

赵丽多,任丽红,李军,等.云南省芒市春季PM_{2.5}水溶性离子特征及来源分析[J].环境工程技术学报,2021,11(6):1057-1064.

ZHAO L D,REN L H,LI J, et al.Characteristics and source analysis of water-soluble ions of PM_{2.5} during spring in Mang City, Yunnan Province[J].
Journal of Environmental Engineering Technology,2021,11(6):1057-1064.

云南省芒市春季PM_{2.5}水溶性离子特征及来源分析

赵丽多^{1,2},任丽红^{1*},李军³,黄顺祥⁴,李刚¹,张佳浩¹,张凯¹

1.环境基准与风险评估国家重点实验室,中国环境科学研究院

2.南京工业大学化学与分子工程学院

3.中国科学院大气物理研究所

4.陆军防化学院核生化应急技术支持中心

摘要 为了解云南省芒市春季水溶性离子在PM_{2.5}中的化学特征,于2019年3月11日—4月1日对芒市3个监测站点同步进行PM_{2.5}样品采集,并分析9种水溶性离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻、NH₄⁺、K⁺、Na⁺、Ca²⁺和Mg²⁺),同时采用主成分分析法探讨PM_{2.5}中水溶性离子的主要来源。结果表明:观测期间,芒市PM_{2.5}浓度日均值为25.5~84.1 μg/m³,3个监测站点的PM_{2.5}浓度日均值大部分小于GB 3095—2012《环境空气质量标准》二级标准限值。SNA(SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺三者统称)占总水溶性离子的84.1%,说明SNA是PM_{2.5}的重要组成部分。SO₄²⁻在总水溶性离子中占比最高(约为52.8%),同时在二次离子中的贡献最大。春季硫酸化速率(SOR)为0.58,说明大气中存在明显的SO₂向SO₄²⁻的二次转化过程。SO₄²⁻/NO₃⁻>1,说明固定源对水溶性离子的贡献大于移动源。Cl⁻与Ca²⁺、Mg²⁺的相关性均较好,表明大气颗粒物中Ca²⁺、Mg²⁺可能以CaCl₂、MgCl₂的形式存在;K⁺与NO₃⁻的相关性达0.81,表明K⁺可能以KNO₃的形式存在;NH₄⁺和NO₃⁻、SO₄²⁻主要以(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃的形式存在。PM_{2.5}中阴离子与阳离子当量浓度之比为0.82,说明PM_{2.5}呈弱碱性。主成分分析结果表明,芒市春季PM_{2.5}中水溶性离子主要来源为扬尘源、生物质燃烧源、二次无机气溶胶。

关键词 芒市;春季;PM_{2.5};水溶性离子;主成分分析;来源

中图分类号:X513 文章编号:1674-991X(2021)06-1057-08 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20210073

Characteristics and source analysis of water-soluble ions of PM_{2.5} during spring in Mang City, Yunnan Province

ZHAO Liduo^{1,2}, REN Lihong^{1*}, LI Jun³, HUANG Shunxiang⁴, LI Gang¹, ZHANG Jiahao¹, ZHANG Kai¹

1.State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences

2.School of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University

3.Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences

4.Nuclear and Chemical Emergency Technical Support Center, Institute of NBC Defense

Abstract To understand the chemical characteristics of water-soluble ions in PM_{2.5} in spring in Mang City, Yunnan Province, PM_{2.5} samples were collected at three monitoring stations in Mang City from March 11 to April 1, 2019 and 9 water-soluble ions (SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻、NH₄⁺、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺) were analyzed. At the same time, the main sources of water-soluble ions in PM_{2.5} were discussed by principal component analysis (PCA). The results showed that: The daily mean value of PM_{2.5} was 25.5-84.1 μg/m³ during the sampling period in spring, most of which less than the level II standard limit of *Ambient Air Quality Standards* (GB 3095-2012). SNA (collectively referred to SO₄²⁻、NO₃⁻ and NH₄⁺) accounted for 84.1% of the total water-soluble ions, indicating that SNA

收稿日期:2021-03-18

基金项目:国家自然科学基金项目(41705136);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2019YSKY-025)

作者简介:赵丽多(1995—),女,硕士,主要从事大气颗粒物化学特征研究,Zhaold0202@163.com

* 责任作者:任丽红(1977—),女,副研究员,博士,主要从事大气颗粒物的理化特征及来源解析研究,renlh@craes.org.cn

dominated the main fraction of $PM_{2.5}$. The proportion of SO_4^{2-} in total water-soluble ions was the highest, about 52.8%, and the largest contribution to secondary ions. SOR (sulfur oxidation rate) was 0.58, indicating that there was an obvious secondary conversion process from SO_2 to SO_4^{2-} in the atmosphere. $SO_4^{2-}/NO_3^- > 1$ indicated that the contribution of stationary source to water-soluble ions was greater than that of mobile source. The correlation analysis of water-soluble ions showed that Cl^- had a good correlation with Ca^{2+} and Mg^{2+} , indicating that Ca^{2+} 、 Mg^{2+} may exist in the forms of $CaCl_2$ and $MgCl_2$ in atmospheric particulate matter. The correlation coefficients between K^+ and NO_3^- was 0.81, which indicated that K^+ may exist as KNO_3 . NH_4^+ , NO_3^- and SO_4^{2-} mainly existed in the form of $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4NO_3 . The anion to cation micro-equivalent ratio of $PM_{2.5}$ was 0.82, indicating that $PM_{2.5}$ was weakly alkaline. The PCA showed that the main sources of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ in spring in Mang City were dust source, biomass combustion source and secondary inorganic aerosol.

