毛鑫茹,李 玥,刘 璇,等.成都地区含碳气溶胶浓度及其光学特性 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):4861-4871.
Mao X R, Li Y, Liu X, et al. Carbonaceous aerosols concentration and optical properties in Chengdu [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):4861-4871.

成都地区含碳气溶胶浓度及其光学特性

毛鑫茹[1,3],李 玥[1],刘 璇[5],姜懿航[4],袁 亮[1,2*] (1.成都信息工程大学大气科学学院,成都平原城市气象与环境四川省野外科学观测研究站,四川 成都 610225；2.中国气象局阿克达拉大气本底野外科学试验基地,新疆 乌鲁木齐 830002；3.湖南省长沙市气象局,长沙国家综合气象观测试验基地,湖南 长沙 410205；4.河北省沧州市气象局,河北 沧州 061000；5.成都市环境保护科学研究院,四川 成都 610072)

摘要：基于2020年6月15日~2022年4月15日在成都地区含碳气溶胶的观测数据,分析了该地区含碳气溶胶浓度及其光学特性的变化特征,并探讨了不同污染过程对含碳气溶胶浓度的影响.结果表明:各类含碳气溶胶日变化受到交通高峰和边界层发展的影响,呈现出早晚"双峰型"分布特征.总碳(m_{TC})、元素碳(m_{EC})和有机碳(m_{OC})质量浓度均在冬季最高,分别为(8.8 ± 6.4)、(2.8 ± 2.1)和(6.0 ± 4.5)μg/m^3,夏季最低.冬季 m_{OC}/m_{EC}、吸收系数的波长指数(α)及棕碳(BrC)对370nm总吸收系数的贡献(P_{BrC})均值均在冬季达到最高,分别为(2.8±0.9)%、1.5 和(34±19)%,结合针对成都地区含碳气溶胶组分随污染物浓度变化的统计结果可知,该地区污染的形成主要由一次排放污染物在静稳天气下的堆积与老化过程导致;污染加重时,含碳气溶胶中的一次排放成分占比增加.春节烟花爆竹燃放会导致 BrC 对含碳气溶胶的贡献增加,受机动车排放与累积过程影响则会造成黑碳(BC)的贡献增加.BC 在含碳气溶胶中的贡献可为污染过程中一次排放累积和二次老化生成提供一定参考.本研究对于扩充成都地区含碳气溶胶数据库及该地区冬季复合污染形成机制的探索提供数据支持.

关键词：含碳气溶胶；黑碳；棕碳；光学特性；吸收 Ångström 指数
中图分类号：X513 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-4861-11

Carbonaceous aerosols concentration and optical properties in Chengdu. MAO Xin-ru[1,3], LI Yue[1], LIU Xuan[5], JIANG Yi-hang[4], YUAN Liang[1,2*] (1.Chengdu Plain Urban Meteorology and Environment Observation and Research Station of Sichuan Province, School of Atmospheric Sciences, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China；2.Field Scientific Experiment Base of Akdala Atmospheric Background, China Meteorological Administration, Urumqi 830002, China；3.Hunan Changsha Meteorological Bureau, Changsha National Testbed for Comprehensive Meteorological Observation of China Meteorological Administration, Changsha 410205, China；4.Hebei Cangzhou Meteorological Observatory, Cangzhou 061000, China；5.Chengdu Research Institute of Environmental Protection, Chengdu 610072, China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：4861~4871

Abstract：Based on observational data of carbonaceous aerosols collected in Chengdu from June 15, 2020 to April 15, 2022, this study analyzed the temporal variation characteristics of their concentrations and optical properties, and explored the influence of different pollution processes on carbonaceous aerosol levels. The results show that the diurnal variations of carbonaceous aerosol components exhibited distinct bimodal patterns, primarily influenced by traffic rush hours and the development of the planetary boundary layer. The mass concentrations of total carbon (m_{TC}), elemental carbon (m_{EC}), and organic carbon (m_{OC}) peaked in winter, with average values of 8.8 ± 6.4, 2.8 ± 2.1, and 6.0 ± 4.5 μg/m^3, respectively, and were lowest in summer. During winter, the mean values of the mass ratio of OC to EC (m_{OC}/m_{EC}:2.8 ± 0.9), the absorption Ångström exponent (α:1.5), and the contribution of brown carbon (BrC) to total absorption at 370nm (P_{ErC}:34 ± 19%) all reached their seasonal maxima. Statistical analysis of the relationship between carbonaceous aerosol components and pollution levels indicates that air pollution in Chengdu is mainly driven by the accumulation and aging of primary emissions under stagnant meteorological conditions. As pollution becomes more severe, the proportion of primary components in carbonaceous aerosols increases. Firework emissions during the Spring Festival were found to increase the contribution of BrC, while emissions and accumulation from motor vehicles led to an increased contribution of black carbon (BC). The relative contribution of BC can serve as an indicator of primary emission accumulation and subsequent aging processes during pollution events. This study provides valuable data support for expanding the carbonaceous aerosol database in Chengdu and for understanding the formation mechanism of wintertime compound pollution in the region.

Key words：carbonaceous aerosol；black carbon；brown carbon；optical properties；Absorption Ångström

收稿日期：2025-02-05
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42375083,42005072);中国气象局阿克达拉大气本底野外科学试验基地开放基金资助项目(AKDL202408);中国气象局创新发展专项(CXFZ2025J143)

* 责任作者, 副教授, yuanliang@cuit.edu.cn

含碳气溶胶在全球气候变化和大气污染中扮演着重要角色.研究表明黑碳(BC)的致暖效应大约是 CO_2 的三分之二[1],降低 BC 排放有助于缓解大气变暖[2].含碳气溶胶可从热化学角度分为有机碳(OC)气溶胶和元素碳(EC)气溶胶,其中 OC 可在无氧环境下升温挥发,而 EC 则为高温下不挥发的稳定碳质组分.从光学角度,含碳气溶胶可进一步分为 BC 和棕碳(BrC)气溶胶.BC 对可见光具有强吸收能力,而 OC 则被认为主要为光散射性成分,但近年有研究表明部分 OC 在近紫外到可见光波段也表现出较强的光吸收能力,这类吸光性有机碳被称之为 BrC[3].

作为大气中最主要的光吸收性气溶胶,BC 能够在紫外到红外波段吸收辐射,尽管它仅占大气气溶胶质量浓度的 5%~15%[4-6],但对全球辐射平衡和边界层的演变具有重要影响[7-8].BC 主要通过化石燃料和生物质不完全燃烧产生[9],且它在大气中的停留时间很短,一般为几天至两周[10].OC(BrC)的来源包括一次有机碳(POC)排放和二次有机碳(SOC)形成,后者通过气态前体物(如 VOCs)在大气中的氧化反应、二次凝结和吸湿增长等过程生成[11-13].BrC 在短波段表现出强的吸光性,随着波长增大其吸光能力逐渐减弱[14-15].有研究表明,BrC 在气溶胶全球吸光贡献中可占 24%,并对对流层的正辐射强迫和区域气候的增温效应起到重要作用[16].

四川盆地位于青藏高原东侧,四周被山脉环绕,深盆地地形所导致的该地区独特的气象条件高湿、低风速及静稳天气,使得盆地内大气交换能力低,环境容量小[17-18].成都作为四川盆地典型城市,常住人口和机动车保有量位于全国前列[19-20],常年较低的风速造成了不利扩散的气象条件,极大的影响了含碳气溶胶的分布和变化.关于成都地区含碳气溶胶的研究已取得一定进展,有研究发现成都地区 OC 和 EC 的季节性变化明显,秋冬季节较高,夏季较低[21-22].王璐等[23]关于成都 BC 的研究表明,该地区 BC 浓度冬季最高,夏季最低,且交通排放是 BC 的主要贡献源.

