DOI:10.19789/j.1004-9398.2017.01.010

北京城区灰霾期间大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征及来源研究*

丛晓光[1] 程玲珑[2] 王莉莉[3] 王国安[1] 刘雨思[1] 李杏茹[1]**

(1. 首都师范大学化学系,北京 100048; 2. 首都师范大学资源环境与旅游学院,北京 100048;
3. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室(LAPC),北京 100029)

摘 要

为了解北京城区灰霾期间 $PM_{2.5}$ 中的水溶性离子的污染特征及来源,于2014年1月9日至2014年1月17日在首都师范大学对大气 $PM_{2.5}$ 样品进行了连续采集,并利用离子色谱法对样品中的水溶性离子进行了分析. 结果表明,$PM_{2.5}$ 中的水溶性离子质量浓度的日均值为(113.40±77.46) $\mu g \cdot m^{-3}$;10种水溶性离子(F^-,NO_2^-,SO_4^{2-},NO_3^-,Cl^-,NH_4^+,Ca^{2+},Na^+,Mg^{2+}和 K^+)的总浓度的平均值为(65.34±50.06) $\mu g \cdot m^{-3}$,其中水溶性离子总量约占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的57%. 重污染期间水溶性离子表现出爆发性增长,NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的增长率分别为7.57 $\mu g \cdot h^{-1}$和8.12 $\mu g \cdot h^{-1}$. 结合气象因素发现当温度偏高,气压较弱,相对湿度较高,风速小且以偏南风为主时,$PM_{2.5}$ 及其中的水溶性离子质量浓度都维持在较高水平. 主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)结果也表明,随 $PM_{2.5}$ 质量浓度逐渐增加的过程中,污染来源为人为二次污染、化石燃料燃烧、交通排放和工业排放,同时还可能存在生物质燃烧和粉尘及废物焚烧的共同影响.

关键词: 灰霾,浓度日变化特征,主成分分析.
中图分类号: X51

近年来,随着经济的快速发展和城市化进程的加快,大量污染物被排放到大气中,造成严重的大气灰霾污染[1-3]. 在城市经济高速发展的地区污染更为严重,特别是京津冀地区,集中了高污染产业和众多零散高危产业,使得多种类污染物均以高浓度存在,进而发生复杂的相互作用,同时地形和气候条件也不利于大气污染的扩散,造成持续的大气污染和霾现象[4]. 灰霾天气不仅影响大气能见度和人类健康,也对全球气候有重要的影响[5-6]. 二次水溶性离子作为大气细粒子的重要组成部分,约占颗粒物质量浓度的60%~70%[7-9],主要由一次排放的污染物在大气中经过均相和非均相反应形成. 因此研究二次水溶性离子的浓度变化特征对于研究大气污染有重要意义.

就北京地区而言,城市大气组成复杂,包括无机物以及上百种的有机物[10-12]. 灰霾污染受到污染源排放时间、排放季节等因素的影响,夏季大气气溶胶光化学反应强烈,大气相对湿度较大,有利于二次无机离子(铵盐、硫酸盐和硝酸盐)的形成[13-15],冬季因采暖等原因导致污染物排放增加,加上冬季的气象条件相对较为稳定,相对湿度较低,不利于扩散,极易发生严重的污染事件[16-17]. 本研究主要针对于细粒子($PM_{2.5}$)中的10种水溶性离子质量浓度的日变化特征以及来源进行分析,为有效控制大气污染提供必要的科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

采样点位于首都师范大学实验楼楼顶(N39°56′15.78″ E116°18′58.45″),地处北京海淀区西三环北路,位于城市中心地区,周围有交通干线、居民区及学校,是典型的城市环境. 采样时间为2014年1月9日至2014年1月17日,从0点开始,每4 h更换滤膜. 采用 Anderson 大流量 $PM_{2.5}$ 采样器(Thermo, USA),选用石英滤膜(PALL,8* 10 in),采样前将滤膜在马弗炉中500℃焙烧4 h,冷却后在恒温恒湿箱(T=25 ℃,U=50%)中平衡24 h,用十万分之一的电子天平称重,采样后恒温恒湿箱(T=25 ℃,U=

收稿日期: 2016-04-25
* 中国科学院战略先导科技专项(A)(XDA05100107);北京市教委面上项目(KM201510028007).
**通讯作者

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

50%)中平衡 24 h,称重后在冰箱中低温避光保存至分析. 采样的同时记录采样期间的气象条件,包括风速、风向、温度、相对湿度等参数.

1.2 样品的分析

准确切取 1/8 采样膜置于塑料瓶中(剩余样品用于有机成分分析),加入 40 mL 去离子水(18.2 MΩ·cm),经超声波振荡 30 min 提取大气气溶胶中的无机水溶性离子成分,静置后用 0.45 μm 滤膜过后进行分析[18],利用 IC(Dionex,ICS-1100; Dionex, DX-80)分别对提取液中的阴离子(F^-、NO_2^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-)和阳离子(NH_4^+、Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}、K^+)的质量浓度进行分析. 本研究中的各水溶性离子浓度采用外标法,标准溶液梯度根据样品浓度确定,同时保证标准溶液最低浓度低于样品中待测离子的浓度,标准溶液最高浓度高于样品中待测离子的浓度,各离子的标准曲线相关性 r^2 均达到 0.99 以上,同时标准曲线各离子的检出限均小于 0.003 mg·L^{-1},具体色谱条件见表 1.

