

基于黑碳仪模型的含碳气溶胶来源解析

颜明明¹, 吴建¹, 沈建东², 周剑武¹, 陈玲红¹

¹浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027;

²杭州市环境监测中心站, 浙江 杭州 310007

摘要 基于不同来源含碳气溶胶具有不同光学吸收特性的原理,采用黑碳仪模型对杭州市含碳气溶胶进行来源解析。结合气溶胶飞行时间质谱仪和黑碳仪数据,对黑碳仪模型参数进行校正。通过分析2015年杭州市朝晖环境监测站点的黑碳仪数据,解析化石燃料和生物质燃料的燃烧对朝晖地区含碳气溶胶的贡献率及其变化规律。结果表明,2015年化石燃料燃烧对朝晖地区含碳气溶胶的年均贡献值为 $15.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$,年均贡献率为71.8%;生物质燃料对含碳气溶胶的月均贡献率为20%~38%,7月份贡献率最小,12月份贡献率最大,各月份的贡献率存在明显阶梯性变化。含碳气溶胶吸收指数没有体现出本地早晚高峰现象,该现象可能是由于外地传输引起的。上述研究为识别杭州市能源消费结构和大气治理提供一定的理论与实验支持。

关键词 大气光学; 黑碳仪模型; 含碳气溶胶; 化石燃料; 生物质燃烧

中图分类号 X513 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.050102

Source Apportionment of Carbonaceous Aerosol Based on Aethalometer Model

Yan Mingming¹, Wu Jian¹, Shen Jiandong², Zhou Jianwu¹, Chen Linghong¹

¹State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

²Hangzhou Environmental Monitoring Center Station, Hangzhou, Zhejiang 310007, China

Abstract The source apportionment of carbonaceous aerosol in Hangzhou is carried out with aethalometer model, and the study is based on different light absorption properties of aerosols from different origins. Combined with aerosol time-of-flight mass spectrometer and data measured by aethalometer, the parameters of aethalometer model are corrected. The aethalometer data from Zhaohui environmental monitoring site of Hangzhou in 2015 is analyzed, and the contribution rates of biomass and fossil fuel burning to carbonaceous aerosol in Zhaohui are analyzed. The results show that the annual concentration of carbonaceous aerosol originating from fossil fuel in 2015 is $15.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and the annual concentration rate is 71.8%. The monthly contribution rate of biomass burning to carbonaceous aerosol is 20%-38%. The minimum concentration rate appears in July while the maximum concentration rate appears in December, and the monthly data shows a gradient transformation. Traffic rush hours exhibit no effect on the mean diurnal pattern of absorption exponent, which means the carbonaceous aerosol may be introduced by long-range transport. The above results build the foundation for identification of Hangzhou energy consumption structure and alleviating air pollution.

Key words atmospheric optics; aethalometer model; carbonaceous aerosol; fossil fuel; biomass burning

OCIS codes 010.1100; 010.1030; 010.1320; 120.4630

收稿日期: 2016-12-26; **收到修改稿日期:** 2017-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(51206144)、环保部公益项目(201409008-4)、国家973计划(2015CB251501)、高等学校学科创新引智计划(B08026)

作者简介: 颜明明(1992—),男,硕士研究生,主要从事黑碳光学测量方面的研究。E-mail: yanmingming@zju.edu.cn

导师简介: 陈玲红(1972—),女,博士,副教授,主要从事化石燃烧机理、能源清洁利用、细微颗粒物检测与控制等方面的研究。E-mail: chenlh@zju.edu.cn(通信联系人)

1 引言

含碳气溶胶是大气气溶胶的主要组成成分。一般情况下,城市含碳气溶胶的质量浓度占细颗粒物(PM_{2.5})质量浓度的20%~50%,重污染天气下占比可达90%以上,因此,含碳气溶胶是导致大气雾霾的重要原因之一^[1]。含碳气溶胶的主要成分是有有机物(OM)和黑碳(BC),主要来源于燃料不完全燃烧^[2]。含碳气溶胶粒径小,能吸附多种有毒有害物质,危害人类健康^[3]。BC是目前已知光学吸收性最强的物质,温室效应仅次于二氧化碳,威胁全球气候平衡^[4]。因此,解析含碳气溶胶的来源和管控环境中含碳气溶胶的质量浓度具有重要的意义。

