

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2019121803

王羽琴, 李升苹, 陈庆彩, 等. 西安市大气 PM_{2.5} 的化学组分及其来源[J]. 环境化学, 2021, 40(5): 1431-1441.

WANG Yuqin, LI Shengping, CHEN Qingcai, et al. Study on chemical composition and pollution source of atmospheric PM_{2.5} in Xi'an City[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (5): 1431-1441.

西安市大气 PM_{2.5} 的化学组分及其来源*

王羽琴^{1**} 李升苹¹ 陈庆彩¹ 李艳广²

(1. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安, 710021; 2. 中国地质勘探局西安地质调查中心, 西安, 710054)

摘要 西安市是中国北方大气污染最为严重的城市之一, 且大气 PM_{2.5} 会对人类健康造成不利影响, 为研究西安市大气 PM_{2.5} 污染水平, 本文采集 2017 年四季共 121 个大气 PM_{2.5} 样品, 分析其水溶性离子、有机碳 (OC)、元素碳 (EC)、18 种元素含量并解析其来源. 结果表明, 2017 年 PM_{2.5} 年均质量浓度为 (64±45) μg·m⁻³, 冬季浓度最高, 其次为秋季、春季和夏季. NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 Ca²⁺ 是水溶性离子的主要成分, 占总离子浓度的 89%, 并占 PM_{2.5} 年均浓度的 46%, 主要来自二次反应及沙尘. 总元素年均浓度为 (13.95±8.17) μg·m⁻³, 占 PM_{2.5} 的 22%, 其中 Pb、Zn、Cu、As 和 Ni 等元素受到严重的人为污染, 主要源自金属冶炼、工业排放、机动车排放及煤燃烧. OC 与 EC 的年均质量浓度分别为 (13.02±6.69) μg·m⁻³ 和 (3.35±1.17) μg·m⁻³, 年均 OC/EC 比值为 (4.05±1.49), 说明主要受燃料燃烧和机动车排放的影响, 二次有机污染的影响不容忽视. 正矩阵因子分解 (PMF 5.0) 模型结果表明, 西安市大气 PM_{2.5} 的主要污染源来自煤燃烧、机动车排放、二次硝酸盐、二次硫酸盐, 同时受到扬尘、工业和金属过程等的影响. 结合气象因素发现, 不良的气象条件严重影响污染物的扩散、传输与积累.

关键词 PM_{2.5}, 化学组分, 来源解析, 气象因素, 西安市.

Study on chemical composition and pollution source of atmospheric PM_{2.5} in Xi'an City

WANG Yuqin^{1**} LI Shengping¹ CHEN Qingcai¹ LI Yanguang²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, 710021, China;

2. Xi'an Center of Geological Survey, China Geological Survey, Xi'an, 710054, China)

Abstract Xi'an City is one of the most serious air pollution cities in north China, and the atmospheric PM_{2.5} has adverse impacts on human health. To explore the pollution levels of PM_{2.5} in Xi'an City, total 121 daily PM_{2.5} quartz filter samples were collected over the four seasons in 2017. Water-soluble ions, organic carbon (OC), elemental carbon (EC) and 18 elements were analyzed to identify the sources of PM_{2.5} with the positive matrix factorization (PMF) model. The results showed that the annual mean mass concentration of PM_{2.5} in 2017 was (64±45) μg·m⁻³ and the highest concentration was observed in winter, followed by autumn, spring and summer. NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ and Ca²⁺ were dominant water-soluble components, accounting for 89% of the total water-soluble ions and 46% of PM_{2.5} respectively. Water-soluble ions were mainly affected by secondary reactions and dust. The annual mean concentration of total elements was (13.95±8.17) μg·m⁻³, contributing 22%

2019 年 12 月 18 日收稿 (Received: December 18, 2019).

* 国家自然科学基金 (418777354, 41703102) 和陕西省自然科学基金 (2018JM4011, 2019JQ-181) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (418777354, 41703102) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2018JM4011, 2019JQ-181).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 13080932054, E-mail: wangyuqin@sust.edu.cn

to $PM_{2.5}$, which were mainly emitted from metal smelting, industrial emissions, motor vehicle emissions and coal burning. The annual mean mass concentrations of OC and EC were (13.02 ± 6.69) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and (3.35 ± 1.17) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The annual mean OC/EC ratio was (4.05 ± 1.49), indicating the carbonaceous components were mainly emitted from fuel combustion, vehicle emissions and secondary organic pollution. The PMF result showed that, the atmospheric $PM_{2.5}$ in Xi'an city mainly came from coal combustion, motor vehicle emissions, secondary nitrate, secondary sulfate, and it was also affected by dust sources, industrial emission and metal processing. Combining with meteorological parameters, it was found that adverse meteorological conditions significantly affected the diffusion, transmission and accumulation of $PM_{2.5}$.

Keywords $PM_{2.5}$, chemical composition, source apportionment, meteorological parameters, Xi'an.

大气细颗粒物($PM_{2.5}$)是大气中的重要污染物,不仅对大气环境质量^[1-2]有显著影响,而且与人体健康^[3-4]以及全球气候变化^[5]有着紧密的联系。 $PM_{2.5}$ 可通过呼吸系统进入肺部,引起如哮喘,咳嗽等健康问题^[6],甚至引发肺癌等病症导致死亡^[7-9]。大气 $PM_{2.5}$ 可通过吸收和散射太阳辐射直接影响气候,也可通过云凝结核的形式改变云的光学性质和分布而间接影响气候^[10],还可影响城市大气能见度^[11]。另外,大气 $PM_{2.5}$ 可在大气环境中长时间停留产生二次污染,使其可水平输送到其它地区而影响区域大气环境^[12-13]。

大气 $PM_{2.5}$ 是来自天然和人为污染的复杂混合物,包括一次排放和二次形成颗粒物,其化学成分复杂,主要包括水溶性离子、有机碳(OC)、元素碳(EC)和无机元素^[14]。水溶性离子约占大气 $PM_{2.5}$ 的33%—61%^[15],其中,二次离子 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 一般是由大气中的 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 经过二次化学反应生成,主要来自机动车尾气及燃煤排放^[16]。OC和EC约占 $PM_{2.5}$ 的20%—60%^[17],EC主要来源于燃料不完全燃烧,如机动车排放、烹饪、森林大火等^[18];OC的形成过程和来源可分为污染源直接排放的一次有机碳和有机气体经光化学反应等途径生成的二次有机碳^[19-20]。在严重雾霾污染中二次化学组分可以占到 $PM_{2.5}$ 的30%—77%^[16,21]。无机元素是大气 $PM_{2.5}$ 的另一重要成分,可分为地壳元素(如Fe、Al、Ca和Si等)和人为污染元素(如Zn、Pb、Cu、Cr、Ni和Cd等),其中地壳元素对 $PM_{2.5}$ 的贡献约为20%,人为污染元素通常来自各种工业排放,在 $PM_{2.5}$ 中占比约1%—2%,对人体健康存在极大危害^[22-24]。