表 1 离子色谱分析条件

色谱条件	色谱类型	色谱柱型号	抑制器	淋洗液	流速
阴离子	Dionex, ICS-1100	IonpacAS12A 4* 250 mm	ASRS 300-4 mm	20 mmol/L KOH	1.0 mL/min
阳离子	Dionex, DX-80	Ionpac CS12A 4* 250 mm	CSRS 300-4 mm	20 mmol/L 甲烷磺酸	1.0 mL/min

2 结果与讨论

2.1 细粒子与水溶性离子的质量浓度

$PM_{2.5}$和∑ions 质量浓度随时间变化特征如图 1 所示,采样期间 $PM_{2.5}$日平均浓度变化范围为 47.83 ~245.89 μg·m^{-3},平均浓度为 113.40 ± 77.46 μg·m^{-3},高于环境空气质量标准(GB 3095 - 2012)的二级标准(75 μg·m^{-3}),在 1 月 15 日至 17 日 $PM_{2.5}$的日均浓度均达到 125 μg·m^{-3}以上,并且在 1 月 16 日达到最高值 245.89 μg·m^{-3}. 10 种水溶性离子的总浓度的日平均值为(65.34 ± 50.06) μg·m^{-3},在 1 月 15 日至 17 日均在 85 μg·m^{-3}以上,并在 16 日达到最高值 162.02 μg·m^{-3}. 采样期间∑ions / $PM_{2.5}$的平均值为 57%,在 1 月 16 日该比值为 66%.

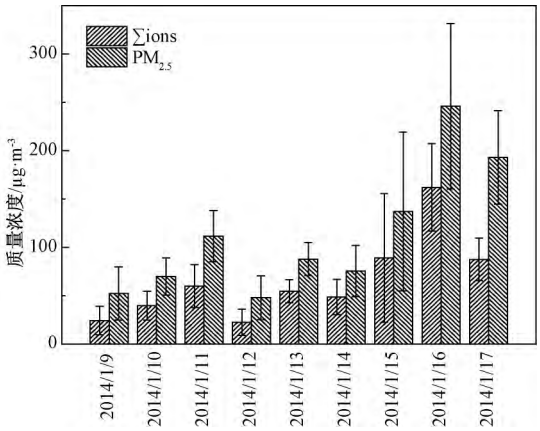


图 1 采样期间 $PM_{2.5}$和总离子质量浓度污染特征

图 2 为采样期间水溶性离子质量浓度随时间变化特征,10 种水溶性离子的平均浓度由高到低依次为: $NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > Cl^- > Ca^{2+} > K^+ > Na^+ > Mg^{2+} > F^- > NO_2^-$,其中 NO_3^-、SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的浓度

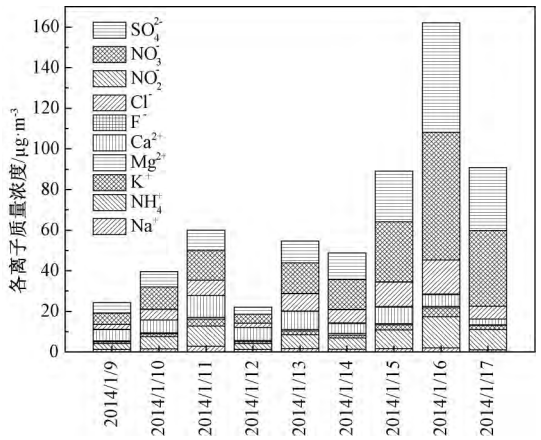


图 2 采样期间 $PM_{2.5}$中水溶性离子质量浓度随时间变化特征

分别为(21.46 ± 21.16) μg·m^{-3}、(17.59 ± 18.53) μg·m^{-3}、(7.59 ± 4.54) μg·m^3,分别占∑ions(总水溶性离子)质量浓度的 32.84%、26.92% 和 11.62%. 在 1 月 15 日至 17 日 SO_4^{2-}、NO_3^- 和 NH_4^+ 三种离子的总浓度较高,平均值为 90.09 μg/m^3,占水溶性离子总浓度的 79.84%,占 $PM_{2.5}$质量浓度的平均百分比 47%. 而在 1 月 9 日和 12 日这三种水溶性离子的浓度相对较低,分别为 13.57 μg·m^{-3}和 11.17 μg·m^{-3}. 平均而言,这两日的 SO_4^{2-}、NO_3^- 和 NH_4^+ 的总浓度占∑ions 质量浓度的百分比的平均值为 52.97%,占 $PM_{2.5}$质量浓度的百分比平均值为 24.68%. 对比污染较重的三日(15 日、16 日和 17 日)与较清洁的两日(9 日和 12 日)发现,对于 SO_4^{2-}、NO_3^- 和 NH_4^+ 离子总浓度前者是后者的 7.28 倍,而对于剩余其他离子的总浓度,前者仅为后者的 2.08 倍. 在此期间 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度由 1 月 15 日12:00 的 14.75 μg·m^{-3}和 6.54 μg·m^{-3}在 8 h 内增长到 75.30 μg·m^{-3}和 71.48 μg·m^{-3},增长

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

率分别为 7.57 μg·h^{-1}和 8.12 μg·h^{-1},此后一直维持较高的水平,这说明 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的爆发性增长是本次重污染事件发生的主要现象,因此研究重污染时 SO_4^{2-}、NO_3^- 和 NH_4^+ 这三种水溶性离子浓度及变化规律有重要意义.