目前,国内外研究人员主要使用黑碳仪模型对含碳气溶胶的来源进行解析^[5-10]。2008年,Sandradewi等^[6]提出黑碳仪模型,详细阐述了黑碳仪模型的来源解析原理并对该模型进行了验证。随后又有研究人员将黑碳仪模型应用到其他城市的含碳气溶胶来源分析中,研究发现罗韦雷多等城市的生物质燃烧对含碳气溶胶的贡献率在50%以上^[6-8]。同时,Harrison等^[9-11]对黑碳仪模型中的相关参数设置进行了研究,发现化石燃料燃烧产生含碳气溶胶的吸收指数 β_{ff} 为0.8~1.2,生物质燃料的燃烧产生含碳气溶胶的吸收指数 β_{bb} 为1.8~2.2。不同城市化石燃料和生物质燃料燃烧产生含碳气溶胶的质量吸收截面积相差较大,且受 β_{ff} 和 β_{bb} 取值的影响^[6,12],因此利用黑碳仪模型分析不同城市的含碳气溶胶来源时,需结合其他数据对黑碳仪模型参数进行校正。

近几年,随着经济的发展以及机动车保有量的增加,杭州市的大气污染态势加重。为研究化石燃料燃烧对杭州市含碳气溶胶的贡献权重,拟采用黑碳仪模型对杭州市朝晖地区含碳气溶胶进行来源解析。结合气溶胶飞行时间质谱仪和黑碳仪的数据,对黑碳仪模型参数进行修正,并对黑碳仪采集的2015年杭州市朝晖环境监测站点的不同波长数据进行分析,解析2015年杭州市朝晖地区含碳气溶胶来源,为识别杭州市能源消费结构及制定大气治理政策提供一定的理论和实验基础。

2 来源解析原理

黑碳仪模型将含碳气溶胶来源分为化石燃料燃烧和生物质燃料燃烧两类。采用黑碳仪模型进行含碳气溶胶的来源解析,基于不同来源的含碳气溶胶具有不同光学吸收特性原理来解析含碳气溶胶来源。需要说明的是,化石燃料燃烧产生的气溶胶颗粒为强吸收性物质;生物质燃料燃烧产生的气溶胶颗粒为弱吸收性物质;矿物性粉尘对光线也有吸收散射作用^[13-15],其吸收特性与生物质燃料燃烧产生的含碳气溶胶的吸收特性相似,属弱吸收性物质^[16]。由于黑碳仪是从大气中直接进行抽气测量,测量数据除包含含碳气溶胶外,还受到大气中矿物性粉尘的影响,因此结合黑碳仪模型,分别对黑碳仪所测得的来源于化石燃料燃烧以及生物质燃料燃烧的大气吸收性气溶胶进行分析,其中生物质燃料燃烧数据中包含生物质燃料燃烧产生的含碳气溶胶和矿物性粉尘两种弱吸收性物质。

2.1 黑碳仪测量原理

黑碳仪模型通过分析黑碳仪测得的含碳气溶胶对不同波长光线的吸收系数,解析得到含碳气溶胶的来源。黑碳仪通过抽气采样的方式将大气气溶胶颗粒采集到石英滤膜上,并对采样颗粒进行连续光学测量。测量过程中,透过测量点位的透射光强度 I 会随着点位上颗粒的累积而衰减,光衰减 A_{TN} 定义为^[17]

$$A_{\text{TN}} = 100 \ln(I_0/I), \quad (1)$$

式中 I_0 和 I 分别对应空白点位和测量点位处的透射光强度。

滤膜上含碳气溶胶对波长为 λ 的光线的吸收系数 b_λ ^[5]可表示为

$$b_\lambda = \frac{\Delta A_{\text{TN}_\lambda}}{\Delta t} \frac{S}{VC}, \quad (2)$$

式中 b_λ 为波长为 λ 时含碳气溶胶的吸收系数,单位为 m^{-1} ; λ 为波长,单位为 nm ;C为多向散射效应修正系数, $C=2.14$ ^[5]; Δt 为时间变化量,单位为 min ; $\Delta A_{\text{TN}_\lambda}$ 为光衰减在 Δt 内的变化量;V为抽气流量,单位为 m^3/min ;S为测量点位面积,单位为 m^2 。

