

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

范美益¹，曹芳^{1*}，张园园¹，鲍孟盈¹，刘晓妍¹，张雯淇¹，高嵩²，章炎麟¹

(1. 南京信息工程大学大气环境中心，南京 210044；2. 江苏省电力公司电力科学研究院，南京 210000)

摘要：本研究于 2015 年 12 月至 2016 年 2 月在徐州市城区采集大气细颗粒物 PM_{2.5} 样品共 32 套，使用离子色谱法分析了颗粒物中的 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、K⁺和 Ca²⁺的质量浓度。观测期间，徐州市冬季 PM_{2.5} 的平均质量浓度为 (164.8±77.3) μg·m⁻³，9 种水溶性离子总质量浓度为 (67.5±36.1) μg·m⁻³，占 PM_{2.5} 的 40.9%，各离子浓度高低顺序为 NO₃⁻> SO₄²⁻> NH₄⁺>Cl⁻>Ca²⁺>K⁺>Na⁺>Mg²⁺>F⁻，其中 NH₄⁺、NO₃⁻和 SO₄²⁻是最主要的水溶性离子。清洁大气、轻度霾和重度霾时期 PM_{2.5} 中总水溶性无机离子 (WSIIs) 质量浓度分别为 (12.8±8.8)、(59.0±22.8)、(86.3±36.0) μg·m⁻³，SNA 分别占 WSIIs 的 86.4%、82.8%和 78.9%。NH₄⁺、NO₃⁻和 SO₄²⁻三者之间相关性显著，在 PM_{2.5} 中的结合方式为 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃。徐州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的主要来源为二次转化、生物质燃烧、化石燃料燃烧和矿物粉尘等。

关键词：徐州市；PM_{2.5}；水溶性无机离子；霾；来源解析

中图分类号：文献标识码：A 文章编号：0250-3301 (2017)

DOI:10.13227/j.hjcx.201703178

Characteristics and Source of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter During Winter in Xuzhou

FAN Mei-yi¹, CAO Fang^{1*}, BAO Meng-ying¹, ZHANG Yuan-yuan¹, LIU Xiao-yan¹, ZHANG Wen-qi¹, GAO Song², ZHANG Yan-lin¹

(1. Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Electric Power Company Research Institute, Nanjing 210000, China)

Abstract: A total of 32 daily PM_{2.5} samples were collected from December 2016 to February 2017 in the urban area of Xuzhou city. Water-soluble inorganic ions (WSIIs), including F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, K⁺ and Ca²⁺, were determined by ion chromatography. The average mass concentration of PM_{2.5} was (164.8±77.3) μg·m⁻³, and the average total mass concentrations of 9 ions was (67.5±36.1) μg·m⁻³, the contribution of WSIIs to PM_{2.5} more than 40.9%. The order of concentration of ions was NO₃⁻> SO₄²⁻> NH₄⁺>Cl⁻>Ca²⁺>K⁺>Na⁺>Mg²⁺>F⁻. NH₄⁺, NO₃⁻ and SO₄²⁻ (SNA) were the major components of water-soluble ions in PM_{2.5}. The average mass concentration of WSIIs in clean air, mild haze and severe haze were (12.8±8.8), (59.0±22.8) and (86.3±36.0) μg·m⁻³, the contribution of SNA to WSIIs were 86.4%, 82.8% and 78.9%. SNA's correlation with each other were significant. NH₄⁺, NO₃⁻ and SO₄²⁻ were in the form of (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃. Secondary formation, biomass burning, fossil fuel combustion and dust were the major sources of the water-soluble ions in PM_{2.5}.

Key words: Xuzhou; PM_{2.5}; water soluble inorganic ions; haze; source

大气中的细颗粒物（空气动力学直径≤2.5 μm，PM_{2.5}），粒径小、比表面积大、活性强，容易携带大量有毒有害物质并且在大气中停留时间长、输送距离远，经由呼吸道进入肺部深处及血液循环系统对人体健康产生巨大危害^[1]。PM_{2.5} 不仅对人体健康的危害严重，同时导致大气能见度下降、光化学烟雾等现象，是影响大气环境质量的重要因素。

