

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2019120901

武志宏, 孙爽, 武高峰, 等. 保定市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子污染特征及来源分析[J]. 环境化学, 2021, 40(5): 1421-1430.

WU Zhihong, SUN Shuang, WU Gaofeng, et al. The pollution pattern and source analysis of water-soluble ions of PM<sub>2.5</sub> in Baoding City[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (5): 1421-1430.

## 保定市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子污染特征及来源分析\*

武志宏 孙爽 武高峰 姜建芳 刘爽 赵文吉\*\*

(首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京, 100048)

**摘要** 为研究保定市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子污染特征及来源, 利用中流量采样器采集保定市 2017 年秋、冬季 10 月—2017 年 12 月污染天的 PM<sub>2.5</sub> 样品 (40 个), 进行水溶性离子组分分析, 并辅以保定市同期气象数据及空气质量数据进行成因探讨. 计算离子间相关性, 采用离子平衡法衡量大气酸碱度, 并对保定市日夜不同时段 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子污染特征进行细节分析, 并利用主成分分析法分析 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子来源, 且对二次离子来源及气象条件影响进行了深入分析. 根据离子之间相关性, 推测保定市 K<sup>+</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>具有同源性, 主要源于生物质燃烧; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>在大气中主要以 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 等形式存在; 推测 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>两离子主要来源均为工业排放污染物的化学转化; 保定市非采暖期大气颗粒物呈酸性, 采暖期大气颗粒物呈现碱性. 多数水溶性离子含量均呈现夜间高于白天的现象, 这一现象可能与气象变化及周围环境影响等诸多因素有关; 污染天和清洁天大气 PM<sub>2.5</sub> 中二次离子主要来源于移动源; 二次离子与湿度均呈正相关趋势, 而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与温度呈负相关趋势; 水溶性离子浓度高低依次为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Na<sup>+</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>NO<sub>2</sub><sup>-</sup>>Ca<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>F<sup>-</sup>>Mg<sup>2+</sup>, 10—12 月 PM<sub>2.5</sub> 中多数水溶性离子含量均呈现夜间高于白天的现象; 采暖季 SOR、NOR 均低于非采暖季, 二次污染物转化效率较低, 这可能与采暖季煤燃烧释放污染物有关; 保定市 PM<sub>2.5</sub> 水溶性离子主要来源为生物质燃烧、化石燃料燃烧及扬尘源及二次源.

**关键词** PM<sub>2.5</sub>, 水溶性离子, PCA, SNA, 气象因素.

## The pollution pattern and source analysis of water-soluble ions of PM<sub>2.5</sub> in Baoding City

WU Zhihong SUN Shuang WU Gaofeng JIANG Jianfang  
LIU Shuang ZHAO Wenji\*\*

(College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing, 100048, China)

**Abstract** A total of 40 samples of PM<sub>2.5</sub> in Baoding city spanning from October 2017 to December 2017 were collected by using the flow sampler (TH-150C, Wuhan-Tianhong, Wuhan). Water-soluble ion groups of the PM<sub>2.5</sub> samples were measured to study the pollution pattern and sources of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Baoding City. Combining with the meteorological data and air quality data obtained in the same period, the possible cause of the air pollutants were discussed. The correlations between various ions were calculated and analyzed, and the atmospheric acidity or alkalinity were estimated by using ionic equilibrium method. The pollution pattern of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> during the daytime and the night time were analyzed further in detail. The sources of water-soluble

2019 年 12 月 9 日收稿 (Received: December 9, 2019).

\* 国家重点研发计划 (2018YFC0706004) 资助.

Supported by the National Key R&D Program of China (2018YFC0706004).

\*\* 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 13810707928, E-mail: zhwenji1215@163.com

ions in  $PM_{2.5}$  were analyzed by principal component analysis (PCA), and the source of secondary ion and corresponding meteorological influences were also analyzed. The results showed that: based on correlation analysis, it was suggested that (1)  $K^+$  and  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  in Baoding City were mainly from the same source: biomass combustion; (2)  $NH_4^+$  mainly existed in the air in the form of  $NH_4NO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  and  $NH_4HSO_4$ ; (3) the main sources of  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  ions were chemical transformation of the industrial pollutants; (4) the atmospheric particulate matter in Baoding City was acidic in the non-heating season and alkaline in the heating season. The water-soluble ion contents of most samples were higher at night than during the day, which may be related to various factors including meteorological conditions and environmental impacts. In both polluted and clean days, the secondary ions in  $PM_{2.5}$  mainly come from mobile sources. The mass concentration of secondary ions showed a positive correlation with humidity. Meanwhile,  $SO_4^{2-}$  had a negative correlation with temperature. The concentration of water-soluble ions was in order of  $NO_3^- > Na^+ > SO_4^{2-} > Cl^- > NH_4^+ > NO_2^- > Ca^{2+} > K^+ > F^- > Mg^{2+}$ . The content of most water-soluble ions in  $PM_{2.5}$  from October to December were higher at night; the SOR and NOR in the heating season were lower than those in the non-heating season, and the conversion efficiency of secondary pollutants was low, which may be related to the release of pollutants from coal combustion during the heating season. The main sources of water-soluble ions of  $PM_{2.5}$  in Baoding were biomass combustion, fossil fuel combustion, dust sources and secondary sources.

