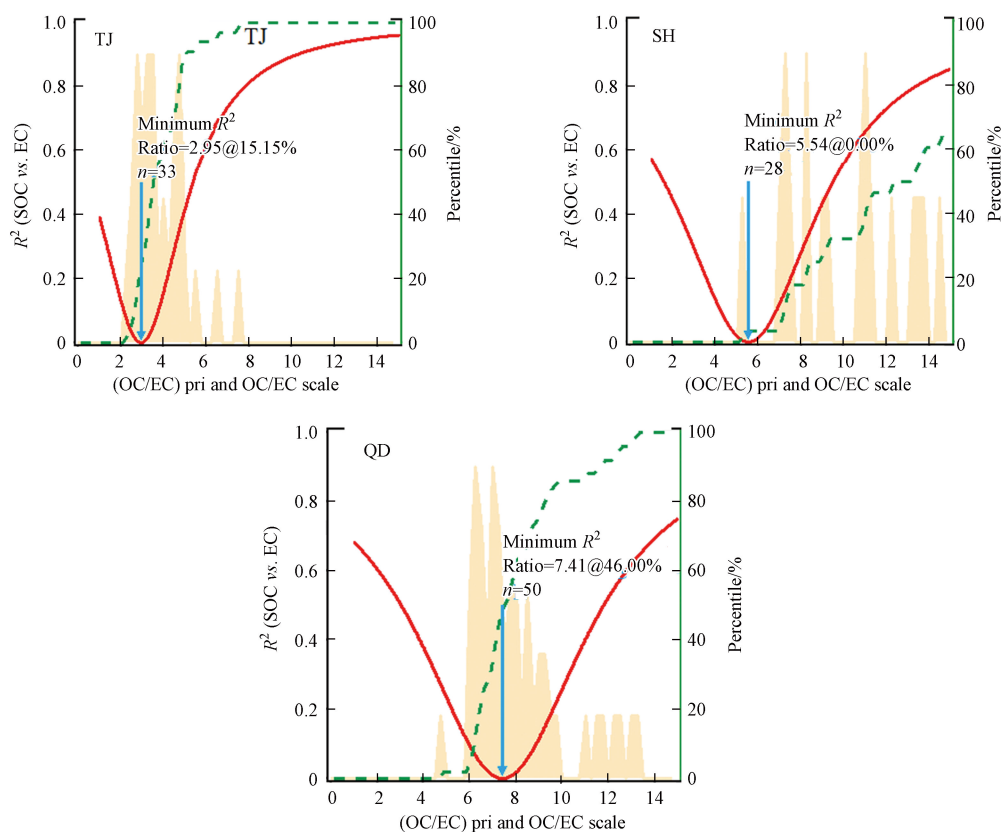


图 2 MRS 方法计算 (OC/EC)pri

注: 曲线是 SOC 和 EC 之间的决定系数 ( $R^2$ ), 作为假设的 (OC/EC)pri, 阴影区域表示测量的 OC/EC 比率的概率分布, 曲线中的最低点给出了最佳的 (OC/EC)pri, 虚线是 OC/EC 比值的累积频率曲线.

Fig.2 MRS method calculation (OC/EC)pri

为了验证本研究中该方法的适用性, 同时用 OC/EC 最小值法估算了 SOC. 用最小比值法计算出来的天津、上海和青岛的站点 SOC 浓度分别为  $(6.89\pm 5.19)$ 、 $(4.19\pm 2.00)$ 、 $(6.99\pm 5.27)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 占 OC 总量的 36.2%、59.3% 和 39.7%. 尽管有文献报道由于冬季较低的温度有利于半挥发性有机物 (SVOCs) 凝结到既有颗粒中虽然会导致用 MRS 法计算时高估 (OC/EC)pri 值<sup>[48]</sup>, 但在本研究中 MRS 方法的结果与 OC/EC 最小值法所获取的结果较为接近, 表明用 MRS 计算的结果可信. SOC 在 OC 中的占比顺序为上海 > 天津 > 青岛. 这两种方法计算出来的 SOC 在 OC 中的占比情况差距不大. 这 3 个站点 SOC 在 OC 中的占比为 36.2%—59.3%, 表明二次污染较为严重. 3 个城市 SOC 的浓度差异可能还与其他许多因素有关, 包括挥发性有机化合物 (VOCs) 的类型和浓度以及大气氧化能力的差异. 在前人对这 3 个城市的  $\text{PM}_{2.5}$  研究中, SOC 对 OC 的贡献率分别为 35.7%、38.9% 和 38.0%<sup>[28-29,18]</sup>, 可以发现本研究 SOC 对 OC 的贡献率与先前的研究结果类似.

