

西安夏季碳气溶胶细粒子时间变化特征分析

刘随心^{1,2}, 曹军骥^{1,2}, 赵竹子^{1,2,3}, 沈振兴^{1,4}

(1. 中国科学院地球环境研究所 中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710075;

2. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075;

3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 西安交通大学 环境科学与工程系, 西安 710049)

摘要: 为了探讨西安高分辨率的大气碳气溶胶细粒子的变化特征, 在2008年夏季8月4日—7日太阳辐射强烈、高温晴朗天气进行每2小时的连续PM_{2.5}样品采集, 通过热光碳分析仪和TOC分析仪分析获得OC、EC、WSOC浓度变化序列, 其日序列显示出机动车尾气排放为主导的昼夜变化特征。观测期OC/EC比值平均水平为6.41, 应用EC示踪法估算出SOC每2小时平均浓度为11.64 μg·m⁻³, 占OC浓度的63.37%, 与WSOC占OC浓度的60.22%相当, 两者比值为1.01, 说明西安夏季高温和强烈的太阳辐射利于光化学反应的发生形成二次有机气溶胶, 而且两者大部分为同一碳组分。分析SOC与O₃以及OC/EC比值序列变化, 发现以O₃浓度和OC/EC比值来判断西安大气二次有机气溶胶的存在优于单纯应用OC/EC比值。

关键词: OC; EC; WSOC; SOC

中图分类号: P402 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-9901(2014)05-0311-08

Temporal variations of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} during summer in Xi'an, China

LIU Sui-xin^{1,2}, CAO Jun-ji^{1,2}, ZHAO Zhu-zi^{1,2,3}, SHEN Zhen-xing^{1,4}

(1. Key Lab of Aerosol Chemistry & Physics, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China; 2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: 2-hr time-resolved carbonaceous particulate organic (OC), elemental carbon (EC) and water-soluble organics (WSOC) data measured by thermal/optical carbon and TOC analyzer in Xi'an during sunny days from 4 to 7 Aug 2008 in summer were investigated the temporal patterns of carbonaceous aerosols in PM_{2.5}, the result suggests that the motor vehicle source is dominant sources for the variation of carbonaceous aerosols in day-night variation. Mean 2-hr average OC/EC ration is 6.41, the secondary organic carbon (SOC) was estimated using an EC tracer method and the average concentration is 11.64 μg·m⁻³, SOC contributions 63.37% of measured OC approximating that of WSOC, and the WSOC/SOC equaled to 1.01, it indicates that the high temperature and solar radiation are favorable case to SOC formed by photochemical reactions. In this study, ozone and OC/EC ratios were used as the indicator of photochemical activity to identify SOC production in Xi'an during summer.

Key words: OC; EC; WSOC; SOC

当前大气中悬浮的气溶胶粒子成为城市环境主要污染物之一, 尤其是细粒子PM_{2.5} (空气动力学粒径小于2.5 μm的悬浮颗粒物), 它不仅对人体健康、能见度具有重要危害, 而且对全球和区

域气候与环境系统产生显著影响 (IPCC, 2001; Jacobson, 2001; Menon, 2004)。碳气溶胶是大气PM_{2.5}的主要组分, 早在上世纪末Chow et al (1993) 和 Rogge et al (1993) 认为在高污染城

收稿日期: 2014-08-14

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程项目 (2012KTZB03-01, 2011KTCQ03-04)

通讯作者: 曹军骥, E-mail: cao@loess.llqg.ac.cn

市碳组分已占 $PM_{2.5}$ 20%~50%；碳气溶胶一般分为有机碳 (Organic carbon, OC) 和无机碳 (Elemental carbon, EC)。OC 包括一次气溶胶有机碳 (Primary OC, POC) 和二次气溶胶有机碳 (Secondary OC, SOC)，二次气溶胶有机碳主要是气态有机物经光化学转化产生的。EC 来源于任何含碳物质不完全燃烧而排放出来的无定型碳质，它只存在于一次气溶胶中 (Wolff, 1981)。

伴随中国近几十年来的经济高速发展和耗能增加，大气环境污染已为城市发展的突出问题。考虑到大气颗粒物对于人体健康及能见度危害和区域及全球环境的影响，在城市中开展大气碳气溶胶的观测及研究显得尤为重要。目前一些主要城市已开展此方面研究，如 He et al (2001) 和 Duan et al (2005) 在北京、Feng et al (2006) 在上海、Cao et al (2003, 2004) 在广州及珠三角城市区域 (牛彧文等, 2006) 开展了大气碳气溶胶研究。在西安，自 2002 年以来，Cao et al (2005) 对大气 OC、EC 进行了持续而系统的深入观测研究，获得了碳气溶胶的时空分布特征和演化规律，探讨了西安大气碳气溶胶污染来源和气象因子对其的影响，并率先在国内探索和发展运用估算二次碳气溶胶的方法。另外，西安是典型的北方城市，颗粒物污染严重，曾被联合国开发计划署选列为大气颗粒物污染研究的示范性城市 (张小曳等, 2001)，对于其碳气溶胶的各种特征分析更具典型意义。但是西安碳气溶胶高分辨率的观测研究及来源分析相对较少，因此基于国内碳气溶胶研究情况和西安大气碳气溶胶已有的研究成果，本文应用中流量旋风式采样仪对西安大气气溶胶进行高分辨率连续观测，分析碳气溶胶变化特征和可能的来源及贡献。