**Keywords**  $PM_{2.5}$ , water-soluble ions, PCA, SNA, meteorological factors.

随着我国国民经济的快速发展,对美好环境的需求日益增长,然而快速城市化带来污染排放问题依然严峻, $PM_{2.5}$ 已成为我国大部分地区大气环境的首要污染物<sup>[1]</sup>,目前大气颗粒物污染呈现出区域复合性污染特征,大气颗粒物主要由含碳化合物(煤、飞灰及有机物),可溶性无机离子(硫酸盐、硝酸盐以及铵盐等)和几乎不溶的无机物(元素氧化物)等3部分组成<sup>[2]</sup>其中,水溶性无机离子是大气颗粒物中重要的组分,对大气消光系数具有较高的贡献率,二次离子SNA( $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 和 $NH_4^+$ )是重污染期间能见度低的重要原因<sup>[3]</sup>,且对人类呼吸系统及心脏系统等生命系统有严重伤害<sup>[4]</sup>,严重影响人们的身体健康,所以研究大气中 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的组成对客观认识 $PM_{2.5}$ 的污染特征及环境影响具有重要的现实意义。

目前国内外诸多学者都已对水溶性离子污染特征进行了深入分析.有学者分别研究了兰州市、安阳市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征及来源解析<sup>[5-6]</sup>,结果表明硝酸根及硫酸根均占比较大,水溶性离子来源大多与二次生成、燃煤、生物质燃烧和扬尘息息相关.前人还对霾不同污染阶段下水溶性离子变化特征进行了分析<sup>[7-8]</sup>,结果表明雾霾天多种水溶性离子浓度是干净天数倍,说明划分采暖季及非采暖季或污染天及清洁天研究水溶性离子污染特征尤其重要。

京津冀作为我国空气污染问题突出的地区之一,大气污染治理一直备受关注,2017年4月,中共中央、国务院决定设立河北雄安新区,涉及保定市雄县、容城、安新等3县及周边部分区域,故对保定市污染治理要求日益迫切.本文通过对保定市细颗粒物进行采样分析,有针对性的研究保定市大气气溶胶中 $PM_{2.5}$ 水溶性无机离子污染特征及来源,并对成因进行识别和判定,可以为保定市科学治霾提供技术支撑及科学依据。

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 采样点设置

保定市位于河北省中部,属暖温带大陆性季风气候,四季分明,受太行山影响常年主导风向为西南偏南风,次主导风向为东北偏北风,当华北地区盛行偏东气流时,下风向区域的保定极易受到来自北京、天津水平输送的影响<sup>[9]</sup>,年平均风速  $1.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .如图1,采样点位于保定市徐水区一处平房楼顶,距离地面高约4 m.

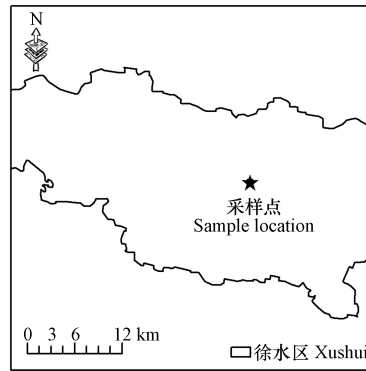


图 1 采样点位示意图

Fig.1 Sampling point schematic diagram

## 1.2 样品采集

为研究保定市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子污染特征及来源,利用武汉天虹 TH-150C 型中流量采样器,设定流量为 100 L·min<sup>-1</sup>,对保定市 2017 年冬季大气气溶胶中 PM<sub>2.5</sub> 进行采样收集.所用滤膜为石英膜(直径为 47 mm),将石英滤膜放入干燥器中平衡 24 h 后进行称量,2 次称量质量之差不大于 0.04 mg,两次称量值取平均值,用镊子夹取滤膜,使粗糙面朝上,放于采样器上.日间数据采样从上午 08:00 开始,至晚上 08:00 结束,晚间数据同理,从晚上 8:00 采样至第二天早上 8:00,每次连续采集 12 h,采样时间为 2017 年 10 月—12 月.按空气质量指数(AQI)范围划分天气的污染程度:0—50 为清洁天,空气质量为优,51—100 为良,101—150 为轻度污染天,151—200 为中度污染天,201—300 为重度污染,大于 300 则为严重污染天. AQI 分级计算参考的标准是《环境空气质量标准》(GB3095—2012).采集了空气质量为优天(4 d),良天(21 d),轻度污染天(7 d),中度污染天(4 d),重度污染天(3 d)总计 40 个 PM<sub>2.5</sub> 膜样品.

## 1.3 水溶性离子分析

切取 1/4 滤膜置于塑料瓶中,加入 40 mL 超纯水(18.2 MΩ·cm),超声波振荡 30 min 后提取大气 PM<sub>2.5</sub> 中的无机水溶性离子成分,静置后用 0.45 μm 滤膜过滤,转移进入离子色谱仪自动进样器进行分析(Dionex, ICS-1100; Dionex, DX-80),分别对提取液中的 F<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>共 10 种水溶性离子的质量浓度进行分析测定.

