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.9
第41卷 第9期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第9期
2020年9月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第9期 2020年9月
Vol.41, No.9 Sep., 2020

基于高分辨率 MARGA 分析成都市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征

尹寒梅, 陈军辉*, 冯小琼, 姜涛, 钱骏, 刘政
(四川省生态环境科学研究院, 成都 610041)

摘要: 利用高分辨率 MARGA 对 2019 年成都市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子展开连续监测,结合气象参数分析水溶性离子污染特征. 结果表明,MARGA 监测的 8 种水溶性离子质量浓度与 $PM_{2.5}$ 变化趋势一致,水溶性离子年均浓度为(23.1 ± 13.6) $\mu g \cdot m^{-3}$,在 $PM_{2.5}$ 中占比为 48.6%,表明水溶性离子为 $PM_{2.5}$ 重要组分. 各离子质量浓度大小顺序依次为: NO_3^-、SO_4^{2-}、NH_4^+、Cl^-、Ca^{2+}、K^+、Mg^{2+} 和 Na^+,其中二次离子(NO_3^-、SO_4^{2-} 和 NH_4^+)年均质量浓度为(20.2 ± 2.7) $\mu g \cdot m^{-3}$,在水溶性离子占比为 87.2%. 水溶性离子质量浓度季节变化趋势为: 冬季 > 春季 ≈ 秋季 > 夏季,逐月变化呈"U"型, 1 月和 12 月浓度最高, 6 ~ 8 月浓度最低. 无论有无降雨,能见度均随水溶性离子浓度的增加呈幂指数递减规律,且 SNA 为首要影响因素. 降小雨(日累计降雨量 < 10 mm)对水溶性离子无清除作用,中雨及以上时清除作用显著. SNA 在 0.01 水平上显著相关(两两之间相关系数均大于 0.7),表明二次离子生成机制及在大气中演变过程具有较高的相似性. 硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR)年均值分别为 0.42 和 0.12,与温度和 O_3 均呈负相关性,与湿度均呈正相关性,表明 SO_4^{2-} 来源主要为液相非均相氧化反应,NO_3^- 来源主要为夜间非均相氧化反应. 阳离子和阴离子电荷比(CE/AE)年均值为 1.2,二次离子中和率(NR)年均值为 1.1,表明气溶胶整体呈弱碱性. 成都市大气环境处于富氨状态,二次离子存在形式主要为 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3.

关键词: 水溶性离子; 二次离子; $PM_{2.5}$; 气象参数; 成都市
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)09-3889-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202003042

Analysis of Characteristics of Water-soluble Ions in $PM_{2.5}$ in Chengdu Based on the MARGA

YIN Han-mei, CHEN Jun-hui*, FENG Xiao-qiong, JIAN Tao, QIAN Jun, LIU Zheng
(Sichuan Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Water-soluble ions in $PM_{2.5}$ were serially on-line monitored using the MARGA sampling and measurement system in Chengdu in 2019. Pollution characteristics of water-soluble ions were analyzed using the meteorological monitoring data. The results show that variations in the concentrations of eight water-soluble ions were consistent with the variations in $PM_{2.5}$ in Chengdu. The annual average mass concentration of the total water-soluble ions was (20.2 ± 12.7) $\mu g \cdot m^{-3}$, accounting for 48.6% of the $PM_{2.5}$ mass, which indicates that water-soluble ions were the major components of $PM_{2.5}$. The mass concentrations of all the ions were in the order of $NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > Cl^- > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} > Na^+$. The annual average mass concentration of secondary ions was (20.2 ± 12.7) $\mu g \cdot m^{-3}$, accounting for 87.2% of total water-soluble ions. The concentrations of total water-soluble ions in different seasons were in the order of winter > spring ≈ autumn > summer. Monthly variations in total water-soluble ion concentrations followed a U-shaped curve; mass concentrations were the highest in January and December and lowest from June to August. Monthly variations in the concentrations of NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Cl^-, Na^+, and K^+ were consistent with the total water-soluble ion concentrations, while the concentrations of Ca^{2+} and Mg^{2+} were the highest in June. Visibility declined with the increase in the concentration of water-soluble ions, especially secondary water-soluble ions regardless of the rainfall. Light rain (accumulated rainfall in 24 h < 10 mm) had no scavenging effect on water-soluble ions, while moderate and heavy rainfall had a significant effect. There was a significant positive correlation between NO_3^-, SO_4^{2-}, and NH_4^+ (all the correlation coefficients were over 0.7), indicating that the mechanisms of evolution of secondary water-soluble ions in the atmosphere are highly similar to each other. The annual mean values of SOR and NOR were 0.42 and 0.12, respectively, which were negatively correlated with temperature and O_3 and positively correlated with humidity, indicating that the main source of SO_4^{2-} was heterogeneous oxidation reactions in the liquid phase and the main source of NO_3^- was heterogeneous oxidation reactions at night. The annual mean values of CE/AE and NR were 1.2 and 1.1, respectively, indicating that most aerosols in the study area were relatively alkaline. The atmospheric environment of Chengdu is rich in ammonia; thus, $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4NO_3 were the main forms of secondary ions.