1 实验与方法

1.1 采样地点和时间

西安 ($34^{\circ}16'N$, $108^{\circ}54'E$) 是典型的北方较大城市，人口约 800 万，地处关中平原中部，属暖温带半湿润季风气候，年平均降水量约 604.2 mm，年平均温度约 $13.3^{\circ}C$ 。采样点位于城市西南高新产业园区区域， $PM_{2.5}$ 采样仪安置在中国科学院地球环境研究所楼顶，采样头距离地面 10 m。

本文采样时间为 2008 年 8 月 4 日 10:00—7 日 10:00，每 2 小时采集一个 $PM_{2.5}$ 样品。

1.2 样品采集和分析

高分辨率碳气溶胶样品采集应用 $113 L \cdot min^{-1}$ 流量的旋风式采样仪 (Bendix/Sensidyne 240, Florida, USA)，每 2 小时采集一个样品。 $PM_{2.5}$ 采集均使用在 $900^{\circ}C$ 下预烧 3 小时 (去除可能的含碳物质) 的微纤维石英滤纸 ($\Phi=9 mm$, Whatman, England)，预烧过的空白滤纸在采样前和采样后都保存在大约 $4^{\circ}C$ 恒温柜中，以防滤纸污染和采集后样品部分物质挥发。所有样品的 OC/EC 分析采用中国科学院地球环境研究所的 DRI Model 2001 热光碳分析仪，该仪器采用 IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) 热光反射的实验方法 (Cao et al, 2003, 2004, 2005)。

水溶性有机碳 (WSOC) 的分析采用先提取再用 TOC 分析仪 (Shimadzu TOC-5000A liquid analyzer) 分析的方法 (Yang et al, 2003)。提取过程是：从采样滤膜上截取一定面积的滤膜放置于具塞离心管中，用 10 mL 移液管加入 10 mL 去离子水。再放置于恒温超声洗涤器中超声振荡 60 min。并加入冰块，以防止超声器内水温增加，避免有机碳类物质的挥发损失。随后静置冰柜 24 h，用 $0.45 \mu m$ 的针筒式微孔滤膜过滤器过滤掉试管中不溶的、悬浮颗粒，取 4 mL 溶液用于 TOC 分析。本次实验，每十张滤膜做一次重复样分析，重复样分析偏差均小于 5%。

2 结果与讨论

2.1 OC、EC、WSOC 浓度水平及时间序列变化

2008 年 8 月 4 日 8:00—7 日 10:00 每 2 h $PM_{2.5}$ 碳组分浓度分布范围和平均水平如表 1 所示，OC、EC 浓度范围是 $11.96\sim 32.99 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $1.24\sim 15.31 \mu g \cdot m^{-3}$ ，其平均浓度分别为 $19.82 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $3.80 \mu g \cdot m^{-3}$ ；从碳组分浓度分布范围来看，EC 最高和最低值相差达 12.3 倍，而 OC 最低、最高浓度相差仅 2.8 倍，由此可见，EC 比 OC 的变率大，这可能是两者来源的相对变化存在较大差异。通过夏季高分辨率碳气溶胶观测发现，WSOC 浓度平均占到 OC 的 60.22%，平均浓度为 $11.55 \mu g \cdot m^{-3}$ ，说明有机碳大部分是可溶于水的组分。表 1 昼夜浓度显示，碳气溶胶各组分浓度在白天高于夜间，根据 Cao et al (2005)、Shen et al (2008)、刘随心等 (2009) 对西安各个季节气溶胶排放源分析，在夏季机动车尾气排放是碳气溶胶主导性污染源，而机动车在白天排放远高于夜间，因此各个碳组

分浓度在夏季白天高于夜间, 并且白天浓度是夜间的 1.2 倍。对于水溶性碳而言, 虽然 WSOC 白天浓度高于夜间, 但可能由于白天有机物在大气中的累积或外来碳气溶胶传输以及夜间二次碳气溶胶的形成, 使其夜间的百分比反而高于白天。

图 1 是加强观测期间 36 个 PM_{2.5} 中 OC、EC、WSOC 和风速、风向的变化序列, 从中可以看出, OC、EC、WSOC 呈同步变化, 而且每日具有相似变化特征, 但是各碳组分浓度从 4 日开始逐渐降低。8 月 4 日—7 日, 分别对应工作日的星期一至星期四, 机动车流量变化相对稳定, 对比风速和风向变化发现, 5 日 8:00 以后风速逐渐增大, 而风向逐渐转为东北—东南风向, 说明风速的增