Key words Mang City; spring; $PM_{2.5}$; water-soluble ions; principal component analysis; source

随着城市化和工业化进程的发展,重污染天气频繁发生,大气污染成为 21 世纪重大环境问题,同时成为近年来国内外研究热点^[1]。大气细颗粒物($PM_{2.5}$)直接影响大气能见度^[2-3]、全球气候变化^[4-5]、人类健康^[6-8],是我国目前面临的重要环境问题。水溶性离子作为大气 $PM_{2.5}$ 的重要组成^[9],可直接影响云雾的形成和降水酸碱度^[10-12],导致地球系统能量失衡^[13-15]等,因此引起国内外学者的广泛关注。水溶性离子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 对大气颗粒物的消光系数具有较高的分担率,易造成城市的能见度下降^[16];同时, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等多种水溶性离子易溶于水且常与各种致癌物质一同吸附在 $PM_{2.5}$ 上,人体吸入这些物质后极易存留在肺部深处,并经过血液循环对健康造成影响^[17]。因此,研究 $PM_{2.5}$ 中的水溶性离子的化学特征及其来源具有重要意义。

由于受经济和能源结构、地形状况、气象条件等影响,不同的区域及城市大气 $PM_{2.5}$ 水溶性离子的化学特征存在显著差异。在我国的北方城市,由于冬季采暖导致污染物排放量较大,且冬季大气扩散条件较差,使空气污染情况加重,此外,还导致 $PM_{2.5}$ 中 Cl^- 富集^[18-19]。然而,受海盐影响较大的沿海地区 $PM_{2.5}$ 中的 Na^+ 、 Cl^- 等离子浓度明显高于内陆地区^[20]。国内近年来针对 $PM_{2.5}$ 化学特征及来源分析的研究较多,但这些研究主要集中在京津冀^[21-23]、东部沿海^[24-25] 和珠三角^[26-27] 等重污染天气高发区,而针对西南地区的研究相对较少^[28]。

芒市位于西南边陲云南省西部,紧靠缅甸,属于高原山地城市,具有夏长冬短、干湿分明、紫外线强、雨量充沛、冬季多雾等特点。芒市城区为一盆坝,以低山山地为主,不利于污染物的扩散,春季常年出现逆温和大雾天气。近年来随着城市化进程的加速,

芒市的机动车保有量不断增加(截至 2018 年民用车辆保有量为 66.30 万辆,比 2017 年增加了 7.1%)^[29],污染物排放不断增加。由于受地形和静风气候的影响,导致污染物在芒市城区上空集聚,大气污染程度加重。同时由于芒市地处西南边境地区,也可能受境外排放污染物的影响,从而导致芒市的大气颗粒物污染特征可能会有别于其他城市。笔者在芒市污染较重的春季开展 $PM_{2.5}$ 滤膜样品的采集与分析,研究其水溶性离子的化学组成特征,并利用主成分分析法推测其来源,以期丰富我国西南地区 $PM_{2.5}$ 污染特征的研究结果,为芒市空气污染控制对策的制定提供参考及数据支撑。

1 材料与方法

1.1 采样点

综合考虑城市功能区的划分及人口密度情况,优先在国控点附近布设采样点,本研究采样点设在芒市住房与城乡建设局(A点)、德宏州生态环境局芒市分局(B点)和芒市畜牧兽医局(C点)。采样点周围无高大建筑物和污染源。采样时间为 2019 年 3 月 11 日—4 月 1 日,采样周期为 23 h(10:00—翌日 09:00)。采用武汉天虹生产的 TH-16A 型智能采样仪(流量为 16.6 L/min)进行采样,滤膜采用石英滤膜(Pall 公司)。 SO_2 和 NO_x 浓度来自采样点周边国控点的自动监测数据,时间分辨率为 1 h。

1.2 分析方法

使用微电子天平(sartorius 德国 BSA124S)称重采样前后滤膜质量,截取 1/4 的石英滤膜样品浸泡在 20.00 mL 的 18.20 Ω 去离子水中,摇匀,超声振荡 15 min,经 0.22 μm 水性微孔滤膜过滤后,采用戴安离子色谱仪(DIONEX ICS-900)对水溶性离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})进行分析。

1.3 质量控制

采样前将石英滤膜放在 500 °C 的马弗炉中烘烤 4 h, 除去采样滤膜中吸附或者残留的有机物。采样前后在恒温 [(20±5) °C]、恒湿 (50%±5%) 条件下平衡 48 h。在不开机的情况下分别收集 3 个采样点的空白滤膜样品作为空白对照。将滤膜在恒温、恒湿的天平室里进行称重 (精确到 0.1 mg, 滤膜质量差小于 0.5 mg)。对水溶性离子进行空白校正, 扣除采样及试验误差。制作标准曲线进行标准样品测量, 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 0.999 以上, 满足标准曲线要求后再进行样品测量。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 浓度变化特征