收稿日期：2017-03-15；修订日期：2017-06-01

基金项目：国家自然科学基金青年项目（41603104）；国家自然科学基金重大研究计划培育项目（91644103）

作者简介：范美益（1993~），女，硕士研究生，主要研究方向为大气环境，E-mail：20151212166@nuist.edu.cn

* 通信作者，E-mail：caofangle@163.com

水溶性无机离子包括 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等，是 $\text{PM}_{2.5}$ 中的主要化学组分。目前针对大气细颗粒物中水溶性无机离子的研究大多集中在发达地区（长江三角洲、珠江三角洲、京津冀等地）和省会城市（北京、广州、南京、成都、西安、郑州等地），有研究表明大气颗粒物中二次水溶性离子占主导作用^[2]，秸秆燃烧对大气颗粒物中的 K^+ 质量浓度有很大贡献^[3]，灰霾天气 $\text{PM}_{2.5}$ 的酸性比正常天气强^[4]，并且外来气团的传输对本地灰霾天气有很大的影响^[5]。全国各地的水溶性无机离子浓度水平有所差别^[6-9]，其中城市地区的各水溶性无机离子组分的浓度水平普遍高于农村地区和沿海地区， NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等二次离子的浓度水平在城市明显高于沿海地区，表征海盐的 Na^+ 、 Cl^- 等离子的浓度在沿海地区高于内陆地区，说明人类活动对 $\text{PM}_{2.5}$ 及其组分有很大影响。

徐州位于江苏北部，冬季实行供暖产生大量煤烟污染物，同时汽车尾气对空气质量也有很大的影响。目前对于徐州市大气气溶胶污染特征的研究为之甚少，本文将针对徐州市冬季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子污染特性和来源进行研究，以期改善徐州空气质量提出切实有效的对策，预防霾频繁发生提供有力依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于徐州市云龙区电力公司检修分公司徐州运营分部七楼楼顶（N 34°19'，E 117°26'），采样时期为 2015 年 12 月至 2016 年 2 月。用流量为 $1.05\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 的 KC-1000 采样器采集 $\text{PM}_{2.5}$ 样品共 32 个，采样时间为每天早上 08:00 至次日 07:30，采样时长为 23.5h。

1.2 分析方法

使用微电子天平（BSA124S，德国 sartorius）称重采样前后滤膜质量，通过采样体积计算得出 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度。使用离子色谱对采集的石英滤膜样品中的水溶性无机离子组分进行分析。前处理方法为：使用 18mm 打孔器在滤膜上切两次后加入 30mL 超纯水（Milli-Q Reference，美国）超声振荡 30min，后用 $0.22\mu\text{m}$ 水相针式过滤器过滤液体样品到进样管中待测。分析仪器为离子色谱（ICS 5000+，Thermo Scientific），阳离子淋洗液为 $20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ MSA 溶液；阴离子使用 50mM NaOH 溶液和超纯水进行梯度淋洗。分析项目为 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等 9 种水溶性无机离子的质量浓度。

1.3 质量控制

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

2 结果与讨论

2.1 数据有效性分析

大气颗粒物的酸碱性对降水的 pH 值有重要影响，能够引起降水的酸化，也能中和酸性降水^[10]。有研究表明， SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等阴离子可以增加颗粒物的酸性， NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 等阳离子可以增加颗粒物的碱性^[11]。根据阴阳离子电荷平衡可以检验采样数据的有效性和可靠性。阴、阳离子的电荷当量计算公式如下：

$$\text{CE} = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{\text{K}^+}{39.1} + \frac{2\cdot\text{Mg}^{2+}}{24.3} + \frac{2\cdot\text{Ca}^{2+}}{40} \quad (1)$$

$$\text{AE} = \frac{\text{Cl}^-}{35.45} + \frac{2\cdot\text{SO}_4^{2-}}{96} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{F}^-}{19} \quad (2)$$

根据(1)、(2)公式得出,本文测得的阴阳离子相关系数公式为 $y=1.02x+0.11$, $R^2=0.96$ 。CE/AE 值在处于表征离子平衡的0.9~1.1之间^[12],水溶性无机离子总体呈中性。阴阳离子相关性较高(0.96),说明离子数据具有有效性和可靠性,所分析的离子能够代表PM_{2.5}中主要的水溶性无机离子组分,没有重要的离子遗漏。清洁大气、轻度霾和重度霾期间CE/AE 比值分别为0.99、0.88和0.93, R^2 分别为0.99、0.84和0.95,表明霾发生时大气颗粒物的碱性增加。但是本研究未测HCO₃⁻等阴离子,可能低估颗粒物的酸性。

2.2 徐州冬季PM_{2.5}及无机离子浓度水平

观测期间PM_{2.5}质量浓度的平均值为(164.8±77.3) μg·m⁻³,是我国《环境空气质量标准(GB 3095-2012)》二级日均值标准75μg·m⁻³的2.2倍,高于南京(1.4倍)和常州(1.5倍),与苏州(2.3倍)^[13]相近。总水溶性无机离子质量浓度平均值为(67.5±36.1) μg·m⁻³,占PM_{2.5}的40.9%,与国内其他城市(北京:36.7%,石家庄:38.7%^[14],厦门:24.4%^[14],郑州:66.1%^[15])相比,徐州PM_{2.5}中水溶性无机离子处于较高水平。各离子质量浓度高低顺序为NO₃⁻>SO₄²⁻>NH₄⁺>Cl⁻>Ca²⁺>K⁺>Na⁺>Mg²⁺>F⁻,其中NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻的平均质量浓度分别为(13.2±8.3)、(22.5±12.7)、(17.5±12.1) μg·m⁻³,分别占总离子质量浓度的19.5%、33.3%、25.9%和PM_{2.5}质量浓度的8.0%、17.1%、10.6%,说明二次无机离子是PM_{2.5}的主要组成部分。本研究测得的水溶性无机离子与其他城市研究结果对比如表1所示,徐州市PM_{2.5}中各水溶性离子的浓度高于苏州^[6]、厦门^[14]、台湾^[16]、南京^[17],其中二次离子NH₄⁺、NO₃⁻和SO₄²⁻质量浓度与Ming等^[18]对上海的研究相近。

