

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021020102

周变红, 冯瞧, 王锦, 等. 宝鸡市城郊冬季水溶性离子在不同等级污染天的特征及来源分析[J]. 环境化学, 2021, 40(9): 2796-2808.

ZHOU Bianhong, FENG Qiao, WANG Jin, et al. Characteristics and source analysis of water-soluble ions in Baoji urban and suburban areas on different levels of polluted days[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (9): 2796-2808.

## 宝鸡市城郊冬季水溶性离子在不同等级污染天的特征及来源分析\*

周变红<sup>1,2</sup>\*\* 冯瞧<sup>1</sup> 王锦<sup>1</sup> 曹夏<sup>1</sup> 许东东<sup>3</sup> 李建军<sup>2</sup>

(1. 宝鸡文理学院地理与环境学院, 陕西省灾害监测与机理模拟重点实验室, 宝鸡, 721013; 2. 中国科学院地球环境研究所, 中国科学院气溶胶化学物理重点实验室, 西安, 710061; 3. 西安地球环境创新研究院, 西安, 710061)

**摘要** 为探究宝鸡市冬季城郊不同污染天大气 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子的污染特征, 于 2019 年 10 月 15 日至 2020 年 1 月 31 日分别对宝鸡市城郊连续 PM<sub>2.5</sub> 样品采集并进行研究分析. 结果表明, 2019 年冬季宝鸡市城郊平均 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度分别为 (96.9±51.4) μg·m<sup>-3</sup> 和 (111.2±48.2) μg·m<sup>-3</sup>, 总水溶性离子日平均质量浓度分别为 (46.2±31.9) μg·m<sup>-3</sup> 和 (48.7±30.2) μg·m<sup>-3</sup>, 二次离子 SNA (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 分别占城郊总水溶性离子平均质量浓度的 90.7% 和 89.7%. 污染加重, SNA 质量浓度越高, 在总离子和 PM<sub>2.5</sub> 中质量浓度占比也越大. 城区 SNA 质量浓度、占总离子和 PM<sub>2.5</sub> 的比例分别由优良天的 16.1 μg·m<sup>-3</sup>、82.5% 和 31.4% 增加到重度污染天的 89.6 μg·m<sup>-3</sup>、93.0% 和 50.5%. 郊区 SNA 质量浓度、占总离子和 PM<sub>2.5</sub> 的比例分别由优良天的 15.7 μg·m<sup>-3</sup>、81.6% 和 27.1% 增加到重度污染天的 84.9 μg·m<sup>-3</sup>、91.8% 和 46.5%. 城郊 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量浓度在不同污染等级下始终最高, 城郊不同污染等级平均质量浓度分别为 (22.2±17.6) μg·m<sup>-3</sup> 和 (21.3±15.0) μg·m<sup>-3</sup>. 城郊冬季大气污染受移动源的影响较大, 随着污染加重, 移动源的贡献有升高趋势. 不同等级污染天大气 PM<sub>2.5</sub> 整体偏碱性, 随着污染加重, 酸性有所降低. PMF 源解析结果表明, 宝鸡市冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 中的水溶性离子主要来源有: 二次反应源 (硫酸盐和硝酸盐)、生物质燃烧、燃煤及扬尘源. 城区的硫酸盐和生物质燃烧对大气污染贡献较大, 郊区对大气污染贡献较大的是燃煤和生物质燃烧.

**关键词** 水溶性离子, 不同污染等级, PMF 来源解析, 宝鸡市城郊.

## Characteristics and source analysis of water-soluble ions in Baoji urban and suburban areas on different levels of polluted days

ZHOU Bianhong<sup>1,2</sup>\*\* FENG Qiao<sup>1</sup> WANG Jin<sup>1</sup> CAO Xia<sup>1</sup>  
XU Dongdong<sup>3</sup> LI Jianjun<sup>2</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Disaster Monitoring and Mechanism Simulation, College of Geography & Environment, Baoji University of Arts & Sciences, Baoji, 721013, China; 2. Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, 710061, China; 3. Earth Environment Innovation Research Institute of Xi'an, Xi'an, 710061, China)

2021 年 2 月 1 日收稿 (Received: February 1, 2021).

\* 国家大气重污染成因与治理攻关项目 (DQGG-05-36), 国家自然科学基金 (41977332), 陕西省自然科学基金项目 (2019JQ4041), 中国科学院气溶胶化学物理重点实验室项目 (KLACP2004) 和宝鸡文理学院重点项目 (ZK2018049) 资助.

**Supported by** Key Projects on the Causes and Control of Heavy National Atmospheric Pollution (DQGG-05-36), National Foundation of China (41977332), Basic Research Project of Natural Science of Shaanxi Province (2019JQ4041), Key Laboratory of Aerosol Chemical Physics of Chinese Academy of Sciences (KLACP2004) and Key Project of Baoji University of Arts and Sciences (ZK2018049).

\*\* 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 17719516968, E-mail: bhz620@163.com

**Abstract** Continuous PM<sub>2.5</sub> samples were collected from October 15, 2019 to January 31, 2020 in Baoji urban and suburban areas to explore the pollution characteristics of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> on different levels of polluted days. The results showed that the average PM<sub>2.5</sub> mass concentrations in the urban and suburban areas of Baoji city in winter 2019 were (96.9±51.4) μg·m<sup>-3</sup> and (111.2±48.2) μg·m<sup>-3</sup>, respectively. The average daily mass concentrations of total water-soluble ions were (46.2±31.9) μg·m<sup>-3</sup> and (48.7±30.2) μg·m<sup>-3</sup>, respectively. Under the different pollution levels in the urban and suburban areas, secondary ions SNA (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) accounted for 90.7% and 89.7% of the average mass concentrations of total water-soluble ions in the urban and suburban areas, respectively. As the pollution intensifies, the higher the mass concentration of SNA, the greater the proportion of SNA in total ions and PM<sub>2.5</sub> mass concentrations. For urban areas, the mass concentration of SNA, and its proportion of total ions and PM<sub>2.5</sub> increased from 16.1 μg·m<sup>-3</sup>, 82.5% and 31.4% in clean days, to 89.6 μg·m<sup>-3</sup>, 93.0% and 50.5% in severe polluted days. While for suburban areas, they increased from 15.7 μg·m<sup>-3</sup>, 81.6% and 27.1% to 84.9 μg·m<sup>-3</sup>, 91.8% and 46.5%. The concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in urban and suburban areas were the highest under all pollution levels with the averaged mass concentrations of (22.2±17.6) μg·m<sup>-3</sup> and (21.3±15.0) μg·m<sup>-3</sup>, respectively. Mobile sources had considerable impacts on winter air pollution in Baoji urban and suburban areas and the contribution increased as the pollution aggravated. Under different levels of pollution, the atmospheric PM<sub>2.5</sub> were generally alkaline, and the acidity decreased with increasing pollution. The results of PMF source analysis showed that the main sources of water-soluble ions in winter atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Baoji including secondary reaction sources (sulfate and nitrate), biomass burning, coal burning and dust. Sulfate and biomass burning contributed the most to air pollution in urban areas, while coal and biomass burning dominated in suburban areas.

**Keywords** water soluble ions, different pollution levels, PMF source analysis, Baoji suburban.

PM<sub>2.5</sub> 在空气中悬浮的时间久、输送距离远<sup>[1]</sup>, 对大气能见度<sup>[2]</sup>、全球气候变化<sup>[3]</sup>、人体健康及我国经济<sup>[4-6]</sup> 均造成严重影响. PM<sub>2.5</sub> 中主要包括碳质组分、水溶性化合物、地壳元素和各种微量元素等<sup>[7]</sup>. 离子组分和其浓度变化对云和霾的形成, 气候的变化都有重要影响<sup>[8-9]</sup>. 研究得出, 总水溶性离子浓度在 PM<sub>2.5</sub> 中的占比一般在 20%—60%<sup>[10-12]</sup>, 最高可达 80% 以上<sup>[13]</sup>, 可知水溶性离子是 PM<sub>2.5</sub> 中较为重要的组分, 且来源复杂, 可作为大气污染来源的标识物<sup>[14-15]</sup>, 因此, 研究 PM<sub>2.5</sub> 中的水溶性离子浓度变化特征对了解 PM<sub>2.5</sub> 污染物性质和来源, 以及制定相关污染防治措施具有重要意义.