$PM_{2.5}$ 的来源复杂且污染源的相对贡献因区域和时间的变化而变化,为反映其实际变化与及时调整防治政策需要对 $PM_{2.5}$ 的来源不断更新。目前,国内外已有众多关于 $PM_{2.5}$ 源解析的研究,例如,孟加拉国的半住宅和城市地区 $PM_{2.5}$ 的来源主要是机动车排放和生物质燃烧^[25];印度海得拉巴交通走廊的 $PM_{2.5}$ 主要来自车辆排放和重悬浮粉尘^[26]。京津冀地区 $PM_{2.5}$ 的主要来源是燃煤、交通、扬尘以及二次气溶胶,且近年来从燃煤主导的煤烟型污染转变为燃煤^[27-28]和机动车复合型污染^[21,29]。西安市地区的污染主要受燃煤、机动车排放及二次污染影响^[30],且冬季燃煤供暖会加剧西安当地的空气污染,如对西安冬季严重雾霾时期的 $PM_{2.5}$ 来源研究发现粉尘相关来源(如道路尘、建筑扬尘和沙尘暴)对 $PM_{2.5}$ 的贡献达到46%^[21]。

西安是中国西北的重要工业城市,位于关中平原的中心,是中国污染最严重的地区之一^[31],及时对西安大气 $PM_{2.5}$ 的化学组分及其来源进行研究至关重要。因此,本研究采集西安市2017年全年大气 $PM_{2.5}$ 样品,分析其化学组分,采用正矩阵因子分析(PMF)模型解析其污染源,结合气象条件探究影响西安市大气 $PM_{2.5}$ 的化学组分及其来源的主要因素。通过研究西安市大气环境污染源变化特征,对了解大气 $PM_{2.5}$ 的健康效应及制定环境污染控制措施提供理论支撑,并对后续的大气 $PM_{2.5}$ 的研究具有重要的参考意义。

1 材料与方法(Materials and Methods)

1.1 样品采集

采样点位于陕西科技大学逸夫楼大楼顶(N 34°22'35.07", E 108°58'34.58", 地面高度约30 m),利

用 XT-1025 型智能大流量 PM_{2.5} 采样器(1 m³·min⁻¹, 中国上海新拓分析仪器技术有限公司)采集 2017-04-04—2017-12-29 的日样品共计 121 个(含空白 5 个),其中春季(4 月 4 日—5 月 5 日)、夏季(6 月 24 日—7 月 9 日、8 月 7—21 日)、秋季(10 月 12 日—11 月 11 日)和冬季(11 月 30—12 月 29 日)分别采集有效样品 31、31、27、27 个,具体时间为每天早上 07:00—次日 06:30,采样时长为 23 h 30 min. 采样介质为提前用 450 °C 马弗炉烤焙 6 h 的石英滤膜(PALLLifeScience, TISSUQUARTZ 2500QAT-UP),收集好的 PM_{2.5} 样品用锡纸包裹并放入铝箔袋中于-20 °C 的冰箱中保存直至分析.

1.2 样品分析

有机碳(OC)和元素碳(EC)是利用 Model-4 型半连续 OC/EC 分析仪(Sunset Lab.)通过热光学透射率法进行测量并定量^[31]. 水溶性阴阳离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺和 Ca²⁺)是超声提取并用离子色谱(940 Professional IC Vario, Metrohm)进行测定^[32],步骤简单如下:裁取 3 张直径为 12 mm 的滤膜样品放在 50 mL 的离心管,加入 15 mL 超纯水并超声 30 min,上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后上机测试. 元素组分包括 Si、Na、Al、K、Ti、V、Ni、Cu、Zn、As 等 18 种,分两步进行测定. 首先,从每个样品裁取直径为 5 mm 的滤膜,利用激光烧蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)进行测量^[33]. 每一轮测量时随机抽取一个样品作为标准样品,以获得每个滤膜的相对信号强度(RSI). 其次,用 5 mL 超纯水、2 mL 硝酸(Optima grade, Fisher Scientific)和 1 mL 过氧化氢(Optima grade, Fisher Scientific)将标准石英滤膜样品上的气溶胶颗粒溶解在特氟龙管中用于微波消解,再用 ICP-MS(Thermo Scientific)定量分析^[34]. 最后,对 LA-ICP-MS 和 ICP-MS 获得的 RSI 进行分析计算,从而得到各样品中的元素浓度^[35].

1.3 PM_{2.5} 浓度和气象数据

采样期间的 PM_{2.5} 浓度数据主要从中国环境监测网站(<http://www.zghjjcw.com/>)收集;温度、相对湿度、风速、风向等气象参数主要从 Weather Underground(<https://www.wunderground.com/weather/cn/xi'an>)获得.

1.4 PMF 来源解析

本研究采用美国环境保护局(EPA)的正矩阵因子分解(PMF 5.0)模型对西安市大气 PM_{2.5} 的来源进行解析. 本研究将 PM_{2.5}、OC、EC、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ti、Ca、Si、K、Fe、Al、Mg、Na、Pb、Zn、Mn、Ba、Cu、As、Ni、V、Cr、Cd 的浓度数据输入 EPA PMF 5.0 模型中,经过模型多次运转分析,最终获得影响西安大气 PM_{2.5} 的 7 个主要来源:煤燃烧(31%)、机动车排放(16%)、二次硝酸盐(13%)、二次硫酸盐(9%)、金属过程(7%)、工业排放(4%)、尘源(2%),可解释(92%±27%)的 PM_{2.5} 来源,因子识别等具体细节参考 Wang 等的文章^[35]. 解析过程中,将组分浓度的缺失值用该组分浓度中位值替代,其不确定度为 4 倍的中位数,以降低组分浓度缺失值对模型的影响;将低于方法检测限(MDL)的组分浓度替换为 MDL 的一半,并利用公式(1)^[36]确定各组分的不确定度.

$$\text{Unc.} = K \times \text{Conc.} \quad (1)$$

其中, Unc. 为不确定度; Conc. 为组分浓度; K 为分析不确定度, PM_{2.5}、离子、OC、EC、WSOC、WISOC 的 K 为 5%, 元素组分的 K 为 10%.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 PM_{2.5} 时间序列及质量闭合