由图1看出,PM_{2.5}与无机离子浓度变化趋势基本一致,在采样期间PM_{2.5}及各离子质量浓度变化幅度有明显的上升和下降趋势,随着污染逐渐加重,PM_{2.5}中各无机离子有不同程度的增加。在不同的污染程度下,水溶性无机离子的组成也存在差异。因此,本文将探讨不同污染程度下PM_{2.5}中各离子浓度特征。

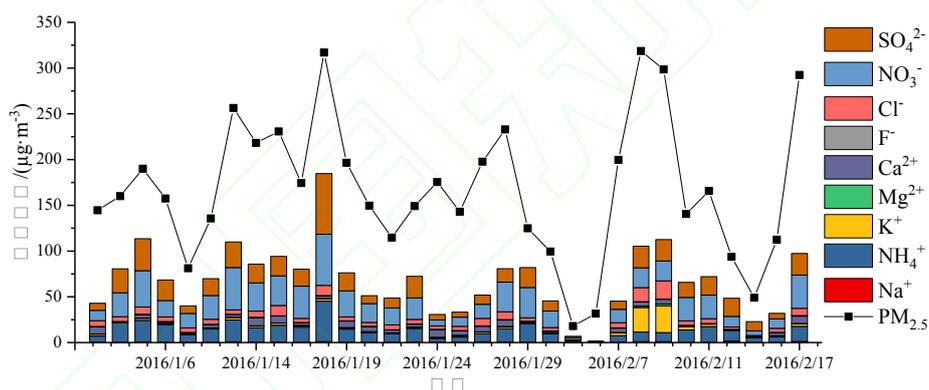


图1 PM_{2.5}及各离子变化特征

Fig.1 Daily variation of PM_{2.5} and WSII mass concentration

表1 徐州与其他城市大气PM_{2.5}及离子质量浓度水平对比/μg·m⁻³

Tale1 Mean mass concentration of PM_{2.5} and water-soluble ions in different cities/μg·m⁻³

城市	时间	样品数	PM _{2.5}	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻
徐州(本研究)	2015-12~2016-02	32	164.8	0.59	13.16	3.34	0.25	3.78	0.20	6.01	22.50	17.52	1.37
苏州 ^[6]	2015-12	21	99.37	1.61	12.53	0.94	0.10	0.38	0.19	3.74	23.19	15.06	1.54
厦门 ^[14]	2014-12	62	77.8	0.19	4.29	0.50	0.03	0.38	0.07	1.47	5.49	3.94	~1.4
台湾 ^[16]	2015-01	30	36.1	0.79	4.54	0.41	0.59	0.95	—	0.96	4.82	4.22	—
上海 ^[18]	2013-12~2014-02	28	138	—	12.6	—	—	—	—	4.98	29.1	19.5	1.42

1) 不存在相应数据

2.3 不同霾程度下 PM_{2.5} 中各离子浓度水平特征

根据文献^[9]制订的标准, 将采样期间的大气污染程度分为 3 种情况(排除降水、沙尘暴、吹雪等天气现象造成的视程障碍): ①清洁大气: 日均能见度>10km 且日均值相对湿度(RH)<90%; ②轻度霾: 日均能见度为 5~10km 且日均相对湿度(RH)≤80%或日均相对湿度(RH)为 80~95%且 PM_{2.5}>75μg·m⁻³; ③重度霾: 日均能见度为<5km。通过表 2 可以看出, 采样期间大部分为霾污染天气, 其中出现重度霾的天数为 15d, PM_{2.5} 平均质量浓度为 (228.4±55.5) μg·m⁻³; 出现轻度霾的天数为 14d, PM_{2.5} 平均质量浓度为 (124.9±22.5) μg·m⁻³; 清洁天气 PM_{2.5} 平均质量浓度为 (32.8±15.5) μg·m⁻³。重度霾期间 PM_{2.5} 质量浓度平均值大约是清洁大气期间的 6.96 倍, 轻度灰霾期间 PM_{2.5} 质量浓度平均值是清洁大气期间的 3.81 倍。