## 2.3 来源解析

### 2.3.1 OC 和 EC 相关性分析

OC 与 EC 的相关性在一定程度上能够区分碳组分的来源, 强的相关性表明二者具有相似的污染

源<sup>[49]</sup>. 如图 3 所示天津、上海和青岛 PM<sub>2.5</sub> 中 OC 与 EC 的相关系数  $R^2$  分别为 0.58( $P<0.01$ )、0.65( $P<0.01$ ) 和 0.74( $P<0.01$ ), 说明这 3 个采样点冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 OC 和 EC 二者相关性均较强, 表明 OC 和 EC 的来源一致. 根据经验<sup>[50]</sup>, OC 与 EC 的回归方程  $OC = b \times EC + a$  中,  $b \times EC$  项代表了燃烧源直接排放的 OC,  $a$  项表明非燃烧源产生的 OC. 在图 3 中, 天津、上海和青岛点位的  $a$  项分别为 4.02、3.65 和 1.53, 其中天津和上海明显高于青岛, 表明天津和上海可能受到非燃烧源的影响比青岛大.

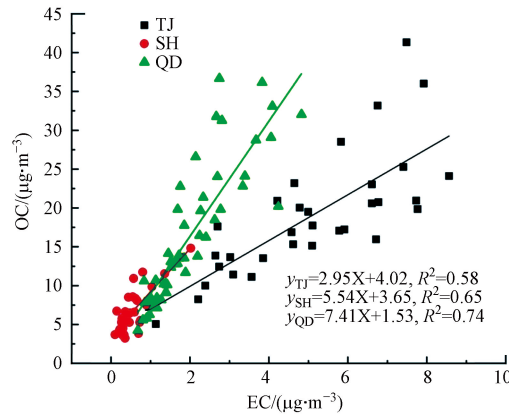


图 3 OC 与 EC 相关性

Fig.3 Correlation between OC and EC

### 2.3.2 含碳气溶胶来源分析

用 TOT 法得到了 8 种碳组分(OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、EC2、EC3、OPC), 这 8 种碳组分的丰度可以表现其一定的源谱特征.

由图 4 可见, 中国 3 个典型沿海城市的碳组分组成表现为: 天津:  $EC1 > OPC > OC3 > OC4 > OC2 > OC1 > EC2 > EC3$ , 上海和青岛均为:  $EC1 > OPC > OC3 > OC2 > OC4 > OC1 > EC2 > EC3$ ; 3 个站点 EC3 的平均浓度均接近于 0, 在此不讨论. 由此可见, 3 个城市 EC1、OPC、OC3、OC4 及 OC2 所占比重最多, 这几种成分占比总和分别为天津(87.6%)、上海(86.7%)和青岛(89.2%). 研究表明, OPC 是大气中水溶性极性化合物的主要成分<sup>[51]</sup>, OC2 主要来源为燃煤<sup>[52]</sup>, OC3、OC4 和 EC1 主要来源为道路扬尘<sup>[53]</sup>和汽车尾气的排放<sup>[54]</sup>, EC2、EC3 主要来源为柴油车尾气的排放<sup>[55]</sup>. 所以可以初步判定 3 个沿海城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分主要受机动车尾气、生物质燃烧、燃煤和道路尘排放的影响.

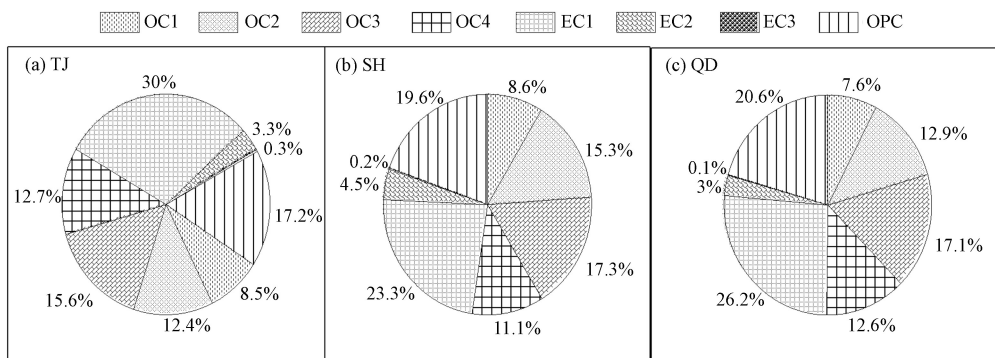


图 4 中国典型城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中 8 个碳组分的丰度

Fig.4 abundance of 8 carbon components in winter PM<sub>2.5</sub> of typical Chinese cities

为进一步了解 PM<sub>2.5</sub> 中各碳组分的潜在来源, 应用数理统计软件 (SPSS 20.0) 对 3 个采样点 PM<sub>2.5</sub> 样品中 8 种碳组分含量进行主成分分析 (PCA), 提取特征值大于 1, 累积方差贡献率大于 85% 的因子, 并采用正交旋转使不同组分的因子载荷差异化便于因子识别, 分析结果见表 3.