芒市 3 个采样点 PM_{2.5} 浓度逐日变化如图 1 所示。由图 1 可见, 芒市 PM_{2.5} 浓度相对较低, A 点、B 点和 C 点平均值分别为 53.3、54.3 和 53.5 μg/m³, 3 个采样点 PM_{2.5} 浓度差异较小; 最小值分别为 26.0、26.5 和 25.5 μg/m³, 均出现在 3 月 19 日; 最大值分别为 77.9、79.7 和 84.1 μg/m³, 均出现在 3 月 31 日。这可能与当日的气象条件有关。采样期间, 3 个采样点 PM_{2.5} 浓度日均值大部分小于 GB 3095—2012 《环境空气质量标准》^[30] 二级标准限值 (75 μg/m³)。芒市 PM_{2.5} 浓度低于北京市 (86.1 μg/m³)^[31-32]、昆明市 (106 μg/m³)^[28]、成都市 (67.5 μg/m³)^[33], 高于南京市 (52.6 μg/m³)^[34], 表明芒市 PM_{2.5} 的污染相对较轻。

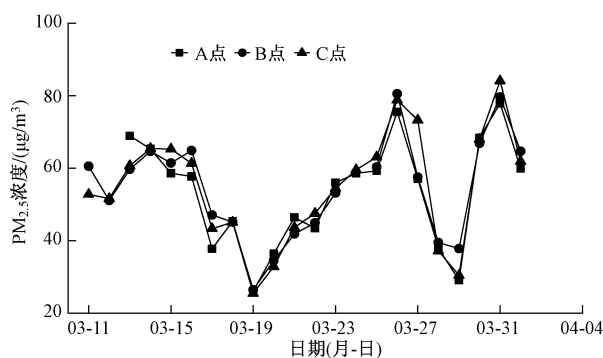


图 1 采样期间芒市 PM_{2.5} 浓度变化

Fig.1 Temporal variation of PM_{2.5} concentrations in Mang City during the sampling period

2.2 水溶性离子的化学特征分析

采样期间, 3 个采样点 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 和 SNA 的浓度及占比如表 1 所示。由表 1 可见, 水溶性离子浓度为 SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > K⁺ > Ca²⁺ > Cl⁻ > Na⁺ > F⁻ > Mg²⁺; 总水溶性离子浓度为 15.2 μg/m³, 占 PM_{2.5} 的 28.7%。芒市水溶性离子浓度低于成都市^[35]、天津市^[36]、苏州市^[16]、昆明市^[37]。SO₄²⁻ 占总水溶性离子的 52.8%, 说明芒市二次离子中 SO₄²⁻ 的贡献最大。SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 3 种水溶性离子的浓度分别为 8.03、1.54 和 3.22 μg/m³, 三者之和占总水溶性离子的 84.1%, 表明芒市春季大气颗粒物以二次水溶性离子为主, 可能是因为此时温度较高 (20 °C), 相对湿度较大 (73%), 为水溶性离子的生成提供了有利条件^[38]。SNA 是影响 PM_{2.5} 的重要组分, 其主要来自二次反应, 反应过程受温度、湿度、光照及前体物浓度

表 1 芒市春季 PM_{2.5} 水溶性离子浓度与国内其他城市的对比

Table 1 Comparison of water-soluble ions concentrations of PM_{2.5} between Mang City and several other cities μg/m³

离子	本研究	成都市 ^[35]	天津市 ^[36]	苏州市 ^[16]	昆明市 ^[37]
NH ₄ ⁺	3.22(21.2%)	7.34(20.8%)	8.98(26.8%)	10.18(21.6%)	0.52(3.2%)
F ⁻	0.15(1.0%)		0.02(0.06%)	0.13(0.3%)	0.54(3.3%)
Cl ⁻	0.38(2.5%)	1.92(5.5%)	0.05(0.2%)	1.10(2.3%)	0.72(4.4%)
NO ₃ ⁻	1.54(10.1%)	10.30(29.3%)	12.60(37.6%)	17.80(37.8%)	0.51(3.1%)
SO ₄ ²⁻	8.03(52.8%)	13.90(39.4%)	9.41(28.1%)	14.70(31.1%)	9.72(59.0%)
Na ⁺	0.19(1.3%)	0.34(1.0%)	0.37(1.1%)	2.08(4.4%)	0.56(3.4%)
Mg ²⁺	0.13(0.9%)	0.06(0.2%)	0.20(0.6%)	0.07(0.2%)	0.30(1.8%)
Ca ²⁺	0.65(4.3%)	0.33(0.9%)	1.05(3.1%)	0.30(0.6%)	2.83(17.2%)
K ⁺	0.91(6.0%)	1.07(3.0%)	0.83(2.5%)	0.86(1.8%)	0.77(4.7%)
SNA	12.79(84.1%)	31.54(89.5%)	30.99(92.5%)	42.68(90.5%)	10.75(65.3%)