大气颗粒物质量闭合可以通过不同成分化合物在大气颗粒物中的占比来估计不同来源气溶胶对环境空气质量的影响^[30]. 按 OM(OC×1.8^[37])、EC、元素和(所测所有元素的浓度之和)以及水溶性离子中的 NH₄⁺、Ca²⁺、NO₃⁻和 SO₄²⁻对 PM_{2.5} 进行质量重组,如图 1 和图 2c 所示. 西安市 PM_{2.5} 年平均浓度为(64±45) μg·m⁻³,范围 15—307 μg·m⁻³,冬季最高,其次为秋季、春季和夏季,原因可能是西安市冬季大规模燃烧煤炭取暖而排放出大量污染物. OM、SO₄²⁻、NO₃⁻及元素在全年对 PM_{2.5} 的贡献较高,分别为 33%、13%、14% 和 20%; SO₄²⁻和 NO₃⁻在春季对 PM_{2.5} 的贡献几乎相同,约为 14%,夏季 SO₄²⁻贡献是 NO₃⁻贡献的 2.67 倍,秋冬两季 NO₃⁻贡献明显高于 SO₄²⁻,主要与燃料燃烧以及机动车排放有关. 无机元素

对 $\text{PM}_{2.5}$ 贡献随着季节变化呈缓慢递减趋势; OM 春夏季对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献明显高于秋冬季; NH_4^+ 和 EC 对 $\text{PM}_{2.5}$ 贡献从春季到秋季呈缓慢递增趋势, 冬季有略微减少; 除 NO_3^- 外, 这些组分对 $\text{PM}_{2.5}$ 的最低贡献均出现在冬季, 更多贡献来源于其它组分, 表明西安市冬季污染源更为复杂. Ca^{2+} 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的年均贡献为 8% 且各季节都较稳定, 明显高于 2014—2015 年西安市的 Ca^{2+} 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献(2%)^[38], 表明道路尘、土壤尘和建筑施工扬尘等对西安市的大气 $\text{PM}_{2.5}$ 的影响日益增加. 从图 2c 可看出, 各化学组分在不同季节对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献有所差异, 说明西安市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 各个季节的污染来源不同, 影响其化学成分的因素也不同.

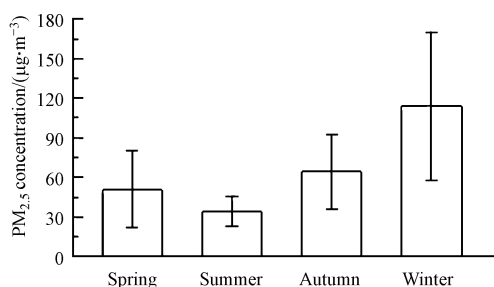


图 1 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的季节变化

Fig.1 Seasonal variations of the concentrations of $\text{PM}_{2.5}$

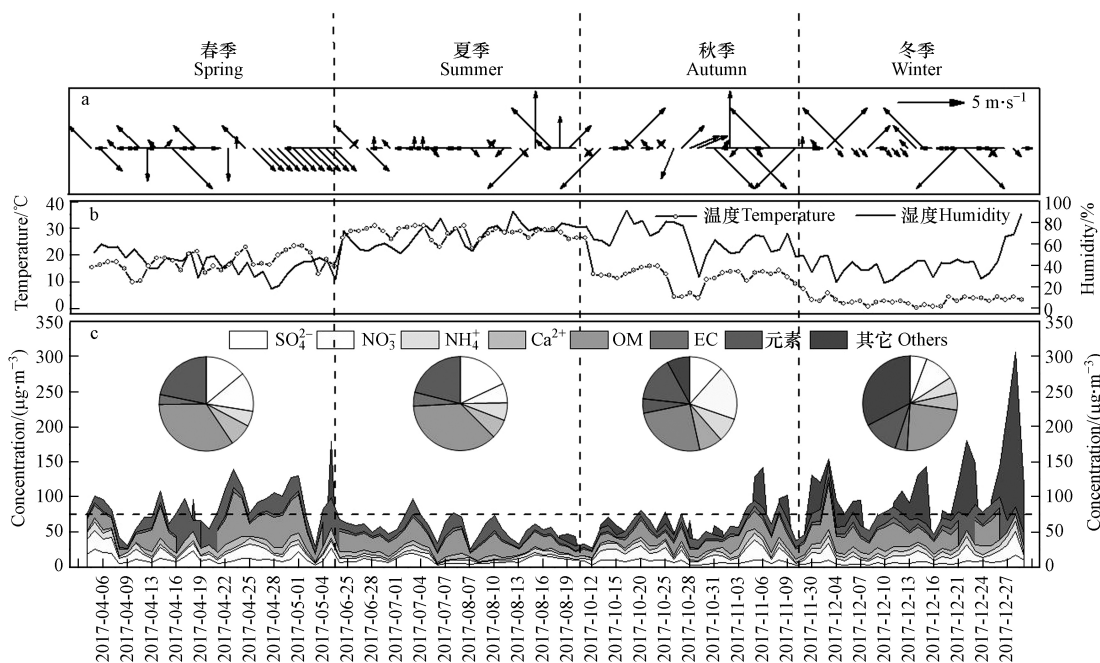


图 2 (a)和(b)气象因素(风速、风向、温度、湿度)时间变化序列;(c) $\text{PM}_{2.5}$ 质量闭合

Fig.2 (a) and (b) Time series of the meteorological parameters including wind speed vectors, temperature, humidity; (c) the closure of $\text{PM}_{2.5}$ mass

2.2 化学组分污染特征

2.2.1 水溶性阴阳离子

本研究中, NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 是西安市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的主要组分, 占总离子浓度的 89%, 并占 $\text{PM}_{2.5}$ 年均浓度的 46%. 如图 3 所示, 春季 Ca^{2+} 平均浓度高于冬季、秋季和夏季; 春季浓度高与春季易发生扬沙及浮尘天气有关, 如 2017-04-18 和 2017-04-19 的沙尘事件可能会造成 Ca^{2+} 及其他化学组分的春季平均浓度升高. Cl^- 和 K^+ 的浓度变化与本溪市^[39] 的趋势一致, 均为冬季最高, 夏季最低. 两个城市都属于综合性工业城市, 影响 Cl^- 和 K^+ 的浓度变化的因素可能相同, 冬季浓度最高可能与煤燃烧有关^[40], 而春季可能与风沙较大有关. NH_4^+ 和 NO_3^- 均呈现春季高夏季低且夏季至冬季呈递增趋势. SO_4^{2-} 从春季到冬季呈递减趋势, 春季最高可能源自春季沙尘携带大量硫酸盐^[41], 夏季由于高温(如

图 2b) 与强光照不利于二次 NO₃⁻ 与 NH₄⁺ 的生成但有利于二次 SO₄²⁻ 的生成. 王念飞等^[42] 研究发现 NO₃⁻ 平均浓度高于 SO₄²⁻, 与本研究的結果相符, 原因可能是机动车保有量的日益增加及政府近年来一系列的节能减排措施的执行. [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 的年均值为 (1.19±0.68), 可能是移动源增加和固定源减少双重作用的结果^[43]. [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 比值呈现冬季 (1.79±0.50) > 秋季 (1.62±0.53) > 春季 (1.04±0.40) > 夏季 (0.46±0.27) 的变化趋势, 表明西安市夏季 PM_{2.5} 主要受固定源影响, 其他季节主要受移动源影响.