PM_{2.5} 中各水溶性无机离子的平均质量浓度随污染程度增强而增大。观测期间除二次离子 SNA (NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺) 外, Cl⁻和 Ca²⁺这 2 种离子浓度也较高, 是 PM_{2.5} 中水溶性无机离子的主要组分。水溶性无机离子在不同污染程度下的质量浓度 (WSIIs) 如表 2 所示, 清洁大气、轻度霾、重度霾天气下 WSIIs 分别为 (12.8±8.8)、(59.0±22.8) 和 (86.3±36.0) μg·m⁻³, 与 PM_{2.5} 浓度的变化特征一致; 3 种污染程度下 SNA 分别占 WSIIs 浓度的 86.4%、82.8%和 78.9%。WSIIs/PM_{2.5} 比值在清洁大气、轻度霾和重度霾期间分别为 0.37、0.48 和 0.37, 说明灰霾发生时, 水溶性无机离子对 PM_{2.5} 的贡献比值随污染程度增加降低。

另外, 本文对不同污染程度 PM_{2.5} 中水溶性离子的浓度及相应期间各离子浓度占总水溶性无机离子质量浓度的百分比进行分析(图 2)。图 2 (a) 表明, 污染程度越严重, 总离子浓度明显增加, Cl⁻、NO₃⁻、K⁺、Ca²⁺、NH₄⁺、SO₄²⁻浓度有明显增加。从各离子占总离子浓度的百分比情况[图 2 (b)]来看, 随污染程度增加, Cl⁻和 NO₃⁻浓度所占比例有明显增加, 相反 NH₄⁺和 SO₄²⁻浓度占总离子质量浓度的百分比在高浓度 PM_{2.5} 中呈下降趋势, 说明在严重污染期 NO_x-和 Cl⁻的快速增长对 PM_{2.5} 的形成有较大的贡献。

表 2 清洁大气、轻度霾及重度霾期间 PM_{2.5} 及各离子质量浓度水平¹⁾/μg·m⁻³

项目	总体采样期间	清洁大气	轻度霾	重度霾
样品数	32	3	14	15
PM _{2.5}	164.8± 77.3	32.8±15.5	124.9±22.5	228.4±55.5
Na ⁺	0.59±0.32	0.08±0.07	0.58±0.32	0.70±0.24
NH ₄ ⁺	13.16±8.34	2.47±2.57	12.37±5.82	16.03±9.37
K ⁺	3.34±6.54	0.28±0.22	1.57±0.76	5.59±9.14
Mg ²⁺	0.25±0.42	0.03±0.02	0.12±0.08	0.41±0.57
Ca ²⁺	3.78±2.73	0.50±0.24	2.90±2.21	5.24±2.57
F ⁻	0.20±0.16	0.02±0.03	0.16±0.13	0.27±0.17
Cl ⁻	6.01±3.98	0.51±0.36	4.90±1.28	8.15±4.57
NO ₃ ⁻	22.50±12.69	2.67±2.40	20.73±8.87	28.11±12.72
SO ₄ ²⁻	17.52±12.09	4.57±4.71	15.69±8.86	21.81±13.74
NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻	1.37±0.49	0.79±0.77	1.49±0.45	1.39±0.41
WSIIs	67.50±36.08	12.80±8.76	59.03±22.82	86.34±35.98
WSIIs/PM _{2.5}	0.42±0.15	0.37±0.09	0.48±0.19	0.37±0.10

1) 数据为平均值±标准差

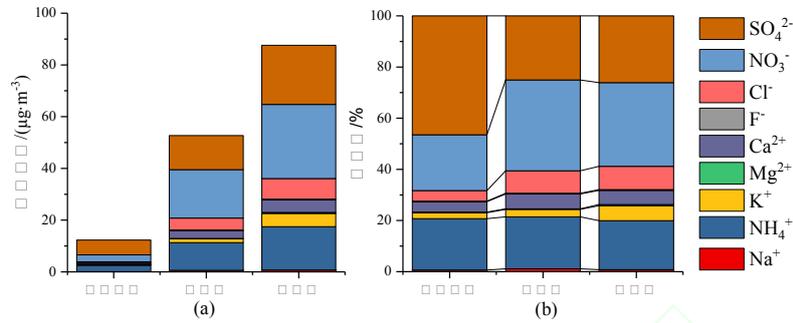


图 2 3 种不同污染条件下 PM_{2.5} 中水溶性离子质量浓度和相应时期各离子质量浓度占总离子质量浓度的百分含量

Fig.2 Accumulation of water-soluble ions and its contribution to WSIs in clear air, mild haze and severe haze

