

# 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

江琪<sup>①②</sup>, 孙业乐<sup>②\*</sup>, 王自发<sup>②</sup>, 银燕<sup>①</sup>

① 南京信息工程大学, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044;

② 中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

\* 联系人, E-mail: sunyele@mail.iap.ac.cn

2013-04-27 收稿, 2013-06-27 接受, 2013-09-02 网络版发表

国家自然科学基金(41175108)和中国科学院战略性先导科技专项 B(XDB05020501)资助

**摘要** 以霾为代表的空气污染严重危害人体健康. 霾的形成与细颗粒物化学组分的变化密切相关. 本文详细报道了颗粒物化学组分监测仪(ACSM)在表征致霾细粒子化学组分, 包括有机物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯化物, 及其在快速估算大气一次和二次有机组分中的应用. 通过对2012年9月北京亚微米细颗粒物( $PM_{10}$ )的观测研究发现, 北京秋季重霾污染天和清洁天的化学组分存在显著差异. 有机物是  $PM_{10}$  的主要化学组分, 在清洁天平均贡献  $PM_{10}$  的约70%, 而在重霾污染天, 二次无机组分贡献量显著增加, 超过50%. 利用有机气溶胶正矩阵因子分解(PMF)源解析结果, 进一步建立了适用于北京秋季示踪质荷比  $m/z$  57 和  $m/z$  44 快速估算大气一次(HOA)和二次有机气溶胶(OOA)的关系式, 即  $HOA = 26.6 \times (m/z\ 57 - 0.02 \times m/z\ 44)$ ;  $OOA = 4.4 \times m/z\ 44$ .  $PM_{10}$  总质量浓度与细颗粒物总消光系数高度相关( $r^2 = 0.91$ ), 说明亚微米细颗粒物在霾的形成过程中起重要作用, 其中消光系数与二次颗粒物的相关性远高于一次颗粒物, 说明二次颗粒物化学组分的生成和转化在霾形成中起更为关键的作用.

## 关键词

ACSM

$PM_{10}$

霾

化学组分

有机气溶胶

消光系数

示踪  $m/z$

中国经济的快速发展和城市化进程导致我国大气污染物排放量居高不下. 高排放的人为污染物在适宜的气象条件下, 特别是静稳天气和高湿环境中, 可以快速形成以细粒子为典型特征的霾污染过程. 霾污染在我国有愈演愈烈之势, 中国大城市霾日逐年增加<sup>[1]</sup>, 能见度逐年下降<sup>[2]</sup>. 亚微米细粒子( $PM_{10}$ )由于其粒径大小与光波波长相近, 其对消光的贡献要大于粒径更大的粗粒子, 是霾形成的关键因素. 各种化学组分由于其空气折射率不同, 其消光效率也有显著的差异. 针对致霾细颗粒物化学组成和成霾机制, 我国科学家开展了广泛的研究, 结果发现细颗粒物的主要组成包括有机气溶胶、硫酸盐、硝酸盐、铵盐、沙尘以及黑碳<sup>[3-6]</sup>, 而这些物质大多分布在亚微

米( $< 1\ \mu m$ )粒径范围<sup>[7-9]</sup>, 其中有机气溶胶是致霾细颗粒物的重要组成成分<sup>[10]</sup>. 北京夏季有机气溶胶占总细颗粒物的35%~40%<sup>[7-9]</sup>, 而在冬季其平均贡献量更是高达50%~65%<sup>[11]</sup>. 高浓度的有机气溶胶对霾的形成起着至关重要的作用. 近期研究结果发现, 在我国城市地区, 有机气溶胶对大气消光的贡献可以高达45%<sup>[12,13]</sup>, 高于二次无机组分对消光的贡献. 尽管以硫酸盐、硝酸盐和铵盐为代表的二次无机组分在雾霾期间的贡献量大为增加, 其二次转化生成反应是霾形成的一个重要因素<sup>[14-16]</sup>, 有机气溶胶在霾形成和演化过程中的作用仍然不能忽视.

先前有关致霾细颗粒物的研究主要是通过滤膜采集颗粒物样品, 然后进行实验室离线分析, 一方面

**引用格式:** 江琪, 孙业乐, 王自发, 等. 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  
Jiang Q, Sun Y L, Wang Z F, et al. Real-time online measurements of the inorganic and organic composition of haze fine particles with an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3818-3828, doi: 10.1360/972013-501

消耗大量人力和物力,另一方面由于采样时间分辨率较低,且经常伴有化学组分的损失,无法很好地满足霾和细颗粒物之间快速交互作用机制研究的需求。近些年,各种实时在线测定颗粒物化学组分的仪器相继出现,如气体和气溶胶水溶性污染组分在线测量系统(GAC-IC)<sup>[17]</sup>、颗粒物-液体转换采集系统(PILS-IC)<sup>[18]</sup>和气溶胶质谱仪(Aerosol Mass Spectrometer, AMS)<sup>[19]</sup>等。特别是AMS,由于其能够同时测定亚微米细颗粒物中有机组分和无机组分及其粒径分布而在我国对霾的研究中被逐渐应用<sup>[7,8]</sup>。然而AMS价格昂贵,维护成本高,其外场观测的广泛应用仍存在一定难度,在我国主要表现为观测时间较短(大部分短于一个月),以及观测时段较为单一(如主要集中在夏季)。受此限制,我们尚未很好地了解细颗粒物在不同季节的污染特性和组分来源及其与霾形成的关系。颗粒物化学组分在线监测仪(Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM)是Aerodyne基于气溶胶质谱仪,专门设计用于低成本和少维护条件下的颗粒物化学组分的长期连续观测。Sun等人<sup>[9]</sup>首次运用ACSM对北京夏季PM<sub>1</sub>化学组分进行了两个多月的连续观测。整个观测期间,ACSM显示出良好的性能,不仅可以实时获取颗粒物化学组分数据,还可以通过源解析受体模型对有机气溶胶质谱谱图进行解析,获得典型有机气溶胶组分。

2012年9月,我们运用ACSM对北京市区亚微米气溶胶化学组分,包括有机物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯化物进行了实时在线连续观测。本文详细报道了ACSM在表征我国致霾细颗粒物化学特性中的性能和应用,阐明了北京秋季不同污染情景下气溶胶化学组分的差异,建立了快速估算一次和二次有机气溶胶的示踪质荷比方法,并对大气一次和二次颗粒物化学组分在颗粒物消光中的不同作用进行了探讨。

## 1 实验

### 1.1 采样点和数据采集

本研究的观测地点为位于北京市北三环和四环之间的中国科学院大气物理研究所铁塔分部(39°58'28"N, 116°22'16"E)的一幢二层小楼楼顶(采样高度约为8 m)。从2012年9月1~30日,运用ACSM对亚微米气溶胶化学组分,包括有机物、硫酸盐、硝

酸盐、铵盐和氯化物的质量浓度进行实时在线测定,时间分辨率约为15 min。观测期间同时运用双波段黑碳仪(Model AE22, Magee Scientific Corporation)实时测定黑碳浓度;腔衰减相移式颗粒物消光系数监测仪(CAPS PM<sub>ext</sub>, Aerodyne Research Inc.)实时测定细颗粒物PM<sub>2.5</sub>在630 nm处的总消光系数和TEOM(1400a, Thermo Scientific)实时测定细颗粒物总质量浓度。除了上述观测外,本研究用到的气象要素数据,包括温度、湿度、风速、风向等来自离采样点约30 m的北京325 m气象铁塔观测。

