

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2018121102

丁新航,梁越,肖化云,等.太原市采暖季清洁天与灰霾天 PM_{2.5}中水溶性无机离子组成及来源分析[J].环境化学,2019,38(6):1356-1366. DING Xinhang, LIANG Yue, XIAO Huayun, et al. Composition and source analysis of water-soluble inorganic ions of PM_{2.5} in clean and haze days during heating season in Taiyuan City[J].Environmental Chemistry,2019,38(6):1356-1366.

太原市采暖季清洁天与灰霾天 PM_{2.5} 中水溶性无机离子组成及来源分析^{*}

丁新航^{1,2} 梁 越^{1,2**} 肖化云^{1,2} 方小珍^{1,2} 肖 浩³

(1. 东华理工大学江西省大气污染成因与控制重点实验室,南昌,330013; 2. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 南昌,330013; 3. 贵州大学资源与环境工程学院,贵阳,550000)

摘 要 为探究太原市采暖季 PM_{2.5}水溶性无机离子组成及其来源,于 2017 年 11 月至 2018 年 3 月在太原城 区连续采集大气颗粒物 PM_{2.5}样品共 151 个,并于离子色谱仪中分析样品的 9 种水溶性无机离子(F⁻、Cl⁻、 NO₃⁻、SO₄²⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺).结果表明,太原市采暖季 PM_{2.5}质量浓度的平均值为 77.89 ± 47.16 µg·m⁻³,总水溶性无机离子质量浓度平均值为 53.21±29.76 µg·m⁻³,占 PM_{2.5}的 68.3%±23.3%,其中 SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺ 是 PM_{2.5}中最主要的离子成分,NH₄⁺ 在 PM_{2.5}中主要以 NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄与 NH₄Cl 等形式 存在,NH₄⁺、NO₃⁻、K⁺、SO₄²⁻和 Cl⁻等 5 种离子的爆发性增长对灰霾天污染贡献最大.随着气温回升,硫氧化率和 氮氧化率均有一定程度的升高,大气中存在明显的气溶胶二次转化过程.主成分分析表明,燃煤源和二次污染 源是太原市采暖季灰霾期间的主要污染源,土壤扬尘为清洁天的首要污染源,大气污染以固定污染源为主,移 动污染源为辅.后向轨迹模型显示,采暖季期间气团基本上来自本地和西北方向的内陆排放源. **关键词** 水溶性无机离子,来源解析,霾, PM_{2.5},太原市.

Composition and source analysis of water-soluble inorganic ions of $PM_{2.5}$ in clean and haze days during heating season in Taiyuan City

DING Xinhang1,2LIANG Yue1,2**XIAO Huayun1,2FANG Xiaozhen1,2XIAO Hao3(1. Jiangxi Province Key Laboratory of the Causes and Control of Atmospherie Pollution, East China University of the Technology,
Nanchang, 330013, China;2. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of the Technology,
School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, 550000, China)

Abstract: To research the composition and source of water-soluble inorganic ions of $PM_{2.5}$ in the heating season of Taiyuan city, a total of 151 samples of $PM_{2.5}$ were continuously collected from November 2017 to March 2018 in Taiyuan city, and nine water-soluble inorganic species (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+) in these samples were analyzed by using an ion chromatograph. The results showed that the mass concentrations of $PM_{2.5}$ and of total water-soluble inorganic ions were 77.89±47.16 $\mu g \cdot m^{-3}$ and 53.21±29.76 $\mu g \cdot m^{-3}$, respectively, and those ions accounted for 68.3%±23.3% of $PM_{2.5}$, among them, SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ were the most important ionic components in $PM_{2.5}$. NH_4^+ exists mainly in the form of NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4Cl in

Corresponding author, Tel:0791-82326524, E-mail:liangyue@ecit.cn

²⁰¹⁸年12月11日收稿(Received: December 11, 2018).

^{*}国家自然科学基金(41563001)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41563001).

^{* *} 通讯联系人, Tel: 0791-82326524, E-mail: liangyue@ecit.cn

 $PM_{2.5}$. The explosive growth of the five ions (i.e., NH_4^+ , NO_3^- , K^+ , SO_4^{2-} and Cl^-) were main contributors in haze days., As the temperature went up, the sulfur and nitrogen oxidation rate had a certain degree of elevation, demonstrating a significant aerosol secondary conversion processes in the atmosphere. The principal component analysis indicated that the coal source and the secondary pollution source were the main pollution sources in haze days, while the soil dust was the major pollution source in clean days. Air pollution of Taiyuan city were dominated by fixed pollution sources, supplemented by mobile pollution sources. The backward trajectory model showed that during the heating period air mass came mainly from inland emission sources of the local and of northwest directions.

Keywords: water soluble inorganic ions, source resolution, haze, PM2.5, Taiyuan City.

近年来随着经济的发展,中国快速的城市化和工业化导致大气环境逐渐恶化,由细颗粒物(PM_{2.5}) 为主要成分的灰霾污染事件频发,城市大气污染由于其对区域环境和人体健康的影响而成为全球关注 的焦点^[1].PM_{2.5}是空气中主要污染物,细颗粒物中的强酸性物质能长期悬浮在空中,利于形成灰霾并影 响能见度^[2],其他各种有害化学物质大都吸附在其表面上,通过呼吸道对人体的免疫功能等产生危害, 其对人体的危害程度与其成分、浓度、来源和粒径等有关^[34].水溶性离子是 PM_{2.5}的重要组成部分,占总 质量浓度的 30%以上,但因各地气象条件、能源结构等的不同,其组成结构和浓度水平存在较大差异^[5].