根据测定 1/4 滤膜样品中各种离子的液体浓度,在经过公式计算大气中 4 种离子的气体浓度,计算公式:

$$\rho(\text{PM}_{2.5}) = \frac{\rho_{\text{液}} \times 4 \times 40}{V_{\text{大气}}} \quad (1)$$

式中,  $\rho(\text{PM}_{2.5})$ : 大气中 PM<sub>2.5</sub> 离子的浓度, μg·m<sup>-3</sup>;  $\rho(\text{液体})$ : 提取液中 PM<sub>2.5</sub> 离子的浓度, μg·mL<sup>-1</sup>;  $V(\text{大气})$ : 采样体积, m<sup>3</sup>; 40: 洗脱液体积, mL<sup>[10]</sup>.

## 1.4 质量控制

实验时选取 3 个与采样滤膜规格相同的空白样本,将其用与 PM<sub>2.5</sub> 采样样本相同的处理方法提取水溶性离子并进行测定,发现空白滤膜中均检出 10 种离子且不为零,取均值后从样品检测值中扣除,用以校正滤膜本身带来的影响.

# 2 结果与讨论 (Results and discussion)

## 2.1 保定市大气 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子污染特征分析

利用保定市 AQI 数据对保定市的天气污染程度进行分级,分为 5 种污染程度.清洁天时,质量浓度最高的为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,污染天时则变为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.随着污染程度严重 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、K<sup>+</sup>大幅度升高,只有 Mg<sup>2+</sup>呈下降状态(表 1).

表 1 保定市水溶性离子质量浓度( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )Table 1 Water-soluble ions mass concentration in Baoding City( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
清洁天	0.075	0.452	0.282	0.641	<b>0.668</b>	—	—	0.160	0.114	0.106
轻度污染天	0.118	1.387	0.311	<b>2.550</b>	1.910	1.143	1.130	0.331	0.025	0.594
中度污染天	0.111	0.983	0.299	<b>5.136</b>	3.157	—	2.403	0.267	0.004	0.203
重度污染天	0.122	2.350	0.346	<b>4.355</b>	4.221	3.107	2.003	0.619	0.001	0.470
严重污染天	0.121	2.646	0.337	<b>7.772</b>	7.314	2.980	3.261	0.784	0.001	0.211

为进一步解释离子浓度变化原因,本研究对离子间相关性进行计算,水溶性离子之间相关性表征了其在大气中的存在形式及来源(表 2). K<sup>+</sup>与 Cl<sup>-</sup>相关性达到 0.813,与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>相关性达到 0.854,均在 0.05 水平(双侧)上显著相关,说明,推测保定市 K<sup>+</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>具有同源性,主要源于生物质燃烧;NH<sub>4</sub><sup>+</sup>在大气中主要以硫酸盐、硝酸盐及盐酸盐形式存在,3 种离子 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>之间相关性显著, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的相关性分别为 0.964 与 0.957,均在 0.05 水平(双侧)上显著相关,而 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>相关系数更大,说明保定市 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>在大气中主要以 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的形式存在,其次为 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 等. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>两离子具有显著的相关性,表明 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的气-粒转化过程受相同的环境因素的影响,可能其主要来源均为工业排放污染物的化学转化.

表 2 保定市水溶性离子相关矩阵

Table 2 Water-soluble ions correlation Matrix in Baoding City

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
F <sup>-</sup>	1								
Cl <sup>-</sup>	0.335	1							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.073	0.749**	1						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.118	0.684**	0.938**	1					
Na <sup>+</sup>	-0.184	0.340	0.231	0.201	1				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.045	0.782**	<b>0.964**</b>	<b>0.957**</b>	0.258	1			
K <sup>+</sup>	-0.008	<b>0.813**</b>	<b>0.854**</b>	0.751**	0.344	0.845**	1		
Mg <sup>2+</sup>	0.275	-0.003	-0.134	-0.16	0.044	-0.147	-0.193	1	
Ca <sup>2+</sup>	0.292	<b>0.419*</b>	-0.062	-0.016	0.229	-0.03	0.183	-0.165	1

“\*”  $P < 0.05$ , represents a significant correlation at 0.05 level (2-sided), “\*\*”  $P < 0.01$ , represents a significant correlation at 0.01 level (2-sided).

采样期间保定市空气质量相比其他年份较为良好,且采样期间阵风影响较为显著,各水溶性离子平均质量浓度相比相对较低.表 3 中,对比保定市不同时期水溶性离子浓度可以看出,2011—2017 年间各水溶性离子浓度呈明显降低趋势,与保定市 PM<sub>2.5</sub> 的有效控制密不可分.保定市水溶性离子被检测出浓度最高的 3 种离子均为二次粒子 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>是最主要的水溶性无机离子,最低均为 Mg<sup>2+</sup>,各年份基本一致.本研究中保定市 3 种二次离子逐年下降,说明保定市采样期间受到来自化石燃料燃烧排放的污染逐年好转,这主要是由于截止 2017 年我国煤炭消费比重逐年下降,清洁能源消费比重逐年上升,河北省散乱污企业治理成为重点,淘汰了排放水平较高的黄标车和老旧车辆等,使得保定市固定源与移动源污染得到有效控制<sup>[11]</sup>.