### 1.2 颗粒物化学组分监测仪(ACSM)

(i) ACSM 仪器介绍。ACSM 是美国 Aerodyne 公司基于先前气溶胶质谱仪<sup>[19]</sup>,专门设计用于亚微米细颗粒物化学组分的实时在线和长期连续观测。ACSM 主要由粒子进样系统、气化和离子化系统和粒子化学组分检测三部分组成,其中粒子进样系统和离子化系统与AMS相同(图1)。关于ACSM的原理,Ng等人<sup>[20]</sup>已有详细的叙述。简单来讲,粒径约为40~1000 μm的粒子通过AMS前端的空气气动力透镜后汇聚成非常窄的粒子束,粒子束经过真空腔室后到达检测室,之后非耐火性颗粒物化学组分在600℃高温条件下瞬间气化,并通过70 eV的轰击源(钨丝)发射电子进行离子化,产生的带正电荷的碎片离子随后进入到四级残气分析仪进行检测和定量,从而实现大气中有机物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯化物的实时测定。与AMS相同,ACSM受热气化温度的限制也无法对大气中的非挥发性组分如黑碳和沙尘等进行检测。同时受空气动力透镜的限制,ACSM主要检测1 μm以下的细粒子(PM<sub>1</sub>),而其中60~600 nm粒径范围的粒子具有100%的传输效率<sup>[21]</sup>。相较于AMS,ACSM检测室下方加入了内标识物——萘。根据萘分子信号的变化,可以弥补长期连续观测期间由于仪器老化所造成的信号衰减。ACSM移除了位于AMS真空腔室前端的斩波器(Chopper),因此无法获取颗粒物化学组分的粒径分布信息。

表1给出了ACSM的检测限(定义为零颗粒物大气中化学组分浓度变化的3倍标准偏差,3σ)和其他在线仪器的比对。较HR-ToF-AMS的W模式和Q-AMS,ACSM的灵敏性降低几倍到十几倍,但其检测限均低于或接近目前其他各种化学组分在线监测仪器,包括GAC-IC<sup>[17]</sup>,PILS-IC<sup>[18]</sup>,气体和气溶胶在线监测

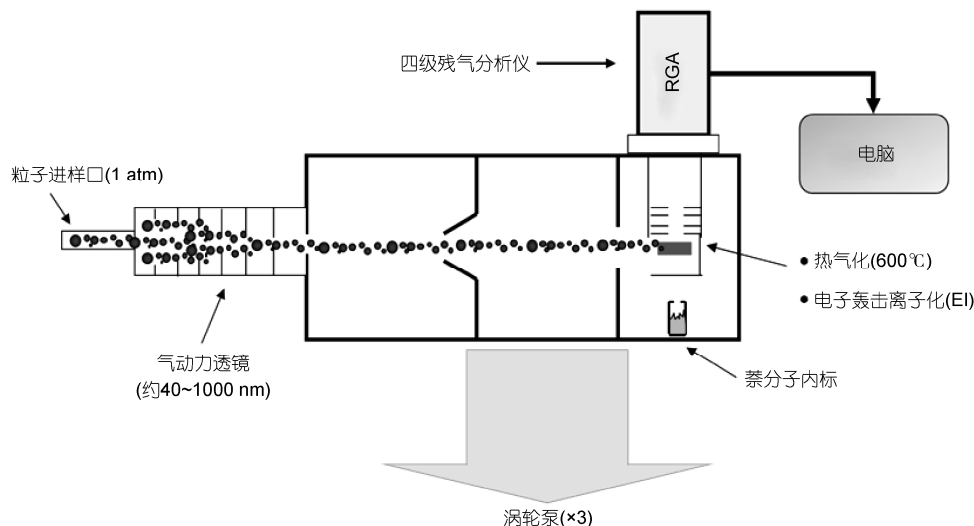


图1 颗粒物化学组分监测仪(ACSM)结构示意图  
改自文献[20]. 1 atm=1.013 × 10<sup>5</sup> Pa

表1 ACSM 检测限及其他在线仪器检测限的比对(μg/m<sup>3</sup>)<sup>a)</sup>

ACSM <sup>[9]</sup>	HR-ToF-AMS <sup>[23]</sup>		Q-AMS <sup>[24]</sup>	GAC-IC <sup>[17]</sup>	PILS-IC <sup>[18]</sup>	MARGA <sup>[22]</sup>
	W-mode	V-mode				
Org	0.54	0.066	0.004	0.086	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.06	0.020	0.001	0.029	0.112	0.127
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.07	0.006	0.001	0.006	0.006	0.071
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.25	0.027	0.007	0.064	0.020	0.035
Chl	0.03	0.010	0.002	0.006	0.030	0.071

a) 所有的检测限全部拟合到 30 min

系统(MARGA)<sup>[22]</sup>等. 当采样时间为 30 min 时, 颗粒物大部分化学组分的检测限均低于 0.3 μg/m<sup>3</sup>, 有机物检测限则略高, 为 0.54 μg/m<sup>3</sup>. 因此 ACSM 的检测灵敏性基本满足我国各种大气环境下包括城市和乡村的颗粒物化学组分的实时在线监测. 更为重要的是, 与其他大部分在线仪器相比, ACSM 还能够对大气中的有机物进行实时测定, 通过对有机气溶胶质谱谱图源解析, 可进一步获得具有不同来源和化学特性的典型有机组分.

(ii) ACSM 观测与标定. 运用 3 L/min 的采样泵将室外大气通过不锈钢采样管(外直径: 1/2 英寸, 1 英寸=2.54 cm)导入室内, 其中约 84 cm<sup>3</sup>/min 的流量进入到 ACSM. 室外采样管的前端设置为 URG PM<sub>2.5</sub> 切割头(URG-2000-30ED), 用以去除大气中的粗颗粒物, 同时 ACSM 采样前端配有硅胶干燥管, 去除大气中的水汽, 减少相对湿度对仪器采集效率的影响. 颗粒物进入 ACSM 后, 先后经过粒子汇聚、气

化、离子化等一系列过程, 最后运用四极残气分析仪进行检测和定量. 受四极杆质谱离子传输效率的限制, ACSM 只对 10~150 之间的质荷比(*m/z*)进行扫描、检测和定量. 本研究中, 我们设定质谱的扫描频率为 500 ms/amu, 扫描范围为 *m/z* 10~150, 这样完成一次全谱扫描需要约 70 s. 为了获得仪器的背景值, ACSM 采样过程中会在实际大气和零颗粒物气体之间进行来回切换, 两者差值即为实际大气颗粒物质谱谱图, 我们称之为一个采样循环. ACSM 的采样时间分辨率可以根据观测的需要和实际大气中颗粒物化学组分的浓度进行设定. 在本研究中, 我们设定 ACSM 采样循环为 6 个, 时间分辨率约为 15 min.

为了实现从信号到浓度的转化, 需要对 ACSM 进行离子化效率(IE)标定, 即产生的离子个数与产生该离子的分子个数的比值. IE 标定选用化合物 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 主要因为 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的离子碎片少, 仪器残余背景值小, 且在短时间内的气化效率接近 100%<sup>[19]</sup>.