上文提到在细粒子中主要的水溶性离子是 NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-},NH_4^+ 主要是由 NH_3 和 H_2SO_4、HNO_3 和 HCl 结合生成铵盐; NO_3^- 是 HNO_3(气态)与 NH_3 均相成核反应,在夜间 NO_2 可被 O_3 氧化成为 N_2O_5,随后 N_2O_5 水解生成硝酸盐. 由于 SO_4^{2-} 可与 NO_3^- 争夺 NH_4^+,通过研究 NO_3^- 与 NH_4^+ 在不同 SO_4^{2-} 水平下的相对浓度变化即能了解 NO_3^- 生成机制的变化[19]. Pathak 等[20]通过分析世界各地的颗粒物样品组成发现,当 NH_4^+ 相对浓度较高时($[NH_4^+]/[SO_4^{2-}] \geqslant 1.5$,物质的量浓度比,下同),$[NO_3^-]$ 与 $[NH_4^+]_{excess}$ 呈现显著的线性关系($[NH_4^+]_{excess} = ([NH_4^+]/[SO_4^{2-}] * 1.5) - [SO_4^{2-}]$),此时 NO_3^- 的生成主要以均相反应为主; 而当 NH_4^+ 相对浓度较低时($[NH_4^+]/[SO_4^{2-}] \leqslant 1.5$,$[NO_3^-]$ 与 $[NH_4^+]_{excess}$ 无相关性,并认为此时的 NO_3^- 主要通过非均相反应生成. 本研究 $[NO_3^-]$ 与 $[NH_4^+]_{excess}$ 相关性见图 3. 由图 3 可知,$[NH_4^+]_{excess} > 0$ 的样品大多为 $PM_{2.5}$ 浓度较低、污染较轻的样品(约小于 100 μg·m^{-3}),此时,$[NO_3^-]$ 与 $[NH_4^+]_{excess}$ 呈现显著的相关性,$[NO_3^-]$ 的生成以均相反应为主,而 $[NH_4^+]_{excess} < 0$ 的样品大多为 $PM_{2.5}$ 的质量浓度较高、污染较为严重时所采集的样品(约大于 100 μg·m^{-3}),此时,$[NO_3^-]$ 与 $[NH_4^+]_{excess}$ 没有相关性,$[NO_3^-]$ 的生成以非均相反应为主.

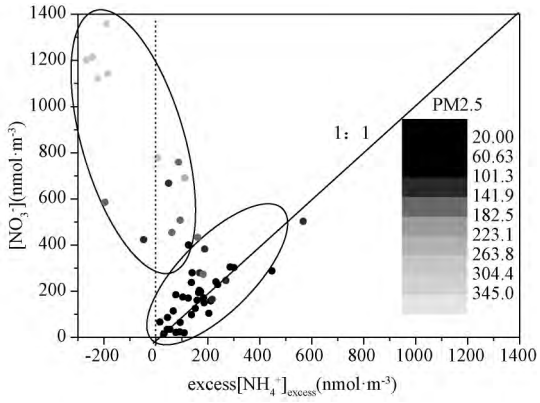


图 3　$[NO_3^-]$ 与 $[NH_4^+]_{excess}$ 相关性

2.2　水溶性离子的日变化特征及气象因素分析

图 4 为采样期间 $PM_{2.5}$ 质量浓度和各水溶性离子日变化特征,在对 2014 年 1 月 9 日至 2014 年 1 月 17 日每天分 6 个时段采样,采样期间 $PM_{2.5}$ 的质量浓度的日变化趋势如下: 0:00 ~ 12:00 呈下降趋势,并在 12:00 达到最低(79.26 μg·m^{-3}),随后 12:00 至次日 0:00 呈现上升趋势并达到最高值(154.27 μg·m^{-3}),并在当天 16:00 开始呈现快速增长. $PM_{2.5}$ 的质量浓度日变化规律综合表现为日间低,夜间高.

各水溶性离子也呈现出不同的日变化趋势:

(1) Na^+ 的日均浓度在 1.5 μg·m^{-3} 以上,且质量浓度变化幅度较小. 质量浓度从 00:00 至 16:00 一直呈现下降趋势,在 16:00 降到最低值(1.53 μg·m^{-3}),而后又逐渐上升,在 00:00 达到最高值(1.78 μg·m^{-3}).

(2) NH_4^+、K^+、F^- 和 Cl^- 质量浓度的日变化趋势相似,0:00 至 12:00 呈下降趋势,并在 12:00 降到最低值,分别为 6.06 μg·m^{-3}、1.49 μg·m^{-3}、0.10 μg·m^{-3} 和 4.78 μg·m^{-3},随后 12:00 至次日 0:00 呈现上升趋势并在期间达到最高值,分别为 9.68 μg·m^{-3}、2.94 μg·m^{-3}、0.25 μg·m^{-3} 和 9.50 μg·m^{-3},并且在此时间段内浓度增长较快. 这四种离子的质量浓度虽相差很大,但日变化趋势都与 $PM_{2.5}$ 相似.

(3) Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的日变化趋势相似,从 00:00 至 4:00 呈现下降趋势,在 8:00 开始有小幅度增加后在 12:00 又开始降低,而后开始逐渐升高. 两者日变化趋势相似,但在浓度范围上相差较大,Mg^{2+} 的浓度变化范围在 0.51 ~ 0.64 μg·m^{-3},而 Ca^{2+} 的浓度变化范围在 5.51 ~ 8.47 μg·m^{-3}.

(4) NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的日变化趋势类似,从 00:00 至 8:00 呈现下降趋势,在 8:00 时降到最低值,分别为 13.06 μg·m^{-3} 和 11.46 μg·m^{-3},随后在 12:00 至 24:00 期间都呈现上升的趋势,不同的是 NO_3^- 在 16:00 时达到最高值(31.78 μg·m^{-3}),SO_4^{2-} 则是在 20:00 时达到最高值(24.66 μg·m^{-3}).

