



论文

南京夏季大气有机气溶胶老化过程在线观测研究

张运江^{①②}, 汤莉莉^{②*}, 王壮^①, 于红霞^{②③}, 张祥志^②, 周宏仓^①, 陈杨^①, 江蓉馨^①^①南京信息工程大学环境科学与工程学院; 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室, 南京 210044^②江苏省环境监测中心, 南京 210036^③南京大学环境学院; 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210093

*通讯作者, E-mail: lily3258@163.com

收稿日期: 2013-10-29; 接受日期: 2014-01-20; 网络版发表日期: 2014-09-15

doi: 10.1360/N032013-00049

摘要 大气有机气溶胶(OA)老化过程的在线观测是气溶胶化学研究领域的难点之一. 本研究应用颗粒物化学组分监测仪(ACSM)对南京夏季城区大气非难溶性亚微米细颗粒物(NR-PM₁)组分进行在线连续观测, 并利用 ACSM 观测出的特征碎片离子, 即 f_{44} (m/z 44 与总 OA 的质谱信号之比)与 f_{57} (m/z 57 与总 OA 的质谱信号之比)间的函数关系(f_{44} vs f_{57})及变化规律来动态估计大气中烃类有机气溶胶(HOA)的老化过程. 结果表明: 观测期间 NR-PM₁ 平均质量浓度为 $19.87 \pm 8.46 \mu\text{g m}^{-3}$, 其中 OA 占比最大(51.8%), 且 OA 中氧化态有机气溶胶(OOA)的贡献较大($72\% \pm 0.14\%$). OOA, O_x ($\text{O}_x = \text{O}_3 + \text{NO}_2$)的质量浓度与 $\text{OOA}/\Delta\text{CO}$ (ΔCO 是去除 CO 背景值后的质量浓度)呈相似的日变化规律, 表明 OOA 的生成过程主要受大气光化学活性的影响. 在 f_{44} vs f_{57} 中, $\text{OOA}/\Delta\text{CO}$ 和 O_x 质量浓度随 f_{44} 的增大而逐渐增大, 而 $\text{HOA}/\Delta\text{CO}$ 和 HOA/OA 的大小随 f_{44} 的增大逐渐减小. 这些特征反映出 HOA 通过光化学反应作用逐渐向 OOA 转化的过程. 此外, 利用 f_{57} 的变化规律估算大气中 HOA 所需的老化时间约为 5~10 h. 本文为外场观测中动态长期地研究大气气溶胶的老化进程及其寿命提供一种新思路和方法.

关键词亚微米细颗粒物
有机气溶胶
来源
老化过程
ACSM

1 引言

近期我国城市群出现的持续性雾霾污染天气引起国内广泛关注. 研究发现, 高浓度的大气亚微米细颗粒物(PM₁, 空气动力学当量直径小于或等于 1 μm)是造成雾霾污染天气最主要的因素之一^[1~3], 其中有机气溶胶(organic aerosol, OA)在大气 PM₁ 中占很大比例(20%~90%)^[4, 5]. OA 的来源十分广泛, 可通过一次排放源(例如化石燃料和生物质燃烧等)直接排入大气中, 即称之为一次有机气溶胶(POA)^[4, 6~9]; 也可由 POA 或挥发性有机物(VOCs)通过光化学转化形成二次有机气溶胶(SOA)^[4, 10~15]. 目前, 对大气 PM₁ 中

OA 的来源及其演变过程的研究是国内外学者关注的热点.

气溶胶在大气中可通过一系列化学反应使其理化性质(例如混合状态^[16, 17]、粒径大小^[8, 17]、吸湿性^[5, 8, 9]和光学性质^[2]等)发生变化, 从而改变其在大气中的环境效应^[8~10, 16~18], 即大气气溶胶的老化. 当今许多研究者利用气溶胶质谱仪(aerosol mass spectrometer, AMS), 并结合正定矩阵因子解析(postive matrix factorization, PMF)^[19, 20]模型分析大气中 OA 的来源及其老化过程^[5, 7, 17, 21~23]. 例如, Jimenez 等^[5]基于 AMS 的烟雾箱实验发现化石燃料燃烧排放的 POA 及 OA 的气态前体物经过氧化的过程可转变为氧化

态有机气溶胶(OOA), 且在转变过程中其吸湿性也逐渐增强. Robinson 等^[24]发现城市大气中 POA 受大气光化学活性的影响会转变为 OOA. Aiken 等^[25]通过 AMS 观测出的碎片离子(m/z 44)的变化特征间接地反映出 OA 被氧化的程度. Ng 等^[26]利用 AMS 中 f_{44} (m/z 44 与总 OA 的质谱信号之比)与 f_{43} (m/z 43 与总 OA 的质谱信号之比)间函数关系图(“三角图”, f_{44} vs f_{43})反映出大气 OA 被氧化的程度与过程. Sun 等^[18]也利用同样的方法(f_{44} vs f_{43})研究城市大气中 OA 的老化过程, 发现 OA 受大气光化学活性的影响历经约 12 h 后转变成较高氧化程度的 OA. 另外, Cubison 等^[27]利用 f_{44} 与 f_{60} (m/z 60 与总 OA 的质谱信号之比)的函数关系图(f_{44} vs f_{60})反映出大气中生物质燃烧排放有机气溶胶(BBOA)的老化过程, 且估算出 BBOA 在大气中的老化时间, 约 3~10 h. 然而, 利用 AMS 研究大气中 OA 的老化过程会带来成本高、维护复杂、不利于长期外场观测的问题^[3, 28]. 因此, 如何实现动态长期观测大气中 OA 的老化过程一直是国内外本领域研究的难点之一.

近年来颗粒物化学组分在线监测仪(Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM)被应用到对大气中细颗粒物的连续外场的动态长期观测中, 并展示出良好的性能^[3, 29, 30]. 此外, 与 AMS 相比, ACSM 成本低, 操作和维护简单. 本研究应用 ACSM 对南京夏季城市大气中 NR-PM₁ 进行实时在线连续观测, 在线获取组分质量浓度, 并结合 PMF 模型解析 OA 的主要来源, 识别 HOA 与 OOA 的谱图特征、浓度水平和变化特征. HOA 是在城市大气 OA 中被广泛识别的 POA 之一^[4, 17, 30, 31], 并在一定的环境条件下可转化成 OOA^[24, 32], 由此我们建立了在线动态的观测方法, 来考察城市大气中 HOA 的老化过程.

2 仪器和方法

2.1 观测点位与仪器

本研究的观测地点设置于南京市中心(鼓楼区). 所有观测仪器都置于江苏省环境监测中心院内六楼, 采样器均设置于六楼房顶, 距地面约 18 m. 周边地理环境主要是以居民小区、中式餐饮业、办公楼和交通主干道等为主, 属于典型的生活、商业、办公和交通的混合区域, 代表着大都市所具有的基本环境特

征. 观测时间从 2013 年 8 月 1 日至 8 月 31 日, 此期间南京正值夏季并遇到历史最长的持续高温天气, 气温在 21.9~42.4℃ 之间变化, 平均气温为 $32.4 \pm 4.06^\circ\text{C}$, 平均风速为 $2.9 \pm 1.49 \text{ m s}^{-1}$, 平均空气相对湿度为 $59.7\% \pm 14.5\%$.

