环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2020

Vol.41 No.1

第41卷 第1期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第1期
2020年1月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第1期 2020年1月
Vol.41, No.1 Jan., 2020

安阳市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子季节特征及来源解析

孙有昌[1,2], 姜楠[1,2*], 王申博[1,2], 段时光[1,2], 张瑞芹[1,2*]
(1. 郑州大学化学与分子工程学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学环境科学研究院, 郑州 450001)

摘要: 为探究安阳市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的污染特征及其来源, 于 2018 ~ 2019 年的典型月份在安阳市采集 $PM_{2.5}$ 样品, 使用离子色谱测试了 9 种水溶性离子(Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、F^-、Cl^-、NO_3^- 和 SO_4^{2-}). 开展了 $PM_{2.5}$ 和水溶性离子浓度水平的分析、阴阳离子平衡和氮氧化率(NOR)、硫氧化率(SOR)的计算、离子相关性和主成分分析等. 结果表明, 安阳市 $PM_{2.5}$ 和水溶性离子年均浓度分别为(85.81 ± 45.43) $\mu g \cdot m^{-3}$ 和(48.21 ± 30.04) $\mu g \cdot m^{-3}$, 各离子浓度高低顺序为 $NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > Cl^- > K^+ > Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > F^-$; 阴阳离子电荷当量数值为 0.75 ~ 0.94, 大气气溶胶显碱性; NH_4^+ 和 SO_4^{2-}、NO_3^- 以及 K^+ 和 Cl^- 等具有显著的相关性; 氮氧化率(NOR)和硫氧化率(SOR)的年均值分别为 0.25 和 0.37; SO_4^{2-}、NO_3^- 和 NH_4^+ (SNA)的年均浓度为(42.72 ± 27.87) $\mu g \cdot m^{-3}$, 占水溶性离子总量的 87.14%; 春季、夏季和秋季的 NH_4^+ 主要以 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在, 冬季的 NH_4^+ 主要以 $(NH_4)_2SO_4$、NH_4NO_3 和 NH_4Cl 的形式存在; 水溶性离子主要来自于二次生成、燃煤、生物质燃烧和扬尘.

关键词: 安阳; $PM_{2.5}$; 水溶性离子; 存在形式; 来源
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)01-0075-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201907256

Seasonal Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in $PM_{2.5}$ of Anyang City

SUN You-chang[1,2], JIANG Nan[1,2*], WANG Shen-bo[1,2], DUAN Shi-guang[1,2], ZAHNG Rui-qin[1,2*]
(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Research Institute of Environmental Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: We explore the characteristics and sources of water-soluble ions in aerosol fine particulate matter ($PM_{2.5}$) samples collected from Anyang, China, during typical seasonal months from 2018 to 2019. Nine water-soluble ions (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, F^-, Cl^-, NO_3^-, and SO_4^{2-}) were analyzed. The analysis of $PM_{2.5}$, water-soluble ion concentration levels, anion-cation balance, nitrogen oxidation rate (NOR), sulfur oxidation rate (SOR), and ion correlation showed that the annual average concentrations of $PM_{2.5}$ and water-soluble ions in Anyang were (85.81 ± 45.43) $\mu g \cdot m^{-3}$ and (48.21 ± 30.04) $\mu g \cdot m^{-3}$, respectively. Concentrations of ions were ranked as: $NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > Cl^- > K^+ > Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > F^-$. The annual average concentration of the sum of NH_4^+, NO_3^-, and SO_4^{2-} was (42.72 ± 27.87) $\mu g \cdot m^{-3}$, which accounted for 87.14% of total water-soluble ions. Moreover, NH_4^+ was highly related to SO_4^{2-} and NO_3^-. The mean values of the nitrogen oxidation rate (NOR) and sulfur oxidation rate (SOR) were 0.25 and 0.37, respectively. These results suggest that these ions were the result of secondary formation. The anion-cation charge equivalent value was 0.75-0.94, which indicates that the sampled aerosols were alkaline. NH_4^+ mainly existed in the form of $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4NO_3 in spring, summer, and autumn, whereas in winter it mainly existed in the form of NH_4Cl. The results of principal component analysis indicated that secondary aerosols, coal combustion, biomass burning, and dust were the main sources of the water-soluble ions in Anyang during the sampled periods.

Key words: Anyang City; $PM_{2.5}$; water-soluble ions; existence forms; source

伴随着工业的快速发展和城镇化进程的加快, 我国在过去几年出现了严重的空气污染的问题, 其中大气颗粒物是造成空气污染的主要污染物之一. $PM_{2.5}$ 是环境空气中空气动力学当量直径小于等于 2.5 μm 的颗粒物. 研究证实, 长期暴露在 $PM_{2.5}$ 中会导致人体患上神经系统疾病[1~3]和呼吸系统疾病[4~6], 给人体健康带来巨大影响, 这种不利的影响对老人和儿童等易感人群尤为明显[7]. 除此之外, $PM_{2.5}$ 还会引起大气能见度降低[8], 导致太阳辐射减弱, 造成农作物产量减少. 水溶性无机离子作为 $PM_{2.5}$ 中的重要组成部分, 约占 $PM_{2.5}$ 质量的 30% ~ 80%, 其具有吸湿性和溶解性[9], 能够直接影响降雨的酸度[10], 因此研究水溶性无机离子特征对于了解 $PM_{2.5}$ 的化学性质, 来源以及存在形式具有重要意义.

