

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020081207

崔宏, 平丽蓉, 刘肖, 等. 临汾市 PM_{2.5} 中水溶性离子季节变化特征及来源解析[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3764-3773.

CUI Hong, PING Lirong, LIU Xiao, et al. Seasonal characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} of Linfen City[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (12): 3764-3773.

临汾市 PM_{2.5} 中水溶性离子季节变化特征及来源解析*

崔宏** 平丽蓉 刘肖 秦巧燕

(山西师范大学地理科学学院, 临汾, 041004)

摘要 利用在线监控平台获得临汾市 2019 年 3 月 1 日至 2020 年 2 月 29 日 PM_{2.5} 的 24 h 均值及其中 8 种水溶性离子 (NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、K⁺、Na⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺) 的监测数据, 分析了 PM_{2.5} 及水溶性离子浓度的季节变化特征, 采用主成分分析法探讨了各种离子的主要来源. 结果表明, 在研究期内, 临汾市 PM_{2.5} 年均浓度为 57 μg·m⁻³, 季节性特征明显, 冬季最高, 夏季最低, 秋季略高于春季; 各离子浓度依次为 NO₃⁻>SO₄²⁻>NH₄⁺>Cl⁻>Ca²⁺>Na⁺>K⁺>Mg²⁺; 全年阴阳离子电荷当量的比值为 0.86, 大气气溶胶呈碱性; SO₄²⁻、NO₃⁻ 与 NH₄⁺ 是其中的主要水溶性离子, 不同季节这 3 种离子之和占 8 种离子总量的比例分别为夏季 (90.98%)>秋季 (88.98%)>冬季 (87.58%)>春季 (85.68%), 存在较强的 SO₂ 向 SO₄²⁻、NO₂ 向 NO₃⁻ 的二次转化过程. PM_{2.5} 中水溶性离子的主要来源有工业源、生物质燃烧、机动车尾气以及土壤风沙和建筑扬尘等, 不同季节各污染源的贡献有较大差别.

关键词 临汾市, PM_{2.5}, 水溶性离子, 季节变化, 源解析.

Seasonal characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} of Linfen City

CUI Hong** PING Lirong LIU Xiao QIN Qiaoyan

(School of Geographical Science, Shanxi Normal University, Linfen, 041004, China)

Abstract In order to explore the pollution level of PM_{2.5} and the composition characteristics of main sources of water-soluble ions in Linfen City, the daily average concentration of PM_{2.5} and eight kinds of water-soluble ions (NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺) from March 1, 2019 to February 29, 2020 were obtained by using the online monitoring platform. The seasonal variation of PM_{2.5} and the water-soluble ions were analyzed, and the main sources of water-soluble ions were investigated by the principal component analysis. The results showed that the mass concentration of PM_{2.5} was 57 μg·m⁻³ during the research period. The seasonal characteristics are obvious that the mass concentration was the highest in winter, the lowest in summer, and slightly higher in autumn than in spring. Concentration of ions was ranked as: NO₃⁻>SO₄²⁻>NH₄⁺>Cl⁻>Ca²⁺>Na⁺>K⁺>Mg²⁺. The annual ratio of the equivalent charge of anion and anion is 0.86, which indicates that the sampled aerosols were alkaline. The ions SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ were the major water-soluble ions found in

2020 年 8 月 12 日收稿 (Received: August 12, 2020).

* 山西省高等学校科技创新项目 (2019L0456) 和山西省临汾市大气污染重点科技攻关项目 (2019-KJHX036) 资助.

Supported by Science and Technology Innovation Project of Colleges and Universities in Shanxi Province (2019L0456) and Funded by the Key Scientific and Technological Project of Air Pollution in Linfen City, Shanxi Province (2019-KJHX036).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, E-mail: cuihongd1988@163.com

PM_{2.5}, and the proportion of the sum of the three ions to the total amount of eight ions in different seasons is respectively in summer (90.98%) > autumn (88.98%) > winter (87.58%) > spring (85.68%). There is a strong secondary conversion process from SO₂ to SO₄²⁻, NO₂ to NO₃⁻. The comprehensive analysis shows that the main sources of water-soluble ions in PM_{2.5} include industrial sources, biomass combustion, vehicle exhaust, soil sand and construction dust, and the contributions of pollution sources vary greatly in different seasons.

Keywords Linfen, PM_{2.5}, water-soluble ions, seasonal variation, source identification.

随着经济的高速发展和城市化进程的加快,空气污染问题已经成为国内外研究者关注的焦点.近年来,由颗粒物污染造成的城市雾霾现象屡屡发生,因此,颗粒物已成为控制城市空气质量的关键因子之一^[1-3].细颗粒物 PM_{2.5}(直径≤2.5 μm 的颗粒物)直径不及人们头发丝粗细的 1/20,又称为可入肺颗粒物.虽然 PM_{2.5} 在空气中所占比例并不大,但具有粒径小、表面积大、长期悬浮、易附着大量有毒有害物质、可传输距离远等特点,对大气环境与人体健康危害显著^[4-5].PM_{2.5} 的成分较为复杂,包含各种微量元素、地壳元素、水溶性离子及有机碳(OC)、无机碳(EC)等,作为其主要成分的水溶性无机离子(约占 PM_{2.5} 总质量的 30%—80%)不仅会影响降水酸碱性和气候环境,还会通过呼吸直接进入肺部甚至血管,严重危及人体健康^[6].深入探讨 PM_{2.5} 中水溶性离子的分布特征,对解析 PM_{2.5} 的理化性质、存在形式、毒理学机制及主要来源等具有重要意义.