观测期间利用 ACSM(美国 Aerodyne 公司)对大气中 NR-PM₁ 化学组分, 包括 OA、硫酸盐(SO₄)、硝酸盐(NO₃)、铵盐(NH₄)和氯化物(Chl)的质量浓度进行实时在线连续观测. ACSM 的具体工作原理见文献[3]和[33]. ACSM 室外采样管的前端装有一个 PM_{2.5} 旋风切割头用以去除大气中的粗颗粒物, 被去除粗粒子后的大气细颗粒物被一个 3 L min^{-1} 的采样泵吸入, 并通过内径约为 1.27 cm 的铜管进入仪器采样口前的一个 nafion 干燥管(Perma-Pure, 长为 100 cm). 经干燥后(相对湿度稳定在 30%左右), 大气颗粒物约以 84 mL min^{-1} 的流量进入到 ACSM, 采样时间分辨率为 15 min. 同时应用 NO-NO₂-NO_x 分析仪(Model 42i, 美国 Thermo 公司)通过化学发光法监测 NO₂ 浓度; 应用 O₃ 分析仪(Model 49i, 美国 Thermo 公司)监测 O₃ 浓度和 CO 分析仪(Model 48i, 美国 Thermo 公司)监测 CO 浓度. NO-NO₂-NO_x 分析仪和 O₃ 分析仪采样流量均为 0.65 L min^{-1} , 时间分辨率 10 s; CO 分析仪采样流量为 0.75 L min^{-1} , 时间分辨率 1 s.

2.2 ACSM 质谱数据分析

利用 Wavemetrics Igor ProTM 开发的 ACSM 数据分析软件包(ACSM Local, Ver. 1.5.2.0.0)分析 ACSM 的质谱数据, 包括 NR-PM₁ 组分质量浓度、碎片离子信号和 PMF 分析的前处理. 为了获得 NR-PM₁ 组分的准确质量浓度需对原始数据进行校正, 包括采集效率(collection efficiency, CE)、相对离子化效率(relative ion efficiency, RIE)、四级杆的相对离子传输效率(ion transmission efficiency, ITE)的校正. CE 可补偿未被气化的大气颗粒物在气化器上反弹而造成低检测率^[28, 29, 33, 34]. 由于大气颗粒物进入 ACSM 前已被干燥, 因而降低了空气相对湿度对 CE 的影响^[3, 33]. 此外, 观测过程中硝酸盐的浓度较低, 说明对 CE 值的变化影响较小^[3, 33]. 因此, 本研究中采用在外场观测的经验值($\text{CE} = 0.5$)^[28, 31]来对质量浓度进行校正. 本研究中 OA, NO₃, SO₄ 和 Chl 的 RIE 分别使用默认值: 1.4, 1.1, 1.2 和 1.3; 而 NH₄ 的 RIE 是使用硝酸铵的校正值(7.04). ITE 是直接利用 ACSM Local 内嵌的

拟合程序进行自动校正。

本研究利用 PMF2 (Ver. 4.2)^[19, 20] 和 PMF Evaluation Tool (PET, Ver. 2.05)^[32] 软件解析有机质谱数据来分析 OA 的来源。分析过程中发现: 当 $m/z > 100$ 时, m/z 的信噪比(signal noise ratio, SNR)瞬间大幅降低, 而且 $m/z > 100$ 部分中的 m/z 信号占总信号极少一部分, ITE 的平均的值为 0.4, 这与 Ng 等^[30] 的研究结果一致。因此, 本研究在 PMF 分析中, m/z 范围采用 0~100。PMF 具体分析步骤与细节参见文献[23]和[35]。

3 结果与讨论

3.1 NR-PM₁ 的化学组成

观测期间南京夏季城市大气中 NR-PM₁ 化学组分质量浓度的时间序列如图 1 所示。结果表明, 观测期间 NR-PM₁ (NR-PM₁ = OA + NO₃ + SO₄ + NH₄ + Chl) 平均质量浓度为 $19.87 \pm 8.46 \mu\text{g m}^{-3}$ 。OA 对 NR-PM₁ 的贡献最大(51.8%), 平均质量浓度为 $10.30 \pm 4.89 \mu\text{g m}^{-3}$, 其次为 SO₄(20.9%), NH₄(14.0%), NO₃(12.8%) 和 Chl (0.5%), 平均质量浓度分别为 $4.15 \pm 1.87 \mu\text{g m}^{-3}$, $2.79 \pm 1.40 \mu\text{g m}^{-3}$, $2.55 \pm 2.48 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $0.09 \pm 0.11 \mu\text{g m}^{-3}$ 。

3.2 OA 的来源解析

图 2 (a~c)分别给出了观测期间大气中 O₃, O_x (O_x = O₃ + NO₂), CO、HOA 和 OOA 的质量浓度及 HOA 和 OOA 质量分数的时间序列。观测期间, O_x 在 20~380 $\mu\text{g m}^{-3}$ 范围内变化, 平均质量浓度为 $101.49 \pm$

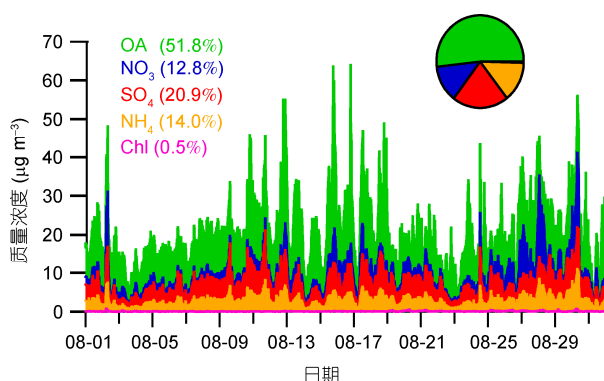


图 1 整个观测期间 NR-PM₁ 化学组分时间序列及平均质量浓度的占比

$64.71 \mu\text{g m}^{-3}$; CO 在 109~3123 $\mu\text{g m}^{-3}$ 范围内变化, 平均质量浓度为 $769.35 \pm 417.84 \mu\text{g m}^{-3}$; HOA 和 OOA 分别在 0.36~16.15 $\mu\text{g m}^{-3}$ 和 0.89~19.39 $\mu\text{g m}^{-3}$ 范围内变化, 平均质量浓度分别为 $2.73 \pm 2.19 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $6.86 \pm 3.22 \mu\text{g m}^{-3}$ 。观测期间 OOA 对 OA 贡献较大, 平均占 OA 的 $72\% \pm 0.14\%$, 在 10% ~ 92% 范围内变化。