(5) NO_2^- 的日变化趋势为,00:00 至 8:00 期间呈现下降趋势,在 8:00 时降到最低值(0.08 μg·m^{-3}),随后呈上升趋势并在 12:00 时达到峰值,而后下降(0.09 μg·m^{-3}),在 16:00 至 24:00 期间浓度又逐渐上升,并升至最高值(0.11 μg·m^{-3}).

$PM_{2.5}$ 以及三种主要离子(NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-})的质量浓度与气象要素随时间的变化趋势见图 5,$PM_{2.5}$ 以及三种主要离子(NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-})的质

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

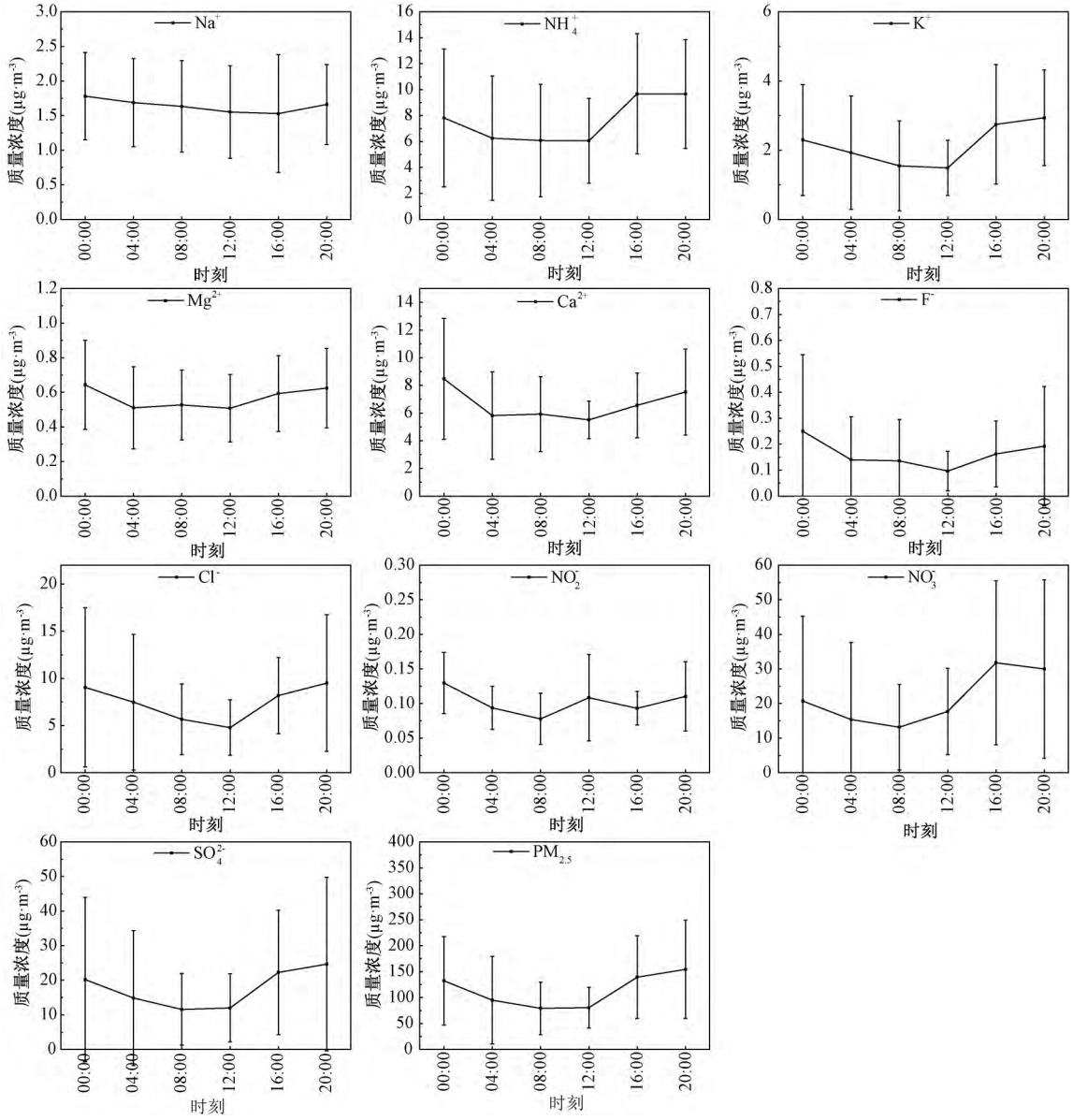


图4 采样期间 $PM_{2.5}$ 质量浓度和各水溶性离子日变化特征

量浓度受风向、风速和相对湿度的影响较大. 比较1月12日和1月15日至17日两个时间段可以发现,1月12日 $PM_{2.5}$ 以及三种主要离子(NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-})的质量浓度较低,平均值分别为 47.83 μg·m^{-3}、3.02 μg·m^{-3}、4.59 μg·m^{-3}、3.56 μg·m^{-3},相对湿度为 16.5%,风速平均值为 1.76 m/s,以北风和偏北风为主;1月15日至17日 $PM_{2.5}$ 以及三种主要离子(NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-})的质量浓度较高,平均值分别为 192.00 μg·m^{-3}、11.42 μg·m^{-3}、42.63 μg·m^{-3}、36.04 μg·m^{-3},相对湿度为 43.67%,风速平均值为 1.48 m·s^{-1},以南风和偏南风为主. 对比发现15~17日和12日的温度和气压也稍有变化,前者比后者温度高 0.72 ℃,大气压低 5.57 Pa. 在温度偏高、气压较弱、相对湿度高、风速较小且以偏南风为主时,$PM_{2.5}$ 和 NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度都维持在较高水平,并且其质量浓度表现为夜间高日间低的特征. 随液滴模态的颗粒物含水量增加,有利于 SO_2 的液相氧化,有利于 SO_4^{2-} 浓度的积累. 夜间 NO_3^- 的积累一方面来自 N_2O_5 在颗粒物表面的水解作用[21-22],另一方面为 HNO_3 在颗粒物表面溶解[23].