目前, 学者对大气 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子的研究主要集中在其浓度水平、季节变化特征、粒径分布及污染来源等方面, 对不同污染等级下的水溶性离子特征研究甚少. 研究区多集中在京津冀<sup>[16-17]</sup>、珠三角<sup>[18]</sup>、长三角<sup>[19]</sup> 等经济较为发达的地区. 对汾渭平原大气污染的研究主要集中在西安<sup>[20-21]</sup>、运城<sup>[12-22]</sup> 和咸阳<sup>[23]</sup>, 针对水溶性离子的研究主要集中在西安<sup>[24-25]</sup>, 对宝鸡及其他城市的研究甚少. 周变红等<sup>[26]</sup> 的研究表明, 宝鸡市灰霾天的总水溶性离子对 PM<sub>2.5</sub> 浓度的贡献率及二次离子的质量浓度均高于非灰霾天. Zhao 等<sup>[27]</sup> 研究发现, 嘉兴地区水溶性离子的浓度在 PM<sub>2.5</sub> 中占比为 34.3%—49.6%, 其中二次离子占总质量浓度的 32.4%—47.0%. 陶月乐等<sup>[28]</sup> 研究得出成都市水溶性离子相比粗粒子则多富集在细粒子中, 主要成分是 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. 刘晓迪等<sup>[29]</sup> 利用热力学模型 ISORROPIA-II 得出济南市夏季和冬季 PM<sub>2.5</sub> 的酸度分别为 5.3±1.0 和 4.2±1.3, 表明冬季 PM<sub>2.5</sub> 的酸性比夏季强. 高洁等<sup>[30]</sup> 基于 ISORROPIA-II 模型结果, 研究表明, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度对气溶胶 pH 值影响最大, 其次是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Shen 等<sup>[31]</sup> 基于中国东北及西北的 11 个城市道路扬尘和建筑扬尘的研究, 表明扬尘中总水溶性离子浓度较小, 并以 Ca<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 为主, 其中几乎检测不到 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. 张扬等<sup>[32]</sup> 通过 PMF 源解析结果得出, 影响南京市霾和雾形成的主导因素是二次源, 同时海盐和燃烧源也是雾形成的主要来源, 降水对燃煤源和二次

源的清除作用在霾过程中更为明显。

宝鸡市位于关中西部,不仅是关天经济区的副中心城市,还是我国的重工业基地,加之宝鸡市典型的河谷地形及较大湿度等不利的扩散条件,使宝鸡市面临严重的大气环境污染问题.本文研究了宝鸡市冬季城郊不同污染等级水溶性离子的特征及来源,以期为宝鸡市进一步开展大气气溶胶研究提供基础数据,同时为制定 PM<sub>2.5</sub> 污染控制措施提供相应的科学依据.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 采样点概况

宝鸡市(106°18'—108°03'E, 33°35'—35°06'N)地处关中平原西部,大陆性季风气候,年平均降水量 700 mm,湿度较高,且具有南、西、北三面环山的地形特征,冬季盛行东南风有利于污染物累积,加剧污染程度.本研究于 2019 年 11 月 15 日至 2020 年 1 月 31 日,在宝鸡市文理学院(107°12'29.8"E, 34°21'1.4"N)和陈仓区环保局(107°21'8.6"E, 34°21'23.5"N)两个采样点进行 PM<sub>2.5</sub> 样品采集,采样点的空间分布位置如图 1 所示.文理学院位于市区,陈仓区环保局位于郊区城乡结合部,样品采集距离地面的高度均约为 20 m.文理学院采样点具体设在明理楼楼顶,周围主要布局有教学楼、办公楼、居民区和两车道道路.陈仓环保局站点周围主要为城乡结合部.两个采样点周围均无高大的建筑物,地势开阔,可以客观的反映宝鸡市 PM<sub>2.5</sub> 大气污染状况.

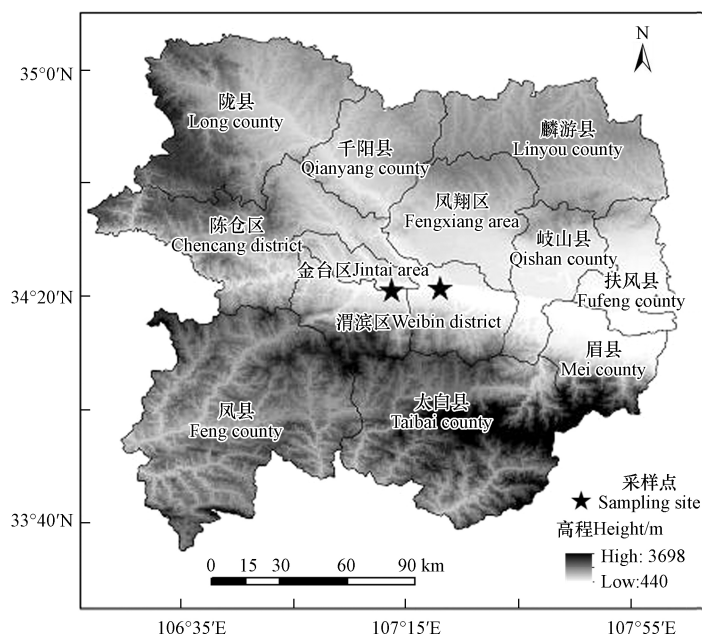


图 1 采样点位置分布图

Fig.1 Location distribution of sampling sites

### 1.2 样品采集及分析

采样前需将所使用的直径为 47 mm 的石英滤膜放置于马弗炉中 450 °C 高温烘烤 6 h,除去滤膜表面的有机物,待恢复室温后将其置于温度为 (20±2) °C,相对湿度为 40%±5% 中恒温恒湿箱中平衡 24 h,之后使用 Sartorius M5 百万分之一的天平对滤膜进行称重,连续两次的称量结果须控制在误差范围之内.采样使用美国 Airmetrics Minivol 便携式 PM<sub>2.5</sub> 采样器,流量为 5 L·min<sup>-1</sup>,每个样品采集时间约为 23 h(当日 10:00—次日 9:00).除去城区和郊区两采样点的设备故障和停电等因素,城区采集 76 个样品,郊区采集了 75 个样品,同时各采集 1 个空白滤膜.采样后的石英滤膜在称重后放样品盒里,并置于冰箱(-18 °C)中保存,避免样品的污染,待离子分析.

离子分析时每个样品滤膜取其 1/4 放置在离心管中,加入 10 mL 去离子水,通过超声萃取 1 h 后

用 0.45  $\mu\text{m}$  过滤器过滤, 提取颗粒物中水溶性成分, 并利用中国科学院地球环境研究所气溶胶化学与物理重点实验室中的 Dionex-600 型离子色谱仪来测定其中的水溶性离子 ( $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ). 最后将离子的溶液浓度通过水量、采样流速和持续时间换算成在大气中的质量浓度<sup>[12]</sup>.

### 1.3 研究方法

#### (1) ISORROPIA-II 模型

ISORROPIA-II 模型是基于热力学原理, 计算气溶胶含水量中氢离子的浓度<sup>[33]</sup>. 该模型通过 8 种离子 (即  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ) 的质量浓度值, 以及同时间段内对应的环境温度和湿度作为基础输入数据. 最终通过模型的“forward”模式<sup>[29]</sup> 计算得到输出数据: 液相中  $\text{H}^+$  浓度和水含量, 根据这两参数来计算气溶胶的 pH 值. 公式如(1)所示:

$$\text{pH}_{\text{is}} = -\lg \frac{1000\gamma_{\text{H}^+}\text{H}_{\text{air}}^+}{\text{ALWC}} \quad (1)$$

式中,  $\text{pH}_{\text{is}}$  是  $\text{PM}_{2.5}$  的酸度;  $\gamma_{\text{H}^+}$  是  $\text{H}^+$  的活度系数 (假设  $\gamma_{\text{H}^+} = 1$ );  $\text{H}_{\text{air}}^+$  是单位体积空气中平衡颗粒水合氢离子的浓度, ALWC 是  $\text{PM}_{2.5}$  的含水量,  $\text{H}_{\text{air}}^+$  和 ALWC 是利用 ISORROPIA-II 模型计算得出, 单位均为  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

#### (2) PMF 源解析方法

正交矩阵因子分析法 (PMF) 是目前使用较广的一种受体模型, 将各化学组分的质量浓度和相对应的不确定度作为输入数据, 采用最小二乘法的原理, 通过寻求目标函数  $Q$  最小化的解, 从而确定污染源贡献谱和污染源成分谱<sup>[34]</sup>, 计算公式如下:

目标函数定义如下:

$$Q = \sum_i^n \sum_j^n \left( \frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (2)$$

不确定度计算公式:

$$u_{ij} = \begin{cases} \sqrt{(0.1 \times C)^2 + (0.5 + \text{MDL})^2} & , C \geq \text{MDL} \\ \frac{5}{6} \times \text{MDL} & , C < \text{MDL} \end{cases} \quad (3)$$