整个观测期间, PMF 解析出的 HOA 质谱图中主要是由碳氢化合物碎片离子序列($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$: m/z 29, 43, 57, 71, 85, 99 和 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$: m/z 27, 41, 55, 69, 83, 97) 构成(图 3(a))。前人也解析出类似的 HOA 质谱图^[26, 29, 30]。在 HOA 谱图中, m/z 55 (主要为 $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$ 和 C_4H_7^+) 和 m/z 57 (主要为 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$ 和 C_4H_9^+) 是 HOA 主要的示踪碎片离子, 分别占总 OA 谱图的 89% 和 91% (图 3(c))。如图 3(d)所示, HOA 质量浓度的日变化规律分别在午间 12:00~13:00 和晚间 19:00~20:00 呈现出相对高峰值, 这与当地机动车和中式餐饮源排放高峰时段相吻合。一般城市内的 CO 是作为机动车一次排放的示踪物^[36], 然而本研究中 CO 的质量浓度(图 3(d))展示出明显的机动车排放的日变化特征, 两个高峰时段(早上 07:00~08:00 和晚间 19:00~20:00)与 HOA 质量浓度的日变化规律相似, 但 CO 质量浓度在中午 12:00~13:00 未呈现高峰值, 反而呈下降的趋势。此外, 为去除大气扩散条件所带来一定程度的影响, 采用 CO 作为参比化合物($\text{HOA}/\Delta\text{CO}$), 其中 $\Delta\text{CO} = \text{CO} - \text{CO}_{\text{BG}}$ ($\text{CO}_{\text{BG}} = 5.45 \mu\text{g m}^{-3}$, 即大气 CO 背景值^[18, 37]) 来估计 HOA 的形成, 结果显示, $\text{HOA}/\Delta\text{CO}$ 在午间 12:00~13:00 也出现相对高峰值(图 3(f))。这表明在观测地点午间时段 HOA 主要来自餐饮排放的有机气溶胶(COA)的贡献。整体而言, 南京夏季大气中 HOA 的贡献主要来自于机动车和餐饮排放源。Sun 等^[29] 也发现北京夏季城市大气中 HOA 包含了机动车排放的 HOA 和餐饮源排放的 COA 共同贡献的特征。

PMF 解析出的 OOA 质谱图以氧化态碎片离子($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z^+$)为主(图 3(b))。Ng 等^[26] 和 Sun 等^[29] 也解析出类似的 OOA 质谱图。在 OOA 谱图中, m/z 44 (CO_2^+) 是 OOA 主要的示踪碎片离子, 占总 OA 谱图信号的 90% (图 3(c))。前人研究发现大气中 OOA 的质量浓度受到稀释或扩散影响(有利于浓度降低)的同时, 还受到大气光化学活性的影响(有利于浓度升高)^[36, 38, 39]。如图 3(e)所示, 观测期间 OOA 质量浓度从上午 07:00~08:00 开始增加, 在午间 12:00~13:00 出现高峰值, 这与 O_x 的变化趋势一致。此外, 图 3(f)给出了

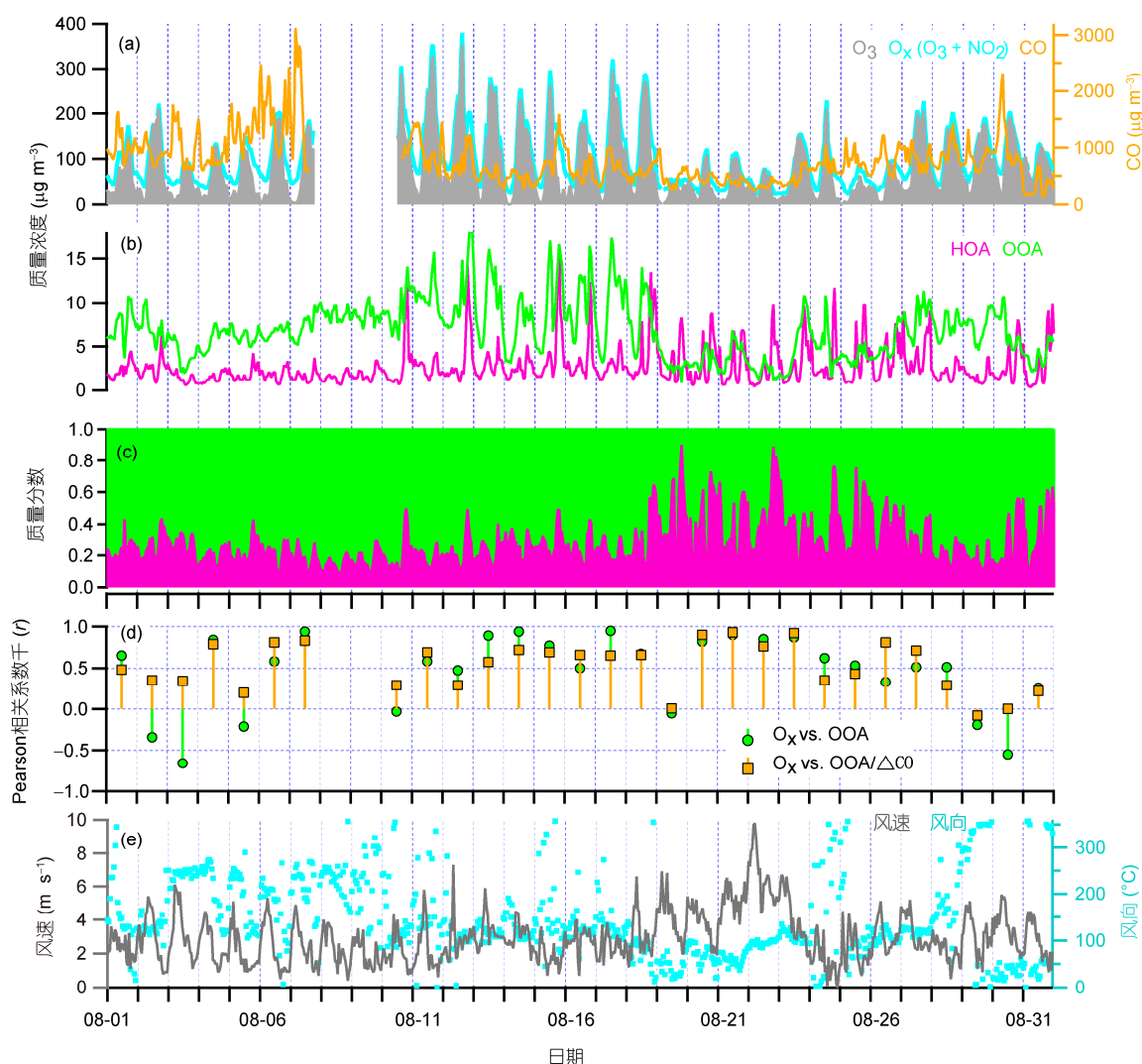


图2 各因素的时间序列. (a) O_3 , O_X 和 CO 的质量浓度; (b) HOA 和 OOA 的质量浓度; (c) HOA 与 OOA 质量分数; (d) O_X 分别与 OOA 的质量浓度和 $OOA/\Delta CO$ 间每日相关性; (e) 风速与风向

HOA 与 OOA 质量分数和 $OOA/\Delta CO$ 的平均日变化, $OOA/\Delta CO$ 可一定程度上扣除大气扩散条件的影响^[7, 18], 故能反映 OOA 的光化学生成过程. 如图 3(f) 所示, $OOA/\Delta CO$ 值从上午 08:00~09:00 开始逐渐上升, 到下午 13:00~15:00 达到高值之后不断下降, 这意味着 $OOA/\Delta CO$ 具有明显的日变化规律, 该过程与 O_X 的变化规律较为相似. 此外, 在大气垂直或水平扩散条件的潜在影响下, OOA 质量浓度在下午 13:00~18:00 保持相对较低的浓度, 说明此时段 OOA 的光化学生成量不足以完全克服大气扩散条件的影响. 而在 15:00~16:00 间又出现相对高值, 这与 O_X 的当天高

峰值一致, 反映出此时 OOA 的光化学生成量显著. 随之 OOA 质量浓度总体呈下降的趋势, 直到次日 05:00~06:00 达到最低值. 整体而言, OOA 的形成与光化学活性有关.