目前,已有很多学者开展了我国城市大气 PM_{2.5} 及其中水溶性离子的研究,如孟琛琛等^[7]结合气象要素,发现邯郸市春、夏、秋的三季 PM_{2.5} 呈酸性,冬季呈碱性;古金霞等^[8]研究发现天津市 PM_{2.5} 中主要水溶性无机离子是 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺和 Cl⁻,表现出燃煤污染与机动车尾气污染并存的复合型大气污染特征;刀谓等^[9]研究表明大同市 PM_{2.5} 呈酸性,且以硫酸型污染(燃煤)为主;同年,刀谓等^[10]等还通过超声萃取技术报道了我国 4 个大气背景点 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中 9 种水溶性离子季节分布规律;沈振兴等^[11]发现西安市 PM_{2.5} 中 11 种水溶性离子仅占其总质量的 30%,表明二次气溶胶组分能显著影响大气能见度;亚力昆江·吐尔逊等^[12]研究表明,乌鲁木齐可吸入颗粒物的主要存在形式是铵盐,采暖期可吸入颗粒物的主要来源为煤烟尘.针对 PM_{2.5} 中水溶性离子的来源,通常是将相关性分析与主成分分析结合起来进行源解析^[13],如张云峰等^[14]通过上述两种方法讨论了泉州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的存在形式及来源.除此之外,后向轨迹法也较常用于源解析,如范美益等^[15]利用该法阐明了徐州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的主要本地源及传输影响因素等.

临汾市一直是我国的能源重化工基地,煤炭及煤化工是其支柱产业.多年以煤、焦、铁等为主的粗放型支柱产业,导致该地区大气环境一直处于严重煤烟型污染状态.从上世纪八九十年代开始,临汾市就被列为世界十大污染城市之一,空气质量综合指数排名长期位居全国 168 个重点城市的倒数行列.昔日黄土高原上的“花果城”,如今成为中国空气污染最严重的城市之一.为了改善空气质量,临汾市委市政府采取了多种强有力措施对大气环境质量进行综合整治.但由于临汾市及其周边平川地区,位于汾河谷地,四面环山,属于典型的盆地地理条件,气团易在盆地上空淤积停滞;再加上其全年易出现干旱少雨、静稳甚至逆温等特殊气象条件,更加不利于污染物的扩散,大大影响着其大气自净能力.很多学者将临汾市大气污染的成因归结为以煤化工为主的单一产业结构、以及独特的地理环境与气象条件.2018 年,卫兴鹏等^[16]采用后向轨迹模式的研究表明,除本地污染外,临汾市冬季大气污染物多受西北方向的产煤区和燃煤供暖区排放污染物传输的影响,夏季受由东南方向输送的局地污染物影响较大.2019 年 11 月,生态环境部发布的《汾渭平原 2019—2020 年秋冬季大气污染综合治理攻坚行动方案》指出,临汾 2020 年冬季空气质量改善目标为 PM_{2.5} 同比下降 2%.

目前,对临汾市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子的研究较少.本文采用主成分分析法,讨论了临汾市不同季节 PM_{2.5} 的浓度和水溶性离子的变化特征,以及不同离子之间的相互关系,解析了其来源,研究结果可以为确定临汾市大气中 PM_{2.5} 的化学组成与污染成因,改善其空气质量提供重要理论指导.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 主成分分析

主成分分析(principal component analysis, PCA)在确定大气污染的来源中应用广泛,能够科学识别 PM_{2.5} 中水溶性离子的来源^[17-19]. 本文通过 SPSS 22 软件对 PM_{2.5} 中 8 个水溶性离子进行主成分分析,揭示了临汾市不同季节 PM_{2.5} 中水溶性离子的主要来源.

1.2 数据来源

主要采集临汾市 2019 年 3 月 1 日至 2020 年 2 月 29 日期间 PM_{2.5} 的 24 h 均值和 8 种水溶性离子浓度数据. PM_{2.5} 的年均值、季均值、24 h 均值均来源于山西明普科技有限公司环境空气质量监测管理平台,数据测定的质量保证参照《环境空气颗粒物(PM₁₀ 和 PM_{2.5})连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653—2013)中的规定. 8 种水溶性离子浓度主要来源于中国环境监测总站国家大气颗粒物组分及光化学监测数据集成和综合分析平台,测定方法为离子色谱法^[20-21],其采样及测定的质量保证参照《环境空气颗粒物(PM₁₀ 和 PM_{2.5})连续自动监测系统运行和质控技术规范》、《国家环境监测网环境空气颗粒物(PM₁₀、PM_{2.5})自动监测手工比对核查技术规定》(试行)、《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南》中的规定.

1.3 评价标准

以我国《环境空气质量标准》(GB3095—2012)中 PM_{2.5} 的二级标准限值作为评价标准,其年平均标准限值为 35 μg·m⁻³, 24 h 标准限值为 75 μg·m⁻³.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 PM_{2.5} 浓度水平及季节变化特征

表 1 比较了研究期内汾渭平原各个城市 PM_{2.5} 的季节浓度及年均浓度变化,可以看出,各城市 PM_{2.5} 均表现为冬季最高,夏季最低,春秋季相差不大的规律. 冬季各城市 PM_{2.5} 的平均浓度高达 90 μg·m⁻³,远高于我国空气质量二级标准年均和 24 h 均值浓度限值,说明其污染较为严重. 临汾市 PM_{2.5} 年均浓度及冬季平均浓度均处于第三位,仅次于咸阳和运城,秋季略高于春季.