尽管现有研究已揭示了成都地区含碳气溶胶的基本特征,但在该地区特殊气象条件下,关于含碳气溶胶的演变、老化过程及其对光学性质影响的研究仍不充分.因此本研究利用碳组分在线分析仪(CASS)对成都地区含碳气溶胶进行了近 2a 的观测,探讨了该地区含碳气溶胶浓度及其光学性质的变化特征,并通过典型污染事件进行个例分析,为理解成都地区含碳气溶胶的时间变化及其对空气质量的影响提供了重要参考依据.

1 资料与方法

1.1 观测仪器和地点

2020 年 6 月 15 日~2022 年 4 月 15 日,在成都信息工程大学航空港校区设点针对成都地区含碳气溶胶浓度,包括总碳(TC)、EC、OC 和 BC 浓度的变化特征进行观测.如图 1 所示.观测地点周围主要的污染来源包括交通排放和居民活动在内的人为排放,能够一定程度代表成都市整体的排放水平.

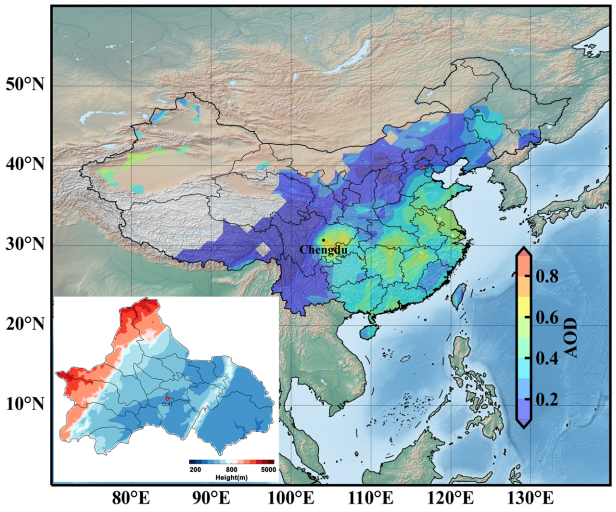


图 1 观测站点示意

Fig.1 Location of the observation site

本研究使用在线观测设备为碳气溶胶组分在线分析系统(CASS)来获得各类含碳气溶胶的质量浓度.CASS 由总碳在线分析仪(TCA08)和黑碳仪(AE33)组成,采样气流经由安装有 $PM_{2.5}$ 切割头的两个进气口,距地面高度约 3m,以保证仪粒径在 2.5μm 以下的气溶胶粒子能够分别进入 TCA 和 AE33,两台仪器均放置在温度恒定为 25℃的集装箱内.其中,TCA 和 AE33 的时间分辨率分别为 1h 和 1min;流量分别为 16.7 和 5L/min.AE33 使用 7 个波长(370,470,520,590,660,880 和 950nm)的光穿透含有采集颗粒物的滤纸,测量透射光的衰减程度,从而获得各波长下的气溶胶光吸收系数.通过测定滤膜上 BC 对光的衰减,得到不同波长的吸收系数,进而通过仪

器厂家设定的质量散射效率得到不同波长光吸收性气溶胶总浓度.本文使用 880nm 的质量浓度作为 BC 质量浓度(m_{BC}).EC 质量浓度(m_{EC})可通过式(1)获得:

$$m_{EC} = b \times m_{BC} \tag{1}$$

式中:b 为热光法得到的 EC 与 BC 之间的转换系数.已有研究表明,该系数受气溶胶混合状态、老化程度、燃烧源类型等因素影响,存在季节和地区差异[24].因此,固定 b 值可能会导致一些不确定性.本文结合成都地区的已有研究[25]统一使用厂家给的推荐值 0.8 作为转换系数[26].TC 的质量浓度(m_{TC})由 TCA08 通过热学燃烧法得出,样流在通过石英滤膜时,使用高温将所有含碳气溶胶完全燃烧,并将燃烧产生的 CO_2 通过 NDIR 分析装置检测和基线 CO_2 进行换算得到 TC 的质量浓度.通过获取连续的 m_{TC} 和 m_{EC},OC 的质量浓度(m_{OC})则可通过式(2)计算得到.

$$m_{OC} = m_{TC} - m_{EC} \tag{2}$$

最终,CASS 系统所得到的 m_{TC}、m_{OC} 和 m_{EC} 时间分辨率为 1h.

除含碳气溶胶数据之外,气象参数包括温度(T)、相对湿度(RH)、风速(WS)、风向(WD)、降水量(RAIN(mm))均来自于临近的双流气象台站点,数据时间分辨率为 1h.

1.2　数据处理

排除观测期间因仪器检修、电路改造等原因导致的数据缺测后,本研究使用标准差法进行异常值检测与处理,通过计算数据的平均值和标准差,剔除掉偏离平均值超过 3 倍标准差的异常值.将 AE33 得到的数据取小时平均后,通过公式(1)、(2)得到 14874 组含碳气溶胶质量浓度的小时时间序列.本文季节划分为:3、4、5 月为春季,6、7、8 月为夏季,9、10、11 月为秋季,12 和次年 1、2 月为冬季.

在数据质量控制的基础上,一次有机碳(m_{POC})和二次有机碳的质量浓度(m_{SOC})可利用 EC 示踪法[27-29]获得:

$$m_{POC} = (m_{OC} / m_{EC})_{pri} * m_{EC} \tag{3}$$

$$m_{SOC} = m_{OC} - m_{POC} \tag{4}$$

式中: $(m_{OC}/m_{EC})_{pri}$ 为一次燃烧源(例如,燃煤源和交通源)排放的 m_{OC}/m_{EC} 比值的特征值.本文中,该特征值利用最小相关性法(MRS)[30]确定各季节的 $(m_{OC}/m_{EC})_{pri}$.因为 EC 完全来自一次排放,SOC 则为二次生成,两者来源不同,没有相关性.MRS 方法基于该假设,因此$(m_{OC}/m_{EC})_{pri}$ 为式(3)中估算的 m_{SOC} 和 m_{EC} 相关性最小时的比值,此时 m_{EC} 与 m_{SOC} 相关性最差,二次污染最弱,认为 m_{OC}/m_{EC} 比值超过该值的部分是 SOC 造成的.根据成都 m_{OC}/m_{EC} 比值的具体情况,假定了一系列$(m_{OC}/m_{EC})_{pri}$,取序列区间为 0.5~3.0,步长为 0.01,对得到的 m_{SOC} 和 m_{EC} 进行相关性分析,得到从 2020 年夏季到 2022 年春季不同季节的 $(m_{OC}/m_{EC})_{pri}$,依次为:1.29、1.41、1.88、1.08、1.15、1.79、2.17、1.26.OC/EC 代表了二次污染的程度,一般认为 m_{OC}/m_{EC}>2 有 SOC 生成[31],当某时次 m_{OC}/m_{EC}<2 时,假定 OC 完全由一次生成的 POC 组成,m_{OC} 完全等于 m_{POC}.据此,本文基于 MRS 法根据公式(3)、(4)计算得到了每个时次的 m_{POC} 和 m_{SOC},并将其与对应的 m_{OC}/m_{EC} 值进行对比,结果发现:当 m_{OC}/m_{EC}<2 时,SOC 浓度确实始终为 0,这与前人提出的经验判据一致,间接验证了本研究中 MRS 计算结果的可靠性.