由于 ACSM 无法对单个颗粒物进行测定, 因此无法直接获得 IE, 为此, 在实际中, 通常通过比较 ACSM 信号和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  质量浓度来获取 ACSM 的响应因子 (RF), 其中 IE 和 RF 的关系在 Ng 等人<sup>[20]</sup>的报道中有阐述. 简单来讲, 运用气溶胶雾化器将一定浓度的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液雾化, 产生的颗粒物经过干燥后, 运用微分迁移率分析仪 (DMA) 对粒径为 300 nm 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  进行筛选, 筛选后的粒子分别用 ACSM 和凝结核粒子计数器 (CPC) 进行检测. 通过比较 ACSM 测定的  $\text{NO}_3^-$  的信号 ( $m/z$  30 和 46) 与 CPC 计算的  $\text{NO}_3^-$  的质量浓度即可获得信号转化为质量浓度所需要的 RF 值. 在获得  $\text{NO}_3^-$  的 RF 的同时, 也可以获得  $\text{NH}_4^+$  的 RF, 两者的比值  $\text{RF}_{\text{NH}_4^+}/\text{RF}_{\text{NO}_3^-}$ , 即为  $\text{NH}_4^+$  的相对离子化效率 (RIE). 本研究中  $\text{NH}_4^+$  的 RIE 为 6.5, 其他化学组分的 RIE 我们采用 ACSM 的默认值, 即有机物 (Org) 为 1.4,  $\text{SO}_4^{2-}$  为 1.2,  $\text{NO}_3^-$  为 1.1, 氯化物 (Chl) 为 1.3.

影响 ACSM 定量的另一个重要因素为离子传输效率 (TE). 超过一定  $m/z$  后, 四极残气分析仪的传输效率随  $m/z$  的增加而迅速降低<sup>[20]</sup>. ACSM 通过利用其内标识物萘分子 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) 的主要质谱碎片 (信号  $>1\%$ ) 信号比与 NIST 萘分子标准谱图的碎片离子比来确定  $m/z > 50$  的 TE. 当  $m/z < 50$ ,  $\text{TE} = 1$ . 但要注意, 在进行 TE 校正时, 超过 120 的  $m/z$  由于 TE 很小, 可能会造成  $m/z$  质量浓度的较大高估.

(iii) ACSM 数据分析. 气溶胶质谱数据处理采用写于 ACSM 标准数据处理软件 (Version 1.5.3.0). 该软件利用已知的碎片离子关系表<sup>[25]</sup>对质谱谱图中每一个质荷比进行化学组分分配和定量, 最终获得颗粒物化学组分包括有机物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯化物的实时质量浓度. 为了得到准确的质量浓度, 还需要对化学组分进行捕集效率 (CE) 校正. 研究发现, 气溶胶质谱的捕集效率主要受气溶胶表面未气化的粒子, 也就是反弹粒子的影响 ( $E_b$ )<sup>[26,27]</sup>. 而  $E_b$  又主要受气溶胶颗粒物酸度、颗粒物态水含量以及颗粒物化学组分特别是硝酸铵的影响<sup>[27,28]</sup>. 当颗粒物拥有高的气溶胶酸度、颗粒物态水或者硝酸铵质量分数时由于气溶胶表面反弹作用较小而对应着较高的 CE, 而在其他的情况下, 先前大量的外场观测和平行比对实验发现  $\text{CE}=0.5$  具有一定的普适性, 基本能够保证化学组分质量浓度的测量不确定性在 30% 以内<sup>[9]</sup>. 在本研究中, 为了降低相对湿度对 CE 的影响, 粒子在进入 ACSM 之前已用硅胶干燥剂进行干燥,

保障采样管内的气流相对湿度低于 40%. 另外北京地区的细颗粒物总体呈中性<sup>[8,9]</sup>, 因此 CE 受颗粒物酸度影响较小. 但本次观测期间不时观测到高浓度的硝酸盐, 可能会对 CE 有一定的影响, 为此我们采用 Middlebrook 等人<sup>[28]</sup>提出的 CE 与硝酸盐质量分数的关系式即  $\text{CE} = \text{Max}(0.45, 0.0833+0.9167 \times \text{ANMF})$  来校正 CE, 其中 ANMF 为硝酸铵的质量分数, Max 为两者中的较大值.

运用正矩阵因子分解法 PMF (Positive Matrix Factorization)<sup>[29]</sup>对 ACSM 的有机气溶胶质谱谱图进行源解析. PMF 解析有机气溶胶质谱谱图的方法与步骤在 Ulbrich 等人<sup>[30]</sup>的研究结果中已有详细的阐述. 相对于 AMS, ACSM 有机气溶胶质谱谱图  $m/z > 120$  的定量由于受低 TE 影响而存在较大不确定性, 另外  $m/z$  127~129 的定量也受到内标萘分子的分子离子峰的较大影响. 考虑到  $m/z$  120~150 较大对总信号的贡献较小, PMF 解析忽略  $m/z$  120~150 不会对最后有机组分的质量浓度产生影响. 因此本研究中的 PMF 解析只限于  $m/z$  12~120. PMF 解析结果随后用基于 Igor Pro 编写的 PET 工具<sup>[30]</sup>进行仔细的评估, 包括与同步观测的气体组分 ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  和 CO 等) 和黑碳的时间序列比对以及与各种有机物源谱的谱图比对, 最终我们选取  $F_{\text{peak}} = 0.6$  时的二组分结果用于本研究的讨论. 该有机二组分分别为类烷烃有机气溶胶 (HOA) 和氧化性有机气溶胶 (OOA). HOA 与黑碳 ( $r^2 = 0.64$ ) 和  $\text{NO}_x$  ( $r^2 = 0.52$ ) 呈现非常好的相关性, 说明机动车是其主要来源之一, 同时 HOA 的日变化在中午和傍晚呈现两个峰值, 正好对应就餐时间, 且 HOA 谱图中  $m/z$  55/57 比值也与其他地区观测到的餐饮有机气溶胶比值接近, 说明餐饮排放源也对该组分有一定的贡献, 因此 HOA 总体上来说是一个混合了机动车排放和餐饮排放的一次有机气溶胶. 相比较而言, OOA 的质谱谱图则与先前解析出的低挥发性有机气溶胶非常类似, 其共同特点是高质量分数的  $m/z$  44, 且 OOA 与二次无机组分硫酸盐 ( $r^2 = 0.71$ ) 和硝酸盐 ( $r^2 = 0.70$ ) 具有高相关性, 说明 OOA 主要来自二次生成源, 代表着城市二次有机气溶胶.