表 3 本研究与其他年份水溶性离子浓度对比( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )Table 3 Comparison of concentration of water-soluble ions of Baoding between this study and other years( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

年份Year	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	来源Source
2011	8.63	21.99	23.18	1.47	11.44	2.01	0.58	2.43	[12]
2014	4.72	18.20	10.50	0.89	11.80	1.78	0.29	0.93	[13]
2017	1.40	3.40	2.60	0.90	1.66	0.36	0.03	0.44	本研究

离子电荷平衡通常被用于讨论大气气溶胶中离子的酸碱平衡情况, 阴阳离子电荷比值是通过检测到的阴阳离子摩尔电荷浓度与相应离子电荷的乘积来计算的<sup>[14]</sup>. 计算大气颗粒物酸碱性主要的方法有中和比率法、热力学平衡模型法、离子平衡法等. 研究证实, 离子平衡法能够准确判断大气颗粒物的酸碱性<sup>[15]</sup>. 阴离子电荷当量 AE(anion equivalent)和阳离子电荷当量 CE(cation equivalent)浓度的计算公式如下:

$$AE = \frac{F^-}{19} + \frac{Cl^-}{35.5} + \frac{SO_4^{2-}}{48} + \frac{NO_3^-}{62} \quad (2)$$

$$CE = \frac{Na^+}{23} + \frac{NH_4^+}{18} + \frac{K^+}{39} + \frac{Mg^{2+}}{12} + \frac{Ca^{2+}}{20} \quad (3)$$

图 2 给出了保定市同时期 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子阴阳离子电荷平衡情况. 由图 2 可见, 保定市大气 PM<sub>2.5</sub> 中阴阳离子间具有明显的相关性,  $R^2$  达到 0.8645.

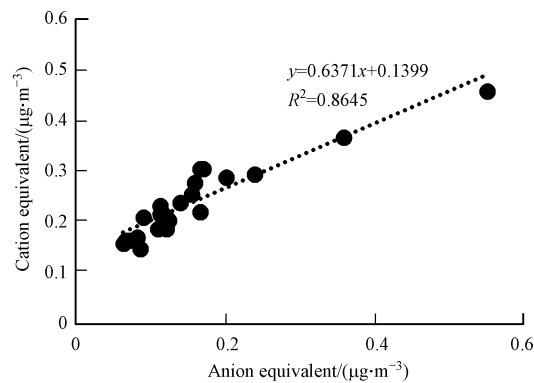


图 2 阴阳离子电荷平衡相关性分析

Fig.2 Analysis of the correlation between the electric charge balance of anion and cation

当  $CE < AE$  时大气颗粒物呈酸性, 图 3 反映了 AE 及 CE 日均变化趋势. 图 3 明显看出, 采暖季与非采暖季保定市大气酸碱度明显不同. 保定市采暖期之前阴阳离子当量比值  $AE/CE > 1$ , 即大气颗粒物呈酸性, 阳离子出现亏损; 当采暖期之后, CE 值大幅攀升, 平均阴阳离子当量比值达到 0.56, 大气颗粒物呈现碱性, 阳离子剩余而阴离子相对亏损.

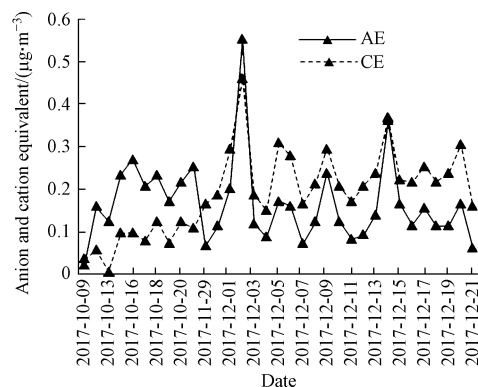


图 3 AE、CE 日均变化曲线

Fig.3 The day change curve of AE、CE

## 2.2 保定市大气 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子昼夜分析

对保定市日间和夜间的大气细颗粒物水溶性离子进行比较. 白天时, 浓度最高的离子为钠离子, 其次为硝酸根离子, 最低的为镁离子; 晚间时, 浓度最高的为硝酸根离子, 其次为硫酸根离子, 最低的同样为镁离子. 表 4 说明白天和晚上, 保定市水溶性离子浓度大体趋势相同, 其日夜平均浓度为  $NO_3^- > Na^+ > SO_4^{2-} > Cl^- > NH_4^+ > NO_2^- > Ca^{2+} > K^+ > F^- > Mg^{2+}$ .

