中国典型城市冬季大气细颗粒物水溶性离子特征及来源分析

林昕^{1,2},曹芳^{1,2},翟晓瑶^{1,2},鲍孟盈^{1,2},俞绍才³,王京鹏⁴,章炎麟^{1,2*} 1. 南京信息工程大学气候与环境变化国际合作联合实验室大气环境中心,江苏南京 210044;

2. 南京信息工程大学气象灾害预报预警与评估协同创新中心/气象灾害教育部重点实验室, 江苏 南京 2100442;

3. 浙江大学环境与资源学院/污染环境修复与生态健康教育部重点实验室/空气污染与健康研究中心,浙江 杭州 310058;

4. 浙江大学环境与资源学院,浙江 杭州 310058

摘要:细颗粒物是大气污染防治的重点内容。分析大气细颗粒物中的水溶性离子组分及其变化,对评价城市空气污染状况和 污染物的来源具有重要意义。选取中国东部典型城市长春、北京、上海、杭州和南京作为研究对象,基于 2016 年 11 月 11 日-12 月 6 日大气颗粒物样品采集及其水溶性离子分析,探讨 PM_{2.5}中水溶性无机离子浓度变化特征,并利用主成分分析结 果分析各类污染源排放对细颗粒物中水溶性离子质量浓度的贡献,以期为区域大气环境质量的改善提供参考依据。结果表明, 长春、北京、上海、杭州和南京总水溶性无机离子质量浓度可贡献,以期为区域大气环境质量的改善提供参考依据。结果表明, 长春、北京、上海、杭州和南京总水溶性无机离子质量浓度平均值分别为(18.8±9.0)、(34.9±23.3)、(21.8±13.3)、(42.2±21.4) 和(62.1±25.9) μ g·m⁻³,占 PM_{2.5} 质量浓度的 33.6%-62.1%。二次离子(SIA,包括 NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺)在总水溶性离子中 占比均超过 75.0%,说明 SIA 是水溶性离子的主要组分。SIA 占总水溶性离子浓度的百分比随污染程度增强而增加。硝酸盐 为 5 个城市在污染大气下主要的贡献物种。5 个城市站点 ρ (NO₃⁻)/ ρ (SO₄²⁻)随着大气污染程度的增加均有不同程度的增加且大 于 1,说明含氮污染物逐渐成为大气颗粒物中最重要的污染物。除长春硫氧化率(SOR)均值小于 0.1 外,其他 4 个城市 SOR 和氮氧化率(NOR)均大于 0.1,说明北京、上海、杭州和南京站点大气中存在较高程度的 SO₂和 NO₂的二次氧化。北京站 点 NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺U NH₄NO₃和(NH₄)₂SO₄的形式存在,在其他 4 个城市站点以 NH₄NO₃和 NH₄HSO₄的形式存在。5 个 城市水溶性离子主要来源为二次转化、扬尘、生物质和煤燃烧。

关键词:冬季;细颗粒物;水溶性离子;大气污染;来源解析

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2019.02.012

中图分类号:X16 文献标志码:A 文章编号:1674-5906(2019)02-0307-09

引用格式:林昕,曹芳,翟晓瑶,鲍孟盈,俞绍才,王京鹏,章炎麟,2019.中国典型城市冬季大气细颗粒物水溶性离子特征及 来源分析[J]. 生态环境学报,28(2):307-315.

LIN Xin, CAO Fang, ZHAI Xiaoyao, BAO Mengying, YU Shaocai, WANG Jingpeng, ZHANG Yanlin, 2019. Characterization and sources of water soluble inorganic ions in PM_{2.5} in winter in typical cities of China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 28(2): 307-315.

近年来,随着中国经济、工业的迅速发展,城市化进程逐渐推进,大气污染问题日趋严峻,霾问题已成为中国当前亟待解决的难点和重点问题。霾天气的本质是大气细颗粒物 PM_{2.5} 污染, PM_{2.5} 可以进入人体支气管和肺泡,严重影响人体健康(谢元博等,2014; Chen et al., 2016)。大气细颗粒物对人体健康造成严重危害的同时,也会对城市能见度(边海等,2012; Watson, 2002),及当地气候造成较大的影响。

水溶性无机离子是 PM_{2.5} 的重要组分, 在 PM_{2.5} 中约占 20%-50%。许多学者对大气细颗粒物中的 水溶性离子已经开展了大量研究,研究发现 NO₃-、 SO4²⁻和 NH4⁺在水溶性离子中占比最大,以 (NH4)₂SO4 和 NH4NO3 的形式存在于清洁天和污染 天中(张程等, 2017)。而造成重霾期间相关离子 浓度升高的重要原因是二次污染(王堃等, 2017)。 贾佳等(2018)对京津冀区域 PM_{2.5}及二次无机组 分的研究表明外来源对 NO3⁻的贡献高于 SO4²⁻和 NH4⁺。这些研究大多集中在单个城市(刘新春等, 2015;姚青等, 2013;操文祥等, 2017; Tian et al., 2015),而对多个区域同步开展的研究较少。长春、 北京、上海、杭州和南京作为东北、京津冀和长三 角地区中的特大城市,其环境问题关系到中国经 济、民生甚至国家安全。本文根据中国《环境空气

基金项目:国家自然科学基金项目(91644103;41603104);江苏省自然科学杰出青年基金项目(BK20180040)