2.4 PM_{2.5} 中水溶性无机离子组分来源分析

2.4.1 相关性分析

通过分析离子间的相关性，可以对其在气溶胶中的结合方式进行初步探讨^[20]。Cl⁻、NO₃⁻、Ca²⁺、SO₄²⁻、NH₄⁺和 K⁺是霾期间水溶性离子的主要组分，本文着重分析这几种离子的存在形式，结果如表 3 所示。霾期间 NH₄⁺与 SO₄²⁻、NO₃⁻都有很好的相关性，相关系数为 0.94 和 0.89，可以推断 3 种二次离子在大气中的存在形式可能为 NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄ 和 NH₄HSO₄。计算得出 NH₄⁺与 SO₄²⁻摩尔浓度比值为 4.12，NH₄⁺与 NO₃⁻摩尔浓度比值为 1.86，表明 NH₄⁺与 SO₄²⁻、NO₃⁻结合方式为 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃，不存在 NH₄HSO₄。K⁺与 Cl⁻的相关系数为 0.85，说明这两种离子具有一定的同源性，生物质燃烧、化石燃料和矿物粉尘都是 K⁺和 Cl⁻的排放源，Cl⁻还可以来自海盐。但徐州属于内陆城市，基本不受海盐离子的影响，而徐州冬季采暖会燃烧大量化石燃料，排放较高浓度的 Cl⁻和 K⁺。K⁺与 Ca²⁺的相关性仅为 0.08，说明 K⁺来自矿物粉尘的可能性很小。因此，霾期间 K⁺和 Cl⁻可能更多的受到生物质燃烧和化石燃料的影响。

表 3 霾期间主要水溶性离子的相关系数矩阵¹⁾

Table 3 Matrix of Correlation coefficients between main water-soluble ions in PM_{2.5} during haze period

	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	1					
K ⁺	-0.11	1				
Ca ²⁺	-0.23	0.08	1			
Cl ⁻	0.17	0.85**	0.29	1		
NO ₃ ⁻	0.89**	-0.02	-0.02	0.24	1	
SO ₄ ²⁻	0.94**	0.14	-0.19	0.37*	0.82**	1

1) **表示在 0.01 水平上显著相关，*表示在 0.05 水平上显著相关

2.4.2 SNA 三角图分布特征

SNA (NH₄⁺、SO₄²⁻和 NO₃⁻) 是水溶性离子的主要组分，本研究使用这 3 种离子的物质的量浓度绘制 SO₄²⁻-NO₃⁻-NH₄⁺三角图，结果如图 3。清洁大气的样品分布在 SO₄²⁻-NO₃⁻-NH₄⁺三角图的底部，NH₄⁺所占百分比变化范围 63.2%~68.6%，平均值为 66.8%；NO₃⁻所占百分比范围 19.5%~26.7%，平均值为 24.2%；SO₄²⁻/2 所占百分比范围 5.0%~11.8%，平均值为 8.9%。NH₄⁺和 NO₃⁻是清洁大气的主要离子，主要以 NH₄NO₃ 形式存在，较少比例以 (NH₄)₂SO₄ 存在。轻度霾和重度霾时期 NH₄⁺所占百分比变化范围分别为 58.8%~68.8%和 54.0%~72.4%，平均值分别为 62.0%和 60.4%；NO₃⁻所占百分比范围分别为 20.2%~35.4%和 19.7%~37.1%，平均值为 30.9%和 31.9%；SO₄²⁻/2 所占百分比范围分别为 4.7%~10.9%和 5.3%~11.6%，平均值为 7.0%和 7.7%。轻度霾和重度霾时期 3 种离子所占比例差别不大，NH₄⁺和 SO₄²⁻

/2 所占比例小于清洁大气，而 NO_3^- 所占比例大于清洁大气，两种不同霾程度下 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的存在形式与清洁大气时一致。

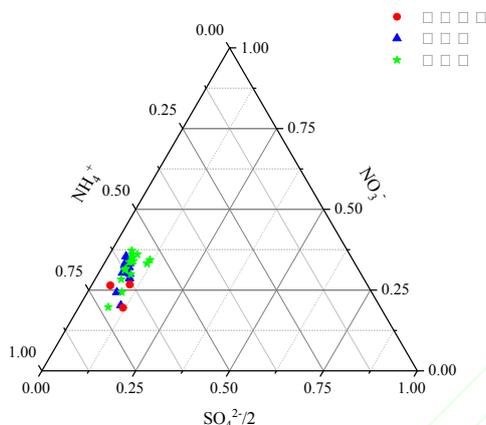


图 3 SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+ 三角图解

Fig.3 Triangle diagram of SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+

