

昆明市冬季大气气溶胶外来源的化学组成

郭 晓¹, 吴 枫^{2,3}, 史正涛⁴, 刘随心^{2,3}, 李绍士⁴

1. 云南师范大学 生命科学学院, 昆明 650500

2. 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 710061

3. 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 710061

4. 云南师范大学 地理学部, 昆明 650500

摘要: 外来输入是城市大气颗粒物的主要来源之一, 外来源气溶胶理化特征研究是理解其对城市大气颗粒物影响的前提和基础。本研究分析了昆明市冬季典型天气下主城区上风向大气PM_{2.5}(空气动力学直径小于2.5 μm)的化学组分(包括元素、水溶性离子和碳组分)特征, 结合气象要素筛选, 获得了昆明市外来输入气溶胶的化学组成。昆明市外来源气溶胶PM_{2.5}中碳组分、水溶性离子和地壳组分质量百分比分别为39.9%±3.3%、24.4%±9.0%和23.7%±9.2%; 外来输入气团主要来自昆明市东北方向和西南方向, 后向轨迹分析显示西南方向输入气团主要来自云南西南部的普洱、红河, 而东北方向输入的气团主要来自云南省工业相对集中的曲靖等地。不同风向输入的气溶胶PM_{2.5}的质量浓度和化学组成存在着明显的差异: 东北方向输入的气溶胶质量浓度平均为(29.3±7.8) μg·m⁻³, 高于西南方向输入的气溶胶质量浓度(平均(24.1±6.0) μg·m⁻³)约21%; 前者SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺平均含量是后者的2倍左右; 东北方向Ca/Ti和K/Ti也明显高于西南方向。外来源气溶胶碳和离子组分显示长距离传输“老化”气溶胶的特征, 元素的比值反映了气溶胶源的特征, 可以用来指示气溶胶的来源。

关键词: 上风向; OC/EC; 水溶性离子; 元素

Chemical composition of long-range transport aerosol in winter in Kunming

GUO Xiao¹, WU Feng^{2,3}, SHI Zhengtao⁴, LIU Suixin^{2,3}, LI Shaoshi⁴

1. College of Life Sciences, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China

2. Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

3. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

4. Faculty of Geography, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China

Abstract: *Background, aim, and scope* Input of external pollutants contribute to urban atmospheric particulate matter. The chemical characteristics of external aerosols is needed to estimate their contribution to urban atmospheric particulate matter. Our object is to obtain the chemical composition characteristics of external aerosols in winter in Kunming, capital of Yunnan province of China. **Materials and methods** The 24 hours PM_{2.5}(particulate

收稿日期: 2019-12-06; 录用日期: 2020-04-27; 网络出版: 2020-05-13

Received Date: 2019-12-06; **Accepted Date:** 2020-04-27; **Online first:** 2020-05-13

基金项目: 陕西省重点产业创新链项目(2018ZDCXL-SF-02-06); 国家自然科学基金项目(4161101160)

Foundation Item: Shaanxi Key Industry Innovation Chain Project (2018ZDCXL-SF-02-06); National Natural Science Foundation of China (4161101160)

通信作者: 吴 枫, E-mail: kurt_wf@ieecas.cn; 史正涛, E-mail: shizhengtao@163.com

Corresponding Author: WU Feng, E-mail: kurt_wf@ieecas.cn; SHI Zhengtao, E-mail: shizhengtao@163.com

引用格式: 郭 晓, 吴 枫, 史正涛, 等. 2021. 昆明市冬季大气气溶胶外来源的化学组成 [J]. 地球环境学报, 12(2): 192–201.

Citation: Guo X, Wu F, Shi Z T, et al. 2021. Chemical composition of long-range transport aerosol in winter in Kunming [J]. *Journal of Earth Environment*, 12(2): 192–201.

matters with aerodynamic diameters less than $2.5 \mu\text{m}$) samples were collected from 1 November to 6 December, 2017, at Chenggong sampling site ($24^{\circ}52'02''\text{N}$, $102^{\circ}51'14''\text{E}$), 30 km upwind area of Kunming. Samples were analyzed to determine mass, water-soluble ions, inorganic elements and carbonaceous aerosol using MC5 electronic microbalance, ion chromatography, energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and thermal/optical reflectance (TOR) carbon analyzer, respectively. The chemical characteristics of external aerosols were obtained by screening all data to exclude those likely impacted by anthropogenic emissions from local and regional areas based on the meteorological parameters. Sources of external aerosols were identified by backward trajectory analysis. **Results** PM_{2.5} mass concentration of the external aerosols during winter in Kunming was on average $(25.2 \pm 6.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. The average mass concentration of PM_{2.5} from northeast direction was $(29.3 \pm 7.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, about 21% higher than those from southwest direction ($(24.1 \pm 6.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). Organic carbon (OC) in PM_{2.5} was $2.7 - 6.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for 13.3%—19.4% of PM_{2.5} mass. Elemental carbon (EC) was $0.6 - 1.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, about 3.7%—5.4% of PM_{2.5} mass. The ratio of OC/EC was 3.1—5.1. Total water-soluble inorganic ions was $2.8 - 12.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for 12.7%—41.3% of PM_{2.5}. SO₄²⁻ was the most abundant anion with the average mass concentration of $(3.2 \pm 1.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, followed by NO₃⁻, which concentrated average $(0.8 \pm 0.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for 3.1% of PM_{2.5} mass. Cl⁻ in most aerosol samples was below the minimum detection limit. The main cation is NH₄⁺, of which the average mass concentrations was $(1.1 \pm 0.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for 4.4% of PM_{2.5} mass. Ca²⁺ was $(0.6 \pm 0.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for 2.5% of PM_{2.5} mass. The average mass concentration of K⁺ was $(0.2 \pm 0.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for 0.9% of PM_{2.5} mass. Anions and cations show significant correlation ($R^2 = 0.97$), and the ratio of cations to anions was about 1.1. The K⁺/K ratio was 0.4—0.9, which is significantly higher than their ratio in the crustal source (less than 0.1), and close to those (close to 1) of the biomass burning aerosol. The average contents of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ in aerosol from the northeast direction were $19.0\% \pm 1.5\%$, $5.0\% \pm 2.1\%$ and $7.5\% \pm 2.2\%$, which are about two times of those in aerosol from the southwest direction. Ti, one of the major crustal elements, was $(0.03 \pm 0.02) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ in mass, accounting for 0.13% of PM_{2.5} mass. **Discussion** Back-trajectory analysis showed that air masses from the southwest direction mainly originated from Pu'er and Honghe in southwestern Yunnan, while the northeast air masses originated from Qujing area to the northeast Kunming. The char-EC/soot-EC ratio was 2.4—15.6 (average 5.8) and the OC/EC was 3.1—5.1 (average 4.1), indicating that EC is mainly from biomass burning. OC showed good correlation with EC ($R^2 = 0.83$) indicating a homogeneous source shared by them. SOC was estimated as $0.3 - 2.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for 23.2% of PM_{2.5} mass, indicating that aerosol has experienced a long-term atmospheric aging process. The K⁺/K ratio is 0.4—0.9, indicating that biomass burning is major source of K⁺. Cl⁻ in most samples was lower than the detection limit, also indicating that the aerosol is “aged”. Fe had a good correlation with Ti during the whole sampling periods and their enrichment factors relative to the surface soil of Yunnan is close to 1, indicating that it originated from the soil. Both Ca and K showed good relation with Ti in aerosol samples with the same wind direction, reflecting the characteristics of sources. The Ca/Ti and K/Ti ratios of aerosols from different directions are significantly different, and can be used as a tracer for aerosols source. **Conclusions** The mass percentages of carbon components, water-soluble ions and crustal components in external aerosols in winter in Kunming were $39.9\% \pm 3.3\%$, $24.4\% \pm 9.0\%$ and $23.7\% \pm 9.2\%$, respectively. External aerosols in winter in Kunming mainly originated from Pu'er, Honghe area in southwest Yunnan Province and Qujing area to the northeast Kunming. Mass concentration of PM_{2.5} from the northeast direction of Kunming was $(29.3 \pm 7.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, about 21% higher than those from southwest Yunnan ($(24.1 \pm 6.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). The average content of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ in former was about twice that of the latter; Ca/Ti and K/Ti in the former are also obvious higher than the latter. Carbon and ionic components of long-range transport aerosols showed the characteristics of long-distance “aged” aerosols. The ratio of Ca/Ti and K/Ti reflects the characteristics of aerosol sources in different directions and can be used as tracer for aerosols source. **Recommendations and perspectives** The chemical composition of external aerosols in winter in Kunming is