作者简介:林昕(1993年生),女,硕士研究生,主要研究方向为大气环境。E-mail: linxin1008@nuist.edu.cn

^{*}通信作者: 章炎麟(1983 年生), 男, 教授, 主要从事大气化学和气候变化研究。E-mail: dryanlinzhang@outlook.com 收稿日期: 2018-11-09

质量标准(GB 3095—2012)》将整个采样期划分 为清洁大气、轻度污染、中度污染和重度污染,对 中国 5个典型城市冬季大气 PM_{2.5}中水溶性无机离 子污染特性进行讨论,并对水溶性无机离子的来源 进行研究,以期为区域大气环境质量的改善提供参 考依据。

1 材料与方法

1.1 采样采集

PM_{2.5}样品采自中国 5 个典型城市的 5 个站点, 包括长春、北京、上海、南京和杭州,站点位置如 图 1 所示。长春站点位于中国科学院东北地理与农 业生态研究所内。北京站点位于中国科学院大气物 理所铁塔分部,南部约 800 m 处为交通干道健安西 路。上海站点位于上海市浦东新区环境监测站楼 顶,属商住区。南京站点位于南京市北郊南京信息 工程大学文德楼楼顶,东部约 2 km 为交通干道宁 六路,东北 10 km 至东南 3 km 处汇集了扬子石化、 南化集团、南钢集团、南京华能电厂等企业。杭州 站点设在浙江大学紫金港校区环境监测站楼顶,北 面约 700 m处为两条六车道的高速公路,西面约 500 m 处有 1 个建筑工地。采样时期为 2016 年 11 月 11 日-2016 年 12 月 6 日,各站点同步采样。北京站 点使用 DHA-80 自动换膜采样器,采样流量为 450



L·min⁻¹, 长春站点使用广州铭野生产的大流量采样器, 采样流量为 999 L·min⁻¹, 南京站点使用青岛崂山公司生产的中流量采样器, 采样流量为 100 L·min⁻¹, 上海和杭州站点用 KC-1000 的大流量采样器, 流量为 1050 L·min⁻¹, 采样时间为每天早上 09:00 至次日 08:30, 采样时长为 23.5 h, 每个站点 收集 1 张空白膜样品作为野外空白样品。

1.2 样品分析

使用 16 mm 打孔器截取颗粒物滤膜放入 30 mL 样品瓶,加入 15 mL 超纯水,超声振荡 30 min 后 用 0.22 µm 水相针式滤器将样品过滤到进样管中待 测。采用离子色谱(ICS 5000+, Thermo Scientific) 对滤液中的 9 种水溶性离子(包括 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、 SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺和 Ca²⁺)质量浓度进 行测定。离子淋洗液为 20 mmol·L⁻¹甲磺酸(MSA) 溶液等度洗脱,阴离子淋洗液为 50 mmol·L⁻¹ NaOH 溶液和超纯水梯度淋洗。

1.3 质量控制

采样前将石英滤膜用铝箔纸封装后放置于马弗 炉中450 ℃焙烧6h,去除滤膜上可能存在的杂质。 采样前后将滤膜放入干燥皿中平衡72h,使用德国 Sartorius公司生产的BSA124S型微电子天平称重获 得滤膜质量,再利用采样体积计算得出 PM2.5 的质 量浓度。采集的滤膜在-25 ℃冰箱低温保存,直到 进行分析。分析用的样品瓶和进样管清洗干净后, 再用超纯水中浸泡24h后超声振荡30min,重复3 次后烘干。标准曲线相关系数均达到99.9%以上, 标准曲线满足要求后进行测样。每批样品均进行野 外空白和流程空白样品测试,分析结果扣除空白。

2 结果和讨论

2.1 离子平衡

阴阳离子电荷平衡可以评估大气气溶胶的酸 碱平衡和检验数据有效性(He et al., 2012)。阴离 子电荷当量 AE(Anion Equivalent)和阳离子电荷 当量 CE(Cation Equivalent)计算公式分别如下:

$$CE = \frac{\rho(Na^{+})}{23} + \frac{\rho(NH_{4}^{+})}{18} + \frac{\rho(K^{+})}{39.1} + \frac{2\rho(Mg^{2^{+}})}{24.3} + \frac{2\rho(Ca^{2^{+}})}{40}$$
(1)
$$AE = \frac{\rho(Cl^{-})}{35.45} + \frac{\rho(NO_{3}^{-})}{62} + \frac{\rho(F^{-})}{19} + \frac{2\rho(SO_{4}^{2^{-}})}{96}$$

长春、北京、上海、杭州和南京站点冬季阴离子与阳离子电荷当量相关性如图 2 所示,5 个城市 阴阳离子电荷当量相关性较高(r>0.9),且 CE/AE 值处于 0.9-1.2 之间,说明离子数据有效可靠,这 9 种离子能够代表 PM_{2.5} 中主要的水溶性无机离子 组分。



图 2 5 个城市水溶性离子电荷当量相关性 Fig. 2 Relationships between cation and anion equivalent

Changchun n=20, Shanghai n=21, Beijing n=23, Hangzhou, Nanjing n=26. The same below

