利用多波段热光碳分析仪解析碳质气溶胶特征: 以兰州市为例

张玉兰^{1*}, 康世昌^{1,2,3†}

1. 中国科学院西北生态环境资源研究院冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州 730000;

2. 中国科学院青藏高原地球科学卓越创新中心, 北京 100101;

3. 中国科学院大学, 北京 100049

* 通讯作者, E-mail: yulan.zhang@lzb.ac.cn

† 通讯作者, E-mail: shichang.kang@lzb.ac.cn

收稿日期: 2017-12-04; 收修改稿日期: 2018-03-26; 接受日期: 2018-07-11; 网络版发表日期: 2018-09-07

国家自然科学基金项目(批准号: 41671067、41630754)、中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDJ-SSW-DQC039)、中国科学院冰冻圈科学国家重点实验室自主课题(编号: SKLCS-ZZ-2017)、中国科学院西北生态环境资源研究院青年人才项目和国家留学基金委项目资助

摘要 利用多波段热光碳分析仪解析了2014年12月至2015年11月兰州市大气碳质气溶胶的特征。结果表明, 兰州市大气气溶胶中黑碳和有机碳平均浓度分别为 6.7 和 $25.4 \mu\text{g m}^{-3}$, 并呈明显的冬高夏低季节变化特征, 这与中国北方其他城市的研究结果较为一致。一次有机气溶胶(POC)和二次有机气溶胶(SOC)分别约占碳质气溶胶的60%和17%, 且SOC的季节变化不明显, 表明其来源在全年变化不大。气溶胶中黑碳的吸收截面($\text{MAC}_{632\text{nm}}$)归一化结果为 $7.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 略高于新排放的黑碳的值。不同波段黑碳的MAC值相差较大, 紫外和可见光波段($8.5 \sim 10.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)要大于近红外波段($4.9 \sim 5.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)。气溶胶吸收光学厚度随波长的变化整体上从近红外到近紫外呈降低趋势, 且冬季高于夏季, 说明不同季节黑碳组分的贡献存在差异。棕碳(BrC)的埃斯特朗吸收指数(AAE)值约为2.75, 与柴油燃烧产生的BrC的AAE值(2.3)相当, BrC在635nm波段对光吸收的贡献可达34%。该研究表明多波段热光碳分析仪可定量给出大气气溶胶中BrC的吸光性, 丰富了对碳质气溶胶的认识, 为进一步的气候模式模拟提供了关键参数。

关键词 碳质气溶胶, 黑碳, 有机碳, 棕碳, 多波段热光碳分析仪

1 引言

大气气溶胶是指悬浮在大气中的固体或液体颗粒, 根据空气动力学直径(D)可以分为总悬浮颗粒物(TSP, $D \leq 100 \mu\text{m}$)、可吸入颗粒物(PM_{10} , $D \leq 10 \mu\text{m}$)和

细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$, $D \leq 2.5 \mu\text{m}$), 其化学组成十分复杂, 主要包括无机组分(包括硫酸盐、硝酸盐、氨盐等水溶性离子, 以及重金属和矿物粉尘)和碳质组分(也称为碳质气溶胶, 包括有机碳OC和元素碳EC)。大气气溶胶对全球和区域气候变化、雾霾污染的形成、大气棕

中文引用格式: 张玉兰, 康世昌. 2018. 利用多波段热光碳分析仪解析碳质气溶胶特征: 以兰州市为例. 中国科学: 地球科学, 48: 1363–1376, doi: [10.1360/N072017-00421](https://doi.org/10.1360/N072017-00421)

英文引用格式: Zhang Y, Kang S. 2018. Characteristics of carbonaceous aerosols analyzed using a multiwavelength thermal/optical carbon analyzer: A case study in Lanzhou City. Science China Earth Sciences, <https://doi.org/10.1007/s11430-017-9245-9>

色云, 以及人体健康起着重要影响(Bond等, 2013; Peng等, 2016; Ramanathan等, 2001; Ramanathan和Carmichael, 2008; 张小曳, 2007), 是大气环境科学研究领域的热点和前沿。IPCC第五次评估报告指出, 大气中碳质气溶胶及其与云的相互作用仍然是总辐射强迫估算中的最大不确定性来源, 仍亟待深入研究(IPCC, 2013)。

碳质气溶胶约占气溶胶质量浓度的10~50%(Zhang等, 2012; Schauer等, 2003), 可显著影响地球辐射平衡(Ramanathan和Carmichael, 2008), 利用有机碳和元素碳的比值可评估各种排放源对气溶胶的贡献(Feng等, 2016)。元素碳(Elemental Carbon, EC)又称为黑碳(Black Carbon, BC, 主要依据光学特性和化学组成进行划分)(Pöschl, 2003), 是以单质状态存在的碳, 主要由生物质和化石燃料不完全燃烧直接排放产生, 可强烈吸收可见光, 对全球变暖的贡献仅次于CO₂的影响(Bond等, 2013; Ramanathan和Carmichael, 2008; 曹军骥和占长林, 2011)。有机碳(Organic Carbon, OC)通常指脂肪族/芳香族等多种有机化合物, 包括有排放源直接排放的一次有机碳(Primary Organic Carbon, POC)和通过光化学反应等途径形成的二次有机碳(Secondary Organic Carbon, SOC)(Jacobson等, 2000; 谢绍东等, 2006)。有机碳中的吸光性部分因呈棕褐色, 故称之为棕碳(Brown Carbon, BrC), 主要源于腐殖质类物质、燃烧产物中的柏油物质、生物质气溶胶等(Andreae和Gelencsér, 2006; Bond等, 2013)。与黑碳相比, 棕碳能够强烈吸收近紫外太阳辐射(300~400nm), 进而引起辐射强迫的改变, 增加碳质气溶胶的光吸收效率(Andreae和Gelencsér, 2006; Chakrabarty等, 2010; La-skin等, 2015; Li等, 2016a; Liu等, 2015; Yang等, 2009)。

气候模式中大都将黑碳和粉尘作为吸光性气溶胶, 而有机气溶胶则作为具有致冷效应的散射组分(Bond等, 2011)。但更多的证据表明, 棕碳在特定的地理区域以及城市环境中广泛分布, 对气溶胶在特定波段的吸收性具有重要影响(Kirillova等, 2016; Li等, 2016a; Liu等, 2015; Yang等, 2009)。尼泊尔金字塔站(Nepal Climate Observatory-Pyramid)气溶胶中水溶性棕碳约为黑碳吸光性的(4±1)%(Kirillova等, 2016)。以拉萨市为例, 其在365nm波段的吸收截面(Mass Absorption Cross-section, MAC)约为(0.78±0.21)m²g⁻¹(PM₁₀)(Li等, 2016a)。模型模拟表明, 大气棕碳的辐射