Key words: water-soluble ions; secondary ions; $PM_{2.5}$; meteorological parameters; Chengdu

大气 $PM_{2.5}$(细颗粒物)是指环境空气中空气动力学当量直径小于或等于 2.5 μm 的颗粒物,由于其能较长时间悬浮于空气中,对空气质量、人体健康具有重要影响[1~5]. $PM_{2.5}$ 中主要包含有机碳、元素

收稿日期: 2020-03-04; **修订日期**: 2020-04-01
基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0214006)
作者简介: 尹寒梅(1991 ~),女,硕士,主要研究方向为大气污染防治,E-mail: hanmeiyin@126.com
* 通信作者,E-mail: 9503062@qq.com

碳、水溶性离子、地壳元素及微量元素等,水溶性离子是其重要组成部分,主要包含 F^-、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等离子,在 $PM_{2.5}$ 中占比高达 60% 以上[6,7]. 由于水溶性离子具有亲水性,对云的宏观特征[8]、大气能见度和降水酸碱度等具有重要影响[9~11],因此对 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的研究具有重要意义.

以往研究主要集中于离线膜采样方法,该方法存在周期长、分辨率低等缺点,近年来国内许多城市已经利用 $PM_{2.5}$ 在线监测展开水溶性离子研究. 有研究分析了杭州和重庆主城区春节期间水溶性离子污染特征[12,13]; 有研究利用连续在线监测数据分析武汉和南京灰霾过程,并与清洁时段对比得出灰霾污染特征及主要来源[14,15]; 有研究利用 MARGA 数据分析桂林市和太原市春季 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子特征,并研究能见度等气象因素与 SNA 的相互影响[16,17]; 有研究分析了广州及珠江三角地区气溶胶特征[18,19].

成都市是国家重要的高新技术产业基地、商贸物流中心,是西部地区重要的中心城市,近年来针对成都市大气颗粒物已有大量研究[20~23],然而利用在线监测研究 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的报道较少,本文基于高分辨率 MARGA 分析 2019 年成都市水溶性离子污染特征、相关性分析和影响因素等,以期为未来成都市大气污染防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测地点

观测地点位于四川省生态环境科学研究院顶楼(30.632 543°N, 104.072 849°E),距离地面约 20 m,位于成都市人民南路四段,为城区交通主干道,周围为居民区及餐饮.

1.2 观测仪器

水溶性离子数据来源于瑞士 Metrohm 公司 MARGA 1S 在线监测仪器,测定组分包括 Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等 8 种离子. NH_3、SO_2 和 NO_2 数据来源于澳大利亚 ECOTECH 公司的 EC9842、EC9850 和 EC9841 型在线监测仪器. 气象数据来源于美国戴维斯公司 DAVIS Vantage Pro2 Plus. 数据分辨率均为 1 h.

1.3 数据有效性及代表性分析

此次数据采样时间为 2019 年 1 月 1 日 ~12 月 31 日,确保数据的有效性,剔除仪器定期维护、校准和质量控制过程中的无效数据.