注: 括号内数字为占比。

等因素共同影响^[39]。二次气溶胶的污染状况可以根据二次离子在 PM_{2.5} 中的占比来判断^[40]。通过降低二次水溶性离子浓度,可以在一定程度上降低 PM_{2.5} 浓度,进而控制芒市的空气污染状况。K⁺ 占总水溶性离子的 6.0%,高于成都^[35]、天津^[36]、苏州^[16]、昆明^[37] 等城市(表 1)。K⁺ 主要来源于生物质燃烧,其在芒市 PM_{2.5} 水溶性离子中的浓度相对较高,可能与芒市本地及周边地区春耕、秸秆燃烧排放污染物的长距离传输有关。

2.3 二次气溶胶及其前体物的转化

SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 是 PM_{2.5} 中 2 种重要的水溶性离子,同时也是二次水溶性离子的重要组成,二者浓度主要取决于大气中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的浓度以及发生气-粒转化的速率^[41]。大气中 NO₂ 和 SO₂ 向 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的二次转化的速率可以用氮氧化速率(NOR)和硫氧化速率(SOR)来表征。较高的 SOR 和 NOR 表明大气中存在较为明显的气-粒转化过程,致使二次气溶胶浓度增加。当 SOR 小于 0.1 时,认为大气中基本不存在二次转化^[42-43]。NOR 和 SOR 越高,说明二次转换程度越大。SOR 和 NOR 计算公式如下:

$$SOR = \frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}] + [SO_2]} \quad (1)$$

$$NOR = \frac{[NO_3^-]}{[NO_3^-] + [NO_2]} \quad (2)$$

由于 C 点没有 SO₂ 的浓度数据,所以只讨论 A 点和 B 点 2 个采样点的 NOR 和 SOR 平均值,结果见表 2。由表 2 可见,芒市春季 SOR 的平均值为 0.58,大于 0.10,说明大气中存在明显的 SO₂ 向 SO₄²⁻ 的二次转化过程;SOR 大于苏州市^[16]、成都市^[35] 和北京市^[44],可能是由于芒市特殊的地理位

置和较强的紫外辐射,导致 SOR 高于中部和北方一些城市。芒市的 NOR 相对较小(平均值为 0.04),低于苏州市^[16]、成都市^[35] 和北京市^[44]。可能是由于芒市处于云贵高原,海拔较高、紫外辐射较强及温度较高等因素导致颗粒物的热力学不稳定,NH₄NO₃ 分解导致 NOR 相对较小。

表 2 芒市春季 NOR、SOR 与其他城市的对比

Table 2 Comparison of NOR and SOR between Mang City and other cities in spring

项目	本研究	苏州市 ^[16]	成都市 ^[35]	北京市 ^[44]
SOR	0.58	0.25	0.25	0.44
NOR	0.04	0.14	0.13	0.28

通常利用 SO₄²⁻/NO₃⁻ 来判断大气中的贡献源主要来自固定源还是移动源^[41,45]。当 SO₄²⁻/NO₃⁻ > 1 时,表明大气颗粒物中水溶性离子的固定源贡献大于移动源;当 SO₄²⁻/NO₃⁻ < 1 时,表明移动源的贡献大于固定源。芒市 SO₄²⁻/NO₃⁻ 平均值为 5,表明固定源对水溶性离子的贡献大于移动源。

2.4 水溶性离子的相关性分析

运用 SPSS 20 软件对芒市春季 PM_{2.5} 的水溶性离子进行相关性分析,结果如表 3 所示。从表 3 可以看出, Ca²⁺ 与 Mg²⁺ 相关性较好,相关系数达 0.950,二者相关性大于其他阴离子之间的相关性,说明 Ca²⁺、Mg²⁺ 的来源相似,可能来源于土壤;Cl⁻ 与 Ca²⁺、Mg²⁺ 相关性均较好,说明 Cl⁻ 可能与 Ca²⁺、Mg²⁺ 结合生成 CaCl₂、MgCl₂,武夷山春季也观测到类似的结果^[46];NO₃⁻ 和 F⁻ 均与 K⁺ 的相关性最显著(相关系数分别为 0.745 和 0.808),K⁺ 是生物质燃烧的指示物,说明芒市 PM_{2.5} 中的 NO₃⁻ 和 F⁻ 主要来自生物质燃烧,以 KNO₃ 和 KF 的形式存在于大气颗粒物中。

表 3 PM_{2.5} 水溶性离子相关系数矩阵

Table 3 PM_{2.5} water-soluble ions correlation coefficient matrix

离子	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Na ⁺	1								
NH ₄ ⁺	0.011	1							
K ⁺	0.114	0.458 **	1						
Mg ²⁺	0.527 **	0.128	0.193	1					
Ca ²⁺	0.532 **	0.213	0.112	0.950 **	1				
F ⁻	0.393 **	0.254 *	0.832 **	0.326 **	0.297 **	1			
Cl ⁻	0.525 **	0.299 **	0.379 **	0.577 **	0.572 **	0.483 **	1		
SO ₄ ²⁻	0.138	0.948 **	0.279 *	0.275 *	0.361 **	0.103	0.304 *	1	
NO ₃ ⁻	0.110	0.622 **	0.808 **	0.388 **	0.407 **	0.745 **	0.433 **	0.463 **	1