太原市位于山西省中北部的太原盆地,东、西、北三面环山,地形北高南低,太原是能源重工业化城市,地形和能源结构导致太原市空气污染严重^[6-7].每年11月至次年3月为采暖季,由于燃煤取暖以及冬季气候扩散条件较差,采暖季期间灰霾污染天气频发.因此研究采暖季细颗粒物及其水溶性离子的化学特征和来源组成,对于改善太原市的大气环境质量具有重要意义.

本文以太原市采暖季大气 PM_{2.5}为研究对象,对细颗粒物的 9 种水溶性无机离子(F⁻、Cl⁻、NO₃、SO₄²⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄)进行化学组分分析,并对比灰霾天与清洁天的离子特征差异,结合主成分分析和后向轨迹模型进一步阐述太原市 PM_{2.5}的污染特征及来源,为城市大气污染防治提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

采样点位于山西大学环境与资源学院楼顶(N 37°47′, E 112°34′),地处太原市小店区坞城路,位于 主城区内,周围分布学校,居民区以及火车站,无明显污染源,属于典型的城市环境.采样日期为 2017 年 11 月 1 日—2018 年 3 月 31 日,每日采样时间为上午 9 点到次日上午 8 点半,每日采集时长约 23.5 h,采 样流量 1.05 m³·min⁻¹.连续采集 5 个月共收集有效样品 151 套,记录采样时长,实况体积,标况体积,气 温,气压等相关参数,将每日采集的样品装进自封袋回收到实验室中称重,并采取避光密封低温保存.采 样滤膜为进口的石英滤膜 pall TissuquartzTM 7024 (203 mm×254 mm).

将 1/8 张采样膜置于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,加入 50 mL 超纯水定容,超声提取 30 min.之后 以 4200 r·min⁻¹离心 10 min,并用 0.22 μm 微孔滤膜过滤上清液.将收集的滤液置于冰箱中冷藏保存待 上机分析.

1.2 样品分析

大气 PM_{2.5}中水溶性无机离子的分析采用离子色谱法(Ion chromatography, IC),分析 F⁻、Cl⁻、NO₃、 SO₄²⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺ 等9种无机离子质量浓度.

阳离子分析:采用 Dionex Ionpac[™] CS12A 4 mm × 250 mm 色谱柱对阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺)进行分析,分析过程采用 20 mmol·L⁻¹的 MSA 淋洗液(流速为 1.0 mL·min⁻¹)进行等度洗脱,进样体积为 25 μL,分析时间为 12 min,以出峰面积进行定量.

阴离子分析:采用 Ionpac AS-11-HC 阴离子分析柱(250 mm × 4 mm)和 Ionpac AS-11-HC 阴离子保

护柱对阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₃、SO₄²⁻)进行分析,分析过程采用弱碱性的 KOH 进行梯度洗脱,进样体积为 25 μL,分析时间为 5 min,定量分析方法与阳离子相同.

1.3 质量控制

为去除滤膜中有机杂质对分析的影响,采样前将石英膜放入马弗炉内进行灼烧(温度为 450 ℃,时 长为 6 h),样品采集前后均放入干燥皿平衡 72 h 后再进行称重.在不开仪器的条件下收集 1 张空白膜 样品作为野外空白样品.滤膜在恒温恒湿的天平室中称重(精确到 0.1 mg,采样后滤膜两次称重误差小 于 0.5 mg).水溶性离子浓度测定后均进行空白校正,扣除采样、操作过程带入的污染,即样品值减去空 白值.样品测定过程中每 15 个样品加入 1 个标准样品进行测定,测标准样品(浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、 1、2、5、10 ng·L⁻¹),制作标准曲线时保证各离子的峰面积与浓度之间的相关系数在 99.9%以上,标准曲 线满足要求后进行测样.

1.4 主成分分析/绝对主因子得分法

主成分分析法(PCA)是统计学中一种简化数据集的技术,在尽量不损失原始信息的前提下将多个 变量通过线性变换以选出较少个数重要变量的多元统计分析方法,常用于定性识别大气颗粒物的主要 来源^[8].绝对主成分得分法(APCS)是通过主成分因子得分定量计算各因子的分担率^[9].

绝对主因子分析法的基本步骤为:首先计算原始数据的均值 C_i 和标准差 S_i ,并引入一个零样本,将 零样本标准化, $(Z_0)_i = \frac{0 - C_i}{S_i} = -\frac{C_i}{S_i}$.通过 SPSS 软件对原始数据进行主因子分析,并得到旋转载荷矩 阵和因子得分系数矩阵以及主因子得分.以标准差三角矩阵 S 与旋转载荷矩阵 A^* 相乘,即得到绝对因 子载荷矩阵 $C = S \times A^*$;以因子得分系数矩阵 B,即相关因子系数矩阵与零样本标准化值相乘,得到零样 本因子得分 $A_0 = B \times Z_0$,主成分因子得分 A_i 减去零因子得分得到绝对因子得分,APCS = $A_i - A_0$,最后绝对 主因子得分与绝对因子载荷矩阵相乘即得到结果.