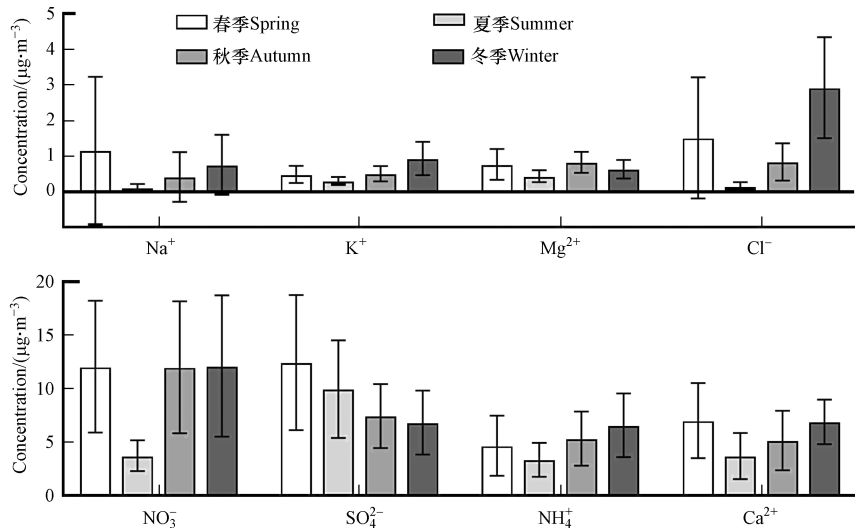


图 3 PM_{2.5} 中各离子浓度的季节变化

Fig.3 Seasonal variations of the concentrations of water-soluble ions in PM_{2.5}

2.2.2 元素

本研究主要分析 PM_{2.5} 中 18 种元素浓度的季节变化特征, 结果见图 4. 元素总浓度范围为 2.65—60.05 µg·m⁻³, 对 PM_{2.5} 的贡献为 4%—96%, 且年均浓度为 (13.95±8.17) µg·m⁻³, 占 PM_{2.5} 的 22%. 春冬两季各元素浓度高于夏秋两季, 变化规律与 PM_{2.5} 有所不同, 说明西安市在不同季节里 PM_{2.5} 中无机元素含量不稳定. Ti、Ca、Si、K、Fe、Al、Mg、Na 是地壳代表元素^[44-45], 主要来自土壤和扬尘^[46-47] 及钢铁等冶金行业^[48] 的大气排放. Pb、Zn、Cu、As、Ni 等与人为污染有关^[49], 最低浓度多出现在夏季. Zn 是人为污染元素中浓度最高的, 在不同季节 PM_{2.5} 中的含量均高于 0.1%, 可能是由橡胶材质材料磨损和镀锌材料产生^[46, 50-51], 也可能与垃圾和废物燃烧相关^[52]. As、Ni、Cu 排放规律差异不大, 主要受金属冶炼和工业排放的影响^[53-54], Cu 的浓度高于 As 和 Ni, 可能是机动车排放对 Cu 贡献较大^[55]. Pb 是机动车排放的重要标志之一^[56-57], 然而近年来含 Pb 汽油的禁用导致大气中 Pb 的含量降低. 目前的研究发现 Pb 主要源自化石燃料燃烧^[58], 燃煤中有 20% 的灰铅, 其中 1/3 的 Pb 排入大气形成颗粒物^[51], 本研究中 Pb 的浓度最高值出现在冬季, 主要受冬季煤燃烧影响.

2.2.3 有机碳/元素碳

有机碳和元素碳的年均质量浓度分别为 (13.02±6.69) µg·m⁻³ 和 (3.35±1.17) µg·m⁻³, 其变化特征见图 5. EC 与 PM_{2.5} 的变化趋势一致, 春、夏、秋季浓度变化不大, 表明西安市一次排放较为稳定; 冬季最高为 (4.88±1.97) µg·m⁻³, 显著高于其他三季, 可能是受机动车尾气排放和集中供暖燃煤排放共同影响. OC 的季节变化与 EC 不同, 春季最高为 (15.62±5.84) µg·m⁻³, 其次为冬季 > 夏季 > 秋季的污染特征. 对比西安市 2015 年供暖期 OC (25.7±20.7) µg·m⁻³ 与 EC (10.8±7.0) µg·m⁻³ 浓度^[59] 发现, 2017 年 OC 与 EC 平均浓度分别下降 39% 和 55%, 表明西安市的燃煤控制对减少大气 PM_{2.5} 排放效果显著. 结合 OC/EC 值发现, 年均值 (4.05±1.49), 波动范围 1.51—10.02, 显示出西安大气的二次污染现象^[60-61] 较为突出. 秋季 OC/EC 值最小, 仅有 (2.97±0.85), 说明秋季主要受机动车排放影响; 冬季为 (3.42±1.00), 说明冬季碳气溶胶污染主要由燃煤等燃料燃烧及机动车尾气排放导致^[20, 62]. OC 和 OC/EC 的最高均值都在春季出现, 春季的主导风向为风速较高的东南风 (图 2a), 说明可能由含碳气溶胶的远距离传输导致.