加增强了大气扩散能力, 降低了气溶胶浓度水平, 而东北—东南风向可能传输较少的污染物到采样点。从序列分布可以看到, 外来大气输入对采样点气溶胶质量具有明显影响, 如在 5 日 4:00—6:00 前后。图 2 为碳气溶胶组分小时变化序列, 结合图 1 分析发现, 日内碳组分浓度呈两个峰值分布特征, 在早晨 8:00 前后碳组分浓度达到最高, 形成较高的峰值; 在下午 18:00 前后形成较小的峰值, 两个峰值所对应的都是交通高峰期, 在夜间碳浓度处于较低浓度水平, 显示机动车对碳气溶胶的贡献白天高于夜间。但是 WSOC/OC% 却在每日午后和夜间出现明显的峰值, 又说明大气中的有机碳还存在其他的来源贡献。

表 1 夏季高分辨率观测 PM_{2.5} 中 OC、EC、WSOC 浓度水平及 WSOC/OC、OC/EC 比值, 风速
Table 1 Average of high time-resolved OC, EC, WSOC, WSOC/OC, OC/EC ratios and wind speed in Xi'an during summer

时间	EC($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		OC($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		OC/EC		WSOC($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		WSOC/OC(%)		WS($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	
	范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均
白天 6:00—18:00	1.27~11.94	4.17	12.65~30.35	21.15	2.52~11.87	6.17	8.68~15.25	12.26	43.98~74.03	58.29	0.3~2.2	1.11
夜间 18:00—6:00	1.24~15.31	3.44	11.96~32.99	17.90	2.15~12.30	6.65	9.12~15.18	10.84	46.01~79.68	62.15	0.4~2.0	1.03
平均	1.24~15.31	3.80	11.96~32.99	19.82	2.15~12.30	6.41	8.68~15.25	11.55	43.98~79.68	60.22	0.3~2.2	1.07

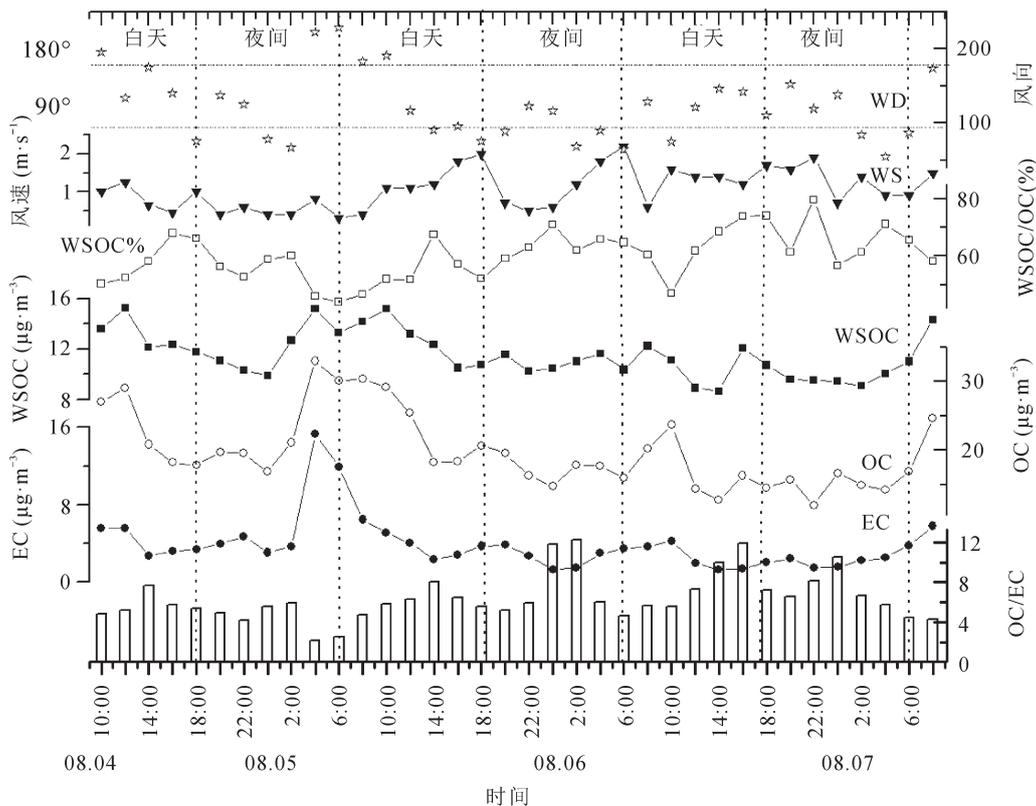


图 1 2008 年 8 月 4 日至 7 日西安大气中高分辨率 PM_{2.5} 中 OC、EC、WSOC 浓度、OC/EC 比值, 水溶性碳占 OC 百分比及风速, 风向时间变化序列
Fig.1 Time series of high time-resolved OC, EC, WSOC, OC/EC ratios, percentage of WSOC to OC and wind speed, wind direction