3.3 OA 的光化学过程

在阳光的照射下, 由氮氧化物(NO_x)和 VOCs 通过大气光化学反应产生的 O_X 占对流层中光化学氧化剂的 90% 以上^[36]. 因此通过考察 O_X 的变化规律有助于理解大气光化学反应过程^[8, 14, 15, 38, 39]. 整体而言, 观测期间 O_X 质量浓度与 OOA 质量浓度呈现较一致的

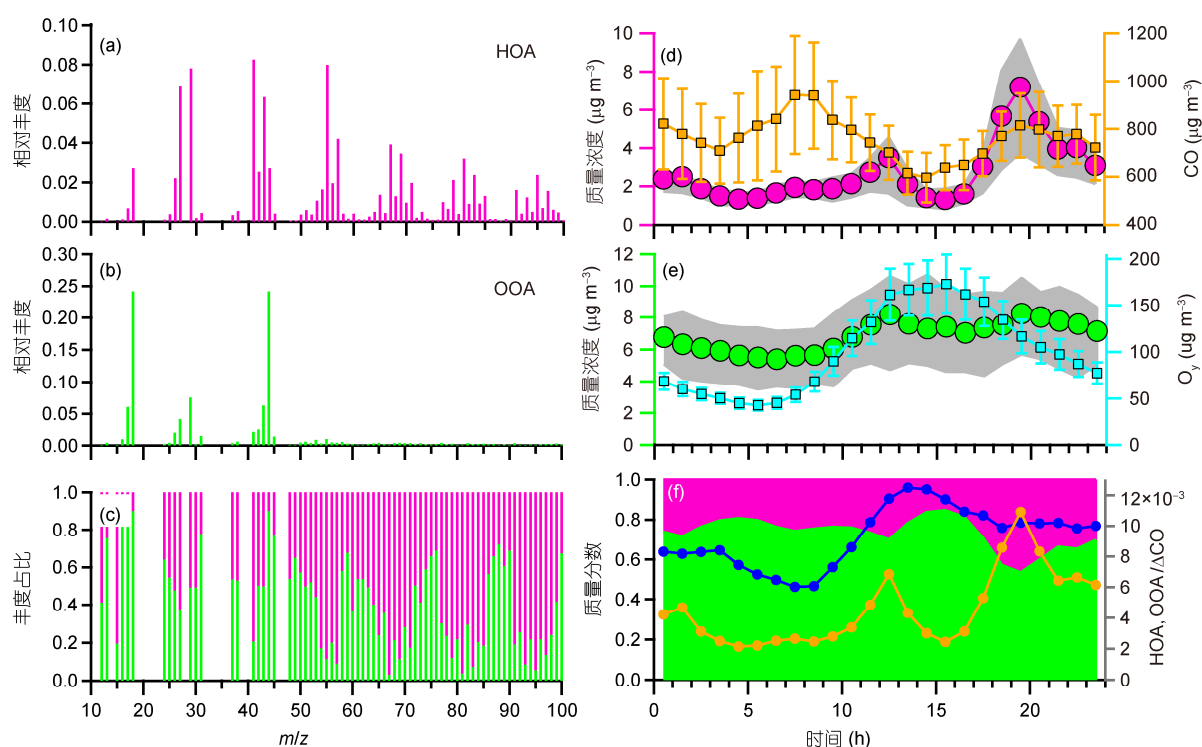


图3 观测期间 PMF 解析有机气溶胶质谱图与日变化规律(a~c)分别为 HOA, OOA 质谱图和两者质谱图中 m/z 占比; (d~f)分别为 HOA 与 CO, OOA 与 O_3 和 HOA, OOA 质量分数与 HOA/ ΔCO , OOA/ ΔCO 的日变化规律, 其中, 图中阴影部分分别代表 HOA 和 OOA 的 25 和 75 分位线, 实心点代表平均值

趋势. 然而在有些低浓度 O_3 的时段, O_3 质量浓度与 OOA 质量浓度的相关性较弱, 如 8 月 3 和 5 日, O_3 的平均质量浓度分别为: $60.13 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $90.04 \mu\text{g m}^{-3}$, 其质量浓度与 OOA 质量浓度呈负相关, Pearson 相关系数(r)分别为: -0.66 和 -0.21 , 同时 O_3 质量浓度与 OOA/ ΔCO 的相关性分别为: $r = 0.34$ 和 0.2 . 但在较高浓度 O_3 的条件下, 如 8 月 14 和 17 日, O_3 的平均质量浓度分别为: $117.46 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $149.08 \mu\text{g m}^{-3}$, 其质量浓度与 OOA 质量浓度的呈十分好的相关性($r = 0.94$ 和 0.95), 同时 O_3 质量浓度与 OOA/ ΔCO 的相关性分别为: $r = 0.72$ 和 0.66 . 因此, 表明观测期间大气光化学活性对 OOA 的生成起主要的作用. 此外, 在有些低浓度 O_3 的条件下, O_3 质量浓度与 OOA 质量浓度也呈较好相关性, 如 8 月 20, 21 和 23 日, O_3 平均质量浓度为 $54.21 \mu\text{g m}^{-3}$, $61.67 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $80.30 \mu\text{g m}^{-3}$, 其 $r = 0.9$, 0.85 和 0.87 . 同时, O_3 质量浓度与 OOA/ ΔCO 的相关性分别为: $r = 0.93$, 0.76 和 0.93 . 结合气象因素(近地面风速), 发现此期间近地面平均风速为 5.0 m s^{-1} , 最大风速达 9.8 m s^{-1} , 可见大气扩散条件可能

是降低了污染物浓度的主要因素, 同时也体现了 O_3 和 OOA 区域性的污染特征. 图 4 展示出观测期间 HOA 与 OOA 的质量浓度和质量分数分别与 O_3 质量浓度的函数关系. HOA 的质量浓度在 $120 \mu\text{g m}^{-3} < O_3 < 140 \mu\text{g m}^{-3}$ 间呈现出一个峰值(图 4(a)), 但总体上 HOA 的质量浓度与 O_3 质量浓度之间没有规律可循, 可见 HOA 具有一次排放源的特征, 代表着观测期间 POA 的变化规律. OOA 的质量浓度随着 O_3 质量浓度的升高而升高(图 4(b)). 此外, HOA 与 OOA 的质量分数随着 O_3 的质量浓度增加而明显地降低和升高(图 4(c~d)), 表明大气中 HOA 会通过光化学反应而生成 OOA. 此外, OOA 与 O_3 的比值(OOA/O_3)也反映了 OA 的老化程度, 即 OOA/O_3 的大小与 OA 的老化程度呈反比^[14]. 如图 4(b) 所示, 整体而言, OOA/O_3 根据日变化时间呈现出三个较明显的聚集区域(A, B, C). 可见, 其中 C 聚集区域中 OOA/O_3 的平均值最小, 且此期间正值光化学活性较强时段, 则进一步表明观测期间大气光化学活性对 OA 的老化起到主要的作用. Herndon 等^[14]2011 年在墨西哥市也观测到类似的结

果. 总体而言, HOA 和 OOA 的质量分数分别随 O_x/O_x 的减小而逐渐减小和增大(图 4(c~d)). 这也体现了观测期间大气中 HOA 受大气光化学活性的影响而逐渐老化的过程.