1.5 后向轨迹来源分析

后向轨迹的图形制作利用(HYSPLIT)模式,作为一种直观了解大气气团及颗粒物运动轨迹的方法, 气流轨迹模拟已广泛应用于大气化学观测数据分析.该软件轨迹计算方法利用美国海洋与大气局 (NOAA)空气资源实验室(ARL)开发的拉格朗日综合轨迹模式的离线软件,结合全球数据同化系统 (GDAS)的全球气象数据作为气象参数输入聚类进行分析,是将样品或观测的变量进行分类的多元统 计分析方法.本研究运用聚类分析方法将采暖季观测期间每隔6h到达监测点的气团后推72h计算,用 于分析各气团的传输轨迹,进一步解析污染物的来源.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 阴阳离子平衡

大气颗粒物 PM_{2.5}中的酸碱性会对大气降水的 pH 值产生重要影响,既能够导致降水被酸化,也可以 使降水的酸碱性得到中和^[10].有研究表明,SO²⁻、Cl⁻、NO₃等阴离子可以增加颗粒物的酸性,NH⁴₄、Ca²⁺、 K⁺等阳离子可以增加颗粒物的碱性^[11].利用阴阳离子电荷平衡可以检验采样数据的有效性,确定太原 市 PM₂₅的酸碱性.所用的阴阳离子当量公式如下:

$$CE = \frac{Na^{+}}{23} + \frac{NH_{4}^{+}}{18} + \frac{K^{+}}{39.1} + \frac{2Mg^{2+}}{24.3} + \frac{2Ca^{2+}}{40}$$
(1)

$$AE = \frac{CI^{-}}{35.45} + \frac{NO_{3}^{-}}{62} + \frac{2SO_{4}^{2-}}{96} + \frac{F^{-}}{19}$$
(2)

根据公式(1)、(2)得出,本研究测得的阴阳离子相关系数公式为y=1.0145x+0.2786, $R^2=0.696$ (图1).CE/AE 值在处于 0.606—1.747 之间,平均值为 1.409,阴阳离子相关性(0.696),碱性离子对酸性离子中和较完全,水溶性无机离子总体呈弱碱性.





Fig.1 Charge balance of anion and cation in heating season in Taiyuan Cit

PM,5不同级别的质量浓度及其水溶性离子的组成特征 2.2

由于冬季气温较低,我国大部分地区采取燃煤供暖,因此采暖季是太原市乃至全国大气污染较为严 重的时期^[12],表1统计了近年来我国部分主要城市采暖季 PM,5及各离子质量浓度特征.观测期间太原 市的 PM,5质量浓度的平均值为 77.89±47.16 μg·m⁻³,超过我国《环境空气质量标准(GB3095—2012)》 二级日均值标准,明显低于 2014 年的冬季浓度值(189.9 µg·m⁻³),说明太原市大气污染虽然严重但有 所改善,这可能是近年来太原市落实"散煤清理"等一系列政策的原因(2017年太原市环境状况公报). 相比国内其他城市采暖季的数据,太原市 PM25浓度高于南京^[13]、上海^[14],与厦门^[1]相近.总水溶性无机 离子质量浓度平均值为 53.21±29.76 μg·m⁻³, 占 PM₂₅的 68.3%±23.3%, 与国内其他城市(北京: 36.7%^[11],厦门:24.4%^[1],徐州:40.9%^[15],济南:52.4%^[16])相比,太原 PM,5中水溶性无机离子浓度处 于较高水平.太原市采暖季各水溶性无机离子离子质量浓度的高低顺序为 SO₄²⁻>NO₃⁻>NH₄⁺>Ca²⁺>Cl⁻> K⁺>Na⁺>F⁻>Mg²⁺,其中 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 的平均质量浓度分别为 14.61±9.85 、13.75±10.39 、10.03± 8.21 μg·m⁻³, 分别占总离子质量浓度的 27.5%、25.8%、18.9% 和 PM, 5质量浓度的 18.8%、17.7%、12.9%, 说明这3种二次无机离子是 PM,;的主要组成部分,且 SO₄²⁻浓度略高于 NO₅ 浓度(图 2,表 2).

Table 1 Concentration characteristics of $PM_{2.5}$ and its ions in different cities ($\mu g \cdot m^{-3}$)												
地点 Location	年份 Year	PM _{2.5}	F-	Cl-	NO_3^-	SO_{4}^{2-}	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH_4^+	NO ₃ ⁻ / SO ₄ ²⁻
太原(本研究)	2017	77.89	0.43	5.55	13.75	14.61	1.31	1.27	6.23	0.39	10.03	0.96
太原 ^[19]	2014	189.9	0.78	14.15	12.22	25.70	1.74	0.92	4.52	0.36	15.82	0.31
北京[11]	2014	116.6	—	5.00	14.80	13.30	1.50	0.20	0.90	0.30	9.10	1.12
济南[16]	2015	158.3	—	3.70	21.30	27.80	1.40	2.30	0.80	0.20	18.90	0.77
兰州[20]	2013	141.0	_	8.10	14.62	16.24	1.68	1.44	3.12	0.81	11.93	0.90
徐州 ^[15]	2016	164.8	0.20	6.01	22.50	17.52	3.34	0.59	3.78	0.25	13.16	1.37
厦门 ^[1]	2014	77.8	0.07	1.47	5.49	3.94	0.50	0.19	0.38	0.03	4.29	1.40
南京 ^[13]	2017	55.1	_	2.01	19.80	15.52	1.22	0.38	0.24	0.08	11.97	1.28
上海[14]	2013	47	_	1.52	9.21	10.23	1.31	0.32	0.9	0.16	6.04	0.90

