

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.02.2016061902

杨健, 丁祥, 刘寅, 等. 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, 2017, 36(2): 257-264.
YANG Jian, DING Xiang, LIU Yin, et al. Characteristics and source analysis of carbonaceous components in PM_{2.5} at a plateau city, Kunming[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2): 257-264.

高原城市昆明 PM_{2.5} 中碳组分污染特征及来源分析*

杨 健^{1,2} 丁 祥¹ 刘 寅¹ 米雪峰¹ 毕丽玫^{1,3} 施 择³
史建武^{1**} 韩新宇¹ 宁 平¹

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500; 2. 昆明市环境监测中心, 昆明, 650228;
3. 云南省环境监测中心站, 昆明, 650000)

摘 要 为研究昆明市大气细颗粒物(PM_{2.5})中碳组分特征,于2014年7月21—27日、2014年10月27—11月2日、2014年1月9—15日、2015年4月14—20日采集了昆明中心城区3个采样点的大气PM_{2.5}四季样品,采用IMPROVE热光分析法准确地测量了样品的有机碳(OC),元素碳(EC)及其中的8个碳组分含量,分析了OC和EC的时空变化特征、相关性关系及其比值特征,并采用因子分析方法研究了主要排放来源对总碳的贡献.结果显示,昆明城区的OC和EC年平均浓度分别为17.83±9.57 μg·m⁻³、5.11±4.29 μg·m⁻³,OC浓度显示冬季≈春季>秋季>夏季的变化趋势,EC浓度显示冬季>春季≈秋季>夏季的变化趋势,OC与EC浓度季节分布的不一致反映了两种不同性质碳组分排放源之间可能存在差异.从空间分布上来说,OC和EC均呈现金鼎山(工业区)>东风东路(交通密集区)>西山森林公园(清洁对照区)的特点,与PM_{2.5}的空间分布规律保持一致.OC和EC的相关性在冬、春季较显著,而夏、秋季的相关性较弱.二次有机碳(SOC)对OC的贡献率在金鼎山、东风东路和西山森林公园的3个采样点分别为25.8%、23.7%和47.7%,SOC是总有机碳的重要组成部分.因子分析表明,4个季节燃煤、汽油车、柴油机排放及生物质燃烧对碳气溶胶贡献显著,都是碳组分的重要来源之一.其中,在常年尺度上,机动车排放和燃煤的混合贡献了碳组分的51.3%,是昆明城区碳气溶胶的最主要来源.

关键词 PM_{2.5}, 有机碳, 元素碳, 二次有机碳, 来源.

Characteristics and source analysis of carbonaceous components in PM_{2.5} at a plateau city, Kunming

YANG Jian^{1,2} DING Xiang¹ LIU Yin¹ MI Xuefeng¹ BI Limei^{1,3}
SHI Ze³ SHI Jianwu^{1**} HAN Xinyu¹ NING Ping¹

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China;
2. Kunming Environmental Monitoring Center, Kunming, 650228, China;
3. Yunnan Environmental Monitoring Center, Kunming, 650000, China)

Abstract: The purpose of this study was to investigate the characteristics of carbonaceous components in PM_{2.5} at three sites of Kunming. PM_{2.5} samples were collected during July 21 to 27, 2014 (Summer), October 27 to November 31, 2014 (Autumn), January 9 to 15, 2014 (Winter) and April 14 to 20, 2015 (Spring). Organic carbon (OC), elemental carbon (EC) and the eight

2016年6月19日收稿(Received: June 19, 2016).

* 国家自然科学基金(201207055, 21567012)和云南省科技厅社会发展科技计划项目(2012CA016)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (201207055, 21567012) and The Society Development Science Plan in Yunnan (2012CA016).

** 通讯联系人, Tel: 15912128009, E-mail: shijianwu2000@sina.com

Corresponding author, Tel: 15912128009, E-mail: shijianwu2000@sina.com

carbon components were measured using thermal-optical method. And seasonal variation of OC and EC were investigated, the relationship between OC and EC and characteristics of OC/EC ratio were analyzed and compared. Factor analysis on the eight carbon fractions was performed to assess the main contribution to the total carbon emissions sources. Results show that the annual OC and EC concentrations in Kunming were $17.83 \pm 9.57 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and $5.11 \pm 4.29 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. OC concentrations displayed seasonal variation as winter $\approx$ spring > autumn > summer. EC concentrations decreased in the order of winter > spring $\approx$ autumn > summer. The seasonal distribution of OC and EC suggests that there may be different sources of carbonaceous component. From the spatial distribution, the concentrations of OC and EC decreased as Jinding mountain (JDM) > East Dongfeng road (DR) > West mountain (WM), consistent with the spatial distribution of $\text{PM}_{2.5}$. The OC/EC correlation coefficient is higher in winter and spring, while the correlation between summer and autumn is lower. The average concentrations of (secondary organic carbon) SOC accounted for 25.8%, 23.7% and 47.7% of OC at DR, JDM and WM, respectively. Results suggested that SOC was an important component of OC in $\text{PM}_{2.5}$ in Kunming. In general, vehicle exhaust, coal combustion and biomass burning were the important sources for carbonaceous aerosol in each season. Among them, a combination of vehicle exhaust and coal combustion contributed 51.28% of carbonaceous aerosol on the scale of the year, which were the major sources for carbonaceous aerosol in Kunming.