吸收 Ångström 指数(α)可以反应气溶胶的波长依赖性,主要与颗粒物的粒径[32]、形态[33]和化学组成[34]等因素有关.随着气溶胶在大气中的停留时间延长,α也明显增大,这种光学性质的改变主要由于以下原因:首先,BC 颗粒在老化过程中会被 BrC 包裹形成核壳结构;其次,颗粒物在老化后粒径增大也会使得光吸收增强[35].利用热-光碳分析法可以通过不同波段的吸收系数与波长的幂拟合计算得到 α:

$$\sigma_{ap}(\lambda) = \sigma_{ap,880}(\frac{\lambda}{\lambda_0})^{-\alpha} \tag{5}$$

$$\sigma_{ap}(\lambda) = \sigma_{BC,880}\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{-1} + \sigma_{BrC,880}(\frac{\lambda}{\lambda_0})^{-\alpha} \tag{6}$$

$$\sigma_{BC,370} = \sigma_{BC,880}(\frac{370}{880})^{-1} \tag{7}$$

含碳气溶胶总体的 α 值可由公式(5)拟合得到.1979 年,Rosen[36]利用光衰减技术发现 BC 对不同波长光的吸收依赖性为 1.0,此后的大部分研究便使用 1.0 作为 BC 的 α 值.因为在 880nm,几乎只有 BC 作为唯一的吸光性含碳气溶胶[4],因此公式(6)中,取参考波长 λ_0 为 880nm,将 7 个波段及对应吸收系数代入拟合得到 BrC 的 α 值[37].BrC 作为 370nm 主要的光吸收物质,相对 BC 的光吸收来说更为显著,因此将 370nm 作为计算 BrC 吸收贡献的波长 λ.再根据公式

(7)计算得到370nm下BC的吸收系数$\sigma_{BC,370}$后,使用370nm总吸收系数减去$\sigma_{BC,370}$即可得到BrC在370nm的吸收系数$\sigma_{BC,370}$.此外将BrC在370nm的光吸收贡献P_{BrC}定义为:

$$P_{BrC} = \sigma_{BrC,370} / \sigma_{370} \quad (8)$$

2 结果与分析

2.1 含碳气溶胶整体变化特征

观测期间m_{TC}、m_{EC}和m_{OC}的时间序列和四个季节日变化如图2所示.整个观测期间,m_{TC}、m_{EC}和m_{OC}的均值分别为:(8.8±6.4),(2.8±2.1)和(6.0±4.5) μg/m^3.与国内主要城市对比(表2),成都m_{OC}和m_{EC}浓度高于杭州和南京,但低于北京、上海、广州、太原和保定.与同样位于四川盆地的重庆相比,成都m_{OC}、m_{EC}相对偏低.

m_{TC}、m_{EC}和m_{OC}四个季节均值如表(1)所示,可以看出m_{TC}、m_{EC}和m_{OC}呈现出相同且明显的季节变化趋势,即冬季最高,春秋季其次,夏季最低.三者冬季浓度均值明显高于其他季节,主要是由于成都冬季不利的气象条件所导致的污染物难以扩散.值得注意的是,m_{TC}、m_{EC}和m_{OC}在2020年冬季(15.9±9.6),(4.7±3.2),(11.2±6.6) μg/m^{3}高于2021年冬季(11.6±6.3),(2.9±1.7),(8.6±4.8) μg/m^3,且m_{OC}与m_{EC}相比其季节差异更为明显.

图2还展示了四个季节m_{TC}、m_{EC}和m_{OC}的日变化.总体来看,三者日变化呈现双峰分布.峰值出现在上午08:00~10:00与夜间0:00,谷值出现在16:00左右,主要是受到早晚高峰排放及大气边界层的抬升和回落影响[38].冬季各类含碳气溶胶日变化上午的峰值略晚于其他季节,主要与早高峰在冬季的推迟有关.此外,m_{OC}日变化上午的峰值在四个季节都略滞后于m_{TC}和m_{EC},这也体现了其不同于二者的来源,OC除了受到一次排放的影响,也同样受到日出后光化学反应生成的影响.

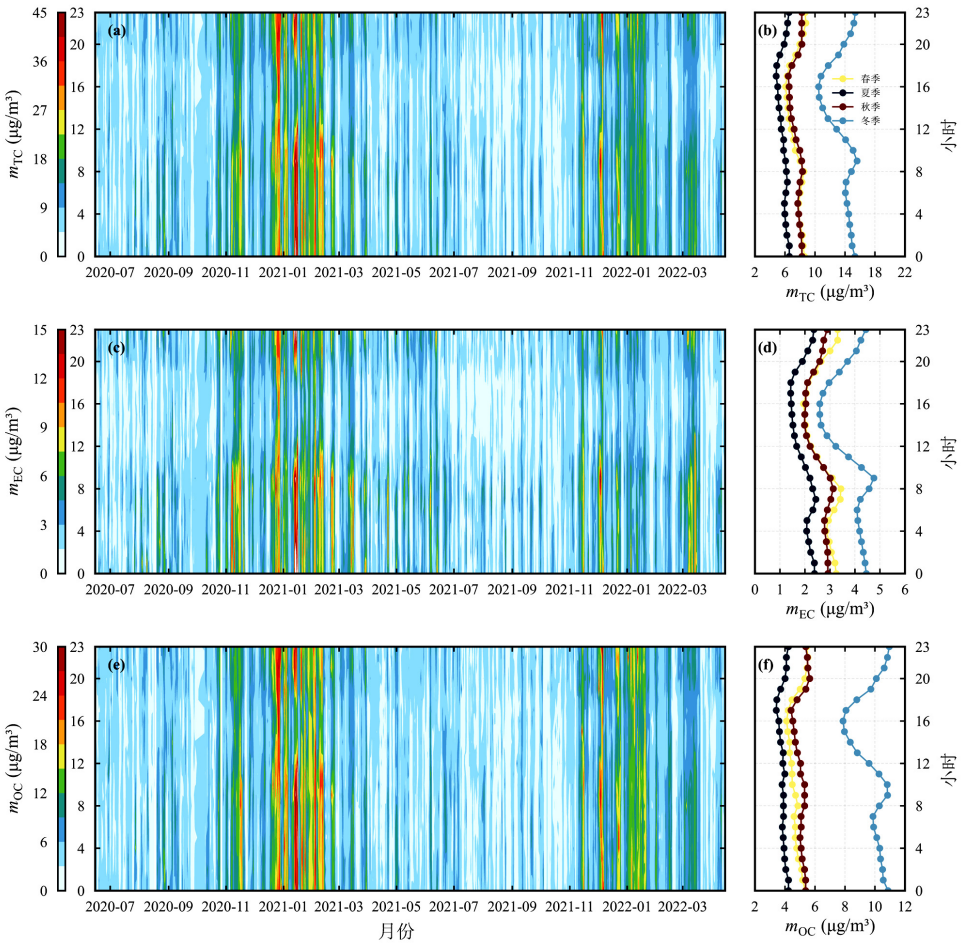


图2 观测期间m_{TC}、m_{EC}和m_{OC}时间序列及季节性日变化

Fig.2 Time series and seasonal diurnal variations of m_{TC}、m_{EC} and m_{OC} during the observation period

表 1　各季节含碳气溶胶质量浓度均值

Table 1　Seasonal mean mass concentrations of carbonaceous aerosols

质量浓度	春季	夏季	秋季	冬季	均值
m_{TC} (μg/m^3)	7.6±4.4	5.8±3.3	7.7±5.0	13.7±8.3	8.8±6.4
m_{EC} (μg/m^3)	2.7±1.9	2.0±1.4	2.6±1.9	3.8±2.7	2.8±2.1
m_{OC} (μg/m^3)	4.8±2.6	3.9±2.1	5.1±3.3	9.9±5.9	6.0±4.5
m_{OC}/m_{EC}	2.0±0.8	2.3±0.8	2.2±0.7	2.8±0.9	2.3±0.9
m_{POC} (μg/m^3)	3.7±2.6	2.9±2.0	4.1±2.9	7.6±5.1	4.6±3.9
m_{SOC} (μg/m^3)	1.1±1.5	1.0±1.4	1.0±1.4	2.3±2.3	1.4±1.8