为检验本研究数据区域代表性,对比分析本研究 $PM_{2.5}$ 浓度与成都市 $PM_{2.5}$ 浓度(数据来源于四川省监测站),发现二者具有良好的相关性,$y = 0.917\,3x + 8.124\,1$,$R^2 = 0.888\,2$; 对比分析本研究 SO_2 浓度与成都市 SO_2 浓度,二者相关性较好,$y = 0.873\,7x - 0.302$, $R^2 = 0.680\,1$,表明该站点数据具有一定的区域代表性. 分别利用式(1)和式(2)[18]计算阴阳离子所带电荷浓度,阴阳离子所带电荷具有显著相关性,$y = 0.959\,7x + 0.084\,7$, $R^2 = 0.912\,6$,表明数据具有可靠性和有效性,分析的离子能够代表 $PM_{2.5}$ 中主要的离子组分.

$$CE = \frac{[Na^+]}{23} + \frac{[NH_4^+]}{18} + \frac{[K^+]}{39} + \frac{[Mg^{2+}]}{12} + \frac{[Ca^{2+}]}{20} \tag{1}$$

$$AE = \frac{[SO_4^{2-}]}{48} + \frac{[NO_3^-]}{62} + \frac{[Cl^-]}{35.5} \tag{2}$$

式中,CE 为阳离子所带电荷浓度($mmol \cdot L^{-1}$),AE 为阴离子所带电荷浓度($mmol \cdot L^{-1}$),$[Na^+]$ 等为相应离子质量浓度($\mu g \cdot m^{-3}$).

2 结果与讨论

2.1 水溶性离子污染特征

成都市总水溶性离子浓度为(23.1 ± 13.6) $\mu g \cdot m^{-3}$,质量浓度低于郑州(42.7 $\mu g \cdot m^{-3}$)[24]、桂林市(28.8 $\mu g \cdot m^{-3}$)[16]和北京(53.8 $\mu g \cdot m^{-3}$)[25],高于上海(10.42 $\mu g \cdot m^{-3}$)[26]和珠三角城市(20.4 $\mu g \cdot m^{-3}$)[27]. 总水溶性离子在 $PM_{2.5}$ 中占比为 48.6%,表明水溶性离子对 $PM_{2.5}$ 有较大贡献, SNA 年均质量浓度为(20.2 ± 12.7) $\mu g \cdot m^{-3}$,在水溶性离子占比为 87.2%,表明二次离子为水溶性离子主要组分. 各水溶性离子质量浓度大小顺序依次为: NO_3^-、SO_4^{2-}、NH_4^+、Cl^-、Ca^{2+}、K^+、Mg^{2+} 和 Na^+,与 2015 年[21]同一点位研究结果相比,总水溶性离子质量浓度及在 $PM_{2.5}$ 中占比均有所降低; NO_3^-、SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 年均质量浓度分别为 9.34、5.74 和 5.09 $\mu g \cdot m^{-3}$,与 2014 年[20]成都城区研究结果相比质量浓度分别下降了 52.6%、82.5% 和 51.1%,表明近年来二次污染有所改善.

2.2 水溶性离子质量浓度时间变化特征

2.2.1 水溶性离子质量浓度季节变化特征

如表 1 所示,成都市 $PM_{2.5}$ 质量浓度及总水溶性离子季节变化特征趋势为:冬季 > 春季 ≈ 秋季 > 夏季,总水溶性离子质量浓度分别为 34.7、21.9、21.8 和 14.0 $\mu g \cdot m^{-3}$, 在 $PM_{2.5}$ 中占比分别为 48.1%、49.4%、53.3% 和 40.6%; SNA 质量浓度呈现一致季节变化特征,在总离子中占比分别为 89.1%、87.6%、86.8% 和 83.1%,在 $PM_{2.5}$ 中占比分别为 42.9%、43.3%、46.3% 和 33.7%,与 2014 年成

都市城区[20]的研究结果相比 4 个季节中 SNA 在 $PM_{2.5}$ 中占比均降低. Ca^{2+} 质量浓度夏季最高，Mg^{2+} 质量浓度春季最高，有研究表明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于建筑扬尘和土壤扬尘[28]，表明成都市夏季和春季扬尘贡献率可能较高，当 Mg^{2+}/Ca^{2+} 大于 0.09 时，同时受到人为源的影响，4 个季节中 Mg^{2+}/Ca^{2+} 均大于 0.09，说明可能还受到工业源、燃烧源等人为源的影响[29]；Cl^- 和 K^+ 秋冬季质量浓度较高，Cl^- 和 K^+ 主要来源于生物质燃烧[30]，可能受秋冬季周边秸秆焚烧影响.