目标函数  $Q$  计算中,  $e_{ij}$  表示第  $i$  个受体中第  $j$  种组分的残差,  $u_{ij}$  表示第  $i$  个受体中第  $j$  种组分的不确定度<sup>[35]</sup>. 不确定度  $u_{ij}$  计算中,  $C$  为各化学组分的质量浓度, MDL 为其对应的方法检测限. 本文采用美国 EPA PMF5.0 软件对宝鸡市城郊大气  $\text{PM}_{2.5}$  中的水溶性离子的污染来源进行定量分析.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化特征

采样期间, 城郊  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度变化趋势如图 2 所示. 从时间特征来看, 变化趋势基本一致. 城郊日均最高质量浓度分别为  $274.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $249.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 分别是国家二级标准的 3.7 倍和 3.3 倍, 最高值出现的时间均为 2019 年 12 月 23 日, 结合气象因素可知, 当天的前一周风速和湿度不断增大, 使得  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度也呈现不断累积升高达到最高. 峰值过后,  $\text{PM}_{2.5}$  的质量浓度骤降, 城郊  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度均低于国家二级标准, 主要受降水的影响. 城郊日均最低质量浓度分别为  $9.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $16.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 低于国家一级标准 ( $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 均为 2019 年 11 月 24 日, 此时降水量和风速分别为  $13.2 \text{mm}$  和  $1.6 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 相比前后均达到了峰值,  $\text{PM}_{2.5}$  浓度骤降达到最低值可能和雨水的湿沉降和较大风速有关. 从空间特征来看, 郊区  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度相比城区较高些, 可能是受周围受当地居民的生活方式, 冬季可能利用燃煤进行采暖, 农村可能存在生物质燃烧及周围工厂污染物排放的影响.



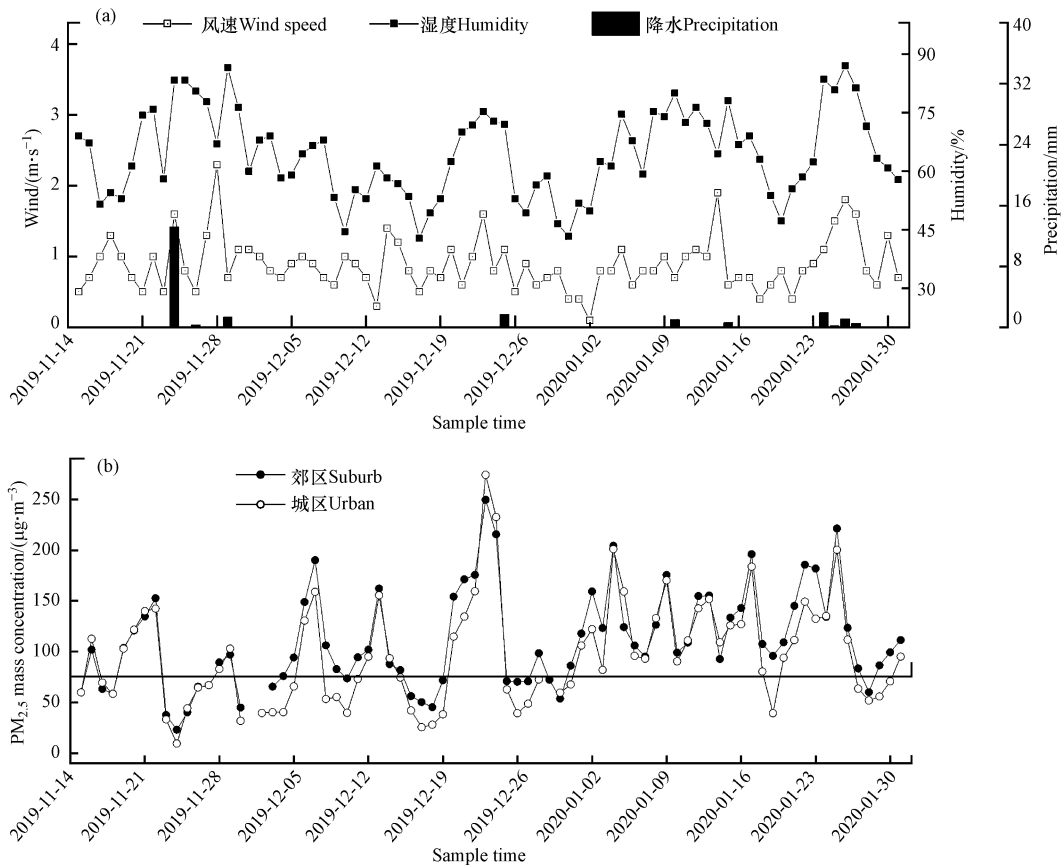


图2 宝鸡市  $PM_{2.5}$  质量浓度日变化(b)及气象要素(风速、湿度和降水)(a)分布图  
(横实线表示  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  的国家标准)

Fig.2 Diurnal variation of  $PM_{2.5}$  mass concentration and distribution of meteorological elements (wind speed, humidity and precipitation) in Baoji City (The solid line indicates the national standard of  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

本研究根据《环境空气质量指数技术规范》(HJ 633—2012)标准,按照  $PM_{2.5}$  质量浓度值将观测时段划分为优良日 [ $\rho(PM_{2.5}) < 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]、轻度污染 [ $\rho(PM_{2.5}) < 115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]、中度污染 [ $\rho(PM_{2.5}) < 150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]、重度污染 [ $\rho(PM_{2.5}) < 250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ] 和严重污染 [ $\rho(PM_{2.5}) > 250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]. 城郊采样天气情况如表1所示,城、郊采样期间优良天、轻度污染、中度污染、重度污染和严重污染天数分别为: 33、19、13、10、1 d 和 20、26、12、17、0 d. 不同污染等级下城郊  $PM_{2.5}$  质量浓度由表2所示,城区和郊区平均  $PM_{2.5}$  质量浓度分别为  $(96.9 \pm 51.4) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $(111.2 \pm 48.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 分别高于国家空气质量二级标准 (GB 3095—2012,  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 约 1.3 倍和 1.5 倍,轻度污染天和中度污染天,城区  $PM_{2.5}$  质量浓度比郊区略高.

表1 不同污染等级下城郊采样天数及占比

Table 1 Sampling days and proportion of different pollution levels in suburban areas

|    |      | 优良Fine | 轻度污染Mind | 中度污染Moderate | 重度污染Serious | 严重污染Severe | 总和Sum |
|----|------|--------|----------|--------------|-------------|------------|-------|
| 城区 | 天数/d | 33     | 19       | 13           | 10          | 1          | 76    |
|    | 占比/% | 43.4   | 25.0     | 17.1         | 13.2        | 1.3        | 100   |
| 郊区 | 天数/d | 20     | 26       | 12           | 17          | 0          | 75    |
|    | 占比/% | 26.7   | 34.7     | 16.0         | 22.7        | 0          | 100   |

表2 不同污染等级下城郊  $PM_{2.5}$  质量浓度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Table 2 Mass concentration of  $PM_{2.5}$  in suburban areas under different pollution levels ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

|    | 优良Fine    | 轻度污染Mind  | 中度污染Moderate | 重度污染Serious | 严重污染Severe | 平均值Average |
|----|-----------|-----------|--------------|-------------|------------|------------|
| 城区 | 51.2±15.9 | 99.3±10.7 | 133.7±8.0    | 177.3±25.2  | 274.3      | 96.9±51.4  |
| 郊区 | 57.8±13.5 | 96.1±9.6  | 131.4±9.8    | 182.7±26.8  | 0          | 111.2±48.2 |

## 2.2 水溶性离子的变化特征

采样期间, 宝鸡市城区和郊区总水溶性离子日平均质量浓度分别为  $(46.2 \pm 31.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $(48.7 \pm 30.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 分别占城郊  $\text{PM}_{2.5}$  平均浓度的 47.6% 和 43.8%。城郊不同污染天水溶性离子中各离子的浓度水平由高到低顺序均为:  $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ , 可知  $\text{PM}_{2.5}$  中主要的 3 种离子是  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$ 。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  分别由  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  及  $\text{NH}_3$  等气体反应转化而成, 可以反映大气细颗粒物的二次污染水平<sup>[29]</sup>。城郊 SNA 质量浓度值分别为  $(41.9 \pm 30.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $(43.7 \pm 28.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 与宝鸡市 2012 秋冬季 SNA 质量浓度  $(51.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$  相比明显下降<sup>[36]</sup>。城郊 SNA 在总水溶性离子中的质量浓度占比分别为 90.7% 和 89.7%, 分别占  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度的 43.2% 和 39.3%, 可见城区比郊区易受二次污染的影响, 这可能与城区有较大的人口密度加之冬季较大的供暖需求, 以及城区较大的车流量产生的尾气排放有关。