2.2 PM2.5和水溶性离子浓度变化特征

采样期间5个城市PM25的逐日变化如图3所 示,长春和北京 PM25 质量浓度的平均值分别为 (51.9±25.7)、(109.0±73.0) µg·m⁻³, 长春 PM_{2.5} 质量 浓度最大值为 128.8 µg·m⁻³, 出现在 11 月 17 日, 北京 PM2.5 质量浓度的峰值出现在 12 月 3 日,达 到了 316.0 μg·m⁻³, 是整个采样期间 5 个城市中 PM2.5 质量浓度最大的。上海、杭州和南京 PM2.5 质量浓度的平均值分别为(39.6±24.0)、(92.5±41.4) 和(98.8±34.4) μg·m⁻³, 与中国《环境空气质量标准 (GB 3095-2012)》二级日均值标准(75 µg·m⁻³) 相比,杭州和南京都有不同程度的超标,其中南 京污染最严重,整个采样期内超标率高达80.8%。 和 2015 年南京冬季 PM2.5 平均质量浓度 (126.5±68.6) µg·m⁻³(张程等, 2018)、2014 年上 海冬季(85.1 µg·m⁻³)(王晓浩等,2015)、2015 年杭州冬季(106.6 µg·m⁻³)(任欢欢, 2018)和



2015 年北京冬季(134.3 μg·m⁻³)(熊新竹等,2017) 相比,北京和长三角地区 PM_{2.5}平均质量浓度均呈 下降趋势,说明《大气污染防治行动计划(2013 -2017 年)》的全面实施在一定程度上改善了空 气质量(薛文博等,2015)。

长春、北京、上海、杭州和南京总水溶性无机 离子质量浓度平均值分别为(18.8±9.0)、(34.9±23.3)、 (21.8±13.3)、(42.2±21.4)和(62.1±25.9) µg·m⁻³,占 PM_{2.5}的 36.6%、33.6%、54.9%、45.2%和 62.1%, 与国内其他城市,如徐州(40.9%)、厦门(22.4%)、 石家庄(38.7%)等地相比,长三角地区 PM2.5 中水 溶性无机离子占比处于较高水平(范美益等,2017; 张棕巍等, 2016; 王晓琦等, 2016)。5个城市二 次离子(SIA,包括 NO3⁻、SO4²⁻和 NH4⁺)在总水 溶性离子中占比排列为:上海(91.1%)>南京 (89.9%)>杭州(86.0%)>长春(76.6%)>北京 (72.7%),说明 SIA 是水溶性离子的主要成分,长 三角地区冬季期间的二次污染相较于北方城市更 为严重。二次离子以外其他组分中, Cl-质量浓度在 长春、北京、上海和南京站点最高, 而杭州站点 Ca²⁺ 质量浓度要大于 Cl-质量浓度, 这可能是受到采样 点附近建筑工地施工的影响。长春和北京站点 CI⁻ 在总水溶性离子中占比远高于上海、杭州和南京, 这与北方冬季集中供暖,增加了煤的使用量有关。 非海源 Na⁺主要来自土壤风沙和扬尘,北京站点 Cl⁻/Na⁺为 3.4, 高于海水中的比值 1.8 (陈永桥等, 2005),并且 Na⁺质量浓度及在总水溶性离子中占 比远高于其他4个城市,说明北京可能受到了风沙 扬尘的影响。F-含量较低,在总水溶性离子中占比 均在 0.5%以下, 故不进行讨论。

有研究表明, 硫氧化率(SOR) 和氮氧化率(NOR) 可用来评估 SO₂向 SO₄²⁻、NO₂向 NO₃⁻的转化程度(Huang et al., 2016), 计算公式如下:

SOR =
$$\frac{\rho(SO_4^{2-})}{\rho(SO_4^{2-}) + \rho(SO_2)}$$
 (3)

NOR =
$$\frac{\rho(NO_3^{-})}{\rho(NO_3^{-}) + \rho(NO_2)}$$
 (4)

当大气中发生了光化学氧化反应时,SOR 值大 于 0.1,而一次污染物中 SOR 值小于 0.1 (Zhang et al., 2016)。如图 4 所示,除长春 SOR 均值小于 0.1 外,其他 4 个城市 SOR 均大于 0.1,这是因为长 春冬季气温低、太阳辐射较弱,不利于 SO2氧化成 SO4²⁻。空气中 NO2经光化学反应生成 HNO3气体, 然后与以 NH4⁺为主的某些物质发生化学反应,转化 成硝酸盐(Bauer et al., 2007),这两个过程与温度、 相对湿度和氧化剂浓度水平密切相关(韩力慧等, 2016)。长春、北京、上海、杭州和南京站点 NOR 的值均大于 0.1,表明大气中存在 NO2的二次氧化。 在采样期间,长春和北京站点 NOR 低于长三角地区 站点,这是可能因为北方城市相对湿度小、温度低, 光化学氧化反应相对较弱造成的。

2.3 不同污染程度下水溶性离子浓度变化特征

本研究根据空气质量评价标准,将一级、二级、 三级和四级及以上空气质量级别所对应的大气污 染程度称划分为清洁大气、轻度污染、中度污染、 重度污染,分别对应 24 h PM_{2.5} 浓度均值 0-35 µg·m⁻³、35-75 µg·m⁻³、75-115 µg·m⁻³、>115 µg·m⁻³,以对比不同污染程度下水溶性离子浓度变 化特征。

南京是 5 个城市中污染最严重的城市,采样期 间全部为污染天气,其中出现重度污染的天数为 6 d,PM_{2.5}平均质量浓度为(141.7±40.5)μg·m⁻³;出现 轻度污染的天数为 5 d。上海市是 5 个城市中污染 最轻的城市,采样期间未出现重度污染,出现中度 污染的天数为 2 d,PM_{2.5}平均质量浓度为