霾期间 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关系数为 0.82，说明这两种离子在冬季的来源相似。大气颗粒物中的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值可以用于比较固定源（如燃煤）和移动源（如机动车尾气）对大气中氮和硫的贡献量大小^[21]。若 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值较高，说明机动车排放对 SO_2 和 NO_x 的贡献大于燃煤；反之说明燃煤对于 SO_2 和 NO_x 的贡献大于机动车^[22, 23]。发达国家大气污染物主要来自汽车尾气排放， $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值一般大于 1。我国大部分地区一般为 0.3~0.5^[24]，随着近年来城市机动车数量的迅速增加， $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值也在不断增大。本研究中， $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值在霾发生时期（轻度霾：1.49，重度霾：1.39）明显大于清洁大气时期（0.79），说明与清洁期相比，霾发生时期机动车尾气排放对水溶性组分的贡献明显大于燃煤排放。根据表 1，徐州冬季的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值（1.37）低于苏州（1.54）^[6]、上海（1.42）^[18]，高于南京（0.76）^[17]、乌鲁木齐（0.41）^[25]、天津（0.81）^[26]，与厦门^[14] 相近，说明目前机动车排放是徐州霾时期大气污染物的主要来源。

2.4.3 主成分分析

为了进一步了解各种污染源对 $\text{PM}_{2.5}$ 中各水溶性离子组分的贡献，本研究使用 SPSS 19.0 对观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子进行主成分分析^[27]，主成分正交旋转因子荷载矩阵如表 4 所示。3 个主成分因子共解释了水溶性无机离子来源的 96.33%（即“初始方差百分比”）。因子 1 解释了 47.45% 的变量，其中 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的作用显著，3 种离子主要来源于二次转化， NH_4^+ 来自粪便和化肥厂排放， NO_3^- 来自机动车尾气排放， SO_4^{2-} 来自燃煤排放。因子 2 中 K^+ 和 Cl^- 作用显著，解释了离子来源的 30.70%， K^+ 和 Cl^- 来源于化石燃料和生物质燃烧，因子 3 中 Ca^{2+} 作用显著，污染来自土壤建筑扬尘。

表 4 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子组分的正交旋转因子荷载矩阵

项目	因子 1	因子 2	因子 3
NH_4^+	0.99	-0.01	-0.02
K^+	-0.03	0.98	0.02
Ca^{2+}	0.02	0.13	0.99
Cl^-	0.29	0.89	0.28
NO_3^-	0.94	0.05	0.17
SO_4^{2-}	0.94	0.24	-0.07
累积百分比/%	47.45	78.15	96.33

2.4.4 后向轨迹分析

PM_{2.5} 及水溶性离子变化特征不仅受本地污染源的影响，也受外来气团输送的影响^[27]。仅仅从本地污染源排放的角度不能完全解释 PM_{2.5} 和其水溶性无机离子的变化特征，外来气流的输送会加重大气污染^[25]。本研究利用拉格朗日后向轨迹模型（HYSPLIT-4），结合美国国家海洋和大气管理局的 GDAS(全球同化数据)资料。分析霾时期到达徐州的气团运动轨迹，进一步追踪污染物的来源。

图 4 为霾时期 500m 高度处 48h 气团后向轨迹图（轻度霾和重度霾均采用当地时间上午 06h 的数据，共 29 条轨迹）。共分为 3 个聚类，分别代表 3 个气团方向。聚类 1 占 43.5%，PM_{2.5} 平均值为 172.9μg·m⁻³，来自北偏东方向，起源于唐山途经渤海、淄博，最后到达徐州；聚类 2 占 34.8%，PM_{2.5} 平均值为 209.8μg·m⁻³，来自西北方向，从蒙古国出发，穿过内蒙古、山西省，最后途经河南省到达徐州，经过的距离比较长；聚类 3 占 21.7%，PM_{2.5} 平均值为 201.9μg·m⁻³，来自南部，起源于湖北武汉，经过安徽合肥到达徐州。3 个聚类均属于中长距离传输，在传输过程中来自各地的污染物（SO₂ 和 NO_x 等）有充分的时间进行二次反应生成硫酸盐和硝酸盐，并且北方冬季会有大量生物质燃烧，产生的 K⁺、Cl⁻ 等可能随气团到达徐州。

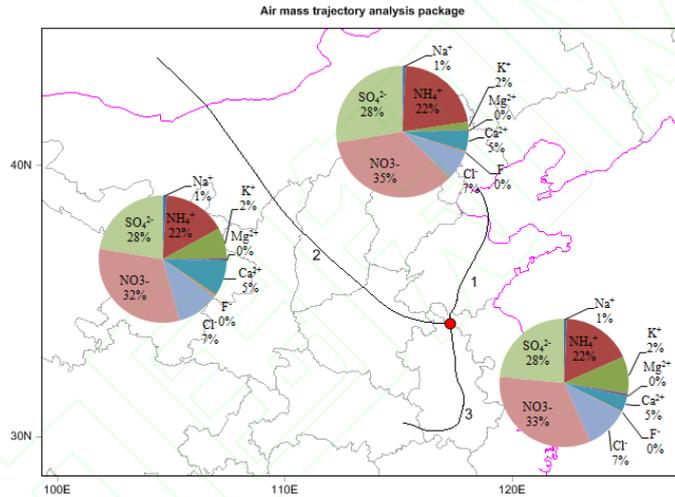


图 4 霾时期 48h 后向轨迹图及水溶性离子质量百分比分布

Fig.4 The 48h backward trajectories of air mass arriving Xuzhou and mass percentage of water-soluble ions associated with three air mass trajectory cluster