城郊不同污染等级水溶性离子的质量浓度变化如表 3 所示。分析可知,  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  的质量浓度随着污染加重不断升高, 其城区平均质量浓度均高于郊区。 $\text{NO}_3^-$  质量浓度最高, 始终占据主导地位, 城郊不同污染等级平均质量浓度分别为  $(22.2 \pm 17.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $(21.3 \pm 15.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。污染加重, 对  $\text{PM}_{2.5}$  的贡献越来越大, 城区由优良天的 15.3% 增加到严重污染天的 30.9%, 郊区由优良天的 11.7% 增加至重度污染的 23.3%。 $\text{NO}_3^-$  主要通过汽车尾气排放的  $\text{NO}_x$  经过非均相氧化反应在气溶胶表面形成<sup>[37]</sup>。城区  $\text{NO}_3^-$  质量浓度在严重污染日、重度污染日、中度污染日和轻度污染日相较优良日分别增加了 2.4、3.6、4.0、9.0 倍, 郊区在重度污染日、中度污染日和轻度污染日相较优良日分别增加了增加 1.4、2.9、5.3 倍, 可知城区相比郊区空气质量受汽车尾气排放的影响较大。

表 3 城郊不同污染等级下  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子质量浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )

Table 3 Mass concentration and proportion of water-soluble ions in  $\text{PM}_{2.5}$  at different pollution levels in suburban areas ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )

| 名称<br>Name | 污染等级<br>Class of pollution | $\text{Cl}^-$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{Na}^+$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$ |
|------------|----------------------------|---------------|-----------------|--------------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|
| 城区         | 优良                         | 0.8±0.4       | 7.8±4.8         | 5.6±2.4            | 1.0±0.4       | 2.7±2.1         | 0.2±0.2      | 0.2±0.1          | 1.2±0.6          |
|            | 轻度                         | 1.7±0.5       | 21.7±5.3        | 11.2±4.7           | 0.9±0.6       | 9.4±2.7         | 0.6±0.3      | 0.1±0.1          | 1.2±0.6          |
|            | 中度                         | 2.2±0.5       | 32.2±5.9        | 14.6±5.0           | 0.7±0.5       | 21.5±2.5        | 0.8±0.3      | 0.2±0.1          | 1.1±0.5          |
|            | 重度                         | 3.0±0.8       | 45.2±9.1        | 22.9±8.0           | 1.3±0.3       | 38.3±5.1        | 1.2±0.6      | 0.1±0.1          | 1.2±0.5          |
|            | 严重                         | 3.9           | 84.9            | 34.3               | 0.9           | 38.3            | 1.7          | 0.1              | 1.1              |
| 郊区         | 优良                         | 1.2±0.5       | 6.8±3.1         | 6.0±2.1            | 0.9±0.3       | 2.9±1.5         | 0.3±0.1      | 0.1±0.1          | 1.0±0.5          |
|            | 轻度                         | 2.1±0.7       | 16.0±6.2        | 9.9±3.6            | 0.8±0.3       | 7.5±2.4         | 0.6±0.2      | 0.2±0.2          | 0.8±0.4          |
|            | 中度                         | 2.6±0.8       | 26.5±5.3        | 14.5±5.3           | 0.8±0.4       | 12.9±2.5        | 0.9±0.4      | 0.3±0.2          | 1.0±0.5          |
|            | 重度                         | 3.6±0.8       | 42.6±11.7       | 21.5±7.6           | 1.1±0.3       | 20.8±5.7        | 1.3±0.6      | 0.2±0.1          | 1.3±0.6          |

$\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度次之,  $\text{SO}_4^{2-}$  主要是由  $\text{SO}_2$  通过光化学过程和液相过程反应生成<sup>[16]</sup>, 对  $\text{PM}_{2.5}$  的贡献由城区优良天的 10.9% 增加到严重污染天的 12.5%, 郊区由优良天的 10.4% 增加至重度污染的 11.8%, 尽管秋冬季有燃煤供暖使得  $\text{SO}_2$  浓度升高, 但  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{PM}_{2.5}$  的贡献却低于  $\text{NO}_3^-$ , 可能由于冬季较低的温度和湿度限制了  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

$\text{NH}_4^+$  通常是由来自植物活动排放、动植物腐烂的排放、土壤微生物排放在大气中的氨气转化形成<sup>[38]</sup>。对  $\text{PM}_{2.5}$  的贡献由城区优良天的 5.2% 增加到严重污染天的 14.0%, 郊区由优良天的 5.0% 增加至重度污染的 11.4%。城区和郊区在优良天、轻度污染、中度污染和重度污染的 SNA 质量浓度分别为 16.1、42.4、61.1、89.6  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  和 15.7、33.4、54.0、84.9  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 占总水溶性离子质量浓度的比例分别为 82.5%、90.3%、92.5%、93.0% 和 81.6%、88.3%、90.7%、91.8%。城区 SNA 对  $\text{PM}_{2.5}$  的贡献在优良天、轻度污染、中度污染、重度污染和严重污染分别为 31.4%、42.7%、45.7%、50.5% 和 57.4%, 郊区 SNA 对  $\text{PM}_{2.5}$  的贡献在优良天、轻度污染、中度污染和重度污染分别为 27.1%、34.8%、41.1% 和 46.5%。可知, 污染越重, SNA 质量浓度越大, 占总离子和  $\text{PM}_{2.5}$  的比例也越大, 说明 SNA 对于加重大气污染有重要

影响。

Cl<sup>-</sup>和K<sup>+</sup>的质量浓度随着污染加重不断上升,严重污染天的质量浓度约为优良天的2.9—4.6倍。K<sup>+</sup>是生物质燃烧的标志物<sup>[39]</sup>,Cl<sup>-</sup>主要来源于垃圾焚烧、海盐、燃煤和工业生产过程等<sup>[40-41]</sup>,不同污染等级下的城区的Cl<sup>-</sup>和K<sup>+</sup>的质量浓度均低于郊区,这可能与城区秋冬季燃煤排放及生物质燃烧排放管控有关。随着污染加重,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>质量浓度变化不明显,当 $\rho(\text{Mg}^{2+})/\rho(\text{Ca}^{2+})$ 大于0.09时,说明Mg<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>除了受土壤扬尘的影响还受燃煤的影响<sup>[42]</sup>,城区和郊区比值分别为0.1和0.2,均大于0.09,故城郊区均受燃煤影响。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要来源于移动源(如机动车)排放的NO<sub>x</sub>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>主要来源于固定源(如燃煤)排放的SO<sub>2</sub>。故NO<sub>3</sub><sup>-</sup>与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度的比值通常作为大气污染中移动源和固定源的相对贡献强度大小的重要指标<sup>[8]</sup>。当比值大于1时表明大气污染中移动源的贡献较大;反之,则表明固定源的贡献较大<sup>[16]</sup>。有研究表明<sup>[43]</sup>在发达国家,大气污染物主要来自于汽车尾气排放,[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]一般大于1,而我国大部分地区都小于1。由图3可知,城郊日平均比值分别为1.9和1.7,均高于杭州市(0.8)<sup>[8]</sup>,郑州市(1.1)<sup>[44]</sup>,济南市(1.4)<sup>[45]</sup>,凸显了宝鸡市秋冬季移动源对空气质量影响较大。不同污染等级城区的比值均大于郊区,说明城区受移动源的影响比郊区大,郊区可能受当地燃煤和生物质燃烧的取暖方式以及工厂等固定源的影响。郊区在优良、轻度污染、中度污染和重度污染天的[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]值分别为1.1、1.8、2.1和2.1,城区在优良、轻度污染、中度污染、重度污染和严重污染天的[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]值分别为1.4、2.2、2.5、2.2和2.5。随着污染加重,比值有升高的趋势,说明机动车尾气对大气影响的显著性会随着污染加重而增大。

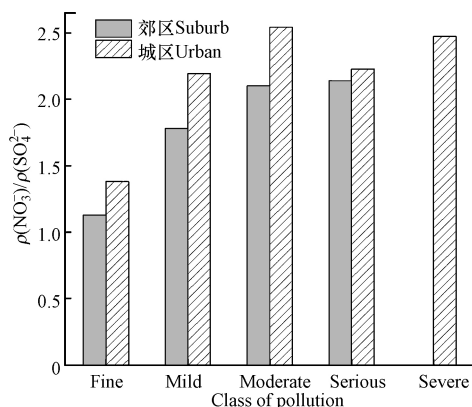


图3 城郊不同污染等级下[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]值

Fig.3 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] values at different pollution levels in suburban areas