注: * 表示在置信度为(单侧)0.05 时,相关性是显著的; ** 表示在置信度为(单侧)0.01 时,相关性是显著的。

SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 均与 NH₄⁺ 相关性较好,相关系数分别为 0.948 和 0.622,这 3 种离子主要来自人为源或二次转化。大气颗粒物中的 NH₄⁺ 主要存在形式是 NH₃ 与酸性气体生成的铵盐, NH₄NO₃ 和 NH₄Cl 在高温下容易分解,因此大气中的 NH₄⁺ 首先与 SO₄²⁻ 结合生成 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄HSO₄, 其次是与 NO₃⁻ 生成 NH₄NO₃。通过比较 NH₄⁺ 浓度的实测值和计算值,可以判定 NH₄⁺ 的存在形式。若水溶性离子中的 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 主要以 NH₄HSO₄、NH₄NO₃ 的形式存在,通过式(3)来计算水溶性离子中 NH₄⁺ 浓度;若水溶性离子中的 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 主要以 (NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃ 的形式存在,通过式(4)来计算水溶性离子中 NH₄⁺ 浓度^[16,35,47]。

$$NH_{4,c1}^+ = 0.29[NO_3^-] + 0.19[SO_4^{2-}] \quad (3)$$

$$NH_{4,c2}^+ = 0.29[NO_3^-] + 0.38[SO_4^{2-}] \quad (4)$$

NH₄⁺ 浓度计算值与实测值的相关性分析结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, NH_{4,c1}⁺ 浓度的计算值小于实测值, NH_{4,c2}⁺ 的计算值与实测值接近,表明芒市春季的 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 主要以 (NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃ 的形式存在,与昆明市^[28]的研究结果相同。

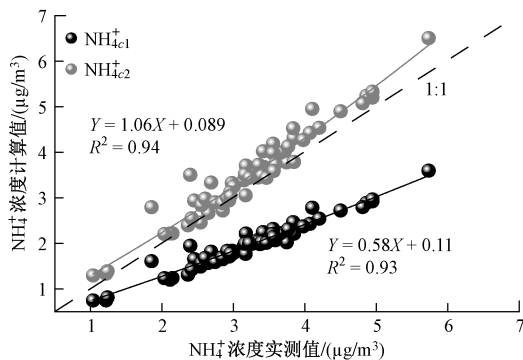


图 2 NH₄⁺ 浓度计算值与实测值的相关性分析

Fig.2 Correlation analysis between NH₄⁺ calculated values and measured values

2.5 阴阳离子平衡及酸碱度

大气颗粒物的酸碱度在一定程度上会影响大气降水的 pH, 导致降水被酸化或者碱化。研究表明^[48], Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ 等阴离子可以增加颗粒物的酸性, NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等阳离子可以增加颗粒物的碱性。通过计算阴阳离子平衡, 分析此次采样中水溶性离子的酸碱度。其中阴离子 (AE) 与阳离子 (CE) 电荷当量的计算公式如下:

$$AE = \frac{[SO_4^{2-}]}{48} + \frac{[NO_3^-]}{62} + \frac{[Cl^-]}{35.3} + \frac{[F^-]}{19} \quad (5)$$

$$CE = \frac{[Na^+]}{23} + \frac{[NH_4^+]}{18} + \frac{[K^+]}{39} + \frac{[Mg^{2+}]}{12} + \frac{[Ca^{2+}]}{20} \quad (6)$$

如图 3 所示, A 点、B 点和 C 点的 AE/CE 分别为 0.81、0.84 和 0.82, 均小于 1, 说明芒市春季大气颗粒物呈现弱碱性, 大气颗粒物中的阳离子不能完全被阴离子中和, 也可能是因为部分阴离子 (如碳酸根、碳酸氢根和小分子有机酸等) 未检出。芒市的 PM_{2.5} 呈碱性, 可能是由于采样期间正值春耕, 受土壤扬尘的影响, 致使颗粒物呈碱性。