## 2 结果与讨论

### 2.1 细颗粒物总质量浓度

图 2(a) 给出了观测期间亚微米细颗粒物总质量

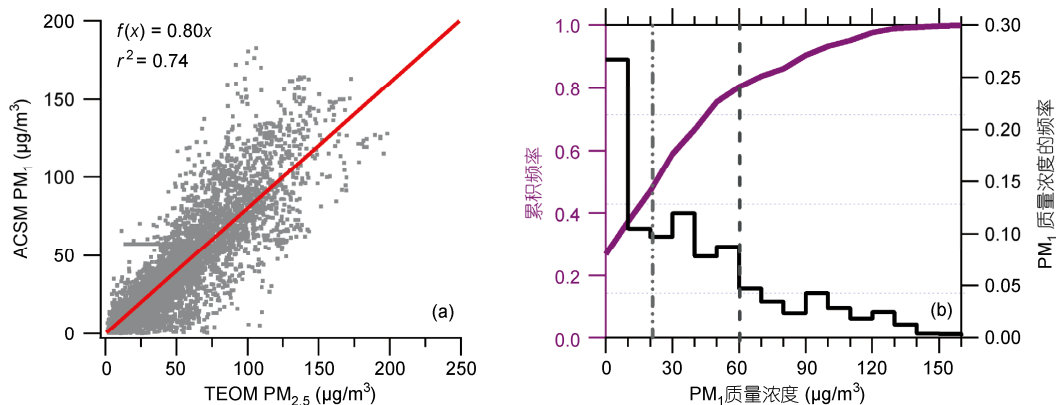


图2 ACSM PM<sub>1</sub>和TEOM PM<sub>2.5</sub>的相关关系图(a)及PM<sub>1</sub>质量浓度的频率和累积频率分布曲线(b)

(b)中两条垂直虚线分别代表国家空气质量二级标准和世界卫生组织细颗粒物空气质量准则(按照 PM<sub>1</sub>/PM<sub>2.5</sub>=0.8 比值转化为 PM<sub>1</sub>)

浓度( $PM_1 = Org + SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^+ + Chl + BC$ )与TEOM同步观测的PM<sub>2.5</sub>的相关性比较图.可以看出ACSM所测得的PM<sub>1</sub>与TEOM PM<sub>2.5</sub>吻合较好,相关系数( $r^2$ )达到0.74.斜率为0.8,说明9月份整个观测期间,PM<sub>1</sub>约占PM<sub>2.5</sub>的80%,这一数值高于我们夏季观测的PM<sub>1</sub>/PM<sub>2.5</sub>比值0.64<sup>[9]</sup>,但接近冬季比值0.74<sup>[11]</sup>.造成这一差异的原因一是本研究中考虑了大气中的黑碳组分(约9% PM<sub>1</sub>),二是不同季节TEOM由于采样管路加热除湿所造成的PM<sub>2.5</sub>中挥发性和半挥发性化学组分的损失程度不同.

图2(b)进一步给出了观测期间PM<sub>1</sub>质量浓度的频率分布曲线.从图中可以看出PM<sub>1</sub>质量浓度在0~10 μg/m<sup>3</sup>之间出现的频率最高,约为27%,说明观测期间清洁天出现较为频繁.高浓度的PM<sub>1</sub>出现频率随着污染的加剧而逐渐降低,而大部分时间(约43%),PM<sub>1</sub>的质量浓度集中在20~60 μg/m<sup>3</sup>.将ACSM观测的PM<sub>1</sub>按照PM<sub>1</sub>/PM<sub>2.5</sub>=0.8转化为PM<sub>2.5</sub>,并对日平均值进行统计分析,9月份共有6天超过了国家细颗粒物空气质量二级标准(PM<sub>2.5</sub>日平均浓度75 μg/m<sup>3</sup>),超标率为20%,14天超过世界卫生组织颗粒物空气质量准则(PM<sub>2.5</sub>日平均浓度25 μg/m<sup>3</sup>),超标率为47%,此结果说明即使在秋高气爽的秋季,北京市空气污染仍较为严重.

## 2.2 细颗粒物化学组分

厘清细颗粒物化学组分是阐明霾形成和演化机制的重要因素,而ACSM相较于其他实时在线监测仪器的一个优势是可以同时测定致霾细颗粒物中的总有机物和无机组分,包括硫酸盐、硝酸盐、铵盐和

氯化物.图3给出了PM<sub>1</sub>各化学组分质量浓度、质量分数及总质量浓度和颗粒物总消光系数的时间序列图.9月份观测期间出现了3次明显的重霾污染事件和3段清洁天气(表2).PM<sub>1</sub>平均质量浓度在3次重污染事件时为81~113 μg/m<sup>3</sup>,是清洁天(5~8 μg/m<sup>3</sup>)的10~20倍.由图3(b)可以看出,2012年9月份PM<sub>1</sub>质量浓度变化非常剧烈,最小值为0.6 μg/m<sup>3</sup>,最大值为170.1 μg/m<sup>3</sup>,两者相差超过200倍.PM<sub>1</sub>总体平均值为40.9 μg/m<sup>3</sup>,对比2011年夏季和冬季ACSM的观测结果<sup>[9,11]</sup>,低于夏季(50.0 μg/m<sup>3</sup>)和冬季(66.8 μg/m<sup>3</sup>)各约17%和38%,说明北京秋季虽然空气污染较为严重,但仍优于夏季和冬季.总体来讲,有机物是PM<sub>1</sub>最重要的组成成分,约占52%,这一贡献量高于夏季<sup>[7-9]</sup>,与冬季接近<sup>[11]</sup>.与其他季节类似,硝酸盐和硫酸盐是PM<sub>1</sub>最重要的二次无机组分,分别贡献14%和13%.本研究中,黑碳成为PM<sub>1</sub>的重要组成成分,平均贡献约11%,显著高于2008年北京奥运会期间黑碳对PM<sub>1</sub>的贡献量约3%<sup>[7]</sup>,可能与当时一次排放源如机动车尾气排放等大量削减有关.

重霾污染期间和清洁天的细颗粒物化学组分有显著的差异.如图3饼状图和表2所示,清洁天亚微米细颗粒物绝大部分为有机物和黑碳组分,其中有机物贡献高达约68%,黑碳的贡献基本在12%~17%,剩余的约20%主要为二次无机组分(硫酸盐、硝酸盐和铵盐),这一结果与我们夏季观测结论基本一致<sup>[9]</sup>.且无论污染和清洁天,北京地区9月份有机物中OOA的比例均大于HOA,OOA平均占到整个有机物的73%,略高于北京夏季64%的观测结果<sup>[9]</sup>.伴随污染物浓度的加剧,有机物中OOA的比例较清洁天时

有所上升, 污染事件和清洁事件期间相差~18%. 对比清洁天, 重霾污染天细颗粒物中有机物的含量骤降, 基本<40%, 而二次无机组分的总贡献量则超过50%, 因此二次无机组分对霾的形成有着重要的影响. 不同重污染事件中化学组分也有显著差异, 如 9 月 6~7 日期间的重霾污染主要是由于高浓度的硝酸盐和有机物造成, 其中硝酸盐平均贡献 PM<sub>1</sub> 的 35%, 其质量浓度较清洁天时增大近 200 倍, 而有机物贡献 32%, 其质量浓度较清洁天也有超过 10 倍的增加. 硝酸盐浓度在 9 月 6 日凌晨 2 点左右开始迅速升高, 中午 12 时左右有一个小的下降过程, 受温度及边界层高度的双重影响, 硝酸盐浓度在下午 16 时左右出现一个极小值, 随后由于相对湿度的增大和温度的降低, 其浓度随之迅速升高, 在次日凌晨达到极大值

约 56 μg/m<sup>3</sup>. 气象数据表明, 该事件期间相对湿度较高(约 85%), 而温度相对于其他时段明显偏低. 高湿和低温利于夜间非均相反应和气粒转化形成硝酸铵, 再加之天气静稳(风速< 1 m/s), 有利于污染物的进一步累积. 其余两次重霾污染事件的化学组分相似, 其中有机物贡献约 37%, 硫酸铵和硝酸铵的贡献量相当, 各约 20%, 黑碳约占到 9%. 后两次污染过程中伴随有污染物的积累和清除过程, 污染物浓度出现极大值时一般伴随于较高的相对湿度和较低的温度, 风速的增大使得污染物浓度迅速减小, 而一旦风速降低, 污染物浓度将再次升高. 特别注意的是, 重霾污染期间, 有机物、硝酸盐和黑碳等均呈现明显的日变化, 而硫酸盐的变化行为则有着显著的不同, 其浓度基本稳定在一个较高的水平约 15 μg/m<sup>3</sup>, 显示出