3 结论

- (1) 徐州冬季总水溶性无机离子质量浓度平均值为 (67.5±36.1) μg·m⁻³，占 PM_{2.5} 的 40.9%，其中 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 是水溶性离子的主要组分。随污染程度的增加，各离子浓度增大，Cl⁻ 和 NO₃⁻ 浓度占总离子质量浓度比例有明显增加，相反 NH₄⁺ 和 SO₄²⁻ 浓度所占比例在高浓度 PM_{2.5} 中呈下降趋势。
- (2) 霾期间 NO₃⁻/SO₄²⁻ 比值（轻度霾：1.49，重度霾：1.39）明显大于清洁大气时期（0.79），说明霾发生期间机动车排放对 SO₂ 和 NO_x 的贡献大于燃煤。
- (3) 通过相关性分析和三角图分析得出，霾期间 NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻ 三者的结合方式为 NH₄NO₃ 和 (NH₄)₂SO₄，主要以 NH₄NO₃ 形式存在。主成分分析结果表明，霾期间主要污染物为 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻，来源是二次转化。K⁺、Cl⁻ 和 Ca²⁺ 也有贡献，来源为生物质燃烧、化石燃料和矿物扬尘。
- (4) 根据后向轨迹模型，霾期间气团主要从东北、西北和南方经过中长距离传输到达徐州，传输过程中 SO₂ 和 NO_x 转化为 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻，并携带生物质燃烧产物 K⁺、Cl⁻ 到达徐州。

参考文献:

- [1] 郭新彪,魏红英. 大气 PM_{2.5} 对健康影响的研究进展[J]. 科学通报, 2013, **58**(13): 1171-1177.
Guo X B, Wei H Y. Progress on the health effects of ambient PM_{2.5} pollution[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, **58**(13): 1171-1177.
- [2] 刀谓,张霖琳,王超,等. 京津冀冬季与夏季 PM_{2.5}/PM₁₀ 及其水溶性离子组分区域性污染特征分析[J]. 环境化学, 2015, **34**(1): 60-69.
Dao W, Zhang L L, Wang C, *et al.* Characteristics of mass and ionic compounds of atmospheric particles in winter and summer of Beijing-Tianjin-Hebei area, China[J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(1): 60-69.
- [3] 唐喜斌,黄成,楼晟荣,等. 长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1623-1632.
Tang X B, Huang C, Lou S R, *et al.* Emission factors and PM chemical composition study of biomass burning in the Yangtze River Delta Region[J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1623-1632.
- [4] 王晓琦,周颖,程水源,等. 典型城市冬季 PM_{2.5} 水溶性离子污染特征与传输规律研究[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(8): 2289-2296.
Wang X G, Zhou Y, Cheng S Y, *et al.* Characterization and regional transmission impact of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter in typical cities[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(8): 2289-2296.
- [5] 张礁石,陆亦怀,桂华侨,等. APEC 会议前后北京地区 PM_{2.5} 污染特征及气象影响因素[J]. 环境科学研究, 2016, **29**(5): 646-653.
Zhang J S, Lu Y H, Gui H Q, *et al.* Variations of PM_{2.5} pollution and related meteorological factors before and after the 2014 APEC conference in Beijing[J]. Research of Environmental Sciences, 2016, **29**(5): 646-653.
- [6] 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.
- [7] 王璐,刘子锐,温天雪,等. 海南三亚大气颗粒物中水溶性无机离子浓度及其粒径分布特征研究[J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1298-1306.
Wang L, Liu Z R, Wen T X, *et al.* Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions in Sanya, Hainan[J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1298-1306.
- [8] 王璐,温天雪,苗红妍,等. 太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3249-3257.
Wang L, Wen T X, Miao H Y, *et al.* Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi[J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3249-3257.
- [9] 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.
- [10] 李英红. 兰州市大气细颗粒物 PM_{2.5} 化学成分污染特征及来源分析[D]. 兰州大学, 2015.
Li Y H. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric fine particles in Lanzhou city[D]. Lanzhou University, 2015.
- [11] 韩艳妮. 农村大气气溶胶化学组成、粒径分布与吸湿性能研究[D]. 中国科学院研究生院(地球环境研究所), 2016.
Han Y N. Composition, size distribution and hygroscopicity of atmospheric aerosol in rural areas[D]. Institute of Earth Environment, 2016.
- [12] 王曼婷,朱彬,王红磊,等. 长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(7): 2337-2345.
Wang M T, Zhou B, Wang H L, *et al.* Composition and Regional Characteristics of Atmosphere Aerosol and Its Water Soluble Ions over the Yangtze River Delta Region in a Winter Haze Period[J]. Environmental Science, 2015, **36**(7): 2337-2345.
- [13] 汤莉莉,汤蕾,花艳,等. 苏南三市秋冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子和元素特征及源解析[J]. 大气科学学报, 2015, **38**(5): 686-693.
Tang L L, Tang L, Hua Y, *et al.* Characteristics and source apportionment of water-soluble ions and elements in PM_{2.5} in three cities of South Jiangsu in autumn and winter[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2015, **38**(5): 686-693.
- [14] 张棕巍,胡恭任,于瑞莲,等. 厦门市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(7): 1947-1954.
Zhang Z W, Hu G R, Yu R L, *et al.* Characteristics and sources apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} of Xiamen City, China[J]. Environmental Science, 2016, **36**(7): 1947-1954.
- [15] 杨书申,宋晓焱,郑明凯,等. 郑州市灰霾天气过程 PM_{2.5} 水溶性无机离子污染分析[J]. 安全与环境学报, 2016, **16**(6): 348-353.
Yang S S, Song X Y, Zheng M K, *et al.* Characteristic features of the water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in the process of a severe haze episode in Zhengzhou[J]. Journal of Safety and Environment, 2016, **16**(6): 348-353.
- [16] Hsu C Y, Chiang H C, Chen M J, *et al.* Ambient PM_{2.5} in the residential area near industrial complexes: Spatiotemporal variation, source