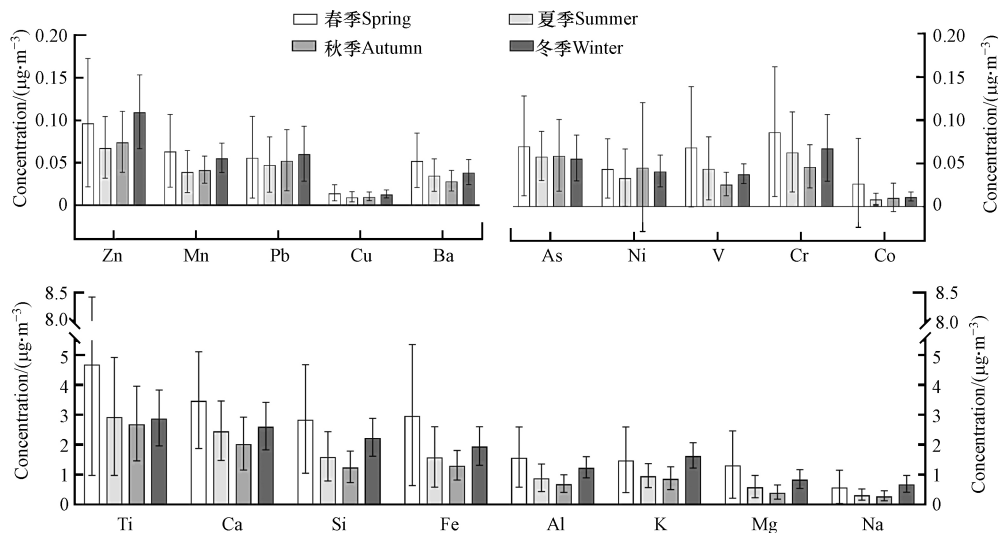


图4 各元素的季节变化特征

Fig.4 Seasonal variations of the concentrations of metals

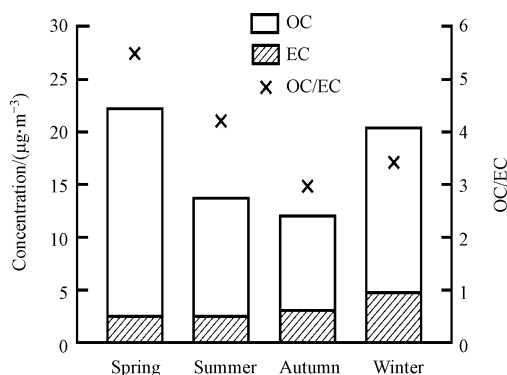


图5 OC、EC 的浓度及 OC/EC 的季节变化

Fig.5 Seasonal variations of the concentrations of OC, EC and OC to EC ratio

2.3 PM_{2.5} 来源解析

2.3.1 源季节变化特征

PM_{2.5} 源浓度贡献具有显著的季节性特征, 如图 6 所示. 春季尘源贡献最高, 达到 $(2.57 \pm 2.26) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 可能归因于 2017 年春季的几次沙尘暴事件, 如 2017-04-18 和 2017-04-19; 冬季煤燃烧贡献最高, 达到 $(58.07 \pm 32.50) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 说明是由寒冷季节大量燃煤集中供暖导致. 工业排放的季节变化不明显, 全年波动较为稳定, 但仍能看出冬季的平均贡献有所降低, 说明西安市的工业水平较为稳定. 金属过程呈现全年递增趋势, 冬高春低, 平均质量浓度范围为 $(2.23 \pm 3.64) - (7.75 \pm 5.65) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 可能受金属制造业影响. 二次硝酸盐的季节变化呈现季节锯齿状, 春高夏降秋增冬落, 平均质量浓度分别为 (13.24 ± 12.86) 、 (0.84 ± 3.02) 、 (14.66 ± 10.83) 、 $(8.33 \pm 9.95) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 夏季贡献最低可能是夏季高温(如图 2b)天气利于颗粒态硝酸盐分解为气态硝酸和氨; 二次硫酸盐的季节变化特征呈现夏季最高, 春季次之, 秋冬两季大幅降低的趋势, 夏季最高源于高温高湿(如图 2b)的气象条件利于硫酸盐颗粒的产生; 二次硫酸盐和硝酸盐冬季贡献较低, 说明燃煤锅炉的超低改造以及低温低湿(如图 2b)的气象条件共同导致. 机动车排放的季节变化特征呈现全年逐渐递增的趋势, 但冬季相比秋季增幅较低, 平均质量浓度范围为 $(7.21 \pm 9.2) - (12.67 \pm 5.39) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 表明虽然机动车保有量不断增加, 但政府在冬季机动车的限行措施对机动车排放降低有突出贡献.

2.3.2 源季节变化的影响因素

图 7 为全年不同季节各个源对 PM_{2.5} 的贡献百分比. 春季煤燃烧和二次硝酸盐对 PM_{2.5} 的贡献达到 47%, 几乎是其他污染源的贡献总和; 二次硫酸盐、机动车排放的贡献亦不可忽视, 达到 29%. 结合气象条件(详见图 2a)发现, 春季主导风向为风速相对较高的东南风, 处于下风向的西安地区可能受污

染传输影响. 夏季 PM_{2.5} 主要来自二次硫酸盐和机动车排放, 贡献分别达到 34% 和 27%, 煤燃烧贡献最低, 仅有 2%, 夏季北风是主导风向, 风速 2—6 m·s⁻¹. 秋季 PM_{2.5} 的贡献与春季相似, 均为二次硝酸盐、煤燃烧贡献较高, 机动车排放次之. 秋季没有主导风向, 表明秋季存在较为复杂的潜在污染源; 且 4—6 m·s⁻¹ 的风速有利于污染物的扩散与传输; 复杂风向与较高风速相结合导致秋季 PM_{2.5} 浓度相对较低.