进一步讨论在不同范围的 $PM_{2.5}$ 的质量浓度下,各气象要素的变化特征见表3和图6,随 $PM_{2.5}$ 的质量浓度由 <35 μg·m^{-3} 增加至 >200 μg·m^{-3} 的过程

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

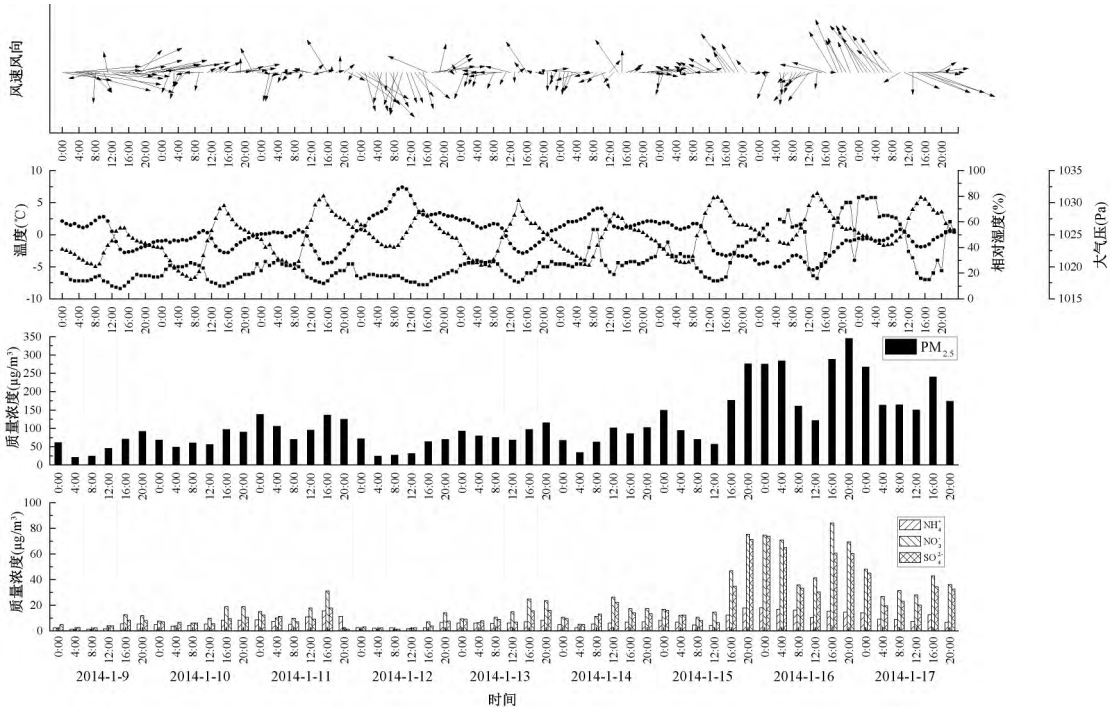


图 5　采样期间气象因素、$PM_{2.5}$、NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-} 质量浓度随时间变化特征

(气象数据的数据间隔为 1 h,其他数据为 4 h)

中,温度由 -1.89 ℃上升到 1.33 ℃,增加 3.22 ℃,相对湿度由 17.21% 增加至 52.07%,共增加 34.86%,而大气压由 102.9 kPa 下降至 102.2 kPa,共减少 0.7 kPa. $PM_{2.5}$ 的质量浓度在 <35 μg·m^{-3} 范围内,风向以北风和偏北风为主,平均风速为 1.65m/s; 在 35 ~ 75 μg·m^{-3} 和 85 ~ 125 μg·m^{-3} 范围内,风向主要以西风和东风为主,随 $PM_{2.5}$ 的质量浓度的升高,平均风速由 1.33 m·s^{-1} 降至 1.11 m·s^{-1}; 当 $PM_{2.5}$ 的质量浓度 125 ~ 200 μg·m^{-3} 和 >200 μg·m^{-3} 范围内,风向主要以南风和偏南风为主,平均风速由 1.33 m·s^{-1} 增加至 1.62 m·s^{-1}.

表 3　在 $PM_{2.5}$ 在不同质量浓度范围内温度、相对湿度和大气压的平均值

$PM_{2.5}$ 质量浓度范围/(μg·m^{-3})	温度/℃	相对湿度/%	大气压/kPa
<35	-1.89	17.21	102.9
35 ~ 75	-0.96	20.99	102.6
75 ~ 125	0.17	23.98	102.5
125 ~ 200	0.73	40.94	102.4
>200	1.33	52.07	102.2

2.3　主成分分析

使用多元统计因子分析方法(PCA)[24] 识别污染过程和排放源贡献因素,在 10 个因子(NH_4^+、Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}、K^+、F^-、NO_2^-、SO_4^{2-}、NO_3^- 和 Cl^-)中,当标准特征向量 >1 时,选取其中方差值最大的作为第一个组分,其次依此类推. 如果变量之间存在较大的差异,PCA 的结果将会变化非常大,这是由于协方差或者相关矩阵被使用过[25]. 当 KMO 的值大于 0.6 时,数据是可信的.