表 4 保定市水溶性离子浓度( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )Table 4 Water-soluble ions concentration in Baoding City( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
日间	0.140	1.209	0.468	3.126	2.548	3.365	1.242	0.270	0.033	0.514
夜间	0.194	2.247	0.530	4.263	3.233	3.517	2.030	0.482	0.023	0.375

分昼夜计算水溶性离子与气象因素的相关性,由表 5 可见,大多水溶性离子昼夜相关性趋势基本一致,只有 NO<sub>2</sub>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>昼夜相关性出现不同,昼间与温度呈现正相关关系而夜间呈现负相关关系,但 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>没有与温度存在显著相关性。

表 5 保定市水溶性离子与气象条件相关性

Table 5 Correlation between water-soluble ions and meteorological conditions in Baoding City

		Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
温度	白天	-0.434**	0.039	0.603**	0.288	-0.953**	0.774**	-0.269	0.438**	-0.427**
	晚上	-0.659**	-0.393*	0.183	-0.145	-0.930**	0.176	-0.540**	0.487**	-0.699**
能见度	白天	-0.318	0.013	0.187	0.052	-0.636**	0.443*	-0.189	0.683**	-0.332
	晚上	-0.347*	-	0.108	0.008	-0.476**	0.163	-0.236	0.280	-0.394*
阵风	白天	0.077	-0.031	-0.394*	-0.186	0.550**	-0.533**	0.002	-0.249	0.420*
	晚上	0.065	-0.045	-0.245	-0.147	0.307	-0.179	0.065	-0.178	0.174

保定市 10—12 月 PM<sub>2.5</sub> 中多数水溶性离子含量均呈现夜间高于白天的现象,这一现象可能与气象变化及周围环境影响等诸多因素有关,如气象方面可能的影响因素有:夜间大气边界层高度较低,污染物扩散条件相对较差,进而夜间浓度相对白天更高<sup>[16]</sup>。其中 NO<sub>3</sub>昼夜差异最显著,NO<sub>3</sub>作为浓度最高的无机离子,首先是由 NO<sub>2</sub>与·OH 在气相中发生光化学氧化反应,再经非均相反应进入气溶胶相而形成的<sup>[17]</sup>,在气溶胶中,NO<sub>3</sub>主要是以 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的形式存在,NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的热稳定性较差且挥发性较强<sup>[18]</sup>,夜晚气温较低的条件有利于 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 浓度的累积,导致 NO<sub>3</sub>和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的浓度呈昼低夜高的变化特征。结合表 4 及表 6 可知,在采样期间昼夜温差不明显的环境下,日间各水溶性离子较低可能还与采样期间保定市日间风的清洁作用较大有关。Mg<sup>2+</sup>及 Ca<sup>2+</sup>的日间浓度要高于夜间浓度,除由于 Mg<sup>2+</sup>与温度呈现显著正相关,夜间温度降低导致 Mg<sup>2+</sup>质量浓度下降外,还可能与其来源有关,Mg<sup>2+</sup>及 Ca<sup>2+</sup>主要来自地壳源及路面扬尘,除温度影响外还受路面扬尘、施工等周围环境影响,故呈现昼间高于夜间的现象。

表 6 保定市昼夜气象数据

Table 6 Day and Night Meteorological Data of Baoding City

	阵风/mph Gustiness	能见度/mile Visibility	温度/°C Temperature/
白天	261.3	13.2	-4.3
晚上	88.5	13.5	-4.2

### 2.3 保定市大气 PM<sub>2.5</sub> 中二次离子特征分析

大气气溶胶中二次离子 SNA 是由气态前体物 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 和 NH<sub>3</sub> 经过均相或非均相反应所形成的二次污染物<sup>[19]</sup>。大气气溶胶二次离子中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 主要来自于化石燃料(石油和煤)燃烧,研究表明二次离子 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值能较好反应固定源(主要为燃煤)与移动源(主要为汽车)对大气中硫与氮的贡献<sup>[20]</sup>,当比值小于 1 时,说明大气 PM<sub>2.5</sub> 中二次离子主要来自于固定源,以此类推,当比值大于 1 时,大气 PM<sub>2.5</sub> 中二次离子主要来自于移动源。图 4 将实验数据按污染天与清洁天进行计算,结果表明,保定市污染天和清洁天  $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$  数值为 1.30 及 1.06,均大于 1,污染天的比值要高于清洁天的比值,说明保定市清洁天与污染天大气 PM<sub>2.5</sub> 中二次离子主要均来源于移动源,而污染天与清洁天比值不同,可能与污染天相对于清洁天移动源污染要更强有关。

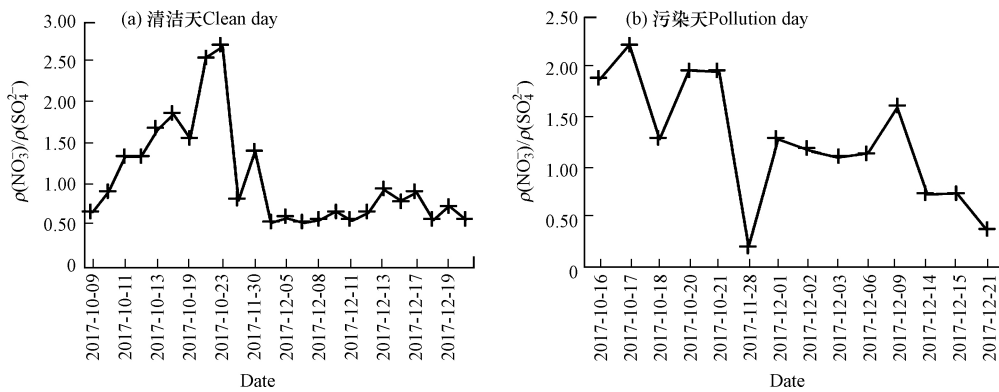
图 4 污染天和清洁天  $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ Fig.4  $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$  of Polluted and clean days