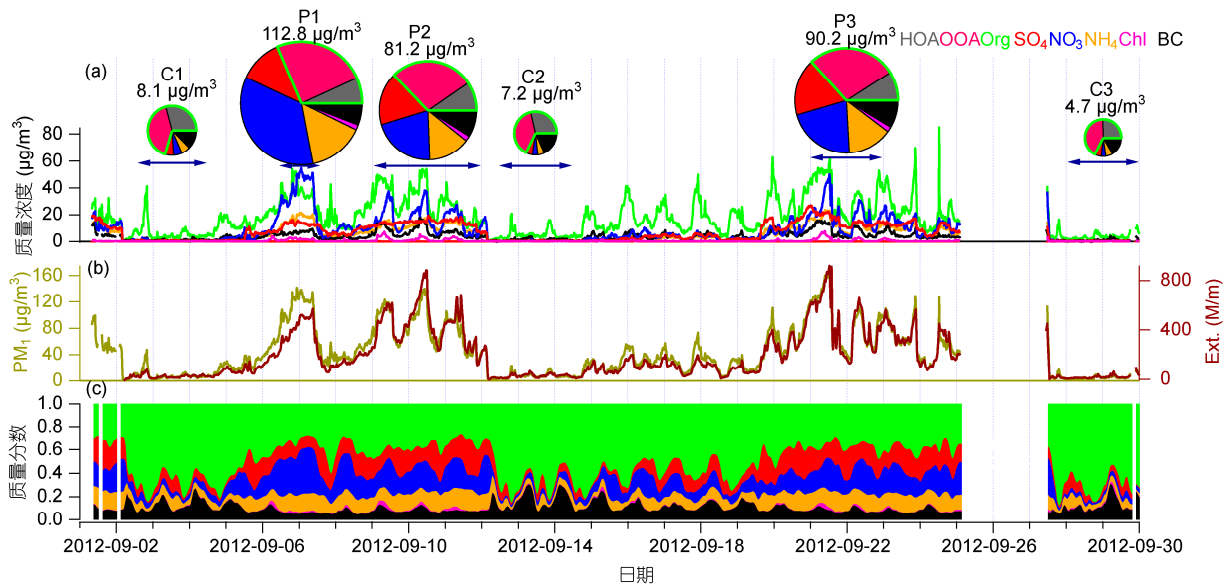


图 3 PM<sub>1</sub> 各化学组分质量浓度、质量分数及总质量浓度和颗粒物总消光系数的时间序列  
饼状图给出了选取的三次污染和清洁事件的平均化学组成

表 2 整个观测期间及图 3 中选取的典型清洁和污染事件 PM<sub>1</sub> 的平均化学组成和有机物组成(μg/m<sup>3</sup>)

	整个阶段	清洁事件			污染事件		
		C1	C2	C3	P1	P2	P3
Org	17.1	5.7	4.8	3.2	35.6	30.4	33.2
HOA	4.6	2.4	2.0	1.2	7.6	7.7	8.0
OOA	12.5	3.3	2.8	2.0	28.0	22.7	25.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.4	0.46	0.36	0.28	13.2	14.1	15.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.1	0.45	0.29	0.20	39.3	17.0	19.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5.1	0.48	0.35	0.28	16.7	11.2	12.7
Chl	0.45	0.02	0.03	0.05	1.5	1.4	1.5
BC	3.7	0.98	1.2	0.72	6.5	7.1	7.7
PM <sub>1</sub>	40.9	8.1	7.2	4.7	112.8	81.2	90.2



硫酸盐与其他化学组分不同的生成机制, 先前研究发现, 重霾污染期间, 硫酸盐主要来自  $\text{SO}_2$  的液相生成反应, 而硝酸盐则主要来自夜间非均相化学反应和白天的光化学生成反应<sup>[11]</sup>. 上述结果表明, 不同霾天气下, 大气污染的化学特性会有显著差异, 因此深入了解颗粒物化学组分对厘清霾形成和演化机制, 并制定相应的污染控制措施具有重要的意义.

### 2.3 示踪 $m/z$ 快速估算一次和二次有机组分

元素碳示踪 (EC-tracer)<sup>[31]</sup> 和源解析受体模型 PMF<sup>[30]</sup> 是目前常用的区分和定量大气一次和二次有机气溶胶的方法. 这两种方法通常都是在采样结束后对数据进行的后续处理, 因而无法实时了解大气中一次和二次有机气溶胶的浓度和变化规律. 大气一次和二次有机气溶胶的来源和成分有显著差异, 其各自质谱谱图也有典型的特征. 某些质荷比因其来源贡献相对单一, 可以被用作不同种类有机气溶胶的示踪物. 如 Zhang 等人<sup>[32]</sup> 发现在城市地区,  $m/z$  57 和  $m/z$  44 可以很好地示踪一次和二次有机气溶胶, 这是因为  $m/z$  57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ) 主要来自化石燃料燃烧所产生的一次排放有机气溶胶, 而  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ ) 则主要来自二次有机气溶胶如羧酸等碎片离子. 基于质荷比与有机气溶胶组分的相关性, Zhang 等人<sup>[32]</sup> 首次建立了质荷比示踪有机组分的关系式. Aiken 等人<sup>[33]</sup> 通过对墨西哥城有机气溶胶分析发现  $m/z$  57 除了  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  外还包含一重要的含氧碎片离子  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$ , 而  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$  与  $m/z$  44 呈现较高的相关性, 说明  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$  主要来自二次而非一次有机组分. 基于此, Aiken 等人<sup>[33]</sup> 提出了改进后的质荷比示踪一次和二次有机组分的关系式, 即  $\text{OOA} = 9.0 \times m/z$  44;  $\text{HOA} = 16 \times (m/z$  57  $- 0.10 \times m/z$  44), 其中  $m/z$  57  $- 0.10 \times m/z$  44 为质荷比  $m/z$  57 扣除  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$  后剩余碎片离子的质量浓度 (主要为  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ). 在此基础上, Ng 等人<sup>[34]</sup> 通过综合分析全球 15 个城区站点一次和二次有机气溶胶组分与示踪质荷比  $m/z$  57 和  $m/z$  44 的关系, 建立了新的示踪质荷比估算一次和二次有机组分关系式, 即  $\text{HOA} = -13.4 \times (m/z$  57  $- 0.10 \times m/z$  44) 和  $\text{OOA} = -6.6 \times m/z$  44. 该关系式对大部分城市站点的一次和二次有机气溶胶能够进行较好地估算 (偏差 < 30%), 然而对个别站点如北京, 则存在较大偏差, 特别是一次有机组分. 一个重要的原因是北京的一次有机气溶胶除了机动车排放的 HOA 外还含有约一半以上的餐饮有机气溶胶

(COA)<sup>[7,11]</sup>, 而 COA 和 HOA 谱图中  $m/z$  57 的贡献量存在较大差别, 如  $m/z$  57 在 HOA 中为主要质荷比峰, 其贡献量基本 > 5%, 而在 COA 中则相对较小, 贡献量基本在约 2%~3%<sup>[7,35,36]</sup>.