如图 5(a~b)所示, 观测期间 f_{44} 和 f_{57} 的大小也分别随着 O_x 质量浓度的升高而增大和减小, 且基本呈线性的正比例和反比例的关系. 通过 f_{44} 与 f_{57} 的函数关系图(f_{44} vs f_{57})展示出 f_{44} 与 f_{57} 间呈反比例的关系,

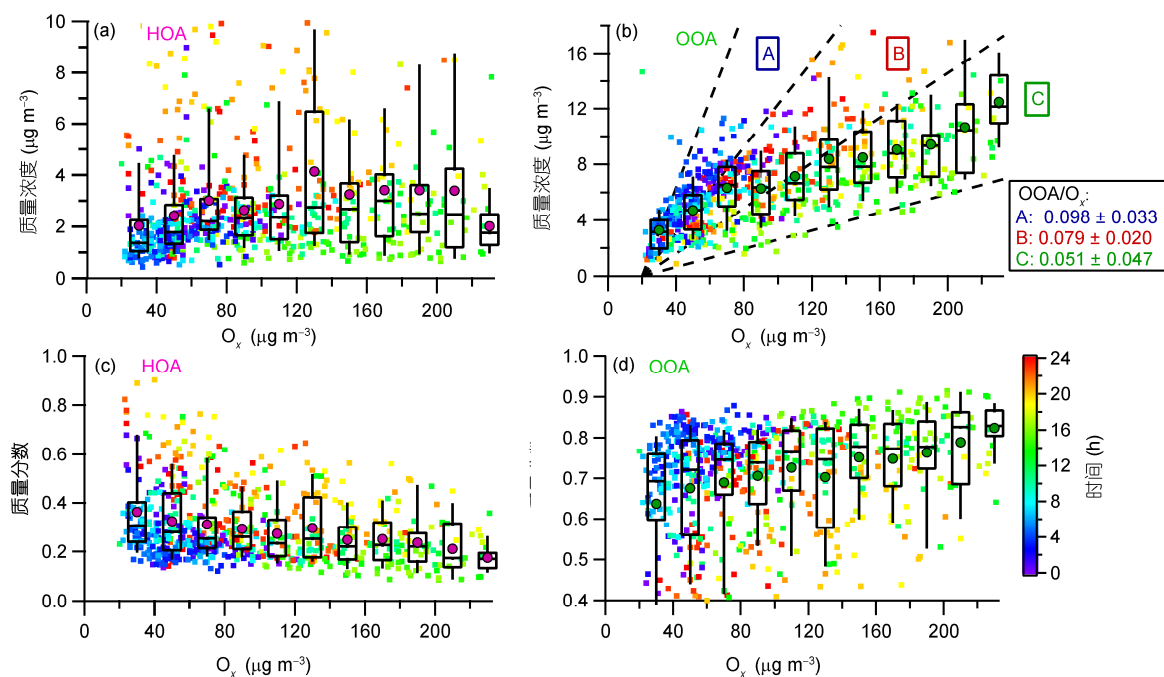


图 4 观测期间有机气溶胶与 O_x 间的函数关系. (a~b) HOA, OOA 质量浓度与 O_x 质量浓度; (c~d) HOA, OOA 质量分数与 O_x 质量浓度. 其中箱式图顶端和底端代表 75 和 25 分位线, 中间短线代表 50 分位线, 误差线代表 90 和 10 分位线, 实心圆点代表平均值

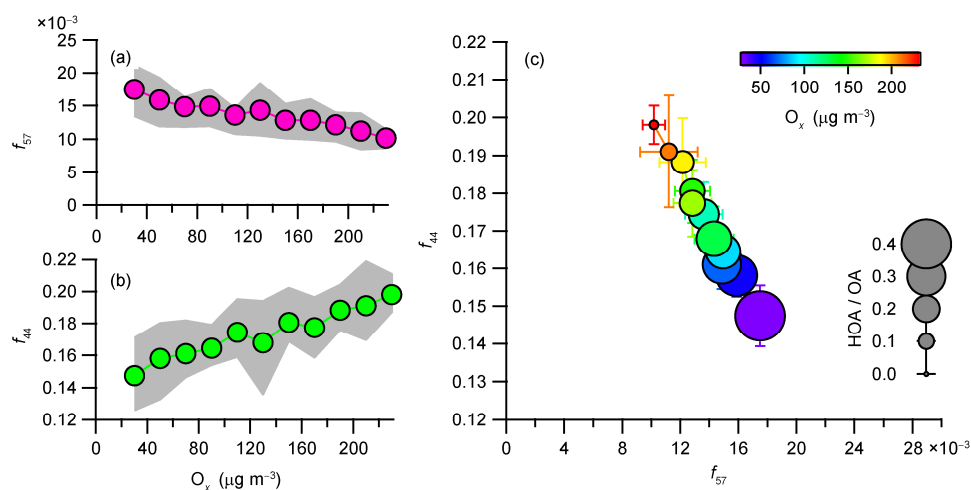


图 5 (a, b) f_{57} 和 f_{44} 与 O_x 质量浓度, 阴影部分代表 25 和 75 分位线; (c) f_{44} 与 f_{57} 的函数关系, 图标大小和颜色分别代表 HOA 质量分数和 O_x 质量浓度

而且 HOA/OA 随着 f_{57} 减小也逐渐减小, 此时 O_x 的质量浓度随之逐渐增加, 这进一步表明观测过程中大气光化学反应的过程对 HOA 向 OOA 的转化起至关重要的作用。

3.4 OA 的老化过程

如图 6(a~b)所示, 由 PMF 解析出的 HOA 和 OOA 谱图中的 f_{44} 与 f_{57} 在 f_{44} vs f_{57} 中的位置分别置于三角区域的顶部和底部。Ulbrich 等^[35]和 Ng 等^[40]利用 PMF 解析出的 HOA 和 OOA(包含半挥发氧化态有机气溶胶(SV-OOA)和低挥发氧化态有机气溶胶(LV-OOA))在 f_{44} vs f_{57} 中也体现出相似的特征。如图 6(a) 所示, OOA/ Δ CO 随着 f_{44} 的增大而逐渐增大, 而 HOA/ Δ CO 随着 f_{44} 的增大而逐渐减小。HOA 在 OA 中的质量分