表 1　$PM_{2.5}$ 及水溶性离子质量浓度/μg·m^{-3}

Table 1　Mass concentration of $PM_{2.5}$ and water-soluble ions/μg·m^{-3}

项目	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	SNA	离子合计	$PM_{2.5}$
春	0.687 ±0.419	8.90 ±5.52	5.50 ±2.32	0.389 ±0.094 4	4.80 ±2.21	0.411 ±0.158	0.429 ±0.151	0.803 ±0.741	19.2 ±11.1	21.9 ±11.7	44.3 ±18.6
夏	0.355 ±0.135	4.17 ±2.51	4.43 ±1.83	0.324 ±0.129	3.04 ±1.41	0.388 ±0.129	0.388 ±0.131	0.908 ±0.741	11.6 ±5.03	14.0 ±5.44	34.5 ±13.3
秋	0.829 ±0.486	8.74 ±6.00	5.40 ±2.86	0.363 ±0.112	4.79 ±2.61	0.421 ±0.154	0.391 ±0.155	0.868 ±0.657	18.9 ±10.7	21.8 ±11.2	40.9 ±21.0
冬	1.70 ±0.984	15.6 ±8.23	7.61 ±2.48	0.373 ±0.132	7.72 ±3.43	0.572 ±0.361	0.394 ±0.122	0.742 ±0.259	30.9 ±13.6	34.7 ±14.2	72.1 ±29.3
全年	0.90 ±0.780	9.34 ±7.23	5.74 ±2.67	0.368 ±0.117	5.09 ±3.05	0.452 ±0.239	0.399 ±0.140	0.843 ±0.907	20.2 ±12.7	23.1 ±13.4	47.5 ±25.4

2.2.2　水溶性离子质量浓度逐月变化特征

总水溶性离子质量浓度逐月变化特征如图 1 所示. NO_3^-、SO_4^{2-}、NH_4^+、Cl^- 和 K^+ 质量浓度和总离子浓度呈现一致逐月变化特征，整体呈现“U”型趋势，1 月和 12 月为浓度高值，6～8 月为低值区域. Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 月均质量浓度均在 6 月达峰值，可能受 2019 年 6 月本站点周边地铁 8 号线开始施工的影响，且 6 月降水较小，累计降水量仅为 3 mm，对扬尘清除作用较小[16].

2.3　相关性分析

2.3.1　水溶性离子间相关性分析

水溶性离子间相关系数如表 2 所示，SNA 间具有显著的相关性，其中 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 相关系数为 0.756，NH_4^+ 与 NO_3^-、SO_4^{2-} 相关系数分别为 0.941、0.860，表明二次离子产生机制及在大气中的演变过程具有较高的相似性. Cl^- 与 NO_3^-、SO_4^{2-}、NH_4^+、K^+ 均具有较好的相关性，相关系数均大于 0.5，说明 Cl^- 与 K^+ 具有相似来源，如生物质露天焚烧、垃圾焚烧等，存在形式可能为 KCl 和 NH_4Cl. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 具有较高相关性，相关系数为 0.639，表明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 具有相似来源，如土壤扬尘、建筑扬尘等. Mg^{2+} 与 Cl^- 相关性较高，其存在形式可能为 $MgCl_2$.