强迫可达0.22~0.57W m⁻², 约占黑碳辐射强迫的27~70%(Lin等, 2014)。英国冬季气溶胶研究发现, 当棕碳与黑碳充分混合, 其吸光性将进一步增加(Liu等, 2015)。关于北京地区气溶胶的研究也证实, 有机物包裹层将导致黑碳的吸光能力增强约2.4倍(Peng等, 2016; Gustafsson和Ramanathan, 2016)。目前, 对于棕碳的吸收特性以及化学组成的认识仍很局限, 棕碳排放及其在大气中的传输转化过程也存在诸多不确定性(闫才青等, 2014), 这对于卫星数据反演以及气候模式模拟预测的精度产生重要影响。总体而言, 棕碳的研究基础还比较薄弱, 特别是对它的测试分析、来源、组成和吸光性的研究仍十分有限。

上述研究中棕碳的测试主要是通过吸光性可溶性有机碳进行测试(Kirillova等, 2016; Li等, 2016a)。随着新技术的发展, 美国沙漠研究所(Desert Research Institute)研制了7波段热光碳分析仪, 能够定量给出棕碳的吸收特性(Chen等, 2015)。较之之前的方法, 该方法更加精确高效。鉴于此, 本研究拟选择中国典型城市区进行气溶胶样品(总悬浮颗粒物TSP)采集, 利用DRI Model 2015多波段热光碳分析仪分析黑碳和有机碳含量, 并依据滤膜上颗粒物在7个波段(分别为405、445、532、635、780、808和980nm)的光学吸收特性定量给出黑碳和有机碳的含量, 并解析棕碳对吸光性的影响, 以期阐明中国西部典型城市区碳质气溶胶的组成特性与季节变化规律。该研究将进一步提升我们对大气棕碳的认识, 并为评估碳质气溶胶对气候和环境的影响提供参考。

2 研究方法

2.1 研究区概况与气溶胶样品采集

兰州是甘肃省省会, 地处内陆, 南北两山环绕, 黄河穿城而过(图1)。兰州属于半干旱大陆性气候显著, 降水少、日照多、气候干燥、昼夜温差较大, 年均降水250~350mm, 年均温10℃左右。受周围干旱区(特别是河西走廊一带)的影响, 冬春季风沙较大(Yu等, 2009)。兰州是典型的干旱山谷城市, 大气污染物的扩散和输送过程比一般平原城市复杂(张强, 2001)。武汉天虹中流量TSP采样器架设在中国科学院西北生态环境资源研究院(36°3'1"N, 103°51'33"E, 1520m a.s.l.), 位于兰州山谷的中心, 能够反映兰州城区的大气气溶胶

图1 兰州市气溶胶采样点位置图

状况. 自2014年12月开始, 基本每6天采集一个样品, 每个样品采集时间为6h. 研究时段为2014年11月至2015年11月, 共获得样品40个.

2.2 多波段热光碳分析仪

DRI Model 2015多波段热光碳分析仪是美国沙漠研究所研制的基于热学和光学方法定量分析滤膜上沉积的OC和EC在不同温度和环境下对应的碳组分. 相对于DRI Model 2001A碳分析系统单波段(633nm)激光光源, DRI Model 2015用于界定反射光(OPR)和透射光(OPR)的激光光源升级为7个波段, 分别为405、445、532、635、780、808和980nm. 七波段光源的加入, 可用于测定滤膜上颗粒物在其他波段的光学吸收特性, 定量给出棕碳的吸光特性, 进一步完善不同碳组分在源解析中的应用.

DRI Model 2015热光碳分析的工作原理基于对OC和EC在不同温度和环境条件下进行氧化分析. 分析时, 选取 0.5cm^2 面积的滤膜, 依据升温协议进行升温(选择IMPROVE_A). OC在无氧环境下由低温逐步升温到 580°C , 并且散逸出来. EC则在含2%氧气的氧化环境中逐步升温散逸. 散逸出来的碳被加热氧化为 CO_2 (催化剂为 MnO_2), 并通过非分散红外线检测器(NDIR)进行定量检测(图2). 该仪器可同时测定颗粒物在7个波段的反射光和透射光信号.

DRI Model 2015碳分析仪的软件包括常规使用的温度协议, 如IMPROVE_A、EUSAAR和NIOSH等分析方法. 除此之外, 还可根据需求自行编辑修改其他的温度和碳分析方法. 该仪器主要应用于空气质量和气候变化研究、颗粒物源解析以及碳颗粒物分析研究等. 其检测范围是 $0.05\sim 750\mu\text{g C cm}^{-2}$, 总碳最低检测限(MDL) $0.49\mu\text{g C cm}^{-2}$, OC和EC的检测限分别为 0.43 和 $0.12\mu\text{g C cm}^{-2}$. 测试过程中, 空白滤膜的总碳TC含量控制在 $0.44\mu\text{g C cm}^{-2}$ 以内; 为保证测试结果的重复性, 选取3张滤膜(编号分别为LZ14和LZ17)进行重复测试(3次; 图3), OC、EC和TC的标准差测试结果差别小于10%; 并将该测试结果与DRI Model 2001A热光碳分析仪(Cao等, 2009)测试结果进行对比, TC测试结果差别小于8%, OC和EC测试结果差别小于20%.

2.3 气溶胶中EC和BrC对吸光性的贡献

光吸收的埃斯特朗指数(Absorption Ångström Exponent, AAE)定义为 $\alpha(\lambda)$

$$\text{AAE} = \alpha(\lambda) = -\frac{\text{dln}(b_{\text{abs}}(\lambda))}{\text{dln}(\lambda)}, \quad (1)$$

式中, 光吸收系数 $b_{\text{abs}}(\lambda)$ 是波长的函数, 对石墨状结构且具有恒定折射率的黑碳而言, $\alpha(\lambda)=1$ 且 b_{abs} 与 λ^{-1} 成比例. 对BrC和粉尘而言, α 随波长 λ 而变化且通常 $\alpha(\lambda)>1$, 导致 b_{abs} 在短波段迅速增大(Chen等, 2015). 已知滤膜

面积 $A(\text{cm}^2)$ 和样品体积 $V(\text{m}^3)$, 则 $b_{\text{abs}}(\lambda)$ 定义为式(2):

$$b_{\text{abs}}(\lambda) = -\text{ATN}_{\lambda} \times \left(\frac{A}{V} \right) / 100, \quad (2)$$

式中, 滤膜上颗粒物的光吸收特性定义为透射光衰减

量ATN(Transmittance Attenuation), ATN值一般与EC浓度成正比, 其比值 $\left(\frac{\text{ATN}}{[\text{EC}]} \right)$ 就是透射光衰减系数(attenuation coefficients), 又称为吸收截面(Mass Absorption Cross-section或Mass Absorption Efficiency, MAC

图3 DRI Model 2015重复测试结果及其与DRI Model 2001A的对比

或MAE), 是一个反映气溶胶光学性质的重要参数. ATN定义为

$$ATN_{\lambda} = -\ln\left(\frac{FT_{\lambda,i}}{FT_{\lambda,f}}\right), \quad (3)$$

式中, $FT_{\lambda,i}$ 和 $FT_{\lambda,f}$ 分别为石英滤膜透射光信号的初始值和结束值, 不仅取决于样品的光学特性, 也取决于激光的强度、激光/探测器设置的几何形状和光电二极管的响应.