(88.1±13.9) μg·m⁻³; 出现清洁天气的天数为 10 d, PM_{2.5} 平均质量浓度为(20.0±8.6) μg·m⁻³。北京市出 现清洁大气天数为 3 d, PM_{2.5} 平均质量浓度为 (22.0±5.2) μg·m⁻³, 重度污染期间 PM_{2.5} 平均质量浓 度为(178.6±65.4) μg·m⁻³, 大约是清洁天气期间的 8.1 倍。PM_{2.5} 中水溶性无机离子的质量浓度随污染 程度增强而增大。在清洁大气、轻度污染、中度污 染和重度污染天气下,北京市总水溶性离子浓度分 别为(7.8±1.6)、(22.8±4.9)、(32.8±4.8)和(53.2±26.4) μ g·m⁻³, 与 PM_{2.5} 浓度的变化特征一致; 总水溶性 离子浓度占 PM_{2.5} 比值在清洁大气、轻度污染、中 度污染和重度污染天气期间分别为 0.39、0.38、0.36 和 0.29, 说明发生大气污染时, 水溶性离子对 PM_{2.5} 的贡献随污染程度增加而减小。

5 个城市各种离子浓度占总水溶性离子浓度的 百分比如图 5 所示。从图 5 中发现北京站点清洁大 气的 Ca²⁺和 Na⁺在总水溶性离子浓度中占比均超过 10%,而气溶胶中 Ca²⁺和 Na⁺主要来源于建筑、道





路和土壤风沙的扬尘,表明扬尘对北京清洁大气下 PM25的形成有一定影响。二次离子占总水溶性离 子浓度的百分比随污染程度增加而增大,由清洁大 气的 55.4%-90.1%上升至重度污染的 78.8%-93.9%。与其他 4 个城市不同的是, 上海站点在清 洁大气和污染天气下 NO3-对总水溶性离子的贡献 均是最大的,说明机动车尾气排放是上海大气颗粒 物的主要来源。其他4个城市站点,NO3-质量浓度 随着大气污染程度的加重而增加,在总水溶性离子 浓度的占比也逐渐增加,取代 SO42-成为贡献最大 的离子,说明在污染期间与硝酸盐形成有关的人为 源排放对 PM25的形成有较大的贡献。而 CI-占总水 溶性离子浓度的百分比随着 PM2.5 质量浓度的上升 呈下降趋势。NO3⁻浓度随着 PM2.5 浓度上升而上升, 这是现阶段城市大气污染的一个重要特征。在北京 (Ianniello et al., 2011)和上海(Ming et al., 2017) 近年来的观测中都发现了相似的现象。这与 SO₂ 的 减量控制(Pathak et al., 2004)和开展整治燃煤电 厂和居民散煤燃烧行动有关。并且近十几年来全国 汽车保有量大大增加,NO3-前体物 NO2呈现快速上 升趋势,导致 NO3-浓度逐渐升高。

气溶胶中 NO3-与 SO42-的比值可以用来评估固 定源(如煤燃烧)和移动源(如汽车尾气)对大气 污染贡献量的大小(Yao et al., 2002), $\rho(NO_3^-)/$ $\rho(SO_4^2)$ 值越大说明移动源对大气颗粒物的贡献量 越大;反之,固定源的贡献量越大。如表1所示, 长春、北京、上海、杭州和南京站点 $\rho(NO_3^-)/\rho(SO_4^{2-})$ 采样期总体平均值分别为 1.1、1.5、1.4、1.2 和 1.3, 表现出北京>上海>南京>杭州>长春的空间变化特 征。在清洁大气下,长春、北京和杭州站点 ρ(NO3⁻)/ $\rho(SO_4^{2-})$ 均小于 1, 上海站点的 $\rho(NO_3^{-})/\rho(SO_4^{2-})$ 大 于 1, 说明这 3 个城市清洁大气下 PM2.5 中水溶性 离子的贡献以燃煤烟尘等固定源为主,而上海站点 以汽车尾气等移动源为主。随着大气污染程度的增 加,5个城市站点 $\rho(NO_3^-)/\rho(SO_4^{2-})$ 均有不同程度的 增加且大于1,高于济南(刘晓迪等,2018),与 苏州(王念飞等, 2016)、温州(于艳科等, 2012)

表 1 $PM_{2.5}$ 中 $(NO_{3}^{-})/(SO_{4}^{2-})$ 比值 Table 1 Ratio of $\rho(NO_{3}^{-})/\rho(SO_{4}^{2-})$ in $PM_{2.5}$

Sations	Clean	Light Haze	Moderate Haze	Heavy Haze	Averange
Changchun	0.8±0.2	1.1±0.3	1.7±0.3	1.5±0.0	1.1±0.4
Beijing	0.8 ± 0.4	1.2±0.4	1.6±0.4	$1.9{\pm}0.7$	1.5±0.6
Shanghai	1.1±0.5	1.7±0.3	1.9±0.1	/	1.4±0.5
Hangzhou	0.5 ± 0.1	1.1±0.4	1.3±0.4	1.7±0.6	1.2±0.5
Nanjing	-	0.7±0.1	1.3±0.6	1.6±0.3	1.3±0.5

Changchun n=20, Shanghai n=21, Beijing n=23, Hangzhou, Nanjing n=26. The same below