表 7 中, 大气中二次离子与风速均呈负相关, 风速越大浓度越低, 说明风对污染有清除作用; 与之相反, 二次离子与湿度均呈正相关趋势, 其中  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  与相对湿度存在显著正相关关系. 结果说明相对湿度越大时, 对于  $\text{SO}_2$  与  $\text{NO}_2$  向  $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{NO}_3^-$  的转化具有推动作用. 而  $\text{SO}_4^{2-}$  与温度呈负相关趋势, 即温度低时  $\text{SO}_4^{2-}$  污染较重.

表 7 大气 PM<sub>2.5</sub> 中 SNA 与气象条件相关性Table 7 Correlation between SNA and meteorological conditions of PM<sub>2.5</sub>

	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	SOR	NOR
温度	0.461**	-0.019	0.458**	0.233	0.367*
相对湿度	0.633**	0.291	0.650**	0.070	0.529**
风速	-0.455**	-0.345*	-0.471**	-0.087	-0.532**

## 2.4 SOR、NOR

SOR (sulfate oxidation ratio, 硫氧化率) 和 NOR (nitrate oxidation ratio, 氮氧化率) 常用来衡量一次污染物 ( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ ) 向  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  转化的程度<sup>[21]</sup>, 计算方法分别如下:

$$\text{SOR} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)} \quad (4)$$

$$\text{NOR} = \frac{c(\text{NO}_3^-)}{c(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2)} \quad (5)$$

SOR 和 NOR 越高, 表明气态污染物向二次气溶胶转化越强, 当 SOR 和 NOR 不大于 0.1 时, 大气中以一次污染物为主, 而超过 0.1 时, 则污染物在大气中发生了二次转化过程<sup>[22]</sup>, 且说明  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  主要来自  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  的二次转化. 由表 8 可知, 采暖季 SOR、NOR 均低于非采暖季, 均不超过 0.1, 二次污染物转化效率较低, 这可能与采暖季煤燃烧释放污染物有关; 非采暖季的 SOR、NOR 均值大多超过 0.1, 说明非采暖季水溶性离子中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  主要来自  $\text{SO}_2$  与  $\text{NO}_2$  的二次转化.

表 8 保定市采暖季与非采暖季 SOR、NOR 日均值

Table 8 Daily mean value of SOR, NOR in heating season and non-heating season in Baoding City

		SOR	NOR
非采暖季	日间	0.165	0.112
	夜间	0.182	0.087
采暖季	日间	0.080	0.029
	夜间	0.089	0.055

## 2.5 保定市大气 PM<sub>2.5</sub> 主成分分析

为解析河北省保定市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子的主要来源, 应用 SPSS22.0 对水溶性离子数据进行主成

分分析(PCA). 经计算, 数据 Kaiser-Meyer-Olkin(KMO)检验值达到 0.722 大于 0.5, 数据可靠, 主成分分析可以进行. 表 9 为保定市水溶性离子主成分分析结果. 保定市细颗粒物主要受两种因子影响, 累计方差贡献为 76.291%. 其中因子 1 的方差贡献率达到 40.014%, 载荷较大的离子依次为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等 3 种离子, 通常将  $\text{K}^+$  看做是生物质燃烧的标志性元素<sup>[23]</sup>,  $\text{Cl}^-$  多发现在海盐、生物质燃烧或土壤中<sup>[24]</sup>, 但保定市处于内陆离海较远, 故排除这一可能, 故  $\text{Cl}^-$  来源可能为生物质燃烧源,  $\text{Na}^+$  主要来自海盐或建筑道路扬尘, 而  $\text{Ca}^{2+}$  是土壤源的典型离子主要来源岩石土壤风化, 说明除生物质及化石燃料燃烧外, 因子 1 还受扬尘源影响, 因此因子 1 主要来源为生物质燃烧、化石燃料燃烧及扬尘混合源; 因子 2 方差贡献率为 36.277%, 载荷较大的离子依次为  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  是由气态前体物转化得到<sup>[25]</sup>,  $\text{NO}_3^-$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来自化石燃料燃烧排放的氮氧化物及硫氧化物的二次转化<sup>[22]</sup>, 故因子 2 代表了二次源.