由表 3 可见, 天津 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分主要受 3 个因子的影响, 因子 1 中 OC1、OC3 和 OC4 的载荷值较高, 方差贡献率 37.0%, 主要代表生物质燃烧和道路扬尘的影响; 因子 2 中 EC1 和 OPC 的载荷值较

高, 方差贡献率 25.9%, 主要代表汽油车尾气的影响; 因子 3 中 EC2 的载荷值较高, 方差贡献率 24.9%, 主要代表柴油车尾气的影响, 以上因子解释方差合计 87.7%。综上, 天津  $PM_{2.5}$  中碳组分主要来源于道路尘、生物质燃烧和机动车尾气。上海  $PM_{2.5}$  中碳组分主要受 2 个因子的影响, 其中因子 1 中 OC1、OC3、OC4、EC1 和 OPC 的载荷值较高, 方差贡献率 62.3%, 表明上海受生物质燃烧、道路扬尘和汽油车尾气的影响; 因子 2 中 EC3 的载荷值较高, 主要代表了柴油车尾气的影响, 解释方差合计 91.5%。综上, 上海  $PM_{2.5}$  的碳组分主要来源于生物质燃烧、道路扬尘和机动车尾气。青岛  $PM_{2.5}$  中碳组分主要受 2 个因子的影响, 因子 1 中 OC3、OC4、EC1 和 OPC 的载荷值很高, 方差贡献率 57.4%, 主要代表了道路尘和机动车尾气的影响; 因子 2 中 EC2、EC3 的载荷值较高, 方差贡献率 32.1%, 主要代表了柴油车尾气的影响, 解释方差合计 89.2%。综上, 青岛  $PM_{2.5}$  中碳组分主要来源于道路扬尘和柴油车尾气。

表 3 碳组分主成分分析结果

Table 3 The result of principal component analysis

成分 components	天津 Tianjin			上海 Shanghai		青岛 Qingdao	
	因子1 Factor 1	因子2 Factor 2	因子3 Factor 3	因子1 Factor 1	因子2 Factor 2	因子1 Factor 1	因子2 Factor 1
OC1	<b>0.844</b>	0.034	0.434	<b>0.882</b>	0.213	0.710	0.648
OC2	0.697	0.106	0.663	0.767	0.501	0.794	0.562
OC3	<b>0.910</b>	0.248	0.092	<b>0.833</b>	0.490	<b>0.932</b>	0.244
OC4	<b>0.931</b>	0.023	-0.230	<b>0.930</b>	0.291	<b>0.969</b>	0.089
EC1	0.217	<b>0.920</b>	-0.027	<b>0.903</b>	0.369	<b>0.897</b>	0.353
EC2	-0.035	0.135	<b>0.944</b>	0.664	0.700	0.368	<b>0.815</b>
EC3	0.121	-0.421	0.632	0.246	<b>0.937</b>	0.107	<b>0.870</b>
OPC	0.059	<b>0.978</b>	0.028	<b>0.864</b>	0.460	<b>0.820</b>	0.473
方差贡献率	37.0%	25.9%	24.8%	62.3%	29.2%	57.1%	32.1%
累积方差贡献率	37.0%	62.9%	87.7%	62.3%	91.5%	57.1%	89.2%

### 2.3.3 后向轨迹分析

为了研究外来输送对本次采样点位的影响, 基于 Meteoinfo 的 TrajStat<sup>[55]</sup> 软件对天津、上海和青岛 3 个城市的气团进行聚类分析(轨迹数据来源于 <ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/reanalysis>, 轨迹起始高度为 500 m, 后推时间为 48 h, 采用当地时间 00:00 的数据)。依模型的算法按气团传输方向和距离进行轨迹的聚类, 并将每日  $PM_{2.5}$ 、OC 和 EC 的质量浓度数据按每天的轨迹主要所属类型统计平均, 分析不同气团影响下  $PM_{2.5}$  中碳组分可能的传播路径和来源(见图 5 和表 4)。本次采样期间, 天津和上海的气团来源主要有 4 类, 青岛的气团来源主要有 3 类。