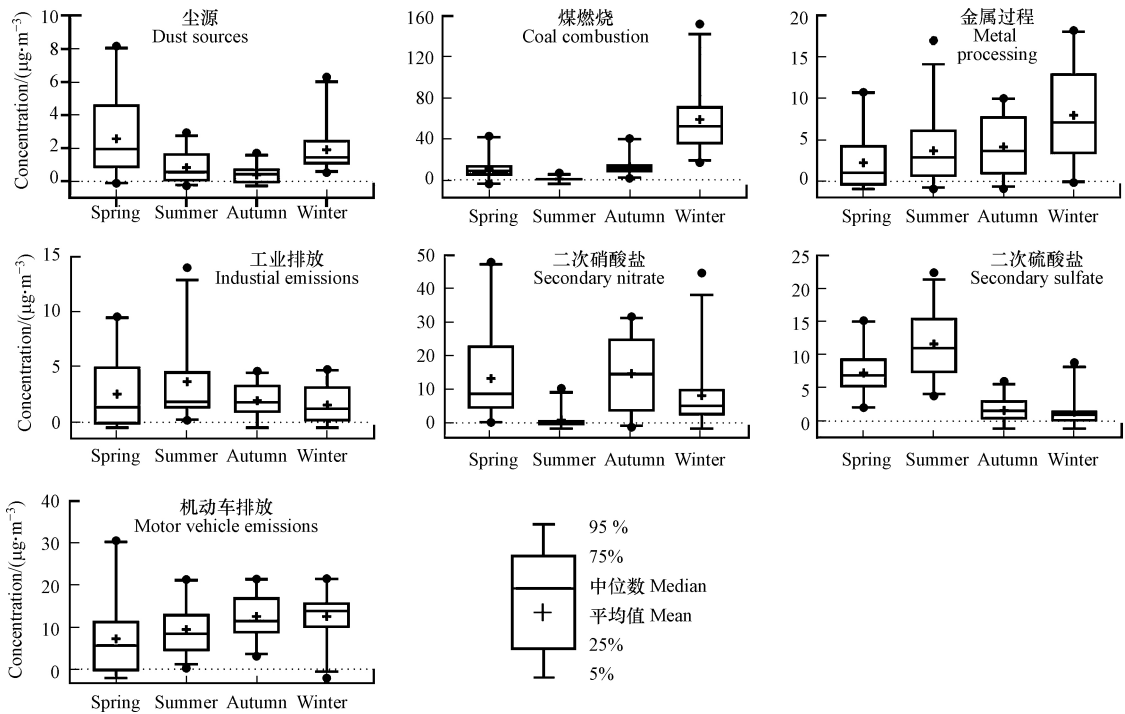


图 6 PM_{2.5} 源贡献的季节变化

Fig.6 Seasonal variations of the seven factor contributions to PM_{2.5}

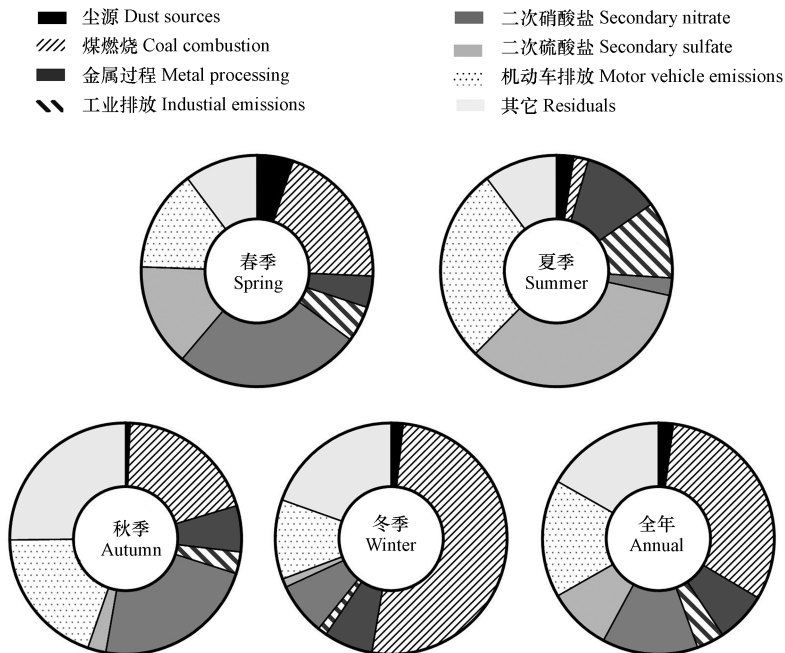


图 7 不同源对 PM_{2.5} 的贡献的季节变化

Fig.7 Seasonal percentage of different factors to PM_{2.5}

冬季煤燃烧的贡献最高, 达到 51%; 此外, 机动车排放贡献 11%, 其他污染源贡献 20%. 冬季主导风向为较低风速的东南风, 且冬季大气层结稳定, 混合层高度相对较低, 不利于污染物扩散, 说明冬季的污染多是本地污染的排放累积.

3 结论(Conclusion)

为研究西安市大气 PM_{2.5} 污染水平及其来源,本文采集 2017 年四季共 121 个大气 PM_{2.5} 样品,分析其水溶性离子、有机碳、元素碳和元素,并利用正矩阵因子分析解析其来源.通过研究获得以下主要结论:

(1)2017 年 PM_{2.5} 的年均值为(64±45) μg·m⁻³,范围 15—307 μg·m⁻³;冬季最高,其次为秋季、春季和夏季;OM、SO₄²⁻、NO₃⁻及元素对 PM_{2.5} 的贡献分别为 33%、13%、14% 和 20%;Ca²⁺对 PM_{2.5} 的年均贡献为 8%,且各季节贡献较为稳定.

(2)西安市 PM_{2.5} 的水溶性离子中SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺和 Ca²⁺占总水溶性离子的 89%,占 PM_{2.5} 的 46%;主要受扬尘、机动车排放、煤燃烧及二次污染影响.

(3)西安市 PM_{2.5} 中总元素年均浓度为(13.95±8.17) μg·m⁻³,占 PM_{2.5} 年均浓度的 22%.Pb、Zn、Mn、Ba、Cu、As、Ni、V 和 Cr 等元素主要来自人为排放,如金属冶炼、工业排放、机动车及煤燃烧.

(4)EC 冬季浓度最高,达到(4.88±1.97) μg·m⁻³;OC 春季浓度最高,达到(15.62±5.84) μg·m⁻³;OC/EC 的年均值为(4.05±1.49),表明碳气溶胶主要来自燃料燃烧、机动车排放及二次污染.

(5)2017 年西安市大气 PM_{2.5} 主要受煤燃烧、机动车排放、二次硝酸盐和二次硫酸盐影响,同时受气象因素如风速风向影响显著,且冬季污染最为严重.

参考文献 (References)

- [1] 沈铁迪,王体健,陈璞琬,等.南京城区夏秋季能见度与PM_{2.5}化学成分的关系[J].中国环境科学,2015,35(3):652-658.
SHEN T D, WANG T J, CHEN P L, et al. Relationship between visibility of summer and autumn in Nanjing urban area and chemical composition of PM_{2.5} [J]. Chinese Environmental Science, 2015, 35(3): 652-658 (in Chinese).
- [2] KAUFMAN Y J, TANRE D, BOUCHER O. Satellite view of aerosols in the climate system [J]. Nature, 2002, 419(6903): 215-223.
- [3] 王晴晴,马永亮,谭吉华,等.北京市冬季PM_{2.5}中水溶性重金属污染特征[J].中国环境科学,2014,34(9):2204-2210.
WANG Q Q, MA Y L, TAN J H, et al. Characterization of water-soluble heavy metals of PM_{2.5} during winter in Beijing [J]. Chinese Environmental Science, 2014, 34(9): 2204-2210 (in Chinese).
- [4] TIE X X, WU D, BRASSEUR G. Lung cancer mortality and exposure to atmospheric aerosol particles in Guangzhou, China [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(14): 2375-2377.
- [5] SLOANE C S, WATSON J, CHOW J, et al. Size-segregated fine particle measurements by chemical species and their impact on visibility impairment in Denver [J]. Atmospheric Environment, Part A. General Topics, 1991, 25(5/6): 1013-1024.
- [6] 戴海夏,宋伟民.大气PM_{2.5}的健康影响[J].国外医学:卫生学分册,2001,28(5):299-303.
DAI H X, SONG W M. Health effects of atmospheric PM_{2.5} [J]. Foreign Medicine: Health Section, 2001, 28(5): 299-303 (in Chinese).
- [7] ANALITIS A, KATSOYANNI K, DIMAKOPOULOU K, et al. Short-term effects of ambient particles on cardiovascular and respiratory mortality [J]. Epidemiology, 2006, 17(2): 230-233.
- [8] 陶燕,刘亚梦,米生权,等.大气细颗粒物的污染特征及对人体健康的影响[J].环境科学学报,2014,34(3):592-597.
TAO Y, LIU Y M, MI S Q, et al. Atmospheric pollution characteristics of fine particulate and their impact on human health [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(3): 592-597 (in Chinese).
- [9] POPE C A, DOCKERY D W. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2006, 56(6): 709-742.
- [10] POPE C, BUMETT R, THUN M, et al. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long term exposure to fine particulate air pollution [J]. Journal of the American Medical Association, 2002, 287(9): 1132-1141.
- [11] TOON O B. How pollution suppresses rain [J]. Science, 2000, 28(710): 1763-1765.
- [12] 李军,杨秀山,彭永臻.微生物与水处理工程[M].北京:化学工业出版社,2002:378-379.
LI J, YANG X S, PENG Y Z. Microbiology and Water Treatment Engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 378-379 (in Chinese).
- [13] CHEN Q C, WANG M M, SUN H Y, et al. Enhanced health risks from exposure to environmentally persistent free radicals and the oxidative stress of PM_{2.5} from Asian dust storms in Erenhot, Zhangbei and Jinan, China [J]. Environment International, Part 1, 2018, 121: 260-268.
- [14] 杨复沫,贺克斌,马永亮,等.北京PM_{2.5}化学物种的质量平衡特征[J].环境化学,2004,23(3):326-333.