吸收光学厚度 $\tau_{a,\lambda}$ (Absorption Optical Depth)仅代表光的吸收特性. 对柴油烟尘样品而言, BrC和POC可忽略, 则:

$$\tau_{a,\lambda} = MAE_{\lambda,EC} \times [EC], \quad (4)$$

式中 $[EC]$ 是滤膜上EC的含量($\mu\text{g cm}^{-2}$). 如果没有滤膜的影响, 特定波段的ATN和 τ_a 应该是一致的(即 $ATN=\tau_a$). $[EC]$ 和ATN之间的关系定义为

$$\frac{dATN_{\lambda}}{dt} = \frac{M_{\lambda} \times MAE_{\lambda,EC}}{\sqrt{1+\beta_{\lambda} \times [EC]}} \times \frac{d[EC]}{dt}, \quad (5)$$

$$[EC] = \frac{\beta_{\lambda}}{4(M_{\lambda} \times MAE_{\lambda,EC})^2} ATN_{\lambda}^2 + \frac{1}{M_{\lambda} \times MAE_{\lambda,EC}} ATN_{\lambda}, \quad (6)$$

式中, M_{λ} 和 β_{λ} 分别为特定波段的散射效应和载荷效应常数.

为计算 $\tau_{a,635\text{nm}}$ 和 $ATN_{635\text{nm}}$, EC在632nm波段的MAE值设定为 $7.5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (Bond等, 2013), 利用包括BC和BrC二维模型, 吸收光学厚度 $\tau_{a,\lambda}$ 可表达为

$$\tau_{a,\lambda} = q_{BC} \times \lambda^{-\alpha_{BC}} + q_{BrC} \times \lambda^{-\alpha_{BrC}}, \quad (7)$$

式中, q_{BC} 和 q_{BrC} 分别为BC和BrC的衰减系数(attenuation coefficients)(Hadley等, 2008), q_{BC} 即ATN与EC浓度的比值. 对柴油排放的EC而言, α_{BC} 为1, 所以

$$\tau_{a,\lambda} \times \lambda = q_{BC} + q_{BrC} \times \lambda^{-(\alpha_{BrC}-1)}. \quad (8)$$

基于最小二乘回归法, α_{BrC} 的值介于2~8, BrC的有效吸收Ångström指数 α_{BrC} 的选择依据为 $\tau_{a,\lambda,BC}$ 和 $\tau_{a,\lambda,BrC}$ 的相关性的平方(r^2). 已有研究表明, 生物质燃烧的BrC对 $\tau_{a,635\text{nm}}$ 的贡献要比柴油燃烧大(46% vs 1%). 生物质燃烧BrC对 $\tau_{a,635\text{nm}}$ 贡献的值介于10~26%, α_{BrC} 的值介于4.2~4.8. 在近红外波段, $\tau_{a,980\text{nm}}$ 的贡献介于3~24%, α_{BrC} 的值2.3(Chen等, 2015). 北京冬季气溶胶中BrC的 α_{BrC} 则为 7.10 ± 0.45 (310~450 nm波段)(Cheng等, 2016).

本研究中 α_{BC} 为1.79(635nm波段), 则

$$\tau_{a,\lambda} = q_{BC} \times 635^{-1.79} + q_{BrC} \times 635^{-\alpha_{BrC}}. \quad (9)$$

3 结果和讨论

3.1 黑碳和有机碳含量特征

观测期间, 兰州市城区气溶胶EC和OC浓度(对应于635nm波段)的时间变化如图4(a)所示, 整体上夏季呈低值而秋冬季节表现为高值, 这与张磊等(2011)利用AE31型黑碳仪在兰州远郊的观测的EC浓度特征较为一致, 可能主要与该地区夏季由于太阳辐射强、温度高、大气对流活动旺盛、逆温层生成时间短, 将有利于各类污染物的稀释和扩散(赵敬国等, 2013); 而冬季河谷中的气象条件阻碍污染物的扩散, 工业以及居民生活所排放的大量烟尘在城市上空形成烟雾层(赵秀娟等, 2005). 其中, EC的季节变化特征与在兰州远

图4 兰州市大气气溶胶黑碳EC和有机碳OC浓度(a)、OC/EC比值(b)、SOC和POC(c)的变化以及不同季节所占百分比

郊进行的观测结果一致(张磊等, 2011), 与中国北方其他城市(如北京、西安等)观测结果也较为一致(朱崇抒等, 2006; Cao等, 2009; Yang等, 2005). 兰州市城区EC浓度年均值约为 $6.7 \mu\text{g m}^{-3}$, 夏季和冬季分别为 4.7 和 $9.7 \mu\text{g m}^{-3}$ (表1), 高于城郊以及远郊地区(张磊等, 2011); 远高于偏远地区(如拉萨、纳木错站、瓦里关、祁连山等)(Li等, 2016a; Ma等, 2003; Ming等, 2010; Zhao等, 2012; Zhao等, 2013; Zhang等, 2017). 兰州市城区OC浓度年均值约为 $25.4 \mu\text{g m}^{-3}$, 夏季和冬季分别为 17.8 和 $36.1 \mu\text{g m}^{-3}$ (表1), 亦与其他城市区含量相当, 而远高于偏远地区.

Lioussé等(1996)指出, 生物质来源(如森林大火、

生物质燃料燃烧等)的气溶胶全球平均的OC/EC比值约为8, 而化石燃料燃烧导致的OC/EC比值约低于4.2. 而Bond等(2004)研究则认为生物质和化石燃料导致的OC/EC比值分别为6.2和0.8, 即化石燃料燃烧产生的OC/EC比值较生物质燃料偏低. 如图4(b)所示, OC/EC比值而在冬季出现个别高值(2014年冬季), 可能与显著的生物质燃烧事件相关; 其他时段则比较接近, OC/EC平均值为4.1, 受化石燃料燃烧的影响非常显著. 青藏高原东南部(藏东南站)以及中部(纳木错站)OC/EC比值分别约为 $63 \sim 17.7$ 和 $27.2 \sim 37.4$ (Ming等, 2010; Zhao等, 2013), 表明受生物质来源气溶胶影响较大; 而偏远地区的城市区域(如拉萨)因主要受到城市交通排放等