Keywords: $\text{PM}_{2.5}$, organic carbon, element carbon, secondary organic carbon (SOC), source.

大气颗粒物细粒子 $\text{PM}_{2.5}$ 直接影响到大气能见度^[1-2]、全球气候变化^[3-4]和人体健康^[5-7], 成为当前国内外许多城市面临的重要环境问题. 碳气溶胶主要包括有机碳 (Organic carbon, OC) 和元素碳 (Elemental carbon, EC)^[8-9]. 其中 EC 主要源于柴油、汽油和煤等燃料燃烧的直接排放以及天然气和生物排放; 而 OC 则包括由燃烧等过程直接排放的原生有机碳 (Primary organic carbon, POC) 和由前驱性气体在大气中经过复杂的化学反应 (气-粒反应) 而形成的次生有机碳 (Secondary organic carbon, SOC)^[10]. EC 的强吸光性会大大降低大气能见度^[11], OC 能吸收硫酸盐和硝酸盐而改变其吸湿性, 使大气中云凝结核数浓度增加, 从而间接影响地球辐射平衡^[12].

云贵高原城市昆明地区大气环境具有海拔高、气压低、太阳辐射强度高、蒸发量大、森林植被覆盖率高, 区别于东部平原城市的自然地理特点, 且目前缺乏对这一区域的系统观测和研究. 另外, 随着“一带一路”战略的实施和云南省作为面向东南亚桥头堡战略的深入推进, 昆明作为云南省的中心城市和唯一的大型城市具有与东部发达城市相似的城市化进程, 城市的快速扩张、工业的迅猛发展、交通的日渐发达, 也带来了日益严峻的环境污染问题. 毕丽玫、施择等^[13-14]对昆明城区 3 个样点的可吸入颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 中的无机元素组分和多环芳烃的分布特征以及颗粒物来源等方面进行了初步研究, 但目前有关昆明市 $\text{PM}_{2.5}$ 中的碳组分分布规律、污染特征等方面较为系统的研究还未见报导. 鉴于 $\text{PM}_{2.5}$ 目前已成为昆明市大气环境中的首要污染物, 进行 $\text{PM}_{2.5}$ 及其碳组分污染特征等方面的研究尤为必要. 因此研究昆明市气溶胶中的碳组分, 对了解气溶胶中二次组分的来源、形成及气溶胶颗粒在大气中的物理化学性质具有十分重要的意义.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 采样地点

本研究根据昆明市功能特点, 选取昆明市金鼎山 (Jinding Mountain, JDM)、东风东路 (East Dongfeng Road, DR)、西山森林公园 (West Mountain, WM) 的 3 个环境空气常规监测点作为环境样品采集点, 样品采样点位示意图如图 1 所示. 金鼎山 ($\text{E}102^\circ41'$, $\text{N}25^\circ00'$, 海拔 1920 m) 位于昆明市主城区西北部主要工业区, 功能区类别为 II 类; 东风东路 ($\text{E}102^\circ37'$, $\text{N}24^\circ57'$, 海拔 1900 m) 位于昆明市主城区交通密集区, 周围无工业污染源, 属于 II 类功能区. 西山森林公园 ($\text{E}102^\circ43'$, $\text{N}25^\circ24'$, 海拔 2300 m) 周围地势开阔, 作为昆明市的清洁对

照点,该点位于I类功能区内,周围无工业污染源.其中,3 个采样点两两之间距离不超过 13 km.

1.2 样品采集

采样时间分别为 2014 年 7 月 21—27 日(夏季)、2014 年 10 月 27—11 月 2 日(秋季)2014 年 1 月 9—1 月 15 日(冬季)、2015 年 4 月 14—20 日(春季),每天连续采样时间为 22 ± 1 h.样品通过 TH-150F 型中流量环境空气采样器采集,流量为 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,各采样点同步采样,共采集有效环境样品 84 个.采集样品的英微纤维滤膜(90 mm, Whatman 公司,英国)在使用前于 450°C 灼烧 4 h 后取出,以除去膜上原有的有机物和其他杂质.样品采集前后石英膜置于温度 20°C 和相对湿度 40% 的恒温恒湿箱内平衡 24 h,然后用电子微量天平(Sartorius, 0.01 mg , 德国)称量.采样后的滤膜用干净的膜盒装好密封后置于 -20°C 冰柜内直至分析.

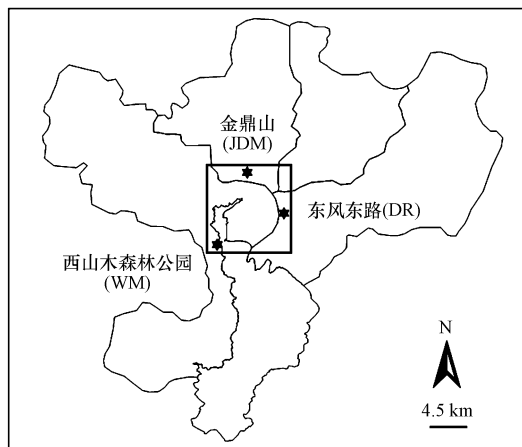


图 1 PM_{2.5} 采样点位示意图

Fig.1 Location of PM_{2.5} sampling sites

1.3 质量保证和质量控制

每次称重前滤纸恒温恒湿平衡 24 h,空白滤纸和采样滤纸 2 次的称重误差分别小于 $5 \mu\text{g}$ 和 $10 \mu\text{g}$,超过此范围均需重新称量.样品分析过程中的质量控制措施为:(1)样品分析前后,采用 CH_4/CO_2 标准气体对仪器进行校正;(2)每 10 个样品中随机抽出 1 个进行平行分析,每周进行 2 次标准样品的测量,标准样品的回收率为 98%—102%;(3)每周测量仪器的系统空白以及实验室空白.