- YANG F M, HE K B, MA Y L, et al. Beijing PM_{2.5} quality balance characteristics of chemical species [J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(3): 326-333(in Chinese).
- [15] 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.
- [16] 吴明, 吴丹, 夏俊荣, 等. 成都冬季PM_{2.5}化学组分污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2019, 40(1): 76-85.
WU M, WU D, XIA J R, et al. Analysis of pollution characteristics and sources of PM_{2.5} chemical components in Chengdu in winter [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(1): 76-85(in Chinese).
- [17] TURPIN B J, SAXENA P, ANDREWS E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: Problems and prospects [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(18): 2983-3013.
- [18] TURPIN B J, HUNTZICKER J J. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: A descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations [J]. *Atmospheric Environment, Part A. General Topics*, 1991, 25(2): 207-215.
- [19] 崔虎雄, 吴迺名, 段玉森, 等. 上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算 [J]. *环境科学*, 2013, 34(5): 2003-2009.
CUI H X, WU Y M, DUAN Y S, et al. Secondary aerosol formation through photochemical reactions estimated by using air quality monitoring data in the downtown of Pudong, Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(5): 2003-2009(in Chinese).
- [20] 吴琳, 冯银厂, 戴莉, 等. 天津市大气中PM₁₀、PM_{2.5}及其碳组分污染特征分析 [J]. *中国环境科学*, 2009, 29(11): 1134-1139.
WU L, FENG Y C, DAI L, et al. Characteristics of PM₁₀, PM_{2.5} and their carbonaceous species in Tianjin City [J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(11): 1134-1139(in Chinese).
- [21] HUANG R J, ZHANG Y, BOZZETTI C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014, 514: 218-222.
- [22] GAO J J, TIAN H Z, CHENGK, et al. The variation of chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ and formation causes during two haze pollution events in urban Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 107: 1-8.
- [23] LONATI G, GIUGLIANO M, BUTELLI P, et al. Major chemical components of PM_{2.5} in Milan (Italy) [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(10): 1925-1934.
- [24] VECCHI R, MARCAZZAN G, VALLI G, et al. The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM₁ and PM_{2.5} concentration and composition in the urban area of Milan (Italy) [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(27): 4437-4446.
- [25] BEGUM B A, KIM E, BISWAS S K, et al. Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bangladesh [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(19): 3025-3038.
- [26] GUMMENENI S, YUSUP Y B, CHAVALI M, et al. Source apportionment of particulate matter in the ambient air of Hyderabad City, India [J]. *Atmospheric Research*, 2011, 101(3): 752-764.
- [27] WANG H L, ZHUANG Y H, WANG Y, et al. Long-term monitoring and source apportionment of PM_{2.5}/PM₁₀ in Beijing, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(11): 1323-1327.
- [28] ZHENG M, SALMON L G, SCHAUER J J, et al. Seasonal trends in PM_{2.5} source contributions in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(22): 3967-3976.
- [29] 杨妍妍, 李金香, 梁云平, 等. 应用受体模型(CMB)对北京市大气PM_{2.5}来源的解析研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(9): 2693-2700.
YANG Y Y, LI J X, LIANG Y P, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by the chemical mass balance [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(9): 2693-2700(in Chinese).
- [30] DAI Q L, BI X H, LIU B S, et al. Chemical nature of PM_{2.5} and PM₁₀ in Xi'an, China: Insights into primary emissions and secondary particle formation [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 155-166.
- [31] 孙浩堯, 陈庆彩, 牟臻, 等. 西安地区PM_{2.5}中环境持久性自由基(EPFRs)性质及来源研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(1): 197-203.
SUN H Y, CHEN Q C, MU Z, et al. Study on the properties and sources of environmental persistent free radicals (EPFRs) in PM_{2.5} in Xi'an [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(1): 197-203(in Chinese).
- [32] 张程, 于兴娜, 安俊琳, 等. 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*, 2017, 38(12): 4932-4942.
ZHANG C, YU X N, AN J L, et al. Aerosol chemical characteristics for different air pollution levels in North Suburban Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12): 4932-4942(in Chinese).
- [33] CHEN Q C, SUN H Y, WANG M M, et al. Dominant fraction of EPFRs from nonsolvent-extractable organic matter in fine particulates over Xi'an, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(17): 9646-9655.
- [34] HSIEH Y K, CHEN L K, HSIEH H F, et al. Elemental analysis of air borne particulate matter using an electrical low-pressure impactor and laser ablation/inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(7): 1502-1508.
- [35] WANG Y Q, LI S P, WANG M M, et al. Source apportionment of environmentally persistent free radicals (EPFRs) in PM_{2.5} over Xi'an, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689: 193-202.

