

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022101701

张伊琳, 赵正昱, 谷欣, 等. 运城冬季细颗粒物化学组成及棕碳吸光特性[J]. 环境化学, 2024, 43(4): 1150-1158.

ZHANG Yilin, ZHAO Zhengyu, GU Xin, et al. Chemical composition and light absorption characteristics of brown carbon in Yuncheng in Winter[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (4): 1150-1158.

运城冬季细颗粒物化学组成及棕碳吸光特性*

张伊琳¹ 赵正昱¹ 谷欣¹ 李玉霞² 陈楚昭³ 唐泽雨³
茹晓宁³ 李杏茹^{1**}

(1. 首都师范大学化学系, 北京, 100048; 2. 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京, 100048; 3. 山西省运城生态环境局, 运城, 044000)

摘要 为了更好地探究我国城市地区大气污染问题, 2019年10月15—2020年3月1日在山西省运城市采用四通道大气颗粒物采样仪每23 h进行1次细颗粒物(PM_{2.5})样品采集, 分析了样品中有机碳(OC)、元素碳(EC)、水溶性有机碳(WSOC)、水溶性离子的浓度, 并对比分析了甲醇提取液和水提取液的紫外-可见吸光特性. 结果显示, 采样期间PM_{2.5}质量浓度变化范围为6.21—325 μg·m⁻³, 其中有41 d达到《环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)》(HJ 633—2012)规定轻度污染及以上的标准, 占总天数的64%, 说明运城市冬季污染严重. 其中, 二次无机水溶性离子和有机质为PM_{2.5}的主要组成成分, 分别占PM_{2.5}质量浓度的39.6%、29.7%(优良天), 38.9%、30.8%(轻-中度污染), 40.4%、29.1%(重度污染), 38.9%、26.5%(严重污染). NO₃⁻是含量最高的水溶性离子, 并且4个时期NO₃⁻/SO₄²⁻的比值分别为2.15、2.11、2.31和1.93, 说明机动车尾气排放的NO_x是污染的主要来源. 对运城市水溶性棕碳(WsBrC)和甲醇溶性棕碳(MsBrC)在365 nm下不同时期Abs、AAE、MAE进行分析, 发现所有时期甲醇提取液的有机组分光吸收效率均高于水提取液. 对MsBrC与SOC和POC进行线性拟合, 结果显示Abs_{365,M}与SOC(*r*=0.80)和POC(*r*=0.69)都具有较强相关性, 表明其二次光化学反应为BrC主要来源.

关键词 细粒子, 化学成分, 棕碳, 吸光性质, 来源.

Chemical composition and light absorption characteristics of brown carbon in Yuncheng in Winter

ZHANG Yilin¹ ZHAO Zhengyu¹ GU Xin¹ LI Yuxia² CHEN Chuzhao³
TANG Zeyu³ RU Xiaoning³ LI Xingru^{1**}

(1. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing, 100048, China; 2. College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing, 100048, China; 3. Yuncheng Bureau of Ecology and Environment, Shanxi Province, Yuncheng, 044000, China)

Abstract In order to better explore the problem of air pollution in urban areas in China, a four-channel sampler was used to collect fine particulate matter (PM_{2.5}) samples daily in Yuncheng City, Shanxi Province from October 15, 2019 to March 1, 2020. The concentrations of organic carbon (OC), elemental carbon (EC), water-soluble organic carbon (WSOC) and water-soluble ions in the samples were analyzed, and the light absorption of methanol extract and water extract were

2022年10月17日收稿(Received: October 17, 2022).

* 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG202110)资助.

Supported by the National Research Program for Key Issues in Air Pollution Control (DQGG202110).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: lixr@cnu.edu.cn

compared. The results showed that the concentration of $PM_{2.5}$ varied from $6.21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ to $325 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ during the sampling period. 41 d reached the standard of mild pollution or above stipulate in the Technical Provisions of Ambient Air Quality Index (AQI) (HJ 633—2012), accounting for 64% of the total days, indicating that air pollution in Yuncheng was very serious in winter. Secondary inorganic water-soluble ions and organic matter were the main components of $PM_{2.5}$, accounting for 39.6% and 29.7% (fine days), 38.9% and 30.8% (moderate pollution), 40.4% and 29.1% (heavy pollution), 38.9% and 26.5% (serious pollution) of $PM_{2.5}$ mass concentration, respectively. NO_3^- was the highest species, and the ratios of $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ in the four periods were 2.15, 2.11, 2.31 and 1.93, respectively, indicating that NO_x from motor vehicle exhaust was the main source of NO_3^- . The optical parameters, Abs, AAE and MAE of water-soluble brown carbon (WSBrC) and methanol extractable brown carbon (MSBrC) at 365 nm showed that the absorption efficiency of the unit extracted by methanol was higher than that of the water extract at all stages. The linear fit between MSBrC and SOC showed $\text{Abs}_{365, \text{M}}$, SOC ($r=0.80$) and POC ($r=0.69$), indicating that secondary photochemical reactions were the main source of BrC.

Keywords fine particle, chemical composition, brown carbon, light absorption properties, source.