obtained, these data can be used for estimating the contribution of external aerosols to the atmospheric PM_{2.5} in Kunming City, and then for understanding the sources of atmospheric particulate matter in Kunming City.

Key words: upwind; OC/EC; water-soluble ions; element

高浓度 PM_{2.5} 导致的“雾霾”事件是当前我国大多数城市面临的首要环境问题之一。大范围、高浓度的 PM_{2.5} 不仅使城市空气质量严重恶化, 能见度急速降低, 有些甚至会严重影响到居民的生产生活, 造成巨大的经济健康损失(曹军骥, 2012)。昆明是我国空气质量较好的地区之一, 其空气质量多年来始终保持着 90% 以上优良天数的良好记录, 大气细颗粒物年平均浓度也始终在我国空气质量二级标准以上(王红梅和黄晓, 2010)。近年来, 随着昆明市及周边地区经济的快速发展, 其空气质量有明显的恶化趋势, 特别是在冬季, 明显的污染事件时有发生, 该地区的空气质量前景不容乐观(段燕楠等, 2018)。对昆明市大气 PM_{2.5} 来源已有一些研究, 主要集中在局地排放上。例如: Shi et al (2016) 分析了昆明市 2014—2015 年 PM_{2.5} 的化学组分特征, 认为 PM_{2.5} 主要来自一次排放; 杨健等(2017)针对昆明市 2014 年 PM_{2.5} 中的碳组分的来源进行研究, 表明机动车和燃煤是昆明地区碳气溶胶最主要来源, 年均贡献为 51.3%。

昆明市地处我国西南的云贵高原, 属低纬度高原季风气候。冬季受北半球中纬度南支西风的控制, 风速大部分在 $3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上, 区域输送对昆明市大气气溶胶具有不可忽视的作用。毕丽玫(2015)研究了 2013—2014 年昆明市大气 PM_{2.5} 污染特征与气象条件的相关性, 发现高原城市 PM_{2.5} 及无机元素受风向影响较大, PM_{2.5} 和无机元素高浓度的主要影响风向是西南风偏西, 昆明市 PM_{2.5} 浓度可能受到位于昆明西南方向安宁工业区的影响; Zhu et al (2016) 观测到春季缅甸生物质燃烧产生的生物质气团被抬升, 通过盛行的西风输送到我国西南部的现象。然而, 关于昆明市外来源气溶胶的理化特征尚未见报道, 更无法定量评估外来输入对市区大气气溶胶质量和化学组分的贡献。

本研究观测了冬季典型天气下昆明市主城区上风向大气气溶胶的主要化学组分(碳组分、水溶性离子、无机元素等), 结合气象要素分析, 表征了昆明市外来输入气溶胶的化学特征, 为定

量评估外来源对昆明市大气气溶胶化学组分的影响以及理解昆明市大气污染的成因提供依据。

1 实验方法

1.1 采样地点和样品收集

采样点($24^{\circ}52'02''\text{N}$, $102^{\circ}51'14''\text{E}$)设于云南师范大学呈贡校区内, 采样器安装在旅游与地理学院五楼楼顶, 距离地面高度约 20 m。采样区域位于主城区东南约 30 km(图 1), 是昆明近几年规划建设的大学城, 无工业布局。昆明市三面环山(东、西和北), 向南开口, 受大气环流的影响, 冬季城市范围内风向由南向北, 故本研究的采样点实际上位于主城区上风向。

气溶胶采样时间从 2017 年 11 月 1 日开始至 2017 年 12 月 6 日结束, 持续一个多月。采样使用流量为 $38.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 PM_{2.5} 采样器(意大利, AMS Analitica Dust Check DPM16)。每个样品的采集时间为当日上午 08 : 00 至次日上午 08 : 00, 持续 24 h。采样滤膜为直径 47 mm 的石英滤膜(Whatman, 英国), 采样前将石英滤膜在 780°C 马弗炉中焙烧 3 h, 去除有机杂质。