1.4 OC 与 EC 样品分析

OC、EC 采用美国沙漠研究所(DRI)的 DRI Model 2001A 热光碳分析仪测定,该方法的主要测试原理是:在不同温度梯度及气体环境下,对样品加热使其转化为 CO_2 .所得 CO_2 经 MnO_2 催化还原为 CH_4 以用于火焰离子检测器(FID)检测,再辅以 633 nm 的氦/氖激光检测滤纸的反光光强以检测裂解碳(OPC)的产生,以获得 8 个不同碳组分(OC1、OC2、OC3、OC4、OPC、EC1、EC2、EC3)的浓度水平.从采样滤膜上截取适量面积(0.521 cm^2)圆形滤膜在无氧的纯 He 环境中,分别在 120°C (OC1), 250°C (OC2), 450°C (OC3) 和 550°C (OC4) 温度下进行加热,将滤纸上的颗粒态碳转化为 CO_2 ;然后再将样品在含 2% 氧气的氦气环境下,分别于 550°C (EC1), 700°C (EC2) 和 800°C (EC3) 逐步加热,此时样品中的 EC 释放出来.上述各个温度梯度下产生的 CO_2 ,经 MnO_2 催化,于还原环境下转化为可通过火焰离子化检测器(FID)检测的 CH_4 .样品在加热过程中,部分有机碳可发生碳化现象而形成黑碳,使滤膜变黑,导致热谱图上的 OC 和 EC 峰不易区分.因此,在测量过程中,采用 633 nm 的氦-氖激光监测滤纸的反光光强,利用光强的变化明确指示出 EC 氧化的起始点.OC 碳化过程中形成的碳化物称之为裂解碳(OPC).因此,当一个样品完成测试时,OC 和 EC 的 8 个组分(OC1、OC2、OC3、OC4、OPC、EC1、EC2、EC3)同时给出,IMPROVE 协议将有机碳定义为 $\text{OC1} + \text{OC2} + \text{OC3} + \text{OC4} + \text{OPC}$,将 EC 定义为 $\text{EC1} + \text{EC2} + \text{EC3} - \text{OPC}$,TC 等于 $\text{OC} + \text{EC}$ ^[15].本方法 OC、EC 和 TC 的最低检测限分别为 0.82 、 0.19 、 $0.93 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$;测量范围 0.2 — $750 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$.

1.5 气象数据的收集

3 个采样点的同步气象数据(温度、相对湿度、风速、压强、能见度、降雨量)从昆明市气象局获取.观测期气象状况图 2 给出了 2014—2015 年观测期内昆明城区的各项气象因子的变化状况.春季相对湿度较低,平均相对湿度只有 50%,夏、秋季较高,平均相对湿度分别为 78%、79%,冬季相对湿度的水平居中且变化幅度相对较大.春季平均风速最大,达到 $3.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,冬季风速居中,但冷锋过境时易出现大风天气,因此有明显的变化幅度,夏、秋季风速相对较缓,夏季平均风速最低,为 $1.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.降水则主要集中在夏季,约占观测期内降雨量的 72%.从图 2 可以看出秋、冬季气压偏高,容易形成逆温层,湍流运动尤其是其垂直运动受到抑制,大气扩散能力减弱,不利于污染物的扩散;其次为春季和夏季;夏季则主要为低气压,湍流运动活跃,空气对流强,利于污染物的扩散^[16].