有机气溶胶(organic aerosol, OA)是大气细颗粒物的重要成分,在灰霾的形成过程中起重要作用,是影响我国灰霾污染频发的关键内因之一^[1-3].在我国,OA对大气气溶胶的贡献在10%—70%,某些地区可达80%^[4-5].有机气溶胶来源和成分复杂,对空气质量、大气化学和气候强迫有着深远的影响^[6-7].其中最广为人知的吸收光碳质气溶胶是黑碳(black carbon, BC)和棕碳(brown carbon, BrC),棕碳是一类能够在可见光区和近紫外光区(200—550 nm之间)对太阳辐射产生较强吸收的有机物,该类物质兼有散射和吸光能力、大多显棕黄色或棕褐色.棕碳对地区辐射强迫、区域气候效应有重要的影响,最新的模式研究表明,棕碳对全球辐射强迫的贡献约为黑碳的27%—70%^[8],IPCC(政府间气候变化委员会)在第五次评估报告中首次把棕碳对气候变化的影响作为着重关注和讨论的议题^[9].目前,棕碳已成为国际大气环境领域的研究热点之一^[10-12].

BrC来源复杂,有一次源和二次源之分.其一次源主要是生物质燃料或化石燃料的不完全燃烧的排放^[13],而二次源主要是在大气气溶胶老化过程中形成二级吸光化合物,例如在高氮氧化物(NO_x)水平下产生芳香族二次有机气溶胶,或者通过各种水相反应,如木质素氧化^[14],以及通过反应性摄取异戊二烯形成光吸收低聚物等^[15].目前对于BrC的光学性质研究最为广泛,而其中最为常用的方法就是溶剂萃取法,即将采集的样品用溶剂进行萃取,随后再对萃取液进行分析的一种研究方法^[16].该方法既可以有效地分析BrC的化学组成,还可以避免其他物质(如黑碳)对BrC光学性质的影响.近年来一些工作探讨了不同溶剂萃取BrC效果的差异,其主要集中在乙腈、甲醇、正己烷等混合溶剂与水^[17],这些结果表明溶剂的选择对BrC光学性质有很大影响.

我国城市大气复合污染严重,2013年1月以来,大尺度区域能见度降低、灰霾现象频繁发生,其中致使多地的大气颗粒物浓度增大,能见度显著下降的主要原因之一就是大气中有机物浓度的变化.灰霾发生期间大气颗粒物中有机物的浓度显著增加,有机气溶胶对消光的贡献越来越大.如德州颗粒物中有机物对大气总消光的贡献可达75.5%^[18],珠江三角洲秋冬季有机气溶胶是对消光系数贡献最大的组分,占总消光的 $(45.9 \pm 1.6)\%$ ^[19];在北京地区,有机气溶胶对消光的贡献可达到57%^[20].为了更好地治理我国城市地区的大气环境污染问题,生态环境等部门共同展开调研,关于京津冀及其周边28个城市和汾渭平原11个城市共39个城市的大气污染情况的研究.运城市是我国能源重化工基地,化工行业尤其是煤化工企业较多. $PM_{2.5}$ 是运城市大气中的主要污染物,在汾渭平原处于比较高的水平.分析该市 $PM_{2.5}$ 中化学组分,确定其污染特征对科学治理雾霾,提高空气质量具有重要意义.本研究采集运城市冬季大气 $PM_{2.5}$ 样品,分析化学组成和BrC光学性质的特征,获取了冬季污染阶段运城市大气 $PM_{2.5}$ 化学组成、吸光特性及其影响因素,以期对运城市有效控制 $PM_{2.5}$ 污染提供理论基础.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品的采集

样品采集位于运城市技工学院教学楼顶(35°02'11" N, 110°96'86"E), 距离地面 20 m 左右. 站点位于运城市盐湖区, 周边以交通源为主, 为典型的工业城市站点. 采样时间为 2019 年 10 月 15 日至 2020 年 3 月 1 日(共 64 d), 每日 10:00 至次日 09:00. 采样器为四通道大气颗粒物采样仪(武汉天虹, TH-16A), 采样流量为 16.67 L·min⁻¹, 采用石英滤膜和聚四氟乙烯膜.

1.2 样品的分析

分别用超纯水(电导率 18.2 MΩ cm)和甲醇(HPLC 级)对 PM_{2.5} 中的具有吸光作用的有机组分进行提取和测量, 测量方法如下所示.

水提取: 取 1/2 滤膜(5.965 cm²) 在 20 mL 超纯水中超声萃取 30 min, 用孔径为 0.45 μm 的聚四氟乙烯亲水滤头进行过滤. 利用紫外可见分光光度计(UV-2550, 岛津, 日本)对提取液的吸光度进行测定. 采用低速扫描模式测定 200—700 nm 波长范围的水溶性有机碳(water-soluble organic carbon, WSOC) 的吸收值, 采样间隔为 0.5 nm. 利用阴离子色谱仪(ICS-1100, 戴安, 美国)和阳离子色谱仪(DX-80, 戴安, 美国)对样品中水溶性无机离子组分(F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) 进行分析和测定. 利用 TOC 分析仪(TOC-L CPN, 岛津, 日本)测定样品溶液中的 WSOC. 利用热光碳分析仪(DRI Model 2001A, 沙漠研究所, 美国)测定 EC、OC 的浓度, Turpin 与 Huntzicker 的研究^[21] 认为可通过 (OC/EC)_{min} 估计二次有机碳(SOC, μg·m⁻³) 和一次有机碳(POC, μg·m⁻³) 的浓度.

甲醇提取: 取 1.124 cm² 的滤膜在 5 mL 甲醇中超声萃取 30 min 并用疏水性滤头进行过滤, 利用与 WSOC 同样的方法和步骤测定甲醇提取液(methanol extractable organic carbon, MEOC) 的吸光度.