1.2 样品的分析

滤纸在采样前后均用百万分之一电子天平(Sartorius ME 5-F, 德国)进行质量分析。每次称量前, 滤膜在恒温($20\text{--}23^{\circ}\text{C}$)恒湿(RH 35%—45%)箱中放置 24 h 以上至恒重。每个样品至少需要称量 2 次以上, 直至最后 2 次称量结果质量差小于 $15 \mu\text{g}$ 。称重后的滤膜保存于聚苯乙烯皮氏皿中, 用聚乙烯封口袋密封, 冷藏于 4°C 的冰箱内待分析。

采用 Epsilon 5 能量色散 X 射线荧光分析仪(ED-XRF)(PANalytical, 荷兰)分析气溶胶颗粒物中的元素。由于石英滤纸具有较高的元素背景, 所以大部分元素测定的结果是无效的, 本研究只讨论了钾(K)、钙(Ca)、铁(Fe)、钛(Ti)和铅(Pb)等五种含量明显高于石英滤纸背景的元素。通过对美国国家标准与技术研究院(NIST)标准参考材料(SRM-2683)进行平行分析, 结果显示它们的不确定度均小于 10%。

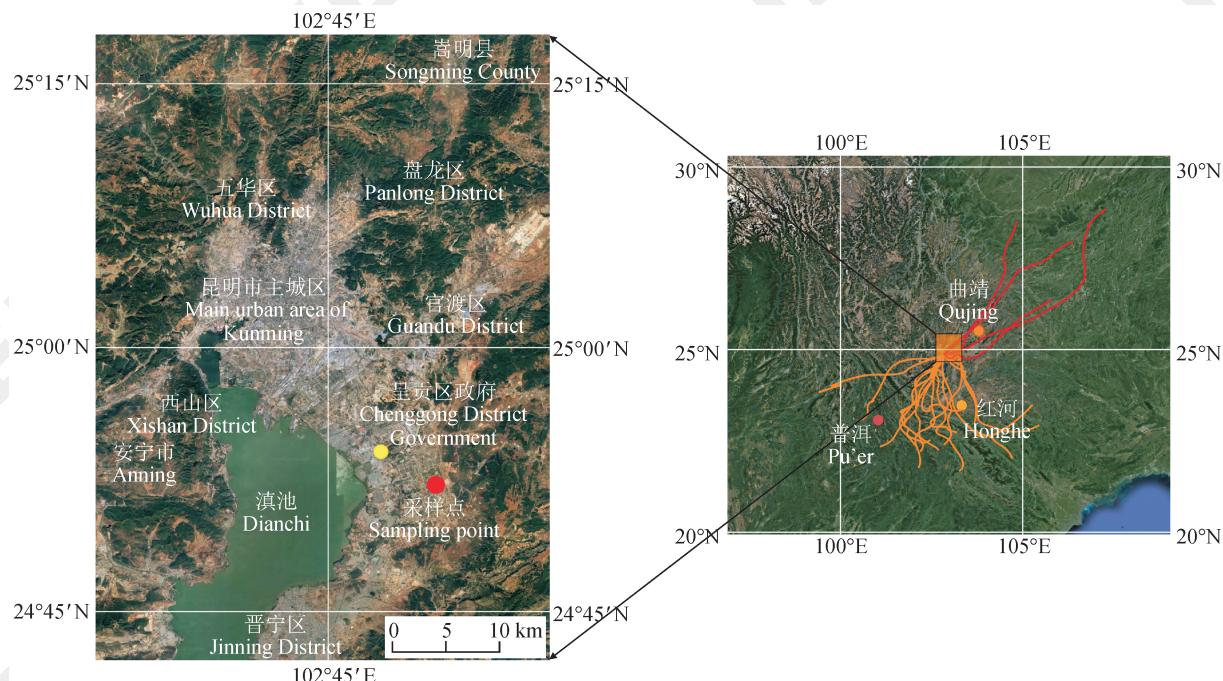


图 1 采样点位置及昆明市上风向污染天气过程后向轨迹模拟

Fig. 1 Sampling point position and backward trajectory simulation of the upwind polluted weather process in Kunming

利用 Dionex-600 型离子色谱仪 (Dionex, 美国) 测定主要水溶性离子含量。具体操作如下: 取四分之一滤膜放入 15 mL 离心瓶中, 加入 10 mL 去离子水 ($R > 18.2 \text{ M}\Omega$), 超声萃取 1 h, 脱色摇床振荡 1 h, 再用 0.45 μm 的过滤器过滤到进样瓶中待测。本研究测定了 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等 9 种离子, 详细分析方法及质量控制参见 Zhang et al (2011)。

采用 DRI Model 2001 热光碳分析仪 (Atmoslytic, 美国) 进行碳组分分析。采用 IMPROVE-A (Interagency Monitoring of Protected Visual Environment) 分析协议定义了 8 个碳组分 (OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、EC2、EC3 和 OP), 有机碳 (OC) 定义为 OC1+OC2+OC3+OC4+OP, 元素碳 (EC) 定义为 EC1+EC2+EC3-OP。详细的分析方法和质量控制参见 Chow et al (2011)。

气象数据 (包括温度、风速和风向等) 采用位于市区的巫家坝机场的自动观测数据, 数据从网站 (https://mesonet.agron.iastate.edu/request/download.phtml?network=CN_ASOS#, Iowa Environmental Mesonet, Iowa State University) 下载。

1.3 样品筛选

本研究主要目的是获取昆明市外来源气溶胶

的特征, 因此首先必须排除局地源气溶胶对采样点气溶胶的影响。如前所述, 研究点位于昆明市主城区上风向, 周围没有工业布局, 局地源主要为采样点以北市区污染物的输入, 这通常发生在寒潮天气导致市区风向转为西北风的天气情况下。其次是低风速的静稳天气, 市区气溶胶物质也可能通过近地面的扩散影响到采样点。因此, 本研究中主要排除两种情况下的样品: 西北风 (北偏西 45° 以内) 和低风速 (小于 $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)。由于每个样品采样时间为 24 h, 故采样过程中只要存在西北风和静稳天气时段, 样品均被筛选掉。

1.4 后向轨迹分析

为了表征采样期间外来输入气溶胶的具体来源, 使用 HYSPLIT4 模型对每个外来输入样品进行了 2 d 的回溯分析 (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, Maryland, United States)。使用垂直速度方法和再分析数据, 计算了从采样点 (北京时间 14 : 00) 开始在 10 m 高度处的空气质量轨迹, 流型每 6 h 更新一次。