- [36] WANG Y Q, ZHANG Y, SCHAUERB J J, et al. Relative impact of emissions controls and meteorology on air pollution mitigation associated with the Asia-Pacific Economic Cooperation (APEC) conference in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571(15): 1467-1476.
- [37] TURPIN B J, LIM H J. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, 35(1): 602-610.
- [38] 刘立忠, 薛梁磊, 韩婧, 等. 西安市全年中PM_{2.5}水溶性无机离子变化特征 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2402-2405.
LIU L Z, XUE L L, HAN J, et al. Annual variation of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Xi'an [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(4): 2402-2405 (in Chinese).
- [39] 张敬巧, 王涵, 胡君, 等. 本溪市PM_{2.5}中水溶性离子季节性变化特征及来源分析 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(2): 246-252.
ZHANG J Q, WANG H, HU J, et al. Seasonal variation and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} in Benxi City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(2): 246-252 (in Chinese).
- [40] 闫才青, 郑玫, 张远航. 大气棕色碳的研究进展与方向 [J]. *环境科学*, 2014, 35(11): 4404-4414.
YAN C Q, ZHENG M, ZHANG Y H. Research progress and direction of atmospheric brown carbon [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(11): 4404-4414 (in Chinese).
- [41] 郭振东, 朱彬, 王红磊, 等. 长江三角洲霾天气PM_{2.5}中水溶性离子特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(3): 928-938.
GUO Z D, ZHU B, WANG H L, et al. Characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} in the haze weather over in Yangtze River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(3): 928-938 (in Chinese).
- [42] 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 (in Chinese).
- [43] 廖楠. 沈阳市冬季典型污染过程水溶性离子变化特征分析 [J]. *绿色科技*, 2017, 8(10): 45-48.
LAO N. Analysis on the characteristics of Water-Soluble Ion changes in typical pollution process in Shenyang City in winter [J]. *Green Technology*, 2017, 8(10): 45-48 (in Chinese).
- [44] 李伟芳, 白志鹏, 史建武, 等. 天津市环境空气中细粒子的污染特征与来源 [J]. *环境科学研究*, 2010, 23(4): 394-400.
LI W F, BAI Z P, SHI J W, et al. Pollution characteristics and sources of fine particulate matter in ambient air in Tianjin City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(4): 394-400 (in Chinese).
- [45] 张丹, 张卫东, 蒋昌潭, 等. 重庆市春季大气中PM₁₀元素污染特征 [J]. *环境科学技术*, 2007, 30(5): 38-40.
ZHANG D, ZHANG W D, JIANG C T, et al. Element pollution feature of PM₁₀ in spring of Chongqing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 30(5): 38-40 (in Chinese).
- [46] 朱坦, 冯银厂. 大气颗粒物来源解析: 原理、技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
ZHU T, FENG Y C. Analysis of sources of atmospheric particles: principles, techniques and applications[M]. Beijing: Science Press, 2012 (in Chinese).
- [47] 郑永杰, 吕键. PM_{2.5}中无机元素的污染特征和来源分析 [J]. *科学技术与工程*, 2015, 15(30): 58-62.
ZHENG Y J, LV J. Pollution characteristics and source analysis of inorganic elements in PM_{2.5} [J]. *Science Technology and Engineering*, 2015, 15(30): 58-62 (in Chinese).
- [48] 杨麒, 傅致严, 刘湛, 等. 郴州市大气PM_{2.5}中无机元素污染特征及来源分析 [J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2015, 15(30): 58-62.
YANG Q, FU Z Y, LIU Z, et al. Characteristics and sources of inorganic elements in atmospheric PM_{2.5} at Chenzhou City [J]. *Journal of Hunan University(Natural Sciences)*, 2015, 15(30): 58-62 (in Chinese).
- [49] 贺克斌, 杨复沫, 段凤魁, 等. 大气颗粒物与区域复合污染[M]. 北京: 科学出版社, 2011, 96-206.
HE K B, YANG F M, DUAN F K, et al. Atmospheric particulate matter and regional composite pollution[M]. Beijing: Science Press, 2011: 96-206 (in Chinese).
- [50] 陶俊, 张仁健, 段菁春, 等. 北京城区PM_{2.5}中致癌重金属季节变化特征及其来源分析 [J]. *环境科学*, 2014, 35(2): 411-417.
TAO J, ZHANG R J, DUAN J C, et al. Seasonal variation of carcinogenic heavy metals in PM_{2.5} and source analysis in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(2): 411-417 (in Chinese).
- [51] SRIMURUGANANDAM B, NAGENDRA S M S. Chemical characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations emitted by heterogeneous traffic [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(17): 3144-3157.
- [52] 赵金平, 谭吉华, 毕新慧, 等. 广州市灰霾期间大气颗粒物中无机元素的质量浓度 [J]. *环境化学*, 2008, 27(3): 322-326.
ZHAO J P, TAN J H, BI X H, et al. Mass concentration of inorganic elements in atmospheric particulates during ash in Guangzhou [J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(3): 322-326 (in Chinese).
- [53] DUAN J, TAN J. Atmospheric heavy metals and arsenic in China: Situation, sources and control policies [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 74(2): 93-101.
- [54] 汤莉莉, 汤蕾, 花艳, 等. 苏南三市秋冬PM_{2.5}中水溶性离子和元素特征及源解析 [J]. *大气科学学报*, 2015, 38(5): 686-693.

- TANG L L, TANG L, HUA Y, et al. Characteristics and source apportionment of water-soluble ions and elements in PM_{2.5} in three cities of South Jiangsu in autumn and winter [J]. *Journal of Atmospheric Sciences*, 2015, 38(5): 686-693 (in Chinese).
- [55] HUANG S, TU J, LIU H, et al. Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(36): 5781-5790.
- [56] 洪也, 马雁军, 李潮流, 等. 沈阳冬季灰霾日大气颗粒物元素粒径分布特征 [J]. *环境科学研究*, 2011, 24(6): 637-644.
HONG Y, MA Y J, LI C L, et al. Particle size distribution characteristics of atmospheric particulate matter in Shenyang winter ash day [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(6): 637-644 (in Chinese).
- [57] 王丹璐, 张有贤, 牛武江. 兰州市冬季细颗粒中微量金属元素及无机可溶性离子来源分析 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(8): 3944-3954.
WANG D L, ZHANG Y X, NIU W J. Source analysis of trace metal elements and inorganic water-soluble ions in atmospheric fine particles in Lanzhou during winter [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(8): 3944-3954 (in Chinese).
- [58] 杨卫芬, 银燕, 魏玉香, 等. 霾天气下南京PM_{2.5}中金属元素污染特征及来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2010, 30(1): 12-17.
YANG W F, YIN Y, WEI Y X, et al. Characteristics and sources of metal elements in PM_{2.5} during hazy days in Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(1): 12-17 (in Chinese).
- [59] 张璐, 王格慧, 王佳媛, 等. 西安供暖前后细颗粒物化学特征及棕碳吸光特性 [J]. *地球环境学报*, 2017, 8(5): 451-458.
ZHANG L, WANG G H, WANG J Y, et al. Chemical composition of fine particulate matter and optical properties of brown carbon before and during heating season in Xi'an [J]. *Journal of Earth Environment*, 2017, 8(5): 451-458 (in Chinese).
- [60] SCHAUER J J, KLEEMAN M J, CASS G R, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 5.C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1169-1180.
- [61] CHOW J C, WATSON J G, LU Z, et al. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(12): 2079-2112.
- [62] 赵辉, 郑友飞, 吴晓云, 等. 我国典型区域PM_{2.5}化学组分特征及来源解析 [J]. *科学技术与工程*, 2014, 14(31): 129-135.
ZHAO H, ZHENG Y F, WU X Y, et al. PM_{2.5} chemical component characteristics and source apportionment in our domestic typical areas [J]. *Science Technology and Engineering*, 2014, 14(31): 129-135 (in Chinese).