表 1 兰州气溶胶EC和OC浓度与其他研究地点气溶胶浓度的对比

研究地点	站点属性	时段	EC($\mu\text{g m}^{-3}$)	OC($\mu\text{g m}^{-3}$)	测试方法	参考文献
兰州城区	城市区	2014-12~2015-12	6.7±4.5	25.4±15.3	热光法, DRI Model 2015	本研究
		夏季	4.7±2.2	17.8±5.1		
		冬季	9.7±5.5	36.1±18.8		
兰州城郊	郊区	2014-07~2014.09	2.4±1.8		在线监测, Aetholometer31	未发表数据
		2015-10~2015-12	5.7±3.4			
兰州远郊	郊区	2007-01~2009-08	1.6		在线监测, Aetholometer31	张磊等, 2011
天津	城市区	2007-01	7.9±2.5	45±32.8	热光法, DRI Model 2001	Li和Bai, 2009
天津	城市区	2007-07	3.8±3.1	13±6.2	热光法, DRI Model 2001	Li和Bai, 2009
北京	城市区	1999~2000	8.79	23.9	热光法, DRI Model 2001	Yang等, 2005
上海	城市区	1999~2000	6.10	14.6	热光法, DRI Model 2001	Yang等, 2005
西安	城市区	2003.09~2005.08	14.7±9.5		热光法, DRI Model 2001	Cao等, 2009
乌鲁木齐	城市区	2004~2007冬季	8.69	87.55	Smokerstain Reflectometer	Li等, 2008
祁连山	偏远地区	2009-05~2011-03	0.05		在线监测, Aetholometer	Zhao等, 2012
瓦里关	偏远地区	2009-01	0.27		在线监测, Aetholometer	Ma等, 2003
拉萨	城市区	2013-05~2014-03	2.24(PM2.5)	3.27(PM2.5)	热光法, DRI Model 2001	Li等, 2016a
纳木错站	偏远地区	2006-07~2007-01	0.082	1.66	热光法, DRI Model 2001	Ming等, 2010
纳木错站	偏远地区	2010~2014	0.074		在线监测, Aetholometer31	Zhang等, 2017
藏东南站	偏远地区	2008-07~2009-07	0.52±0.35	4.28±2.05	热光法, DRI Model 2001	Zhao等, 2013
喜马拉雅南坡 NCO-P	偏远地区	2006-03~2008-03	0.16		MAAP	Marinoni等, 2010

的影响, OC/EC比值(约为6.5)要显著低于上述两个站点(Li等, 2016a). 采样期间观测表明, 靠近采样点的马路车流量集中, 排放大量的汽车尾气, 故此, 化石燃料燃烧(燃煤以及机动车尾气排放)对该地区碳质气溶胶的贡献巨大.

大气气溶胶的OC/EC的比值能够在一定程度上反映二次有机气溶胶(SOC)的贡献(Cabada等, 2004; Pio等, 2011; Turpin和Huntzicker, 1995). 郑玫等(2014)综述了EC示踪法(也称为OC/EC比值法或最小OC/EC比值法)估算SOC的方法, 并指出污染物的区域传输和气象条件(尤其是风向)均会影响SOC的分布(Huang等, 2012; 张磊等, 2011; 赵秀娟等, 2005). 由于缺乏相应的气态污染物信息, 且OC和EC浓度的时间分辨率相对较低, 因此, 本研究基于OC/EC最小比值法(635nm波段), SOC的计算方法为(程远, 2011):

$$\text{SOC} = \text{OC}_{\text{tot}} - \text{EC} \left(\frac{\text{OC}}{\text{EC}} \right)_{\min}, \quad (10)$$

式中, OC_{tot} 为测试的OC的含量, $\left(\frac{\text{OC}}{\text{EC}} \right)_{\min}$ 是采样时段内

OC/EC比值的最小值. 则一次性有机碳(POC)可简单定义为: $\text{POC} = \text{OC}_{\text{tot}} - \text{SOC}$. 在此基础上估算的结果如图4(c)所示, 兰州市SOC的季节变化并不明显, 全年变化基本持平, 年均值约为 $5.1 \mu\text{g m}^{-3}$, 夏季为 $4.5 \mu\text{g m}^{-3}$, 秋冬季节平均约为 $6.9 \mu\text{g m}^{-3}$, 表明不同季节兰州市气溶胶SOC来源较为一致. 也可能与夏季兰州市的太阳辐射强、大气对流活动旺盛, 将有利于SOC的稀释和扩散, 进而导致夏季SOC的含量较冬季偏低(赵敬国等, 2013; 张磊等, 2011). POC的变化则在秋冬季节呈高值($26.0 \mu\text{g m}^{-3}$), 夏季呈低值($12.5 \mu\text{g m}^{-3}$). 图4c中饼状图显示, SOC占总碳质气溶胶的百分比在不同季节变化并不大, 平均约占17%; POC约占60%. OC和EC的浓度关系也显示(图5), 全年与夏季相差并不大, 即兰州市碳质气溶胶来源在全年大体一致, 没有显著的差异. 北京市气溶胶结果则表明, 夏季SOC约占OC总浓度的一半(47%), 而其他季节POC占主导(Lin等, 2009). 本研究中, OC、EC分析基于热光反射法, 而不同测试方法(如热光透射法)会导致测量的OC/EC比值不同(程远, 2011), 也可能增加结果的不确定性.

图5 兰州大气溶胶(a)全年和(b)夏季的OC和EC关系

3.2 黑碳的吸收截面(MAC)

黑碳的MAC值是气候模式的一个重要输入参数。DRI Model 2015多波段热光碳分析仪会记录整个热-光学分析过程中的透射光信号和反射光信号, 依据式(3), 利用石英滤膜透射率的起始值和结束值可计算气溶胶中EC在不同波段的MAC值。兰州市气溶胶不同波段ATN值与[EC]浓度的关系如图6所示, 整体上两者呈显著的正相关, 相关系数可达0.72以上($p < 0.01$)。已有研究发现, 当[EC]超过 $7 \mu\text{g C cm}^{-2}$ 之后, ATN与EC的关系趋于非线性, 这种现象称为阴影效应(Ram和Sarin, 2009)。但兰州气溶胶结果表明, 当[EC]超过 $7 \mu\text{g C cm}^{-2}$, 阴影效应的影响并不显著, 说明并不存在一个固定的发生阴影效应的EC浓度界限值。这在北京气溶胶研究中也发现(程远, 2011)。ATN与[EC]线性回归的截距较小, 说明EC是最主要的吸光组分。

EC的 MAC_{EC} 值是ATN与EC浓度的比值(式(3)), 为方便比较, 在其他波段测试的MAC值(MAC_{λ})可以通过式(11)转化为632nm波段的等效值(MAC_{632}):

$$\text{MAC}_{632} = \text{MAC}_{\lambda} \times \frac{\lambda}{632}, \quad (11)$$