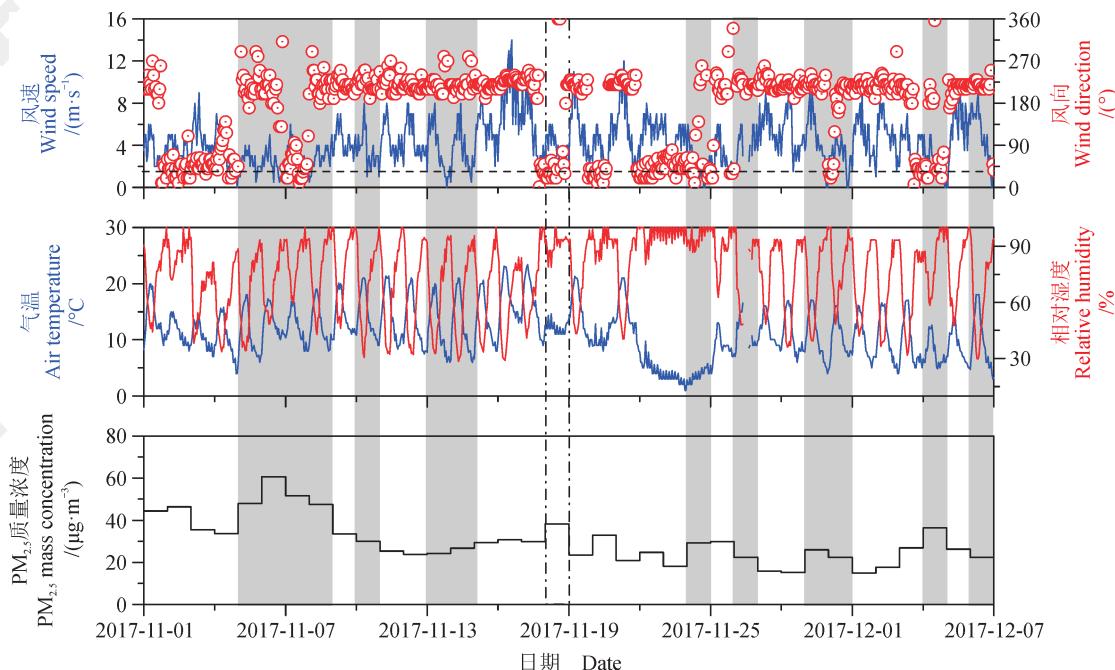
2 结果和讨论

2.1 外来源 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度

图 2 显示了采样期间主要气象要素和 $\text{PM}_{2.5}$ 质

量浓度的时间变化序列。采样期间，昆明市盛行西南风，平均风速 $4.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。期间出现过 2 次西北风，时间为 11 月 18 日 21 : 00—23 : 00 和 12 月 4 日 20 : 00—21 : 00；14 个低风速时段，分别为 11 月 5 日、6 日、7 日、8 日、10 日、13 日、14 日、24 日、26 日、29 日、30 日以及 12 月 4 日和 6 日夜间。

基于上述样品筛选标准，一共筛选出 20 个代表昆明外来输送的气溶胶样品，其中 16 个样品代表了西南方向输入的气溶胶，4 个样品代表东北方向输入的气溶胶。后向轨迹分析（图 1）显示西南方向输入气团主要来自云南西南部的普洱、红河一带，而东北方向输入的气团主要来昆明东北的曲靖等地。



图中灰色方框和虚线方框分别显示了风速小于 $1.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和风向为西北风的时段。

The grey box and dashed box show the period when the wind speed is less than $1.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and the wind direction is northwest wind, respectively.

图 2 采样期间呈贡 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度、近地面温度、相对湿度以及风参数的时间变化序列

Fig. 2 $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration, surface temperature, relative humidity (RH) and wind during the sampling periods at Chenggong site

表 1 总结了外来输入气溶胶 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度及其化学组分的特征。冬季昆明市外来输入气溶胶 $\text{PM}_{2.5}$ 的 24 h 质量浓度范围是 $14.8\text{--}35.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，平均值为 $(25.2 \pm 6.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。高于区域大气本底站（香格里拉） $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度（年均值 $18 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ）（邓聪等，2017），表明昆明市上风向大气存在一定程度的污染。

不同风向输入的气溶胶 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度存在差异。从东北方向输入的气溶胶 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度平均为 $(29.3 \pm 7.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，高于西南风方向输入的气溶胶 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度 $((24.1 \pm 6.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ 约 21%，反映了不同传输路径上大气污染程度的差异。昆明市以东是云南省重工业相对集中的区域，是云南省能源及其他重要矿产资源开采和加工基地（钟玉，2011）。相反，滇西南是我国生态保护重点

区域和西南生态安全屏障，以农作物为主的第一产业占比较大，森林覆盖率达 67%，工业污染源较少（刘滢，2019）。

2.2 外来源 $\text{PM}_{2.5}$ 碳组分的特征

外来源 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳（OC）含量为 $2.7\text{--}6.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，平均为 $(4.4 \pm 1.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 13.3%—19.4%（平均为 17.8%）。元素碳（EC）含量为 $0.6\text{--}1.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，平均为 $(1.1 \pm 0.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ，占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 3.7%—5.4%（平均为 4.4%）。有机物（organic matter, OM）化学组成目前仍无法全面测定，一般通过经验系数将 OC 的含量换算成 OM 的含量。考虑到外来源气溶胶受控于区域输送并经历了一定程度的老化过程，本文采用 2 作为 OM/OC 的比值（Andreae et al, 2008; 付晓辛，2015）。碳质气

溶胶, 包括有机物(OM)和EC的含量估计为 $5.9\text{--}14.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 $(10.0\pm 2.6) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,

占PM_{2.5}质量浓度的30.4%—43.5%, 平均值为 $39.9\%\pm 3.3\%$ 。

表1 昆明市冬季外来源PM_{2.5}及其化学组成
Tab. 1 PM_{2.5} and its chemical composition from Kunming City in winter