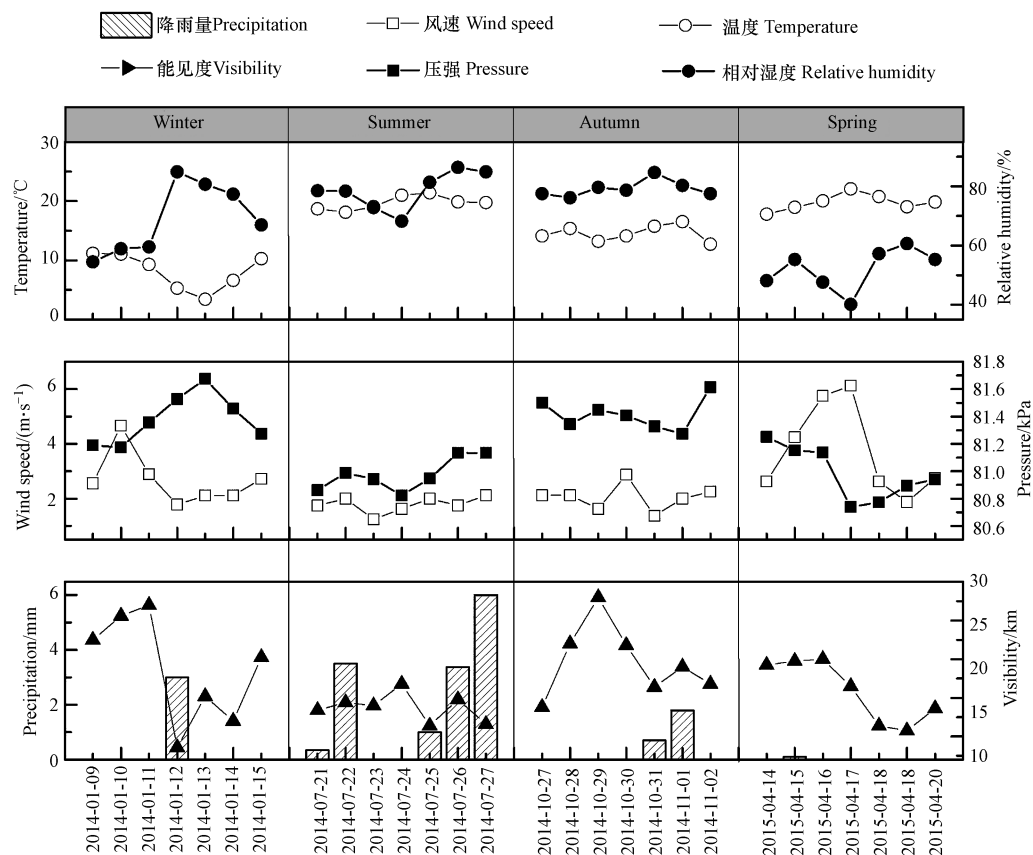


图 2 采样期间昆明城区的各项气象因子的变化状况

Fig.2 Various meteorological factors of Kunming during the sampling period

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 PM_{2.5}、OC 和 EC 浓度总体特征

昆明城区春、冬季大气颗粒物污染严重,质量浓度分别为 $105.88 \pm 48.03 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $92.66 \pm 51.56 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,夏、秋季污染较轻,质量浓度分别为 $72.19 \pm 30.26 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $74.73 \pm 41.39 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.PM_{2.5}的质量浓度的年均值 $86.37 \pm 44.78 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,超过 GB 3095—2012《环境空气质量标准》中的年二级标准阈值 ($35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).昆明城区的 OC 和 EC 年平均浓度分别为 $17.83 \pm 9.57 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $5.11 \pm 4.29 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,根据 Turpin 等^[17]研究的建议,总碳气溶胶(TCA, total carbon aerosols)可通过公式 $\text{TCA} = \text{OC} \times 1.6 + \text{EC}$ 得到. TCA 的质量浓度在 PM_{2.5}中百分含量为 39.9%,说明含碳组分是 PM_{2.5}的重要组成部分之一.各个季节的含量又各有不同,春夏秋冬四季分别为 39.6%、35.5%、43.9%、39.9%.其变化为秋季>冬季≈春季>夏季,此季节分布现象说明秋季生物质燃烧比较集中,使碳气溶胶排放量增加,再加上秋季 PM_{2.5}的浓度较低,导致秋季 TCA 比重比较高.而夏季受气象条件(如:降雨、大气稳定度)影响较大,从而造成夏季总碳气溶胶在 PM_{2.5}中的含量较低.

2.2 PM_{2.5}中 OC 和 EC 的时空变化特征

PM_{2.5}、OC 和 EC 的季节变化特征如图 3 所示,全市大气细颗粒物中 OC 和 EC 季度平均浓度的最大值均出现在冬季,最小值出现在夏季.从图 3 还可以看出,全市 OC 浓度显示冬季≈春季>秋季>夏季的变化趋势,反映了昆明城区在这 4 个季节排放源比较多样,气象条件的变化亦较大. EC 浓度显示冬季>春季≈秋季>夏季的变化趋势,OC 与 EC 浓度季节分布的不一致反映了两种不同性质碳组分排放源之间可能存在差异.虽然昆明地区冬季不存在集中式燃煤供暖,但存在较多的居民无组织燃煤取暖和烹饪的烟气排放,因此冬季燃煤取暖大大增加了碳气溶胶的排放量,另外机动车低温启动也会导致碳气溶胶

排放增多.同时,夏季大气混合层高度较高、大气稳定度差,且降水频繁,所有这些因素都会降低夏季大气中的污染物浓度.OC 冬季/夏季浓度比为 1.53,EC 冬季/夏季浓度比为 3.37,EC 冬季浓度的增幅高于 OC,说明昆明地区在冬季燃煤量的增加对 EC 的影响超过 OC.值得注意的是,在西山森林公园采样点,OC 的浓度呈现夏季高于其他季节的现象,这可能是由于该采样点森林覆盖率高,无明显污染源,而且在夏季强光照、强紫外线辐射、日照时间长等条件作用下,导致来自植物排放的挥发性有机物(VOCs)的二次转化对夏季 OC 浓度的贡献非常明显.从空间分布上来说,OC 和 EC 均呈现金鼎山(工业区)>东风东路(交通密集区)>西山森林公园(清洁对照区)的特点,与 PM_{2.5}的空间分布规律保持一致.