表 1 研究期内汾渭平原主要城市 PM_{2.5} 浓度(μg·m⁻³)

Table 1 The seasonal concentration of PM_{2.5} in major cities of Fen-Wei Plain during the study period (μg·m⁻³)

序号 Serial number	城市 City	年均 Average annual	春季 Spring	夏季 Summer	秋季 Autumn	冬季 Winter
1	咸阳	61	55	27	50	112
2	运城	59	43	30	51	112
3	临汾	57	43	31	47	108
4	西安	55	44	24	49	102
5	洛阳	55	47	28	59	87
6	渭南	53	44	24	47	98
7	三门峡	52	47	27	47	87
8	宝鸡	49	45	19	40	90
9	铜川	45	43	23	39	74
10	晋中	44	38	28	39	70
11	吕梁	37	33	24	34	55
平均值		51	44	26	46	90

注:春季3—5月,夏季6—8月,秋季9—11月,冬季12—2月.

Notes: March to May in spring, June to August in summer, September to November in autumn, December to February in winter.

大气污染的产生主要受 3 个因素影响, 一是污染物的过量排放超出大气环境容量; 二是容易集聚污染物的地形条件; 三是影响污染物的积聚与扩散的气象条件. 汾渭平原 11 个城市的大气扩散条件普遍较差, 特别是冬季, 静稳高湿的不利气象条件, 促进了大气污染物的积累、二次转化和吸湿增长, 逐步推高 PM_{2.5} 浓度. 汾渭平原的产业结构以重化工为主, 能源结构以煤炭为主, 交通运输以公路为主, 是大气污染物大量排放的主要驱动因素. 秋冬季由于采暖需求导致的燃煤污染物排放量增长, 使得该区域的污染物排放强度进一步增加. 汾渭平原四面环山, 特殊的地形导致河谷内城市群风速普遍较小, 极不利于污染物扩散. 在冬季污染物排放增加的同时, 不利的气象因素也是导致采暖季 PM_{2.5} 浓度高、重污染频率高于其他季节的主要原因之一.

研究期内临汾市 PM_{2.5} 的 24 h 均值变化如图 1 所示. 可以看出, 临汾市空气中 PM_{2.5} 的波动较大, 特别是冬季浓度较高且波动最大(平均高达 108 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 夏季浓度较低且波动小(平均 31 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). PM_{2.5} 的年均值为 57 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 为空气质量二级标准年均浓度限值(35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的 1.63 倍.

临汾市夏季 PM_{2.5} 24 h 均值均在我国环境空气质量二级标准浓度限值(75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)以内, 春、秋、冬季的超标天数分别为 6 d、9 d、56 d, 冬季超标天数占比高达 61.54%. 2020 年 1 月 25 日 PM_{2.5} 的 24 h 均值为研究期内的最高值(320 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 高达标准限值的 4.27 倍, 主要由于这一天正是春节, 临汾市郊周边地区除夕夜燃放烟花爆竹所致; 2019 年 12 月 9 日达到 248 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 为冬季 PM_{2.5} 24 h 均值的第二峰值, 主要由于当日我国北方大风降温, 周边地区出现大面积雾霾, 导致污染物集聚所致.

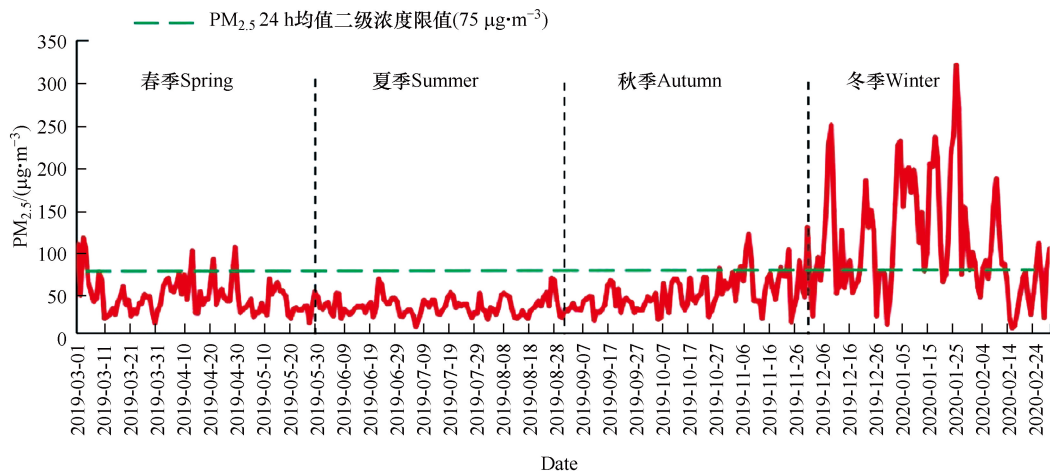


图 1 临汾市 2019 年 3 月 1 日—2020 年 2 月 29 日 PM_{2.5} 变化特征

Fig.1 Variation of the characteristics of PM_{2.5} from March 1, 2019 to February 29, 2020 in Linfen

2.2 PM_{2.5} 中水溶性离子的变化特征

2.2.1 水溶性离子的季节变化特征

表 2 为临汾市 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节变化情况. 8 种离子年均浓度为 49.93 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 各离子浓度依次为: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$; 不同季节水溶性离子的总量分别为: 冬季(87.19 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 秋季(43.98 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 春季(40.21 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 夏季(28.32 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 与 PM_{2.5} 的季节变化相同. 单个离子的季节浓度也呈现出冬季最高, 春秋季次之, 夏季最低的特征. 这主要由于夏季高温高湿, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 离子等容易通过大气降水或光化学反应发生迁移转化, 且夏季大气自净能力较强所致; 而冬季污染物排放量大, 气温较低污染物不易分解, 且大气扩散条件较差, 容易导致污染物的积累所致.

Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 是风沙扬尘的标识物, 这 3 种离子在冬春季的浓度高于其他季节, 主要由于临汾市地处内陆, 其西北部分布面积较大的干旱半干旱沙漠, 偏北风携带着对流层中上部的矿物粉尘传输到临汾市上空沉降; 而且春季和冬季湿度较低, 风速较大, 更易出现风沙扬尘天气所致^[22-23].

表 2 PM_{2.5} 中水溶性离子组分的季节变化(μg·m⁻³)Table 2 Seasonal variation of the water-soluble ion components in PM_{2.5}(μg·m⁻³)

离子组分 Ion components	春季 Spring	夏季 Summer	秋季 Autumn	冬季 Winter	全年平均 Average annual
NO ₃ ⁻	14.84	9.66	19.26	30.86	18.65
SO ₄ ²⁻	9.90	9.34	10.62	26.45	14.08
NH ₄ ⁺	9.72	6.76	9.26	19.05	11.20
Cl ⁻	2.19	0.67	2.30	5.35	2.63
K ⁺	0.63	0.23	0.46	1.49	0.70
Na ⁺	0.92	0.63	0.88	2.26	1.17
Mg ²⁺	0.22	0.13	0.20	0.27	0.21
Ca ²⁺	1.79	0.89	1.01	1.46	1.29
总计	40.21	28.32	43.98	87.19	49.93

2.2.2 水溶性离子中阴阳离子平衡分析

通过离子平衡计算,可以较好地反映气溶胶及其他环境样品中的离子酸碱平衡,表征颗粒物的酸碱性.降水的 pH 在一定程度上受到大气颗粒物酸碱性的影响,可导致降水的酸化,也可以中和酸性降水^[24].有研究表明^[24-25],Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻等阴离子可增强颗粒物的酸性;Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等阳离子可增强颗粒物的碱性.利用公式(1)和(2),通过计算阴离子电荷当量 AE(anion equivalent)与阳离子电荷当量 CE(cation equivalent)的比值可以判断颗粒物的酸碱性,若 AE/CE>1,表明 PM_{2.5} 呈酸性;若 AE/CE<1,则表明 PM_{2.5} 呈碱性^[25].

$$AE = \frac{[Cl^-]}{35.5} + \frac{[SO_4^{2-}]}{48} + \frac{[NO_3^-]}{62} \quad (1)$$

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

临汾全年的 AE/CE 为 0.86,其季节均值依次为:秋季(0.94)>冬季(0.93)>夏季(0.80)>春季(0.72),说明临汾市 PM_{2.5} 中阳离子较多,导致 PM_{2.5} 呈碱性.

2.3 PM_{2.5} 中二次离子的变化特征

2.3.1 SNA 四季浓度及占比

一般认为,作为水溶性离子主要成分的 SO₄²⁻、NO₃⁻与 NH₄⁺(3 种离子统称为 SNA),是由气态前体物 SO₂、NO_x 和 NH₃ 通过均相或非均相反应生成的二次污染物.临汾市 SNA 的年均浓度为 43.93 μg·m⁻³,占比高达 87.99%.SNA 的季节浓度分别为:冬季(76.36 μg·m⁻³)>秋季(39.13 μg·m⁻³)>春季(34.45 μg·m⁻³)>夏季(25.77 μg·m⁻³),占比分别为:87.58%、88.98%、85.68%、90.98%.

2.3.2 NO₃⁻/SO₄²⁻

NO₃⁻和 SO₄²⁻ 是大气颗粒物中水溶性离子的重要组成部分,这两种离子的存在状况可以说明人类对大气环境的影响方式及程度.NO₃⁻与 SO₄²⁻ 的浓度比值(NO₃⁻/SO₄²⁻)不仅能够比较移动污染源与固定污染源的影响强度大小,而且能够用来比较不同污染源对空气中硫元素和氮元素的相对贡献.一般,若 NO₃⁻/SO₄²⁻<1,说明固定污染源对颗粒物的贡献更大;若 NO₃⁻/SO₄²⁻>1,则说明移动污染源对颗粒物的贡献更大^[26].

临汾市 NO₃⁻/SO₄²⁻ 的季节变化为:秋季(1.81)>春季(1.50)>冬季(1.17)>夏季(1.03).冬季的 NO₃⁻/SO₄²⁻ 比值低于春、秋季,主要由于冬季煤炭消耗量增加使得 SO₂ 的大量排放所致;夏季 NO₃⁻/SO₄²⁻ 比值较低,主要由于夏季高温使得大气光化学反应活跃,NO₃⁻ 发生光化学转化所致^[27].研究期内,NO₃⁻/SO₄²⁻ 年均值为 1.32,NO₃⁻/SO₄²⁻ 介于 0.43—7.05 之间,其中 NO₃⁻/SO₄²⁻<1 的天数约占 27%,通常认为这是由于移动源的贡献大于固定源所致^[28].但笔者认为,NO₃⁻/SO₄²⁻ 并不能明确确定移动源与固定源对区域污染的贡献差异,主要原因是机动车排放尾气虽然是 NO₃⁻ 的主要来源,但工业排放、农业化肥等也会造成 NO₃⁻ 的增加^[29-30].

2.3.3 SO₄²⁻、NO₃⁻与其气态前体物的转化

SOR(硫氧化率)和 NOR(氮氧化率)可以用来表征气态前体物 SO₂、NO₂ 向 SO₄²⁻、NO₃⁻ 的转化程度, SOR 和 NOR 数值越大, 则转化程度越高. 研究表明^[31-32], 当 SOR>0.25、NOR>0.10 时, 大气中存在较高级别的 SO₂ 和 NO₂ 氧化过程.