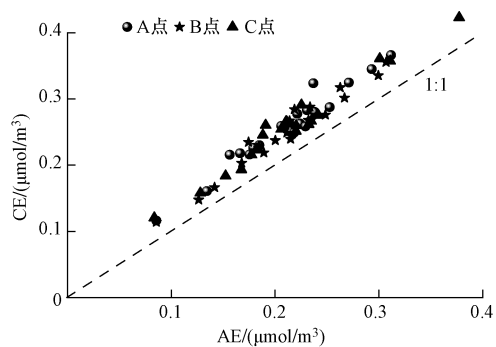


图 3 芒市 PM_{2.5} 阴阳离子的相关性分析

Fig.3 Correlation analysis between cations and anions of PM_{2.5} in Mang City

2.6 主成分分析

运用 SPSS 20 软件对云南省芒市春季采集的 PM_{2.5} 的水溶性离子进行主成分分析, 得到主成分旋转因子载荷矩阵 (表 4)。KMO (Kaiser-Mayer-Olkin) 检测统计量大于 0.6。从表 4 可以看出, 前 3 个主成分的积累方差贡献率为 85.3%, 说明可以提供水溶性离子原始数据的足够信息。主成分 1 (PC1) 中的主要成分为 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺, 三者方差贡献率为 47.7%, Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺ 是地壳中的主要元素^[49], 说明 PC1 主要代表扬尘源。主成分 2 (PC2) 中的主要成分为 K⁺、F⁻、NO₃⁻, 三者方差贡献率为 21.6%。K⁺、F⁻ 的偏相关性大于 0.9, K⁺ 一般认为来源于生物质燃烧^[50], NO₃⁻ 和 F⁻ 也是生物质燃烧的主要成分, 说明 PC2 主要代表生物质燃烧源。主成分 3 (PC3) 中的主要成分为 NH₄⁺、SO₄²⁻, 二者方差贡献率为 16.0%, 同时二者的偏相关性均大于 0.9。NH₄⁺ 是二次污染物通过气态前体物 NH₃ 经过复杂的光化学反应而生成的。SO₄²⁻ 主要由硫氧化物通过氧化反应而生成。说明 PC3 主要代表二次无机气溶胶。

表 4 芒市 PM_{2.5}水溶性离子的主成分旋转因子载荷矩阵Table 4 Rotated component matrix of major components about water-soluble ions of PM_{2.5} in Mang City

参数	PC1	PC2	PC3
Na ⁺	0.77	0.13	-0.11
NH ₄ ⁺	0.02	0.29	0.95
K ⁺	0.30	0.94	0.21
Mg ²⁺	0.91	0.11	0.13
Ca ²⁺	0.91	0.05	0.23
F ⁻	0.29	0.92	-0.04
Cl ⁻	0.69	0.37	0.17
SO ₄ ²⁻	0.19	0.07	0.96
NO ₃ ⁻	0.21	0.80	0.44
方差贡献率/%	47.7	21.6	16.0
累积方差贡献率/%	47.7	69.3	85.3
特征值	4.29	1.94	1.44
来源	扬尘源	生物质燃烧源	二次无机气溶胶

3 结论

(1) 观测期间芒市春季 PM_{2.5} 浓度为 25.5 ~ 84.1 μg/m³, 大部分小于 GB 3095—2012《环境空气质量标准》二级标准限值。

(2) 芒市春季总水溶性离子在 PM_{2.5} 中占比为 28.7%, 总水溶性离子中 SNA 占比为 84.1%, 说明芒市 SNA 是 PM_{2.5} 的主要组成成分。SO₄²⁻ 在总水溶性离子占比为 52.8%, 在二次离子中贡献最大。K⁺ 浓度相对较高(占总水溶性离子的 6.0%), 主要受本地及周边地区春耕、秸秆燃烧排放污染物的长距离传输的影响。

(3) 芒市春季 PM_{2.5} 中 SOR 为 0.58, 说明大气中存在明显的 SO₂ 向 SO₄²⁻ 的二次转化过程。SO₄²⁻/NO₃⁻>1, 说明固定源对芒市水溶性离子的贡献大于移动源。NOR 约为 0.04, 可能是由于 NH₄NO₃ 分解导致 NOR 相对较小

(4) 大气颗粒物中的 NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻ 主要以 (NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃ 的形式存在。Cl⁻ 主要以 CaCl₂、MgCl₂ 的形式存在。PM_{2.5} 中阴离子与阳离子当量浓度之比平均值为 0.82, 大气颗粒物 PM_{2.5} 呈弱碱性。

(5) 主成分分析结果表明, 芒市春季 PM_{2.5} 水溶性离子的主要来源是扬尘源、生物质燃烧源、二次无机气溶胶。

参考文献

- [1] CHENG M C, YOU C F, CAO J J, et al. Spatial and seasonal variability of water-soluble ions in PM_{2.5} aerosols in 14 major cities in China[J]. Atmospheric Environment, 2012, 60: 182-192.
- [2] ZHOU J M, ZHANG R J, CAO J J, et al. Carbonaceous and ionic components of atmospheric fine particles in Beijing and their impact on atmospheric visibility [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2012, 12(4): 492-502.
- [3] CHE H, XIA X, ZHU J, et al. Column aerosol optical properties and aerosol radiative forcing during a serious haze-fog month over North China Plain in 2013 based on ground-based sunphotometer measurements[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(4): 2125-2138.
- [4] HAYWOOD J, BOUCHER O. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols; a review [J]. Reviews of Geophysics, 2000, 38(4): 513-543.
- [5] PENNER J E, NOVAKOV T. Carbonaceous particles in the atmosphere: a historical perspective to the fifth international conference on carbonaceous particles in the atmosphere [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1996, 101(D14): 19373-19378.
- [6] SCHLEICHER N J, NORRA S, CHAI F H, et al. Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing: a contribution to health impact assessments of aerosols [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(39): 7248-7265.
- [7] 周灵君, 夏思佳, 姜伟立. 建立江苏省 PM_{2.5} 环境空气质量标准的需求探讨[J]. 环境工程技术学报, 2011, 1(3): 243-248.
ZHOU L J, XIA S J, JIANG W L. Discussion on the demand of establishing PM_{2.5} standard in Jiangsu Province [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2011, 1(3): 243-248.
- [8] ADAR S D, FILIGRANA P A, CLEMENTS N, et al. Ambient coarse particulate matter and human health: a systematic review and meta-analysis [J]. Current Environmental Health Reports, 2014, 1(3): 258-274.
- [9] HE K B, YANG F M, MA Y L, et al. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(29): 4959-4970.
- [10] MASIOL M, BENETELLO F, HARRISON R M, et al. Spatial, seasonal trends and transboundary transport of PM_{2.5} inorganic ions in the Veneto region (Northeastern Italy) [J]. Atmospheric Environment, 2015, 117: 19-31.
- [11] HO K F, HO S S H, LEE S C, et al. Summer and winter variations of dicarboxylic acids, fatty acids and benzoic acid in PM_{2.5} in Pearl Delta River Region, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(5): 2197-2208.
- [12] GALINDO N, GIL-MOLTÓJ, VAREA M, et al. Seasonal and interannual trends in PM levels and associated inorganic ions in southeastern Spain [J]. Microchemical Journal, 2013, 110: 81-88.
- [13] DU H H, KONG L D, CHENG T T, et al. Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(29): 5131-5137.