1.3 数据处理

吸光系数 Abs(Mm⁻¹) 是用来表征物质在大气浓度下吸光特性的参数, 提取液中的吸光度(A_{λ,w}) 可通过公式(1)转换为吸光系数数(Abs_{λ,w}, Mm⁻¹)^[22]:

$$\text{Abs}_\lambda = (A_{\lambda, w} - A_{700}) \frac{V_l}{V_a \times L} \ln 10 \quad (1)$$

式中, A_{λ,w} 为不同波长下的吸光度, 一般选取 A₇₀₀ 为作为基线漂移, V_l(mL) 为定容体积(20 mL), V_a(m³) 为采样标况体积, L(m) 为比色皿光程(0.01 m). 本研究中分别用 Abs_{λ,w} 和 Abs_{λ,M} 代表水提取液和甲醇提取液的吸光系数.

质量吸收效率(MAE, m²·g⁻¹) 表征物质吸光组分吸收效率的参数, 可通过公式(2)计算得到:

$$\begin{aligned} \text{对于水提取液, } \text{MAE}_{\lambda, w} &= \text{Abs}_\lambda / \text{WSOC} \\ \text{对于甲醇提取液, } \text{MAE}_{\lambda, M} &= \text{Abs}_\lambda / \text{OC} \end{aligned} \quad (2)$$

Ångström 吸收指数 AAE 是用来表征 BrC 吸光作用对波长的依赖程度, 计算公式见(3). 其中 A_{λ,w} 为不同波长下的吸光度值, K 为常数, 将吸光度值与波长进行指数拟合, 即可得到 WSOC 的 AAE_w 值.

$$A_\lambda = K \times \lambda^{-\text{AAE}} \quad (3)$$

本研究中分别用 AAE_w 和 AAE_M 代表水提取液和甲醇提取液的 Ångström 吸收指数. 本研究主要对 300、330、365、400、450、500、550 nm 下水和甲醇提取液的吸光特性进行研究, 并且由于以往的研究表明 365 nm 时棕碳有显著的吸光性, 并且在该波长下非棕碳类物质的吸光性几乎没有干扰, 所以将 365 nm 作为代表吸收波长进行着重分析.

1.4 质量控制和质量保证

正式采集样品前, 所有的滤膜在 450 °C 马弗炉中灼烧 4 h, 去除残留的有机物后, 将两种滤膜放入恒温恒湿箱(SPX-250C) 中平衡 24 h, 用十万分之一的电子天平进行称重. 在采样结束后, 同样条件下再次进行称重, 最后放入冰箱保存, 以便后续分析. 采样时所用的镊子和膜托等均用二氯甲烷: 甲醇(V:V=1:1) 的溶剂抽提过的脱脂棉擦拭干净以防止引入污染, 减小实验误差.

水溶性无机离子的质量控制和质量保证: 在其他实验条件不变的情况下, 用空白膜做同样的分析

处理, 进行对比, 并且以相对空白膜 3 倍的标准偏差作为样品的检出限, 结果发现, 文中检测的 10 种离子的检出限均小于 0.005 符合要求, 同时所有离子的标准曲线的 R^2 均达到 0.99 及以上, 表明线性良好, 最后采用基质的加标法进行回收率的验证, 结果表明, 所有水溶性离子的回收率均达到 94% 及以上, 表明仪器稳定, 准确性良好。

WSOC 质量控制和质量保证: 在正式进行样品分析之前, 用邻苯二甲酸氢钾溶液进行测试, 确保仪器的准确性, 并在过程中扣除样品的空白值。

EC/OC 的质量控制和质量保证: 在正式进行样品分析之前, 首先烘烤仪器 30 min 确保仪器内部的残留物均已去除, 而后放入空白样品, 进行空白运行检测, 空白值低于 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}\text{C}$ 后方可进行下一步, 在前两步符合标准的前提下, 采用 CH_4/CO_2 标准气体对仪器最后进行矫正, 符合标准后, 方可正式进行样品分析, 分析结束后, 再次采用 CH_4/CO_2 标准气体校准仪器, 确保数据的准确性。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度特征

采样期站点 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均浓度为 $(105 \pm 56.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 浓度范围为 $6.21\text{—}325 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 最大值出现在 1 月 23 日, 浓度为 $325 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 为国家二级标准的 4.3 倍。按照环境空气质量标准(GB 3095—2012)规定的 $\text{PM}_{2.5}$ 的二级 24 h 平均浓度限值($75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)计算, 采样期间约有 54.3% 的日均浓度值超过该标准, 表明运城市秋冬季大气污染比较严重。

根据《环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)》(HJ 633—2012)规定将观测期间运城市大气污染状况进行分类(图 1), 可以看出采样期间运城市大气以优良天($\text{AQI} \leq 100$)和轻-中度污染($100 < \text{AQI} \leq 200$)为主, 分别为 23 d 和 29 d, 占总采样天数的 36% 和 45%, 重度污染($200 < \text{AQI} \leq 300$)和严重污染($\text{AQI} > 300$)分别有 9 d 和 3 d, 占总采样天数的 14% 和 5%。

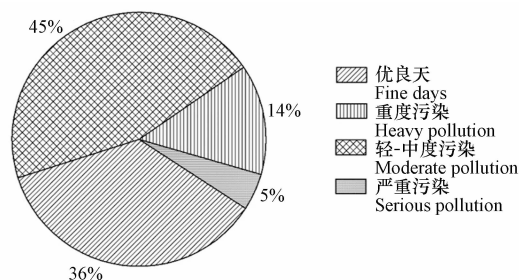


图 1 采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 日均质量浓度及不同污染程度占比

Fig.1 Average daily $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration and the proportion of different pollution levels during the sampling period