临汾市 SOR 和 NOR 季节分布情况如图 2 所示. SOR 年均值为 0.40, 季节变化为夏(0.45)=秋(0.45)>冬季(0.37)>春季(0.34). 由于夏秋季节高温高湿、大气氧化性较强, 有利于 SO₄²⁻ 的生成. NOR 年均值为 0.30, 季节变化为冬季(0.37)>秋(0.31)>春季(0.29)>夏季(0.28), 与前文 NO₃⁻ 浓度的季节变化规律一致. 夏季 NOR 值低的原因有二: ①夏季降水较多、风速较快, 大气自净能力强, 污染物的扩散与去除明显. ②夏季气温较高, 光化学反应强烈, 促进了颗粒态向气态的转化. 上述 SOR 和 NOR 值均较高, 表明临汾市 SO₄²⁻、NO₃⁻ 不是一次污染排放造成, 还存在较强的 SO₂ 向 SO₄²⁻、NO₂ 向 NO₃⁻ 转化的二次过程, 与临汾市焦化、钢铁等行业煤炭消耗排放大量 SO₂, 机动车排放大量 NO₂ 有关.

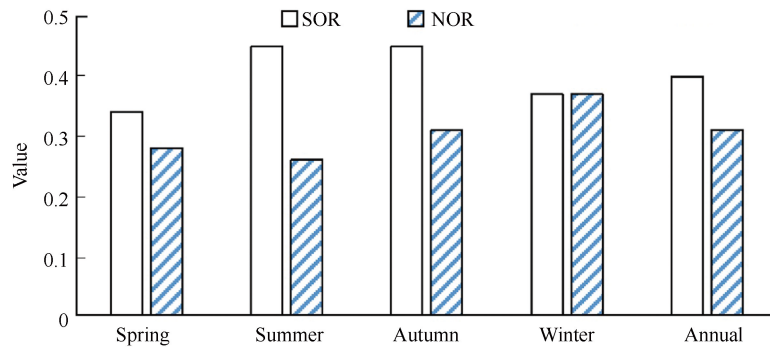


图 2 四季 SOR 和 NOR 分布情况

Fig.2 Seasonal distributions of SOR and NOR for each of four seasons

2.4 PM_{2.5} 中水溶性离子间的关系及来源分析

2.4.1 相关性分析

PM_{2.5} 中各种离子之间的相关性不仅可以反映大气气溶胶的结合方式, 也能够据此进行有效的源解析^[33]. PM_{2.5} 中水溶性离子间的相关系数如表 3 所示.

可以看出, NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、K⁺ 均与 PM_{2.5} 呈显著相关, 说明 PM_{2.5} 的形成与这几种离子关系密切. NH₄⁺ 与 NO₃⁻、SO₄²⁻ 的相关系数均为 0.918, 可知 (NH₄)₂SO₄、NH₄HSO₄ 和 NH₄NO₃ 可能是大气气溶胶中 NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 的主要存在形式.

表 3 PM_{2.5} 中水溶性离子间的相关系数

Table 3 Correlations coefficients for the concentrations of water-soluble ions in PM_{2.5}

离子 Ions	PM _{2.5}	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
PM _{2.5}	1								
NO ₃ ⁻	0.896**	1							
SO ₄ ²⁻	0.872**	0.772**	1						
NH ₄ ⁺	0.923**	0.918**	0.918**	1					
Cl ⁻	0.742**	0.696**	0.589**	0.681**	1				
K ⁺	0.412**	0.399**	0.408**	0.434**	0.777**	1			
Na ⁺	0.252**	0.271**	0.237**	0.282**	0.723**	0.800**	1		
Mg ²⁺	-0.001	0.046	0.061	0.093	0.478**	0.809**	0.824**	1	
Ca ²⁺	-0.055	-0.058	-0.047	-0.037	0.428**	0.623**	0.782**	0.819**	1

**表示相关性在0.01水平显著(双侧).

** Indicates significant correlation at 0.01 level (bilateral).

Cl⁻与K⁺的相关系数为0.777,表明这两种离子具有同源性.一般认为大气中的Cl⁻和K⁺主要来自于海盐,但临汾市属于内陆城市,受海盐离子影响较小,燃煤可能是导致该区域Cl⁻与K⁺高的原因之一.另外,K⁺和Ca²⁺有一定相关性,表明矿物粉尘也可能是K⁺的来源之一.Cl⁻与NH₄⁺的相关系数为0.681,说明除与矿物粉尘、化石燃料燃烧有关外,Cl⁻浓度还受生物质燃烧、农业活动的影响^[34-35].Na⁺、Ca²⁺、K⁺和Mg²⁺之间相关性较显著,表明这些离子具有同源性,土壤、建筑扬尘以及风沙可能是其主要来源.

2.4.2 主成分分析

主成分分析的污染源主要考虑生物质燃烧源、扬尘源、工业源与二次转化(移动源、化石燃料固定燃烧源等).本文所采用数据的KMO值为0.711>0.5,表明其适于主成分分析^[36],结果见表4.