若已知波长为 λ 时含碳气溶胶的质量吸收截面积 σ_λ ,结合含碳气溶胶的吸收系数 b_λ ,可求得波长 λ 下含碳气溶胶的质量浓度 M_λ 为

$$M_{\lambda} = b_{\lambda} / \sigma_{\lambda}, \quad (3)$$

式中 σ_{λ} 为波长为 λ 时含碳气溶胶的质量吸收截面积, 单位为 $\text{m}^2/\mu\text{g}$ 。根据(2)、(3)式可得

$$M_{\lambda} = \frac{dA_{\text{TN}_{\lambda}}}{dt} \frac{S}{CV\sigma_{\lambda}}. \quad (4)$$

实验中使用的黑碳仪具有 370, 470, 520, 590, 660, 880, 950 nm 7 个测量波长。文献[16]指出, 880 nm 处 BC 的吸收占气溶胶总吸收的 90%~95%, 因此认为 880 nm 测量得到的含碳气溶胶的质量浓度即为 BC 的质量浓度。

2.2 数据修正方法

由第 2.1 节分析可知, 黑碳仪是基于滤带过滤的方法对环境黑碳质量浓度进行测量的, 所有基于滤带过滤的光学测量方法都会受到负载效应的影响^[18], 即随着颗粒的逐步累积, A_{TN} 逐步增大, 即使环境黑碳质量浓度保持恒定, 黑碳仪测量值也会逐步减小; 当滤带测量点位上 A_{TN} 衰减到一定值且达到饱和时, 滤带移动, 此时黑碳仪测得的黑碳质量浓度便会出现递增的现象。针对这种现象, Aki 等^[18]提出了一种黑碳仪数据修正方法, 该方法可将 A_{TN} 与黑碳仪原始测量数据 b_0 关联起来, 以克服负载效应带来的影响, 基本修正式为

$$b_{\text{corrected}} = (1 + kA_{\text{TN}})b_0, \quad (5)$$

式中 $b_{\text{corrected}}$ 为修正后的含碳气溶胶的吸收系数, b_0 为黑碳仪测得的未经修正的含碳气溶胶的吸收系数, k 为修正系数。

当滤带上第 i 个测量点达到一定黑度值, 滤带会自动移到第 $i+1$ 个测量点, 整个过程耗时约 4 min, 该过程中可认为环境含碳气溶胶的质量浓度基本保持不变, 即

$$b_{\text{corrected}, i, \text{last}} = b_{\text{corrected}, i+1, \text{first}}, \quad (6)$$

式中 $b_{\text{corrected}, i, \text{last}}$ 为第 i 个测量点位最后一个测量值的修正数据, $b_{\text{corrected}, i+1, \text{first}}$ 为第 $i+1$ 个测量点位第一个测量值的修正数据。根据(5)、(6)式可得第 i 个测量点位的修正系数可表示为

$$k_i = \frac{b_{i+1, \text{first}} - b_{i, \text{last}}}{b_{i, \text{last}}A_{\text{TN}_{i, \text{last}}} - b_{i+1, \text{first}}A_{\text{TN}_{i+1, \text{first}}}}, \quad (7)$$

式中 $A_{\text{TN}_{i, \text{last}}}$ 为第 i 个测量点位最后一次测量得到的光衰减值, $A_{\text{TN}_{i+1, \text{first}}}$ 为第 $i+1$ 个测量点位第一次测量得到的光衰减值, $b_{i, \text{last}}$ 为未经修正的第 i 个测量点位的最后一个测量值, $b_{i+1, \text{first}}$ 为未经修正的第 $i+1$ 个测量点位的第一个测量值。将 k_i 代入(5)式可得

$$b_{i, \text{corrected}} = (1 + k_i A_{\text{TN}})b_{i, 0}, \quad (8)$$

式中 $b_{i, 0}$ 为未经修正的第 i 个测量点位所测得的含碳气溶胶吸收系数。

图 1 为波长 880 nm 光线下黑碳仪测量得到的原始数据与修正数据的对比, 滤带移动过程中黑碳仪不进行测量, 示数为 0, 因此图 1 中示数为 0 的数据代表滤带正在移动。由图 1 可见, 滤带移动前后的两次测量得到的原始数据相差较大, 而修正数据可以很好地衔接, 能真实地反映环境黑碳质量浓度的变化情况, 证明了数据修正程序的有效性。此外, 对于同一个测量点位, 随着测量的进行, 颗粒物不断累积, 原始数据与修正数据之间的差值越来越大, 滤带移动之前的最后一次测量得到二者的差值最大, 说明负载效应带来的影响随着滤带黑度的增加而加重, 这与文献[17]的结论一致, 因此证明了对黑碳仪原始测量数据进行修正的必要性。