由此可见, 基于示踪质荷比估算一次和二次有机组分由于受站点有机气溶胶的来源差异而存在较大的差别. 为了更准确快速估算北京城市有机气溶胶中一次和二次组分的浓度, 本研究运用线性回归分析技术通过比较 PMF 解析出的 OOA 和 HOA 与质荷比  $m/z$  44 和  $m/z$  57 之间的关系来获取质荷比估算有机组分的比例系数, 具体公式如下:

$$\text{HOA} = a \times (m/z 57 - b \times m/z 44), \quad (1)$$

$$\text{OOA} = c \times m/z 44, \quad (2)$$

其中, HOA 和 OOA 为 PMF 解析出的一次和二次有机气溶胶的浓度时间序列,  $m/z$  57 和  $m/z$  44 为两质荷比的质量浓度时间序列,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  为比例系数. 通过线性回归拟合, 我们得到  $a = 26.6$ ,  $b = -0.02$ ,  $c = 4.4$ . 图 4 给出了运用新获得的比例系数以及质荷比  $m/z$  57 和  $m/z$  44 估算出的 HOA 和 OOA 与 PMF 解析得到 HOA 和 OOA 的时间序列和相关性比较图. 由图 4 可知, 示踪质荷比估算结果与 PMF 解析结果高度吻合 (HOA:  $r^2 = 0.92$ , slope = 0.96; OOA:  $r^2 = 0.99$ , slope = 0.96), 由此证明了利用示踪质荷比方法快速准确估算北京一次和二次有机气溶胶的浓度和贡献量是切实可行的. 本研究中 HOA 转换系数  $a$  是 Ng 等人<sup>[34]</sup> 所报道的 (~13.4) 近两倍, 因此如果直接运用 Ng 等人<sup>[34]</sup> 的系数估算北京一次有机气溶胶将会低估近 50%. 本研究获得的 OOA 转化系数则低于 Ng 等人<sup>[34]</sup> 所报道的世界平均值 6.6 近 30%, 但接近英国大城市曼彻斯特冬夏两季的转化系数 (约 4~5), 和 OOA 的转化系数相比<sup>[34]</sup>, 本研究中 HOA 转化系数与北京 2006 年夏季有机气溶胶 HOA 转化系数相近, 但 OOA 转化系数偏低约 40%, 其主要原因可能为北京夏季较高浓度的 OOA 所导致. 由于一次和二次有机组分的来源和贡献差异, 北京不同季节质荷比估算有机气溶胶组分浓度的转化系数也可能存在较大差异, 因此本研究获得的 HOA 和 OOA 与示踪质荷比  $m/z$  57 和  $m/z$  44 之间的关系式适用于北京秋季有机气溶胶, 其他季节的适用性仍有待后续研究.

### 2.4 $\text{PM}_{10}$ 化学组分与消光的关系

图 5(a) 给出了观测期间  $\text{PM}_{10}$  总质量浓度与细颗

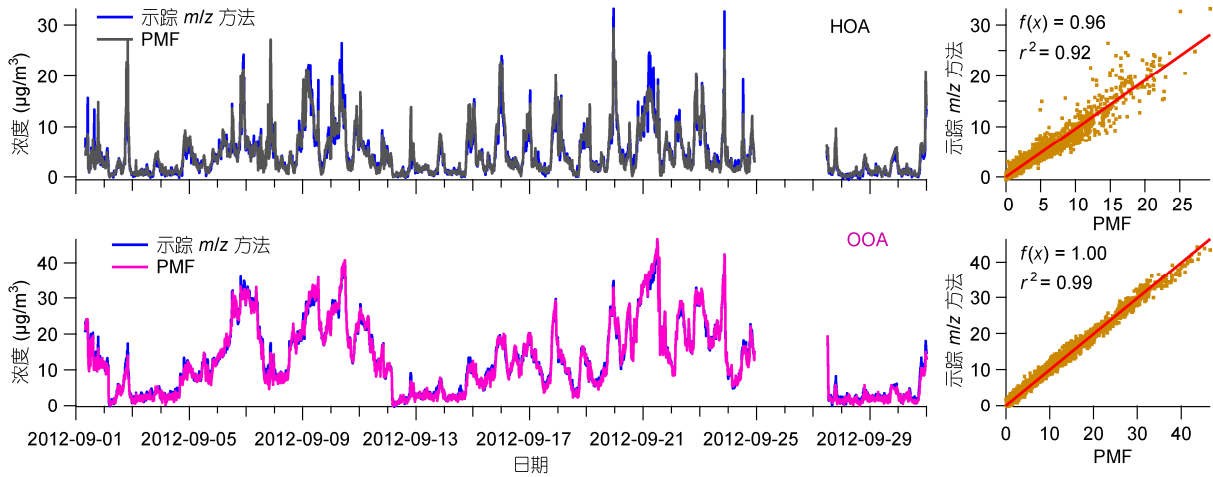


图 4 PMF 解析得到的 HOA 和 OOA 与示踪  $m/z$  方法估算的 HOA 和 OOA 时间序列比对及相关性

颗粒物总消光系数的相关性图,可以看出,  $PM_{10}$  和消光系数呈现显著的正相关( $r^2 = 0.91$ ). 图 3(b)也显示  $PM_{10}$  与消光系数的变化趋势高度一致, 这些结果均说明大气消光可能主要由  $PM_{10}$  造成<sup>[37]</sup>, 同时也间接说明  $PM_{10}$  在霾形成过程中的关键作用. Huang 等人<sup>[38]</sup> 在上海同样发现,  $PM_{10}$  与消光系数在不同污染情景下均紧密相关. 通过图 5(a)中的线性拟合得到的整个观测期间的  $PM_{10}$  平均单位质量消光率为  $4.68 \text{ m}^2/\text{g}$ , 该数值非常接近上海两次污染事件所获得的  $PM_{10}$  质量消光率, 即  $4.87$  和  $5.17 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[7]</sup>. 如果假设散射埃氏系数(Angstrom coefficient)为  $1.4$ <sup>[39]</sup>, 吸收埃氏系数为  $1.0$ , 并将本研究中测得的  $630 \text{ nm}$  处的消光系数转化为  $530 \text{ nm}$ ,  $PM_{10}$  质量消光系数会比目前增加约  $25\%$ .

不同化学组分由于空气折射率不同, 其消光能力也有较大的差别. 通过对美国 IMPROVE 站点颗粒物化学组分和消光系数进行统计分析, Malm 和 Hand<sup>[40]</sup>建立了化学组分和消光系数模型关系式. 运用此关系, 我国科学家发现有机物、硫酸铵、硝酸铵和黑碳是大气细粒子消光的主要贡献组分<sup>[12,41,42]</sup>. 在本研究中, 我们重点关注一次颗粒物(=  $BC + HOA + Chl$ )和二次颗粒物(=  $SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^+ + OOA$ )与消光的关系. 图 5(b)和(c)显示, 二次颗粒物与消光系数的相关性( $r^2 = 0.92$ )要远高于一次颗粒物( $r^2 = 0.58$ ), 说明颗粒物消光主要由二次组分造成. 造成一次和二次颗粒物消光差异的一个主要原因是粒径分布的不同. 一次颗粒物组分(如黑碳和 HOA)大部分质量集中在小粒径部分( $< 300 \text{ nm}$ ), 对光的散射作用较弱, 而二次无机组分和 OOA 则集中在积聚模态<sup>[35,43]</sup>, 其

模态峰值(约为  $300\sim 700 \text{ nm}$ )恰与可见光的吸收波段接近, 从而导致强消光效率. 图 5(d)给出了观测期间一次和二次颗粒物以及总消光系数的日变化图, 消光系数与二次颗粒物的日变化趋势高度一致, 但却与一次颗粒物有明显的差异, 进一步说明颗粒物消光主要由二次颗粒物导致. 消光系数日变化峰值出现在上午  $9:00\sim 11:00$  之间, 与硝酸盐日变化峰值相对应, 而与其他二次组分无显著相关性(图 5(e)), 因此该峰值可能主要由硝酸铵消光所致.