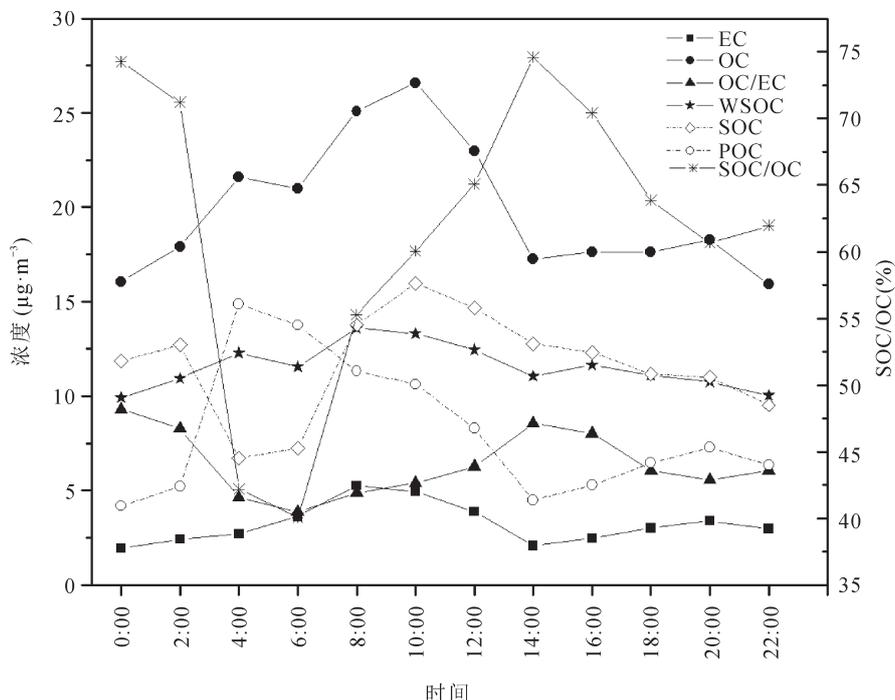


图 2 西安碳气溶胶组分浓度及 SOC 百分比的日变化

Fig.2 Diurnal variations of carbonaceous species, OC/EC ratios and percentage of SOC to OC

2.2 OC、EC、WSOC 相关性及 OC/EC 比值变化特征

由于 EC 主要来源于燃烧过程, 常被用来作为一次有机碳的示踪物 Turpin et al (1990), 因此应用 OC 与 EC 之间的关系和比值, 可以区分碳气溶胶粒子的来源和判断二次气溶胶的生成。若各碳组分的相关性好, 则表明其来自相同污染源, 利用 OC、EC、WSOC 的相关性能在一定程度上对大气碳气溶胶的来源进行定性分析。图 3 为碳组分昼夜相关性分析, 在加强采样期高分率 PM_{2.5} 观测中 OC、EC 相关系数 0.87, 白天和夜间的相关系数分别为 0.89 和 0.77, 整个采样期和白天 PM_{2.5} OC、EC 相关程度相当, 而且高于夜间。OC、EC 相关系数变化表明在较长观测期或整个夏季来看, OC、EC 来源相对简单, 主要反映了机动车尾气的贡献; 而在较短观测尺度上, 白天 OC、EC 来源相似, 受机动车活动主导, 相关系数高, 但是夜间相对较小的相关系数则说明 OC、EC 的来源具有较大差异。夜间具有较低相关性则是因为在夜间机动车活动较少, 向大气排放 OC、尤其是来自机动车尾气的 EC 明显降低, 而夏季太阳辐射强烈, 温度高利于光化学反应形成二次有机碳, 在当天午间或此前形成的二次有机碳在夜间累积和外来源有机物的传输, 使得 OC、EC 来源发生差异,

降低其相关程度, WSOC 百分比水平在夜间的增高也说明这一现象。而 OC 与 WSOC 的相关性采样期和白天都较好, 分别为 0.87、0.86 和 0.87, 说明在夏季两者浓度变化受相似的污染源和化学机制影响。和 OC、EC 之间相关特征一样, EC 与 WSOC 在整个采样期和白天相关程度高, 相关系数分别为 0.74、0.77, 而夜间明显降低为 0.47, 也指示了夜间因机动车活动较少, 其他来源的有机物对大气中碳气溶胶贡献增加。