2.3 来源解析方法

根据 Sandradewi 等^[6]的研究成果, 对不同波长光线有吸收作用的含碳气溶胶的来源包括化石燃料燃烧和生物质燃料燃烧, 则有

$$M = M_{\text{ff}} + M_{\text{bb}}, \quad (9)$$

式中 M 为含碳气溶胶的质量浓度, M_{ff} 和 M_{bb} 分别为化石燃料和生物质燃料燃烧产生的含碳气溶胶的质量浓度。

不同来源的含碳气溶胶的光吸收特性不同, 同一来源的含碳气溶胶对不同波长光线的吸收系数 b_{λ} 与 λ 的 β 次方成反比^[19], 即

$$b_{\lambda} \propto \lambda^{-\beta}, \quad (10)$$

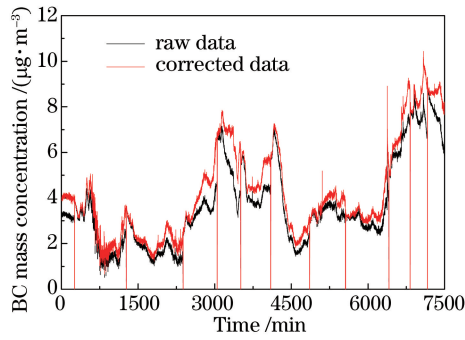


图1 黑碳仪测量得到BC质量浓度的原始数据与修正数据的对比

Fig. 1 Comparison of raw data and corrected data of BC mass concentration measured by aethalometer

式中 β 为对应来源含碳气溶胶的 Ångström 吸收指数。根据文献[9-11], 生物质燃料产生的含碳气溶胶的吸收作用对波长更为敏感, 对短波长的吸收作用要远强于对长波长的吸收作用。结合黑碳仪的测量数据, 使用生物质燃料燃烧产生的含碳气溶胶对 370 nm 波长的吸收系数 $b_{370 \text{ nm}, \text{bb}}$ 表征生物质燃料燃烧产生含碳气溶胶的质量浓度^[20], 用化石燃料燃烧产生的含碳气溶胶对 950 nm 波长的吸收系数 $b_{950 \text{ nm}, \text{ff}}$ 表征化石燃料燃烧产生的含碳气溶胶的质量浓度^[6], 即

$$M_{\text{ff}} = C_1 b_{950 \text{ nm}, \text{ff}}, \quad (11)$$

$$M_{\text{bb}} = C_2 b_{370 \text{ nm}, \text{bb}}, \quad (12)$$

式中 C_1 和 C_2 为含碳气溶胶吸收系数与质量浓度之间的转换系数, 单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^2$, C_1 和 C_2 的倒数为来源含碳气溶胶在对应波长处的质量吸收截面积。

结合(9)、(11)、(12)式, 有

$$M = C_1 b_{950 \text{ nm}, \text{ff}} + C_2 b_{370 \text{ nm}, \text{bb}}. \quad (13)$$

含碳气溶胶对 950 nm 波长的吸收作用 $b_{950 \text{ nm}, \text{ff}}$ ^[6] 可表示为

$$b_{950 \text{ nm}} = b_{950 \text{ nm}, \text{bb}} + b_{950 \text{ nm}, \text{ff}}. \quad (14)$$

含碳气溶胶对 370 nm 波长的吸收作用 $b_{370 \text{ nm}, \text{bb}}$ ^[20] 可表示为

$$b_{370 \text{ nm}} = b_{370 \text{ nm}, \text{bb}} + b_{370 \text{ nm}, \text{ff}}. \quad (15)$$

结合(5)式, 有

$$\frac{b_{370 \text{ nm}, \text{bb}}}{b_{950 \text{ nm}, \text{bb}}} = \left(\frac{370}{950}\right)^{-\beta_{\text{bb}}}, \quad (16)$$

$$\frac{b_{370 \text{ nm}, \text{ff}}}{b_{950 \text{ nm}, \text{ff}}} = \left(\frac{370}{950}\right)^{-\beta_{\text{ff}}}. \quad (17)$$

设生物质燃料燃烧和化石燃料燃烧产生的含碳气溶胶的 Ångström 吸收指数分别为 β_{ff} 和 β_{bb} , 若 β_{ff} 和 β_{bb} 已知, 结合(14)~(17)式, 即可计算得到 $b_{950 \text{ nm}, \text{ff}}$ 和 $b_{370 \text{ nm}, \text{bb}}$ 。