4 个时期的 $\text{PM}_{2.5}$ 日均浓度分别为 $(67.6 \pm 25.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (优良天)、 $(120 \pm 36.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (轻-中度污染)、 $(159 \pm 55.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (重度污染)、 $(193 \pm 112) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (严重污染), 其中, 轻-中度污染、重度污染和严重污染的浓度是国家空气质量二级标准的 1.6 倍、2.12 倍和 2.57 倍。轻-中度污染期间 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度比优良天增加了 77.5%, 重度污染和严重污染期间 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度比优良天分别增加了 135% 和 186%。从图 2 可见, 重度-严重污染期间, 运城市大气具有较高的相对湿度和较低的风速, 利于污染物的二次转化和积累, 导致 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的猛增。同时, 由于部分采样时间与运城市供暖时间(2019 年 11 月 1 日至 2020 年 3 月 31 日)相重合, 因此大量的燃烧排放可能与两个时期 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度激增有关。

2.2 不同时段 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组成特征

图 3 比较了不同污染条件下运城市 $\text{PM}_{2.5}$ 化学成分的差异, 从中可以看出二次无机离子(NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})和有机质($\text{OM} = 1.6 \times \text{OC}$)^[23] 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要成分, 二者分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 29.0% 和 43.0%, 总计共占 $\text{PM}_{2.5}$ 总浓度的 72.0%, 表明运城市冬季二次污染较为严重, 水溶性无机离子为主要污染物。从图 3 也可以看出, 大部分成分随着污染的加剧, 浓度逐渐增加, 但是, 来源于扬尘的 Ca^{2+} 呈现降低的趋势, 也表明扬尘不是造成运城市秋冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 污染的因素。

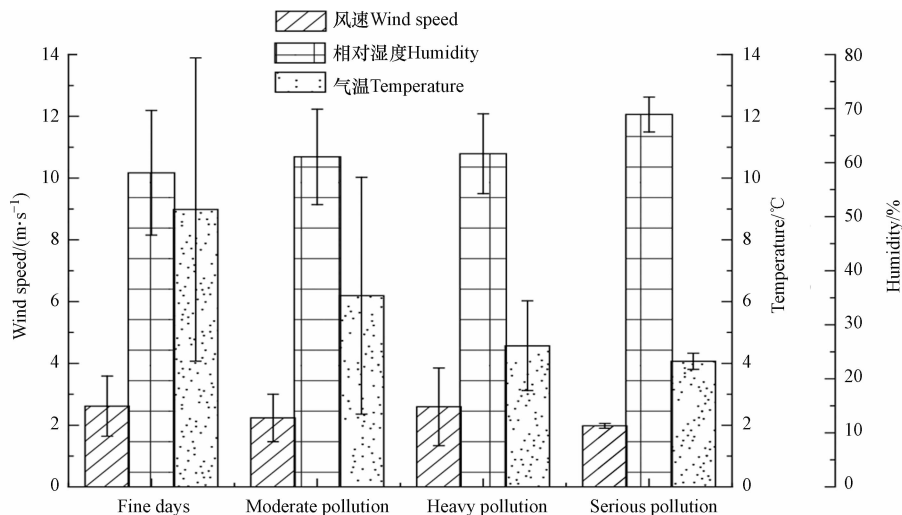


图2 不同污染状况下 PM_{2.5} 质量浓度及气象参数变化

Fig.2 Changes of PM_{2.5} mass concentration and meteorological parameters under different pollution conditions

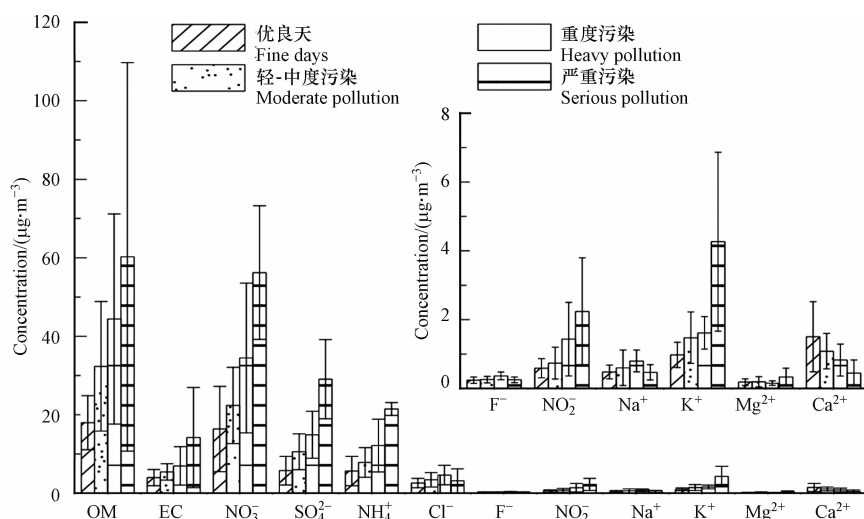


图3 不同污染状况下 PM_{2.5} 主要化学成分变化特征

Fig.3 Characteristics of the main chemical components of PM_{2.5} under different pollution conditions