通常 OC/EC 比值超过 2 指示大气中存在二次有机碳气溶胶 (Chow et al, 1996; Cao et al, 2004), 而本次观测所有 OC/EC 比都超过该值, 平均值达 6.41, 变化范围是 2.15~12.30, 夜间平均比高于白天 (见表 1), 说明 SOC 在夏季是碳气溶胶不可忽略的来源。从图 1 可以看出, OC/EC 最小、最大比值都出现在夜间, 最小值出现在 5 日西风向主导时段 4:00—6:00, OC、EC 浓度最高, 显示了外来源特征, 为一次排放源主导; 而最大比值所对应 EC 浓度相对稳定, OC 浓度有较明显升高, 而且主导为东风向, 说明远源大气中 OC 较高或当天或此前大气中累积 SOC。结合图 1 和图 2, 发现存在两种不同 OC/EC 峰值特征, 一种是白天中午 14:00 左右, OC、EC 浓度降低时, 对应强烈太阳辐射和大气温度利于光化学反应生成二次

有机碳气溶胶的峰值; 另一种为在夜间大气中累积的一次、二次有机碳或外来源传输导致 OC 相对 EC 浓度升高形成峰值。

2.3 二次有机碳气溶胶 (SOC)

相对于主要来自一次污染源排放的 EC, OC 除了一次排放外, 有机气体经过光化学过程也可以形成有机碳, 即二次有机碳。因目前还没有直接的分析方法能够区分气溶胶中的一次和二次有

机物, 本文根据 Turpin et al (1990)、Castro et al (1999) 所应用 OC/EC 最小比值法来估算夏季高分辨观测大气中 SOC 并讨论其变化特征, 其计算方法如下:

$$OC_{sec} = OC_{tot} - EC \times (OC/EC)_{min} \quad (1)$$

公式 (1) 中, OC_{sec} 是指估算的 SOC 浓度, 而 $EC \times (OC/EC)_{min}$ 则表示估算的一次有机碳, 即 POC; OC_{tot} 代表测量有机碳; $(OC/EC)_{min}$ 表示观测到的最小 OC/EC 比值。

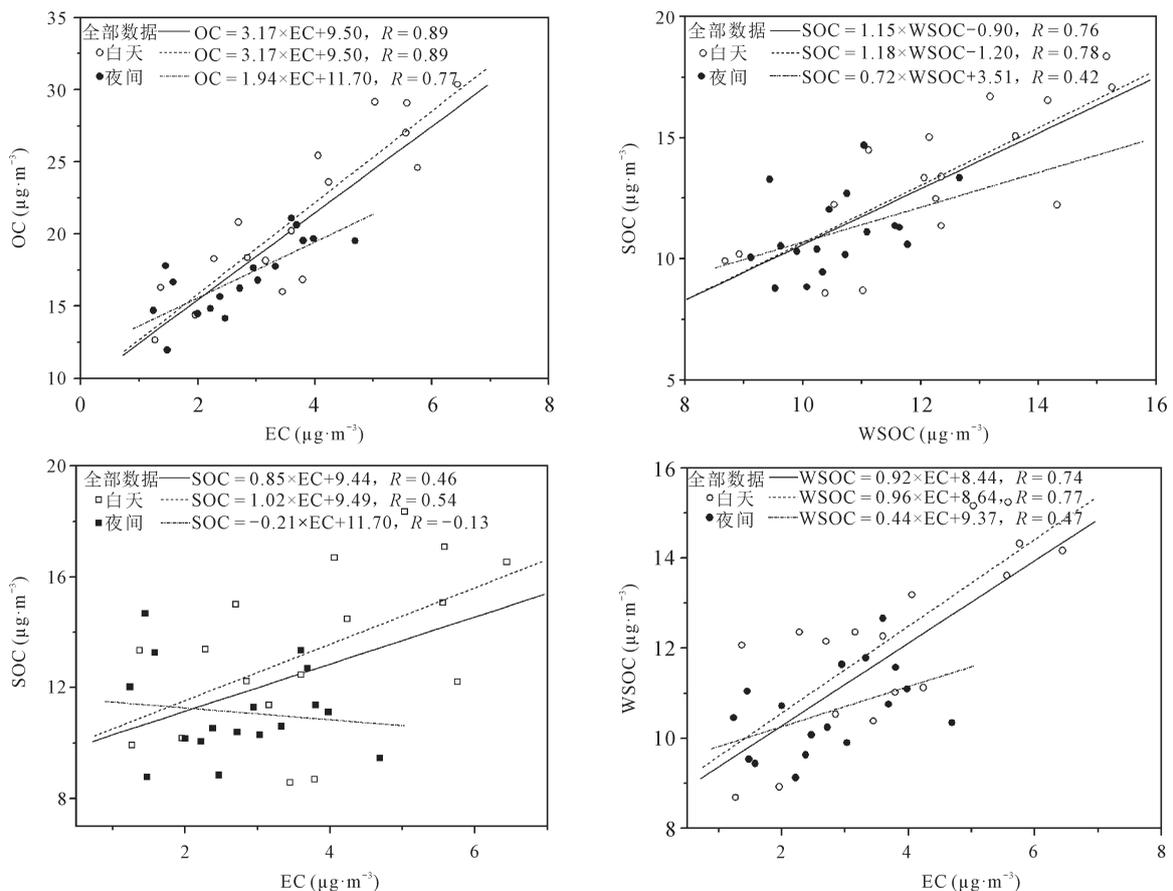


图 3 碳气溶胶组分白天和夜间相关性
Fig.3 Relationships between carbonaceous species in daytime and nighttime