河南省是全国空气污染比较严重的地区[11], 其中北部的空气污染更加严重[12]. 安阳市位于河南省北部, 地处山西, 河北, 河南三省交界处. 2017 年, 安阳市的第二产业占比为经济总量的 49.8%[13], 伴随

收稿日期: 2019-07-30; **修订日期**: 2019-08-14
基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0212403)
作者简介: 孙有昌(1989 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: sunyouchang@foxmail.com
* 通信作者, E-mail: jiangn@zzu.edu.cn; rqzhang@zzu.edu.cn

着工业的大力发展,空气污染情况不容乐观,根据河南省生态环境厅发布报告[14],2017 年安阳市 $PM_{2.5}$ 年均浓度在全省 18 个省辖市中最高,远超国家《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)二级标准限值. 近年来,安阳市周边城市进行了较为深入的 $PM_{2.5}$ 研究,如杨留明等[15]利用在线离子监测系统对 2018 年郑州市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子进行了深入研究;赵小宁等[16]分析了 2015 年 12 月 ~2016 年 4 月新乡市 $PM_{2.5}$ 中的水溶性离子的污染特征;孟琛琛等[17]结合气象因素对邯郸市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的污染特征和来源展开了全面的研究. 目前,基于安阳市的大气颗粒物的研究十分有限,仅张彩艳等[18]利用模型对安阳市 PM_{10} 进行了来源解析和二次有机碳的研究和杜小申等[19]对安阳市典型工业源 $PM_{2.5}$ 排放特征和减排潜力进行了分析和估算,缺少 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的相关研究. 因此本研究通过典型月份 $PM_{2.5}$ 的采样分析,对安阳市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的浓度水平、组成特征以及来源进行探究,以期为了解当地 $PM_{2.5}$ 的化学组成和污染来源提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样地点在安阳市文峰区环境保护局(114.41°E, 36.09°N). 采样仪器布置在办公大楼楼顶,距离地面约 40 m,周围为居民生活区,交通发达,没有工厂排放污染大气,能够客观地反映安阳市大气的平均污染水平. 采样仪器为武汉天虹(TH-16A)大气颗粒物智能采样仪, 2 个通道平行采集 2 张特氟龙滤膜(Whatman 47 mm),每个通道采样流量为 16.7 $L\cdot min^{-1}$. 每天采样时间为当日 10:00 至次日09:00,累计 23 h. 样品采集时间为 2018 年 4 月 1 ~30 日(春季)、2018 年 7 月 1 ~31 日(夏季)、2018 年 10 月 8 日 ~2018 年 11 月 30 日(秋季)和 2018 年 12 月 1 日 ~2019 年 1 月 31 日(冬季),采集有效天数共计 148 d. 本研究期间的 SO_2、NO_2 数据和气象数据均来自采样点监测平台,其中气象数据见表 1.

表 1 研究期间的平均温度、相对湿度和风速

Table 1 Average temperature, relative humidity, and wind speeds during the study period

时间	平均温度/℃	平均相对湿度/%	平均风速/ $m\cdot s^{-1}$
春季	16.98	66.33	2.53
夏季	29.16	78.94	1.80
秋季	13.25	61.21	1.61
冬季	1.73	52.75	1.59

1.2 分析方法

按照《环境空气颗粒物($PM_{2.5}$)手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656-2013)的要求,用电子天平(METTLER TOLEDO XS205DU,瑞士)进行 $PM_{2.5}$ 称重. 在采样前后均将特氟龙滤膜放在恒温恒湿(温度 25℃,相对湿度 50%)的超净室平衡 48h,并且每张滤膜每次称量后,在相同的条件平衡 1h 后再次称量. 同一滤膜在两次称量之差小于 0.04 mg 视为有效值,以两次称量结果的平均值作为采样前后滤膜的称重值,称重结束以后将滤膜放在 -18℃ 的冰箱中保存待测. 水溶性阴离子(F^-、Cl^-、NO_3^- 和 SO_4^{2-})采用 ICS-90A(Dionex 美国)型离子色谱分析,保护柱和分析柱分别为 Ion Pac AG23 和 Ion Pac AS23,淋洗液为 4.5 $mmol\cdot L^{-1}$ Na_2CO_3 和 0.8 $mmol\cdot L^{-1}$ $NaHCO_3$ 的混合溶液,流速为 1 $mL\cdot min^{-1}$. 水溶性阳离子(Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+} 和 Ca^{2+})采用 ICS-900(Dionex 美国)型离子色谱分析,保护柱和分析柱分别为 Ion Pac CG12A 和 Ion Pac CS12A,淋洗液为 20 $mmol\cdot L^{-1}$ CH_4O_3S 溶液,流速为 1 $mL\cdot min^{-1}$.