化学组分 Chemical composition	西南方向 Southwest direction (<i>n</i> =16)		东北方向 Northeast direction (<i>n</i> =4)		所有方向 All direction (<i>n</i> =20)	
	质量浓度 Mass concentration /($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	占PM _{2.5} 百分含量 Percentage of PM _{2.5} /%	质量浓度 Mass concentration /($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	占PM _{2.5} 百分含量 Percentage of PM _{2.5} /%	质量浓度 Mass concentration /($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	占PM _{2.5} 百分含量 Percentage of PM _{2.5} /%
PM _{2.5}	14.8—33.5 (24.1±6.0)	—	29.3—35.5 (29.3±7.8)	—	14.8—35.5 (25.2±6.5)	—
碳组分 Carbonaceous aerosol	OC	2.7—6.4 (4.3±1.1)	13.3—19.4 (17.8±1.7)	3.4—6.3 (5.1±1.3)	17.4—18.6 (17.6±0.7)	2.7—6.4 (4.4±1.1)
	EC	0.6—1.8 (1.1±0.3)	3.7—5.4 (4.4±0.5)	0.7—1.5 (1.2±0.4)	3.7—4.9 (4.1±0.6)	0.6—1.8 (1.1±0.4)
水溶性离子 Water-soluble inorganic ions	SO ₄ ²⁻	1.2—6.4 (2.6±1.6)	5.0—19.1 (10.6±4.7)	3.8—6.8 (5.5±1.3)	17.3—21.0 (19.0±1.5)	1.2—6.8 (3.2±1.9)
	NO ₃ ⁻	0.3—1.3 (0.6±0.2)	1.4—5.1 (2.6±1.0)	0.9—1.6 (1.4±0.3)	2.6—7.7 (5.0±2.1)	0.3—1.6 (0.8±0.4)
	NH ₄ ⁺	0.4—2.2 (0.9±0.7)	1.5—7.0 (3.6±2.0)	1.7—2.6 (2.1±0.4)	5.2—10.1 (7.5±2.2)	0.4—2.6 (1.1±0.8)
	K ⁺	0.1—0.5 (0.2±0.1)	0.6—1.4 (0.9±0.2)	0.1—0.4 (0.3±0.1)	0.6—1.1 (0.9±0.2)	0.1—0.5 (0.2±0.1)
Ca ²⁺	Ca ²⁺	0.4—0.9 (0.6±0.2)	2.1—3.4 (2.6±0.4)	0.2—1.2 (0.7±0.5)	1.0—3.5 (2.2±1.2)	0.2—1.2 (0.6±0.2)
	Na ⁺	0.1—0.3 (0.2±0.1)	0.5—1.1 (0.8±0.2)	0.1—0.3 (0.3±0.1)	0.8—1.0 (0.9±0.1)	0.1—0.3 (0.2±0.1)
	Mg ²⁺	<0.1 (0.05±0.01)	0.1—0.2 (0.2±0.0)	<0.1 (0.1±0.0)	0.1—0.2 (0.2±0.1)	<0.1 (0.1±0.0)
F ⁻	F ⁻	<0.1 (0.03±0.02)	0.1—0.2 (0.1±0.1)	<0.1—0.2 (0.1±0.1)	<0.1—0.5 (0.3±0.2)	<0.1 (0.04±0.04)
	Σ Ions	2.8—11.2 (5.3±2.7)	12.7—33.4 (21.4±7.3)	7.5—12.5 (10.3±2.1)	31.2—41.3 (36.0±4.2)	2.8—12.5 (6.3±3.3)
元素 Elements	K	0.2—0.6 (0.4±0.1)	1.2—2.0 (1.6±0.2)	0.2—0.7 (0.4±0.2)	0.9—1.9 (1.3±0.5)	0.2—0.7 (0.4±0.1)
	Ca	0.5—1.8 (1.0±0.4)	2.1—6.0 (4.2±1.2)	0.1—1.2 (0.8±0.6)	0.6—4.3 (2.5±1.7)	0.1—1.8 (1.0±0.4)
	Ti	<0.1 (0.04±0.02)	0.1—0.2 (0.1±0.0)	<0.1 (0.02±0.02)	<0.1 (0.1±0.1)	<0.1 (0.03±0.02)
	Fe	0.2—0.7 (0.4±0.1)	0.7—2.3 (1.6±0.4)	<0.1—0.4 (0.3±0.2)	0.2—1.3 (0.8±0.5)	0.2—0.7 (0.4±0.2)
	Pb	<0.1 (0.03±0.02)	0.1—0.2 (0.1±0.0)	<0.1 (0.05±0.03)	0.1—0.2 (0.2±0.1)	<0.1 (0.04±0.02)
						(0.1±0.0)

EC主要来源于燃烧过程, 通常被用作一次有机碳的示踪物。Han et al (2010)研究了热光法测定的不同EC组分性质, 并将其中的EC1-OP定义为烧焦EC(char-EC), EC2+EC3定义为烟炱EC(soot-EC), 发现不同排放源烧焦和烟炱的比

值(char-EC/soot-EC)差异性明显, 且不受二次有机碳(SOC)的影响, 可以示踪大气中碳气溶胶的来源, 其中: 机动车尾气排放的元素碳char-EC/soot-EC比值小于1; 煤和生物质燃烧排放的元素碳char-EC/soot-EC比值都较高, 但是煤排

放的碳 OC/EC 低。气溶胶 char/soot 为 2.4—15.6 (平均为 5.8), 且 OC/EC 为 3.1—5.1 (平均为 4.1), 接近生物质燃烧排放的碳组分特征 (Han et al, 2010), 表明外来源气溶胶中碳组分主要来自于生物质燃烧。OC 与 EC 具有明显的关系 ($R^2=0.83$) (图 3), 指示其与 EC 有共同来源 (Turpin and Huntzicker, 1995)。