表 2　国内主要城市 OC 和 EC 质量浓度对比

Table 2　Comparison of OC and EC mass concentrations in major cities in China

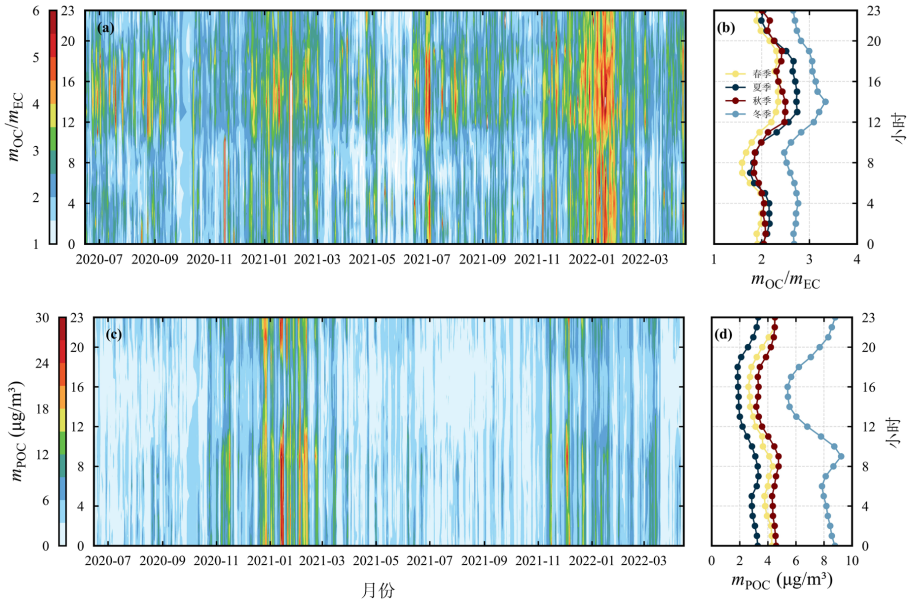
城市	观测时间	m_{OC}(μg/m^3)	m_{EC}(μg/m^3)	文献
成都	2020-06～2022-04	6.0	2.8	本研究
成都	2020-12～2021-02	11.1	4.6	[25]
重庆	2019-11～2020-10	9.0	2.5	[39]
北京	2016-06～2017-05	11.9	3.7	[40]
广州	2014-12～2015-01	11.6	5.0	[41]
杭州	2021-01～2021-12	5.9	1.8	[42]
南京	2022-01～2022-12	5.2	1.3	[43]
保定	2022-11～2023-03	10.4	4.9	[44]
上海	2015～2017 冬季	7.0	3.1	[45]
太原	2009～2020	12.6	6.8	[46]

m_{OC}/m_{EC} 比值通常用于区分含碳气溶胶的来源,该值大于 2 时表明有 SOC 生成,有研究表明,当 m_{OC}/m_{EC} 处于 1.0～4.2 时,通常代表机动车尾气排放,处于 2.5～10.5 时代表燃煤排放,16.8～40.0 表示为生物质燃烧排放[47].图 3(a)、(c)和(d)为观测期间计算所得到的 m_{OC}/m_{EC}、m_{POC} 和 m_{SOC} 时间序列.整个观测期间, m_{OC}/m_{EC} 均值为(2.3±0.9)、m_{POC} 和 m_{SOC} 均值分别为(4.6±3.4)和(1.4±1.8) μg/m^3,推测在成都地区含碳气溶胶主要受交通排放源的影响,而冬季含碳气溶胶来源除了机动车排放,还受生物质燃烧排放等影响,此结论与王璐等[23]和李朝阳等[25]在成都的研究结论一致.

m_{OC}/m_{EC}、m_{POC} 和 m_{SOC} 四个季节均值如表 1 所示,其中, m_{POC} 与 m_{TC}、m_{EC}、m_{OC} 变化趋势相同,而 m_{SOC} 为冬季最大,夏季、秋季最低.而 m_{OC}/m_{EC} 春季出现最低值. m_{SOC} 和 m_{OC}/m_{EC} 在 2021 年冬季(2.5±2.5)和(3.1±1.0) μg/m^3 较 2020 年高(2.0±2.0)和(2.6±0.7) μg/m^3,m_{POC} 则与 m_{TC}、m_{EC} 和 m_{OC} 一样,在 2020 年冬季更高(2020 年:(9.2±6.0) μg/m^3,2021 年:(6.1±3.5) μg/m^3).

图 3(b)、(d)和(f)分别显示了 m_{OC}/m_{EC}、m_{POC}、m_{SOC} 四个季节的日变化特征. m_{POC} 主要受到早晚高峰排放及大气边界层影响,峰值谷值与 m_{TC} 变化一致. M_{SOC} 峰值出现在 13:00,其中夏季由于光照更多,光化学反应较强,峰值高于春秋两季.

由此可知,由于夏季光化学反应更强,有更多 SOC 生成,导致夏季 m_{OC}/m_{EC} 高于春季和秋季[25].冬季则由于不利的污染物扩散条件,大气稳定度较高,有利于粒子的堆积老化,导致冬季 m_{SOC}、m_{OC}/m_{EC} 高于其他季节.



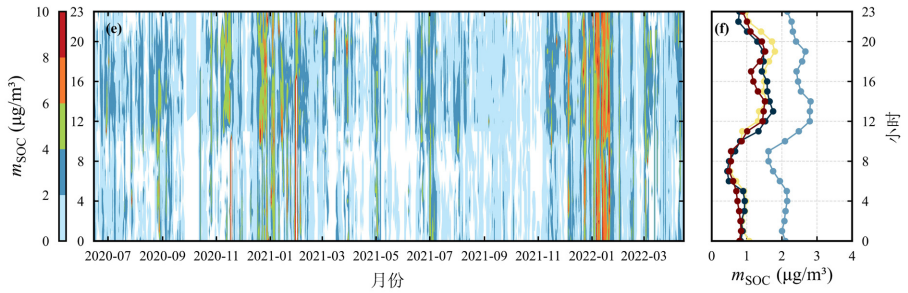


图 3 观测期间 m_{OC}/m_{EC}、m_{POC} 和 m_{SOC} 时间序列及季节性日变化

Fig.3 Time series and seasonal diurnal variations of m_{OC}/m_{EC}、m_{POC} and m_{SOC} during the observation period

2.2 含碳气溶胶光学性质变化特征

气溶胶在大气中会经历复杂且多样的老化过程,这些过程会显著改变其光学性质,从而影响地球辐射强迫.BC 和 BrC 作为含碳气溶胶的主要成分,在光吸收和散射能力上表现出显著差异.为更准确评估不同气溶胶对光学性质的贡献,本文利用七波段观测数据,详细探讨了 BrC 的光学特性及其在短波辐射吸收中的作用.

由于 BrC 特殊的吸光特性,本文根据公式(5)拟合得到总吸收系数及对应α值,即图 4 中的蓝色实线,黑色和黄色虚线则为公式(6)拟合得到的BC和BrC的吸收系数.各季节观测的吸收系数为红色圆点,蓝色阴影表示其标准差.拟合所得的春季、夏季、秋季、冬季的总α值分别为:1.37、1.30、1.35、1.50,此季节变化与南京和香港地区较为一致[48].α在冬季最高,其他季节α值接近,这与前文所提到的 m_{OC}/m_{EC} 季节变化较为一致.一方面,冬季颗粒物的堆积和老化导致了α的增加,另一方面,春季、夏季和秋季相似的排放来源导致α较为接近.在 370nm 处,BrC 的吸收系数在冬季明显大于其他季节,这与 m_{SOC} 的四季变化特征一致.