1.3 质量控制

采样前对滤膜进行检查,保证滤膜边缘平整、厚薄均匀、无毛刺、无污染、不得有针孔或任何破损. 采样过程中,累积采样 168 h 清洗一次切割器和校准一次采样流量,若流量校准误差超过采样器设定流量的 ±2%,则对采样仪器流量进行重新校准. 同时定期检查采样仪器的气密性. 每采样 15 d 配置 1 个空白滤膜,空白滤膜运至采样地点,放入采样仪器,不采样并保持和采样滤膜相同的时间. 采样后运回实验室,与采样滤膜一起恒重、称量,空白滤膜前后两次称量质量之差应远小于采样滤膜上的 $PM_{2.5}$ 负载量,否则此批次采样数据无效. 每批次称量采样滤膜时,至少称量一次"标准滤膜". 若标准滤膜的称量结果在原始质量 ±0.5 mg 范围内,则该批次滤膜称量合格. 否则检查称量环境条件是否符合要求并重新称量该批次的滤膜. 水溶性无机离子测试中,每 10 个样品测定一个平行双样,平行双样测定结果的相对偏差 ≤20% 视为样品有效. 同时每批次(≤20个),做一个加标回收率的测定,实际样品的加标回收率在 90% ~110% 之间. 在整个分析测试的过程中,样品的实际测量值均高于仪器的检出下限.

2 结果与讨论

2.1 $PM_{2.5}$ 的浓度水平

本研究期间,安阳市 $PM_{2.5}$ 的年均浓度为(85.81 ±45.43) $\mu g\cdot m^{-3}$,未达到《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)年均二级标准(35 $\mu g\cdot m^{-3}$),超标

倍数为 1.45 倍. $PM_{2.5}$ 日均浓度第 95 分位数为 174.15 μg·m^{-3}，未达到《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 日均二级标准 (75 μg·m^{-3})，超标倍数为 1.32 倍. $PM_{2.5}$ 的季节均值变化特征为冬季 [(104.84 ± 49.80) μg·m^{-3}] > 秋季 [(90.50 ± 42.29) μg·m^{-3}] > 春季 [(75.93 ± 24.54) μg·m^{-3}] > 夏季 [(46.92 ± 18.30) μg·m^{-3}]，污染天数超标率分别为 60.3%、58.5%、52.4% 和 10.7%. 同时，本研究期间安阳市的污染天数超标率为 49.3%.

与全国其他城市相比 (表 2)，安阳市 $PM_{2.5}$ 年均浓度与邯郸基本持平，高于北京、郑州、苏州和广州等城市，是沿海城市上海和深圳的 1.6 倍和 1.7 倍. 从季节上来看，冬季的平均浓度最高，夏季的浓度最低，与其他城市基本相同，但是四季的变化趋势仅与北京相同，表现为冬秋春夏依次降低的趋势.

表 2　本研究与其他城市 $PM_{2.5}$ 浓度对比[1)]/μg·m^{-3}

Table 2　Comparison of $PM_{2.5}$ concentrations in this study with other cities/μg·m^{-3}

城市	采样日期(年-月)	年均	春季	夏季	秋季	冬季	文献
北京	2015-01、2015-04、2015-07、2015-10	79.72	71.40	56.30	78.26	112.93	[20]
邯郸	2017-01 ~ 2017-12	85.7	64.6	64.8	82.5	131.0	[21]
郑州	2017-12 ~ 2018-11	74.00	81.40	40.10	65.80	108.20	[15]
新乡	2015-12 ~ 2016-01、2016-03 ~ 2016-04、2016-09 ~ 2016-11	—	148.67	—	164.17	250.17	[16, 22]
苏州	2015-04、2015-07、2015-10、2015-12	74.26	78.53	56.95	68.04	99.37	[23]
上海	2015-01、2015-04、2015-07、2015-10	53.96	50.30	41.16	47.39	77.00	[20]
广州	2015-01 ~ 2015-11	69.5	68.4	57.2	52.7	107.1	[24]
深圳	2015-01 ~ 2015-12	50.1	50.0	28.3	45.3	76.7	[25]
安阳	2018-04、2018-07、2018-10 ~ 2019-01	85.81	75.93	46.92	90.50	104.84	本研究