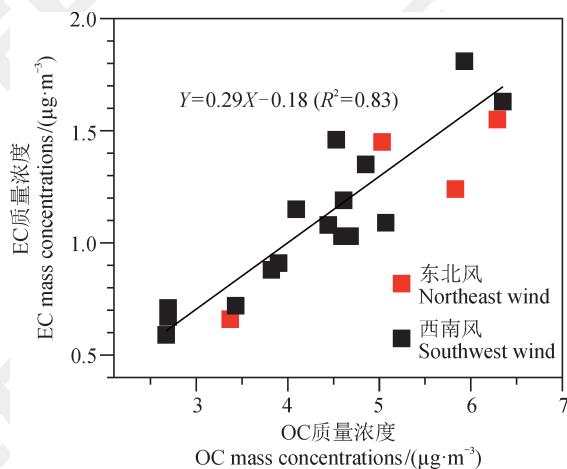


图 3 OC 和 EC 相关关系

Fig. 3 Correlation between OC and EC

一般认为, 当 OC/EC 比值大于 2 时, 存在明显二次有机气溶胶 (SOC) (Chow et al, 1996)。使用 Turpin and Lim (2001) 提出的经验公式 ($SOC=OC-EC\times(OC/EC)_{pri}$) 估算了 SOC 的含量, 其中 $(OC/EC)_{pri}$ 选取采样期间 OC/EC 比值的最小值 3.1, 计算得到 SOC 为 0.3—2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 OC 的 5.2%—39.1% (均值为 23.2%), 表明气溶胶从源区到采样点经历了长时间老化过程。

两个风向 $\text{PM}_{2.5}$ 的碳组成没有明显的差别, 西南风方向 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 的占比平均值分别为 17.8% 和 4.3%, 东北风方向 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 占比平均值分别为 17.6% 和 4.1%, 说明两个风向气溶胶中碳组分的来源是相同的。

2.3 外来源 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性离子特征

水溶性无机离子总质量浓度为 2.8—12.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 $(6.3\pm3.3)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 12.7%—41.3%。主要阴离子 SO_4^{2-} 的平均浓度为 $(3.2\pm1.9)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 12.3%。 NO_3^- 平均浓度为 $(0.8\pm0.4)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 3.1%。 Cl^- 含量在大部分气溶胶样品中低于

仪器的最低检测限。主要阳离子为 NH_4^+ (平均值为 $(1.1\pm0.8)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 4.4%), 其次是 Ca^{2+} (平均值为 $(0.6\pm0.2)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 2.5%)。 K^+ 平均值为 $(0.2\pm0.1)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 0.9%。阳离子与阴离子的电荷当量浓度显示出显著的相关关系, 相关系数接近 1 (图 4), 说明本研究几乎测定了全部的水溶性离子。阳离子与阴离子的比值约为 1.1, 表明昆明市外来源气溶胶呈碱性。

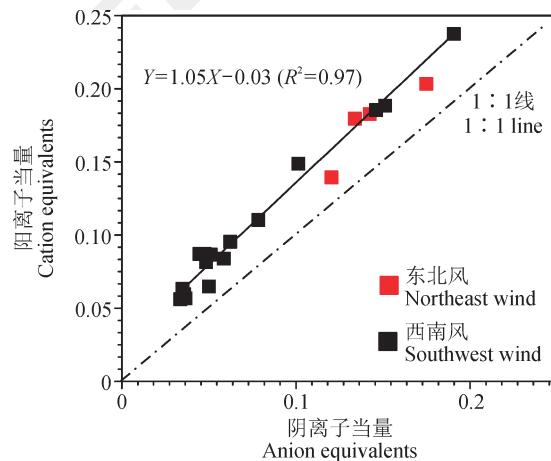


图 4 阴离子和阳离子电荷当量浓度的对比

Fig. 4 Comparison of anion and cation charge equivalent concentrations

K^+/K^+ 的比值为 0.4—0.9, 明显高于地壳源气溶胶中 K^+/K^+ 比值 (小于 0.1) (Watson et al, 2001), 与生物质燃烧气溶胶中 K^+/K^+ (接近 1) 比值接近 (Calloway et al, 1989), 表明生物质燃烧是 K^+ 的主要来源。生物质燃烧排放 K^+ , 同时也排放 Cl^- 。然而, 在大部分气溶胶样品中, Cl^- 的含量低于仪器的最低检测限。Li et al (2003) 研究了长距离传输中生物质燃烧气溶胶可溶性盐的演变, 发现气团中 Cl^- 含量随着传输距离的增加不断减少, 大约在燃烧源下风向 16 km 后, 90% 以上的 KCl 颗粒转化为 K_2SO_4 或硝酸盐。主要的大气化学过程是气团中的 KCl 颗粒不仅与 SO_2 发生光化学氧化和液相反应, 生成 K_2SO_4 颗粒物, 释放出气态 HCl ; 而且与 NO_x 光化学反应生成的气态 HNO_3 , 最终反应生成 KNO_3 。本文的结果表明外来源气溶胶是经历长距离传输的“老化”气溶胶。

不同方向来源 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的组成存在明显的差异, 主要表现在 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的

含量。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 在东北方向来源的 $\text{PM}_{2.5}$ 中平均含量分别为 $19.0\% \pm 1.5\%$ 、 $5.0\% \pm 2.1\%$ 和 $7.5\% \pm 2.2\%$ ，是西南方向来源 $\text{PM}_{2.5}$ 中含量的2倍左右。

2.4 外来源 $\text{PM}_{2.5}$ 元素特征

Ti是典型的地壳元素，外来源气溶胶 $\text{PM}_{2.5}$ 中Ti的质量浓度小于 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ （图5），平均值为 $(0.03 \pm 0.02) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，约占 $\text{PM}_{2.5}$ 的0.13%。Ti在云南表土中的含量中值约为0.58%（中国环境监测总站，1990），假设Ti全部来自于土壤，估计

采样期间大气中气溶胶土壤组分含量约为 $2.5\text{--}11.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，平均值为 $(5.9 \pm 2.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 $23.7\% \pm 9.2\%$ 。以云南表土作为参比系统，以Ti作为参比元素，利用Zoller et al (1974)公式计算了其他元素的富集因子： $\text{EF} = (X/\text{Ti})_{\text{气溶胶}} / (X/\text{Ti})_{\text{参比系统}}$ 。结果显示：Fe的富集因子为1.3，接近于1，主要来自于地表土壤；K、Ca和Pb的富集因子分别为4.6、108.3和181.1，明显大于1，表明人为活动已经明显地影响了该区域大气中这些元素的组成。