式中, $\text{MAC}_{\lambda} = \frac{\text{ATN}}{\text{EC}} \times 10^2$ 。

此外, 为进一步剔除基于滤膜测试的吸光性的误差(Ram和Sarin, 2009), Weingartner等(2003)指出利用热光法对于EC外部混合以及内部混合经验修正因子分别为2.14和3.6。由于兰州市气溶胶主要受到化石燃料排放的影响, 而新排放/外部混合EC在632nm波段的MAC为 $6.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Bond和Bergstrom, 2006)。为统一比较, 故此本研究修正因子选为2.14, 式(11)表达为

$$\text{MAC}_{632} = \frac{\text{ATN}}{\text{EC}} \times 10^2 \times \frac{\lambda}{632} \times \frac{1}{2.14}. \quad (12)$$

不同波段的MAC值归一化结果表明(图7a), 兰州市气溶胶EC不同波段 MAC_{EC} 归一化结果均较为接近(图7a), MAC值平均为 $7.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 略高于新排放黑碳的MAC值(Bond和Bergstrom, 2006), 表明兰州市气溶胶主要受局地源输入影响, EC的在大气中的演化较弱。而不同波段的MAC值则相差较大(图7b), 紫外和可见光波段 MAC_{EC} 约为 $8.5 \sim 10.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 近红外波段约为 $4.9 \sim 5.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。

兰州大气气溶胶黑碳的 MAC_{EC} 值存在季节差异(图8a), 秋冬季节出现个别高值, 其他时段变化相对平稳。MAC与SOC/OC比值的变化存在差异(图8b), 特别是秋冬季节差异较大, 春夏季节两者变化较为一致, 电镜单颗粒以及环境舱法等显示有机气溶胶与EC混合是比较普遍的(例如, Peng等, 2016), 并且影响MAC值的变化(Bond和Bergstrom, 2006)。与其他地区的研究结果对比表明(表2), 城市与偏远地区之间 MAC_{EC} 值的差异较为明显, 城市区 MAC_{EC} 值明显偏大。而不同城市之间 MAC_{EC} 值亦存在差异, 因深受人类活动排放碳质气溶胶的影响, 中国东部城市(如北京、济南)的 MAC_{EC} 值要比西部城市(如兰州、拉萨)偏大。

3.3 棕碳对光吸光性的贡献

依据式((4)~(9)), 计算的兰州气溶胶吸收光学厚度 $\tau_{a, 635\text{nm}}$ 随波长(λ)的变化如图9所示。对柴油燃烧产生的样品而言, $\tau_{a, 635\text{nm}} \times \lambda$ 的变化比平缓; 而对于人为控制的生物质燃烧(prescribed-burning)的样品而言, $\tau_{a, 635\text{nm}} \times \lambda$ 的变化从980nm到405nm增加了3.9倍(Chen等, 2015)。兰州市气溶胶 $\tau_{a, 635\text{nm}} \times \lambda$ 整体上从近红外到近紫外呈降

图6 兰州市气溶胶不同波段测试的黑碳浓度[EC]与不同波段ATN的关系

低趋势, 最小值出现在445nm波段, 这与柴油燃油排放或生物质燃烧排放存在较大差异, 体现出碳质气溶胶来源的复杂性; 不同波段冬季的 $\tau_{a, 635nm} \times \lambda$ 值要高于夏季, 说明不同季节非黑碳组分的贡献不同, 冬季尤为明显, 这可能与兰州冬季采暖导致更多的化石燃料燃烧排放碳质气溶胶有关。

棕碳能够在紫外-近可见光波段进行光吸收, 且吸光特性具有波长依赖性, 随着波长变短而吸收增强 (Andreae和Gelencsér, 2006; Kirchstetter等, 2004)。已有研究表明, BrC的光吸收特性与其来源密切相关, 例如纯烟炱的光吸收最强, 且对波长没有依赖性, AAE值为1; 生物质燃烧产生的棕色碳的光吸收对波长依赖性较弱, AAE值约为1~2; 二次转化形成的棕色碳的光吸收则呈较强的波长依赖性, AAE值约为4.7~7 (Bones等, 2010; Clarke等, 2007)。基于AERONET以及Aethalometer的观测模拟表明, 全球平均而言, BrC的AAE值

(388nm)约为4, 这与北美、东亚的结果比较接近 (Wang等, 2016)。兰州大气气溶胶BrC的AAE值约为2.75 (表3), 与柴油燃烧产生的BrC的AAE值(2.3)相当, 大于美国东南部主要源于生物质燃烧排放的和老化的大气气溶胶的研究结果, 小于中国东部香河地区深受局地以及远源传输的化石燃料燃烧、交通以及工业排放产生的BrC的结果 (Devi等, 2016; Yang等, 2009)。而在北京地区, 水溶性BrC的AAE值约为7.28, 表明受到气溶胶二次转化的影响显著 (Cheng等, 2016)。这表明兰州气溶胶中BrC的来源并不是单纯的生物质燃烧产生的BrC, 但是其对波长的依赖性较二次转化形成的BrC要弱。

本研究中, 兰州市气溶胶BrC在635nm波段对光吸收的贡献可达34%。已有观测研究表明, 棕碳的吸收效率不尽相同, 波长300~400nm波段BrC对气溶胶总吸光性贡献可达30~50%; 即使在可见光波段, 棕碳的光吸

图7 兰州市气溶胶黑碳的吸收截面MAC_{EC}归一化结果(a)以及不同波段结果(b)

收可达BC的10~40%(Clarke等, 2007; Moosmüller等, 2009). 635nm波段, 人为控制的生物质燃烧产生的BrC

对吸光性的贡献为46%, 远大于柴油燃烧产生的BrC的贡献(1%); 对野火(wildfire)而言, BrC的贡献结余10~26%(Chen等, 2015). 中国东部香河地区大气气溶胶观测表明, BrC在370nm波段的光吸收贡献约占30%, 可见光波段约占15%(Yang等, 2009). 韩国济州岛秋季BrC对吸光性(404nm)的贡献约为27%(Lack等, 2012), 美国科罗拉多大气气溶胶BrC的贡献约占50%(405nm)(Flowers等, 2010), 而在喜马拉雅地区BrC的光吸收效率约为BC的4~9%(全光谱波段)(Kirillova等, 2016). 不同地区大气气溶胶中BrC的光吸收特性存在差异, 与BrC的不同排放来源密切相关(如燃煤以及生物质排放). 结果也进一步表明, 在大气中BrC存在的情况下, 对太阳辐射的吸收并不仅仅限于BC, 这对传统含碳气溶胶进行辐射强迫估算时忽略BrC吸光性提出了质疑. 但是目前, 关于大气BrC的认识仍处于较低水平, 已有学者通过: (1) 假设BrC与BC的质量比, (2) 假设光学参数不受波长、化学组成、颗粒大小、相对湿度等因素影响的常数, 在辐射模式中进行BrC辐射强迫的研究, 但结果仍存在很大的不确定性(闫才青等, 2014).