的 NO₃-与 SO₄²⁻的比值相近,表明移动源对大气颗 粒物的贡献大于固定源,含氮污染物逐渐成为大气 颗粒物中最重要的污染物。与中度污染时期相比, 长春站点 ρ(NO₃-)/ρ(SO₄²⁻)在重度污染时期均有所 减小,这可能与在以机动车尾气等移动源为主的前 提下,燃煤等固定源的贡献有所增加有关。

2.4 水溶性离子的相关性

如表 2 所示, 采样期间 NO₃^{-、}SO₄²⁻和 NH₄⁺都 有较好的相关性, 但是各站点 NO₃⁻和 NH₄⁺的相关 系数 (r=0.94-0.99) 均大于 SO₄²⁻和 NH₄⁺的相关系 数 (r=0.81-0.96), 表明 NH₄⁺优先和 NO₃⁻结合。 当 NH₄⁺和 NO₃⁻的当量浓度比为 1:1 时, NH₄⁺和 NO₃⁻全部结合生成 NH₄NO₃。本研究中, 各站点 NH₄⁺和 NO₃⁻的当量浓度比值均大于 1, NH₄⁺和 SO₄²⁻的当量浓度比值为 1.5-2.2。表明 NH₄⁺和 NO₃⁻结合生成 NH₄NO₃ 后,北京站点剩余的 NH₄⁺ 和 SO₄²⁻结合生成 (NH₄)₂SO₄,其他城市剩余的 NH₄⁺ 和 SO₄²⁻结合生成 NH₄HSO₄。Ca²⁺和 Mg²⁺在 PM_{2.5} 中呈显著相关,而二者与其他离子的相关性均较 差,说明 Ca²⁺和 Mg²⁺可能具有相同来源。

表 2 水溶性离子的相关系数

Table 2	Correlation co	efficients among	g main water-s	oluble ions
---------	----------------	------------------	----------------	-------------

Sations	$\rm NH4^{+}$ and $\rm NO3^{-}$	$\rm NH4^{+}$ and $\rm SO4^{2-}$	Mg^{2+} and Ca^{2+}		
Beijing	0.99**	0.93**	0.96**		
Changchun	0.96**	0.94**	0.95**		
Shanghai	0.97**	0.96**	0.72**		
Hangzhou	0.94**	0.81**	0.93**		
Nanjing	0.97**	0.90**	0.82**		

"**" means passing the confidence test at α =0.01, *n*=20-26

2.5 PM2.5 中水溶性无机离子组分来源分析

为了更好地探究5个城市气溶胶中水溶性离子 的主要来源,采用主成分分析法(PCA)分别对 PM2.5 中主要的8种水溶性离子进行归类分析,因子分析 结果如表3所示。长春站点因子累积方差贡献率不 足 85.0%, 不满足主成分分析条件, 因此本研究对 长春水溶性离子的主要来源不进行分析。在北京和 上海站点筛选出方差贡献率较大的2个主要因子, 解释了水溶性离子来源的 85.8%以上。北京市因子 1 中 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺作用显著, Cl⁻在北 方内陆城市的冬季来自煤燃烧,NH4⁺来自排泄物和 化肥厂排放,NO3-来自机动车尾气排放,SO42-来 自燃煤排放,表明因子1指向人为污染源排放的二 次转化和燃煤;因子2中Ca2+和Mg2+贡献较大,荷 载系数均超过 0.90, 气溶胶中 Ca²⁺和 Mg²⁺主要来源 于建筑、道路和土壤风沙的扬尘,说明北京站点因 子2主要指向扬尘。在上海站点,因子1中NO3-、

Table 5 Variniax totated factor totaling matrix for water-soluble foris										
Ions –	Beijing		Shanghai		Hangzhou		Nanjing			
	Factor 1	Factor 2	Factor 1	Factor 2	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Cl-	0.90	0.21	0.65	0.37	0.31	0.02	0.92	0.08	0.71	-0.22
NO ₃ -	0.97	0.09	0.98	0.13	0.91	0.12	0.31	0.96	-0.04	0.01
SO4 ²⁻	0.87	0.36	0.96	0.17	0.84	0.39	0.18	0.92	0.17	0.03
Na ⁺	0.23	0.82	-0.08	0.93	0.52	0.47	0.60	-0.16	0.61	0.70
$\mathrm{NH_{4}^{+}}$	0.98	0.12	0.97	0.01	0.94	-0.08	0.30	1.00	-0.05	-0.02
\mathbf{K}^+	0.70	0.22	0.94	0.24	0.59	0.50	0.48	0.10	0.00	0.93
Mg^{2+}	0.20	0.97	0.84	0.34	0.21	0.96	0.11	0.17	0.85	0.23
Ca ²⁺	0.12	0.93	0.63	0.63	0.01	0.98	0.06	-0.15	0.89	0.26
Interpretation variance/%	54.6	34.1	62.0	23.8	39.7	31.4	20.7	36.7	30.2	19.0
Variance accumulated/%	54.6	88.7	62.0	85.8	39.7	71.1	91.8	36.7	66.9	85.9
Source	Secondary conversion+Coal	Dust	Secondary conversion	Dust	Secondary conversion	Dust	Coal	Secondary conversion	Dust	Biomass burning

表 3 水溶性离子正交旋转因子荷载矩阵 Table 3 Varimax rotated factor loading matrix for water-soluble io