通过计算不同污染时段各化学成分在 PM_{2.5} 中的占比发现,二次无机离子的占比从 39.6%(优良天)和 38.9%(轻-中度污染),上升为 40.4%(重度污染)和 46.9%(严重污染),与此同时有机物的占比从 29.7%(优良天)、30.8%(轻-中度污染)和 29.1%(重度污染),下降到 26.5%(严重污染),表明有机物的排放比较稳定。

在 10 种水溶性离子中, NO₃⁻、NH₄⁺和 SO₄²⁻是最主要的成分,其中 NO₃⁻的浓度最大,在 4 个时段平均浓度逐渐增加,分别为 (12.4±10.9) μg·m⁻³、(22.4±9.7) μg·m⁻³、(34.5±19.1) μg·m⁻³ 和 (56.2±17.0) μg·m⁻³,说明运城地区硝酸盐污染较为严重.之前的研究表明可以通过比较颗粒物中 NO₃⁻与 SO₄²⁻质量浓度的方法来判断移动源(如机动车)和固定源(如燃煤)对大气中氮和硫的贡献量^[24],若比值较高则说明 SO₂ 和 NO_x 主要来源于机动车排放,反之则说明固定源的贡献量更大^[25].本研究中,NO₃⁻/SO₄²⁻的比值在优良天、轻-中度污染、重度污染和严重污染的比值分别为 2.15、2.11、2.31、1.93,均大于 1,远远高于北京(1.05)^[26],杭州市(0.63)^[27]和沈阳市(0.98)^[28]等其他城市,表明交通等流动源对运城市大气污染的影响更大.轻-中度污染和重度-严重污染期间低风速高湿的气象条件有助于二次酸性气溶胶硫酸盐和硝酸盐的形成.本研究中重度-严重污染期 Cl⁻质量浓度和占比均最高,而 KCl 是植物秸秆的主要成分存在于生物质燃烧排放污染物中,表明生物质燃烧提高了重度-严重污染期间 Cl⁻浓度变化. Ca²⁺、Mg²⁺离子是扬尘源的示踪物,本研究中 Ca²⁺、Mg²⁺质量浓度在重度-严重污染期间最大,但占比最低,表

明重度-严重污染期较低的风速利于扬尘源的积累,但扬尘源并不是重度-严重污染期间主要污染源。

K^+ 通常作为生物质燃烧源的指示离子^[29],而大气中的 Cl^- 主要来源于生物质和化石燃料燃烧。相关性分析发现,在 12 月份之前的样品中, Cl^- 与 K^+ 具有较高的相关性 [$r=0.77$, 见图 4(a)],而随着温度降低,采暖期间燃煤源的增加,导致化石燃料排放增加,进而使样品中 Cl^- 浓度增加,而 Cl^- 与 K^+ 之间相关性消失(见图 4(b)),表明与采暖前相比采暖期间运城市大气中 $PM_{2.5}$ 污染源发生变化,除了受生物质燃烧的影响外,燃煤排放的影响也逐渐增加。

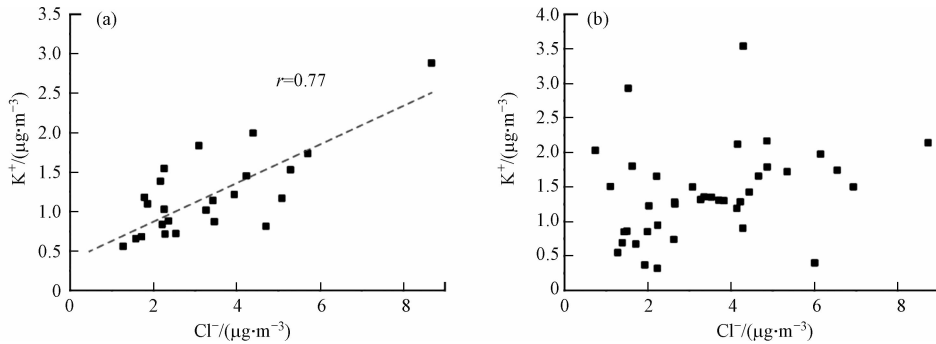


图 4 不同时期 Cl^- 与 K^+ 的相关性

Fig.4 Correlation between Cl^- and K^+ in different periods

图 5 为不同污染状况下有机碳(OC)、元素碳(EC)、水溶性有机碳(WSOC)、二次有机碳(SOC)和一次有机碳(POC)的浓度特征,其中 OC、WSOC 和 POC 浓度波动较大,范围分别为 $6.14\text{—}59.5\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $3.24\text{—}33.6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $2.05\text{—}50.9\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其中 OC 和 EC 在不同时期具有相似的趋势特征,随着污染的加剧,OC、EC 和 POC 浓度依次升高,严重污染阶段,浓度分别为 $(37.1\pm 15.8)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(14.21\pm 5.84)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(20.45\pm 9.36)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别为优良天的 3.35 倍、3.56 倍和 3.56 倍。WSOC 和 SOC 有相似的变化趋势,在重污染和严重污染阶段变化不大,表明二者有相似的组成或来源。