表1 不同城市采暖季 PM₂₅及各离子质量浓度特征 (μg·m⁻³)

根据 PM₂₅质量浓度将环境空气质量划分为 6 种级别^[17],分别为优(0-35 μg·m⁻³)、良(35-75 μg·m⁻³)、轻度污染(75—115 μg·m⁻³)、中度污染(115—150 μg·m⁻³)、重度污染(150—250 μg·m⁻³)、 严重污染(250 μg·m⁻³以上)^[18].其中太原市采暖季轻度污染有47 d,平均 PM₂₅质量浓度为 92.16 μg·m⁻³,中度污染有 20 d,平均 PM,、质量浓度为 132.57 μg·m⁻³,重度污染有 7 d,平均 PM, 质量 浓度为189.37 µg·m⁻³,严重污染有1d,其PM₂₅质量浓度为287.29 µg·m⁻³(表2).将各水溶性离子按不 同 PM_{2.5}质量浓度级别分析发现(图 2),在轻度污染、中度污染、重度污染和严重污染程度下,SO₄²⁻、NO₃、NH₄⁺这 3 种主要二次离子的质量浓度之和分别为 46.6 μ g·m⁻³、61.9 μ g·m⁻³、102.1 μ g·m⁻³和 138.8 μ g·m⁻³,分别占总水溶性无机离子(WSIIs)的 73.3%、74.6%、82.6%、90.2%,说明随着大气污染程度的增加,SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺等 3 种主要二次离子的贡献百分比也随之升高.PM_{2.5}中各水溶性无机离子的 平均质量浓度随污染程度增强而增大(图 2).

表 2 清洁天和各种污染天期间 PM_{2.5}及各离子质量浓度特征 (μg·m⁻³)

Table 2	Concentrations of	$PM_{2.5}$ and its ea	ch ions in clean d	ays and various po	flution days (µg·	m)
项目 Project	总体样本 Total sample	清洁天 Clean days	轻度污染 Light pollution	中度污染 Moderate pollution	重度污染 Highly pollution	严重污染 Severe pollution
样品数 Amount	151	92	47	20	7	1
$PM_{2.5}$	77.89±47.16	49.87±23.21	92.16±12.61	132.57±10.98	189.37±33.48	287.29
\mathbf{F}^{-}	0.43 ± 0.27	0.35 ± 0.17	0.47 ± 0.28	0.63 ± 0.37	0.49±0.31	0.25
Cl	5.55±3.84	4.05 ± 2.33	5.82 ± 3.38	9.70 ± 4.64	10.08±5.73	10.39
NO ₃	13.75±10.39	8.50 ± 6.18	17.79 ± 7.10	22.57±9.59	36.22±12.68	38.60
SO_4^{2-}	14.61±9.85	9.49 ± 4.03	17.00 ± 5.63	22.87±5.29	38.10±17.12	56.00
K ⁺	1.31±1.23	0.84 ± 0.54	1.66 ± 1.00	2.27±2.13	2.73±1.55	2.26
Na ⁺	1.27 ± 0.93	1.06 ± 0.64	1.59 ± 1.31	1.55±0.82	1.23±0.88	0.92
Ca ²⁺	6.23±2.06	6.02 ± 1.81	6.92 ± 2.46	6.45 ± 1.87	6.47±2.44	1.20
Mg ²⁺	0.39 ± 0.20	0.36±0.19	0.47±0.22	0.44 ± 0.21	0.45 ± 0.23	0.13
NH_4^+	10.03 ± 8.21	6.05±3.39	11.80 ± 4.75	16.44±7.18	27.79±15.63	44.23
NO ₃ ⁻ / SO ₄ ²⁻	0.94 ± 0.65	0.90 ± 0.75	1.10±0.45	1.00±0.38	1.12±0.56	0.69
WSIIs	53.21±29.75	36.53 ± 14.71	62.57±16.48	81.78±19.62	123.58±34.97	153.97



图 2 不同 PM_{2.5}浓度级别的主要水溶性离子质量浓度变化特征

(图中:折线分别为主要离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的浓度,

柱状图为 PM2.5不同级别的质量浓度, 饼图为各水溶性离子在 PM2.5 中所占的百分比)

Fig.2 Variation characteristics of main water-soluble ion mass concentration at different PM2.5 concentration levels

(In the figure, the fold lines are the concentrations of the main ions Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺,

the histogram is the mass concentration of different grades of PM2.5, and the pie chart is the percentage of each water-soluble ion in PM2.5)

2.3 气象条件对 PM25质量浓度及其水溶性离子的影响

PM_{2.5}及其水溶性无机离子不仅与人为活动有关,气象条件也是其重要的影响因素^[16].将太原市采 暖期间的 PM_{2.5}质量浓度及其主要的水溶性离子与气象参数进行相关性分析,结果表明(表 3),太原市 采暖季期间的 PM_{2.5}及主要水溶性离子组分与能见度均表现出极显著负相关,与相对湿度有较高的相关 系数;而风速与 PM_{2.5}和 Cl⁻浓度也呈极显著负相关,与其他组分的相关系数较低;温度与各组分的相关 系数同样较低.综上可以看出,太原市采暖期间 PM_{2.5}及主要水溶性离子受风速和相对湿度影响较明显, 湿度越大,其组分浓度越高;风速越大,PM_{2.5}与 Cl⁻的质量浓度越低;而 PM_{2.5}及其水溶性离子的浓度越 高,导致能见度降低.