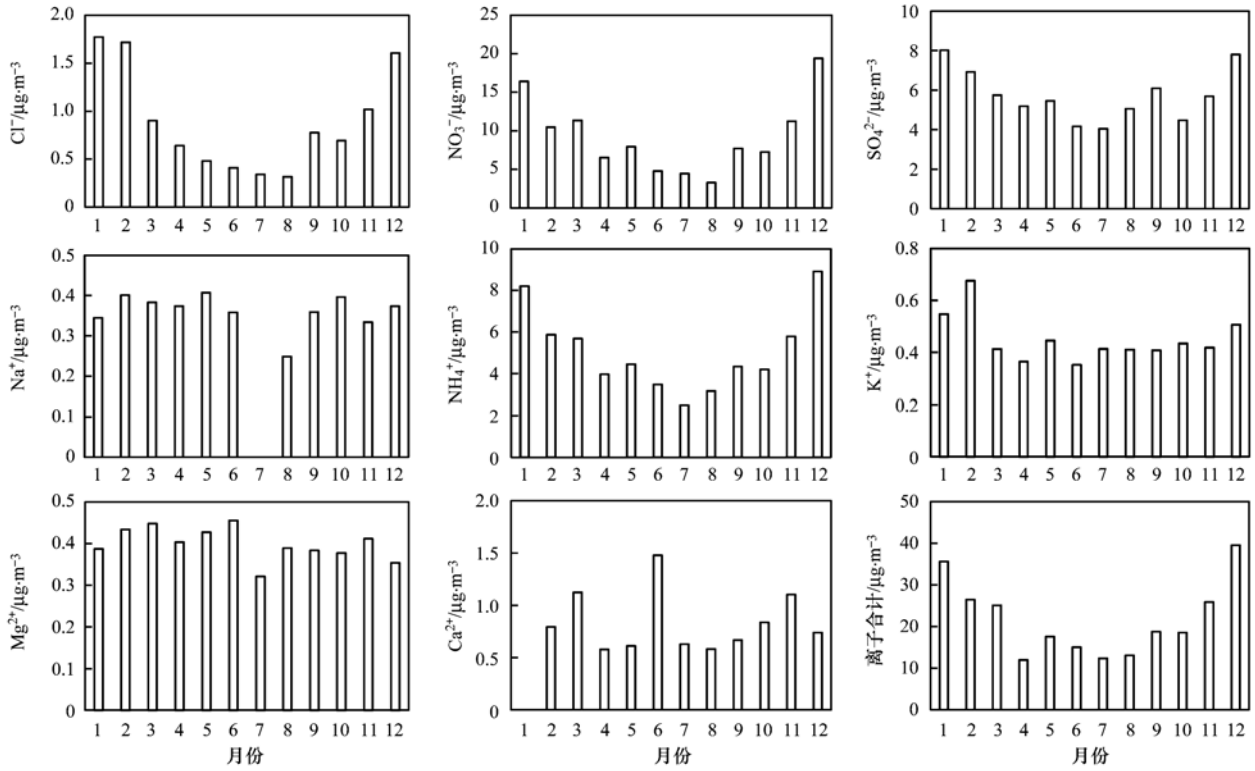

图 1　水溶性离子逐月变化特征

Fig. 1　Monthly variations in mass concentrations of water-soluble ions

表 2 水溶性离子相关性[1)]

Table 2 Correlations of water-soluble ions

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Cl^-	1.00							
NO_3^-	0.658**	1.00						
SO_4^{2-}	0.550**	0.756**	1.00					
Na^+	0.178**	0.174**	0.167**	1.00				
NH_4^+	0.653**	0.941**	0.860**	−0.114	1.00			
K^+	0.595**	0.107*	0.226**	−0.249**	0.072	1.00		
Mg^{2+}	0.387**	0.077	0.051	−0.163**	0.077	0.366**	1.00	
Ca^{2+}	0.113**	−0.058	−0.166**	−0.015	−0.013	−0.020	0.639**	1.00

1) ** 表示在 0.01 水平上显著相关

2.3.2 水溶性离子与能见度、气象因素相关性分析

由表 3 可知,风速与 $PM_{2.5}$ 及离子浓度均呈负相关性,表明风速越大越利于污染物的扩散. 风速与 NO_3^-、SO_4^{2-}、NH_4^+ 和 Cl^- 相关性较为密切,相关系数分别为 −0.326、0.269、−0.306 和 −0.266.