### 2.3 SNA 存在形式及PM<sub>2.5</sub>的酸碱性

有研究表明,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>通常会优先与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>反应生成(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>,剩余的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>反应生成NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub><sup>[46]</sup>,故其主要以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和/或NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>和/或NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>和/或NH<sub>4</sub>Cl等铵盐形式存在。由于NH<sub>4</sub>Cl有较强的挥发性<sup>[47]</sup>,且相对于SNA含量较少,本研究假定宝鸡市此期间大气中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>主要存在形式为(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>存在形式可通过NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度的计算值和实测值的相关性来确定。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度的计算常用式(4)和式(5)<sup>[48]</sup>,若通过式(4)计算的浓度值与实测值相关性较好,则NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>以NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>和NH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的形式存在于大气中,同理,通过式(5)计算的浓度值与实测值相关性较好,则其以NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>和NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>的形式存在。[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]、[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]和[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]分别代表各浓度值(单位:μg·m<sup>-3</sup>)。

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NO}_3^-] \times \frac{18}{62} + [\text{SO}_4^{2-}] \times \frac{36}{96} \quad (4)$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NO}_3^-] \times \frac{18}{62} + [\text{SO}_4^{2-}] \times \frac{18}{97} \quad (5)$$

通过两种计算方法得到宝鸡市城区和郊区的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度的计算值与实测值的相关性分别如图4和图5所示。从斜率和相关系数来看,宝鸡市城区和郊区在优良天、轻度污染天、中度污染天和重度污染

天用 (4) 式计算的  $\text{NH}_4^+$  浓度值于实测值拟合的斜率更接近 1, 说明由式 (4) 计算得到的  $\text{NH}_4^+$  浓度值更接近于  $\text{NH}_4^+$  的实测值, 由此得出宝鸡市城郊冬季不同污染等级下  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  均主要以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的形式存在与区域大气  $\text{PM}_{2.5}$  中。

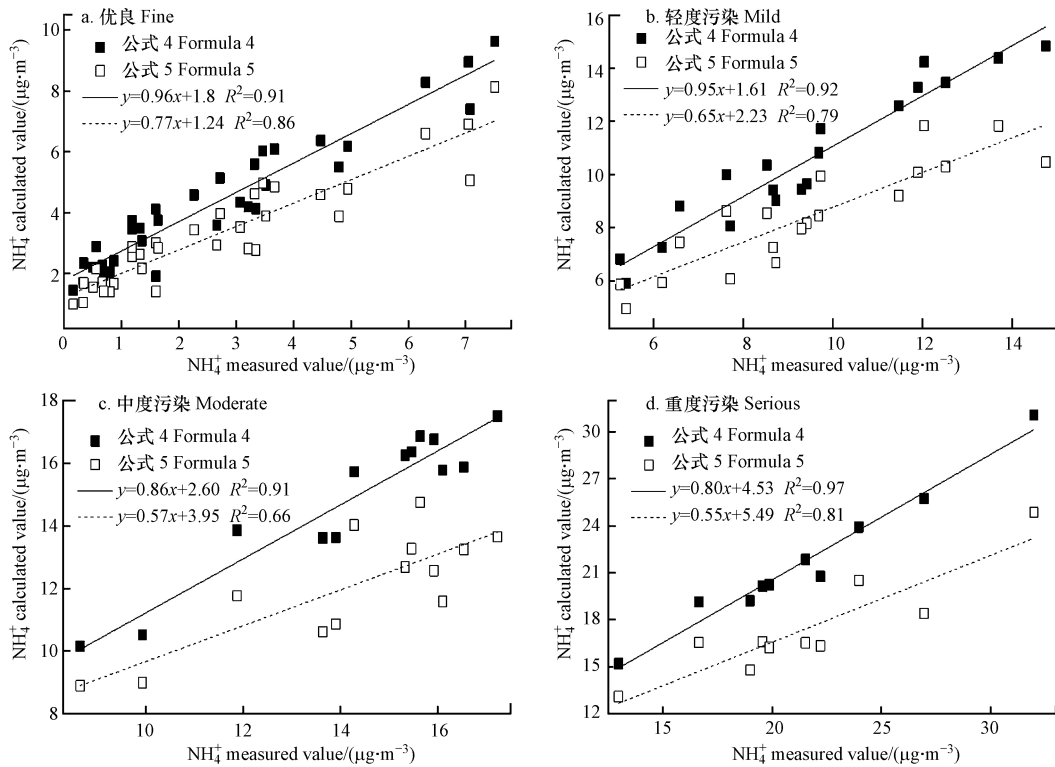


图 4 城区不同污染等级  $\text{NH}_4^+$  浓度的计算值与实测值的相关性

Fig.4 Correlation between calculated values and measured values of  $\text{NH}_4^+$  concentrations at different pollution levels in urban areas

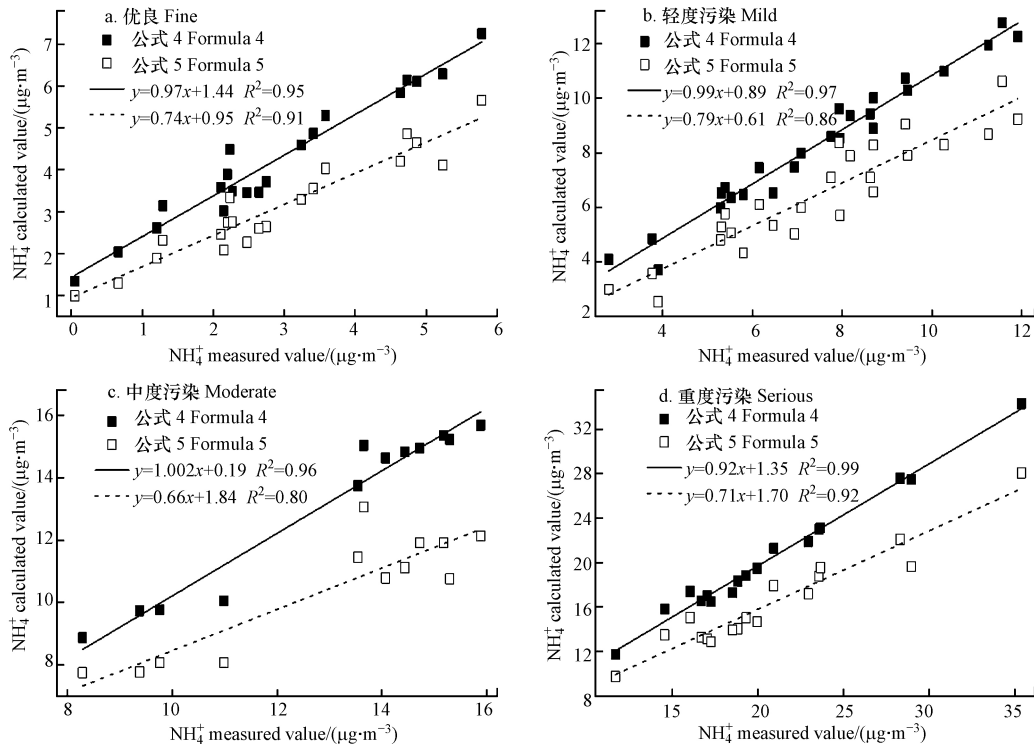


图 5 郊区不同污染等级  $\text{NH}_4^+$  浓度的计算值与实测值的相关性

Fig.5 Correlation between calculated values and measured values of  $\text{NH}_4^+$  concentrations at different pollution levels in suburban areas



酸性是气溶胶的一个重要性质, 它会影响硫酸盐<sup>[49]</sup>、硝酸盐<sup>[50]</sup>和次生有机气溶胶 (SOA) 的形成<sup>[51]</sup>, 对生态安全、人类健康及颗粒物吸湿性均具有重要影响<sup>[52]</sup>.  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  等阴离子形成的铵盐或者酸性液滴均可增加降水的酸性,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子形成的碱式盐会使降水的酸度降低. 阴阳离子电荷平衡作为大气  $\text{PM}_{2.5}$  酸碱性的重要指标<sup>[53]</sup>, 可定性的判断阴阳离子的相对水平, 从而确定大气颗粒物的酸碱性. 本文通过计算阴、阳离子电荷当量 (AE) 和 (CE) 的比值 (AE/CE) 来判断, 比值小于 1, 则  $\text{PM}_{2.5}$  呈碱性, 比值大于 1, 则  $\text{PM}_{2.5}$  呈酸性<sup>[16]</sup>. 其中 AE 和 CE 的计算公式分别如下所示:

$$\text{AE} = \frac{\rho(\text{SO}_4^{2-})}{48} + \frac{\rho(\text{Cl}^-)}{35.5} + \frac{\rho(\text{NO}_3^-)}{62} \quad (6)$$

$$\text{CE} = \frac{\rho(\text{Na}^+)}{23} + \frac{\rho(\text{NH}_4^+)}{18} + \frac{\rho(\text{K}^+)}{39} + \frac{\rho(\text{Ca}^{2+})}{20} + \frac{\rho(\text{Mg}^{2+})}{12} \quad (7)$$