1) "—" 表示数据缺失

2.2　水溶性离子浓度及季节变化特征

本研究期间，安阳市水溶性离子的年均浓度为 (48.21 ± 30.04) μg·m^{-3}，占 $PM_{2.5}$ 的质量分数为 54.78%，水溶性离子的年均浓度由大到小依次为 NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > Cl^- > K^+ > Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > F^-. 其中水溶性离子总量的季节变化趋势与 $PM_{2.5}$ 的季节变化趋势相同. 但是夏季的水溶性离子的总量在 $PM_{2.5}$ 中的占比为 61.02%，明显高于春季 (49.10%) 和冬季 (51.51%). 从图 1 可知，不同水溶性离子在不同季节的变化趋势也不相同. NO_3^- 的浓度在各个季节差别很大，秋季浓度 (27.67 μg·m^{-3}) 最高，夏季 (6.42 μg·m^{-3}) 浓度最低，秋季浓度是夏季浓度 4 倍之多. NH_4^+ 的季节变化趋势也表现为夏季 (7.76 μg·m^{-3}) 最低，但是最高浓度出现在冬季 (12.99 μg·m^{-3}). 然而 SO_4^{2-} 的浓度在夏季最高 (14.06 μg·m^{-3})，其余季节差别不大. 结合表 1 的气象参数可知，以上情形是因为夏季的温度 (29.16℃) 远远高于冬季 (1.73℃) 和秋季 (13.25℃)，在高温下，NO_3^- 和 NH_4^+ 的热稳定差，容易分解[26]，同时夏季的湿度也高于其他季节，在这种高温高湿的条件下有利于 SO_4^{2-} 的生成[27]，而且硫酸盐不易分解. Cl^- 和 K^+ 季节浓度大小表现出完全相同的变化的趋势 (冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季)，但是各个季节的浓度差异十分明显. K^+ 浓度在冬季和秋季分别是夏季的 4.6 倍和 2.6 倍，Cl^- 的浓度在冬季和秋季是夏季的 12.7 倍和 6.3 倍. 出现这样的趋势主要可能有两个原因：一个原因是 Cl^- 和 K^+ 作为燃煤[28] 和生物质[29] 燃烧的指示物，伴随着安阳市秋冬季节秸秆燃烧和燃煤供暖导致大气中 Cl^- 和 K^+ 排放量增多，加之秋冬季节地面温度较低，出现逆温现象，导致大气结构层十分稳定，大气中 Cl^- 和 K^+ 难以消除，从而造成秋冬季节浓度较高；另外一个原因是夏季生物质和燃煤的消耗量减少，同时高温导致颗粒物中 Cl^- 挥发[26]，从而 Cl^- 和 K^+ 的浓度在夏季较低. Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 是扬尘的标识物[28]，两者在春季的浓度明显高于其他季节. 从前文气象数据可知，春季风速明显高于其他季节，可能是风速增大激起地面扬尘增加，从而导致春季 $PM_{2.5}$

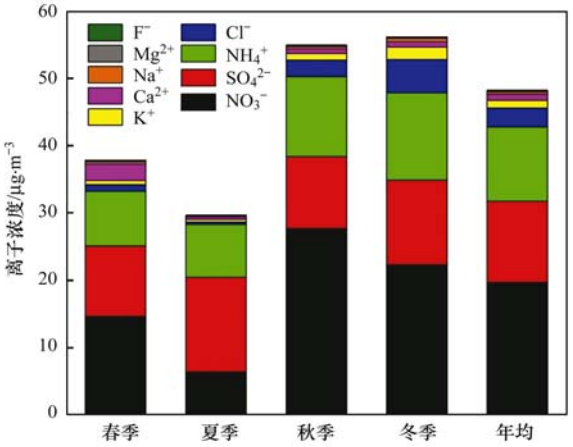

图 1　$PM_{2.5}$ 中水溶性离子组分的季节变化

Fig. 1　Seasonal variation of water-soluble ions concentration in $PM_{2.5}$

中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度升高.

2.3 阴阳离子平衡与相关性分析

阴阳离子平衡是不仅用来验证所测水溶性离子数据是否可靠,而且也是分析大气气溶胶酸碱度的有效方法. 许多研究证实,离子当量浓度能够准确判断大气颗粒物的酸碱性[30]. 阴离子电荷当量 AE (anion equivalent) 和阳离子电荷当量 CE (cation equivalent) 浓度的计算公式如下:

$$AE = \frac{[F^-]}{19} + \frac{[Cl^-]}{35.5} + \frac{[SO_4^{2-}]}{48} + \frac{[NO_3^-]}{62} \quad (1)$$

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

本研究中,全年的 AE/CE 的值为 0.86,(R^2 = 0.96,R 表示 AE 和 CE 之间的相关系数),春夏秋冬的 AE/CE 值分别为 0.75(R^2 = 0.98)、0.82(R^2 = 0.97)、0.94(R^2 = 0.95)、0.87(R^2 = 0.99). 以上数据可知,AE 和 CE 的相关性很好,实验测试数据准确可靠. 同时也说明安阳市 $PM_{2.5}$ 中阴离子完全被中和,阳离子相对剩余,大气气溶胶表现为碱性. 与泉州市[31]、武汉市[26] $PM_{2.5}$ 的酸碱性相同,但是与苏州市[23] $PM_{2.5}$ 的酸碱性不同.