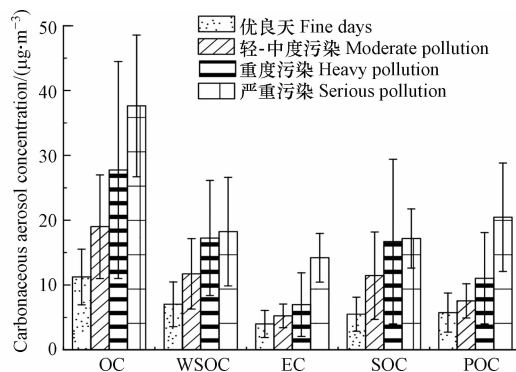


图 5 不同污染状况下有机碳(OC)、元素碳(EC)、水溶性有机碳(WSOC)、二次有机碳(SOC)、一次排放有机碳(POC)的变化

Fig.5 Changes in organic carbon (OC), elemental carbon (EC), water-soluble organic carbon (WSOC), secondary organic carbon (SOC), and primary emission organic carbon (POC) under different pollution conditions

2.3 甲醇和水提取液光学特性

吸光系数 $Abs(Mm^{-1})$ 是用来表征物质在大气浓度下吸光特性的参数, Abs 越小,则表明物质的吸光性越弱。图 6 显示了甲醇提取(MSBrC)与水提取(WSBrC) Abs 在 300 nm 至 550 nm 波长范围内的变化。随着波长的降低,MSBrC 和 WSBrC 的 Abs 值均逐渐增大,并且与可见光波段相比紫外波段的 Abs 值明显更高,表明波长越短即越靠近紫外区 MSBrC 和 WSBrC 的吸光性越强。与 WSBrC 相比 MSBrC 在各个波长上均表现出更大的 Abs 值,其中 $Abs_{365, M}$ 与 $Abs_{365, W}$ 在优良天,轻-中度污染和重度-严重污染天的平均比值分别为 2.0, 2.6 和 2.8(表 1),表明甲醇提取液中含有更多的吸光性棕碳物质,且随着污染的加剧,棕碳类物质的吸光性能逐渐增加,这与 Chen 等^[17]在 2010 年和 Liang 等^[30]在 2020 年观察到的结果类似。由于甲醇与水的极性不同,所以在其他条件一定的情况下,两种溶剂所提

取的物质的极性也不同,造成了吸光性的差异.与水相比甲醇的极性更大,更可能提取出一些水无法提取出的强吸光性有机化合物.

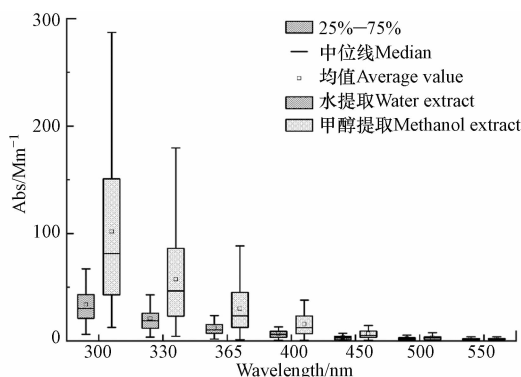


图 6 不同波长下甲醇提取棕碳 (MSBC) 与水提取棕碳 (WSBC) 吸光度变化图

Fig.6 Changes in the absorbance of methanol-extracted brown carbon (MSBC) and water-extracted brown carbon (WSBC) at different wavelengths

表 1 光学参数

Table 1 Optical parameters

	优良天 Fine days		轻-中度污染 Moderate pollution		重度-严重污染 Heavy-serious pollution	
	AV±SD	Range	AV±SD	Range	AV±SD	Range
Abs _{365,W} /(Mm ⁻¹)	8.46±3.94	1.78—17.62	13.76±4.63	5.04—27.62	16.89±7.70	6.31—30.25
Abs _{365,M} /(Mm ⁻¹)	17.61±11.70	1.18—46.17	34.73±19.40	7.03—71.48	46.92±27.22	9.04—97.61
MAE _W /(m ² ·g ⁻¹)	1.27±0.60	0.37—1.66	1.18±0.40	0.5—2.10	0.97±0.24	0.62—1.40
MAE _M /(m ² ·g ⁻¹)	1.40±0.65	0.19—2.44	1.77±0.60	0.61—2.84	1.60±0.38	0.87—2.13
AAE _W	4.65±1.05	2.89—6.15	5.72±1.44	3.84—9.64	6.10±1.32	4.44—8.28
AAE _M	6.75±1.03	4.64—8.79	7.46±1.11	5.40—9.38	7.67±1.23	6.49—9.86

图 7 显示了本研究所有样品 PM_{2.5} 中 MSBC 的 Abs_{365,M} 值与 SOC、POC 的相关性.可以看出,采样期间 Abs_{365,M} 与 POC 和 SOC 均具有较强的相关性,相关性系数分别为 $r=0.69$ 和 $r=0.80$,表明采样期间一次来源和二次来源均对棕碳吸光度有重要影响,这也与前文所述相吻合,进一步比较可发现与 SOC 相比 POC 的相关性稍弱,说明采样期间二次来源对棕碳吸光度的影响更大.

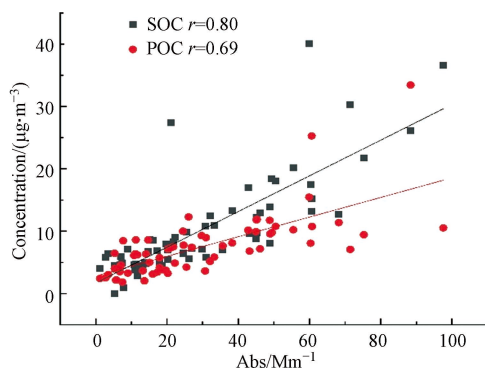


图 7 采样期间 Abs_{365,M} 值与 SOC、POC 的相关性分析

Fig.7 Correlation analysis of Abs_{365,M} value with SOC and POC during sampling

质量吸收效率 MAE(m²·g⁻¹)是判断物质吸光能力的参数,即 MAE 越大表明单位质量的吸光能力越强,MAE 的大小与有机碳的来源、大小等因素有关与含量无关.如表 1 所示,在 365 nm 下,不同时期甲醇提取棕碳的 MAE_M 均大于水提取棕碳的 MAE_W,表明单位质量下甲醇提取的棕碳吸光能力更强.