式中,  $\rho$  指离子的质量浓度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), AE 和 CE 分别为阴离子和阳离子电荷当量浓度 ( $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

经计算得知, 城区 AE/CE 值与其对应的  $R^2$  值分别为优良日 0.98 ( $R^2=0.85$ )、轻度污染 0.93 ( $R^2=0.94$ )、中度污染 0.88 ( $R^2=0.92$ ) 和重度污染 0.87 ( $R^2=0.98$ ). 郊区 AE/CE 值与其对应的  $R^2$  值分别为优良日 0.83 ( $R^2=0.86$ )、轻度污染 0.87 ( $R^2=0.93$ )、中度污染 0.92 ( $R^2=0.96$ ) 和重度污染 0.90 ( $R^2=0.99$ ), 城郊不同污染等级阴阳离子相关系数均较高, 说明所分析的离子可代表  $\text{PM}_{2.5}$  中主要的水溶性组分, 不同污染等级阴离子与阳离子比值均小于 1, 可初步判断宝鸡市冬季不同污染天城郊  $\text{PM}_{2.5}$  偏碱性. 说明宝鸡市大气  $\text{PM}_{2.5}$  中粗颗粒物较多, 可能与局部的扬尘污染有关. 此外, 本文利用热力学模型 ISORROPIA-II 对宝鸡市城郊  $\text{PM}_{2.5}$  的酸度 ( $\text{pH}_{\text{is}}$ ) 进行计算, 城郊  $\text{pH}_{\text{is}}$  值分别为  $3.6\pm 1.3$  和  $3.9\pm 1.2$ , 可知郊区  $\text{PM}_{2.5}$  的酸性略小于城区. 优良天, 轻度污染、中度污染和重度污染天的  $\text{pH}_{\text{is}}$  值分别为  $3.3\pm 1.3$ 、 $4.2\pm 0.9$ 、 $4.5\pm 0.9$  和  $4.7\pm 0.9$ , 随着污染加重,  $\text{PM}_{2.5}$  的酸性在不断减小.

#### 2.4 PMF 来源解析

$\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子 PMF 模型源解析结果如图 6 所示. 由图 6 可知, 因子 1 和 2 中, 分别  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的载荷最大,  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  分别是生物质燃烧和燃煤燃烧的指示物<sup>[54]</sup>, 故因子 1 和 2 分别可代表生物质燃烧和燃煤. 因子 3 和因子 4 中载荷最大的分别为  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ , SNA 是通过二次转化而来, 可识别为二次生成<sup>[55]</sup>, 其中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  的前体物  $\text{SO}_x$  和  $\text{NO}_x$  均可与  $\text{NH}_3$  在大气中发生反应生成硫酸盐和硝酸盐, 因此因子 3 和因子 4 可能来源于二次生成的硫酸盐和硝酸盐. 因子 5 中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  载荷较大,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  来源于土壤扬尘和道路扬尘<sup>[16]</sup>, 可识别为扬尘源.

图 7 为城区不同空气质量等级下污染源类占比图, 由图 7 可知, 在优良、轻度污染、中度污染和重度污染天硫酸盐和生物质燃烧对大气  $\text{PM}_{2.5}$  贡献比较大, 是城区大气主要污染源. 污染加重, 生物质燃烧、硫酸盐和硝酸盐的贡献不断增大, 分别由优良日的 10.4%、18.8% 和 6.6% 增加到重度污染天的 25.0%、29.9% 和 20.6%, 相反燃煤和扬尘的贡献却不断减小, 由优良天的 24.3% 和 39.8% 降低至重度污染天的 17.1% 和 7.4%. 优良天对  $\text{PM}_{2.5}$  贡献最大的是扬尘源, 随着污染加重, 生物质燃烧和硫酸盐的贡献高, 而扬尘的贡献却逐渐降至最低. 城区不同污染源类在不同污染等级下对  $\text{PM}_{2.5}$  贡献的平均占比由高到低依次为: 硫酸盐 (24.6%) > 生物质燃烧 (20.0%) > 燃煤 (19.9%) > 扬尘源 (19.3%) > 硝酸盐 (16.2%).

图 8 为郊区不同空气质量等级下污染源类占比图. 在优良、轻度污染、中度污染和重度污染天燃煤和生物质燃烧对大气  $\text{PM}_{2.5}$  贡献较大, 是郊区大主要污染源. 污染加重, 燃煤贡献占比的变化率较小, 生物质燃烧对  $\text{PM}_{2.5}$  的贡献随着污染加重不断增加, 由优良日的 17.6% 增加到重度污染天 26.3%, 同时硝酸盐贡献率也在增加, 由优良日的 4.7% 增加到重度污染天的 13.6%. 此时相反, 扬尘对  $\text{PM}_{2.5}$  的贡献率随着污染加重而降低, 由优良日的 19.6% 降低至重度污染天的 7.0%. 不同污染源类对郊区大气  $\text{PM}_{2.5}$  日平均贡献率由高到低依次为: 燃煤 (35.2%) > 生物质燃烧 (23.4%) > 硫酸盐 (20.2%) > 扬尘源 (11.8%) > 硝酸盐 (9.4%). 与城区相比, 燃煤和生物质燃烧对郊区大气  $\text{PM}_{2.5}$  的贡献较大, 而城区硫酸盐、硝酸盐和扬尘对大气  $\text{PM}_{2.5}$  的贡献则比郊区高.

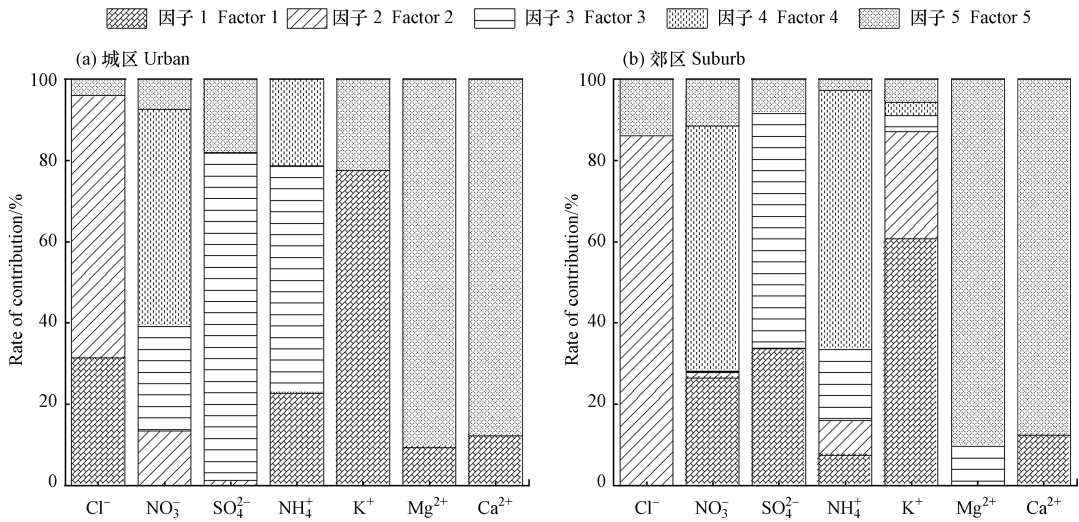


图 6 城郊 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子对不同因子的贡献率

Fig.6 Source analysis results of water-soluble ion PMF model in suburban PM<sub>2.5</sub>