观测期内 $(OC/EC)_{min}$ 为 2.15, 出现在 8 月 5 日 4:00, 尽管在西风向可能带入外来源传输到采样点增加 OC、EC 的浓度水平, 但是选择该值估算 SOC 和前人选择 $OC/EC > 2$ 作为 SOC 生成的判断相一致, 如 Chow et al (1993, 1996) 和 Cao et al (2004) 夏天在珠三角的研究; 另外因为夏季西安以机动车排放为主导, 该比值接近机动车排放源 OC/EC 比值 1.1 (Chow et al, 1996)。表 2 为通过最小值方法计算的 SOC、POC 浓度、百分比水平和

平均的 O_3 浓度, 温度; 图 4 是对应的浓度水平、百分比等的变化序列对比。高分辨率观测估算结果表明, SOC 浓度在 $0 \sim 18.35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度是 $11.64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 OC 最高达 82.49%, 平均百分比为 63.37%; 对应的 POC 浓度在 $2.67 \sim 32.92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度 $8.18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 小于 SOC 水平, 可见在西安 SOC 夏季对 OC 贡献显著。与已有的 SOC 研究相比, 西安 SOC 浓度水平和百分比比较高, 如 Cao et al (2004, 2007) 估算夏季中国北方城市 (其中包括

西安)、珠三角区域夏季城市平均 SOC 及其百分比分别为 $6.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 40%; $6.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 42.6%; 牛彘文等 (2006) 在深圳夏季获得的 SOC 及百分比分别为 $4.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、56%。在西安白天 SOC 浓度水平稍高于夜间,因为在白天,太阳辐射强烈、温度高,易发生光化学反应,利于 SOC 形成,增加大气 OC 浓度;而夜间因为排放源减少,虽然有外来源传输

和白天 SOC 在大气中的累积,但是相对于白天机动车排放相对较小。而 SOC 占 OC 百分比是夜间高于白天,由于夜间机动车活动减少,EC 浓度也减少,相对增加了 SOC 浓度,这一变化与 OC/EC 比值昼夜间差异一致,与 WSOC 相比, SOC 与其浓度在白天夜间分布一致,占 OC 百分比的昼夜变化相同。