表 4 为在不同质量浓度范围内 $PM_{2.5}$ 中的水溶性离子 PCA 分析因子载荷矩阵结果(KMO 值均大于 0.6),将 $PM_{2.5}$ 质量浓度分别归为 <35 μg·m^{-3}、35 ~ 75 μg·m^{-3}、75 ~ 125 μg·m^{-3}、125 ~ 200 μg·m^{-3}、>200 μg·m^{-3} 5 类,每类样本量占总样本量的百分比分别为 11.11%、31.48%、27.78%、16.67% 和 12.67%. $PM_{2.5}$ 质量浓度 <35μg·m^{-3} 时,PCA 在此浓度段的结果为因子 1(σ^2 = 33.10%) 受 SO_4^{2-}、NO_3^- 和 Cl^- 影响较大,即人为二次污染影响,另外根据因子 3(σ^2 = 26.57%) 分析得出存在较轻的沙尘影响; 在 35 ~ 75 μg·m^{-3} 范围内,PCA 分析结果显示因子 1(σ^2 = 36.16%) 中受 SO_4^{2-} 和 F^- 影响较大,因此分析为废物的焚化和煤的消耗为主,因子 2(σ^2 = 34.40%) 受 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 影响,推测为来自土壤微粒以及降尘[26]; 在 75 ~ 125 μg·m^{-3} 范围内,PCA 结果根据对因子 1(σ^2 = 32.30%)、因子 2(σ^2 = 26.64%) 和因子 3(σ^2 = 19.41%) 的分析,依次为二次污染(机动车和燃煤污染等)、生物质燃烧

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

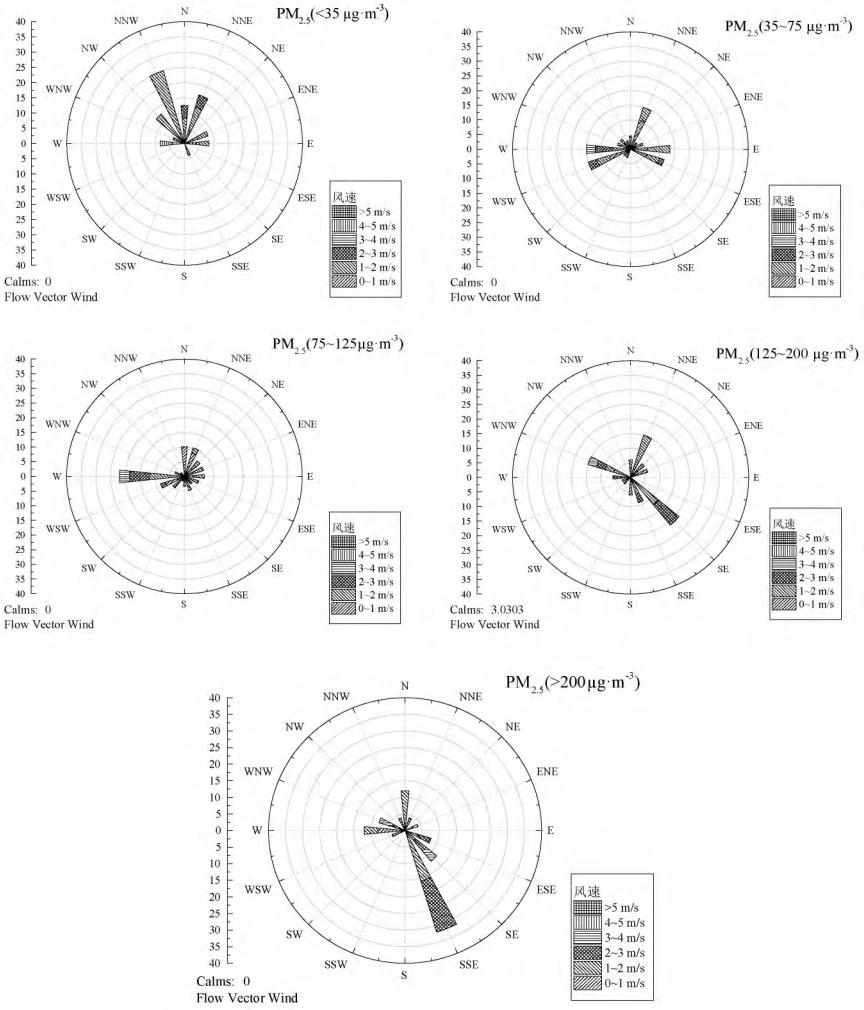


图 6　在 $PM_{2.5}$ 不同浓度范围内的风玫瑰图

表 4　不同质量浓度范围内 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的 PCA 分析因子载荷矩阵结果

$PM_{2.5}$ 质量浓度/μg·m^{-3}	<35			35~75		75~125			125~200			>200	
σ^2	1	2	3	1	2	1	2	3	1	2	3	1	2
	33.10%	28.00%	26.57%	36.16%	34.40%	32.30%	26.64%	19.41%	41.31%	29.71%	21.18%	74.59%	16.43%
Na^+			0.037	0.105	0.798		0.718	0.261	0.963		0.019	0.888	0.289
NH_4^+	0.380		0.810	0.663	0.620	0.050	0.753		0.854	0.343	0.014	0.967	0.128
K^+			0.644	0.596	0.655		0.908		0.952	0.146	0.054	0.960	0.117
Mg^{2+}			0.874	0.408	0.816		0.087	0.876	0.755		0.580	0.879	0.337
Ca^{2+}		0.032	0.268		0.935		0.144	0.176	0.646		0.450	0.851	0.383
F^-				0.806		0.251		0.850	0.122	0.065	0.954	0.904	0.376
Cl^-	0.804	0.535	0.106	0.790	0.339	0.597		0.098	0.745	0.121	0.494	0.909	0.375
NO_2^-	0.052	0.896	0.002	0.064	0.309			0.096			0.648	0.103	0.949
NO_3^-	0.878	0.304	0.299	0.683	0.347	0.946	0.045		0.097	0.959	0.032	0.865	
SO_4^{2-}	0.772	0.633	0.012	0.946	0.127	0.946	0.003	0.166	0.018	0.967	0.029	0.957	