各种离子之间的相关性一方面反映了大气气溶胶的结合方式,另一方面也大致反映了其来源. 不同离子之间的相关系数如表 3 所示. 从中可知,NH_4^+ 与 NO_3^-、SO_4^{2-} 的相关系数分别为 0.894、0.821,在 0.01 水平上显著相关,由此可知,大气气溶胶中 NH_4^+ 与 NO_3^-、SO_4^{2-} 可能以 $(NH_4)_2SO_4$、NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在. K^+ 和 Cl^- 在 $PM_{2.5}$ 中也呈现显著性相关(r = 0.724),说明两者可能来自相同的源,符合前文 K^+ 和 Cl^- 的季节变化趋势相同的情形. Mg^+ 和 K^+ 在 $PM_{2.5}$ 中也呈现显著相关性(r = 0.773),说明两种离子的来源可能一致.

表 3 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子间的相关系数矩阵

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

离子	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Na^+	1								
NH_4^+	0.430**	1							
K^+	0.401**	0.334**	1						
Mg^{2+}	0.464**	−0.019	**0.733****	1					
Ca^{2+}	0.283**	−0.291**	−0.075	0.240**	1				
F^-	0.407**	0.099	0.365**	0.480**	0.306**	1			
Cl^-	0.621**	0.595**	**0.724****	0.400**	−0.083	0.423**	1		
NO_3^-	0.450**	**0.894****	0.296**	0.012	−0.191*	0.145	0.558**	1	
SO_4^{2-}	0.270**	**0.821****	0.303**	0.038	−0.256**	−0.016	0.340**	0.555**	1

1) * 表示相关性在 0.05 水平显著(双侧), * * 表示相关性在 0.01 水平显著(双侧);黑体表示相关系数更大

2.4 二次离子的污染水平及存在形式

SO_4^{2-}、NO_3^- 和 NH_4^+ (SNA) 是水溶性离子中的主要成分,由气态前体物 SO_2、NO_x 和 NH_3 经过均相或非均相反应形成的二次污染物[32]. 安阳市春夏秋冬 4 个季节的 SNA 浓度分别为(33.18 ± 19.12)、(28.24 ± 14.71)、(50.23 ± 29.49) 和 (47.86 ± 30.50) $\mu g \cdot m^{-3}$,对应所占水溶性离子总量占比为 84.07%、94.79%、88.96% 和 83.26%. SNA 的年均浓度为(42.72 ± 27.87) $\mu g \cdot m^{-3}$,占比为 87.14%,高于郑州[15] (82.7%)、泉州[31] (78%) 略低于武汉[26] (89.9%)、北京[32] (88%),说明安阳市大气二次污染浓度水平相对较高. 硫氧化率[SOR = $[SO_4^{2-}]/([SO_4^{2-}] + [SO_2])$]和氮氧化率[NOR = $[NO_3^-]/([NO_3^-] + [NO_2])$]分别表示 SO_2 和 NO_2 向二次离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的转化程度,SOR 和 NOR 的数值越大,表明二次转化程度越高[33]. 有学者发现,当 SOR 大于 0.25、NOR 大于 0.10 时,大气中存在较高的 SO_2 和 NO_2 的二次转化[34]. 本研究中,SOR 和 NOR 的年均值分别为 0.37 和 0.25,从季节上来看,SOR 数值夏季(0.64)最高,其他季节基本相同,数值均在 0.31 左右,说明夏季 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化程度高于其他季节,与前文 SO_4^{2-} 的浓度在夏季最高相符;NOR 数值秋季(0.31)最高,冬季(0.26)和春季(0.24)次之,夏季(0.15)最低,与前文 NO_3^{2-} 浓度的季节变化趋势一致. 对比全国其他城市可知,安阳市 SOR 年均值明显高于邯郸(0.23)[17]、苏州(0.25)[23]、郑州(0.30)[15] 和武汉(0.4)[26] 等城市,可能是与安阳市冶金、钢铁等行业使用大量煤炭排放 SO_2 有关[19]. NOR 的年均值同样高于全国其他城市,可能是由于采样地点靠近城市主干道,机动车排放大量 NO_2 所致.

在大气气溶胶中,NH_4^+ 主要以 $(NH_4)_2SO_4$、NH_4NO_3 和 NH_4Cl 的形式存在,NH_4^+ 首先与 SO_4^{2-} 结合生成 $(NH_4)_2SO_4$,或 NH_4HSO_4,然后剩余的