本研究 MAE_M 平均值为 (1.57±0.61)m²·g⁻¹ 与洛杉矶夏季的 MSBC 的 MAE 值相近 (1.56 m²·g⁻¹),

略高于 2011 年北京冬季 ($(1.45 \pm 0.26) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和 2014 年冬季西安供暖期间 MAE 值 ($(1.5 \pm 0.2) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 说明以发展工业为主的运城市, 冬季供暖时期产生的 MSBrC 的具有非常强的吸光能力。

Ångström 吸收指数 AAE 是用来表征棕碳吸光特性与波长之间关系的指数, 即反映了棕碳的吸光作用对波长的依赖性, AAE 值越大, 表明其对波长的依赖性越强即吸光作用对波长的变化更敏感。如表 1 所示, 重度-严重污染 AAE 值最高, 其次是轻-中度污染和优良天, 说明重度-严重污染期间 BrC 的吸光效应对波长的依赖性最强, 优良天最弱, 同时 3 个时期, AAE_M 均大于 AAE_W , 从而可以看出相比于 WSOC, MEOC 的吸光作用对波长变化的依赖更明显。

已有研究表明, 生物质燃烧产生的 BrC 的 AAE 值大于 $6^{[31-32]}$; 而经过二次转化形成的新鲜的二次有机气溶胶 AAE 值约为 $7^{[33]}$ 。本研究 AAE_M 的平均值分别为 (7.26 ± 1.10) 和 $(4.64-9.86)$ 。其中, 大部分 AAE_M 值在 7—9 之间。重度-严重污染 AAE_M 的平均值最高但变化幅度最小, 平均值为 (7.67 ± 1.23) 接近于 7, 变化范围为 6.49—9.86, 表明重度-严重污染有机碳来源相对单一, 燃烧源可能是主要来源, 与之相比轻-中度污染的 AAE_M 变化幅度最大, 变化范围为 5.40—9.38, 表明轻-中度污染期的有机碳吸光性对波长依赖性变化范围更大, 表明其来源更多样。

3 结论(Conclusion)

(1) 运城冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均浓度为 $(105 \pm 56.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 浓度范围为 6.21—325 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 最大值为国家二级标准的 4.3 倍, 污染天占总采样天数的 64%, 说明运城地区冬季污染严重。

(2) 运城冬季大气中二次无机离子和有机质是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要成分, 二者之和占 $\text{PM}_{2.5}$ 总浓度的 72%, 其中 NO_3^- 的浓度的最大, 并且随着污染程度的加深其浓度呈上升趋势, 表明运城地区以硝酸盐污染严重, 且机动车尾气是污染的主要来源。不同污染等级下, 随着污染程度加重 OC、WSOC 和 POC 浓度波动较大且浓度呈上升趋势, 但在重度-严重污染期间 WSOC 和 SOC 变化趋势相似, 表明二者有相似的来源或组成。

(3) 运城冬季的 MSBrC 和 WSBrC 在 300 nm 至 550 nm 范围内均有显著吸收, 且 MSBrC 在各个波长上均表现出更大的 Abs 值, 表明甲醇作为溶剂对 BrC 的提取更充分。

(4) $\text{Abs}_{365, M}$ 值与 SOC ($r=0.80$)、POC ($r=0.69$) 的相关性分析表明, 运城冬季整体的 MSBrC 主要来自二次形成, 一次排放为次要来源。AAE_M 值大部分在 7—9 之间, 表明燃烧源为大气 $\text{PM}_{2.5}$ 主要来源且二次污染现象严重。

参考文献 (References)

- [1] LI X R, JIANG L, BAI Y, et al. Wintertime aerosol chemistry in Beijing during haze period: Significant contribution from secondary formation and biomass burning emission[J]. *Atmospheric Research*, 2019, 218: 25-33.
- [2] GUO S, HU M, GUO Q F, et al. Primary sources and secondary formation of organic aerosols in Beijing, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(18): 9846-9853.
- [3] PONGPIACHAN S, CHOOCHUAY C, CHALACHOL J, et al. Chemical characterisation of organic functional group compositions in $\text{PM}_{2.5}$ collected at nine administrative provinces in northern Thailand during the Haze Episode in 2013[J]. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 2013, 14(6): 3653-3661.
- [4] 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.
- [5] WANG Q Q, HUANG X H H, ZHANG T, et al. Organic tracer-based source analysis of $\text{PM}_{2.5}$ organic and elemental carbon: A case study at Dongguan in the Pearl River Delta, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 118: 164-175.
- [6] LASKIN A, LASKIN J, NIZKORODOV S A. Chemistry of atmospheric brown carbon[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(10): 4335-4382.
- [7] ZHANG Q, SHEN Z X, ZHANG T, et al. Spatial distribution and sources of winter black carbon and brown carbon in six Chinese megacities[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 762: 143075.
- [8] LIN G X, PENNER J E, FLANNER M G, et al. Radiative forcing of organic aerosol in the atmosphere and on snow: Effects of SOA and brown carbon[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, 119(12): 7453-7476.
- [9] IPCC. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change[R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.
- [10] LIN P, BLUVSHTEIN N, RUDICH Y, et al. Molecular chemistry of atmospheric brown carbon inferred from a nationwide biomass