3 结果与分析

3.1 不同来源含碳气溶胶的质量吸收截面积

由于各个城市的 C_1 和 C_2 取值不同^[6], 采用气溶胶飞行时间质谱仪(AMS)和黑碳仪所测得的 OM 的质量浓度数据及 BC 的质量浓度数据对黑碳仪模型参数进行修正。含碳气溶胶由 OM 和 BC 组成, 则有

$$M = M_{\text{OM}} + M_{\text{BC}}, \quad (18)$$

式中 M_{OM} 和 M_{BC} 分别为 OM 和 BC 的质量浓度。设 $\beta_{\text{ff}} = 0.8$, $\beta_{\text{bb}} = 2$, 通过(14)~(17)式可求得 $b_{950 \text{ nm}, \text{ff}}$ 和 $b_{370 \text{ nm}, \text{bb}}$ 。根据(13)式并采用最小二乘法进行数据拟合, 即可得到颗粒吸收系数与颗粒质量浓度之间的转换系数 C_1 和 C_2 ^[11, 21]。

图 2、3 分别为含碳气溶胶质量浓度的测量值 $M_{\text{OM}} + M_{\text{BC}}$ 和拟合值 $M_{\text{ff}} + M_{\text{bb}}$ 随时间变化的趋势图及对比图。可以看出, 二者较好地吻合。经计算, 含碳气溶胶实际值与拟合值之间的相关系数为 0.92, 表明二者

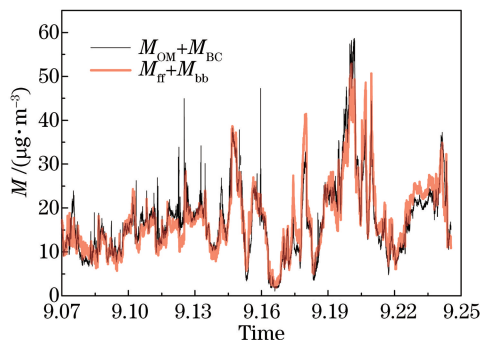


图2 含碳气溶胶质量浓度的测量值和拟合值随时间的变化

Fig. 2 Variations in measured data and fitted data of carbonaceous aerosol mass concentration with time

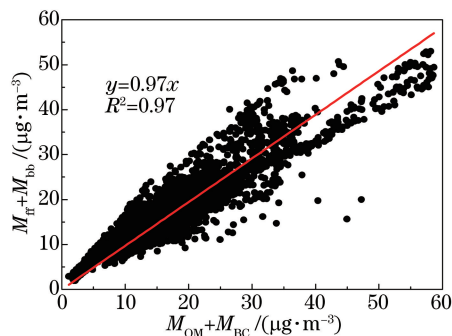


图3 含碳气溶胶质量浓度的测量数据与拟合数据的对比图

Fig. 3 Comparison of measured data and fitted data of carbonaceous aerosol mass concentration

具有高度相关性,并在一定程度上验证了黑碳仪模型对杭州城市的适应性以及 β_{fit} 和 β_{bb} 取值的合理性。拟合参数 $C_1 = 320012 \mu\text{g}/\text{m}^2$, $C_2 = 766192 \mu\text{g}/\text{m}^2$,对应的含碳气溶胶的质量吸收截面积分别为 $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$,与文献[6-7]相符。需要指出的是,实验中使用的黑碳仪模型忽略了大气中二次含碳气溶胶的影响。目前鲜有文献对二次含碳颗粒的吸收指数进行研究,因此对于生成二次含碳气溶胶较多的城市,需结合当地二次含碳气溶胶光学吸收特性对黑碳仪模型的相关参数进行改进,才能得出较为可信的含碳气溶胶来源解析结果。