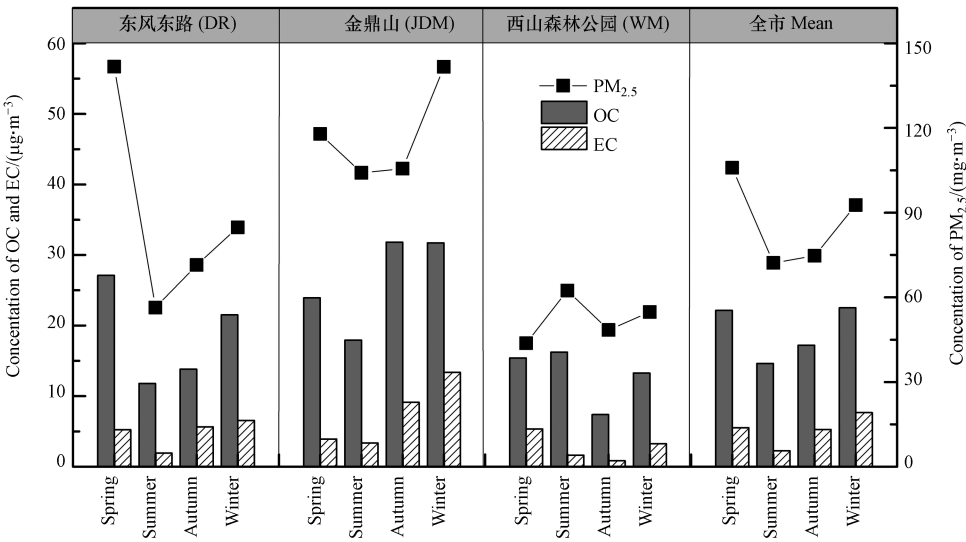


图 3 PM_{2.5}、OC 和 EC 在 3 个采样点的季节浓度变化
Fig.3 Seasonal variation of PM_{2.5}, OC and EC at three sites in Kunming

2.3 OC 与 EC 的相关性及比值特征

大气颗粒物中的 OC 除污染源直接排放的一次有机气溶胶外还可以来自挥发性有机物经光化学反应而产生的二次有机气溶胶,而 EC 由化石燃料或生物质等的不完全燃烧产生,只存在于一次气溶胶中^[17-18].利用 OC 和 EC 的相关性研究可以在一定程度上区分含碳气溶胶粒子的来源.图 4 为上述 3 个采样点 PM_{2.5}中 OC 和 EC 的相关性分析,从中可以看到,OC 和 EC 的相关性在冬、春季比较好,而夏、秋季的相关性较差.

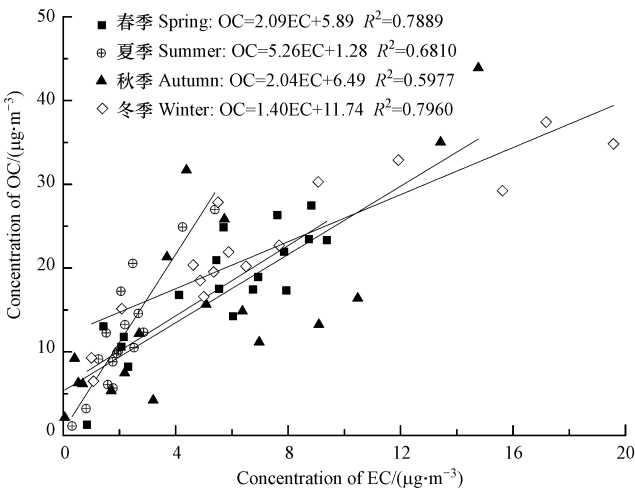


图 4 不同季节 PM_{2.5}样品中 OC 和 EC 的相关性分析
Fig.4 Relationship between OC and EC concentration in PM_{2.5} samples during four seasons in Kunming

冬、春季 OC、EC 较好的相关性说明这 2 个季节含碳气溶胶的来源相对稳定,冬季可能主要来自于机动车尾气与较高燃煤量的联合贡献.春季 OC 与 EC 的相关性也较高,虽然春季有粉尘来源,但 OC、EC 在粉尘中的含量较低,所以对两者的相关性影响不大.夏季 OC 与 EC 的相关性较低,且碳气溶胶的排放源相对较单一,表明夏季二次有机碳形成对其有明显影响.秋季除了受机动车尾气和生物质燃烧的两个来源的影响外,二次有机碳形成同样对其有明显影响.

表 1 列举了昆明城区四季 3 个采样点以及全市的平均 OC/EC 比值.夏季的 OC/EC 比值最高,冬季为最低,冬季气态有机前体物浓度高,在特定天气条件下也会形成大量的二次有机物.已有研究表明^[19-21],温度是影响污染物二次转化的重要因子,昆明城区夏季较冬季温度高、光照强,大气光化学活性高,有利于二次有机物的形成,因此夏季 OC/EC 比值最高.西山森林公园各季节的 OC/EC 比值均高于金鼎山和东风东路,这主要是因为东风东路更多地受汽油车尾气等交通源的影响,金鼎山更多受燃煤和柴油车尾气的影响,而西山森林公园位于昆明西北郊区,除受城区污染外受森林植物排放的挥发性有机物(VOCs)的二次转化影响更大.