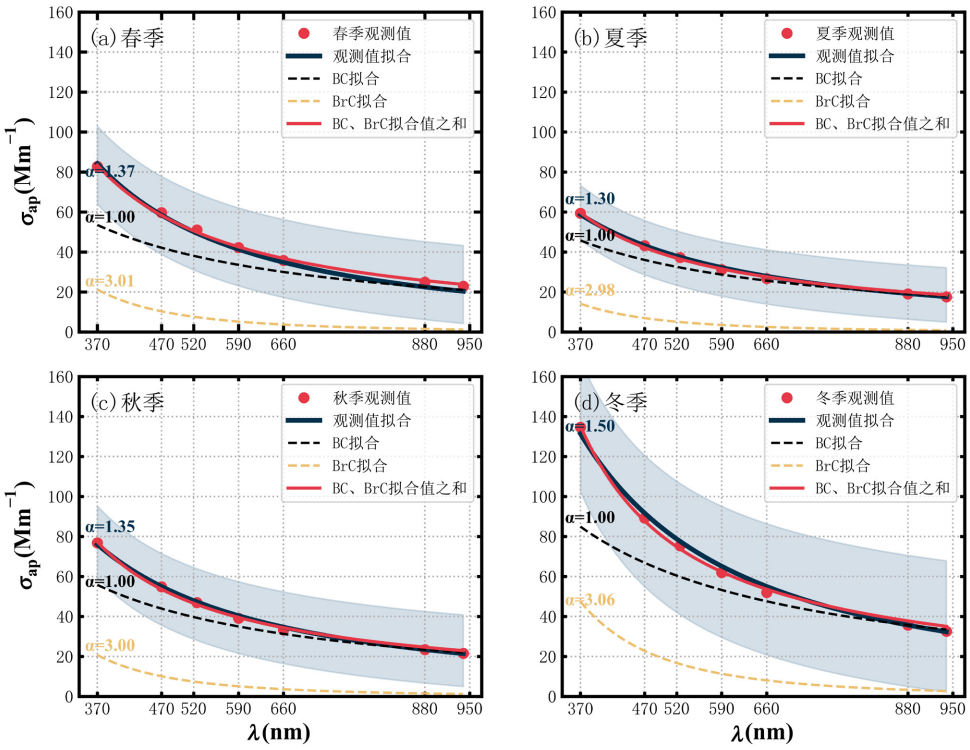


图 4 七波段下四季吸收系数和α

Fig.4 α and absorption coefficient at seven wavelengths in four seasons

结合公式(8),本研究进一步计算了 BrC 在紫外波段 370nm 处对总吸收系数的贡献比例 P_{BrC}.如图 5 所示,α与 P_{BrC} 的时间序列及四个季节的日变化表明:α超过 1.6 的时段主要集中在冬季,且最高值可达

1.9 以上.值得注意的是,2020 年α值高于 1.6 的持续天数相较 2021 年减少约 20%.四个季节α和 P_{BrC} 的日变化呈现相似规律,15:00 因边界层抬升导致混合作用增强,α和 P_{BrC} 降至谷值;随着晚高峰排放增加及夜间稳定边界层形成,α逐渐上升并在夜间老化过程中达到峰值.观测期间 P_{BrC} 集中在 10%~40%之间,表明成都全年各季节均受到 BrC 的影响.

成都冬季静稳天气下生物质燃烧的排放和累积[49]导致α和 P_{BrC} 较其他三个季节更大.夏季α和 P_{BrC} 较低则归因于气象条件与光化学反应的双重作用:一方面,频繁降水通过湿清除效应显著移除了大气中的 BrC 及其前体物[21],抑制了其生成和累积;另一方面,强烈的太阳辐射使得 BrC 发生光漂白反应,导致其吸光性官能团降解,进一步削弱了光吸收能力[50].二者协同作用使得夏季α和P_{BrC}均处于全年最低水平,其日变化幅度亦因污染物持续清除而趋于平缓.

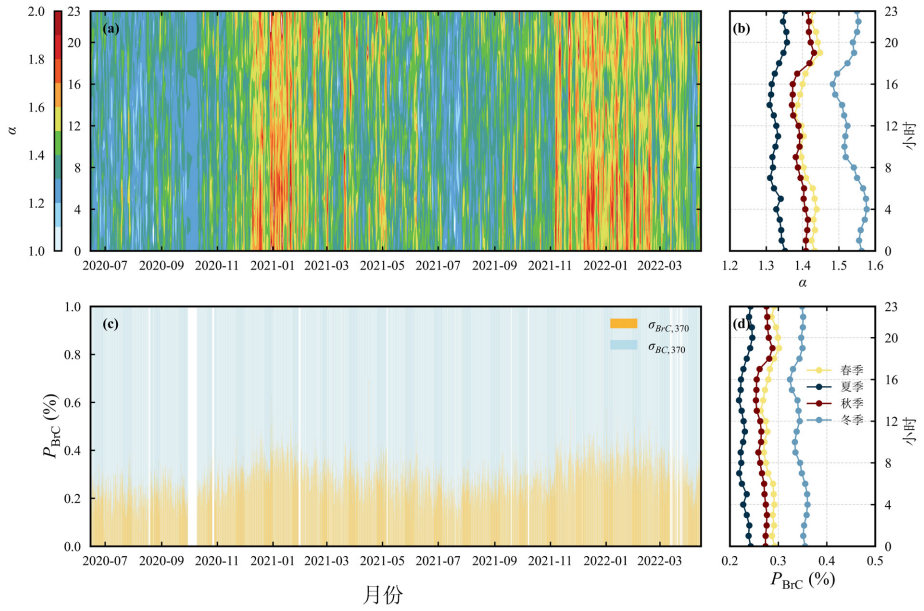


图 5　观测期间α和 P_{BrC} 时间序列及四个季节日变化

Fig.5　Time series of α and P_{BrC} during the observation period and their diurnal variations in four seasons

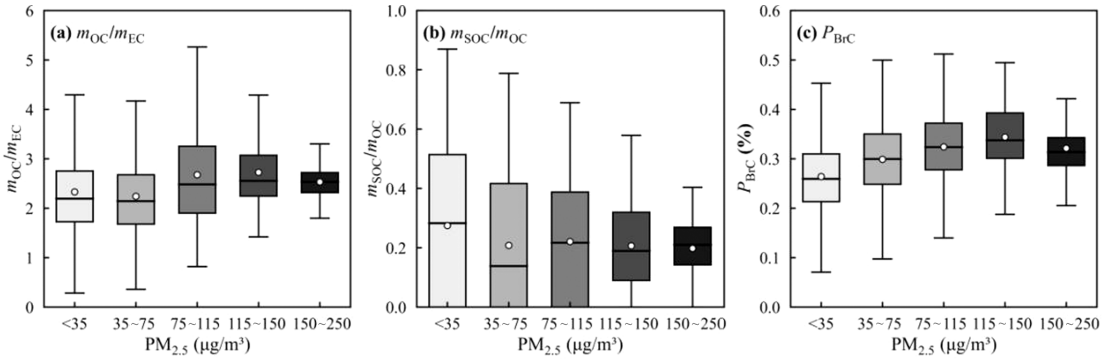


图 6　不同 $PM_{2.5}$ 浓度污染等级下 m_{OC}/m_{EC}、m_{SOC}/m_{OC} 和 P_{BrC} 的变化

Fig.6　Variations of m_{OC}/m_{EC}、m_{SOC}/m_{OC} and P_{BrC} under different $PM_{2.5}$pollution levels.

在上述统计的基础上,本文还统计了不同 $PM_{2.5}$ 浓度条件(优:≤35μg/m³;良:35~75μg/m³;轻度污染:75~115μg/m³;中度污染:115~150μg/m³;重度污染:150~250μg/m³)下 m_{OC}/m_{EC}、m_{SOC}/m_{OC} 和 P_{BrC} 的变化(图 6),由于 m_{SOC} 存在 0 值,尤其在污染较轻的时候.因此污染程度为优、良和轻度污染时,SOC 生成较少,导致较大部分 m_{SOC} 为 0 值.由图 6 可知,随着 $PM_{2.5}$ 浓度的增加,m_{OC}/m_{EC} 和 P_{BrC} 呈现出先升高后降低的变化特征,而 m_{SOC}/m_{OC} 持续降低,这表明成都的颗粒物污染主要由一次排放的粒子在

较小风速背景下堆积老化导致.林欢等[51]和 Yuan 等[51]在成都对气溶胶活化率和吸湿性的研究表明,粒子的堆积老化是引起成都颗粒物污染的主要原因,在 $PM_{2.5}$ 浓度大于 100μg/m^3 时,伴随新鲜粒子的一次排放,使得气溶胶吸湿性降低.本研究中,当污染持续加重时,m_{OC}/m_{EC} 和 P_{BrC} 也有所下降,说明成都地区重度污染天气由含碳气溶胶中的一次排放成分 BC、EC、POC 占主要贡献.此变化特征与张泽中等[53]和林欢等[51]在成都关于气溶胶粒径谱分布和活化率的研究结论较为一致.