SO4²⁻和 NH4⁺的载荷系数达 0.96 以上,表明上海市 因子1指向二次转化;因子2仅有Na⁺作用十分显 著, 其载荷系数高达 0.93, Na⁺一部分来自于海洋 源,与Cl-共存,另一部分主要与土壤风沙尘有关。 上海 Na⁺与 Cl⁻相关性不显著, 说明上海地区的 Na⁺ 主要来源于土壤风沙的扬尘,因此,上海站点因子 2 可能主要指向扬尘。在南京和杭州站点筛选出方 差贡献率较大的3个主要因子,分别解释了水溶性 离子来源的 85.9%和 91.8%。因子 1 和因子 2 与北 京站点因子的分析结果类似,其中南京市因子3中 K⁺作用显著,其荷载系数达0.90,K⁺是生物质燃烧 的指示物,故南京站点因子3认为是生物质燃烧。 而杭州站点因子 3 中 Cl-荷载值为 0.92, Cl-/Na+为 6.4, 远高于海水中的比值 1.8 (陈永桥等, 2005), 因此燃煤可能是杭州 Cl⁻的主要来源(Wang et al., 2005)

4 个城市中因子 1 的贡献率都远高于其他因子 的贡献率,说明机动车尾气、化石燃料和排泄物的 排放反应生成的二次离子是北京、杭州、上海、杭 州和南京市水溶性离子的最重要来源。土壤风沙、 建筑道路施工产生的扬尘对水溶性离子的贡献率 在 23.8%-31.4%,也是不可忽视的重要因素之一。 此外,生物质和煤燃烧对杭州和南京地区水溶性离 子的产生也有一定的贡献。

3 结论

(1)2016 年 11 月 11 日-12 月 6 日, 长春、北 京、上海、杭州和南京市总水溶性无机离子质量浓 度 平 均 值 分 别 为 (18.8±9.0) 、 (34.9±23.3) 、 (21.8±13.3)、(42.2±21.4)和(62.1±25.9) μg·m⁻³, 其中 NO₃⁻、SO₄²⁻和 NH₄⁺是水溶性离子的主要组分。上 海站点清洁大气和污染天气下 NO₃⁻对总水溶性离 子的贡献均是最高的,其他4个城市对总水溶性离 子浓度贡献最大的离子随污染程度的增加逐渐由 SO4²⁻转变成 NO3⁻。

(2)北京、上海、杭州和南京站点 SOR 和 NOR 均大于 0.1, 说明大气中存在 SO₂和 NO₂的二次氧化。长春 SOR 均值小于 0.1, NOR 均值大于 0.1, 说明长春市大气不存在 SO₂的二次氧化,但存在 NO₂的二次氧化。

(3)清洁大气下,长春、北京和杭州站点 PM_{2.5} 中水溶性离子的贡献以燃煤烟尘等固定源为主,而 上海站点以汽车尾气等移动源为主。随着大气污染 程度的增加,5个城市移动源对大气颗粒物的贡献 大于固定源,含氮污染物逐渐成为大气颗粒物的贡献 重要的污染物。重度污染时期,长春站点 PM_{2.5}中 水溶性离子在以机动车尾气等移动源为主的前提 下,燃煤等固定源的贡献有所增加。

(4)北京站点大气中 NO3⁻、SO4²⁻和 NH4⁺主要 以 NH4NO3 和(NH4)2SO4 的形式存在,长春、上海、 杭州和南京站点则以 NH4NO3 和 NH4HSO4 的形式 存在。主成分分析结果表明,5 个城市水溶性离子 主要受人为污染源排放的二次转化的影响,还会受 到土壤风沙、建筑道路施工产生的扬尘的影响,生 物质和煤燃烧对杭州和南京站点水溶性离子的产 生也有一定的贡献。

参考文献:

- BAUER S E, KOCH D, UNGER N, et al., 2007. Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 7(19): 5043-5059.
- CHEN L, SHI M S, GAO S, et al., 2016. Assessment of population exposure to PM2.5 for mortality in China and its public health benefit based on BenMAP [J]. Environmental Pollution, 221: 311-317.