3.2 含碳气溶胶的波长吸收特性

对黑碳仪测得的2015年杭州市朝晖站点的数据进行分析,该站点位于居民区,毗邻上塘高架,测量数据受居民生活和高架交通状况的影响较大。图4为朝晖站点2015年夏季和冬季含碳气溶胶的平均吸收系数随波长的变化。为方便比较,以950 nm吸收系数为基准,采用(10)式将各波长夏、冬季含碳气溶胶的吸收系数的季度平均数据进行拟合,得到夏、冬季含碳气溶胶的吸收指数 $\beta_{370-950 \text{ nm}}$ 。由图4可见,若以各自对波长为950 nm光的吸收系数为基准,冬季含碳气溶胶对短波长光线的吸收作用强于夏季,冬季含碳气溶胶的吸收指数为1.13,高于夏季的0.95。结合化石燃料和生物质燃料燃烧产生的含碳气溶胶的光学吸收特性可以看出,冬季生物质燃烧现象较夏季更为严重。由于颗粒粒径对含碳气溶胶吸收指数的影响较小^[5],因此夏、冬季含碳气溶胶吸收指数的差异主要源于气溶胶化学成分的改变。

图5为夏、冬季含碳气溶胶吸收指数的日变化规律,可以看出,夏季含碳气溶胶的吸收指数均大于冬季,与图4显示的规律一致,即冬季生物质燃烧现象较夏季严重。冬季吸收指数在早高峰时期达到最小,这可能是由于早高峰时期交通排放的含碳气溶胶增多;冬季吸收指数在晚高峰时期没有出现明显的下降,且夏季吸收指数在早晚高峰时期也没有出现明显的下降,这可能是由杭州市周边地区大气污染物传输导致的。

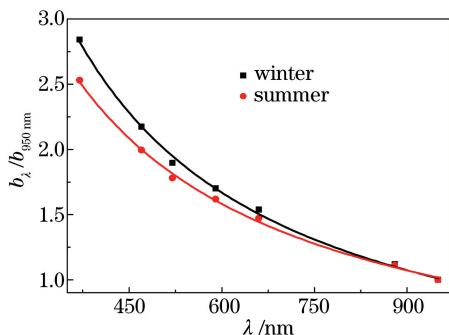


图4 夏、冬季含碳气溶胶平均吸收系数随波长的变化

Fig. 4 Variation in mean absorption coefficient of carbonaceous aerosol with wavelength in winter and summer

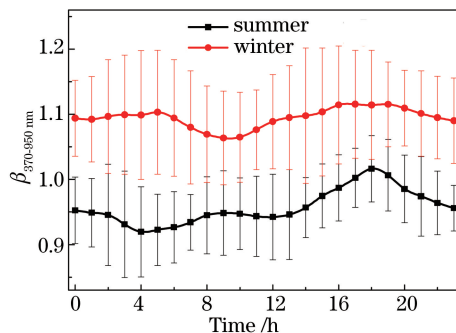


图5 夏、冬季含碳气溶胶吸收指数随时间的变化

Fig. 5 Variation in absorption exponent of carbonaceous aerosol with time in winter and summer

3.3 来源解析结果

利用黑碳仪模型及第 3.1 节拟合得到的不同来源含碳气溶胶的吸收系数与颗粒质量浓度之间的转换系数 C_1 与 C_2 , 对黑碳仪测得的 2015 年杭州市朝晖地区的数据进行分析, 解析 2015 年杭州市朝晖地区含碳气溶胶的来源。

图 6 为含碳气溶胶的解析结果, 由于 2015 年部分时间黑碳仪出现故障, 故图 6 中有部分时间没有数据。由图 6 可见, 2015 年朝晖地区含碳气溶胶的质量浓度在 1 月份最高, 月均值达到 $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 2 月份为春节假期, 含碳气溶胶的质量浓度骤降; 随后假期结束, 含碳气溶胶的质量浓度上升; 2~8 月期间, 含碳气溶胶的质量浓度逐渐下降至 $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 8~12 月期间, 含碳气溶胶的质量浓度基本保持不变。其中, 化石燃料燃烧产生的含碳气溶胶质量浓度的月均值变化范围为 $9.58 \sim 24.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 生物质燃料燃烧产生的含碳气溶胶质量浓度的月均值变化范围为 $3.63 \sim 12.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 二者均在 1 月份达到最大, 7 月份之后基本保持不变。全年中化石燃料燃烧产生的含碳气溶胶质量浓度的月均值是生物质燃料的 1.5 倍以上, 说明杭州市能源消费结构是以化石燃料为主, 治理杭州市含碳气溶胶污染的重点是治理化石燃料燃烧排放的行业及企业。