已有研究表明, 中国BrC的大气柱浓度高、吸光能力强, 大气棕色碳约占OC总量的20~40%(Wang等, 2013; Feng等, 2013). 近些年来, 中国复合污染日趋严重、灰霾频繁发生, 在此背景下, 开展棕色碳吸光性的

图8 兰州市气溶胶不同波段EC的MAC变化(a)以及SOC/OC的变化(b)

表 2 兰州大气气溶胶MAC_{EC}(632nm波段)与其他地区的对比

研究地点	测试仪器	测试方法	MAC _{EC}	参考文献
城市区				
兰州(TSP)	DRI model 2015	IMPROVE_A (TOT)	7.1(年均) 7.5 (冬季) 6.9(夏季)	本研究
北京(TSP)	DRI model 2001A	IMPROVE_A (TOT)	8.5(冬季) 9.4(夏季)	Cheng等, 2011
拉萨(PM10)	DRI model 2001A	IMPROVE_A (TOT)	7.98	Li等, 2016a
拉萨(PM2.5)	DRI model 2001A	IMPROVE_A (TOT)	7.19	Li等, 2016a
山东禹城(PM2.5)	Sunset Lab	NIOSH870 (TOT)	8.93(夏季)	Cui等, 2016
山东济南(PM2.5)	Sunset Lab	NIOSH870 (TOT)	8.39(冬季)	Chen等, 2016
偏远地区				
藏东南地区	DRI model 2001A	IMPROVE_A (TOT)	6.85	Li等, 2016b
珠峰地区	DRI model 2001A	IMPROVE_A (TOT)	6.49	Li等, 2016b

表 3 兰州市气溶胶光吸收参数与其他研究结果的对比^{a)}

参数	$\tau_{a, 635nm}$	$\tau_{a, 635nm}^{BC}$	$\tau_{a, 635nm}^{BrC}$ (占光吸收 τ_a 的比例)	α_{BC}^a	α_{BrC}	MAE BC
兰州市气溶胶	0.18	0.12	0.06 (34%)	1	2.75±0.35	7.1
柴油燃烧*	0.26	0.26	0.00 (1%)	1	2.3±0.1	7.4
人为控制的燃烧*	0.04	0.02	0.02 (46%)	1	4.2±1.8	7.4
美国东南部农村地区**					1.4	
美国东南部城市地区**					0.99	
中国香河***				1	3.5	7.9

a) * 引自Chen等(2015); ** 引自Devi等(2016); *** 引自Yang等(2009)

图 9 兰州市气溶胶以及其他类型气溶胶吸收光学厚度($\tau_{a, \lambda}$)与波长的关系

研究至关重要, 将是准确评估中国含碳气溶胶的辐射强迫效应、以及对区域灰霾贡献和对全球气候影响的基础和关键(闫才青等, 2014).

4 结论

基于多波段热光碳分析仪解析了兰州市大气碳质气溶胶的特征. 结果表明, 兰州城区年均黑碳和有机碳的浓度分别为 6.7 和 $25.4 \mu\text{g m}^{-3}$, 夏季分别为 4.7 和 $17.8 \mu\text{g m}^{-3}$, 冬季分别为 9.7 和 $36.1 \mu\text{g m}^{-3}$, 存在明显的季节变化特征. 兰州市SOC的季节变化并不明显, 全年变化基本持平, 约占总碳质气溶胶的17%, 而POC约占60%.

兰州大气气溶胶黑碳的 MAC_{EC} 值存在季节差异, 不同波段 MAC_{EC} 归一化结果(632nm波段)均较为接近, 平均为 $7.1m^2 g^{-1}$, 略高于新排放黑碳的 MAC 值, 表明兰州市气溶胶主要受局地源输入影响, EC 的在大气中的演化较弱. 而不同波段的 MAC 值则相差较大, 紫外和可见光波段 MAC_{EC} 约为 $8.5\sim 10.2m^2 g^{-1}$, 近红外波段约为 $4.9\sim 5.7m^2 g^{-1}$.

兰州大气气溶胶吸收光学厚度随波长的变化($\tau_{a, 635nm} \times \lambda$ 整体上从近红外到近紫外呈降低趋势, 这与柴油燃油排放或生物质燃烧排放存在较大差异; 不同波段冬季的 $\tau_{a, 635nm} \times \lambda$ 值要高于夏季, 说明不同季节非黑碳组分的贡献不同, 冬季尤为明显. 兰州大气气溶胶 BrC 的AAE值约为2.75, 与柴油燃烧产生的 BrC 的AAE值(2.3)相当, BrC 在635nm波段对光吸收的贡献可达34%. 棕碳吸光性的研究至关重要, 将为含碳气溶胶的辐射强迫效应模拟提供关键参数.

参考文献

- 曹军骥, 占长林. 2011. 黑碳在全球气候和环境系统中的作用及其在相关研究中的意义. 地球科学与环境学报, 33: 177–184
- 程远. 2011. 含碳气溶胶采样与分析方法研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学
- 谢绍东, 于淼, 姜明. 2006. 有机气溶胶的来源与形成研究现状. 环境科学学报, 26: 1933–1939
- 闫才青, 郑玫, 张远航. 2014. 大气棕色碳的研究进展与方向. 环境科学, 35: 4404–4413
- 张磊, 张镭, 张丁玲, 赵世强, 黄建平, 张武, 史晋森. 2011. 兰州远郊区黑碳气溶胶浓度特征. 中国环境科学, 31: 1248–1255
- 张强. 2001. 地形和逆温层对兰州市污染物输送的影响. 中国环境科学, 21: 230–234
- 张小曳. 2007. 中国大气气溶胶及其气候效应的研究. 地球科学进展, 22: 12–16
- 赵敬国, 王式功, 王嘉媛, 闭建荣, 史晋森, 王天河, 张天宇. 2013. 兰州市空气污染与气象条件关系分析. 兰州大学学报(自然科学版), 49: 491–497
- 赵秀娟, 陈长和, 袁铁, 张武, 东秀娟. 2005. 兰州冬季大气气溶胶光学厚度及其能见度的关系. 高原气象, 24: 617–622
- 郑玫, 闫才青, 李小滢, 王雪松, 张远航. 2014. 二次有机气溶胶估算方法研究进展. 中国环境科学, 34: 555–564
- 朱崇抒, 曹军骥, 刘随心. 2006. 西安大气黑碳气溶胶的观测和分析. 过程工程学报, 6: 10–14
- Andreae M O, Gelencsér A. 2006. Black carbon or Brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmos Chem Phys*,