2.3 典型污染过程中含碳气溶胶的变化特征

为了更加清晰的了解含碳气溶胶的演变规律及其原因,本文根据 $PM_{2.5}$、m_{BC}、$m_{BC}/PM_{2.5}$、m_{POC}/m_{OC}、m_{OC}/m_{EC}、α和 P_{BrC} 等的时间序列,针对两起典型污染过程进行分析.

图 7 为 2022 年 1 月 27 日~2022 年 2 月 7 日期间一次 $PM_{2.5}$ 污染事件,其中 1 月 31 日和 2 月 1 日为农历除夕和新年.期间由于成都周边大范围的烟花爆竹燃放活动,污染物迅速产生并累积,$PM_{2.5}$ 浓度在 2d 内达到峰值.31 日凌晨,由于机动车出行高峰,m_{BC} 显著增加,同时 m_{POC}/m_{OC} 也有所增大,在此期间以交通排放的一次污染物为主.到 31 日上午风速较高,对气溶胶起到了清除效果,使 m_{BC} 显著降低.1 日凌晨,成都周边大范围的烟花爆竹燃放使得 SO_2 浓度短时间内升至 11μg/m^3,导致污染物迅速生成并累积,m_{BC}、α、P_{BrC} 和 m_{OC}/m_{EC} 在此期间升高、而 m_{POC}/m_{OC} 降低,表明此时段内 BrC 对含碳气溶胶的贡献较大.随后,1 号下午出现降水,污染物浓度开始降低,标志此次污染事件结束.此次事件与 Zhang 等[54]在香港春节污染事件中的发现相似,烟花爆竹通过一次排放和二次老化会显著提升 BrC 吸光能力.

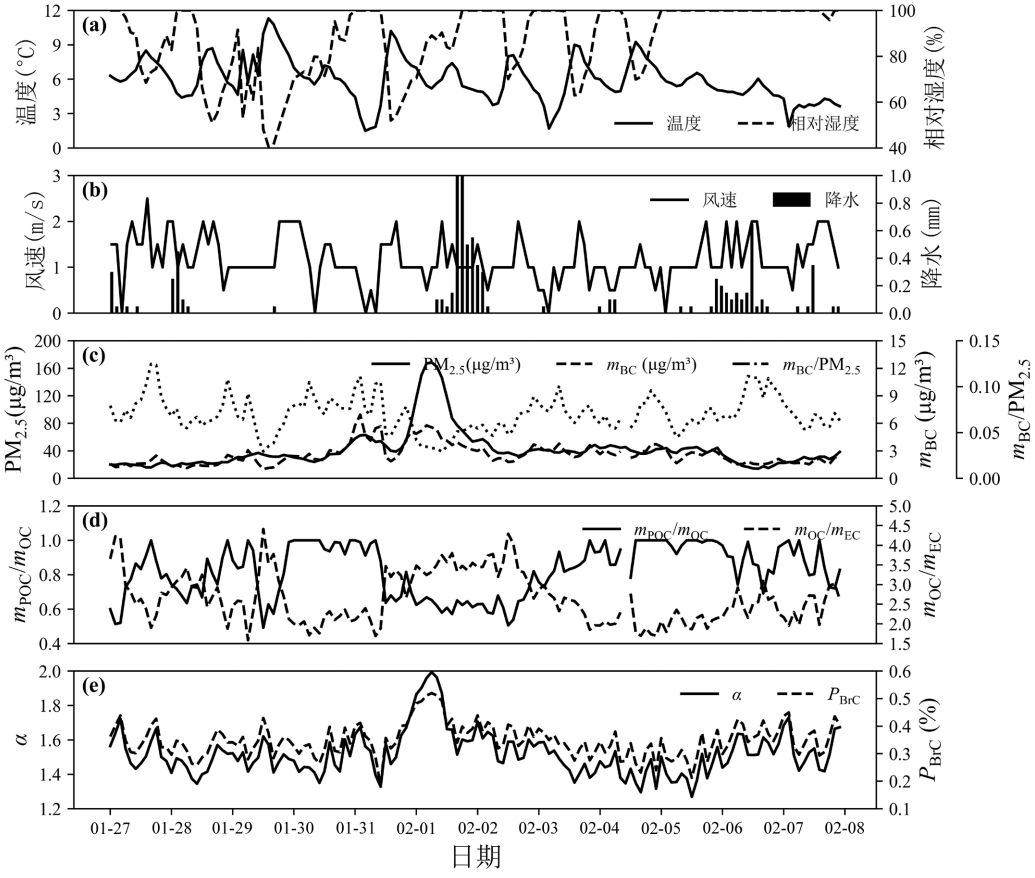


图 7 2022 年 1 月 27 日~2 月 7 日气象要素、$PM_{2.5}$、m_{BC}、$m_{BC}/PM_{2.5}$、m_{POC}/m_{OC}、m_{OC}/m_{EC}、α和 P_{BrC} 时间序列图

Fig.7 Time series of meteorological parameters, $PM_{2.5}$、m_{BC}、$m_{BC}/PM_{2.5}$、m_{POC}/m_{OC}、m_{OC}/m_{EC}、α and P_{BrC} from January 27 to February 7, 2022.

图 8 为 2021 年 11 月 7 日~2021 年 11 月 17 日的一次时间较长的 $PM_{2.5}$ 污染过程.在此段时间内,成

都风速较低且无降水,从 11 月 13 日起,随着 $PM_{2.5}$ 浓度的增大,m_{BC} 也逐渐增大,但 $m_{BC}/PM_{2.5}$ 并没有较大变化,结合 m_{OC}/m_{EC} 和α明显下降的趋势,均值分别降至 2.1 和 23%,这都表明此次污染过程主要由机动车排放导致,且污染过程中 BC 在含碳气溶胶的占比增加.随着 11 月 16 日夜间一次降水过程的出现,污染物被大量湿清除.清洁环境中,SOC 的生成和老化逐渐导致 m_{OC}/m_{EC} 和α的增大,而 m_{POC}/m_{OC} 下降.

与图 6 中中度、重度污染时的变化趋势一致,m_{OC}/m_{EC} 和 p_{BrC} 会随着 $PM_{2.5}$ 浓度的增大而降低,说明在成都地区重度污染天气由含碳气溶胶中的一次排放成分 BC、EC、POC 占主要贡献.

总体来看,污染的产生和消散过程中,一次污染物的累积和清除会导致含碳气溶胶中各组分占比在不同时期发生较大变化.根据对本次较长时间污染个例的分析可以表明 BC 在含碳气溶胶中的贡献可为污染过程中一次排放累积和二次生成老化提供一定参考.