数也随着 f_{44} 的增大而逐渐减小, 但 O_x 的质量浓度随之升高, 这些特征综合体现了 HOA 向 OOA 转化的演变过程。

此外, 本研究采用 f_{57} 和 f_{44} 分别作为 HOA 和 OOA 的示踪函数, 来估算大气中 HOA 从排放最高峰(夜间 19:00)算起在大气中的老化时间。如图 6(c~d)所示, f_{57} 历经 5~10 h 后达到一个最小值, 而 f_{44} 同样经历 5~10 h 后达到一个最高值, 而 f_{57} 在 10~24 h 之间有升高趋势。结合图 3(d)分析发现 HOA 在该时段主要受到本地 COA 排放高峰的贡献, 因此该时段 f_{57} 的升高主要受到 COA 的影响。总体上, 在 HOA 排放高峰后 f_{57} 和 f_{44} 在达到最小值前分别呈逐渐下降和上升的趋势, 反映出 HOA 在大气中不断老化而形成 OOA 的过程。

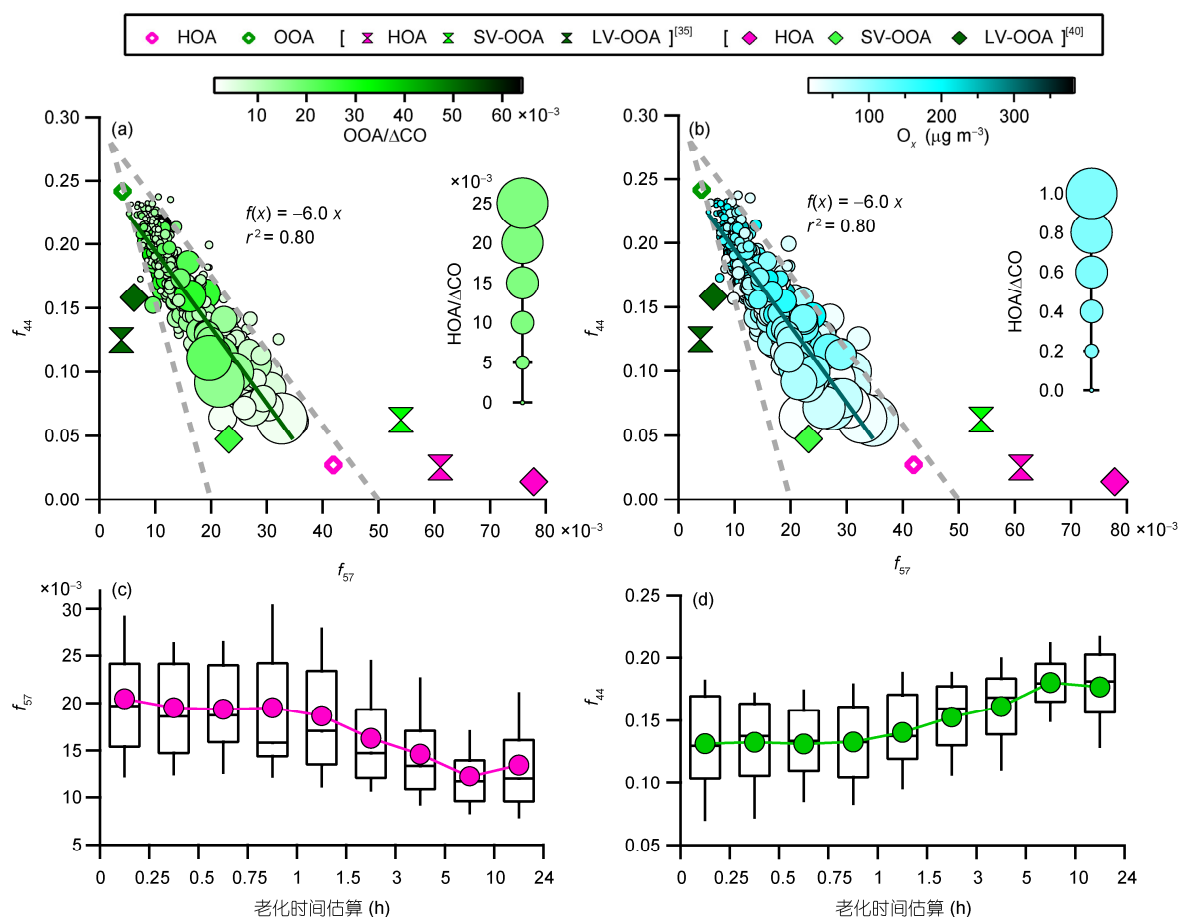


图 6 在线估计有机气溶胶老化过程及其老化时间估算. (a) f_{44} 与 f_{57} 函数关系图, 图标颜色代表 OOA/ Δ CO 的大小, 图标大小代表 HOA/ Δ CO; (b) f_{44} 与 f_{57} 函数关系图, 图标颜色代表 O_x 的质量浓度, 图标大小代表 HOA 的质量分数和 (c - d) f_{57} 和 f_{44} 随 HOA 排放最高峰(夜间 19:00)后的随时间变化的箱式图. 其中箱式图顶端和底端代表 75 和 25 分位线, 中间短线代表 50 分位线, 误差线代表 90 和 10 分位线, 实心圆点代表平均值

4 结论

本研究应用 ACSM 对南京夏季城区大气 NR-PM₁ 进行了实时在线连续观测, 分析大气中 OA 的来源, 并在线动态地考察了大气中 HOA 的老化过程.

(1) 观测期间大气中 NR-PM₁ 平均质量浓度为 $19.87 \pm 8.46 \mu\text{g m}^{-3}$, 其中 OA 占比最大, 占 NR-PM₁ 质量浓度的 51.8%, 之后依次为 SO₄(20.9%), NH₄(14.0%), NO₃(12.1%)和 Chl(0.5%).

(2) 利用 PMF 分析 ACSM 中的有机质谱数据识别两类有机物的来源: HOA 和 OOA. 发现南京夏季 OOA 对有机气溶胶的贡献最大占有机气溶胶的 $72\% \pm 0.14\%$. HOA 与 OOA 分别呈现明显的日变化规律. 结果表明, 本次观测期间大气中 HOA 受到本次餐饮排放和机动车排放源共同贡献. OOA 的日变化规律与 O_x和 OOA/ Δ CO 相似, 表明观测期间 OOA 的生成与大气光化学反应有关.

(3) 观测期间 HOA 质量浓度与 O_x质量浓度间没有明显规律可循, 而 OOA 质量浓度随 O_x质量浓度的升高而逐渐增加, HOA 和 OOA 的质量分数分别随 O_x的质量浓度的增加而逐渐减小和增加; 综上所述表明观测期间一次排放的 HOA 在大气中会受大气的光化学活性的作用向二次生成的 OOA 转化. 为实时在线动态观测大气中 HOA 的老化过程, 我们利用 f_{44} vs f_{57} 来考察这一过程. 研究发现 HOA/ Δ CO 和 HOA/OA 分别随着 f_{57} 和 f_{44} 的增加而逐渐增加和减小; OOA/ Δ CO 和 O_x的质量浓度分别随着 f_{57} 和 f_{44} 的增加而逐渐减小和增加, 即与大气中 HOA 向 OOA 老化的过程保持较好的一致性. 此外, 我们估算了南京大气中 HOA 的老化时间, HOA 大约在大气中历经 5~10 h 会基本消失. 本研究为脱离原始的实验室分析技术, 而转化到实时在线长期的外场观测中动态地研究大气气溶胶的老化进程提供一种新思路和新方法, 同时也为城市中大气细颗粒物的认识与治理提供重要的科学依据.