- HE K, ZHAO Q Q, MA Y, et al., 2012. Spatial and seasonal variability of PM_{2.5} acidity at two Chinese megacities: insights into the formation of secondary inorganic aerosols [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 11(9): 25557-25603.
- HUANG X J, LIU Z R, ZHANG J K, et al., 2016. Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing [J]. Atmospheric Research, 168: 70-79.
- IANNIELLO A, SPATARO F, ESPOSITO G, et al., 2011. Chemical characteristics of inorganic ammonium salts in PM_{2.5} in the atmosphere of Beijing (China) [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 11(21): 10803-10822.
- MING L L, JIN L, LI J, et al., 2017. PM_{2.5} in the Yangtze River Delta, China: Chemical compositions, seasonal variations and regional pollution events [J]. Environmental Pollution, 223: 200-212.
- PATHAK R K, YAO X, CHAN C K., 2004. Sampling artifacts of acidity and ionic species in PM_{2.5} [J]. Environmental Science & Technology, 38(1): 254-259.
- TIAN M, WANG H B, CHEN Y, et al., 2015. Characteristics of aerosol pollution during heavy haze events in Suzhou, China [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 15(22): 33407-33443.
- WANG Y, ZHUANG G S, TANG A H, et al., 2005. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 39(21): 3771-3784.
- WATSON J G, 2002. Critical review-visibility: Science and regulation [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 52(6): 628-713.
- YAO X H, CHAN C K, FANG M, et al., 2002. The water-soluble ions composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 36(26): 4223-4234.
- ZHANG Y, HUANG W, CAI T Q, et al., 2016. Concentrations and chemical compositions of fine particles (PM_{2.5}) during haze and non-haze days in Beijing [J]. Atmospheric Research, 174-175: 62-69.
- 边海, 韩素芹, 张裕芬, 等, 2012. 天津市大气能见度与颗粒物污染的关系[J]. 中国环境科学, 32(3): 406-410.
 BIAN H, HAN S Q, ZHANG Y F, et al., 2012. Relationship between atmospheric visibility and particulate matter pollution in Tianjin [J]. China Environmental Science, 32(3): 406-410.
- 操文祥, 陈楠, 田一平, 等, 2017. 武汉地区秋冬季清洁与重污染过程的 水溶性离子特征研究[J]. 环境科学学报, 37(1): 82-88. CAO W X, CHEN N, TIAN Y P, et al., 2017. Characteristic analysis of water-soluble ions during clean and heavy pollution processes in autumn and winter in Wuhan [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 37(1): 82-88.
- 陈永桥, 张逸, 张晓山, 2005. 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒 径分布和季节变化[J]. 生态学报, 25(12): 3231-3236. CHEN Y Q, ZHANG Y, ZHANG X S, 2005. Size distribution and seasonal variation of ions in aerosol at semi-urban site in Beijing [J]. Acta Ecologica Sinica, 25(12): 3231-3236.
- 范美益,曹芳,张园园,等,2017. 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,38(11): 4478-4485. FAN M Y, CAO F, ZHANG Y Y, et al., 2017. Characteristics and Source of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter During Winter in Xuzhou [J]. Evironmental Science, 38(11): 4478-4485
- 韩力慧,张鹏,张海亮,等,2016.北京市大气细颗粒物污染与来源解析 研究[J].中国环境科学,36(11):3203-3210.
 HAN L H, ZHANG P, ZHANG H L, et al., 2016. Pollution and source apparticipament of atmospheric fine particles in Paiiing [I]. China

apportionment of atmospheric fine particles in Beijing [J]. China Environmental Science, 36(11): 3203-3210.

贾佳, 韩力慧, 程水源, 等, 2018. 京津冀区域 PM_{2.5} 及二次无机组分污 染特征研究[J]. 中国环境科学, 38(3): 801-811.

JIA J, HAN L H, CHENG S Y, et al., 2018. Pollution characteristic of PM_{2.5} and secondary inorganic ions in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. China Environmental Science, 38(3): 801-811.

刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 等, 2018. 济南市夏、冬季 PM_{2.5} 中化学组分的 季节变化特征及来源解析 [J]. 环境科学, 39(9): 4014-4025.

LIU X D, MENG J J, HOU Z F, et al., 2018. Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM_{2.5} During Summer and Winter in Ji'nan City [J]. Evironmental Science, 39(9): 4014-4025.

刘新春, 陈红娜, 赵克蕾, 等, 2015. 乌鲁木齐大气细颗粒物 PM₂₅ 水溶 性离子浓度特征及其来源分析[J]. 生态环境学报, 24(12): 2002-2008.

LIU X C, CHEN H N, ZHAO K L, et al., 2015. Analysis the Effect and Source on Water-Soluble Ions of Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) in Urumqi [J]. Ecology and Environmental Sciences, 24(12): 2002-2008.

任欢欢, 2018. 杭州地区 PM_{2.5}的时空分布特征及影响因素研究[D]. 临安:浙江农林大学: 21.

REN H H, 2018. The spatial distribution characteristics and influencing factors of $PM_{2.5}$ in Hangzhou area [D]. Lin'an: Zhejiang A&F University: 21.

王堃, 韩永明, 何世恒, 等, 2017. 西安市重污染与清洁天 PM_{2.5} 组分及 其活性氧物质对比[J]. 环境科学, 38(7): 2679-2687.
WANG K, HAN Y M, HE S H, et al., 2017. Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM_{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days [J]. Evironmental Science, 38(7): 2679-2687.

王念飞,陈阳,郝庆菊,等,2016. 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, 37(12): 4482-4489. WANG N F, CHEN Y, HAO Q J, et al., 2016. Seasonal Variation and Source Analysis of the Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Suzhou [J]. Evironmental Science, 37(12): 4482-4489.

王晓浩,赵倩彪,崔虎雄,2015. 基于在线监测的上海郊区冬季 PM_{2.5}来 源解析[J].南京大学学报(自然科学版),51(3):517-523. WANG X H, ZHAO Q B, CUI H X, 2015. PM_{2.5} source apportionment at suburb of shanghai in winter based on real time monitoring [J]. Journal of Nanjing University(Natural Sciences), 51(3): 517-523.

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

谢元博, 陈娟, 李巍, 2014. 雾霾重污染期间北京居民对高浓度 PM_{2.5}持 续暴露的健康风险及其损害价值评估[J]. 环境科学, 35(1): 1-8. XIE Y B, CHEN J, LI W, 2014. An Assessment of PM_{2.5} Related Health Risks and Impaired Values of Beijing Residents in a Consecutive High-Level Exposure During Heavy Haze Days [J]. Evironmental Science, 35(1): 1-8.