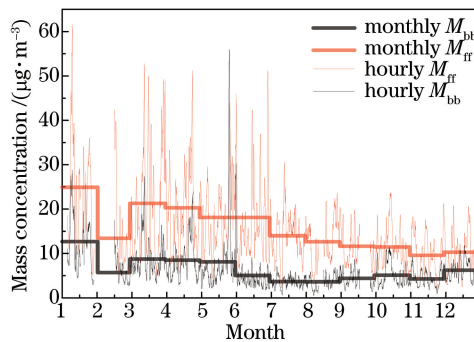


图 6 2015 年杭州市化石燃料燃烧和生物质燃烧产生的含碳气溶胶的质量浓度随时间的变化

Fig. 6 Variation in mass concentration of carbonaceous aerosol originating from fossil fuel and biomass burning with time at Hangzhou in 2015

为深入研究生物质燃料燃烧对杭州市含碳气溶胶的贡献, 将 M_{bb}/M 数据进行平均, 得到 M_{bb}/M 随时间变化的趋势如图 7 所示。尽管 M_{bb}/M 的小时数据变化规律不明显, 但月平均数据表明: M_{bb}/M 月均值在 $20\% \sim 38\%$ 之间变化, 7 月份 M_{bb}/M 最小; 越靠近 1 月份或 12 月份, M_{bb}/M 值越大; 冬季生物质燃烧对杭州市含碳气溶胶的贡献较大。分析图 6 中 2 月份的数据发现, 虽然 2015 年 2 月是春节假期, 杭州市含碳气溶胶质量浓度的绝对值骤减, 但 M_{bb}/M 仍然维持在 31% , 说明杭州市能源消费结构并没有因为春节期间大量外来人口的离开而发生改变, 生物质燃烧仍是杭州市冬季含碳气溶胶的主要来源之一。

对图 7 中 M_{bb}/M 的小时数据进行年度平均, 得到 2015 年化石燃料燃烧对杭州市含碳气溶胶的年均贡献率为 71.8% , 远大于生物质燃料燃烧的 28.2% 的贡献率。化石燃料燃烧产生含碳气溶胶的年均质量浓度为 $15.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 结合杭州市往年 $\text{PM}_{2.5}$ 的来源解析结果^[22], 2015 年化石燃料燃烧对 $\text{PM}_{2.5}$ 年均贡献率为 40% , 这与杭州市近几年汽车保有量的增加有直接关系。与国外城市数据^[6-8,10] 进行对比, 发现杭州市化石

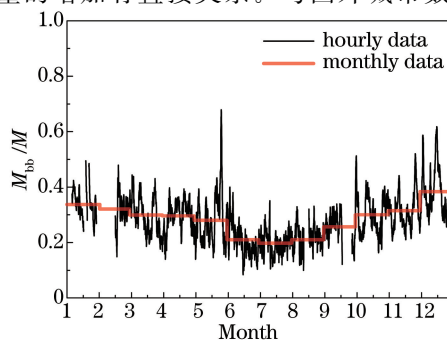


图 7 M_{bb}/M 随时间的变化

Fig. 7 Variation in M_{bb}/M with time

燃料的燃烧对含碳气溶胶的贡献大于国外发达城市,能源消费结构有待改进。为管控杭州市含碳气溶胶的质量浓度,除了需要对杭州市本地燃烧化石燃料的工业行业进行管控外,还需注意区域联防联控,以防止周边地区污染物的传输对杭州市造成影响。

4 结 论

基于不同来源的含碳气溶胶具有不同的光学吸收特性原理,采用黑碳仪模型对杭州市的含碳气溶胶进行来源解析,主要结论如下。

1) 杭州市化石燃料燃烧产生的含碳气溶胶对波长为 950 nm 光的质量吸收截面积为 $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$,生物质燃料燃烧产生的含碳气溶胶对波长为 370 nm 光的质量吸收截面积为 $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2) 化石燃料燃烧产生的含碳气溶胶的质量浓度年均值为 $15.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$,对杭州市含碳气溶胶污染的年均贡献率为 71.8%。生物质燃料燃烧产生的含碳气溶胶的月贡献率变化范围为 20%~38%,且 7 月份最小,12 月份达到最大。各月份生物质燃料燃烧的贡献率数据存在明显阶梯性特征,一定程度上反映了各月份杭州能源消费结构的变化趋势。

3) 杭州市含碳气溶胶光学吸收指数没有体现出较为明显的早晚高峰现象,这可能是由于杭州周边地区排放的含碳气溶胶的长距离传输引起的。因此,治理杭州大气环境,除了需减少本地排放,还应注意区域联防联控。