从气团传输路径上看, 天津受第 1 类、第 2 类和第 3 类远距离传输的气团影响更大, 这 3 个气团在总轨迹线中的占比最大, 高达 83.3%; 在这 3 个气团控制下碳组分和  $PM_{2.5}$  的质量浓度均较大, OC、EC 和  $PM_{2.5}$  的平均质量浓度分别为 20.74、5.25、132.80  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 这三类气团起源于俄罗斯, 途径内蒙古中部、河北省中部和北京南部后到达天津采样点; 第四类气团起源于河北省中部通过区域传输到达天津采样点, 占比为 16.7%, 该气团控制下碳组分浓度和  $PM_{2.5}$  浓度均最小, 表明远距离传输气团携带较多的人为污染物, 致使浓度值升高对天津的影响大于本地污染物的排放。对上海而言, 第 1 类、第 2 类和第 4 类气团均属于远距离传输, 轨迹覆盖区域临近, 占比达 73.6%, 均是污染物随着冷空气南下传输所致, 其中碳组分浓度(OC、EC)和  $PM_{2.5}$  浓度均值分别为 7.22、1.07、33.83  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 第 3 类气团自黄海, 属于海洋气团, 占比为 26.5%, 对应的  $PM_{2.5}$  质量浓度略低于第 1、4 类轨迹, 虽然来自海面上的气团含有的污染物及其前体物浓度低, 但是有时也会出现来自北方气溶胶经过海面传输回到大陆并影响上海的情况, 使得上海站点的污染物浓度较高。对青岛而言, 其中第 1 类和第 2 类气团属于远距离传输, 占比达 51.0%, 第 3 类气团属于区域传输, 主要受山东省内陆城市的影响, 而起源于蒙古共和国东部途径山东省沧州、烟台市到达青岛市采样点, 在此气团控制下  $PM_{2.5}$  和 OC、EC 质量浓度均最大, 分别为 101.49、20.67、2.55  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 表明青岛站点主要受华北地区污染物和本地排放源的影响。



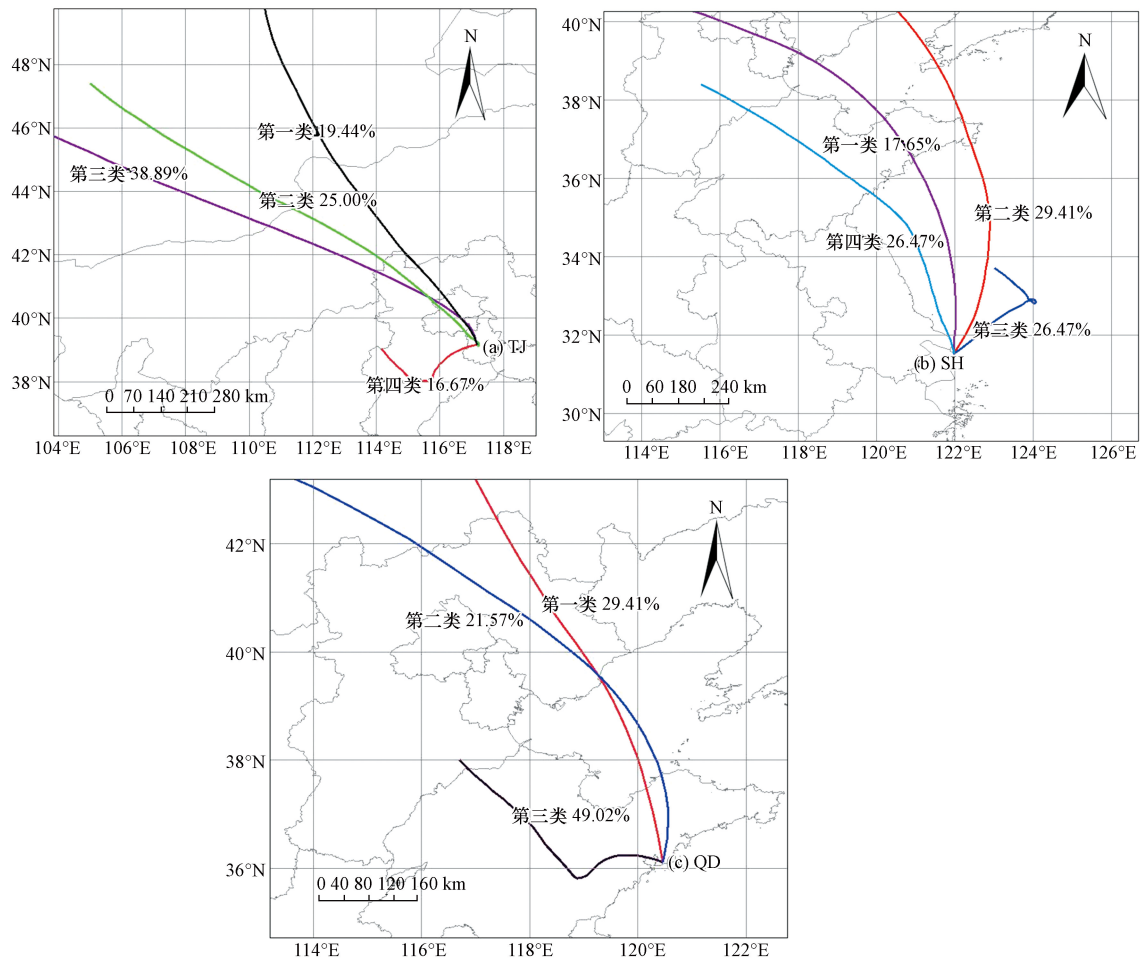


图 5 3 个城市 48 h 后向轨迹图

Fig.5 48 h backward trajectory map of typical coastal cities in China

表 4 不同气团影响下 PM<sub>2.5</sub> 及其 OC、EC 质量浓度

Table 4 Comparative diagram of PM<sub>2.5</sub> and carbon component concentration under the influence of different air masses