- burning event[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(20): 11561-11570.
- [11] WASHENFELDER R A, AZZARELLO L, BALL K, et al. Complexity in the evolution, composition, and spectroscopy of brown carbon in aircraft measurements of wildfire plumes[J]. *Geophysical Research Letters*, 2022, 49(9): e2022GL098951.
- [12] YAN J P, WANG X P, GONG P, et al. Review of brown carbon aerosols: Recent progress and perspectives[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 1475-1485.
- [13] ANDREAE M O, GELENCSÊR A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6(10): 3131-3148.
- [14] HOFFER A, GELENCSÊR A, GUYON P, et al. Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6(11): 3563-3570.
- [15] LIN Y H, BUDISULISTIORINI S H, CHU K, et al. Light-absorbing oligomer formation in secondary organic aerosol from reactive uptake of isoprene epoxydiols[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(20): 12012-12021.
- [16] 赵美玲, 黄汝锦, 杨露. 甲醇和有机混合溶剂提取棕碳气溶胶光学性质的差异及原因探讨 [J]. *地球环境学报*, 2021, 12(6): 666-676.
- ZHAO M L, HUANG R J, YANG L. Effects of extraction solvents on the optical properties of brown carbon aerosols[J]. *Journal of Earth Environment*, 2021, 12(6): 666-676(in Chinese).
- [17] CHEN Y, BOND T C. Light absorption by organic carbon from wood combustion[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(4): 1773-1787.
- [18] 徐伟召, 朱雯斐, 王甜甜, 等. 冬季德州市大气颗粒物消光与化学组成关系研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(4): 1057-1065.
- XU W Z, ZHU W F, WANG T T, et al. Relationship between the aerosol light extinction and chemical composition in winter of Dezhou City[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(4): 1057-1065(in Chinese).
- [19] 付晓辛. 珠江三角洲地区 PM_{2.5} 浓度组成变化及其对粒子酸度和消光的影响 [D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所) 2015.
- FU X X. Influence of PM_{2.5} major components on aerosol acidity and light extinction in the Pearl River Delta region[D]. Guangzhou: Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry) 2015(in Chinese).
- [20] WANG Y H, LIU Z R, ZHANG J K, et al. Aerosol physicochemical properties and implications for visibility during an intense haze episode during winter in Beijing[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(6): 3205-3215.
- [21] 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.
- [22] XIE M J, CHEN X, HAYS M D, et al. Light absorption of secondary organic aerosol: Composition and contribution of nitroaromatic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(20): 11607-11616.
- [23] VECCHI R, CHIARI M, D'ALESSANDRO A, et al. A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(9): 2240-2253.
- [24] WANG Y, ZHUANG G S, ZHANG X Y, et al. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(16): 2935-2952.
- [25] 狄一安, 杨勇杰, 周瑞, 等. 北京春季城区与远郊区不同大气粒径颗粒物中水溶性离子的分布特征 [J]. *环境化学*, 2013, 32(9): 1604-1610.
- DI Y A, YANG Y J, ZHOU R, et al. Size distributions of water-soluble inorganic ions at urban and rural sites in Beijing during spring[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(9): 1604-1610(in Chinese).
- [26] 刘保献, 张大伟, 陈添, 等. 北京市 PM_{2.5} 主要化学组分浓度水平研究与特征分析 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(12): 4053-4060.
- LIU B X, ZHANG D W, CHEN T, et al. Characteristics and major chemical compositions of PM_{2.5} in Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(12): 4053-4060(in Chinese).
- [27] 吴丹, 蒯少龙, 杨焕强, 等. 杭州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献 [J]. *环境科学*, 2017, 38(7): 2656-2666.
- WU D, LIN S L, YANG H Q, et al. Pollution characteristics and light extinction contribution of water-soluble ions of PM_{2.5} in Hangzhou[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(7): 2656-2666(in Chinese).
- [28] 张显, 田莎莎, 刘盈盈, 等. 沈阳市采暖期与非采暖期空气 PM_{2.5} 污染特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2019, 40(3): 1062-1070.
- ZHANG X, TIAN S S, LIU Y Y, et al. Pollution characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in heating and non-heating periods in Shenyang[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(3): 1062-1070(in Chinese).
- [29] ANDREAE M O. Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion-derived aerosols[J]. *Science*, 1983, 220(4602): 1148-1151.
- [30] LIANG Y H, WANG X F, DONG S W, et al. Size distributions of nitrated phenols in winter at a coastal site in North China and the impacts from primary sources and secondary formation[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126256.
- [31] PARK R J, KIM M J, JEONG J I, et al. A contribution of brown carbon aerosol to the aerosol light absorption and its radiative forcing in East Asia[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(11): 1414-1421.
- [32] HECOBAN A, ZHANG X, ZHENG M, et al. Water-Soluble Organic Aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous extracts measured over the Southeastern United States[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(13): 5965-5977.
- [33] BONES D L, HENRICKSEN D K, MANG S A, et al. Appearance of strong absorbers and fluorophores in limonene-O₃ secondary organic aerosol due to NH₄⁺-mediated chemical aging over long time scales[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, 115(D5): D05203.