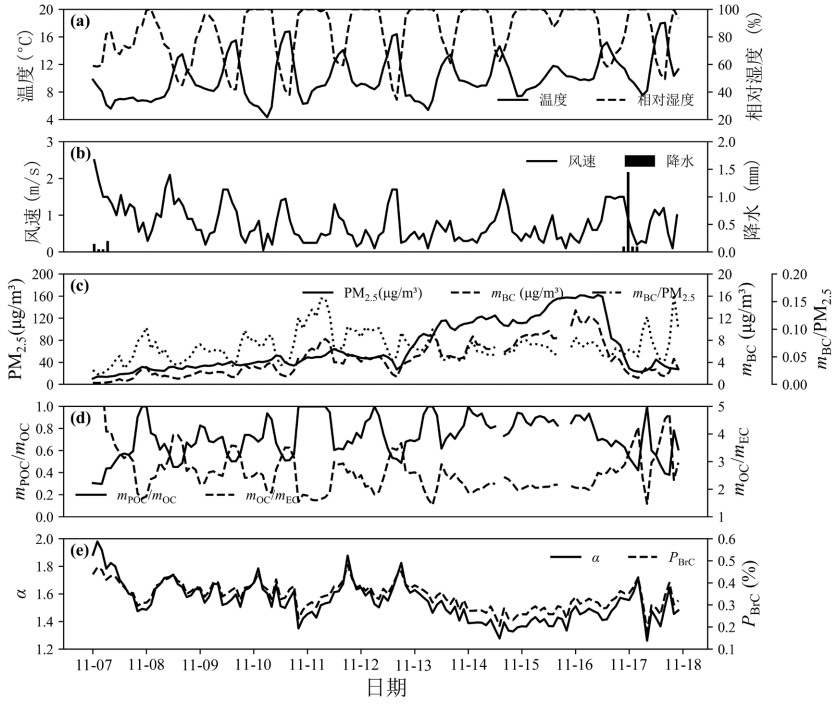


图 8　2021 年 11 月 7~17 日气象要素、$PM_{2.5}$、m_{BC}、$m_{BC}/PM_{2.5}$、m_{POC}/m_{OC}、m_{OC}/m_{EC}、α和 P_{BrC} 时间序列

Fig.8　Time series of meteorological parameters、$PM_{2.5}$、m_{BC}、$m_{BC}/PM_{2.5}$、m_{POC}/m_{OC}、m_{OC}/m_{EC}、α and P_{BrC} from November 7 to November 17, 2021.

3　结论

3.1　观测期间,成都地区 m_{TC}、m_{OC} 和 m_{EC} 呈现出明显的季节差异.由于冬季不利的扩散条件和静稳天气导致冬季最高,夏季最低.而夏季则由于高温高湿有利于气溶胶的二次生成而导致 m_{OC}/m_{EC} 高于春秋两季. m_{TC}、m_{OC}、m_{EC} 和 m_{POC} 日变化受机动车排放和边界层高度变化的影响呈“双峰型”.

3.2　成都地区含碳气溶胶的光吸收系数在不同波长和季节中表现出显著差异,α值冬季高(1.50),其他季节因为具有相似的排放源α值基本一致.冬季静稳天气下,生物质燃烧的排放和粒子累积老化导致α和 P_{BrC} 较高.而夏季降水频繁,扩散条件好,α和 P_{BrC} 均处于全年最低.

3.3　成都地区颗粒物污染主要由一次污染物堆积老化导致.污染加重时,由含碳气溶胶中的一次排放成分为主.春节烟花爆竹燃放导致的污染事件中,BrC 对含碳气溶胶的贡献增大.而受机动车排放累积导致的污染过程中,BC 对含碳气溶胶的贡献会增加,且 BC 在含碳气溶胶中的贡献可为污染过程中一次排放累积和二次生成老化提供一定参考.

参考文献：

[1]　Jacobson M. Strong radiative heating due to the mixing state of

black carbon in atmospheric aerosols [J]. Nature, 2001,409(6821): 695−697.

[2] Kirchstetter T, Preble C, Hadley O, et al. Large reductions in urban black carbon concentrations in the United States between 1965 and 2000 [J]. Atmospheric Environment, 2016,151(2):17−23.

[3] Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A. Chemistry of atmospheric brown carbon [J]. Chemical Reviews, 2015,115(10):4335−4382.

[4] Schauer J, Mader B, Deminter J, et al. ACE−Asia intercomparison of a thermal−optical method for the determination of particle−phase organic and elemental carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2003,37(5):993−1001.

[5] 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, 2020,762(25(33)):143075.

[6] Zheng H, Kong S F, Wu F Q, et al. Intra−regional transport of black carbon between the south edge of the North China Plain and central China during winter haze episodes [J]. Atmospheric Chemistry Physics, 2019,19(7):4499−4516.

[7] Ding A J, Huang X, Nie W, et al. Enhanced haze pollution by black carbon in mega cities in China [J]. Geophysical Research Letters, 2016,43(6):2873−2879.

[8] Huang X, Wang Z L, Ding A J. Impact of aerosol-PBL interaction on haze pollution: Multiyear observational evidences in North China [J]. Geophysical Research Letters, 2018,45(16): 8596−8603.

[9] Bond T, Streets D, Yarber K, et al. A technology−based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2004,109(D14).

[10] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon [J]. Nature Geoscience, 2008,1(4):221−227.

[11] Mkoma S, Chi X G, Maenhaut W. Characterization of carbonaceous materials in $PM_{2.5}$ and PM_{10} size fractions in Morogoro, Tanzania, during 2006 wet season campaign [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010,268(10):1665−1670.

[12] Balachandran S, Pachon J E, Lee S, et al. Particulate and gas sampling of prescribed fires in South Georgia, USA [J]. Atmospheric Environment, 2013,81(12):125−135.

[13] 段 卿,安俊琳,王红磊,等.南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征 [J]. 环境科学, 2014,35(7):2460−2467.
Duan Q, An J L, Wang H L, et al. Pollution characteristics of organic and elemental carbon in atmospheric particles in Nanjing northern suburb in summer [J]. Environmental Science, 2014,35(7): 2460−2467.

[14] Choudhary V, Singh G, Gupta T, et al. Absorption and radiative characteristics of brown carbon aerosols during crop residue burning in the source region of Indo−Gangetic Plain [J]. Atmospheric Research, 2021,249:105285.

[15] Izhar S, Gupta T, Panday A. Improved method to apportion optical absorption by black and brown carbon under the influence of haze and fog at Lumbini, Nepal, on the Indo−Gangetic Plains [J]. Environmental Pollution, 2020,263:114640.

[16] Zhang Y Z, Forrister H, Liu J M, et al. Top−of−atmosphere radiative forcing affected by brown carbon in the upper troposphere [J]. Nature Geoscience, 2017,10(7):486−489.

[17] Liao T T, Gui K, Jiang W T, et al. Air stagnation and its impact on air quality during winter in Sichuan and Chongqing, southwestern China [J]. Science of the Total Environment, 2018,635:576−585.

[18] Wang X Y, Dickinson R, Su L Y, et al. $PM_{2.5}$ pollution in China and how it has been exacerbated by Terrain and meteorological conditions [J]. Bulletin of the American Meteorological Society, 2018,99(1):105−119.

[19] 国家统计局.第七次全国人口普查公报(第三号) [EB/OL]. (2021−5−11). https://www.stats.gov.cn/sj/tjgb/rkpcgb/qgrkpcgb/202302/t20230206_1902003.html.

[20] 中华人民共和国公安部.2024年上半年全国机动车达4.4亿辆 驾驶人达 5.32 亿人新能源汽车保有量达 2472 万辆 [EB/OL]. (2024−7−9). https://www.mps.gov.cn/n2254098/n4904352/c9650715/content.html.

[21] 史芳天,罗 彬,张 巍,等.成都平原 $PM_{2.5}$ 中碳质组分时空分布特征与来源 [J]. 环境科学, 2020,41(2):520−528.
Shi F T, Luo B, Zhang W, et al. Spatio−temporal variations and source apportionment of carbonaceous species in $PM_{2.5}$ across multiple sampling locations in the Chengdu Plain [J]. Environmental Science, 2020,41(2):520−528.

[22] 徐雪梅,冯小琼,尹寒梅,等.2018~2021 年成都市碳质气溶胶变化特征分析 [J]. 环境科学, 2024,45(7):3870−3880.
Xu X M, Feng X Q, Yin H M, et al. Change characteristics of carbonaceous aerosol in Chengdu from 2018 to 2021 [J]. Environmental Science, 2024,45(7):3870−3880.