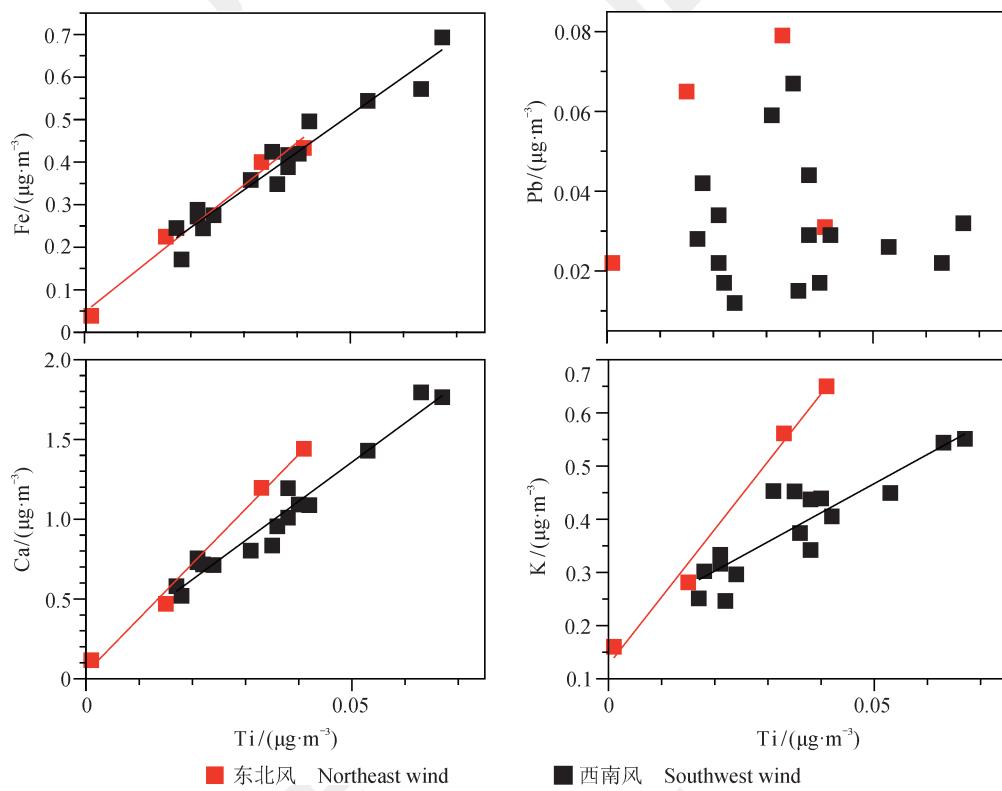


图5 $\text{PM}_{2.5}$ 中被测元素 Ti 与其他元素之间的关系
Fig. 5 The relationship between the measured element Ti and other elements in $\text{PM}_{2.5}$

Ti和Fe在所有的样品中具有很好的相关性，支持了它们均来自土壤这一结论。Ca、K与Ti的显著相关关系仅出现在同一风向的气溶胶样品中，表明它们的组成反映不同来源气溶胶的属性。东北方向来源的气溶胶中 Ca/Ti 和 K/Ti 比值平均为 34.6 ± 2.3 和 17.4 ± 1.6 ，高于西南方向来源的气溶胶中 Ca/Ti (29.0 ± 3.6) 和 K/Ti (11.9 ± 2.8) 比值， Ca/Ti 和 K/Ti 比值可作为昆明不同风向气溶胶的示踪指标。

3 结论

昆明市冬季外来源气溶胶 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组

分、水溶性离子和地壳组分质量百分比分别为 $39.9\% \pm 3.3\%$ 、 $24.4\% \pm 9.0\%$ 和 $23.7\% \pm 9.2\%$ 。后向轨迹分析显示西南方向输入气团主要来自云南西南部的普洱、红河，而东北方向输入的气团主要来自云南省工业相对集中的曲靖等地。不同风向输入的气溶胶 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度和化学组成存在着明显的差异：东北方向输入的气溶胶质量浓度平均为 $(29.3 \pm 7.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，高于西南方向输入的气溶胶质量浓度（平均值 $(24.1 \pm 6.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ）约21%；前者 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 平均含量是后者的2倍左右；东北方向 Ca/Ti 和 K/Ti 也明显高于西南方向。外

来源气溶胶碳和离子组分显示长距离传输“老化”气溶胶的特征，元素的比值反映了气溶胶源的特征，可以用来指示气溶胶的来源。

参考文献

- 毕丽玫 . 2015. 高原城市昆明大气 PM_{2.5} 污染特征及与气象条件相关性分析研究 [D]. 昆明 : 昆明理工大学 . [Bi L M. 2015. The pollution characteristics of PM_{2.5} and the correlation analysis of meteorological conditions in plateau city of Kunming [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology.]
- 曹军骥 . 2012. 我国 PM_{2.5} 污染现状与控制对策 [J]. 地球环境学报 , 3(5): 1030–1036. [Cao J J. 2012. Pollution status and control strategies of PM_{2.5} in China [J]. *Journal of Earth Environment*, 3(5): 1030–1036.]
- 邓 聪 , 杨善党 , 王 健 , 等 . 2017. 高原省份城市空气质量状况统计分析及 PM_{2.5} 污染水平时空分布 [J]. 环境科学导刊 , 36(5): 40–43. [Deng C, Yang S D, Wang J, et al. 2017. Statistics and analysis of air quality situation and spatial distribution of PM_{2.5} in the plateau cities in Yunnan [J]. *Environmental Science Survey*, 36(5): 40–43.]
- 段燕楠 , 李晓鹏 , 杨芳园 . 2018. 昆明市 PM_{2.5} 污染的典型天气背景形势分析 [J]. 环境科学导刊 , 37(S1): 63–67. [Duan Y N, Li X P, Yang F Y. 2018. Analysis of typical weather characteristics of PM_{2.5} pollution in Kunming [J]. *Environmental Science Survey*, 37(S1): 63–67.]
- 付晓辛 . 2015. 珠江三角洲地区 PM_{2.5} 浓度组成变化及其对粒子酸度和消光的影响 [D]. 广州 : 中国科学院大学 (中国科学院广州地球化学研究所) . [Fu X X. 2015. Influence of PM_{2.5} major components on aerosol acidity and light extinction in the Pearl River Delta region [D]. Guangzhou: University of Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences).]
- 刘 澄 . 2019. 生态文明视域下普洱生态旅游可持续发展路径探析 [J]. 普洱学院学报 , 35(2): 36–38. [Liu Y. 2019. An analysis of the sustainable development path of Pu'er ecotourism from the perspective of ecological civilization [J]. *Journal of Pu'er University*, 35(2): 36–38.]
- 王红梅 , 黄 晓 . 2010. 20 年来昆明市环境空气质量变化趋势及影响因素分析 [J]. 环境科学导刊 , 29(2): 71–74. [Wang H M, Huang X. 2010. Trend of air quality and impacting factors of Kunming urban area since recent twenty years [J]. *Environmental Science Survey*, 29(2): 71–74.]
- 杨 健 , 丁 祥 , 刘 寅 , 等 . 2017. 高原城市昆明 PM_{2.5} 中碳组分污染特征及来源分析 [J]. 环境化学 , 36(2): 257–264. [Yang J, Ding X, Liu Y, et al. 2017. Characteristics and source analysis of carbonaceous components in PM_{2.5} at a plateau city, Kunming [J]. *Environmental Chemistry*, 36(2): 257–264.]
- 中国环境监测总站 . 1990. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京 : 中国环境科学出版社 . [China National Environmental Monitoring Centre. 1990. Background values of soil elements in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press.]
- 钟 玉 . 2011. 曲靖经济结构研究 [M]. 昆明 : 云南大学出版社 . [Zhong Y. 2011. Research on economic structure of Qujing [M]. Kunming: Yunnan University Press.]
- Andreae M O, Schmid O, Yang H, et al. 2008. Optical properties and chemical composition of the atmospheric aerosol in urban Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 42(25): 6335–6350.
- Calloway C P, Li S, Buchanan J W, et al. 1989. A refinement of the potassium tracer method for residential wood smoke [J]. *Atmospheric Environment*, 23(1): 67–69.
- Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, 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.
- Chow J C, Watson J G, Robles J, et al. 2011. Quality assurance and quality control for thermal/optical analysis of aerosol samples for organic and elemental carbon [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(10): 3141–3152.
- Han Y M, Cao J J, Lee S C, et al. 2010. Different characteristics of char and soot in the atmosphere and their ratio as an indicator for source identification in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(2): 595–607.
- Li J, Pósfai M, Hobbs P V, et al. 2003. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2, compositions and aging of inorganic particles [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D13). DOI: 10.1029/2002jd002310.
- Shi J W, Ding X, Zhou Y, et al. 2016. Characteristics of chemical components in PM_{2.5} at a plateau city, Southwest China [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(5): 4. DOI: 10.1007/s11783-016-0841-2.
- Turpin B J, Huntzicker J J. 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J].