表4 PM_{2.5}中水溶性离子的正交旋转因子载荷矩阵

Table 4 Varimax rotated factor loading matrix for the water-soluble ions in PM_{2.5}

离子 Ions	年均值 Average annual		春季 Spring		夏季 Summer			秋季 Autumn		冬季 Winter	
	因子1 Factor1	因子2 Factor2	因子1 Factor1	因子2 Factor2	因子1 Factor1	因子2 Factor2	因子3 Factor3	因子1 Factor1	因子2 Factor2	因子1 Factor1	因子2 Factor2
NO ₃ ⁻	0.056	0.942	0.361	0.849	0.933	-0.054	0.067	0.814	-0.35	0.892	-0.16
SO ₄ ²⁻	0.044	0.920	0.432	0.785	0.930	-0.045	0.146	0.374	-0.712	0.862	-0.236
NH ₄ ⁺	0.074	0.977	0.450	0.875	0.968	-0.09	0.119	0.782	-0.573	0.905	-0.287
Cl ⁻	0.597	0.698	0.960	-0.037	0.477	0.72	0.243	0.876	0.28	0.889	0.146
K ⁺	0.836	0.404	0.969	-0.176	0.262	0.769	-0.504	0.902	0.198	0.809	0.279
Na ⁺	0.917	0.228	0.963	-0.240	0.052	0.775	-0.584	0.869	0.373	0.104	0.861
Mg ²⁺	0.944	-0.007	0.939	-0.284	-0.257	0.682	0.555	0.325	0.807	0.572	0.7
Ca ²⁺	0.911	-0.134	0.878	-0.383	-0.306	0.753	0.408	-0.015	0.724	-0.289	0.833
解释方差/%	56.579	31.399	61.989	30.223	39.123	34.446	14.604	48.218	29.877	52.817	27.34
累积解释方差/%	56.579	87.978	61.989	92.212	39.123	73.569	88.173	48.218	78.095	52.817	80.157

注:黑体字对应在某因子中具有更高载荷值的元素.

Note: Boldface corresponds to elements with higher load values in a factor.

从年均值主成分分析来看,两个主成分因子共同解释了水溶性无机离子来源的87.978%.因子1解释了56.579%的变量,其中K⁺、Na⁺、Mg²⁺和Ca²⁺的作用显著.K⁺主要来自于生物质燃烧,Na⁺、Mg²⁺和Ca²⁺主要来自土壤风沙和建筑扬尘^[22, 37-38].因子2代表二次过程与工业源,其中NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺和Cl⁻作用明显,解释了离子来源的31.399%,说明NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺的3种离子主要来源于二次转化;Cl⁻的来源较广,结合临汾市本地特征,Cl⁻表征工业源,包括工业生产、燃煤、垃圾焚烧等.

总体上来看,不同季节因子所指向的污染源主要有生物质燃烧源、扬尘源、工业源与二次转化(移动源、化石燃料固定燃烧源等),但每个季节各污染源的贡献有较大差别.春季、秋季、冬季两个主成分因子共同解释了水溶性无机离子来源的92.212%、78.095%、80.157%,夏季的3个主成分因子的贡献率是88.173%.

春季:因子1解释了61.989%的变量,其中Cl⁻、K⁺、Na⁺、Mg²⁺和Ca²⁺的作用显著,根据研究结果,Cl⁻、K⁺主要来自于生物质燃烧,而Na⁺、Mg²⁺和Ca²⁺主要指向土壤风沙和建筑扬尘,说明因子1主要指向生物质燃烧与土壤、建筑尘;因子2中NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺作用明显,解释了离子来源的30.223%,NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺3种离子主要来源于二次转化.夏季:因子1、因子2、因子3分别解释了39.123%、34.446%、14.604%的变量;因子1和因子2分别代表了二次转化和生物质燃烧、扬尘源,且这几种源的贡献率相当.秋季:值得注意的是因子1中SO₄²⁻贡献率不大,表明燃煤供暖或有关燃煤的工业在秋季对空气造成的污染不大,而由NO₃⁻、NH₄⁺、Cl⁻、K⁺、Na⁺指向的二次转化、生物质燃烧污染较大;因子2中Mg²⁺和Ca²⁺贡献较大,代表了土壤风沙和建筑扬尘.冬天:因子1中NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、K⁺的作用显著,前3种离子指向二次转化,Cl⁻的来源较广,包括工业生产、燃煤、垃圾焚烧等,结合临汾市本地特征,Cl⁻表征工业源,故因子1代表二次过程、生物质燃烧与工业源,解释了52.817%的变量;因子2解释了

离子来源的 27.34%, Na⁺、Mg²⁺和 Ca²⁺的作用显著, 代表了土壤风沙和建筑扬尘。

3 结论(Conclusion)

(1) 研究期内, 临汾市 PM_{2.5} 年均浓度为 57 μg·m⁻³, 远远超过空气质量二级标准限值, 说明临汾大气 PM_{2.5} 减控形势依然严峻; 且季节变化明显, 冬季最高, 秋季略高于春季, 夏季最低, 其原因主要是我国北方地区以煤烟型污染为主, 受季节性气象条件变化的影响, 冬季污染物排放量大, 地面温度较低, 常出现逆温现象, 导致大气层结稳定, 大气扩散条件差, 污染物容易积累; 而夏季高温高湿, 光化学反应活跃, 大气扩散条件较好, 自净能力较强所致。

(2) 临汾市 PM_{2.5} 中水溶性离子年均浓度为 49.93 μg·m⁻³, 不同离子浓度依次为: NO₃⁻>SO₄²⁻>NH₄⁺>Cl⁻>Ca²⁺>Na⁺>K⁺>Mg²⁺, 其中 SNA 为主要水溶性离子, 占比高达 87.99%。

(3) 临汾市大气中 SNA、SOR、NOR 等的季节变化特征明显, 基本表现为冬季>秋季>春季>夏季的趋势, 这也是我国北方城市空气质量变化的普遍规律。PM_{2.5} 中 SOR 和 NOR 值均较高, 分别为 0.40、0.30, 表明临汾市 SO₄²⁻、NO₃⁻ 不仅仅由一次污染排放造成, 还存在较强的 SO₂ 向 SO₄²⁻、NO₂ 向 NO₃⁻ 转化的二次过程, 这与临汾市焦化、钢铁等行业使用大量煤炭排放 SO₂, 机动车排放大量 NO_x 有关。