NH_4^+ 将依次结合 NO_3^- 或 Cl^-，形成 NH_4NO_3 或 NH_4Cl. 研究证实，当 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 物质的量浓度的比值大于 2 时，SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 全部转化为 $(NH_4)_2SO_4$，而不是 NH_4HSO_4[35]. 本研究中，安阳市 4 个季节的 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 物质的量浓度的平均比值均大于 2，分别为 4.05（春季）、2.94（夏季）、5.94（秋季）和 5.53（冬季）. 说明 4 个季节中，大气中的 SO_4^{2-} 全部与 NH_4^+ 结合生成 $(NH_4)_2SO_4$，而且 NH_4^+ 还有剩余，这与 Wu 等[36]证实安阳在全省是富氨城市的结论相符. 为了进一步探究 NH_4^+ 的存在形式，本研究绘制了 $[NH_4^+]$ 分别与 $2[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]$、$2[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[Cl^-]$ 的物质的量浓度散点图，如图 2 所示. 由图 2(a) 可知，在春夏秋冬 4 个季节，$[NH_4^+]$ 与 $2[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]$ 存在显著相关性（R^2 均大于 0.95），其中春季、夏季和秋季的线性回归方程的斜率均小于 1，大多数点落在 1∶1 线以下，说明 NH_4^+ 分别于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 结合之后，NO_3^- 仍然有剩余，即春季、夏季和秋季 NH_4^+ 主要以 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在. 冬季线性回归方程的斜率大于 1，大多数点落在 1∶1 线以上，说明 NH_4^+ 分别与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 结合之后，NH_4^+ 仍然有剩余，即冬季 NH_4^+ 除了以 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在，还可能存在 NH_4Cl 的形式. 通过分析图 2(b)，$[NH_4^+]$ 与 $2[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[Cl^-]$ 的物质的量浓度散点图进一步可知，冬季的线性回归方程的斜率也小于 1，大部分点落在 1∶1 线以下，即 NH_4^+ 已被 Cl^- 完全中和，没有剩余. 综上所述，春季、夏季和秋季 NH_4^+ 主要以 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在，冬季的 NH_4^+ 主要以 $(NH_4)_2SO_4$、NH_4NO_3 和 NH_4Cl 的形式存在.

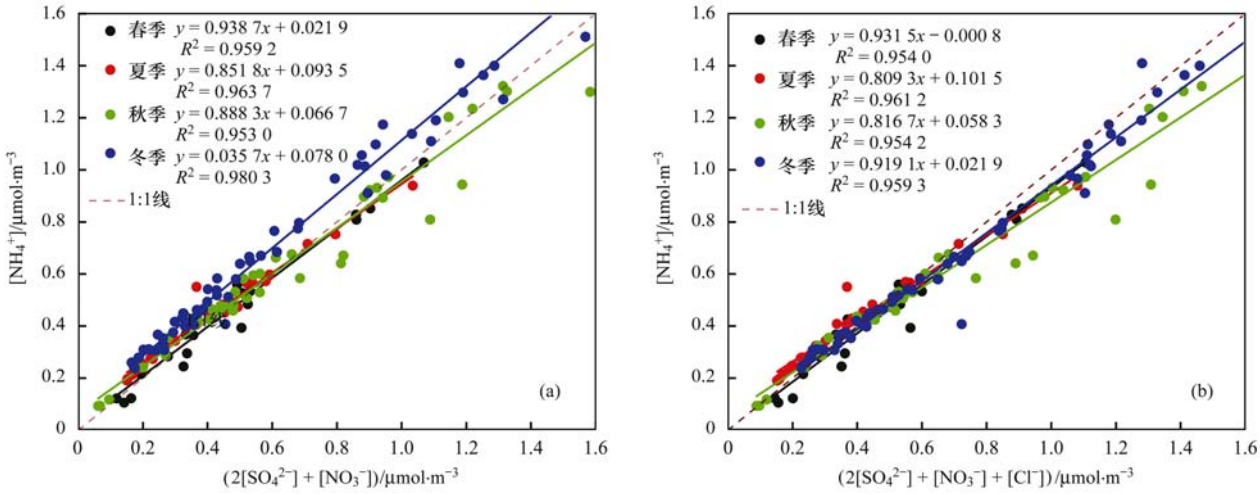

图 2　$[NH_4^+]$ 和 $2[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]$ 与 $[NH_4^+]$ 和 $2[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[Cl^-]$ 的散点图

Fig. 2　Scatter plots of $[NH_4^+]$ vs. $2[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]$ and $[NH_4^+]$ vs. $2[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[Cl^-]$

2.5　水溶性离子来源

主成分分析是将多个变量指标通过线性变换降维至少数几个主成分指标的多元统计分析方法，在识别 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子来源时有着广泛的应用. 本研究使用 SPSS 22 软件对全年水溶性离子进行主成分分析，结果如表 4 所示. 前 3 个因子累积解释方差为 80.4%. 因子 1 中载荷较大是 NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-}，成分特征值为 3.82，方差解释比例为 42.46%. 因子 2 中载荷较大的是 Cl^- 和 K^+，成分特征值为 2.32，方差解释比列为 25.80%. 因子 3 中载荷较大的是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}，成分特征值为 1.091，方差解释比列为 12.12%. 由前文可知，NH_4^+、NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要是气态前体物经过氧化反应二次生成，Cl^- 和 K^+ 分别是燃煤和生物质燃烧的指示物，Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 是扬尘的指示物. 所以，安阳市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子主要来自于二次生成、燃煤、生物质燃烧和扬尘.