熊新竹, 陶双成, 高硕晗, 等, 2017. 北京典型主城区冬季大气污染特征 分析[J]. 生态环境学报, 26(7): 1167-1173. XIONG X Z, TAO S C, GAO S H, et al., 2017. Characteristics of air

pollution in a typical main urban area of Beijing in winter [J]. Ecology and Environmental Sciences, 26(7): 1167-1173.

薛文博, 王金南, 杨金田, 等, 2015. 《大气污染防治行动计划》实施环 境效果模拟[J]. 中国环境管理, 7(2): 25-30. XUE W B, WANG J N, YANG J T, et al., 2015. Environmental Effect Simulation of Air Pollution Prevention and Control Action Plan [J]. Chinese Journal of Environmental Management, 7(2): 25-30.

- 姚青,韩素芹,蔡子颖, 2013. 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, 32(2): 313-318. YAO Q, HAN S Q, CAI Z Y, 2013. Pollution characteristics of PM_{2.5} and secondary components in the winter in Tianjin [J]. Environmental Chemistry, 32(2): 313-318.
- 于艳科, 尹丽倩, 牛振川, 等, 2012. 中国海峡西岸城市群冬季 PM_{2.5}和 PM₁₀ 中水溶性离子的污染特征 [J]. 中国环境科学, 32(9): 1546-1553.

YU Y K, YIN L Q, NIU Z C, et al., 2012. Pollution characteristics of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Haixi Urban Agglomeration in wintertime [J]. China Environmental Science, 32(9): 1546-1553.

张程, 于兴娜, 安俊琳, 等, 2017. 南京北郊不同大气污染程度下气溶胶 化学组分特征 [J]. 环境科学, 38(12): 4932-4942.

ZHANG C, YU X N, AN J L, et al., 2017. Aerosol Chemical Characteristics for Different Air Pollution Levels in North Suburban

Nanjing [J]. Evironmental Science, 38(12): 4932-4942.

- 张程, 于兴娜, 沈丽, 等, 2018. 南京北郊冬季气溶胶散射特征及其与 PM_{2.5}化学组成的关系[J]. 生态环境学报, 27(1): 101-107. ZHANG C, YU X N, SHEN L, et al., 2018. Aerosol scattering property and the relationship with PM_{2.5} chemical component during winter in the Northern Suburb of Nanjing [J]. Ecology and Environmental Sciences. 27(1): 101-107.
- 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等, 2016. 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, 36(7): 1947-1954. ZHANG Z W, HU G R, YU R L, et al., 2016. Characteristics and sources apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} of Xiamen City, China [J]. China Environmental Science, 36(7): 1947-1954.
- 中国环境科学研究院, 2012. 环境空气质量标准[M]. 北京: 中国环境科 学出版社: 7.

Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2012. Ambient air quality standards [M]. Beijing: China Environmental Science Press: 7.

Characterization and Sources of Water Soluble Inorganic Ions in PM_{2.5} in Winter in Typical Cities of China

LIN Xin^{1, 2}, CAO Fang^{1, 2}, ZHAI Xiaoyao^{1, 2}, BAO Mengying^{1, 2}, YU Shaocai³,

WANG Jingpeng⁴, ZHANG Yanlin^{1, 2}

1. Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, International Joint Laboratory on Climate and Environment Change (ILCEC), Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China;

 Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education (KLME)/Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters (CIC-FEMD), Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China;

3. Research Center for Air Pollution and Health/Key Laboratory of Environment Remediation and Ecological Health, Ministry of Education/College of

Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

4. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

Abstract: Airborne fine particulate matters (PM2.5) is the key of air pollution prevention and treatment. The concentrations of water-soluble ions and their changes can be used to evaluate status of air pollution and sources of pollutants. PM2.5 wasmeasured in five typical polluted cities of eastern and northeastern China from 11th November to 6th December, 2016, in order to characterize the spatial variations and identify the potential sources of water-soluble ions in PM2.5. The result showed that the average concentrations of total water-soluble ions (TWSIs) were (18.8 \pm 9.0), (34.9 \pm 23.3), (21.8 \pm 13.3), (42.2 \pm 21.4) and (62.1 \pm 25.9) μ g·m⁻³ in Changchun, Beijing, Shanghai, Hangzhou and Nanjing, respectively, which accounted for 39.8%-57.0% for PM2.5. Secondary inorganic aerosol (SIA, included NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺) was the dominant component, occupying more than 75.0 % of TWSIs. The abundances of SIA increased with the increasing of PM2.5, in particular, both enhancements of absolute concentrations and abundances of nitrate were found. This indicated that nitrate was the major contributed species during haze days. The ratio of $\rho(NO_3^-)/\rho(SO_4^{2-})$ was increased from clean to heavy haze days and exceeded 1.0 at all the sampling sites, reflecting nitrate was becoming the most important species instead of sulfate. Both nitrogen oxidation ratios (NOR) and sulfur oxidation ratios (SOR) were higher than 0.1, except for Changchun, suggesting that higher oxidation capacity of NO₂ and SO₂ was found in the polluted air. NH₄NO₃ and (NH₄)₂SO₄ were the major forms of SIA in Beijing while SIA was mainly existed as NH4NO3 and NH4HSO4 in other cities. SIA, fugitive dust, biomass burning and coal combustion were identified as potential sources of PM2.5 at the receptor sites. Finally, our results will be provided the crucial formation for making strategies in improving air quality of a regional scale in China. Key words: winter; fine particulate matter; water soluble ions; air pollution; sources