点位 Sites	气团类型及占比 Type and proportion of air mass	轨迹描述 Trajectory description	浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )		
			OC	EC	PM <sub>2.5</sub>
天津	第1类(19.4%)	俄罗斯南部—蒙古共和国东部—呼和浩特市—邯郸市和沧州市—北京—天津	16.51	4.41	91.43
	第2类(25.0%)	俄罗斯西南部—蒙古共和国西北部—内蒙古中部—石家庄市和唐山市—北京—天津	19.49	4.42	130.03
	第3类(38.9%)	蒙古共和国西南部—内蒙古中部—河北东北部—北京南部—天津	26.23	6.91	176.95
	第4类(16.7%)	河北省保定、沧州市—天津	15.68	4.87	87.36
上海	第1类(17.7%)	蒙古共和国东部—呼和浩特市—保定和沧州市—北京、天津市—渤海湾—威海和烟台市—黄海—上海	5.90	1.26	34.41
	第2类(29.4%)	蒙古共和国东部—呼伦贝尔和通辽市—辽宁省朝阳市、葫芦岛市—渤海湾—威海市—黄海—上海	5.83	0.54	18.64
	第3类(26.5%)	来自黄海	7.02	6.85	27.88
	第4类(26.5%)	河北省衡水市—山东省烟台和威海—黄海—上海	9.93	1.40	48.43
青岛	第1类(29.4%)	蒙古共和国东部—呼和浩特市—沧州市—渤海湾—烟台市—青岛市	20.67	2.55	101.49
	第2类(21.6%)	俄罗斯西部—蒙古共和国东南部—呼和浩特市—沧州市—渤海湾—威海和烟台市—青岛市	13.82	1.66	51.16
	第3类(49.0%)	河北省衡水市—济南、淄博—青岛市	10.50	1.30	49.96

应用本研究的结果与先前学者对同地区的研究结果对比可知,燃煤、生物质燃烧和机动车尾气对天津的碳组分贡献明显,上海周边城市对上海的  $\text{PM}_{2.5}$  及其碳组分浓度贡献较大,青岛市区 OC 和 EC 具有很好的同源性<sup>[22,17-18]</sup>。

### 3 结论(Conclusion)

(1) 采样期间中国 3 个典型沿海城市  $\text{PM}_{2.5}$  浓度的空间分布差异明显,天津、上海和青岛  $\text{PM}_{2.5}$  的平均质量浓度为  $(116.96 \pm 66.93)$ 、 $(31.21 \pm 25.62)$ 、 $(74.93 \pm 54.60) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  的日均浓度超标率分别为 66.7%、6.7% 和 34.0%, 这表明中国典型城市整体大气污染较为严重。3 个站点 OC 的质量浓度分别为  $(18.69 \pm 7.95)$ 、 $(7.28 \pm 3.11)$ 、 $(16.45 \pm 8.94) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , EC 的质量浓度分别为  $(4.98 \pm 2.08)$ 、 $(1.05 \pm 1.25)$ 、 $(2.01 \pm 1.04) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , OC 和 EC 的空间分布均为天津>青岛>上海。Char-EC 与 EC 浓度变化趋势一致,而 Soot-EC 浓度日变化较小。天津、上海和青岛等 3 个城市总碳的占比分别为 24.8%、22.1% 和 31.3%, 表明碳组分是  $\text{PM}_{2.5}$  的重要组成部分。

(2) 相关性分析表明,3 个采样点冬季  $\text{PM}_{2.5}$  中 OC 和 EC 二者相关性均较强,说明 OC 和 EC 的来源一致。中国典型沿海城市 3 个站点 OC/EC 比值范围在 2.37—7.53, 5.47—46.41 和 4.77—13.36 之间,可初步证明各采样点均存在 SOC; 采用最小  $R^2$  法对各站点的 SOC 进行估算,天津、上海和青岛的 3 个采样点 SOC 的平均质量浓度为  $(5.09 \pm 4.68)$ 、 $(3.90 \pm 1.65)$ 、 $(4.21 \pm 4.31) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 分别占 OC 总量的 27.2%、55.8% 和 19.5%。天津和青岛的 SOC 在 OC 中的占比较小,表明这两个城市的碳组分主要来自污染源的直接排放,而上海的 SOC 在 OC 中的占比最大,高达 56.2%,表明本地区的二次污染严重。