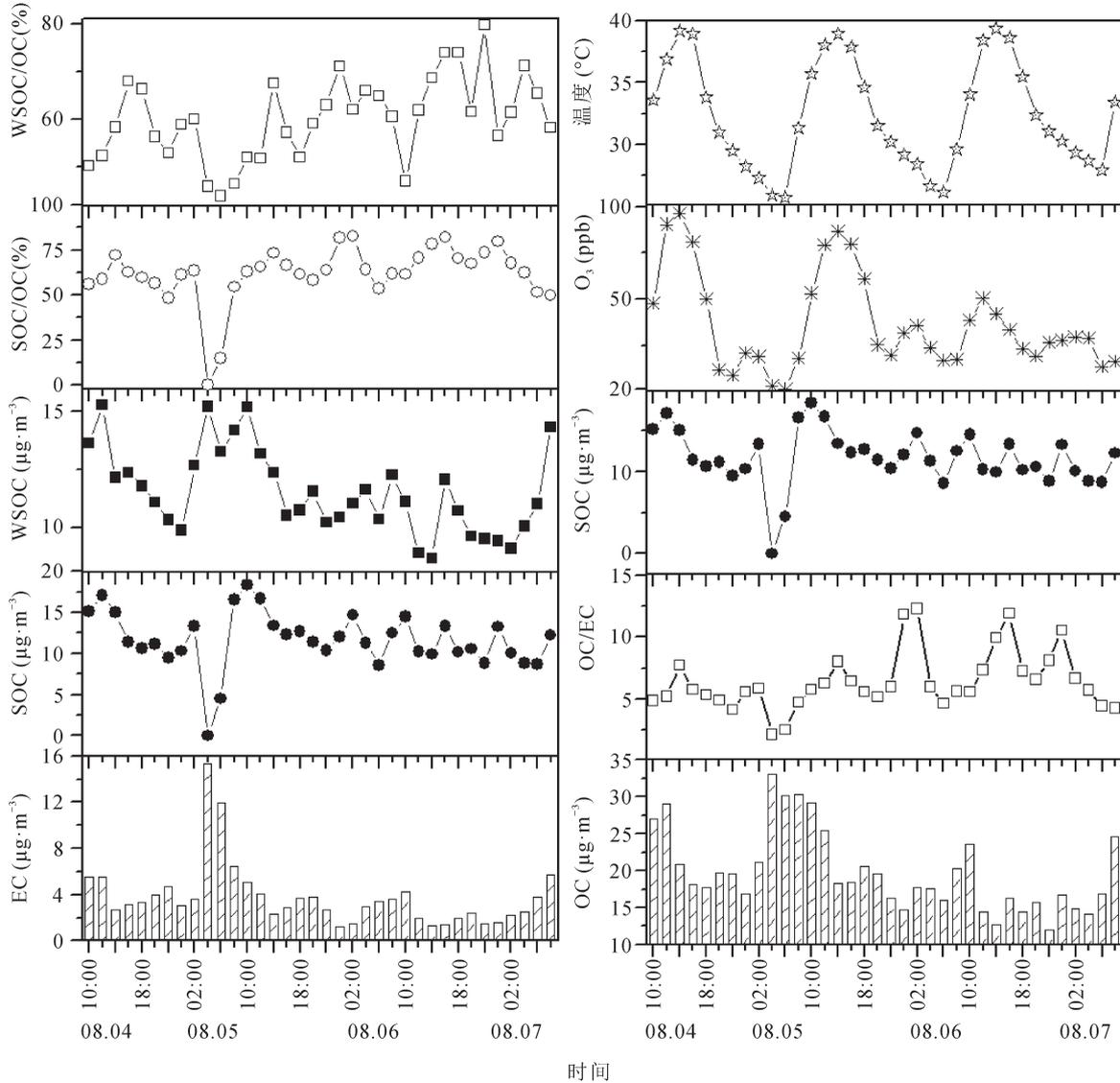


图4 夏季高分辨碳组分浓度及 SOC、WSOC 百分比、OC/EC 比值、O₃ 和温度序列对比
 Fig.4 Concentrations of OC, EC, SOC, POC, WSOC, OC/EC ratios, percentage of SOC, WSOC to OC, and O₃, temperature in summer

Saxena and Hildemann (1996) 以及 Huang et al (2006) 研究发现 SOC 基本溶于水,而水溶性有机碳大部分为二次有机物,本研究 WSOC/SOC 比值在昼夜都接近 1,说明西安在夏季 SOC 基本都溶于水。通常 O₃ 可以作为光化学反应和 SOC 形

成的标志 (Cabada et al, 2004), 当 O₃ 浓度升高相应地 OC/EC 比值也随之增大。本次高分辨率大气碳气溶胶观测在夏季晴朗天气状况开展,当温度最高时,O₃ 浓度达到最大。但在采样期因温度高,太阳辐射活动强烈,早晨上班高峰期机动车增加

大气中有机挥发性气体浓度水平, 光化学反应在日出后已经进行, 因此从图 4 可以看出, SOC 峰值相对超前于 O₃ 峰值; 而 O₃ 在午间达到峰值时,

OC/EC 比值相应出现峰值, 说明中午光化学反应强烈, 因此在西安, SOC 的形成用 O₃ 和 OC/EC 作为其判断标准。

表 2 应用 OC/EC 最小值估算夏季高分辨率估算 PM_{2.5} 中 SOC、POC 浓度水平、SOC、POC 占 OC 百分比、WSOC/SOC 比值, 及 O₃、温度

Table 2 Average of high time-resolved SOC、POC、SOC/OC、POC/OC%、WSOC/OC%、WSOC/SOC, O₃ and temperature in Xi'an during summer

时间	SOC($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		SOC/OC(%)		POC($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		POC/OC(%)		O ₃ (ppb)		T(°C)	WSOC/SOC
	范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均	范围	平均		
白天 6:00—18:00	4.48~18.35	12.79	14.86~81.92	60.89	2.73~25.76	8.96	18.08~85.14	39.11	1.27~96.35	47.92	34.63	1.05
夜间 18:00—6:00	0~14.86	11.11	0~82.49	62.34	2.67~32.92	7.40	17.51~99.78	37.65	3.12~60.82	25.82	30.18	0.97
平均	0~18.35	11.64	0~82.49	63.37	2.67~32.92	8.18	17.51~99.88	38.38	1.27~96.35	36.87	32.41	1.01

3 结论

通过西安 2008 年 8 月 4 日—7 日开展的高分辨率大气碳气溶胶观测, 分析获得以下结论:

(1) 高分辨率碳气溶胶观测组分 OC、EC、WSOC 浓度变化清晰地反映了以机动车排放为主导的大气污染特征, 同时高分辨率的浓度变化显示了外来排放源和气象影响。在机动车活动高峰期, 各组分浓度出现明显峰值; 而白昼机动车多少和气象差异使得各个碳组分浓度夜间低于白天。

(2) 观测期 OC、EC、WSOC 每 2 小时浓度变化基本一致, 相关程度较高, 具有相似的排放来源, 其中 WSOC 占到 OC 浓度的 60.22%, 说明夏季大部分 OC 为可溶性。