### 3 结论

本文详细介绍了 ACSM 在研究致霾细颗粒物化学组成和有机组成中的应用. 通过实时在线测定亚微米细颗粒物  $PM_{10}$  中的有机物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯化物, ACSM 基本上可以对致霾细颗粒物中的主要化学组分进行高时间分辨率的同步表征. 通过对有机物质谱谱图进行源解析, 可进一步获取大气中典型的有机组分, 如一次和二次有机气溶胶. 本研究利用 ACSM 对北京秋季  $PM_{10}$  化学组成进行为期一个月的观测, 研究发现, 重霾污染天和清洁天细颗粒物化学组成有明显差异. 重霾期间, 二次无机组分在  $PM_{10}$  中的贡献超过  $50\%$ , 而有机物也是  $PM_{10}$  的重要组成部分, 约占  $30\%\sim 40\%$ . 不同的霾污染事件由于气象条件和气态前体物的差异, 化学组成也有显著不同. 通过分析有机气溶胶 PMF 源解析结果与示踪质荷比的关系, 进一步建立了适用于北京秋季的示踪质荷比快速估算大气一次(HOA)和二次有机气溶胶(OOA)的关系式, 即  $HOA = 26.6 \times (m/z - 57) - 0.02 \times$



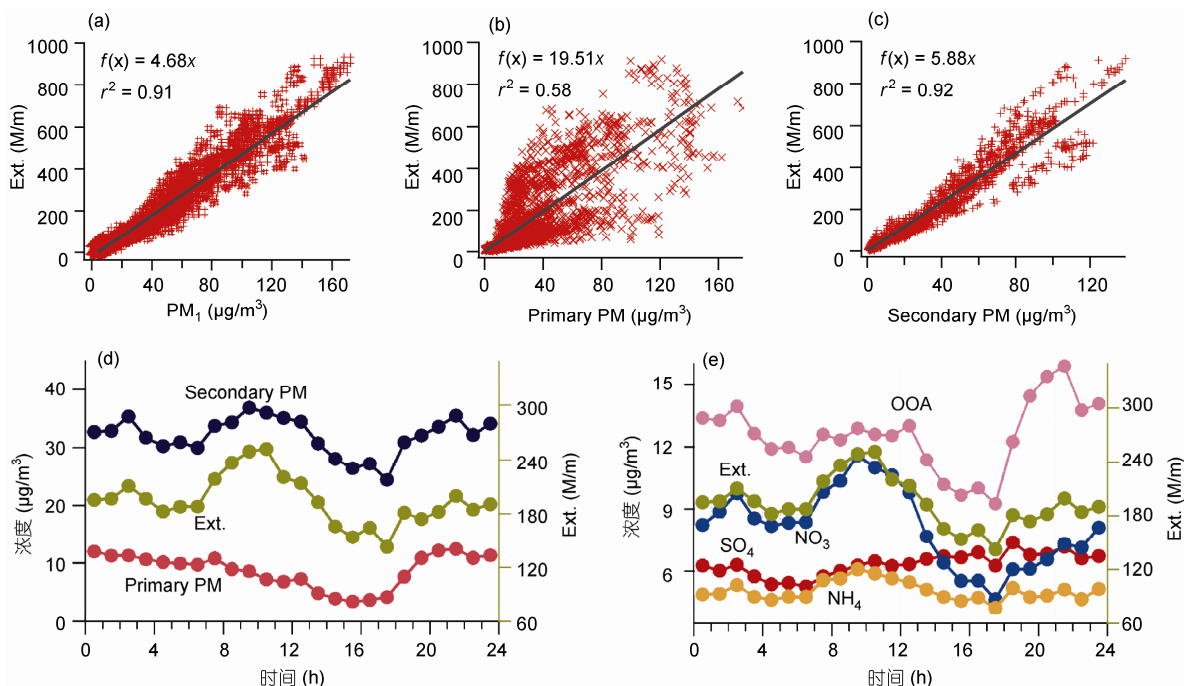


图 5 (a)~(c) 分别为颗粒物总消光系数(Ext.)与亚微米细颗粒物(PM<sub>1</sub>), 一次颗粒物组分(Primary PM)和二次颗粒物组分(Secondary PM)的相关关系图; (d) 整个观测期间 Primary PM, Secondary PM 和 Ext.的日平均变化图; (e) 二次颗粒物组分和 Ext.日平均变化

$m/z$  44);  $OOA = 4.4 \times m/z$  44. PM<sub>1</sub> 总质量浓度与消光系数高度相关( $r^2 = 0.91$ ), 说明 PM<sub>1</sub> 在霾的形成中起重要作用. 进一步研究发现, 消光系数与 PM<sub>1</sub> 中的二次化学组分的相关性远高于一次化学组分, 说明

PM<sub>1</sub> 中二次气溶胶的生成和转化在霾的形成过程起更关键作用. 因此, 运用 ACSM 开展我国细颗粒物化学组分的长期连续观测对于深入了解各种典型霾污染的形成和演化机制具有重要的意义.

致谢 感谢中国科学院大气物理研究所董华斌提供 PM<sub>2.5</sub> 数据, 陈红岩提供黑碳数据.

### 参考文献

- 1 吴兑, 吴小京, 李菲, 等. 中国大陆 1951~2005 年霾与雾的长期变化. 气象学报, 2010, 68: 680-688
- 2 Zhang X Y, Wang Y Q, Niu T, et al. Atmospheric aerosol compositions in China: Spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols. Atmos Chem Phys, 2012, 12: 779-799
- 3 Chan C K, Yao X. Air pollution in mega cities in China. Atmos Environ, 2008, 42: 1-42
- 4 Duan F, Liu X, Yu T, et al. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing. Atmos Environ, 2004, 38: 1275-1282
- 5 He K, Yang F, Ma Y, et al. The characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Beijing, China. Atmos Environ, 2001, 35: 4959-4970
- 6 Sun Y, Zhuang G, Wang Y, et al. The air-borne particulate pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and sources. Atmos Environ, 2004, 38: 5991-6004
- 7 Huang X F, He L Y, Hu M, et al. Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer. Atmos Chem Phys, 2010, 10: 8933-8945
- 8 Sun J, Zhang Q, Canagaratna M R, et al. Highly time- and size-resolved characterization of submicron aerosol particles in Beijing using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. Atmos Environ, 2010, 44: 131-140
- 9 Sun Y, Wang Z, Dong H, et al. Characterization of summer organic and inorganic aerosols in Beijing, China with an Aerosol Chemical Speciation Monitor. Atmos Environ, 2012, 51: 250-259