致谢 本工作得到江苏省科技支撑计划项目(BE2012771)、江苏省自然科学基金项目(BK2012884, BK20140987)、江苏省高校自然科学重大基础研究项目(11KJA170002)和江苏省监测科研基金(1016)资助, 特此致谢.

参考文献

- Kang HQ, Zhu B, Su JF, Wang HL, Zhang QC, Wang F. Analysis of a long-lasting haze episode in Nanjing, China. *Atmos Res*, 2013, 120-121: 78-87
- 姚婷婷, 黄晓锋, 何凌燕, 胡敏, 卞奇婧, 薛莲, 张远航. 深圳市冬季大气消光性质与细粒子化学组成的高时间分辨率观测和统计关系研究. *中国科学: 化学*, 2010, 40: 1163-1171
- 江琪, 孙业乐, 王自发, 银燕. 应用颗粒物化学组分监测仪(ACSM)实时在线测定致霾细粒子无机和有机组分. *科学通报*, 2013, 58: 3818-3828
- Zhang Q, Jimenez JL, Canagaratna MR, Allan JD, Coe H, Ulbrich IM, Alfarra MR, Takami A, Middlebrook AM, Sun YL, Dzepina K, Dunlea E, Docherty K, DeCarlo PF, Salcedo D, Onasch T, Jayne JT, Miyoshi T, Shimo A, Hatakeyama S, Takegawa N, Kondo Y, Schneider J, Drewnick F, Borrmann S, Weimer S, Demerjian K, Williams P, Bower K, Bahreini R, Cottrell L, Griffin R J, Rautiainen J, Sun JY, Zhang YM, Worsnop DR. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophys Res Lett*, 2007, 34: L13801
- Jimenez JL, Canagaratna MR, Donahue NM, Prévôt ASH, Zhang Q, Kroll JH, Decarlo PF, Allan JD, Coe H, Ng NL, Aiken AC, Docherty KS, Ulbrich IM, Grieshop AP, Robinson AL, Duplissy J, Smith JD, Wilson KR, Lanz VA, Hueglin C, Sun YL, Tian J, Laaksonen A, Raatikainen T, Rautiainen J, Vaattovaara P, Ehn M, Kulmala M, Tomlinson JM, Collins DR, Cubison MJ, Dunlea EJ, Huffman JA, Onasch TB, Alfarra MR, Williams PI, Bower K, Kondo Y, Schneider J, Drewnick F, Borrmann S, Weimer S, Demerjian K, Salcedo D, Cottrell L, Griffin R, Takami A, Miyoshi T, Hatakeyama S, Shimo A, Sun JY, Zhang YM, Dzepina K, Kimmel JR, Sueper D, Jayne JT, Herndon S C, Trimborn AM, Williams LR, Wood EC, Middlebrook AM, Kolb CE, Baltensperger U, Worsnop DR. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 2009, 326: 1525-1529
- Robinson AL, Donahue NM, Shrivastava MK, Weitkamp EA, Sage AM, Grieshop AP, Lane TE, Pierce JR, Pandis SN. Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*, 2007, 315: 1259-1262
- DeCarlo PF, Ulbrich IM, Crounse J, de Foy B, Dunlea EJ, Aiken AC, Knapp D, Weinheimer AJ, Campos T, Wennberg PO, Jimenez JL.

- Investigation of the sources and processing of organic aerosol over the Central Mexican Plateau from aircraft measurements during MILAGRO. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 5257–5280
- 8 Rudich Y, Donahue Ne M, Mentel TF. Aging of organic aerosol: bridging the gap between laboratory and field studies. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, 58: 321–352
- 9 Liu D, Allan J, Whitehead J, Young D, Flynn M, Coe H, McFiggans G, Fleming ZL, Bandy B. Ambient black carbon particle hygroscopic properties controlled by mixing state and composition. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 2015–2029
- 10 Eliason TL, Aloisio S, Donaldson DJ, Cziczo DJ, Vaida V. Processing of unsaturated organic acid films and aerosols by ozone. *Atmos Environ*, 2003, 37: 2207–2219
- 11 Krolla JH, Seinfeld JH. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos Environ*, 2008, 42: 3593–3624
- 12 Krolla JH, Donahue NM, Jimenez JL, Kessler SH, Canagaratna MR, Wilson KR, Altieri KE, Mazzoleni LR, Wozniak AS, Bluhm H, Mysak ER, Smith JD, Kolb CE, Worsnop DR. Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol. *Nat Chem*, 2011, 3: 133–139
- 13 Barney Ellison G, Tuck AF, Vaida V. Atmospheric processing of organic aerosols. *J Geophys Res*, 1999, 104: 633–641
- 14 Herndon SC, Onasch TB, Wood EC, Kroll JH, Canagaratna MR, Jayne JT, Zavala MA, Knighton WB, Mazzoleni C, Dubey MK, Ulbrich IM, Jimenez JL, Robert S, de Gouw JA, de Foy B, Fast J, Molina LT, Kolb CE, Worsnop DR. Correlation of secondary organic aerosol with odd oxygen in Mexico City. *Geophys Res Lett*, 2008, 35: L15804
- 15 Wood EC, Herndon SC, Onasch TB, Kolb CE, Worsnop DR, Kroll JH, Knighton WB, Seila R, Zavala M, Molina LT, DeCarlo PF, Canagaratna MR, Jimenez JL, Weinheimer AJ, Knapp DJ, Jobson BT, Stutz J, Kuster WC, Williams EJ. Investigation of the correlation between odd oxygen and secondary organic aerosol in Mexico City and Houston. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 8947–8968
- 16 Cappa CD, Onasch TB, Massoli P, Worsnop DR, Bates TS, Cross ES, Davidovits P, Hakala J, Hayden KL, Jobson BT, Kolesar KR, Lack DA, Lerner BM, Li SM, Mellon D, Nuaaman I, Olfert JS, Petäjä T, Quinn PK, Song C, Subramanian R, Williams EJ, Zaveri RA. Radiative absorption enhancements due to the mixing state of atmospheric black carbon. *Science*, 2012, 337: 1078–1081
- 17 Huang XF, Xue L, Tian XD, Shao WW, Sun TL, Gong ZH, Ju WW, Jiang B, Hud M, He LY. Highly time-resolved carbonaceous aerosol characterization in Yangtze River Delta of China: composition, mixing state and secondary formation. *Atmos Environ*, 2013, 64: 200–207
- 18 Sun YL, Zhang Q, Schwab JJ, Chen WN, Bae MS, Lin YC, Hung HM, Demerjian KL. A case study of aerosol processing and evolution in summer in New York City. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 12737–12750
- 19 Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 1994, 5: 111–126
- 20 Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemom Intell Lab Syst*, 1997, 37: 23–35
- 21 Hu WW, Hu M, Yuan B, Jimenez JL, Tang Q, Peng FJ, Hu W, Shao M, Wang M, Zeng ML, Wu YS, Gong HZ, Huang XF, He LY. Insights on organic aerosol aging and the influence of coal combustion at a regional receptor site of Central Eastern China. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 10095–10112
- 22 Sun YL, Zhang Q, Schwab JJ, Yang T, Ng NL, Demerjian KL. Factor analysis of combined organic and inorganic aerosol mass spectra from high resolution aerosol mass spectrometer measurements. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 8537–8551
- 23 Zhang Q, Jimenez JL, Canagaratna MR, Ulbrich IM, Ng NL, Worsnop DR, Sun YL. Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review. *Anal Bioanal Chem*, 2011, 401: 3045–3067
- 24 Robinson AL, Donahue NM, Rogge WF. Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context. *J Geophys Res*, 2006, 111: D303302
- 25 Aiken AC, DeCarlo PF, Kroll JH, Worsnop DR, Alex HJ, Docherty KS, Ulbrich IM, Mohr C, Kimmel JR, Sueper D, Sun YL, Zhang Q, Trimborn A, Northway M, Ziemann PJ, Canagaratna MR, Onasch TB, Alfarra R, Prévôt ASH, Dommen J, Duplissy J, Metzger A, Baltensperger U, Jimenez JL. O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 4478–4485
- 26 Ng NL, Canagaratna MR, Zhang Q, Jimenez JL, Tian J, Ulbrich IM, Kroll JH, Docherty KS, Chhabra PS, Bahreini R, Murphy SM, Seinfeld JH, Hildebrandt L, Donahue NM, DeCarlo PF, Lanz VA, Prévôt ASH, Dinar E, Rudich Y, Worsnop DR. Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 4625–4641
- 27 Cubison MJ, Ortega AM, Hayes PL, Farmer DK, Day D, Lechner MJ, Brune WH, Apel E, Diskin GS, Fisher JA, Fuelberg HE, Hecobian A, Knapp DJ, Mikoviny T, Riemer D, Sachse GW, Sessions W, Weber RJ, Weinheimer AJ, Wisthaler A, Jimenez JL. Effects of aging on organic aerosol from open biomass burning smoke in aircraft and laboratory studies. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 12049–12064