	Table 3 Correlation between	n meteorological condition	s and water-soluble ions	of PM _{2.5}
组分	能见度	风速	温度	相对湿度
Component	Visibility	Wind velocity	Temperature	Humidity
PM _{2.5}	-0.692 **	-0.453 **	0.226 **	0.551 **
SO_4^{2-}	-0.619 **	-0.215 *	0.108	0.609 **
NO_3^-	-0.608 **	-0.184 *	0.286 **	0.624 **
NH_4^+	-0.546 **	-0.165 *	0.231	0.512**
Cl ⁻	-0.512 **	-0.442 **	-0.214 **	0.297 **
注 * ₽ < 0.0	5 * * D < 0.01			

表3 气象条件与 PM_{2.5}及主要水溶性离子的相关系数矩阵

注:*P<0.05, **P<0.01.

2.4 清洁天和灰霾天气下硫氧和氮氧的转化

SO₂和 NO₂不仅是形成硫酸盐和硝酸盐的重要前体物^[21],也是造成大气酸化的主要反应物^[22].硫酸盐的生成主要是通过非均相气粒转化和液相氧化两种途径,其中非均相气粒转化主要是与温度、太阳辐射强度和自由基有关,而液相氧化与相对湿度和氧化剂(金属氧化剂、过氧化氢和臭氧等)有关.硝酸盐的生成与硫酸盐类似^[23].大气中的 SO₂和 NO₄经过一系列化学和光化学反应分别生成 H₂SO₄和 HNO₃气体,当大气原生粒子浓度较高时会与 NH₃、NaCl 等反应生成二次粒子^[24].因此大气中的前体物 SO₂和 NO₄的含量及转化速率等条件是大气中 SO²₄ 和 NO₃ 质量浓度的重要影响因素.

通常用硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR)来表示 SO₂和 NO₂的二次氧化作用的程度.具体计算方 法见公式(1)、(2),其中离子浓度为当量摩尔浓度,单位为 μ eq·m⁻³.

$$SOR = \frac{n(SO_4^{2^-})}{n(SO_4^{2^-}) + n(SO_2)}$$
(1)

$$NOR = \frac{h(NO_3)}{n(NO_3) + n(NO_2)}$$
(2)

式中, $n(SO_4^{-1})$, $n(NO_5^{-1})$, $n(SO_2)$, $n(NO_2)$ 分别表示硫酸根、硝酸根、二氧化硫、二氧化氮的物质的量.计 算采暖季 SO₂、NO₂气体浓度平均值,并对照 SO₄⁻⁻、NO₅ 浓度得到相应的 SOR、NOR(图 3a,b),当 SOR 值 >0.1 时,二氧化硫会通过明显的光化学反应转化成硫酸根,这与二氧化氮转化成为硝酸根的机理 类似^[25].

太原市采暖季的 SO₂和 NO₂的平均浓度分别为 67.5 µg·m⁻³和 56.5 µg·m⁻³,分别高于环境空气二级 标准(60 µg·m⁻³、50 µg·m⁻³).清洁天气中平均 SOR 值为 0.118,NOR 值为 0.121,而在灰霾天气时期,平 均 SOR 值和 NOR 值则分别上升到 0.151,0.188.如图 3(a,b)所示,灰霾天气下各月份 SO₂和 SO₄²⁻显著 大于清洁天气,SOR 值变化较明显,其中 1 月灰霾天气 SOR 值低于清洁天气,这可能是由于 1 月太阳辐 射强度低和气温最低,不利于 SO₂的光化学反应及转化^[26].而采暖季清洁天与灰霾天的 SOR 值均大于 0.1,说明 SO₄²⁻ 有部分来源于二次污染物的转化.各月份的 NOR 值在灰霾天气显著高于清洁天气,表明 相对湿度较大更有利于 HNO₃气体在颗粒物表面形成 NO₃.SOR 与 NOR 的结果表明,太原市采暖季期间 存在明显的气溶胶二次转化过程,且温度和相对湿度对硫氧化率和氮氧化率均有一定影响.





2.5 清洁天和灰霾天 PM2.5 中水溶性无机离子组分来源分析

2.5.1 相关性分析

通过分析各无机离子间的相关性,初步分析其在气溶胶中的结合方式.结果如表 4 所示,二次离子 之间的相关系数均较高,NH₄⁺ 与 NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻表现出极显著相关,且 CE/AE 平均值为 1.56(弱碱性), 经计算 NH₄⁺ 与 NO₃⁻、SO₄²⁻ 的摩尔浓度比值大于 1,表明 NH₄⁺ 能完全中和 NO₃⁻和 SO₄²⁻, PM_{2.5}中主要存在 的物质形式有 NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄与 NH₄Cl 等;而 F⁻与 Cl⁻在样品中的相关系数较高,二者呈极显著相 关,煤燃烧会产生 F⁻和 Cl^{-[27]},说明二者有相似来源,如燃煤源,Ca²⁺与 Mg²⁺的相关性极显著,Ca²⁺与 Mg²⁺同属地壳元素^[21],研究表明城市中的 Ca²⁺与 Mg²⁺主要来自于土壤或建筑扬尘^[28]. 2.5.2 主成分分析

对标准化后的采暖季清洁天与灰霾天数据分别进行主成分分析,按照初始特征值>1的条件,各提取了3个主因子,并进一步进行绝对主因子得分分析.如表5所示,清洁天中3个主因子共解释了水溶性无机离子来源的84.33%,即累计方差百分比.灰霾天的3个主因子共解释了77.01%.