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 water-soluble ions in $PM_{2.5}$

离子组分	因子 1	因子 2	因子 3
Na^+	0.560	0.319	0.484
NH_4^+	**0.822**	−0.533	0.133
K^+	0.317	**0.739**	−0.466
Mg^{2+}	0.448	−0.466	**0.741**
Ca^{2+}	−0.150	−0.324	**0.689**
F^-	0.382	0.576	0.110
Cl^-	0.223	**0.841**	−0.029
NO_3^-	**0.725**	−0.529	0.171
SO_4^{2-}	**0.786**	−0.446	0.005
特征值	3.821	2.322	1.091
解释方差/%	42.459	25.800	12.120
累积解释方差/%	42.459	68.259	80.379

1）黑体字对应在某一因子中具有更高载荷值的元素

3 结论

(1)安阳市 $PM_{2.5}$ 的年均浓度为(85.81 ± 45.43) $\mu g \cdot m^{-3}$,季节变化特征为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季. 9 种水溶性离子的年均浓度为(48.21 ± 30.04) $\mu g \cdot m^{-3}$,各种水溶性离子的年均浓度由大到小依次为 $NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > Cl^- > K^+ > Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > F^-$.

(2)阴阳离子电荷当量数值为 0.75 ~ 0.94,各个季节阴阳离子显著相关,大气气溶胶显碱性. NH_4^+ 与 SO_4^{2-}、NO_3^- 以及 K^+ 和 Cl^- 等具有显著的相关性.

(3) NOR 和 SOR 的年均值分别为 0.25 和 0.37,大气中存在较强的 NO_2 向 NO_3^-、SO_2 向 SO_4^{2-} 二次转化. SNA 的年均浓度为(42.72 ± 27.87) $\mu g \cdot m^{-3}$,春季、夏季和秋季 NH_4^+ 主要以 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在,冬季的 NH_4^+ 主要以 $(NH_4)_2SO_4$、NH_4NO_3 和 NH_4Cl 的形式存在.

(4)安阳市 $PM_{2.5}$ 水溶性离子主要来自于二次生成、燃煤、生物质燃烧和扬尘.

参考文献:

[1] Calderón-Garcidueñas L, Engle R, Mora-Tiscareño A, *et al*. Exposure to severe urban air pollution influences cognitive outcomes, brain volume and systemic inflammation in clinically healthy children[J]. Brain and Cognition, 2011, **77**(3): 345-355.

[2] Calderón-Garcidueñas L, Solt A C, Henríquez-Roldán C, *et al*. Long-term air pollution exposure is associated with neuroinflammation, an altered innate immune response, disruption of the blood-brain barrier, ultrafine particulate deposition, and accumulation of amyloid β-42 and α-synuclein in children and young adults[J]. Toxicologic Pathology, 2008, **36**(2): 289-310.

[3] Ranft U, Schikowski T, Sugiri D, *et al*. Long-term exposure to traffic-related particulate matter impairs cognitive function in the elderly[J]. Environmental Research, 2009, **109**(8): 1004-1011.

[4] Ling S H, Van Eeden S F. Particulate matter air pollution exposure: role in the development and exacerbation of chronic obstructive pulmonary disease [J]. International Journal of Chronic Obstructive Pulmonary Disease, 2009, **4**: 233-243.

[5] Graff D W, Cascio W E, Rappold A, *et al*. Exposure to concentrated coarse air pollution particles causes mild cardiopulmonary effects in healthy young adults [J]. Environmental Health Perspectives, 2009, **117**(7): 1089-1094.

[6] Von Klot S, Wölke G, Tuch T, *et al*. Increased asthma medication use in association with ambient fine and ultrafine particles[J]. European Respiratory Journal, 2002, **20**(3): 691-702.

[7] Williams Ⅲ R C. Environmental tax interactions when pollution affects health or productivity [J]. Journal of Environmental Economics and Management, 2002, **44**(2): 261-270.

[8] Li Y G, Huang H X H, Griffith S M, *et al*. Quantifying the relationship between visibility degradation and $PM_{2.5}$ constituents at a suburban site in Hong Kong: differentiating contributions from hydrophilic and hydrophobic organic compounds [J]. Science of the Total Environment, 2017, **575**: 1571-1581.

[9] Wang H L, Zhu B, Shen L J, *et al*. Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in five sites in the Yangtze River Delta, China: size-fractionated, seasonal variations and sources [J]. Atmospheric Environment, 2015, **123**: 370-379.

[10] Yao X H, Fang M, Chan C K. The size dependence of chloride depletion in fine and coarse sea-salt particles[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(6): 743-751.

[11] 肖悦, 田永中, 许文轩, 等. 近 10 年中国空气质量时空分布特征[J]. 生态环境学报, 2017, **26**(2): 243-252.
Xiao Y, Tian Y Z, Xu W X, *et al*. Spatiotemporal pattern changes of air quality in China from 2005 to 2015[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, **26**(2): 243-252.

[12] Shen F Z, Ge X L, Hu J L, *et al*. Air pollution characteristics and health risks in Henan Province, China[J]. Environmental Research, 2017, **156**: 625-634.

[13] 靳磊. 2018 年安阳市政府工作报告[EB/OL]. https://www.gzu521.com/essay/report/gzbg/201811/148779.htm, 2018-11-17.

[14] 河南省生态环境厅. 2017 年河南省环境状况公报[EB/OL]. http://www.hnep.gov.cn/hjzl/hnshjzkgb/webinfo/2018/06/1528380049506632.htm, 2018-06-13.