[23] 王 璐,袁 亮,张小玲,等.成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析 [J]. 环境科学, 2020,41(4):1561−1572.
Wang L, Yuan L, Zhang X L, et al. Characteristics and source apportionment of black carbon in Chengdu [J]. Environmental Science, 2020,41(4):1561−1572.

[24] Liu X M, Zheng M, Liu Y, et al. Intercomparison of equivalent black carbon (eBC) and elemental carbon (EC) concentrations with three−year continuous measurement in Beijing, China [J]. Environmental Research. 2022;209:112791.

[25] 李朝阳,袁 亮,张小玲,等.成都碳质气溶胶变化特征及二次有机碳的估算 [J]. 中国环境科学, 2022,42(6):2504−2513.
Li Z Y, Yuan L, Zhang X L, et al. Characteristics of carbonaceous aerosols and estimation of secondary organic carbon in Chengdu [J]. China Environmental Science, 2022,42(6):2504−2513.

[26] Total Carbon Analyzer TCA08User's Manual [EB/OL]. (2022−4). http://www. mageescientific.com.

[27] Turpin B, Huntzicker 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.

[28] Pio C, Cerqueira M, Harrison R, et al. OC/EC ratio observations in Europe: Re−thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon [J]. Atmospheric Environment, 2011,45(34):6121−6132.

[29] Wu C, Wu D, Yu J Z. Estimation and uncertainty analysis of secondary organic carbon using 1year of hourly organic and elemental carbon data [J]. Journal of Geophysical Research:

Atmospheres, 2019,124(5):2774−2795.

[30] 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):5453−5465.

[31] Castro L, Pio C, Harrison R, et al. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. Atmospheric Environment, 1999,33(17): 2771−2781.

[32] Liu C, Chung C E, Yin Y, et al. The absorption Ångström exponent of black carbon: From numerical aspects [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018,18(9):6259− 6273.

[33] Li J, Liu C, Yin Y, et al. Numerical investigation on the Ångström exponent of black carbon aerosol [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2016,121(7):3506−3518.

[34] You R, Radney J, Zachariah M, et al. Measured wavelength−dependent absorption enhancement of internally mixed black carbon with absorbing and nonabsorbing materials [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(15):7982−7990.

[35] Cappa C, Zhang X L, Russell L, et al. Light absorption by ambient black and brown carbon and its dependence on black carbon coating state for two California, USA, cities in winter and summer [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2019,124(3):1550−1577.

[36] Rosen H, Hansen A, Gundel L, et al. Identification of the graphitic carbon component of source and ambient particulates by Raman spectroscopy and an optical attenuation technique [J]. Applied Optics, 1979, 17(24): 3859−3861.

[37] Chen L, Chow J, Wang X L, et al. Multi−wavelength optical measurement to enhance thermal/optical analysis for carbonaceous aerosol [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2015,8(1):451−461.

[38] 危诗敏,冯鑫媛,王式功,等.四川盆地多层逆温特征及其对大气污染的影响 [J]. 中国环境科学, 2021,41(3):1005−1013.
Wei S M, Feng X Y, Wang S G, et al. Characteristics of multi−layer inversions in Sichuan Basin and their influences on air pollution [J]. China Environmental Science, 2021,41(3):1005−1013.

[39] Ding J J, Huang W, Zhao J, et al. Characteristics and source origins of carbonaceous aerosol in fine particulate matter in a megacity, Sichuan Basin, southwestern China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2022,13(1):101266.

[40] Cui Y, Cao W, Ji D S, et al. Estimated contribution of vehicular emissions to carbonaceous aerosols in urban Beijing, China [J]. Atmospheric Research, 2021,248:105153.

[41] Tao J, Zhang L M, Cao J J, et al. Source apportionment of $PM_{2.5}$ at urban and suburban areas of the Pearl River Delta region, south China − With emphasis on ship emissions [J]. Science of The Total Environment, 2017,574:1559−1570.

[42] 李　涵,季政权,丁　皓,等.浙江省细颗粒物碳质气溶胶组分表征方法及污染特征研究 [J]. 环境污染与防治, 2023,45(10):1409−1415.
Li H, Ji Z Q, Ding H, et al. Characterization methods and pollution characteristics of fine particulate matter carbon aerosol in Zhejiang Province [J]. Environmental Pollution & Control, 2023,45(10): 1409−1415.

[43] 李　洁,董晶晶,孙思思,等.南京市城区和郊区 $PM_{2.5}$ 中碳质组分特征差异及来源分析 [J]. 环境监控与预警, 2024,16(1):18−23,79.
Li J, Dong J J, Sun S S, et al. Pollution characteristics and source of components in fine particulate matter in urban and suburban areas of Nanjing [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2024, 16(1):18−23,79.

[44] 罗宇骞,张　凯,赵妤希,等.清洁取暖对保定市采暖期 $PM_{2.5}$ 中碳质气溶胶的影响 [J]. 环境科学, 2023,44(6):3063−3070.
Luo Y Q, Zhang K, Zhao Y X, et al. Effect of clean heating on carbonaceous aerosols in $PM_{2.5}$ during the heating period in Baoding [J]. Environmental Science, 2023,44(6):3063−3070.

[45] Yao L, Huo J T, Wang D F, et al. Online measurement of carbonaceous aerosols in suburban Shanghai during winter over a three−year period: Temporal variations, meteorological effects, and sources [J]. Atmospheric Environment, 2020,226:117408.

[46] Liu X F, Tan X, Li X Y, et al. Characteristics, potential sources and interaction of carbonaceous components in $PM_{2.5}$ in two adjacent areas in Shanxi, China [J]. Environmental Chemistry, 2024,21(3).

[47] Chow J. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles [J]. Journal of the Air&Waste Management Association, 1995,45(5):320−382.

[48] Wang J P, Virkkula A, Gao Y, et al. Observations of aerosol optical properties at a coastal site in Hong Kong, South China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017,17(4):2653−2671.

[49] 白庚申.山东和成渝地区大气 $PM_{2.5}$ 中化学组分、来源解析及健康风险评估 [D]. 山东大学, 2023.
Bai G S. Resolution of chemical components and sources in atmospheric $PM_{2.5}$ and health risk assessment in Shandong and Chengdu−Chongqing regions [D]. Shandong University, 2023.

[50] Sumlin B, Pandey A, Walker M, et al. Atmospheric photooxidation diminishes light absorption by primary brown carbon aerosol from biomass burning [J]. Environmental Science & Technology Letters. 2017,4(12):540−545.

[51] 林　欢,袁　亮,刘　璇,等.成都夏季云凝结核的变化特征及其影响因子 [J]. 环境科学学报, 2023,43(5):312−324.
Lin H, Yuan L, Liu X, et al. Variation characteristics and influencing factors of cloud condensation nuclei over Chengdu in summer [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023,43(5):312−324.

[52] Yuan L, Yin Y, Xiao H, et al. Aerosol optical properties and the mixing state of black carbon at a background mountainous site in Eastern China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019,83:21−38.

[53] 张泽中,袁　亮,刘　璇,等.成都不同季节亚微米气溶胶粒径谱分布特征分析 [J]. 环境科学学报, 2023,43(6):27−38.
Zhang Z Z, Yuan L, Liu X, et al. Analysis on characteristics of submicron aerosol size distribution in different seasons in Chengdu [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023,43(6):27−38.

[54] Zhang Y J, Li W S, Li L, et al. Source apportionment of $PM_{2.5}$ using PMF combined online bulk and single−particle measurements: Contribution of fireworks and biomass burning [J]. Journal of Environmental Sciences, 2024,136:325−336.

作者简介：毛鑫茹(2000−),女,四川成都人,硕士研究生,研究方向为大气物理与大气气溶胶.xinru0503@outlook.com.