- 28 Canagaratna M, Jayne J, Jimenez JL, Allan JA, Alfarra R, Zhang Q, Onasch T, Drewnick F, Coe H, Middlebrook A, Delia A, Williams L, Trimborn A, Northway M, Kolb C, Davidovits P, Worsnop DR. Chemical and microphysical characterization of aerosols via Aerosol Mass Spectrometry. *Mass Spectrom Rev*, 2007, 26: 185–222
- 29 Sun YL, Wang ZF, Dong HB, Yang T, Li J, Pan XL, Chen P, Jayne JT. Characterization of summer organic and inorganic aerosols in Beijing, China with an Aerosol Chemical Speciation Monitor. *Atmos Environ*, 2012, 51: 250–259
- 30 Sun YL, Wang ZF, Fu PQ, Yang T, Jiang Q, Dong HB, Li J, Jia JJ. Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 4577–4592
- 31 Huang XF, He LY, Xue L, Sun TL, Zeng LW, Gong ZH, Hu M, Zhu T. Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric fine particles during 2010 Shanghai World Expo. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 4897–4907
- 32 Zhang Q, Worsnop DR, Canagaratna MR, Jimenez JL. Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols. *Atmos Chem Phys*, 2005, 5: 3289–3311
- 33 Ng NL, Herndon SC, Trimborn A, Canagaratna MR, Croteau PL, Onasch TB, Sueper D, Worsnop DR, Zhang Q, Sun YL, Jayne JT. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Sci and Technol*, 2011, 45: 770–784
- 34 Matthew BM, Middlebrook AM, Onasch TB. Collection efficiencies in an aerodyne aerosol mass spectrometer as a function of particle phase for laboratory generated aerosols. *Aerosol Sci Technol*, 2008, 42: 884–898
- 35 Ulbrich IM, Canagaratna MR, Zhang Q, Worsnop DR, Jimenez JL. Interpretation of organic components from positive matrix factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 2891–2918
- 36 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2006
- 37 Takegawa N, Miyakawa T, Kondo Y, Jimenez JL, Zhang Q, Worsnop DR, Fukuda M. Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosol in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer. *J Geophys Res*, 2006, 111: D11206
- 38 黄晓锋, 赵倩彪, 何凌燕, 胡敏, 卞奇婧, 薛莲, 张远航. 基于气溶胶质谱的二次有机气溶胶识别. 中国科学: 化学, 2010, 40: 1550–1557
- 39 Li YJ, Lee BYL, Yu JZ, Ng NL, Chan CK. Evaluating the degree of oxygenation of organic aerosol during foggy and hazy days in Hong Kong using high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry (HR-ToF-AMS). *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 8739–8753
- 40 Ng NL, Canagaratna MR, Jimenez JL, Zhang Q, Ulbrich IM, Worsnop DR. Real-time methods for estimating organic component mass concentrations from aerosol mass spectrometer data. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 910–916

Aging of atmospheric organic aerosol during summertime in Nanjing: insights from on-line measurement

ZHANG YunJiang^{1, 2}, TANG LiLi^{2*}, WANG Zhuang¹, YU HongXia^{2, 3}, ZHANG XiangZhi², ZHOU HongCang¹, CHEN Yang¹, JIANG RongXin¹

¹ Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China

² Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing 210036, China

³ State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China

*Corresponding author (email: lily3258@163.com)

Abstract: Real-time characterization of the aging of organic aerosol (OA) in the atmosphere is challenging in aerosol chemistry research. In this study, a continuous on-line monitoring instrument, the Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM), was employed to measure non-refractory submicron aerosol (NR-PM₁) characteristics during summertime in Nanjing. Ion fractions obtained from ACSM were used to evaluate the aging of atmospheric hydrocarbon-like OA (HOA) as a function of f_{44} (the ratio of m/z 44 to total OA mass spectrometry signal) versus f_{57} (the ratio of m/z 57 to total OA mass spectrometry signal) (f_{44} vs f_{57}). Results show that the mean mass concentration of NR-PM₁ was $19.87 \pm 8.46 \mu\text{g m}^{-3}$ for the entire study. OA constituted the largest component, on average accounting for 51.8% of the total NR-PM₁. The oxygenated OA (OOA) on average accounted for the largest fraction ($72\% \pm 0.14\%$) of OA. The diurnal trends of both the mass concentration of OOA and O_x (O_x = O₃ + NO₂) closely correlated with OOA/ Δ CO ratios (Δ CO is the CO minus the background CO), indicating that OOA was largely effected by atmospheric photochemical activity. In the f_{44} vs f_{57} space, the OOA/ Δ CO ratios and the mass concentration of O_x increased with increasing f_{44} , while HOA/ Δ CO and HOA/OA ratios decreased with increasing f_{44} , suggesting that HOA was gradually transformed to OOA by photochemical aging. Furthermore, the trend of f_{57} implies that the aging time of HOA in the atmosphere was approximately 5–10 hours. This study not only provides a new method for long-lasting studies on the evolution of atmospheric organic aerosols, but also provides a new idea for the application of ACSM.

Keywords: submicron particulate matter, organic aerosol, sources, aging, ACSM