- Atmospheric Environment, 29(23): 3527–3544.
- Turpin B J, Lim H J. 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass [J]. *Aerosol Science and Technology*, 35(1): 602–610.
- Watson J G, Chow J C, Houck J E. 2001. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995 [J]. *Chemosphere*, 43(8): 1141–1151.
- Zhang T, Cao J J, Tie X X, et al. 2011. Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: seasonal variations and sources [J]. *Atmospheric Research*, 102(1/2): 110–119.
- Zhu J, Xia X, Che H, et al. 2016. Study of aerosol optical properties at Kunming in southwest China and long-range transport of biomass burning aerosols from North Burma [J]. *Atmospheric Research*, 169: 237–247.
- Zoller W H, Gladney E S, Duce R A. 1974. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole [J]. *Science*, 183(4121): 198–200.

(上接 191 页)

- Cao J J, Wang Q Y, Chow J C, et al. 2012. Impacts of aerosol compositions on visibility impairment in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Environment*, 59: 559–566.
- Chen Z Y, Cai J, Gao B B, et al. 2017. Detecting the causality influence of individual meteorological factors on local PM_{2.5} concentration in the Jing-Jin-Ji region [J]. *Scientific Reports*, 7: 40735. DOI: 10.1038/srep40735.
- Ding Y H, Wu P, Liu Y J, et al. 2017. Environmental and dynamic conditions for the occurrence of persistent haze events in North China [J]. *Engineering*, 3(2): 266–271.
- Ge B Z, Sun Y L, Liu Y, et al. 2013. Nitrogen dioxide measurement by cavity attenuated phase shift spectroscopy (CAPS) and implications in ozone production efficiency and nitrate formation in Beijing, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(16): 9499–9509.
- He K B, Yang F M, Ma Y L, et al. 2001. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 35(29): 4959–4970.
- Jacob D J, Winner D A. 2009. Effect of climate change on air quality [J]. *Atmospheric Environment*, 43(1): 51–63.
- Lu X, Zhang L, Chen Y F, et al. 2019. Exploring 2016–2017 surface ozone pollution over China: source contributions and meteorological influences [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(12): 8339–8361.
- Shen J L, Tang A H, Liu X J, et al. 2009. High concentrations and dry deposition of reactive nitrogen species at two sites in the North China Plain [J]. *Environmental Pollution*, 157(11): 3106–3113.
- Shen R R, Schäfer K, Schnelle-Kreis J, et al. 2018. Seasonal variability and source distribution of haze particles from a continuous one-year study in Beijing [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 9(4): 627–633.
- Turšič J, Berner A, Podkrajšek B, et al. 2004. Influence of ammonia on sulfate formation under haze conditions [J]. *Atmospheric Environment*, 38(18): 2789–2795.
- Vehkamäki H, dal Maso M, Hussein T, et al. 2004. Atmospheric particle formation events at Värriö measurement station in Finnish Lapland 1998–2002 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(7): 2015–2023.
- Wang Y G, Ying Q, Hu J L, et al. 2014. Spatial and temporal variations of six criteria air pollutants in 31 provincial capital cities in China during 2013–2014 [J]. *Environment International*, 73: 413–422.
- Xie Y Y, Zhao B, Zhang L, et al. 2015. Spatiotemporal variations of PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations between 31 Chinese cities and their relationships with SO₂, NO₂, CO and O₃ [J]. *Particuology*, 20: 141–149.
- Xie Y, Dai H C, Zhang Y X, et al. 2019. Comparison of health and economic impacts of PM_{2.5} and ozone pollution in China [J]. *Environment International*, 130: 104881. DOI: 10.1016/j.envint.2019.05.075.
- Xu J, Zhang Q, Chen M, et al. 2014. Chemical composition, sources, and processes of urban aerosols during summertime in northwest China: insights from high-resolution aerosol mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(23): 12593–12611.
- Zhang F, Wang Z W, Cheng H R, et al. 2015. Seasonal variations and chemical characteristics of PM_{2.5} in Wuhan, central China [J]. *Science of the Total Environment*, 518/519: 97–105.