(4) 研究期内, 临汾市 AE/CE 的年均值为 0.86, 说明 PM_{2.5} 中阳离子较多, 导致其呈碱性

(5) 相关性分析和主成分分析表明, 临汾市 PM_{2.5} 中水溶性离子主要来自于二次转化过程, 大气污染源主要是以煤炭消费为主的工业源, 同时也受到机动车尾气、生物质燃烧、土壤风沙和建筑扬尘等的影响, 而且不同季节各污染源的贡献有较大差别。

参考文献 (References)

- [1] 刘晟东, 史君楠, 程勇, 等. 中国典型城市群 PM_{2.5} 污染特征研究进展 [J]. 环境科学研究, 2020, 33(2): 243-251.
LIU S D, SHI J N, CHENG Y, et al. Review of pollution characteristics of PM_{2.5} in Chinese representative megacities [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(2): 243-251 (in Chinese).
- [2] ZHU Y H, HUANG L, LI J Y, et al. Sources of particulate matter in China: Insights from source apportionment studies published in 1987—2017 [J]. Environment International, 2018, 115: 343-357.
- [3] HAN L, ZHOU W, LI W, et al. Impact of urbanization level on urban air quality: A case of fine particles (PM_{2.5}) in Chinese cities [J]. Environmental Pollution, 2014, 194: 163-170.
- [4] 宋英石, 李锋, 徐新雨, 等. 城市空气颗粒物的来源、影响和控制研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2013, 36(S6): 214-221.
SONG Y S, LI F, XU X Y, et al. Research progress on source, impact and control measurements of particulate matter in the urban air [J]. Environmental Sciences & Technology, 2013, 36(S6): 214-221 (in Chinese).
- [5] HU J L, WU L, ZHENG B, et al. Source contributions and regional transport of primary particulate matter in China [J]. Environmental Pollution, 2015, 207: 31-42.
- [6] SILVA F S, CRISTATE J, ANDRE P A, et al. PM_{2.5} and PM₁₀: The influence of sugarcane burning on potential cancer risk [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(39): 5133-5138.
- [7] 孟琛琛, 王丽涛, 张芬芬, 等. 邯郸市 PM_{2.5} 中水溶性无机离子污染特征及来源解析 [J]. 环境科学学报, 2015, 35(11): 3443-3451.
MENG C C, WANG L T, ZHANG F F, et al. Pollution characteristics and source apportionment of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Handan City [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(11): 3443-3451 (in Chinese).
- [8] 古金霞, 吴丽萍, 霍光耀, 等. 天津市 PM_{2.5} 中水溶性无机离子污染特征及来源分析 [J]. 中国环境监测, 2013, 29(3): 30-34.
GU J X, WU L P, HUO G Y, et al. Pollution character and source of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} over Tianjin [J]. Environmental Monitoring in China, 2013, 29(3): 30-34 (in Chinese).
- [9] 刀谱, 张霖琳, 王超, 等. 大同市大气颗粒物浓度与水溶性离子季度分布特征 [J]. 中国环境监测, 2015, 31(3): 43-51.
DAO X, ZHANG L L, WANG C, et al. Characteristics of mass and water-soluble ionic compounds of atmospheric fine particles in four quarters of Datong [J]. Environmental Monitoring in China, 2015, 31(3): 43-51 (in Chinese).
- [10] 刀谱, 王超, 张霖琳, 等. 我国 4 个大气背景点环境空气颗粒物 (PM_{2.5}、PM₁₀) 中水溶性离子分布特征 [J]. 环境化学, 2015, 34(6): 1095-1102.
DAO X, WANG C, ZHANG L L, et al. Characteristics of mass and water-soluble ionic compounds in atmospheric particles (PM_{2.5}, PM₁₀) of four national atmospheric backgrounds [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(6): 1095-1102 (in Chinese).