		Table 4	Correlation analysis of inorganic ions in heating season of Taiyuan							
	F^{-}	Cl ⁻	NO_3^-	SO_4^{2-}	K^+	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg^{2+}	NH_4^+	
F^{-}	1									
Cl ⁻	0.787 **	1								
NO_3^-	0.227 **	0.443 **	1							
SO_4^{2-}	0.281 **	0.540 **	0.735 **	1						
K^+	0.291 **	0.451 **	0.466 **	0.390 **	1					
Na^+	0.433 **	0.423 **	0.045	0.212 **	0.265 **	1				
Ca ²⁺	0.337 **	0.151	0.148	0.020	0.250 **	0.574 **	1			
Mg^{2+}	0.228 **	0.134 *	0.212 **	0.098	0.659 **	0.521 **	0.750 **	1		
NH_4^+	0.231 **	0.505 **	0.816 **	0.805 **	0.555 **	0.183 *	0.051	0.237 **	1	

表 4	太原采暖季水溶性离子相关系数矩阵
-----	------------------

注:*P<0.05, **P<0.01.

¥J 从所中不吸于咱们八伸八缠八 I M,, 1 化于坦力工成力力们泪不	表 5	太原市采暖季清洁天和灰霾天 PM,	。中化学组分主成分分析结果
--------------------------------------	-----	-------------------	---------------

Table 5	Principal	component	analysis fo	or chemical	composition	detected	in PM	_{2.5} from	Taiyuaı	n City	in	heating	season
											_		

		清洁天成分			灰霾天成分			
离子种类	In	gredients of clean d	ays	Ingredients of haze days				
Lonic species	因子1	因子 2	因子 3	因子1	因子 2	因子 3		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 1	Factor 2	Factor 3		
\mathbf{F}^{-}	0.113	0.094	0.907	0.897	_	0.008		
Cl ⁻	0.249	_	0.899	0.821	0.386	0.012		
NO_3^-	0.964	0.038	0.048	-	0.792	0.072		
SO_4^{2-}	0.798	0.215	0.254	0.078	0.841	—		
K^+	0.691	0.486	0.258	0.031	0.232	0.774		
Na^+	—	0.826	0.118	0.769	—	0.221		
Ca ²⁺	0.236	0.899	_	0.588	—	0.809		
Mg^{2+}	0.270	0.916		0.258	—	0.944		
NH_4^+	0.946	0.079	0.135	—	0.888	0.210		
特征值	4.19	2.10	1.30	2.96	2.45	1.52		
方差的/%	46.53	23.30	14.48	32.89	27.25	16.87		
累计/%	46.53	69.84	84.33	32.89	60.14	77.01		
分担率/%	33.52	41.61	24.87	42.89	33.77	23.34		

清洁天中的因子1中NO₃⁻、NH₄⁺、SO₄²⁻载荷较高,分别为0.964、0.946、0.798.各离子相关性较高,且如上所述主要为二次转化,因而判断为二次污染源,该因子贡献率为33.52%.因子2中Mg²⁺、Ca²⁺、Na⁺载荷较高,分别为0.916、0.899、0.826.Ca²⁺和Mg²⁺同为地壳元素,离子相关性为0.750,因此因子2代表土壤和建筑扬尘,该因子贡献率为41.61%.因子3中的F⁻和Cl⁻载荷较高,分别为0.907和0.899,F⁻大多来源于煤炭,燃烧过程中会产生大量Cl⁻,因此因子3为燃煤源,该因子的贡献率为24.87%.

灰霾天中因子1的F⁻和Cl⁻载荷较高,分别为0.897、0.821.这两个离子相关性较高,为燃煤源,该因 子贡献率为42.89%.因子2中NH⁴₄、SO²⁻₄、NO⁻₃载荷较高,分别为0.888、0.841、0.792,且为二次离子,因 子2代表二次源,该因子贡献率为33.77%.因子3中的Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺载荷较高,分别为0.944、0.809和 0.774,因子3为土壤和建筑施工扬尘,该因子的贡献率为24.87%.

对比清洁天和灰霾天分析表明,清洁天期间土壤扬尘为首要污染源,其原因可能是清洁期平均风速为2.50 m·s⁻¹,大于灰霾期的平均风速1.48 m·s⁻¹,导致清洁天土壤扬尘的比重大于灰霾天,而燃煤源和 二次污染源是灰霾期间的主要污染源.

2.5.3 后向轨迹聚类分析

太原市采暖季的气团聚类分析得到4组主要气团,气团轨迹如图4所示,各气团的污染特征如表6 所示.4组气团分别来自华北和西北方向,均为内陆排放源,且绝大多数为低空本地源的影响.其中气团1 主要来自蒙古国远距离影响源,聚类约占22.47%,气团2来自西北向的蒙古国经内蒙古到达太原,聚类

1363

约占 49.40%,气团 3 来自我国西北,经内蒙古、宁夏、陕西最后到达太原,聚类约占 16.62%,气团 4 来自 我国华北的北京市西部,经河北保定、石家庄等地区传输至太原,聚类约占 11.51%.3 个气团均来自中远 距离,传输过程中各地的污染物如地壳扬尘的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,生物质燃烧产生的 K^+ 和 NH_4^+ 等,伴随气团 到达太原.