表 9 保定市水溶性离子主成分分析

Table 9 Principal component analysis of water-soluble Ions in Baoding City

离子名称 Ion name	因子1 Component 1	因子2 Component 2
$\text{Cl}^-$	<b>0.918</b>	0.235
$\text{NO}_3^-$	-0.097	<b>0.948</b>
$\text{SO}_4^{2-}$	0.368	<b>0.852</b>
$\text{Na}^+$	<b>0.852</b>	-0.284
$\text{NH}_4^+$	-0.133	<b>0.959</b>
$\text{K}^+$	<b>0.808</b>	0.440
$\text{Mg}^{2+}$	-0.550	-0.045
$\text{Ca}^{2+}$	<b>0.717</b>	-0.162
贡献率/%	40.014	36.277
累计贡献率/%	40.014	76.291
特征值	3.415	2.688
来源分析	生物质燃烧、化石燃料燃烧及扬尘混合源	二次源

### 3 结论(Conclusion)

(1) 根据离子之间相关性, 推测保定市  $\text{K}^+$  和  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  具有同源性, 主要源于生物质燃烧;  $\text{NH}_4^+$  在大气中主要以  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  及  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  等形式存在; 推测  $\text{NO}_3^-$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  两离子主要来源均为工业排放污染物的化学转化. 保定市非采暖期大气颗粒物呈酸性, 采暖期大气颗粒物呈现碱性.

(2) 多数水溶性离子含量均呈现夜间高于白天的现象, 这一现象可能与气象变化及周围环境影响等诸多因素有关.

(3) 保定市污染天和清洁天大气  $\text{PM}_{2.5}$  中二次离子主要来源于移动源; 二次离子与湿度均呈正相关趋势, 相对湿度越大时, 对于  $\text{SO}_2$  与  $\text{NO}_2$  向  $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{NO}_3^-$  的转化具有推动作用, 而  $\text{SO}_4^{2-}$  与温度呈负相关趋势, 即温度低时  $\text{SO}_4^{2-}$  污染较重.

(4) 保定市水溶性离子浓度高低依次为  $\text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{Mg}^{2+}$ ; 保定市日间浓度最高的离子为  $\text{Na}^+$ , 而夜间为  $\text{NO}_3^-$ , 最低的均为  $\text{Mg}^{2+}$ , 10—12 月  $\text{PM}_{2.5}$  中多数水溶性离子含量均呈现夜间高于白天的现象; 采暖季 SOR、NOR 均低于非采暖季, 均不超过 0.1, 二次污染物转化效率较低, 这可能与采暖季煤燃烧释放污染物有关; 非采暖季的 SOR、NOR 均值大多超过 0.1, 说明非采暖季水溶性离子中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  主要来自  $\text{SO}_2$  与  $\text{NO}_2$  的二次转化.

(5) 保定市  $\text{PM}_{2.5}$  水溶性离子主要来源为生物质燃烧、化石燃料燃烧及扬尘源及二次源.