- apportionment, and health impact[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **590-591**: 204-214.
- [17] Zhou D, Li B, Huang X, *et al.* The Impacts of Emission Control and Regional Transport on PM_{2.5} Ions and Carbon Components in Nanjing during the 2014 Nanjing Youth Olympic Games[J]. *Aerosol & Air Quality Research*, 2017, **17**(3): 730-740.
- [18] Ming L, Jin L, Li J, *et al.* PM_{2.5} in the Yangtze River Delta, China: Chemical compositions, seasonal variations, and regional pollution events[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **223**: 200-212.
- [19] 刘晓慧, 朱彬, 高晋徽, 等. 长江三角洲地区霾判别方法的对比分析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(9): 3239-3246.
Liu X H, Zhu B, Gao J H, *et al.* Comparative Analysis Methods of Haze Distinction over Yangtze River Delta Region[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(9): 3239-3246.
- [20] 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 等. 2012~2013 年间北京市 PM_{2.5} 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_{2.5} in Beijing During 2012-2013[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 768-773.
- [21] 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.
- [22] 钱文惟, 朱彬, 王红磊, 等. 使用 RCFP-IC 对南京市不同污染状况下 PM_{2.5} 中水溶性离子的观测分析[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(10): 3300-3308.
Qian W W, Zhu B, Wang H L, *et al.* Observational analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} by using RCFP-IC under various conditions of air pollution in Nanjing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(10): 3300-3308.
- [23] Hairong, Cheng, Gong, *et al.* Ionic composition of submicron particles (PM_{1.0}) during the long-lasting haze period in January 2013 in Wuhan, central China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(4): 810-817.
- [24] 郭照冰, 包春晓, 陈天蕾. 北京奥运期间气溶胶中水溶性无机离子浓度特征及来源解析[J]. *大气科学学报*, 2011, **34**(6): 683-687.
Guo Z B, Bao C X, Chen T L, *et al.* Mass concentration characteristics and source apportionment of water-soluble inorganic ions in aerosol in Beijing during 2008 Beijing Olympic Games[J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 2011, **34**(6): 683-687.
- [25] 赵克蕾, 刘新春, 陆辉, 等. 乌鲁木齐冬季大气细颗粒物水溶性离子特征及来源[J]. *中国沙漠*, 2015, **35**(3): 707-714.
Zhao K L, Liu X C, Lu H, *et al.* Characteristics and Sources of Water-Soluble Ions of PM_{2.5} in Winter Urumqi[J]. *Journal of Desert Research*, 2015, **35**(3): 707-714.
- [26] 姚青, 韩素芹, 蔡子颖. 2011 年冬季天津 PM_{2.5} 及其二次组分的污染特征分析[J]. *环境化学*, 2013, **32**(2): 313-318.
Yao Q, Han S Q, Cai Z Y. Pollution characteristics of PM_{2.5} and secondary components in the winter in Tianjin[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, **32**(2): 313-318.
- [27] 李皓, 樊曙先, 张悦, 等. 南京市区郊区大气 PM₁₀、PM_{2.5} 中 PAHs 的分布特征及影响因素[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(1): 60-68.
Li H, Fan S G, Zhang Y, *et al.* Characteristics and influence factors of PAHs in PM₁₀ and PM_{2.5} in urban and suburban Nanjing, China[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(1): 60-68.