图 4 太原市采暖季后向轨迹聚类分析结果

Fig.4 Analysis of the trajectory clusters of the heating season in Taiyuan City

表6 采样期间各来源气团的污染特征 (μg·m⁻³

Table 6 Pollution characteristics of air masses from various sources during sampling($\mu g \cdot m^{-3}$)

	聚类 1	聚类 2	聚类 3	聚类 4
	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Cluster 4
Ratio/%	22.47	49.40	16.62	11.51
\mathbf{F}^{-}	0.46 ± 0.29	0.48 ± 0.27	0.38 ± 0.23	0.26 ± 0.16
C1 ⁻	5.29 ± 3.71	6.18±3.91	5.17±4.17	4.40 ± 2.57
NO_3^-	9.88±8.79	11.69±8.60	19.28±12.22	22.47±9.81
SO_4^{2-}	11.30±6.00	12.89±7.36	19.53 ± 12.24	21.39 ± 13.21
K^+	0.97±0.87	1.30±1.33	1.84±1.45	1.20 ± 0.64
Na ⁺	1.28 ± 1.01	1.35±0.99	1.24 ± 0.83	0.77±0.39
Ca ²⁺	6.06±1.74	6.33±1.68	6.66±2.75	4.93 ± 2.43
Mg ²⁺	0.35±0.15	0.38±0.18	0.51 ± 0.28	0.29 ± 0.14
NH_4^+	6.46±5.10	8.80±5.77	14.11±11.10	17.14 ± 10.40
PM _{2.5}	56.51±37.05	71.29±38.58	110.15±51.50	101.77±55.68

3 结论(Conclusion)

太原市采暖季的 PM_{2.5}质量浓度的平均值为 77.89±47.16 µg·m⁻³,超过国家二级日均值标准,总水 溶性无机离子质量浓度占 PM_{2.5}的 68.3%±23.3%,灰霾天 PM_{2.5}的质量浓度平均值约是清洁天的 2.4 倍. 随着大气污染程度的增加,SO²⁻₄、NO⁻₃、NH⁺₄ 这 3 种主要二次离子的贡献百分比也随之升高.硫酸盐和硝酸盐的来源以固定污染源(燃煤)为主,移动源为辅.灰霾天气下 NO⁻₃ 的转化率较高,各月份的 NOR 值 在灰霾天气显著高于清洁天气,SOR 与 NOR 结果说明采暖期间存在明显的气溶胶二次转化过程.PM_{2.5} 中主要存在的物质形式有 NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄与 NH₄Cl 等.主成分分析表明,太原市采暖季 PM_{2.5}在清 洁天期间土壤和建筑施工扬尘为首要污染源,而燃煤源和二次污染源是灰霾期间的主要污染源.后向轨迹模型显示,采暖季期间气团分别来自华北和西北方向,均为内陆影响源,且绝大多数为低空本地源的影响.

参考文献(References)

[1] 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2016, 36(7): 1947-1954.

ZHANG Z W, HU G R, YU R L, et al. Characteristics and sources apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} of Xiamen City, China [J]. China Environmental Science, 2016, 36(7): 1947-1954(in Chinese).

- [2] DZUBAY T G, STEVENS R K, LEWIS C W, et al. Visibility and aerosol composition in Houston, Texas[J]. Environ.sci.technol, 1982, 16(8): 514-525.
- [3] 张晓雨. 中国中东部地区典型城市大气细颗粒物中化学组成特征及来源解析研究[D]. 南京:南京大学, 2017.
 ZHANG X Y. Study on chemical characteristics and source apportionments of fine particulates in the typical cities over the central and eastern China[D]. Nanjing: Nanjing University, 2017(in Chinese).
- [4] ZHANG R, WANG G, SONG G, et al. Formation of urban fine particulate matter[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(10): 3803-3855.
- [5] YANG D Y, LIU B X, ZHANG D W, et al. Correlation, seasonal and temporal variation of water-soluble ions of PM_{2.5} in Beijing during 2012-2013[J]. Environmental Science, 2015, 36(3): 768-773.
- [6] MENG Z, JIANG X, YAN P, et al. Characteristics and sources of PM_{2.5} and carbonaceous species during winter in Taiyuan, China[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(32): 6901-6908.
- [7] 贾小花, 解静芳, 马翔, 等. 太原市冬季 PM_{2.5}水溶性组分污染特征分析[J]. 中国环境科学, 2013, 33(4): 599-604.
 JIA X H, XIE J F, MA X, et al. Analysis of water-soluble constituents in winter of PM_{2.5} in Taiyuan City[J]. China Environmental Science, 2013, 33(4): 599-604(in Chinese).
- [8] 王思宇. 应用 PMF 和 PCA/APCS 方法探究长春市大气中 PM_{2.5}来源[D]. 长春; 吉林大学, 2016.
 WANG S Y. Source apportionment of PM_{2.5} in atmosphere in Changchun using PMF and PCA/APCS methods [D]. Changchun; Jilin University, 2016(in Chinese).
- [9] THURSTON G D, SPENGLER J D. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston[J]. Atmospheric Environment, 1987, 19(1): 9-25.
- [10] 孙启斌,肖红伟,肖化云,等. 南昌市大气降水化学特征及来源分析[J]. 环境科学研究, 2017, 30(12): 1841-1848.
 SUN Q B, XIAO H W, XIAO H Y, et al. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Nanchang city
 [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(12): 1841-1848(in Chinese).
- [11] 王晓琦,周颖,程水源,等.典型城市冬季 PM_{2.5}水溶性离子污染特征与传输规律研究[J].中国环境科学,2016,36(8): 2289-2296.