- [14] LOHMANN U, FEICHTER J. Global indirect aerosol effects: a review[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5(3): 715-737.
- [15] CHENG S H, YANG L X, ZHOU X H, et al. Size-fractionated water-soluble ions, situ pH and water content in aerosol on hazy days and the influences on visibility impairment in Jinan, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(27): 4631-4640.
- [16] 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.
- [17] 陶燕. 兰州市大气颗粒物理化特性及其对人群健康的影响[D]. 兰州: 兰州大学, 2009.
- [18] 陈硕, 陈婷. 空气质量与公共健康: 以火电厂二氧化硫排放为例[J]. *经济研究*, 2014, 49(8): 158-169.
- CHEN S, CHEN T. Air pollution and public health: evidence from sulfur dioxide emission of coal-fired power stations in China [J]. *Economic Research Journal*, 2014, 49(8): 158-169.
- [19] 王国祯, 任万辉, 于兴娜, 等. 沈阳市冬季大气PM_{2.5}中水溶性离子污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2021, 42(1): 30-37.
- WANG G Z, REN W H, YU X N, et al. Characteristics and sources of water-soluble ion pollution in PM_{2.5} in winter in Shenyang [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(1): 30-37.
- [20] 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): 4478-4485.
- FAN M Y, CAO F, ZHANG Y Y, et al. Characteristics and sources of water soluble inorganic ions in fine particulate matter during winter in Xuzhou [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2017, 38(11): 4478-4485.
- [21] MENG C C, WANG L T, ZHANG F F, et al. Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Handan City, Hebei Province, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, 171: 133-146.
- [22] 孟丽红, 郝天依, 李培彦, 等. 天津市夏季重污染天气过程PM_{2.5}输送特征[J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(1): 39-46.
- MENG L H, HAO T Y, LI P Y, et al. Transport characteristics of PM_{2.5} of heavy pollution weather in Tianjin in summer [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, 10(1): 39-46.
- [23] 刘艳菊, 杨峥, 刘庆阳, 等. 北京4个功能区冬春大气重污染期间PM₁₀和PM_{2.5}化学污染特征及影响因素分析[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(4): 631-646.
- LIU Y J, YANG Z, LIU Q Y, et al. Chemical characteristics of PM₁₀ and PM_{2.5} during heavy air pollution in spring and winter at four functional areas of Beijing and their associated influencing factors [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(4): 631-646.
- [24] DU W J, HONG Y W, XIAO H, et al. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} during spring and winter in the Yangtze River Delta, China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, 17(9): 2165-2180.
- [25] 程念亮, 徐峻, 何友江, 等. 我国东部沿海春季主要大气污染物垂直分布及来源模拟研究[J]. *环境工程技术学报*, 2013, 3(4): 323-330.
- CHENG N L, XU J, HE Y J, et al. Simulation about vertical distribution of main air pollutants and sources in the atmosphere in China's east Coast in spring [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2013, 3(4): 323-330.
- [26] LIU J, WU D, FAN S J, et al. A one-year, on-line, multi-site observational study on water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} over the Pearl River Delta region, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 601/602: 1720-1732.
- [27] 翟宇虹, 黄晓锋, 张丽, 等. 深圳大气气溶胶中水溶性有机物粒径分布特征[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(11): 3211-3216.
- ZHAI Y H, HUANG X F, ZHANG L, et al. Size distribution characteristics of water-soluble organic matter in atmospheric aerosol in Shenzhen, China [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(11): 3211-3216.
- [28] 李建文, 毕丽玫, 韩新宇, 等. 昆明市PM_{2.5}中水溶性无机离子时空变化特征及来源分析[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2017, 39(1): 63-70.
- LI J W, BI L M, HAN X Y, et al. Characteristics and source apportionment of the water soluble inorganic ions in PM_{2.5} of Kunming [J]. *Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition)*, 2017, 39(1): 63-70.
- [29] 德宏市统计局. 德宏市统计年鉴 2018 [EB/OL]. (2018-07-30) [2020-11-30]. <http://www.tjcn.org/tjnj/25yn/38697.html>.
- [30] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 环境空气质量标准: GB 3095—2012 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [31] 熊秋林, 赵文吉, 王皓飞, 等. 北京市春季PM_{2.5}中金属元素污染特征及来源分析[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(7): 1181-1187.
- XIONG Q L, ZHAO W J, WANG H F, et al. Pollution characteristics and source analysis of metal elements in PM_{2.5} during spring in Beijing [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(7): 1181-1187.
- [32] 贾小芳, 颜鹏, 董璠, 等. 2013—2016年北京朝阳站PM_{2.5}质量浓度变化特征[J]. *气象*, 2018, 44(11): 1489-1500.
- JIA X F, YAN P, DONG F, et al. Variations of PM_{2.5} mass concentration at Chaoyang site in Beijing during 2013-2016 [J]. *Meteorological Monthly*, 2018, 44(11): 1489-1500.
- [33] 蒋燕, 贺光艳, 罗彬, 等. 成都平原大气颗粒物中无机水溶性离子污染特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(8): 2863-2870.
- JIANG Y, HE G Y, LUO B, et al. Pollution characteristics of inorganic water-soluble ions in atmospheric particulate matter in Chengdu plain [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(8): 2863-2870.
- [34] 吕睿, 于兴娜, 马佳, 等. 南京北郊冬春季大气颗粒物中含氮无机水溶性离子组分特征[J]. *生态环境学报*, 2017, 26(1): 129-135.
- LÜ R, YU X N, MA J, et al. Characteristic of water-soluble azotic