表 1 昆明城区 PM_{2.5} 中 OC、EC 和 SOC 的季节平均浓度

Table 1 Average concentrations of OC/EC, SOC and SOC/OC at three sites in Kunming in different seasons

采样季节 Seasons	采样地点 Sample site	OC/EC	SOC/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	(SOC/OC)/ %	采样季节 Seasons	采样地点 Sample site	OC/EC	SOC/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	(SOC/OC)/ %
春季 Spring	DR	6.09±2.04	6.55±3.63	24.1	秋季 Autumn	DR	2.44±1.09	4.83±6.19	34.9
	JDM	5.15±2.43	4.31±3.01	18.2		JDM	3.49±2.63	9.01±8.67	28.3
	WM	1.77±2.55	6.31±3.03	40.9		WM	8.58±4.87	4.24±3.17	57.5
	Mean	3.12±2.72	5.82±3.34	25.6		Mean	3.27±2.31	7.29±7.51	42.3
夏季 Summer	DR	6.08±4.25	4.62±4.98	39.2	冬季 Winter	DR	3.28±1.43	3.79±2.76	17.6
	JDM	5.33±3.09	2.79±2.40	15.6		JDM	2.37±2.01	8.06±7.81	25.4
	WM	9.29±6.68	8.17±11.03	53.6		WM	4.67±2.56	3.17±3.24	22.2
	Mean	6.44±3.24	5.13±6.77	35.1		Mean	2.93±2.67	5.01±5.26	22.3

注: SOC: 二次有机碳 Second organic compound.

2.4 二次有机物的形成及 SOC 估算

由表 1 可知,在 4 个季节里每个采样点的 OC/EC 的均值均超过 2.0 且变化范围较大(除了春季西山森林公园采样点外),说明昆明城区在 4 个季节里均存在 SOC(二次有机碳).由于目前对 SOC 的定量并没有一种简单直接的计算方法,本研究通过各个季节 OC/EC 比值的最低值来估算 SOC 的含量.此方法的原理是认为每个季节里 OC/EC 的最低值所表征的正是该季节中一次污染物中 OC/EC 的比值,即大气中不存在 SOC 时 OC/EC 的值^[18,22].

$$\text{SOC} = \text{TOC} - \text{EC} \times (\text{OC/EC})_{\min}$$

式中, TOC 和 EC 分别是指各个 PM_{2.5} 样品中所含的 OC 和 EC 的质量浓度; $(\text{OC/EC})_{\min}$ 为各个季节里 OC/EC 的最低值,采样点 4 个季节的 OC/EC 的均值及相应的 SOC 平均含量见表 1.东风东路、金鼎山、西山森林公园等 3 个采样点 PM_{2.5} 中 SOC 的年平均浓度分别为 4.15±4.28 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、6.26±6.04 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 5.47±6.12 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,SOC 对 OC 的贡献率在 3 个采样点分别为 25.8%、23.7%和 47.7%,说明 SOC 是昆明城区大气细颗粒物中 OC 的重要组分,其中西山森林公园(郊区)的 SOC 贡献率比城区高 1.8—2.0 倍.从 SOC 浓度的季节变化看,显示秋季>春季>夏季≈冬季的变化趋势,与 OC 的季节分布差异很大.从表 1 还可以看出,秋季 SOC 对 OC 的贡献率最高,夏季的太阳光辐射和温度均比秋季高,为 SOC 的光化学生成提供更为有利的条件,但是降雨对 SOC 的影响比 OC 组分大,昆明地区冬、春季降雨少,夏季最多,秋季其次.而且夏季空气对流强、风速大,利于物质扩散稀释,所以在此气象条件下,SOC 浓度与 SOC 对 OC 的贡献率会出现秋季>夏季的变化趋势.

2.5 OC 和 EC 来源分析

对昆明城区 PM_{2.5} 中碳气溶胶的 8 个不同组分进行因子分析,可以在一定程度上实现对碳气溶胶的源解析.表 2 所示为 4 个季节的碳气溶胶 8 组分因子分析结果.Chow^[23-25]等的研究认为,OC1 和 OPC 在生物质燃烧样品中最丰富,OC2、OC3、OC4 及 EC1 是燃煤和机动车尾气中丰富的碳组分,EC2 和 EC3 是