和废物焚化; 在 125 ~ 200 μg·m^{-3} 范围内 PCA 结果中的因子 1(σ^2 = 41.31%) 和因子 2(σ^2 = 29.71%) 表明生物质燃烧和沙尘为主,因子 3(σ^2 = 21.18%) 为二次污染; 当 $PM_{2.5}$ 质量浓度维持在 > 200 μg·m^{-3} 范围内,因子 1(σ^2 = 74.59%) 受到多种离子的影响,因而污染来源也呈现出多方面的协同影响,包括二次污染、化石燃料燃烧、交通排放和工业排放,同时还可能存在生物质燃烧和粉尘的影响[26-27].

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3 结　论

(1) 采样期间 $PM_{2.5}$ 日均浓度均高于 75 μg·m^{-3},在 1 月 16 日达到最高为 245.89 μg·m^{-3}. ∑ions/$PM_{2.5}$ 均值为 57%,NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度在 1 月 15 日的增长率分别为 7.57 μg·h^{-1} 和 8.12 μg·h^{-1},NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的爆发性增长是本次重污染事件发生的主要现象,其中 NH_4^+、SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为主要的水溶性离子.

(2) $PM_{2.5}$ 和各水溶性离子的质量浓度显示出了不同的日变化特征. NH_4^+、K^+、F^- 和 Cl^- 质量浓度的日变化趋势相似,且日变化趋势都与 $PM_{2.5}$ 相似. NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的日变化趋势类似. 结合气象要素研究发现: 当温度偏高,气压较弱,相对湿度高,风速小且以偏南风为主时,$PM_{2.5}$ 和 NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度都维持在较高水平.

(3) $PM_{2.5}$ 来源分析结果为: $PM_{2.5}$ 质量浓度 < 35 μg·m^{-3} 时,受人为二次污染影响和沙尘影响; 在 35 ~ 75 μg·m^{-3} 范围内,受废物焚化、煤的消耗、土壤微粒以及降尘影响; 在 75 ~ 125 μg·m^{-3} 范围内,受二次污染(机动车和燃煤污染等)、生物质燃烧和废物焚化影响; 在 125 ~ 200 μg·m^{-3} 范围内受生物质燃烧和沙尘以及二次污染影响; 当 $PM_{2.5}$ 质量浓度维持在 > 200 μg·m^{-3} 范围内,受二次污染、化石燃料燃烧、交通排放和工业排放,以及生物质燃烧和粉尘的影响. 随着 $PM_{2.5}$ 质量浓度的不断增加,来源解析结果显示污染来源受到多方面的协同影响.

参 考 文 献

[1] Fu Q Y, Zhuang G S, Wang J, et al. Mechanism of formation of the heaviest pollution episode ever recorded in the Yangtze River Delta, China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42 (9): 2023 – 2036.

[2] Li Z Q, Chen H, Cribb M, et al. Preface to special section on east Asian studies of tropospheric aerosols: An international regional experiment (EAST-AIRE) [J]. J Geophys Res Atmos, 2007, 112 (22): 449 – 456.

[3] Tie X X, Brasseur G P, Zhao C S, et al. Chemical characterization of air pollution in Eastern China and the Eastern United States [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40 (14): 2607 – 2625.

[4] 王跃思, 姚利, 王莉莉, 等. 2013 年元月我国中东部地区强霾污染成因分析 [J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44 (1): 15 – 26.

[5] Bellouin N, Boucher O, Haywood J, et al. Global estimate of aerosol direct radiative forcing from satellite measurements [J]. Nature, 2006, 438 (7071): 1138 – 1141.

[6] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon [J]. Nat Geosci, 2008, 1(4): 221 – 227.

[7] Lin C C, Huang K L, Tsai J H, et al. Characteristics of water-soluble ions and carbon in fine and coarse particles collected near an open burning site [J]. Atmospheric Environment, 2012, 51: 39 – 45.

[8] Ali-mohanmed A Y, Ali H A N. Estimation of atmospheric inorganic water-soluble particulate matter in Muharraq Island, Bahrain, (Arabian Gulf), by ion chromatography [J]. Atmospheric Environment 2001, 35 (4): 761 – 768.

[9] Zhao J P, Zhang F W, Xu Y, et al. Characterization of water-soluble inorganic ions in size-segregated aerosols in coastal city, Xiamen [J]. Atmospheric Research, 2011, 99 (3 – 4): 546 – 562.

[10] Holzinger R, Kasper-Giebl A, Staudinger M, et al. Analysis of the chemical composition of organic aerosol at the Mt. Sonnblick observatory using a novel high mass resolution thermal-desorption proton-transfer-reaction mass-spectrometer (hr-TD-PTR-MS) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10 (20): 10111 – 10128.

[11] Shrestha P, Barros A P, Khlystov A. Chemical composition and aerosol size distribution of the middle mountain range in the Nepal Himalayas during the 2009 pre-monsoon season [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(23): 11605 – 11621.