- 6: 3131–3148
- Bond T C, Bergstrom R W. 2006. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review. *Aerosol Sci Tech*, 40: 27–67
- Bond T C, Doherty S J, Fahey D W, Forster P M, Berntsen T, DeAngelo B J, Flanner M G, Ghan S, Kärcher B, Koch D, Kinne S, Kondo Y, Quinn P K, Sarofim M C, Schultz M G, Schulz M, Venkataraman C, Zhang H, Zhang S, Bellouin N, Guttikunda S K, Hopke P K, Jacobson M Z, Kaiser J W, Klimont Z, Lohmann U, Schwarz J P, Shindell D, Storelvmo T, Warren S G, Zender C S. 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J Geophys Res-Atmos*, 118: 5380–5552
- Bond T C, Streets D G, Yarber K F, Nelson S M, Woo J H, Klimont Z. 2004. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *J Geophys Res*, 109: D14203
- Bones D L, Henriksen D K, Mang S A, Gonsior M, Bateman A P, Nguyen T B, Cooper W J, Nizkorodov S A. 2010. Appearance of strong absorbers and fluorophores in limonene- O_3 secondary organic aerosol due to NH_4^+ -mediated chemical aging over long time scales. *J Geophys Res*, 115: D05203
- Bond T C, Zarzycki C, Flanner M G, Koch D M. 2011. Quantifying immediate radiative forcing by black carbon and organic matter with the specific forcing pulse. *Atmos Chem Phys*, 11: 1505–1525
- Cabada J C, Pandis S N, Subramanian R, Robinson A L, Polidori A, Turpin B. 2004. Estimating the secondary organic aerosol contribution to $PM_{2.5}$ using the EC tracer method special issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program. *Aerosol Sci Tech*, 38: 140–155
- Cao J J, Zhu C S, Chow J C, Watson J G, Han Y M, Wang G, Shen Z, An Z S. 2009. Black carbon relationships with emissions and meteorology in Xi'an, China. *Atmos Res*, 94: 194–202
- Chakrabarty R K, Moosmüller H, Chen L W A, Lewis K, Arnott W P, Mazzoleni C, Dubey M K, Wold C E, Hao W M, Kreidenweis S M. 2010. Brown carbon in tar balls from smoldering biomass combustion. *Atmos Chem Phys*, 10: 6363–6370
- Chen B, Bai Z, Cui X, Chen J M, Andersson A, Gustafsson Ö. 2016. Light absorption enhancement of black carbon from urban haze in Northern China winter. *Environ Pollut*, 221: 418–426
- Chen L W A, Chow J C, Wang X L, Robles J A, Sumlin B J, Lowenthal D H, Zimmermann R, Watson J G. 2015. Multi-wavelength optical measurement to enhance thermal/optical analysis for carbonaceous aerosol. *Atmos Meas Tech*, 8: 451–461
- Cheng Y, He K B, Du Z Y, Engling G, Liu J M, Ma Y L, Zheng M, Weber R J. 2016. The characteristics of brown carbon aerosol during winter in Beijing. *Atmos Environ*, 127: 355–364
- Cheng Y, He K B, Duan F K, Zheng M, Du Z Y, Ma Y L, Tan J H. 2011. Ambient organic carbon to elemental carbon ratios: Influences

- of the measurement methods and implications. *Atmos Environ*, 45: 2060–2066
- Clarke A, McNaughton C, Kapustin V, Shinozuka Y, Howell S, Dibb J, Zhou J, Anderson B, Brekhovskikh V, Turner H, Pinkerton M. 2007. Biomass burning and pollution aerosol over North America: Organic components and their influence on spectral optical properties and humidification response. *J Geophys Res*, 112: D12S18
- Cui X J, Wang X F, Yang L X, Chen B, Chen J M, Andersson A, Gustafsson Ö. 2016. Radiative absorption enhancement from coatings on black carbon aerosols. *Sci Total Environ*, 551–552: 51–56
- Devi J J, Bergin M H, Mckenzie M, Schauer J J, Weber R J. 2016. Contribution of particulate brown carbon to light absorption in the rural and urban Southeast US. *Atmos Environ*, 136: 95–104
- Feng T, Li G, Cao J, Bei N, Shen Z, Zhou W, Liu S, Zhang T, Wang Y, Huang R, Tie X, Molina L T. 2016. Simulations of organic aerosol concentrations during springtime in the Guanzhong Basin, China. *Atmos Chem Phys*, 16: 10045–10061
- Feng Y, Ramanathan V, Kotamarthi V R. 2013. Brown carbon: A significant atmospheric absorber of solar radiation? *Atmos Chem Phys*, 13: 8607–8621
- Flowers B A, Dubey M K, Mazzoleni C, Stone E A, Schauer J J, Kim S W, Yoon S C. 2010. Optical-chemical-microphysical relationships and closure studies for mixed carbonaceous aerosols observed at Jeju Island; 3-laser photoacoustic spectrometer, particle sizing, and filter analysis. *Atmos Chem Phys*, 10: 10387–10398
- Gustafsson Ö, Ramanathan V. 2016. Convergence on climate warming by black carbon aerosols. *Proc Natl Acad Sci USA*, 113: 4243–4245
- Hadley O L, Corrigan C E, Kirchstetter T W. 2008. Modified thermal-optical analysis using spectral absorption selectivity to distinguish black carbon from pyrolyzed organic carbon. *Environ Sci Technol*, 42: 8459–8464
- Huang H, Ho K F, Lee S C, Tsang P K, Ho S S H, Zou C W, Zou S C, Cao J J, Xu H M. 2012. Characteristics of carbonaceous aerosol in PM_{2.5}: Pearl Delta River Region, China. *Atmos Res*, 104–105: 227–236
- IPCC. 2013. Intergovernmental Panel on Climate Change 2013: The physical science basis. In: Stocker T F, Qin D, Plattner G K, Tignor M M B, Allen S K, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V, Midgley P, eds. New York: Cambridge University Press
- Jacobson M C, Hansson H C, Noone K J, Charlson R J. 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Rev Geophys*, 38: 267–294
- Kirchstetter T W, Novakov T, Hobbs P V. 2004. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *J Geophys Res*, 109: D21208
- Kirillova E N, Marinoni A, Bonasoni P, Vuillermoz E, Facchini M C, Fuzzi S, Decesari S. 2016. Light absorption properties of brown carbon in the high Himalayas. *J Geophys Res-Atmos*, 121: 9621–9639
- Lack D A, Langridge J M, Bahreini R, Cappa C D, Middlebrook A M, Schwarz J P. 2012. Brown carbon and internal mixing in biomass burning particles. *Proc Natl Acad Sci USA*, 109: 14802–14807
- Laskin A, Laskin J, Nizkorodov S A. 2015. Chemistry of atmospheric brown carbon. *Chem Rev*, 115: 4335–4382
- Li C, Chen P, Kang S, Yan F, Hu Z, Qu B, Sillanpää M. 2016a. Concentrations and light absorption characteristics of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} and PM₁₀ of Lhasa city, the Tibetan Plateau. *Atmos Environ*, 127: 340–346
- Li C, Yan F, Kang S, Chen P, Hu Z, Gao S, Qu B, Sillanpää M. 2016b. Light absorption characteristics of carbonaceous aerosols in two remote stations of the southern fringe of the Tibetan Plateau, China. *Atmos Environ*, 143: 79–85
- Li J, Zhuang S G, Huang K, Lin Y, Xu C, Yu S. 2008. Characteristics and sources of air-borne particulate in Urumqi, China, the upstream area of Asia dust. *Atmos Environ*, 42: 776–787
- Li W F, Bai Z P. 2009. Characteristics of organic and elemental carbon in atmospheric fine particles in Tianjin, China. *Particuology*, 7: 432–437
- Lin G, Penner J E, Flanner M G, Sillman S, Xu L, Zhou C. 2014. Radiative forcing of organic aerosol in the atmosphere and on snow: Effects of SOA and brown carbon. *J Geophys Res-Atmos*, 119: 7453–7476
- Lin P, Hu M, Deng Z, Slanina J, Han S, Kondo Y, Takegawa N, Miyazaki Y, Zhao Y, Sugimoto N. 2009. Seasonal and diurnal variations of organic carbon in PM_{2.5} in Beijing and the estimation of secondary organic carbon. *J Geophys Res*, 114: D00G11
- Liousse C, Penner J E, Walton J J, Eddleman H, Chuang C, Cachier H. 1996. Modelling biomass burning aerosols. *Biomass Burning and Global Change*, 1: 492–508
- Liu S, Aiken A C, Gorkowski K, Dubey M K, Cappa C D, Williams L R, Herndon S C, Massoli P, Fortner E C, Chhabra P S, Brooks W A, Onasch T B, Jayne J T, Worsnop D R, China S, Sharma N, Mazzoleni C, Xu L, Ng N L, Liu D, Allan J D, Lee J D, Fleming Z L, Mohr C, Zotter P, Szidat S, Prévôt A S H. 2015. Enhanced light absorption by mixed source black and brown carbon particles in UK winter. *Nat Commun*, 6: 8435
- Ma J Z, Tang J, Li S M, Jacobson M Z. 2003. Size distributions of ionic aerosols measured at Waliguan Observatory: Implication for nitrate gas-to-particle transfer processes in the free troposphere. *J Geophys Res*, 108: 4541
- Marinoni A, Cristofanelli P, Laj P, Duchi R, Calzolari F, Decesari S,