- 10 Zhang Q, Jimenez J L, Canagaratna M R, et al. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced northern hemisphere mid-latitudes. *Geophys Res Lett*, 2007, 34: L13801
- 11 Sun Y L, Wang Z F, Fu P Q, et al. Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 4577–4592
- 12 姚婷婷, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 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
- 13 Huang K, Zhuang G, Lin Y, et al. Impact of anthropogenic emission on air quality over a megacity—Revealed from an intensive atmospheric campaign during the Chinese Spring Festival. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 11631–11645
- 14 Huang K, Zhuang G, Lin Y, et al. Typical types and formation mechanisms of haze in an Eastern Asia megacity, Shanghai. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 105–124
- 15 Sun Y, Zhuang G, Tang A, et al. Chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Haze-Fog episodes in Beijing. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3148–3155
- 16 Guo S, Hu M, Wang Z B, et al. Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: Implication of regional secondary formation. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 947–959
- 17 Dong H B, Zeng L M, Hu M, et al. Technical note: The application of an improved gas and aerosol collector for ambient air pollutants in China. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 10519–10533
- 18 Orsini D A, Ma Y L, Sullivan A, et al. Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition. *Atmos Environ*, 2003, 37: 1243–1259
- 19 Canagaratna M, Jayne J, Jimenez J L, et al. Chemical and microphysical characterization of aerosols via Aerosol Mass Spectrometry. *Mass Spectrom Rev*, 2007, 26: 185–222
- 20 Ng N L, Herndon S C, Trimborn A, et al. An aerosol chemical speciation monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Sci Tech*, 2011, 45: 770–784
- 21 Liu P S K, Deng R, Smith K A, et al. Transmission efficiency of an aerodynamic focusing lens system: Comparison of model calculations and laboratory measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Sci Tech*, 2007, 41: 721–733
- 22 Makkonen U, Virkkula A, Mäntykonttä J, et al. Semi-continuous gas and inorganic aerosol measurements at a Finnish urban site: Comparisons with filters, nitrogen in aerosol and gas phases, and aerosol acidity. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 5617–5631
- 23 DeCarlo P F, Kimmel J R, Trimborn A, et al. Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Anal Chem*, 2006, 78: 8281–8289
- 24 Zhang Q, Canagaratna M C, Jayne J T, et al. Time and size-resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh—Implications for aerosol sources and processes. *J Geophys Res*, 2005, 110: D07S09, doi: 10.1029/2004JD004649
- 25 Allan J D, Delia A E, Coe H, et al. A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *J Aerosol Sci*, 2004, 35: 909–922
- 26 Huffman J A, Jayne J T, Drewnick F, et al. Design, modeling, optimization, and experimental tests of a particle beam width probe for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Sci Tech*, 2005, 39: 1143–1163
- 27 Matthew B M, Middlebrook A M, Onasch T B. Collection efficiencies in an aerodyne aerosol mass spectrometer as a function of particle phase for laboratory generated aerosols. *Aerosol Sci Tech*, 2008, 42: 884–898
- 28 Middlebrook A M, Bahreini R, Jimenez J L, et al. Evaluation of composition-dependent collection efficiencies for the aerodyne aerosol mass spectrometer using field data. *Aerosol Sci Tech*, 2011, 46: 258–271
- 29 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
- 30 Ulbrich I M, Canagaratna M R, Zhang Q, et al. Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 2891–2918
- 31 Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos Environ*, 1995, 29: 3527–3544
- 32 Zhang Q, Alfarra M R, Worsnop D R, et al. Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 4938–4952
- 33 Aiken A C, Salcedo D, Cubison M J, et al. Mexico city aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0)—Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 6633–6653
- 34 Ng N L, Canagaratna M R, Jimenez J L, et al. Real-time methods for estimating organic component mass concentrations from aerosol mass spectrometer data. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 910–916

- 35 Sun Y L, Zhang Q, Schwab J J, et al. Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York City with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 1581–1602
- 36 Mohr C, DeCarlo P F, Heringa M F, et al. Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 1649–1665
- 37 Bergin M H, Cass G R, Xu J, et al. Aerosol radiative, physical, and chemical properties in Beijing during June 1999. *J Geophys Res*, 2001, 106: 17969–17980
- 38 Huang Y, Li L, Li J, et al. A case study of the highly time-resolved evolution of aerosol chemical and optical properties in urban Shanghai, China. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 3931–3944
- 39 Pereira S N, Wagner F, Silva A M. Seven years of measurements of aerosol scattering properties, near the surface, in the southwestern Iberia Peninsula. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 17–29
- 40 Malm W C, Hand J L. An examination of the physical and optical properties of aerosols collected in the IMPROVE program. *Atmos Environ*, 2007, 41: 3407–3427
- 41 Cheng Y F, Wiedensohler A, Eichler H, et al. Aerosol optical properties and related chemical apportionment at Xinken in Pearl River Delta of China. *Atmos Environ*, 2008, 42: 6351–6372
- 42 Zhang F, Xu L, Chen J, et al. Chemical compositions and extinction coefficients of PM<sub>2.5</sub> in peri-urban of Xiamen, China, during June 2009–May 2010. *Atmos Res*, 2011, 106: 150–158
- 43 Massoli P, Fortner E C, Canagaratna M R, et al. Pollution gradients and chemical characterization of particulate matter from vehicular traffic near major roadways: Results from the 2009 queens college air quality study in NYC. *Aerosol Sci Tech*, 2012, 46: 1201–1218

## Real-time online measurements of the inorganic and organic composition of haze fine particles with an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM)

JIANG Qi<sup>1,2</sup>, SUN YeLe<sup>2</sup>, WANG ZiFa<sup>2</sup> & YIN Yan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China;

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

The haze pollution exerting detrimental effects to public health. The haze formation is closely related to the chemical composition of fine particles. In this study, we report the applications of an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) in characterization of chemical composition of fine particles including organics, sulfate, nitrate, ammonium, and chloride, and rapid estimation of primary and secondary organic aerosols in the atmosphere. The ACSM was deployed for real-time measurements of submicron aerosol species in September, 2012 in Beijing. Results suggest that the chemical composition of fine particles between hazy and clean days exhibits significant differences. While organics comprise the major fraction of PM<sub>1</sub>, accounting for ~70% on average during clean days, secondary inorganic species increases significantly during the haze pollution days, accounting for more than 50% of total PM<sub>1</sub>. Using the results from positive matrix factorization (PMF) of ACSM organic aerosol, a tracer  $m/z$  based method for real-time estimating primary (HOA) and secondary organic aerosol (OOA) in the fall of Beijing is developed. The HOA and OOA can be estimated as HOA =  $26.6 \times (m/z\ 57 - 0.02 \times m/z\ 44)$  and OOA =  $4.4 \times m/z\ 44$ , respectively. The total PM<sub>1</sub> mass correlates well with the extinction coefficient of fine particles ( $r^2 = 0.91$ ), illustrating the important roles of submicron fine particles in haze formation. In particular, the correlation between extinction coefficient and secondary species is significantly higher primary species, suggesting that the formation and evolution of secondary particles play a more critical role in the formation of haze.

**ACSM, PM<sub>1</sub>, haze, chemical composition, organic aerosol, extinction coefficient, tracer  $m/z$**

doi: 10.1360/972013-501