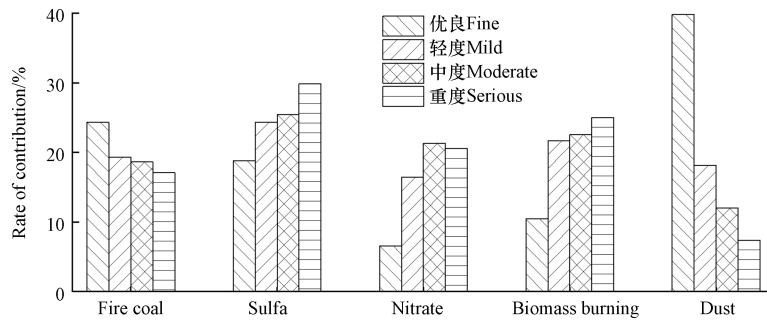


图 7 城区 PM<sub>2.5</sub> 污染源类占比

Fig.7 Proportion of PM<sub>2.5</sub> pollution sources in urban areas

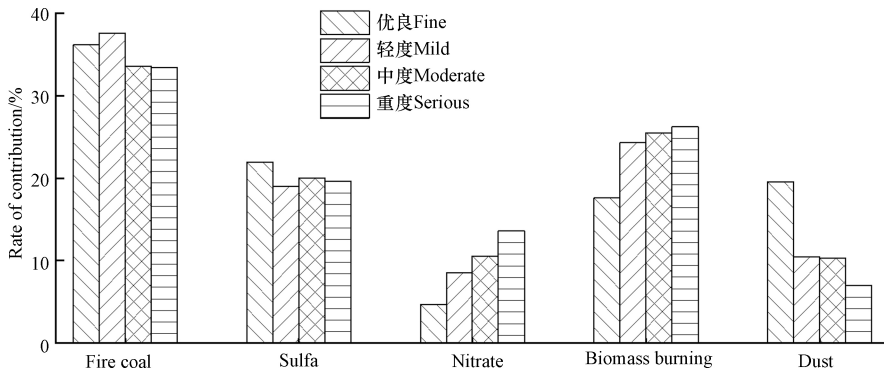


图 8 郊区 PM<sub>2.5</sub> 污染源类占比

Fig.8 Proportion of PM<sub>2.5</sub> pollution sources in suburban urban areas

### 3 结论(Conclusion)

(1) 宝鸡市城郊平均 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度分别为 (96.9±51.4) μg·m<sup>-3</sup> 和 (111.2±48.2) μg·m<sup>-3</sup>, 总水溶性离子日平均质量浓度分别为 (46.2±31.9) μg·m<sup>-3</sup> 和 (48.7±30.2) μg·m<sup>-3</sup>, 分别占城郊 PM<sub>2.5</sub> 平均浓度的 47.6% 和 43.8%. SNA 是水溶性离子的主导组分, 分别占城郊总水溶性离子平均质量浓度的 90.7% 和 89.7%. 污染越重, SNA 质量浓度越大, 占总离子和 PM<sub>2.5</sub> 的比例也越大.

(2) 不同污染等级城郊大气污染主要受移动源的影响. 污染加重, 城郊不同污染等级的 [NO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 值分别由优良天的 1.1 和 1.4 增加到重度污染的 2.2 和 2.5, 突出移动源对重污染的重要贡献.

(3) 城郊不同污染等级的 AE/CE 值均小于 1,  $PM_{2.5}$  偏碱性, 城郊  $pH_{is}$  值分别为  $3.6\pm 1.3$  和  $3.9\pm 1.2$ , 郊区  $PM_{2.5}$  的酸性略小于城区, 污染加重,  $PM_{2.5}$  的酸性减小. 在不同污染等级下城郊 SNA 主要以  $NH_4NO_3$ 、 $NH_4(SO_4)_2$  的形式存在于大气中.

(4) 宝鸡市冬季大气主要污染来源与二次反应生成物(硫酸盐和硝酸盐)、生物质燃烧、燃煤及扬尘. 城区不同污染源类在不同污染等级下对  $PM_{2.5}$  贡献的平均占比由高到低依次为: 硫酸盐(24.6%)>生物质燃烧(20.0%)>燃煤(19.9%)>扬尘源(19.3%)>硝酸盐(16.2%), 郊区为: 燃煤(35.2%)>生物质燃烧(23.4%)>硫酸盐(20.2%)>扬尘源(11.8%)>硝酸盐(9.4%).

致谢: 感谢宝鸡市一市一策组的支持!

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] 曹军骥. 我国 $PM_{2.5}$ 污染现状与控制对策 [J]. 地球环境学报, 2012(5): 1030-1036.  
CAO J J. Pollution status and control strategies of  $PM_{2.5}$  in China [J]. Journal of Earth Environment, 2012(5): 1030-1036 (in Chinese).
- [ 2 ] LIU F, TAN Q W, JIANG X, et al. Effects of relative humidity and  $PM_{2.5}$  chemical compositions on visibility impairment in Chengdu, China [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2019, 86: 15-23.
- [ 3 ] SORRIBAS M, ANDREWS. Climatological study for understanding the aerosol radiative effects at southwest Atlantic coast of Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 205(MAY): 52-66.
- [ 4 ] MAJI K J, YE W F, ARORA M, et al.  $PM_{2.5}$ -related health and economic loss assessment for 338 Chinese cities [J]. *Environment International*, 2018, 121(Pt 1): 392-403.
- [ 5 ] 李勇, 廖琴, 赵秀阁, 等.  $PM_{2.5}$ 污染对我国健康负担和经济损失的影响 [J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1688-1695.  
LI Y, LIAO Q, ZHAO X G, et al. Effects of  $PM_{2.5}$  pollution on health burden and economic loss in China [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4): 1688-1695 (in Chinese).
- [ 6 ] QI M, ZHU X, DU W, et al. Exposure and health impact evaluation based on simultaneous measurement of indoor and ambient  $PM_{2.5}$  in Haidian, Beijing [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220(Pt A): 704-712.
- [ 7 ] CALVO AI, ALVES C, CASTRO A, et al. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues [J]. *Atmospheric Research*, 2013, 120-121: 1-28.
- [ 8 ] 吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 等. 杭州市 $PM_{2.5}$ 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  $PM_{2.5}$  in Hangzhou [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(7): 2656-2666 (in Chinese).
- [ 9 ] SONG S, GAO M, XU W, et al. Fine-particle pH for Beijing winter haze as inferred from different thermodynamic equilibrium models [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(10): 7423-7438.
- [ 10 ] LI T C, YUAN C S, HUANG H C, et al. Clustered long-range transport routes and potential sources of  $PM_{2.5}$  and their chemical characteristics around the Taiwan Strait [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 148: 152-166.
- [ 11 ] 王少博, 王涵, 张敬巧, 等. 邢台市秋季 $PM_{2.5}$ 及水溶性离子污染特征 [J]. 中国环境科学, 2020(5): 1877-1884.  
WANG S B, WANG H, ZHANG J Q, et al. Characterization analysis of  $PM_{2.5}$  and water-soluble ions during autumn in Xingtai City [J]. *China Environmental Science*, 2020(5): 1877-1884 (in Chinese).
- [ 12 ] 赵清, 李杏茹, 王国选, 等. 运城秋冬季大气细粒子化学组成特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1626-1635.  
ZHAO Q, LI X R, WANG G X, et al. Chemical composition and source analysis of atmospheric fine particles in Yuncheng in autumn and winter [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4): 1626-1635 (in Chinese).
- [ 13 ] LIU P, ZHANG C, MU Y, et al. The possible contribution of the periodic emissions from farmers' activities in the North China Plain to atmospheric water-soluble ions in Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(15): 10097-10109.
- [ 14 ] 庄马展, 杨红斌, 王坚, 等. 厦门大气可吸入颗粒物离子成分特征研究 [J]. 现代科学仪器, 2006(6): 92-95.  
ZHUANG M Z, YANG H B, WANG J, et al. Research on ionic characteristics of air particles in Xiamen [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2006(6): 92-95 (in Chinese).
- [ 15 ] HAN X, GUO Q, LIU C, et al. Effect of the pollution control measures on  $PM_{2.5}$  during the 2015 China Victory Day Parade: Implication from water-soluble ions and sulfur isotope [J]. *Environ Pollut*, 2016, 218: 230-241.
- [ 16 ] 李欢, 唐贵谦, 张军科, 等. 2017—2018年北京大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子特征 [J]. 环境科学, 2020, 41(10): 4364-4373.  
LI H, TANG G Q, ZHANG J K, et al. Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM in Beijing during 2017-2018 [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(10): 4364-4373 (in Chinese).
- [ 17 ] 刘保献, 张大伟, 陈添, 等. 北京市 $PM_{2.5}$ 主要化学组分浓度水平研究与特征分析 [J]. 环境科学学报, 2015, 35(12): 4053-4060.