- Sellegrì K, Vuilleumoz E, Verza G P, Villani P, Bonasoni P. 2010. Aerosol mass and black carbon concentrations, a two year record at NCO-P (5079 m, Southern Himalayas). *Atmos Chem Phys*, 10: 8551–8562
- Ming J, Xiao C, Sun J, Kang S, Bonasoni P. 2010. Carbonaceous particles in the atmosphere and precipitation of the Nam Co region, central Tibet. *J Environ Sci*, 22: 1748–1756
- Moosmüller H, Chakrabarty R K, Arnott W P. 2009. Aerosol light absorption and its measurement: A review. *J Quant Spectr Radiative Transfer*, 110: 844–878
- Peng J, Hu M, Guo S, Du Z, Zheng J, Shang D, Levy Zamora M, Zeng L, Shao M, Wu Y S, Zheng J, Wang Y, Glen C R, Collins D R, Molina M J, Zhang R. 2016. Markedly enhanced absorption and direct radiative forcing of black carbon under polluted urban environments. *Proc Natl Acad Sci USA*, 113: 4266–4271
- Pöschl U. 2003. Aerosol particle analysis: Challenges and progress. *Anal Bioanal Chem*, 375: 30–32
- Pio C, Cerqueira M, Harrison R M, Nunes T, Mirante F, Alves C, Oliveira C, Sanchez de la Campa A, Artíñano B, Matos M. 2011. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmos Environ*, 45: 6121–6132
- Ram K, Sarin M M. 2009. Absorption coefficient and site-specific mass absorption efficiency of elemental carbon in aerosols over urban, rural, and high-altitude sites in India. *Environ Sci Technol*, 43: 8233–8239
- Ramanathan V, Carmichael G. 2008. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nat Geosci*, 1: 221–227
- Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J T, Rosenfeld D. 2001. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, 294: 2119–2124
- Schauer J J, Mader B T, DeMinter J T, Heidemann G, Bae M S, Seinfeld J H, Flagan R C, Cary R A, Smith D, Huebert B J, Bertram T, Howell S, Kline J T, Quinn P, Bates T, Turpin B, Lim H J, Yu J Z, Yang H, Keywood M D. 2003. ACE-Asia intercomparison of a thermal-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon. *Environ Sci Technol*, 37: 993–1001
- Turpin B J, Huntzicker J J. 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos Environ*, 29: 3527–3544
- Wang L, Li Z Q, Tian Q J, Ma Y, Zhang F X, Zhang Y, Li D H, Li K T, Li L. 2013. Estimate of aerosol absorbing components of black carbon, brown carbon, and dust from ground-based remote sensing data of sun-sky radiometers. *J Geophys Res-Atmos*, 118: 6534–6543
- Wang X, Heald C L, Sedlacek A J, de Sá S S, Martin S T, Alexander M L, Watson T B, Aiken A C, Springston S R, Artaxo P. 2016. Deriving brown carbon from multiwavelength absorption measurements: Method and application to AERONET and Aethalometer observations. *Atmos Chem Phys*, 16: 12733–12752
- Weingartner E, Saathoff H, Schnaiter M, Streit N, Bitnar B, Baltensperger U. 2003. Absorption of light by soot particles: Determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *J Aerosol Sci*, 34: 1445–1463
- Yang F, He K, Ye B, Chen X, Cha L, Cadle S H, Chan T, Mulawa P A. 2005. One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai. *Atmos Chem Phys*, 5: 1449–1457
- Yang M, Howell S G, Zhuang J, Huebert B J. 2009. Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China—Interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE. *Atmos Chem Phys*, 9: 2035–2050
- Yu X, Zhu B, Fan S, Yin Y, Bu X. 2009. Ground-based observation of aerosol optical properties in Lanzhou, China. *J Environ Sci*, 21: 1519–1524
- Zhang X, Ming J, Li Z, Wang F, Zhang G. 2017. The online measured black carbon aerosol and source orientations in the Nam Co region, Tibet. *Environ Sci Pollut Res*, 24: 25021–25033
- Zhang X Y, Wang Y Q, Niu T, Zhang X C, Gong S L, Zhang Y M, Sun J Y. 2012. Atmospheric aerosol compositions in China: Spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols. *Atmos Chem Phys*, 12: 779–799
- Zhao S, Ming J, Xiao C, Sun W, Qin X. 2012. A preliminary study on measurements of black carbon in the atmosphere of northwest Qilian Shan. *J Environ Sci*, 24: 152–159
- Zhao Z, Cao J J, Xu B Q, Zhu C S, Chen L W A, Su X L, Liu S X, Han Y M, Wang G H, Ho K. 2013. Aerosol particles at a high-altitude site on the Southeast Tibetan Plateau, China: Implications for pollution transport from South Asia. *J Geophys Res-Atmos*, 118: 11360–11375

(责任编辑: 王体健)