由于方法的局限性,有关外地传输对杭州大气环境的进一步定性定量分析,需结合数值模拟等相关方法进行研究。

参 考 文 献

- [1] Zhang Y L, Huang R J, El Haddad I, *et al.* Fossil vs. non-fossil sources of fine carbonaceous aerosols in four Chinese cities during the extreme winter haze episode of 2013[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2014, 14(19): 26257-26296.
- [2] 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.
- [3] Watson J G. 2002 critical review-visibility: science and regulation[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2002, 52(6): 628-713.
- [4] Bond T C, Doherty S J, Fahey D W, *et al.* Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2013, 118(11): 5380-5552.
- [5] Sandradewi J, Prévôt A, Weingartner E, *et al.* A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength aethalometer[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(1): 101-112.
- [6] Sandradewi J, Prévôt A S H, Szidat S, *et al.* Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9): 3316-3323.
- [7] Favez O, Cachier H, Sciare J, *et al.* Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to $\text{PM}_{2.5}$ during the winter season in Paris, France[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(45): 3640-3644.
- [8] Massabò D, Caponi L, Bernardoni V, *et al.* Multi-wavelength optical determination of black and brown carbon in atmospheric aerosols[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 108: 1-12.
- [9] Harrison R M, Beddows D C, Jones A M, *et al.* An evaluation of some issues regarding the use of aethalometers to measure woodsmoke concentrations[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 80(12): 540-548.
- [10] Herich H, Hueglin C, Buchmann B. A 2.5 year's source apportionment study of black carbon from wood burning and fossil fuel combustion at urban and rural sites in Switzerland[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2011, 4(7): 1409-1420.
- [11] Kirchstetter T W, Novakov T, Hobbs P V. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2004, 109(21): 1729-1742.
- [12] Sciare J, d'Argouges O, Sarda-Estève R, *et al.* Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the

- region of Paris (France) during wintertime[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2011, 116(D22): D22203.
- [13] Chen Linghong, Jiang Yiqi, Sun Yangyang, *et al.* Analysis of absorption and scattering properties of water host haze droplet with insoluble solid inclusion[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(3): 0308001.
陈玲红, 蒋一奇, 孙洋洋, 等. 不可溶性固态内核霾滴的散射及吸收特性分析[J]. *中国激光*, 2015, 42(3): 0308001.
- [14] Xu Bo, Huang Yinbo, Fan Chengyu, *et al.* Calculation of equivalent absorption coefficient of uniformly mixed hygroscopic aerosol particles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(1): 0101001.
徐博, 黄印博, 范承玉, 等. 吸湿性均匀混合气溶胶粒子等效吸收系数计算分析[J]. *光学学报*, 2013, 33(1): 0101001.
- [15] Wu Jinlei, Zhang Jinbi, Zhang Li, *et al.* Near forward light scattering characteristics of airborne particles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(5): 0529001.
吴金雷, 张金碧, 张莉, 等. 大气颗粒物近前向光散射特性研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(5): 0529001.
- [16] Moosmüller H, Chakrabarty R K, Arnott W P. Aerosol light absorption and its measurement: a review[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2009, 110(11): 844-878.
- [17] Drinovec L, Močnik G, Zotter P, *et al.* The "dual-spot" aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, 8(5): 1965-1979.
- [18] Aki V, Timo M, Risto H, *et al.* A simple procedure for correcting loading effects of aethalometer data[J]. *Air & Waste*, 2007, 57(10): 1214-1222.
- [19] Weingartner E, Saathoff H, Schnaiter M, *et al.* Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2003, 34(10): 1445-1463.
- [20] Fuller G W, Tremper A H, Baker T D, *et al.* Contribution of wood burning to PM₁₀ in London[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 87(24): 87-94.
- [21] Gyawali M, Arnott W P, Lewis K, *et al.* In situ aerosol optics in Reno, NV, USA during and after the summer 2008 California wildfires and the influence of absorbing and non-absorbing organic coatings on spectral light absorption[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2009, 9(20): 8007-8015.
- [22] Shen Jiandong, Jiao Li, Xu Chang, *et al.* Source apportionment of size-resolved ambient fine particulate matter in Hangzhou[J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2014, 31(3): 367-373.
沈建东, 焦荔, 徐昶, 等. 杭州市大气细颗粒物分粒径来源解析[J]. *中国科学院大学学报*, 2014, 31(3): 367-373.