(3) PCA 分析结果表明,天津  $\text{PM}_{2.5}$  中碳组分主要来源于道路尘、生物质燃烧和机动车尾气,上海  $\text{PM}_{2.5}$  中碳组分主要来源于生物质燃烧、道路扬尘和机动车尾气。青岛  $\text{PM}_{2.5}$  中碳组分主要来源于道路扬尘和机动车尾气。

(4) 后向轨迹聚类结果表明,来自西北方向的远距离传输对天津的影响较大,  $\text{PM}_{2.5}$  浓度和碳组分的浓度最大; 而对上海而言,主要受北方气溶胶经过海面又传输回上海的气团的影响; 青岛站点主要受华北地区污染物和本地排放源的影响。

#### 参考文献 (References)

- [1] 胡起超, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市冬季大气  $\text{PM}_{2.5}$  中有机碳和元素碳的污染特征 [J]. 地球与环境, 2016, 44(3): 336-341. HU Q C, HU G R, YU R L, et al. Pollution characteristics of organic carbon and elemental carbon in atmospheric  $\text{PM}_{2.5}$  in Xiamen in winter [J]. Earth and Environment, 2016, 44(3): 336-341 (in Chinese).
- [2] LI Q F, LING J, et al. Organic and elemental carbon in atmospheric fine particulate matter in an animal agriculture intensive area in North Carolina: Estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. Open Journal of Air Pollution, 2013, 2(1): 7-18.
- [3] HUANG L, BROOK J, ZHANG W, et al. Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate: A new dimension for source characterization and apportionment [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(15): 2690-2705.
- [4] 关辽, 杨卓然, 马彤, 等. 成都市  $\text{PM}_{10}$  中碳质气溶胶长期来源特点 [J]. 环境科学研究, 2018, 31(3): 435-441. GUAN L, YANG Z R, MA T, et al. Long-term source characteristics of carbonaceous aerosol in  $\text{PM}_{10}$  of Chengdu City, China [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(3): 435-441 (in Chinese).
- [5] MICHAEL S, JAN S, CLAUDIA C, et al. Comparative analysis of black carbon in soils [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2001, 15(1): 163-167.
- [6] ZHANG Y L, LIU D, SHEN C D, et al. Development of a preparation system for the radiocarbon analysis of organic carbon in carbonaceous aerosols in China [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, 268(17): 2831-2834.
- [7] YU S C, LI R L, DENNIS, et al. Primary and secondary organic aerosols over the United States: estimates on the basis of observed organic carbon (OC) and elemental carbon (EC), and air quality modeled primary OC/EC ratios [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(31): 5257-5268.
- [8] 郑玫, 闫才青, 李小滢, 等. 二次有机气溶胶估算方法研究进展 [J]. 中国环境科学, 2014, 34(3): 555-564. ZHENG M, YAN C Q, LI X F, et al. Advances in estimation methods of secondary organic aerosols [J]. China Environmental Science, 2014, 34(3): 555-564 (in Chinese).
- [9] LIN J C C. Particle size distribution of aerosol carbons in ambient air [J]. Environment International, 1997, 23(4): 475-488.
- [10] PATHAK R K, WANG T, HO K F, et al. Characteristics of summertime  $\text{PM}_{2.5}$  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.