[12] Spencer M T, Holecek J C, Corrigan C E, et al. Size-resolved chemical composition of aerosol particles during a monsoonal transition period over the Indian Ocean [J]. J Geophys Res-Atmos, 2008, 113 (D16).

[13] 胡敏, 刘尚, 吴志军, 等. 北京夏季高温高湿和降水过程对大气颗粒物谱分布的影响 [J]. 环境科学, 2006, 27 (11): 2293 – 2298.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[14] 王继志，徐祥德，杨元琴，等. 北京城市能见度及雾特征分析[J]. 应用气象学报，2002，13(S1)：160－169.
[15] 王淑英，张小玲，徐晓峰. 北京地区大气能见度变化规律及影响因子统计分析[J]. 气象科技，2003，31(2)：109－114.
[16] He K，Zhao Q，Ma Y，et al. Spatial and seasonal variability of $PM_{2.5}$ acidity at two Chinese megacities：insights into the formation of secondary inorganic aerosols[J]. Atmospheric Chemistry and Physics，2012，11(9)：25557－25603.
[17] Shi Z B，Shao L Y，Jones T P，et al. Characterization of airborne individual particles collected in an urban area，a satellite city and a clean air area in Beijing，2001[J]. Atmospheric Environment，2003，37(29)：4097－4108.
[18] 李杏茹，宋爱利，王英锋，等. 兴隆大气气溶胶中水溶性无机离子分析[J]. 环境科学，2013，34(1)：15－20.
[19] Pathak R K，Chan C K. Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of PM2.5 in filter-based samplers[J]. Atmospheric Environment，2005，39(9)：1597－1607.
[20] Pathak R K，Wu W S，Wang T. Summertime PM2.5 ionic species in four major cities of China：nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere[J]. Atmospheric Chemistry and Physics，2009，9(5)：1711－1722.
[21] Anttila T，Kiendler-Scharr A，Tillmann R，et al. On the reactive uptake of gaseous compounds by organic-coated aqueous aerosols：Theoretical analysis and application to the heterogeneous hydrolysis of N_2O_5[J]. J Phys Chem A，2010，110(35)：10435－10443.
[22] McLaren R；Salmon R A；Liggio J，et al.，Nighttime chemistry at a rural site in the Lower Fraser Valley[J]. Atmospheric Environment，2004，38(34)：5837－5848.
[23] 何俊杰，吴耕晨，张国华，等. 广州雾霾期间气溶胶水溶性离子的日变化特征及形成机制[J]. 中国环境科学，2014，34(5)：1107－1112.
[24] 王跃思，张军科，王莉莉，等. 京津冀区域大气霾污染研究意义、现状及展望[J]. 地球科学进展，2014，29(03)：388－396.
[25] Farnham I M，Johannesson K H，Singh A K，et al. Factor analytical approaches for evaluating groundwater trace element chemistry data[J]. Anal Chim Acta，2003，490(1－2)：123－138.
[26] Cachier H，Liousse C，Buatmenard P. Particulate Content of Savanna Fire Emissions[J]. J Atmos Chem，1995，22(1－2)：123－148.
[27] 李彩霞，李彩亭，曾光明，等. 长沙市夏季 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的污染特征[J]. 中国环境科学，2007，27(05)：599－603.

The Mass Concentrantion Levels，Diurnal Variation and Source Apportionment of Water-Soluble Inorganic Ions in $PM_{2.5}$ During Haze Days in Beijing Urban Area

Cong Xiaoguang[1] Cheng Linglong[2] Wang Lili[3] Wang Guoan[1] Liu Yusi[1] Li Xingru[1]

(1. Department of Chemistry，Analytical and Testing Center，Capital Normal University，Beijing 100048；
2. College of Resource Environment and Tourism，Capital Normal University，Beijing 100048；
3. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry，Institue of Atmospheric Physics，Chinese Academy of Sciences，Beijing 100029)

Abstract

In order to explore the mass concentration levels diurnal variation and source apportionment of water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ during haze days in Beijing urban area，the water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ were measured at Capital Normal University from 9 January，2014 to 17 January，2014. The results shows that the average mass concentration of water-soluble inorganic ions was $(113.40 \pm 77.46)\ \mu g \cdot m^{-3}$，the average total mass concentration of ten kinds of water-soluble inorganic ions (F^-，NO_2^-，SO_4^{2-}，NO_3^-，Cl^-，NH_4^+，Ca^{2+}，Na^+，Mg^{2+} and K^+) was $(65.34 \pm 50.06)\ \mu g \cdot m^{-3}$. The average percentage of total water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ was

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

57%. The water-soluble ions increased sharply during the air pollution. For example, the growth rates of NO_3^- and SO_4^{2-} were 7.57 μg·h^{-1} and 8.12 μg·h^{-1} during heavy pollution happened. Combined with the meteorological factors it was found that the mass concentration of water-soluble inorganic ions and $PM_{2.5}$ were higher in the presence of higher temperature and relative humidity, weaker pressure, and smaller wind speed (south wind mainly). PCA (Principal Component Analysis) analysis shows that the pollution sources were anthropology sources, coal combustion, traffic emissions, industrial emissions, biomass combustion, construction activities and waste incineration with the growth of $PM_{2.5}$ mass concentration.

Key words: haze, diurnal variation of concentration, PCA.

责任作者简介　**李杏茹,女,副教授,工作单位: 首都师范大学化学系分析测试中心,主要从事大气气溶胶化学方面的研究工作**. E-mail: lixr@ mail. cnu. edu. cn.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net