柴油车尾气中丰富的碳组分.春季因子 1 中 OC2、OC3、OC4、EC1、OPC 作用显著,解释了碳组分的 55.5%,主要是燃煤与汽油车排放的贡献,因子 2 中 OC1 作用显著,解释了碳组分的 22.4%,主要是生物质燃烧和柴油车排放的贡献,2 个因子解释了碳气溶胶来源的 77.9%.夏季因子 1 中 OC2、OC3、OC4、EC1、EC2、EC3 和 OPC 作用显著,解释了碳组分的 53.4%,主要是汽油车和柴油车排放的贡献,因子 2 中 OC1、OC2 和 OC3 作用显著,解释了碳组分的 27.2%,主要是燃煤和生物质燃烧的贡献,2 个因子解释了碳气溶胶来源的 80.5%.秋季因子 1 中 OC3、OC4 和 EC3 作用显著,解释了碳组分的 35.5%,主要是燃煤和柴油、汽油车排放的贡献,因子 2 中 OC1、OC2 作用显著,解释了碳组分的 30.6%,主要是生物质燃烧贡献,2 个因子解释了碳气溶胶来源的 66.0%.冬季因子 1 中 OC2、OC3、OC4 和 EC1 作用显著,解释了碳组分的 51.1%,主要是燃煤和汽油车排放的贡献,因子 2 中 OC1 和 EC2 作用显著,解释了碳组分的 24.3%,主要是生物质燃烧和柴油车的贡献,2 个因子解释了碳气溶胶来源的 75.4%.全年因子 1 中 OC2、OC3、OC4、EC1 和 EC3 作用显著,解释了碳组分的 51.3%,主要是机动车排放和燃煤的贡献,因子 2 中 OC1 和 OPC 作用显著,解释了碳组分的 23.6%,主要是生物质燃烧的贡献,2 个因子解释了碳气溶胶来源的 74.9%.4 个季节燃煤、汽油车、柴油机排放及生物质燃烧对碳气溶胶贡献显著,都是碳组分的重要来源之一.其中,在春、冬季,燃煤与汽油车排放的混合是昆明城区碳气溶胶的最主要来源;在夏季,机动车尾气是昆明城区碳气溶胶的最主要来源;在秋季,生物质燃烧是昆明城区碳气溶胶的最主要来源;在常年尺度上,机动车尾气排放和燃煤的混合是昆明城区碳气溶胶的最主要来源.

表 2 因子分析结果
Table 2 Results of factor analysis

成分 Compositions	春季 Spring		夏季 Summer		秋季 Autumn		冬季 Winter		全年 Four seasons	
	因子 1	因子 2	因子 1	因子 2	因子 1	因子 2	因子 1	因子 2	因子 1	因子 2
	Factor 1	Factor 2	Factor 1	Factor 2	Factor 1	Factor 2	Factor 1	Factor 2	Factor 1	Factor 2
OC1	-0.136	0.942	-0.137	0.893	0.048	0.967	0.261	0.815	-0.074	0.968
OC2	0.820	0.503	0.601	0.770	0.118	0.971	0.933	0.273	0.971	0.049
OC3	0.969	-0.068	0.675	0.679	0.744	0.350	0.929	0.192	0.759	0.367
OC4	0.902	0.337	0.874	0.379	0.900	0.337	0.975	0.046	0.941	0.179
EC1	0.631	0.333	0.951	0.245	0.588	0.483	0.927	0.177	0.683	0.386
EC2	0.351	0.596	0.775	-0.096	0.598	-0.203	0.237	0.756	0.509	0.339
EC3	0.209	0.885	0.719	0.330	0.866	-0.234	-0.172	0.560	0.768	-0.141
OPC	0.832	-0.144	0.804	0.026	-0.061	-0.015	0.730	-0.329	-0.194	0.609
贡献值 Variance/%	55.53	22.37	53.35	27.19	35.47	30.56	51.09	24.30	51.28	23.57
特征值 Eigenvalue	4.443	1.790	4.268	2.175	2.838	2.445	4.087	1.944	3.466	2.042
来源 Source	燃煤和汽油车排放	生物质燃烧和柴油车排放	汽油车和柴油车排放	燃煤和生物质燃烧	燃煤和汽油、柴油车排放	生物质燃烧	燃煤和汽油车排放	生物质燃烧和柴油车排放	机动车排放和燃煤	生物质燃烧

3 结论(Conclusion)

- (1)昆明城区的 OC 和 EC 年平均浓度分别为 $17.83\pm9.57\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $5.11\pm4.29\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,TCA 的质量浓度在 PM_{2.5}中百分含量为 39.9%,说明含碳组分是 PM_{2.5}的重要组成部分之一.OC 与 EC 浓度季节分布的不一致,在西山森林公园采样点,OC 的浓度呈现夏季高于其他季节的现象.从空间分布上来说,OC 和 EC 均呈现金鼎山>东风东路>西山森林公园的特点,与 PM_{2.5}的空间分布规律保持一致.
- (2)OC 和 EC 的相关性在冬、春季比较显著,而夏、秋季的相关性较弱.SOC 的质量浓度秋季>夏季≈冬季>春季,秋季除了受机动车尾气和生物质燃烧的两个来源的影响外,二次有机碳形成同样对其有明显影响.SOC 对 OC 的贡献率在金鼎山、东风东路、西山森林公园 3 个采样点分别为 25.8%、23.7%和 47.7%,SOC 是总有机碳的重要组成部分.
- (3)对昆明城区 PM_{2.5}中碳气溶胶的 8 个不同组分进行因子分析可以在一定程度上实现对碳气溶胶的来源解析.因子分析表明,4 个季节燃煤、汽油车、柴油机排放及生物质燃烧对碳气溶胶贡献显著,都是碳组分的重要来源之一.在春季和冬季,燃煤与汽油车排放的混合分别贡献了碳组分的 55.5%和51.1%,

是这两个季节昆明城区碳气溶胶的主要来源;在夏季,机动车排放贡献了碳组分的 53.4%,是该季昆明城区碳气溶胶的主要来源;在秋季,生物质燃烧贡献了碳组分的 30.6%,是该季昆明城区碳气溶胶的主要来源;其中,在常年尺度上,机动车排放和燃煤的混合贡献了碳组分的 51.3%,是昆明城区碳气溶胶的最主要来源。

参考文献 (References)