- [11] 沈振兴, 李丽珍, 杜娜, 等. 西安市春季大气细粒子的质量浓度及其水溶性组分的特征 [J]. *生态环境学报*, 2007, 16(4): 1193-1198.
SHEN Z X, LI L Z, DU N, et al. Mass concentration and water-soluble ions in spring aerosol (PM_{2.5}) at xi'an [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2007, 16(4): 1193-1198(in Chinese).
- [12] 亚力昆江·吐尔逊, 迪丽努尔·塔力甫, 阿布力孜·伊米提, 等. 乌鲁木齐市可吸入颗粒物水溶性离子特征及来源解析 [J]. *中国环境监测*, 2012, 28(1): 77.
YALIKUNJIANG TURSUN, DILINUER TALIPU, ABULIZI YIMITI, et al. Characterization and source contributions of water-soluble ionic components of inhabitable atmospheric particles in Urumqi [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2012, 28(1): 77(in Chinese).
- [13] QIAO X, YING Q, LI X H, et al. Source apportionment of PM_{2.5} for 25 Chinese provincial capitals and municipalities using a source-oriented community multiscale air quality model [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612(1): 462-471.
- [14] 张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 泉州市大气PM_{2.5}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): 60-69.
ZHANG Y F, YU R L, HU G R, et al. Seasonal variation and source apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} in Quanzhou City [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10): 60-69(in Chinese).
- [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): 34-41.
FAN Y M, CAO F, ZHANG Y Y, et al. Characteristics and sources of water-soluble inorganic ions in fine particulate matter during winter in Xuzhou [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(11): 34-41(in Chinese).
- [16] 卫兴鹏, 赵欣蓉. 基于轨迹模式的临汾市大气污染物来源分析 [J]. *云南化工*, 2018, 45(8): 195.
WEI X P, ZHAO X R. Source analysis of air pollutant in Linfen City based on Trajectory model [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2018, 45(8): 195(in Chinese).
- [17] 林瑜, 叶芝祥, 杨怀金, 等. 成都市西南郊区春季大气PM_{2.5}的污染水平及来源解析 [J]. *环境科学*, 2016, 37(5): 1629-1638.
LIN Y, YE Z X, YANG H J, et al. Pollution level and source apportionment of atmospheric particles PM_{2.5} in southwest suburb of Chengdu in Spring [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(5): 1629-1638(in Chinese).
- [18] WEI N, XU Z, LIU J, et al. Characteristics of size distributions and sources of water-soluble ions in Lhasa during monsoon and non-monsoon seasons [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 82(8): 155-168.
- [19] AGARWAL A, SASTANGI A, LAKHANI A, et al. Seasonal and spatial variability of secondary inorganic aerosols in PM_{2.5} at Agra: Source apportionment through receptor models [J]. *Chemosphere*, 2020, 242(3): 1-13.
- [20] HJ 799—2016, 环境空气颗粒物中水溶性阴离子(F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻)的测定离子色谱法 [S]. 北京: 国家环境保护部, 2016.
HJ 799—2016, Ambient air-determination of the water soluble anions (F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻) from atmospheric particles-ion chromatography [S]. Beijing: National Ministry of Environmental Protection, 2016 (in Chinese).
- [21] HJ 800—2016, 环境空气颗粒物中水溶性阳离子(Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)的测定离子色谱法 [S]. 北京: 国家环境保护部, 2016.
HJ 800—2016, Ambient air-determination of the water soluble anions (Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) from atmospheric particles-ion chromatography [S], BeiJing: National Ministry of Environmental Protection, 2016 (in Chinese).
- [22] GAO J J, WANG K, WANG Y, et al. Temporal-spatial characteristics and source apportionment of PM_{2.5} as well as its associated chemical species in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 714-724.
- [23] HE Q S, YAN Y L, GUO L L, et al. Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ionic species in PM_{2.5} in Taiyuan city, China [J]. *Atmospheric Research*, 2017, 184: 48-55.
- [24] QIAO B, CHEN Y, TIAN M, et al. Characterization of water soluble inorganic ions and their evolution processes during PM_{2.5} pollution episodes in a small city in southwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 2605-2613.
- [25] GAO J, PENG X, CHEN G, et al. Insights into the chemical characterization and sources of PM_{2.5} in Beijing at a 1-h time resolution [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 542: 162-171.
- [26] 孙有昌, 姜楠, 王申博, 等. 安阳市大气PM_{2.5}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_{2.5} of Anyang City [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 75-81(in Chinese).
- [27] 傅致严, 罗达通, 刘湛, 等. 郴州市大气细颗粒物中水溶性离子的污染特征及来源分析 [J]. *环境化学*, 2018, 37(12): 2774-2783.
FU Z Y, LUO D T, LIU Z, et al. Pollution characteristics and sources of water-soluble ions in fine particulate matter in Chenzhou [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(12): 2774-2783(in Chinese).
- [28] Environmental Chemistry. Influences of atmospheric pollution on the contributions of major oxidation pathways to PM_{2.5} nitrate formation in Beijing [J]. John Wiley & Sons, Ltd, 2019, 124(7): 4174-4185.
- [29] XUE J, YUAN Z B, LAU A K H, et al. Insights into factors affecting nitrate in PM_{2.5} in a polluted high NO_x environment through

- hourly observations and size distribution measurements [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2014, 119(8): 4888-4902.
- [30] 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).
- [31] 王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市PM_{2.5}中水溶性离子的季节变化及来源分析 [J]. *环境科学*, 2016, 37(12): 4482-4489.
- WANG N F, CHEN Y, HAO Q J, et al. Seasonal variation and source analysis of the water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Suzhou [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(12): 4482-4489 (in Chinese).
- [32] YANG Y J, ZHOU R YAN Y Y, et al. Seasonal variations and size distributions of water-soluble ions of atmospheric particulate matter at Shigatse, Tibetan Plateau [J]. *Chemosphere*, 2016, 145(FEB.): 560-567.
- [33] 闫广轩, 樊静, 王跃思, 等. 新乡市秋季大气细颗粒物PM_{2.5}中水溶性离子特征及其来源解析 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(2): 640-648.
- YAN G X, FAN J, WANG Y S, et al. Characterization and source analysis of the water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} of Xinxiang during Autumn [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(2): 640-648 (in Chinese).
- [34] 蔡敏, 严明良, 包云轩, 等. 苏州市大气PM_{2.5}中水溶性无机离子的源解析及其气象因子分析 [J]. *气象科学*, 2018, 38(5): 648-658.
- CAN M, YAN M L, BAO Y X, et al. Source apportionment of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in the Suzhou atmosphere and its application to meteorological factor analysis [J]. *Journal of the Meteorological Sciences*, 2018, 38(5): 648-658 (in Chinese).
- [35] SAXENA M, SHARMA A, SEN A, et al. Water soluble inorganic species of PM₁₀ and PM_{2.5} at an urban site of Delhi, India: Seasonal variability and sources [J]. *Atmospheric Research*, 2017, 184(2): 112-125.
- [36] LI L L, TAN Q W, ZHANG Y H, et al. Characteristics and source apportionment of PM_{2.5} during persistent extreme haze events in Chengdu, southwest China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 718-729.
- [37] QIAO X, YING Q, LI X, et al. Source apportionment of PM_{2.5} for 25 Chinese provincial capitals and municipalities using a source-oriented Community Multiscale Air Quality model [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 612(15): 462-471.
- [38] LI X R, WANG L L, JI D S, et al. Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions in the Jing-Jin-Ji urban agglomeration: Spatial/temporal variability, size distribution and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 77(10): 250-259.