(3) 每 2 小时的 OC/EC 比值都高于 2, 根据已有研究, 说明西安夏季光化学反应强烈; 应用 EC 示踪法获得观测期每 2 小时 SOC 平均浓度为 11.64 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, SOC 占 OC 浓度平均为 63.37%, 指示西安夏季二次有机物污染突出, 并且在夜间二次有机污染也非常严重。WSOC、SOC 占 OC 百分比近似, 两者比值约为 1, 说明西安 SOC 基本溶于水或 WSOC 基本是二次有机物。

(4) O₃ 和 OC/EC 比值相结合能够作为 SOC 形成的指标。

参考文献

刘随心, 曹军骥, 安芷生. 2009. 西安大气细粒子质量浓度变化特征及其影响因素 [J]. *过程工程学报*, 9(S2): 231–236. [Liu S X, Cao J J, An Z S. 2009. Characterization of Ambient Fine Particles (PM_{2.5}) Concentration and Its Influential Factors in Xi'an [J]. *The Chinese Journal of*

Process Engineering, 9(S2): 231–236.]

牛彧文, 何凌燕, 胡敏, 等. 2006. 深圳冬、夏季大气细粒子及其二次组分的污染特征 [J]. *中国科学(B 辑: 化学)*, 36(2): 173–180. [Niu Y W, He L Y, Hu M, et al. 2006. Pollution characteristics of atmospheric fine particles and their secondary components in the atmosphere of Shenzhen in summer and in winter [J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 49(5): 466–474.]

张小曳, 曹军骥, 苏广路, 等. 2001. 西安市的颗粒物污染控制. 中国城市空气污染控制 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 222–293. [Zhang X Y, Cao J J, Su G L, et al. 2001. Particulate matter pollutants control in xian city. Air pollutants control in chinese cities [M]. China Science and Technology Press, 222–293.]

Cabada J C, Pandis S N, Subramanian R, et al. 2004. Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM_{2.5} using the EC tracer method [J]. *Aerosol Science and Technology*, 38(S1): 140–155.

Cao J J, Lee S C, Chow J C, et al. 2007. Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 112, D22S11, doi:10.1029/2006JD008205.

Cao J J, Lee S C, Ho K F, et al. 2003. Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period [J]. *Atmospheric Environment*, 37: 1451–1460.

Cao J J, Lee S C, Ho K F, et al. 2004. Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 38(27): 4447–4456.

- Cao J J, Wu F, Chow J C, et al. 2005. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5: 3127–3137.
- Castro L M, Pio C A, Harrison R M, et al. 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. *Atmospheric Environment*, 33: 2771–2781.
- Chow J C, Watson J G, Lowenthal D H, et al. 1993. PM₁₀ and PM_{2.5} compositions in California's San Joaquin Valley [J]. *Aerosol Science and Technology*, 18: 105–128.
- Chow J C, Watson J G, Lu Z, et al. 1996. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 30(12): 2079–2112.
- Duan F K, He K B, Ma Y L, et al. 2005. Characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 60: 355–364.
- Feng J L, Hu M, Chan C K, et al. 2006. A comparative study of the organic matter in PM_{2.5} from three Chinese megacities in three different climatic zones [J]. *Atmospheric Environment*, 40: 3983–3994.
- He K B, Yang F M, Ma Y L, et al. 2001. Characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 35: 4959–4970.
- Huang X F, Yu J Z, He L Y, et al. 2006. Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanisms [J]. *Journal of Geophysical Research*, 111, D22212, doi:10.1029/2006JD007408.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis. 5. Aerosols, Their Direct and Indirect Effects [R]. London: Cambridge University Press, 289–348.
- Jacobson M Z. 2001. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols [J]. *Nature*, 409: 695–697.
- Menon S. 2004. Current uncertainties in assessing aerosol effects on climate [J]. *Annual Review of Environment and Resources*, 29: 1–30.
- Rogge W F, Mazurek M A, Hildemann L M, et al. 1993. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation [J]. *Atmospheric Environment*, 27(8): 1309–1330.
- Saxena P, Hildemann L M. 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24: 57–109.
- Shen Z X, Richard A, Cao J J, et al. 2008. Seasonal variations and evidence for the effectiveness of pollution controls on water-soluble inorganic species in total suspended particulates and fine particulate matter from Xi'an, China [J]. *Air and Waste Management Association*, 58: 1560–1570.
- Turpin B J, Cary R A, Huntzicker J J. 1990. An *in-situ*, time-resolved analyzed for aerosol organic and elemental carbon [J]. *Aerosol Science Technology*, 12: 161–171.
- Turpin B J, Huntzicker J J. 1995. Identification of secondary aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmospheric Environment*, 29: 3527–3544.
- Wolff G T. 1981. Particulate elemental carbon in the atmosphere [J]. *Journal of Air Pollution Control Association*, 31: 935–938.
- Yang H, Li Q, Yu J Z. 2003. Comparison of two methods for the determination of water-soluble organic carbon in atmospheric particles [J]. *Atmospheric Environment*, 37: 865–870.