- LIU B X, ZHANG D W, CHEN T, et al. Characteristics and major chemical compositions of PM<sub>2.5</sub> in Beijing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(12): 4053-4060 (in Chinese).
- [18] 俞娟, 李明, 康辉, 等. 沿海城市珠海PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子特征及来源分析 [J]. *地球环境学报*, 2020, 11(2): 151-160.  
YU J, LI M, KANG H, et al. Characteristics and sources of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in the coastal city of Zhuhai, China [J]. *Journal of Earth Environment*, 2020, 11(2): 151-160 (in Chinese).
- [19] 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 in characteristics of pollution gas and water-soluble ions at different development stages of haze [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(12): 5213-5223 (in Chinese).
- [20] 曹宁, 黄学敏, 祝颖, 等. 西安冬季重污染过程PM<sub>2.5</sub>理化特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(1): 32-39.  
CAO N, HUANG X M, ZHU Y, et al. Pollution characteristics and source apportionment of fine particles during a heavy pollution in winter in Xi'an City [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(1): 32-39 (in Chinese).
- [21] 曹夏, 周变红, 王锦, 等. 西安城区黑碳气溶胶的污染特征及来源解析 [J]. *环境化学*, 2020, 39(11): 3072-3082.  
CAO X, ZHOU B H, WANG J, et al. Pollution characteristics and sources of black carbon aerosol in Xi'an city [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(11): 3072-3082 (in Chinese).
- [22] 武媛媛. 运城市大气细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)化学组成特征研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.  
WU Y Y. Chemical composition characteristics of atmospheric fine particulate matter PM<sub>2.5</sub> in Yuncheng city [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [23] 张勇. 咸阳市大气颗粒物污染来源解析及其控制[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.  
ZHANG Y. Source analysis and control of atmospheric particulate matter pollution in Xianyang [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018 (in Chinese).
- [24] 朱常琳, 李富渊, 李夏清. 西安市大气PM<sub>2.5</sub>中无机离子的季节特征 [J]. *环境与健康杂志*, 2017(10): 902-904.  
ZHU C L, LI F Y, LI X Q. Seasonal characteristics of inorganic ions in atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Xi'an [J]. *Journal of Environment and Health*, 2017(10): 902-904 (in Chinese).
- [25] 黄含含, 王羽琴, 李升苹, 等. 西安市PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子的季节变化特征 [J]. *环境科学*, 2020, 41(6): 2528-2535.  
HUANG H H, WANG Y Q, LI S P, et al. Seasonal variation of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Xi'an [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6): 2528-2535 (in Chinese).
- [26] 周变红, 武洋洋, 刘雅雯, 等. 宝鸡城郊灰霾与非灰霾天大气颗粒物中水溶性无机离子的粒径分布特征及区域传输 [J]. *环境化学*, 2019, 38(3): 565-571.  
ZHOU B H, WU Y Y, LIU Y W, et al. Particle size distribution and regional transport of water soluble inorganic ions in atmospheric particulates in the haze and non-haze days in the urban and suburban areas of Baoji, China [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(3): 565-571 (in Chinese).
- [27] ZHAO Z P, LV S, ZHANG Y H, et al. Characteristics and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Jiaying, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(8): 7497-7511.
- [28] 陶月乐, 李亲凯, 张俊, 等. 成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征 [J]. *环境科学*, 2017, 38(10): 4034-4043.  
TAO Y L, LI Q K, ZHANG J, et al. Seasonal variations in particle size distribution and water-soluble ion composition of atmospheric particles in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10): 4034-4043 (in Chinese).
- [29] 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 jin'an city [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(9): 4014-4025 (in Chinese).
- [30] 高洁, 史旭荣, 卫昱婷, 等. 基于天津市在线数据评估ISORROPIA-II模式结果及气溶胶pH的影响因素 [J]. *环境科学*, 2020, 41(8): 3458-3466.  
GAO J, SHI X R, WEI Y T, et al. Evaluation of different ISORROPIA-II modes and the influencing factors of aerosol pH based on Tianjin online data [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(8): 3458-3466 (in Chinese).
- [31] SHEN Z, SUN J, CAO J, et al. Chemical profiles of urban fugitive dust PM<sub>2.5</sub> samples in Northern Chinese cities [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 569-570: 619-626.
- [32] 张扬, 王磊磊, 刘安康, 等. 南京市不同天气过程下颗粒物中水溶性离子分布特征及其来源解析 [J]. *环境科学*, 2021(2): 564-573.  
ZHANG Y, WANG H L, LIU A K, et al. Distribution characteristics and source analysis of water-soluble ions in particulate matter under different weather processes in Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2021(2): 564-573 (in Chinese).
- [33] NENES A, PANDIS S N, PILINIS C. ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols [J]. *Aquatic Geochemistry*, 1998, 4(1): 123-152.
- [34] 周敏. 上海大气PM<sub>2.5</sub>来源解析对比: 基于在线数据运用3种受体模型 [J]. *环境科学*, 2020, 41(5): 1997-2005.  
ZHOU M. Comparison of three receptor models for source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai: Using hourly resolved PM<sub>2.5</sub> chemical



- composition data [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5): 1997-2005(in Chinese).
- [35] PAATERO P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 37(1): 23-35.
- [36] 张婷, 曹军骥, 刘随心. 宝鸡市PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子组分污染特征及来源分析 [J]. *地球环境学报*, 2017, 8(1): 46-54.  
ZHANG T, CAO J J, LIU S X. Pollution characteristics and sources of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Baoji [J]. *Journal of Earth Environment*, 2017, 8(1): 46-54(in Chinese).
- [37] BAUER S E K D, UNGER N, METZGER S M, et al. Nitrate aerosols today and in 2030: A global simulation including aerosols and tropospheric ozone [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7(105): 5043-5059.
- [38] PAULOT F, JACOB D J, PINDER R W, et al. Ammonia emissions in the United States, European Union, and China derived by high-resolution inversion of ammonium wet deposition data: Interpretation with a new agricultural emissions inventory (MASAGE NH<sub>3</sub>) [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2014, 119(7): 4343-4364.
- [39] ZONG Z, WANG X P, TIAN C G, et al. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> at a regional background site in North China using PMF linked with radiocarbon analysis: insight into the contribution of biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(17): 11249-11265.
- [40] XIE Z S, FAN C L, LU R, et al. Characteristics of ambient bioaerosols during haze episodes in China: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243(Pt B): 1930-1942.
- [41] LI J M, WANG N N, WANG J F, et al. Spatiotemporal evolution of the remotely sensed global continental PM<sub>2.5</sub> concentration from 2000-2014 based on Bayesian statistics [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 471-481.
- [42] ZHANG X M, GAO J J, LI L M, et al. Characterization of atmospheric aerosol over Xi'an in the South Margin of the Loess Plateau, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 4189-4199.
- [43] QIU X H, DUAN L, GAO J, et al. Chemical composition and source apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in different functional areas of Lanzhou, China [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2016, 40: 75-83.
- [44] 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).
- [45] 别淑君, 杨凌霄, 高颖, 等. 济南市背景区域大气PM<sub>2.5</sub>污染特征及其对能见度的影响 [J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 3868-3874.  
BIE S J, YANG L X, GAO Y, et al. Characteristics of atmospheric PM<sub>2.5</sub> pollution and its influence on visibility in background areas of ji'nan [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(9): 3868-3874(in Chinese).
- [46] 杨留明, 王申博, 郝祺, 等. 郑州市PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2019(7): 2977-2984.  
YANG L M, WANG S B, HAO Q, et al. Characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2019(7): 2977-2984(in Chinese).
- [47] 张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 泉州市大气PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子季节变化特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2017, 38(10): 4044-4053.  
ZHANG Y F, YU R L, HU G R, et al. Seasonal variation and source apportionment of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Quanzhou City [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10): 4044-4053(in Chinese).
- [48] YUET L L, SEQUEIRA R. Water-soluble aerosol and visibility degradation in Hong Kong during autumn and early winter, 1998 [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 116(2): 225-233.
- [49] WANG G H, ZHANG R Y, GOMEZ M E, et al. Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(48): 13630-13635.
- [50] GUO H Y, SULLIVAN A P, JOST P C, et al. Fine particle pH and the partitioning of nitric acid during winter in the northeastern United States [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, 121(17): 10357-10376.
- [51] HAN Y, STROUD CA, LIGGIO J, et al. The effect of particle acidity on secondary organic aerosol formation from  $\alpha$ -pinene photooxidation under atmospherically relevant conditions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(21): 13929-13944.
- [52] 房文旭, 宋维薇, 梁宇暄, 等. 哈尔滨市供暖期PM<sub>2.5</sub>组分特征及来源解析 [J]. *环境科学学报*, 2020(10): 3794-3802.  
FANG W X, SONG W W, LIANG Y X, et al. Chemical composition characteristics and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> during heating period in Harbin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020(10): 3794-3802(in Chinese).
- [53] 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.
- [54] 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).
- [55] MENG C C, WANG L T, ZHANG F F, et al. Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> in Handan City, Hebei Province, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, 171: 133-146.