- [11] LI Y C, YU J Z, HO S S H, et al. Chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> and organic aerosol source analysis during cold front episodes in Hong Kong, China [J]. *Atmospheric Research*, 2012, 118(1): 41-51.
- [12] 刘兴瑞, 马嫣, 崔芬萍, 等. 南京北郊一次重污染事件期间PM<sub>2.5</sub>理化特性及其对大气消光的影响 [J]. *环境化学*, 2016, 35(6): 1164-1171.  
LIU X R, MA Y, CUI F P, et al. Physicochemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> and impacts on light extinction during the heavy pollution period at North Suburban Nanjing [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(6): 1164-1171 (in Chinese).
- [13] WATSON J G, CHOW J C. Comparison and evaluation of in situ and filter carbon measurements at the Fresno Supersite [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2002, 107(D21): 8341.
- [14] TAO J, ZHANG L M, LING G E, et al. Chemical composition of PM<sub>2.5</sub> in an urban environment in Chengdu, China: Importance of springtime dust storms and biomass burning [J]. *Atmospheric Research*, 2013, 122(1): 270-283.
- [15] 段凤魁, 贺克斌, 刘威德, 等. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和元素碳 [J]. *环境工程学报*, 2007, 1(8): 1-8.  
DUAN F K, HE K B, LIU X D, et al. Research progress of carbonaceous aerosols: organic carbon and elemental carbon [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(8): 1-8 (in Chinese).
- [16] 李立伟, 戴启立, 毕晓辉, 等. 杭州市冬季环境空气 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分污染特征及来源 [J]. *环境科学研究*, 2017, 30(3): 340-348.  
LI L W, DAI Q L, BI X H, et al. Characteristics and sources of carbonaceous species in atmospheric PM<sub>2.5</sub> during winter in Hangzhou City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(3): 340-348 (in Chinese).
- [17] 徐少才, 王静, 吴建会, 等. 青岛市PM<sub>2.5</sub>化学组分特征及综合来源解析 [J]. *中国环境监测*, 2018, 34(4): 44-53.  
XU S C, WANG J, WU J H, et al. Analysis of chemical composition characteristics and comprehensive sources of PM<sub>2.5</sub> in Qingdao [J]. *China Environmental Monitoring*, 2018, 34(4): 44-53 (in Chinese).
- [18] 张懿华, 王东方, 赵倩彪, 等. 上海城区PM<sub>2.5</sub>中有机碳和元素碳变化特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2014, 35(9): 3263-3270.  
ZHANG Y H, HENRY W, ZHAO Q B, et al. Analysis on the variation characteristics and sources of organic carbon and elemental carbon in PM<sub>2.5</sub> in urban areas of Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(9): 3263-3270 (in Chinese).
- [19] RYOU H G, HEO J, KIM S Y. Source apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> air pollution, and possible impacts of study characteristics in South Korea [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 963-972.
- [20] PARK E H, HEO J, HIRAKURA S, et al. Characteristics of PM<sub>2.5</sub> and its chemical constituents in Beijing, Seoul, and Nagasaki [J]. *Air Quality Atmosphere & Health*, 2018, 11(10): 1167-1178.
- [21] MORENO N, VIANA M, PANDOLFI M, et al. Determination of direct and fugitive PM emissions in a Mediterranean harbour by means of classic and novel tracer methods [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 91(1): 133-141.
- [22] 史国良, 陈刚, 田瑛泽, 等. 天津大气PM<sub>2.5</sub>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 M Z, et al. Analysis on the characteristics and sources of carbon components in atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Tianjin [J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2016, 38(1): 1-7 (in Chinese).
- [23] 高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 等. 上海夏季PM<sub>2.5</sub>中有机物的组分特征、空间分布和来源 [J]. *环境科学*, 2018, 39(5): 1978-1986.  
GAO Y Q, WANG H L, JING S X et al. Chemical characterization, spatial distribution, and source of organic identification of organic matter in PM<sub>2.5</sub> in summertime Shanghai, China [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(5): 1978-1986 (in Chinese).
- [24] 惠洪宽, 王敏, 潘晓杰, 等. 青岛市大气颗粒物PM<sub>2.5</sub>污染特征动态分析 [J]. *科学与管理*, 2018, 38(2): 74-81.  
HUI H K, WANG M, PAN X J, et al. Dynamic analysis of PM<sub>2.5</sub> pollution characteristics of atmospheric particulates in Qingdao [J]. *Science and Management*, 2018, 38(2): 74-81 (in Chinese).
- [25] ZHAO P, DONG F, YANG Y, et al. Characteristics of carbonaceous aerosol in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 71(3): 389-398.
- [26] TAN J H, DUAN J, MA Y, et al. Long-term trends of chemical characteristics and sources of fine particle in Foshan City, Pearl River Delta: 2008–2014 [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 565(15): 519-528.
- [27] XU J, WANG Q, DENG C, 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.
- [28] 霍静, 李彭辉, 韩斌, 等. 天津秋冬季PM<sub>2.5</sub>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. Chemical characteristics and source analysis of carbon components of PM<sub>2.5</sub> in autumn and winter in Tianjin [J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(12): 1937-1942 (in Chinese).
- [29] 高素莲, 范国兰, 侯鲁健, 等. 山东省沿海和内陆城市PM<sub>2.5</sub>中碳组分污染特征 [C]. *中国环境科学学会学术年会论文集*, 2016 (第三卷).  
GAO S L, FAN G L, HOU L J, et al. Pollution characteristics of carbon components in PM<sub>2.5</sub> in coastal and inland cities of Shandong Province [C]. *Proceedings of the Annual meeting of the Chinese Society of Environmental Science 2016 (Volume 3)* (in Chinese).
- [30] 庞博, 吉东生, 刘子锐, 等. 大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比 [J]. *环境科学*, 2016, 37(4): 1230-1239.  
PANG B, JI D S, LIU Z R, et al. Comparison of monitoring methods of organic carbon and element carbon in atmospheric fine particles [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(4): 1230-1239 (in Chinese).
- [31] 李礼, 翟崇治, 王军, 等. 重庆市主城区大气水溶性离子在线观测分析 [J]. *中国环境监测*, 2017, 33(57): 22-27.  
LI L, ZHAI C Z, WANG J, et al. On-line observation and analysis of atmospheric water-soluble ions in the main urban area of Chongqing [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, 33(57): 22-27 (in Chinese).
- [32] KHAN B, HAYS M D, JETTER C G, et al. Differences in the OC/EC ratios that characterize ambient and source aerosols due to thermal-optical analysis [J]. *Aerosol Ence & Technology*, 2012, 46(2): 127-137.
- [33] CHOW J C, WASTON J G, PRITCHETT L C, et al. The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation

- and applications in U. S. Air quality studies [J]. *Atmospheric Environment Part A General Topics*, 1993, 27(8): 1185-1201.
- [34] HAN Y, CAO J, CHOW J C, et al. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(4): 569-574.
- [35] 沙丹丹, 王红磊, 朱彬, 等. 冬季PM<sub>2.5</sub>中含碳气溶胶的污染特征——长江三角洲地区一次区域重污染过程分析 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(10): 3611-3622.
- SHA D D, WANG H L, ZHU B, et al. Pollution characteristics of carbonaceous aerosols in PM<sub>2.5</sub> in winter—Analysis of a regional heavy pollution process in the Yangtze River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(10): 3611-3622 (in Chinese).
- [36] 元洁, 刘保双, 程渊, 等. 2017年1月天津市PM<sub>2.5</sub>化学组分特征及高时间分辨率来源解析研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(3): 1090-1101.
- YUAN J, LIU B S, CHENG Y, et al. Study on characteristics of PM<sub>2.5</sub> and chemical components and source apportionment of high temporal resolution in January 2017 in Tianjin urban area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(3): 1090-1101 (in Chinese).
- [37] 程渊, 刘保双, 毕晓辉, 等. 天津市夏冬季环境空气PM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub> during summer-winter period, Tianjin urban area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(9): 3394-3405 (in Chinese).
- [38] 周敏. 上海大气PM<sub>2.5</sub>来源解析对比: 基于在线数据运用3种受体模型 [J]. *环境科学*, 2020, 40(5): 1978-1986.
- ZHOU M. Source analysis and comparison of atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Shanghai: Three receptor models were used based on online data [J]. *Environmental Science*, 40(5): 1978-1986 (in Chinese).
- [39] 刘子贺, 常运华, 鲍孟盈, 等. 上海重霾期PM<sub>2.5</sub>碳质组分污染特征及来源分析 [J]. *科学技术与工程*, 2019, 19(11): 333-343.
- LIU Z H, CANG Y H, BAO M Y, et al. Analysis on pollution characteristics and sources of carbonaceous components of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai during heavy season [J]. *Science, Technology and Engineering*, 2019, 19(11): 333-343 (in Chinese).
- [40] MING L, JIN L, LI J, et al. PM<sub>2.5</sub> in the Yangtze River Delta, China: Chemical compositions, seasonal variations, and regional pollution events [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 200-212.
- [41] WU R D, ZHOU X H, WANG L P, et al. PM<sub>2.5</sub> Characteristics in Qingdao and across coastal cities in China [J]. *Atmosphere*, 2017, 8(4): 77.
- [42] SCHAUER J J, MICHAEL J K, GLEN R C, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 35(9): 1716-28.
- [43] CHEN Y, ZHI G, FENG Y, et al. Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(20): 382-385.
- [44] SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C-1-C-29 organic compounds from fireplace combustion of wood [J]. *Environ, Technol*, 2001, 2001, 35(9): 1716-1728.
- [45] HE L Y, HU M, HUANG X F, et al. Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(38): 6557-6564.
- [46] CHOW J C, WATSON J G, LU Z Q, et al. Descriptive analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at regionally representative locations during Sjavaqs/Auspex [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(12): 2079-2112.
- [47] CHENG W, ZHEN T J. 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 & Physics*, 2016, 16(8): 1-25.
- [48] JI, D GAO S M, WILLY M, 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.
- [49] TURPIN B J, CARY R A, HUNTZICKER J J. An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1990, 12(1): 161-171.
- [50] CAO J J, LEE S C, CHOW J C, et al. Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2007, 112(D22): D22S11.
- [51] LI W F, BAI Z P. Characteristics of organic and elemental carbon in atmospheric fine particles in Tianjin, China [J]. *Particology*, 2009, 7(6): 432-437.
- [52] XU H M, CAO J J, CHOW J C, et al. Inter-annual variability of wintertime PM<sub>2.5</sub> chemical composition in Xi'an, China: Evidences of changing source emissions [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545: 546-555.
- [53] HOW J C, WATSON J G, KUHN 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.
- [54] KIM E, HOPKE P K, EDGERTON E S. Improving source identification of Atlanta aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(20): 3349-3362.
- [55] WATSON J G, CHOW J C, LOWENTHAL D H, et al. Differences in the carbon composition of source profiles for diesel-and gasoline powered vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(15): 2493-2505.