- [1] FU X, WANG X, HU Q, et al. Changes in visibility with $PM_{2.5}$ composition and relative humidity at a background site in the Pearl River Delta region[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 40(2):10-19.
- [2] PUI D Y H, CHEN S C, ZUO Z. $PM_{2.5}$ in China: Measurements, sources, visibility and health effects, and mitigation[J]. *Particuology*, 2014, 13(2):1-26.
- [3] SILVA R, WEST J, ANENBERG S, et al. The impact of past and future climate change on global human mortality due to ozone and $PM_{2.5}$ outdoor air pollution[R]. *American Geophysical Union*, 2012.
- [4] ANENBERG S C, SCHWARTZ J, SHINDELL D, et al. Global air quality and health co-benefits of mitigating near-term climate change through methane and black carbon emission controls[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2012, 120(6):831-839.
- [5] ZHENG S, POZZER A, CAO C X, et al. Long-term (2001-2012) concentrations of fine particulate matter ($PM_{2.5}$) and the impact on human health in Beijing, China[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2015, 14(21):28657-28684.
- [6] SONG Y, ZHANG Y, DAI W. $PM_{2.5}$ sources and their effects on human health in China: Case report[J]. *Encyclopedia of Environmental Health*, 2011:606-613.
- [7] KENDALL M. Fine airborne urban particles ($PM_{2.5}$) sequester lung surfactant and amino acids from human lung lavage[J]. *American Journal of Physiology Lung Cellular & Molecular Physiology*, 2007, 293(4):1053-1058.
- [8] HO K F, LEE S C, CHAN, C K, et al. Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in HongKong[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37:31-39.
- [9] 黄虹,李顺诚,曹军骥等.广州市夏季室内外 $PM_{2.5}$ 中有机碳、元素碳的分布特征[J].*环境科学学报*,2005,25(9):1242-1249.
HUANG H, LEE S C, CAO J J, et al. Characterization of indoor/outdoor organic and elemental carbon in $PM_{2.5}$ during summer in Guangzhou city[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(9): 1242-1249 (in Chinese).
- [10] RAM K, SARIN M M. Day-night variability of EC, OC, WSOC and inorganic ions in urban environment of Indo-Gangetic Plain: Implications to secondary aerosol formation[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(2):460-468.
- [11] TIWARI S, SRIVASTAVA A K, BISHT D S, et al. Diurnal and seasonal variations of black carbon and $PM_{2.5}$, over New Delhi, India: Influence of meteorology[J]. *Atmospheric Research*, 2013, 125-126(3):50-62.
- [12] LIOUSSE C, PENNER J E, CHUANG C, et al. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1996, 101(14):19411-19432.
- [13] 毕丽玫,郝吉明,宁平,等.昆明城区大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的污染特征及来源分析[J].*中国环境科学*,2015,35(3):659-667.
BI L M, HAO J M, NING P, et al. Characteristics and sources apportionment of $PM_{2.5}$ -bound PAHs in Kunming[J]. *China Environmental Science*, 2015,35(3):659-667 (in Chinese).
- [14] 施旸,毕丽玫,史建武,等.昆明多风季节大气 $PM_{2.5}$ 污染特征及来源分析[J]. *环境科学与技术*,2014,37(12):143-147.
SHI Z, BI L M, SHI J W, et al. Characterization and source identification of $PM_{2.5}$ in ambient air of Kunming in windy spring[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(12):143-147 (in Chinese).
- [15] CHOW J C, WATSON J G, CHEN L W, et al. The IMPROVE_A temperature protocol for thermal/optical carbon analysis: Maintaining consistency with a long-term database[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2007, 57(9):1014-1023.
- [16] ZHU J, XIA X, CHE H, et al. Study of aerosol optical properties at Kunming in southwest China and long-range transport of biomass burning aerosols from North Burma[J]. *Atmospheric Research*, 2016, 169: 237-247.
- [17] TURPIN B J, LIM H J. Species contributions to $PM_{2.5}$ mass concentrations: revising common assumptions for estimating organic mass[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, 35(1): 602-610.
- [18] TURPIN B J, HUNT ZICKER J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS[J].*Atmospheric Environment*, 1995, 29(23): 3527-3544.
- [19] WANG T, NIE W, GAO J, et al. Air quality during the 2008 Beijing Olympics: Secondary pollutants and regional impact[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2010, 10(16):7603-7615.
- [20] AW J, KLEEMAN M J. Evaluating the first-order effect of intraannual temperature variability on urban air pollution[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2003, 108(D12):975-984.
- [21] ROTVIT L, JACOBSEN D. Temperature increase and respiratory performance of macroinvertebrates with different tolerances to organic pollution[J]. *Limnologia-Ecology and Management of Inland Waters*, 2013, 43(6):510-515.
- [22] CHU S H. Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(8):1383-1392.
- [23] CHOW J C, WATSON J G, KUHNS H, et al. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study[J].*Chemosphere*,2004,54:185-208.
- [24] CAO J J, WU F, CHOW J C, et al. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during all and winter of 2003 in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2005, 5:3561-3593.
- [25] CAO J J, LEE S C, HO K F, et al. Characterization of roadside fine particulate carbon and its eight fractions in Hong Kong[J].*Aerosol and Air Quality Research*,2006,6(2): 106-122.