- inorganic ions in atmospheric particulate matters during winter and spring in the north suburb of Nanjing [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(1): 129-135.
- [35] 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.
- [36] 肖致美, 徐虹, 李鹏, 等. 天津市典型区域 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(8): 1324-1332.
XIAO Z M, XU H, LI P, et al. Characterization of water-soluble ions in typical regional $PM_{2.5}$ in Tianjin City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(8): 1324-1332.
- [37] 施择, 毕丽玫, 史建武, 等. 昆明多风季节大气 $PM_{2.5}$ 污染特征及来源分析[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(12): 143-147.
SHI Z, BI L M, SHI J W, et al. Characterization and source identification of $PM_{2.5}$ in ambient air of Kunming in windy spring [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(12): 143-147.
- [38] 刀谓, 张霖琳, 王超, 等. 京津冀冬季与夏季 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 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 X, 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.
- [39] 秦阳, 朱彬, 邹嘉南, 等. 南京夏秋季节大气干降水溶性离子特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2016, 37(6): 2025-2033.
QIN Y, ZHU B, ZOU J N, et al. Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in dry deposition in the summer and autumn of Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(6): 2025-2033.
- [40] 银燕, 童尧青, 魏玉香, 等. 南京市大气细颗粒物化学成分分析[J]. *大气科学学报*, 2009, 32(6): 723-733.
YIN Y, TONG Y Q, WEI Y X, et al. The analysis of chemistry composition of fine-mode particles in Nanjing [J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 2009, 32(6): 723-733.
- [41] WANG Y, ZHUANG G S, TANG A H, et al. The ion chemistry and the source of $PM_{2.5}$ aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(21): 3771-3784.
- [42] SEINFELD J H, PANDIS S N, NOONE K. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change [J]. *Physics Today*, 1998, 51(10): 88-90.
- [43] 任丽红, 周志恩, 赵雪艳, 等. 重庆主城区大气 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 来源解析[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(12): 1387-1394.
REN L H, ZHOU Z E, ZHAO X Y, et al. Source apportionment of PM_{10} and $PM_{2.5}$ in urban areas of Chongqing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(12): 1387-1394.
- [44] 张娟, 王炜, 赵颖. 北京市延庆区 $PM_{2.5}$ 中主要水溶性无机离子特征及来源解析[J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(2): 173-182.
ZHANG J, WANG W, ZHAO Y. Characteristics and source analysis of water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ in Yanqing District, Beijing [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, 10(2): 173-182.
- [45] OHTA S, OKITA T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. *Atmospheric Environment Part A: General Topics*, 1990, 24(4): 815-822.
- [46] 苏彬彬, 张智胜, 陶俊, 等. 春季华东高山背景区域 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{2.5-10}$ 中水溶性无机离子特征[J]. *环境科学*, 2015, 36(4): 1195-1201.
SU B B, ZHANG Z S, TAO J, et al. Characteristics of water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5-10}$ in mountain background region of East China in spring [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(4): 1195-1201.
- [47] 张敬巧, 罗达通, 王少博, 等. 聊城市秋季 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征及来源解析[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(4): 617-623.
ZHANG J Q, LUO D T, WANG S B, et al. Characteristics and source analysis water-soluble ions in $PM_{2.5}$ during autumn in Liaocheng City [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(4): 617-623.
- [48] 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 Q, ZHOU Y, CHENG S Y, et al. Study on characteristics and transmission of $PM_{2.5}$ water-soluble ion pollution in typical cities in winter [J]. *Chinese Environmental Science*, 2016, 36(8): 2289-2296.
- [49] ZHENG X Y, LIU X D, ZHAO F H, et al. Seasonal characteristics of biomass burning contribution to Beijing aerosol [J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2005, 48(5): 481-488.
- [50] ZHANG R, JING J, TAO J, et al. Chemical characterization and source apportionment of $PM_{2.5}$ in Beijing: seasonal perspective [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(14): 7053-7074. □