## 参考文献 (References)

- [ 1 ] ZHANG Y L, Cao F. Fine particulate matter(PM<sub>2.5</sub>) in China at a city level [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 14884.
- [ 2 ] ZHUANG G R, HUANG M. Great progress in study on aerosol and its impact on the global environment [J]. *Progress in Natural Science*, 2002, 12(6): 407-413.
- [ 3 ] 吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 等. 杭州市PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子的污染特征及其消光贡献 [J]. *环境科学*, 2017, 38(7): 2656-2666.  
WU D, LIN S L, YANG H Q, et al. Pollution characteristics and light extinction contribution of water-soluble ions of PM<sub>2.5</sub> in Hangzhou [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(7): 2656-2666(in Chinese).
- [ 4 ] 殷永文, 程金平, 段玉森, 等. 上海市霾期间PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>污染与呼吸科、儿呼吸科门诊人数的相关分析 [J]. *环境科学*, 2011, 32(7): 1894-1898.  
YIN Y W, CHENG J P, DUAN Y S, et al. Correlation analysis between the PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub> which were taken in the hazy day and the number of outpatient about breathing sections、breathing sections of pediatrics in Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(7): 1894-1898(in Chinese).
- [ 5 ] 王新, 聂燕, 陈红, 等. 兰州城区大气PM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub> in Lanzhou City [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(5): 1619-1628(in Chinese).
- [ 6 ] 孙有昌, 姜楠, 王申博, 等. 安阳市大气PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子季节特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 75-81.  
SUN Y C, JIANG N, WANG S B, et al. Seasonal characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> of Anyang City [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 75-81(in Chinese).
- [ 7 ] 李星, 赵文吉, 熊秋林, 等. 北京采暖季PM<sub>2.5</sub>水溶性无机离子污染特征及其影响因素 [J]. *生态环境学报*, 2018, 27(1): 93-100.  
LI X, ZHAO W J, XIONG Q L, et al. The pollution characteristics and influencing factors of PM<sub>2.5</sub> inorganic water-soluble ions in Beijing during heating season [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(1): 93-100(in Chinese).
- [ 8 ] 王振彬, 刘安康, 卢文, 等. 霾不同发展阶段下污染气体和水溶性离子变化特征分析 [J]. *环境科学*: 2019, 40(12): 5213-5223.  
WANG Z B, LIU A K, LU W, et al. Change characteristics of pollution gas and water-soluble ions in different development stages of haze [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(12): 5213-5223(in Chinese).
- [ 9 ] 吴莹, 吉东生, 宋涛, 等. 夏秋季北京及河北三城市的大气污染联合观测研究 [J]. *环境科学*, 2011, 32(9): 2741-2749.  
WU Y, JI D S, SONG T, et al. Characteristics of atmospheric pollutants in Beijing, Zhuozhou, Baoding and Shijiazhuang during the period of summer and autumn [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(9): 2741-2749(in Chinese).
- [ 10 ] 张来颖, 王海英. 大气PM<sub>2.5</sub>中4种无机离子的离子色谱测定法 [J]. *职业与健康*, 2018, 34(13): 1769-1771, 1776.  
ZHANG L Y, WANG H Y. Determination of four inorganic anions in atmospheric PM<sub>2.5</sub> by ion chromatography [J]. *Occup and Health*, 2018, 34(13): 1769-1771, 1776(in Chinese).
- [ 11 ] 亚洲清洁空气中心. 大气中国2019报告: 中国大气污染防治进程 [OL]. [2019-12-05]. <http://www.allaboutair.cn>,  
Clean air Asia. Atmospheric China's 2019 report: China's air pollution control process [OL]. [2019-12-05]. <http://www.allaboutair.cn>(in Chinese)
- [ 12 ] 王丽, 温天雪, 苗红妍, 等. 保定大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布 [J]. *环境科学研究*, 2013, 26(5): 516-521.  
WANG L, WEN T X, MIAO H Y, et al. Concentrations and size distributions of water soluble inorganic ion in aerosol particles in Baoding, Hebei [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(5): 516-521(in Chinese).
- [ 13 ] 刀谱, 朱红霞, 谭丽, 等. 2014年APEC期间北京及周边重点城市PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子变化特征 [J]. *环境化学*, 2015, 34(8): 1389-1395.  
DAO X, ZHU H X, TAN L, et al. Variations of PM<sub>2.5</sub> and its water soluble ions in Beijing and surrounding cities during the APEC in 2014 [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(8): 1389-1395(in Chinese).
- [ 14 ] 刘咸德, 董树屏, 李冰, 等. 沙尘暴事件中大气颗粒物化学组分的浓度变化和硫酸盐的形成 [J]. *环境科学研究*, 2005(6): 14-19.  
LIU X D, DONG S P, LI B, et al. Concentration Variation of atmospheric aerosol constituents and sulfate formation during an Asian dust event [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005(6): 14-19(in Chinese).
- [ 15 ] ZHOU J, XING Z, DENG J, et al. Characterizing and sourcing ambient PM<sub>2.5</sub> over key emission regions in China I: Water-soluble ions and carbonaceous fractions [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 135: 20-30.
- [ 16 ] 张勇, 刘随心, 曹军骥, 等. 汉中市秋季PM<sub>2.5</sub>昼夜变化特征 [J]. *地球环境学报*, 2019, 10(1): 79-86.  
ZHANG Y, LIU S X, CAO J J, et al. Diurnal variation characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Hanzhong in autumn [J]. *Journal of Earth Environment*, 2019, 10(1): 79-86(in Chinese).
- [ 17 ] ZHANG R Y, WANG G H, GUO S, et al. Formation of urban fine particulate matter [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(10): 3803-3855.

- [18] 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 等. 济南市夏、冬季PM<sub>2.5</sub>中化学组分的季节变化特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2018, 39(9): 4014-4025.  
LIU X D, MENG J J, HOU Z F, et al. Analysis of seasonal variations in chemical characteristics and sources of PM<sub>2.5</sub> during summer and winter in Ji'nan City [J]. Environmental Science, 2018, 39(9): 4014-4025(in Chinese).
- [19] 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 等. 2012-2013年间北京市PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子时空分布规律及相关性分析 [J]. 环境科学, 2015, 36(3): 768-773.  
YANG D Y, LIU B X, ZHANG D W, et al. Correlation, seasonal and temporal variation of water-soluble ions of PM<sub>2.5</sub> in Beijing during 2012-2013 [J]. Environmental Science, 2015, 36(3): 768-773(in Chinese).
- [20] LAI S C, ZOU S C, CAO J J, et al. Characterizing ionic species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in four Pearl River Delta cities, South China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(8): 939-947.
- [21] 周杨, 罗彬, 杨文文, 等. 基于2012—2018年内江市PM<sub>2.5</sub>化学组分变化对《大气污染防治行动计划》实施效果的评估 [J]. 环境科学研究, 2020, 33(3): 563-571.  
ZHOU Y, LUO B, YANG W W, et al. Evaluation of the effects of air pollution prevention and control action plan based on variations of chemical components in PM<sub>2.5</sub> during 2012—2018 in Neijiang City [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(3): 563-571(in Chinese).
- [22] WANG Y, ZHUANG G S, TANG A H, et al. The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(21): 3771-3784.
- [23] HEO J B, HOPKE P, YI S M. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Seoul, Korea [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2009, 9: 4957-4971.
- [24] 闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 等. 郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析 [J]. 环境科学, 2019, 40(4): 1545-1552.  
YAN G X, ZHANG J W, LEI H J, et al. Seasonal variation and source analysis of water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Zhengzhou [J]. Environmental Science, 2019, 40(4): 1545-1552(in Chinese).
- [25] 曹军骥. PM<sub>2.5</sub>与环境 [M]. 北京: 科学出版社, 2014  
CAO J J. PM<sub>2.5</sub> and environment [M]. Beijing: Science Press, 2014(in Chinese).