WANG X Q, ZHOU Y, CHENG S Y, et al. Characterization and regional transmission impact of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter in typical cities[J]. China Environmental Science, 2016, 36(8): 2289-2296(in Chinese).

- [12] CHENG Z, JIANG J, FAJARDO O, et al. Characteristics and health impacts of particulate matter pollution in China (2001 2011) [J]. Atmospheric Environment, 2013, 65(3): 186-194.
- [13] 张园园.南京北郊 PM_{2.5}中水溶性离子特征在线监测研究[D].南京:南京信息工程大学, 2017.
 ZHANG Y Y. Characteristic of water-soluble ions in PM_{2.5} in the northern suburb of Nanjing based on on-line monitoring[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2017(in Chinese).
- [14] MING L, JIN L, LI J, et al. PM_{2.5} in the Yangtze River Delta, China: Chemical compositions, seasonal variations, and regional pollution events[J]. Environmental Pollution, 2017, 223: 200-212.
- [15] 范美益,曹芳,张园园,等. 徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2017, 38(11): 4478-4485.
 FAN M Y, CAO F, ZHANG Y Y, et al. Characteristics and sources of water soluble inorganic ions in fine particulate matter during winter

FAN M 1, CAO F, ZHANG 1 1, et al. Characteristics and sources of water soluble inorganic ions in fine particulate matter during winter in Xuzhou[J]. Environmental Science, 2017, 38(11): 4478-4485(in Chinese).

[16] 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 等. 济南市夏、冬季 PM_{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析[J]. 环境科学, 2018, 39(09): 4014-4025.

LIU X D, MENG J J, HOU Z F, et al. Analysis of seasonal variations in chemical characteristics and sources of PM_{2.5} during summer and winter in Ji'nan city[J]. Environmental Science, 2018, 39(09): 4014-4025(in Chinese).

- [17] 刘晓慧,朱彬,高晋徽,等. 长江三角洲地区霾判别方法的对比分析[J]. 环境科学, 2014, 35(9): 3239-3246.
 LIU X H, ZHU B, GAO J H, et al. Comparative analysis methods of haze distinction over Yangtze River delta region[J]. Environmental Science, 2014, 35(9): 3239-3246(in Chinese).
- [18] 高韩钰,魏静,王跃思.北京南郊区 PM_{2.5}中水溶性无机盐季节变化及来源分析[J].环境科学, 2018, 39(5):1987-1993.
 GAO H Y, WEI J, WANG Y S, et al. Seasonal variation and source analysis of water-soluble inorganic salts in PM_{2.5} in the southern suburbs of Beijing[J]. Environmental Science, 2018, 39(5):1987-1993(in Chinese).
- [19] 张腾. 太原市采暖季大气颗粒物化学组成特征及来源解析和重污染成因分析[D]. 太原:太原理工大学, 2016.

ZHANG T. Study on chemical characteristics and source of particulate matter and heavy pollution analysis in heating season, Taiyuan [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016(in Chinese).

- [20] 王新, 聂燕, 陈红, 等. 兰州城区大气 PM_{2.5}污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1619-1628.
 WANG X, NIE Y, CHEN H, et al. Pollution characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Lanzhou city[J]. Environmental Science, 2016, 37(5): 1619-1628(in Chinese).
- [21] XIAO H Y, LIU C Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003 [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(37): 6297-6306.
- [22] DUAN F K, HE K B, MA Y L, et al. Concentration and chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China: 2001 2002[J]. Science of the Total Environment, 2006, 355(1): 264-275.
- [23] LAI L Y, SEQUEIRA R. Visibility degradation across Hong Kong: its components and their relative contributions [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(34): 5861-5872.
- [24] 魏玉香,杨卫芬,银燕,等. 霾天气南京市大气 PM_{2.5}中水溶性离子污染特征[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(11): 66-71.
 WEI Y X, YANG W F, YIN Y, et al. Pollution characteristics of Nanjing water-soluble ions in air fine particles under haze days[J].
 Environmental Science & Technology, 2009, 32(11): 66-71(in Chinese).
- [25] OHTA S, OKITA T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo[J]. Atmospheric Environment Part A General Topics, 1990, 24(4): 815-822.
- [26] 张立盛,石广玉.相对湿度对气溶胶辐射特性和辐射强迫的影响[J].气象学报,2002,60(2):230-337.
 ZHANG L S, SHI G Y. The impactof relative humidityon the radiative property and radiative forcingof sulfate aerosol [J]. Acta Meteorologica Sinica, 2002, 60(2):230-337(in Chinese).
- [27] CAO G L, ZHANG X Y, GONG S L, et al. Emission inventories of primary particles and pollutant gases for China [J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(8): 781-788.
- [28] SHEN Z X, CAO J J, ARIMOTO R, et al. Ionic composition of TSP and PM_{2.5} during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(18): 2911-2918.

5 COK