[15] 杨留明, 王申博, 郝祺, 等. 郑州市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子特征及来源分析[J]. 环境科学, 2019, **40**(7): 2977-2984.
Yang L M, Wang S B, Hao Q, *et al*. Characteristics and source analysis of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ in Zhengzhou [J]. Environmental Science, 2019, **40**(7): 2977-2984.

[16] 赵小宁, 席冬冬, 席奔野, 等. 新乡市冬、春季节 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子及重金属的污染特征与源解析[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(8): 3210-3219.
Zhao X N, Xi D D, Xi B Y, *et al*. The pollutant character and source apportionment of water-soluble ions and heavy metals in $PM_{2.5}$ in winter-spring time of Xinxiang [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(8): 3210-3219.

[17] 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.

[18] 张彩艳, 田瑛泽, 史国良. 基于 CMB-Iteration 模型估算中国北方城市二次有机碳的研究[A]. 见: 2013 中国环境科学学会学术年会论文集(第八卷)[C]. 昆明: 中国环境科学学会, 2013. 6979-6987.

[19] 杜小申, 燕丽, 贺晋瑜, 等. 安阳市典型工业源 $PM_{2.5}$ 排放特征及减排潜力估算[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2043-2051.
Du X S, Yan L, He J Y, *et al*. $PM_{2.5}$ Emission characteristics and estimation of emission reduction potential from typical industrial sources in Anyang[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2043-2051.

[20] 张冬健, 薛惠文. 2015 年北京、上海和拉萨 $PM_{2.5}$ 浓度日变化和日际变化分析[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2018, **54**(4): 705-712.
Zhang D J, Xue H W. Interdiurnal and diurnal variation of $PM_{2.5}$ concentration in Beijing, Shanghai, and Lhasa in 2015 [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2018, **54**(4): 705-712.

[21] Zhao L, Wang L T, Tan J H, *et al*. Changes of chemical composition and source apportionment of $PM_{2.5}$ during 2013-2017 in urban Handan, China[J]. Atmospheric Environment, 2019, **206**: 119-131.

[22] 闫广轩, 杨争, 席冬冬, 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, Yang Z, Xi D D, *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.

[23] 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.

[24] 张晓雨, 赵欣, 应蓉蓉, 等. 广州大气 $PM_{2.5}$ 中含碳组分的污染特征及来源解析[J]. 生态与农村环境学报, 2018, **34**(7): 659-666.
Zhang X Y, Zhao X, Ying R R, *et al*. Characteristics and source apportionments of carbonaceous components in atmospheric fine particles in Guangzhou[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2018, **34**(7): 659-666.

[25] 何志明, 王荀, 张浩玲, 等. 深圳市龙岗区 $PM_{2.5}$ 颗粒物来源探析[J]. 应用预防医学, 2017, **152**(5): 363-366.
He Z M, Wang S, Zhang H L, *et al*. Analysis of $PM_{2.5}$ particle ambient emission source in Longgang district of Shenzhen[J]. Journal of Applied Preventive Medicine, 2017, **152**(5): 363-366.

[26] 程渊, 吴建会, 毕晓辉, 等. 武汉市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征及来源[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(1): 189-196.
Cheng Y, Wu J H, Bi X H, *et al*. Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in ambient $PM_{2.5}$ in Wuhan, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(1): 189-196.

[27] Ianniello A, Spataro F, Esposito G, *et al*. Chemical characteristics of inorganic ammonium salts in $PM_{2.5}$ in the atmosphere of Beijing (China)[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(21): 10803-10822.

[28] 郑玫, 张延君, 闫才青, 等. 中国 $PM_{2.5}$ 来源解析方法综述[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2014, **50**(6): 1141-1154.
Zheng M, Zhang Y J, Yan C Q, *et al*. Review of $PM_{2.5}$ source apportionment methods in China[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2014, **50**(6): 1141-1154.

[29] Dai Q L, Bi X H, Liu B S, *et al*. Chemical nature of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Xi'an, China: insights into primary emissions and secondary particle formation[J]. Environmental Pollution, 2018, **240**: 155-166.

[30] Zhou J B, Xing Z Y, Deng J J, *et al*. Characterizing and sourcing ambient $PM_{2.5}$ over key emission regions in China I: water-soluble ions and carbonaceous fractions[J]. Atmospheric Environment, 2016, **135**: 20-30.

[31] 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): 4044-4053.
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): 4044-4053.

[32] 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.

[33] Huang X J, Liu Z R, Zhang J K, *et al*. Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing[J]. Atmospheric Research, 2016, **168**: 70-79.

[34] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo[J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1990, **24**(4): 815-822.

[35] Qiao B Q, 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.

[36] Wu Y Y, Gu B J, Erisman J W, *et al*. $PM_{2.5}$ pollution is substantially affected by ammonia emissions in China[J]. Environmental Pollution, 2016, **218**: 86-94.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 1
Environmental Science (monthly) Jan. 15, 2020

CONTENTS