温度与污染物整体呈负相关性,表明温度越高越有利于污染物的扩散和输送. 温度与 NO_3^-、NH_4^+ 和 Cl^- 相关性较为密切,相关系数均大于 0.4,与 SO_4^{2-} 相关系数为 −0.313. SNA 来源包括气相氧化和液相氧化[31,32],温度是影响 SNA 生成气相反应路径的重要因素,湿度和颗粒物比表面积是液相路径主要影响因素[16,33]. SNA 与温度均呈显著负相关性同时与湿度呈轻微正相关性,液相反应对 SNA 生成影响较大而非气相反应,此外温度与 NO_3^-、NH_4^+、Cl^- 的负相关性较强还可能是由于半挥发性化合物 NH_4NO_3、NH_4Cl 的不稳定性[34]. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于扬尘,与温度呈正相关性,与湿度呈负相关性,是由于湿度较大不利于扬尘扩散相反温度越高扬尘易扩散.

能见度与 $PM_{2.5}$ 及各项离子均呈负相关性,与 SNA 相关性更为密切,相关系数均大于 0.6,与 Cl^- 相关性系数为 −0.524. 由于水溶性离子具有亲水性,在一定湿度环境下易发生吸湿增长形成云的凝结核从而影响大气能见度[8],为进一步研究水溶性离子与能见度的相关性,同时为避免降雨对能见度的影响,将观测期分为有降雨日和无降雨日,分别拟合 SNA 和总水溶性离子与能见度的相关性,如图 2 所示. 结果显示, SNA、总水溶性离子与能见度均呈幂指数递减规律,且在无降水日相关性更为密切,说明水溶性离子是影响大气能见度的重要因素,且 SNA 是主要影响因素.

表 3 水溶性离子与能见度、气象因素相关性[1)]

Table 3 Correlation of water-soluble ions with visibility and meteorological factors

	$PM_{2.5}$	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
风速	−0.346**	−0.266**	−0.326**	−0.269**	−0.135*	−0.306**	−0.100	−0.067	−0.028
湿度	−0.198**	−0.179*	0.087	0.011	0.114	0.120*	−0.220**	−0.180*	−0.149*
温度	−0.455**	−0.560**	−0.514**	−0.313**	−0.034	−0.475**	−0.117*	0.047	0.012
气压	0.131*	0.104	0.127*	0.107	0.001	0.115*	0.018	0.048	0.039
能见度	−0.650**	−0.524**	−0.703**	−0.689**	0.092	−0.758**	−0.092	−0.003	−0.002

1) ** 表示在 0.01 水平上显著相关, * 表示在 0.05 水平上显著相关

考虑到温度和风速对水溶性离子的显著影响,筛选小时风速小于 1 $m \cdot s^{-1}$,日内温差较小(3 月 9 日的日内温差为 8℃,其余天日内温差均小于 4℃),日内连续性降雨的时段作为代表分析,如表 4 所示. 小雨时,离子质量浓度不减反增,与陈静等[33]的研究结果不一致,可能是由于湿度与 SNA 呈正相关性,湿度增加反而助推二次转化; 中雨至暴雨,对 SNA 和总离子质量浓度均有较好的清除作用,与黄炯丽等[16]的研究结果一致; 暴雨清除作用最为显著,各项清除率均超过 30%,而中雨时各项清除率均大于大雨,可能是由于 3 月 9 日温度较高,最高温度相比 3 月 7 日高出 7℃,而温度与 SNA 呈显著负相关性,叠加温度影响促使 3 月 9 日清除率较高. 选取日累计降雨量大于 5 mm 的有效降雨日与离子浓度进行线性拟合,结果显示降雨量与各项离子浓度均呈负相关,但整体相关系数较小,与 NO_3^- 和 NH_4^+ 相关系数分别为 −0.013 1 和 −0.70,与 SO_4^{2-}、Cl^- 和 K^+ 相关系数较高,分别为 −0.210、−0.182 和 −0.368,表明降雨对离子质量浓度影响较为复杂,而非简单的线性相关,与黄炯丽等[16]的研究结果较

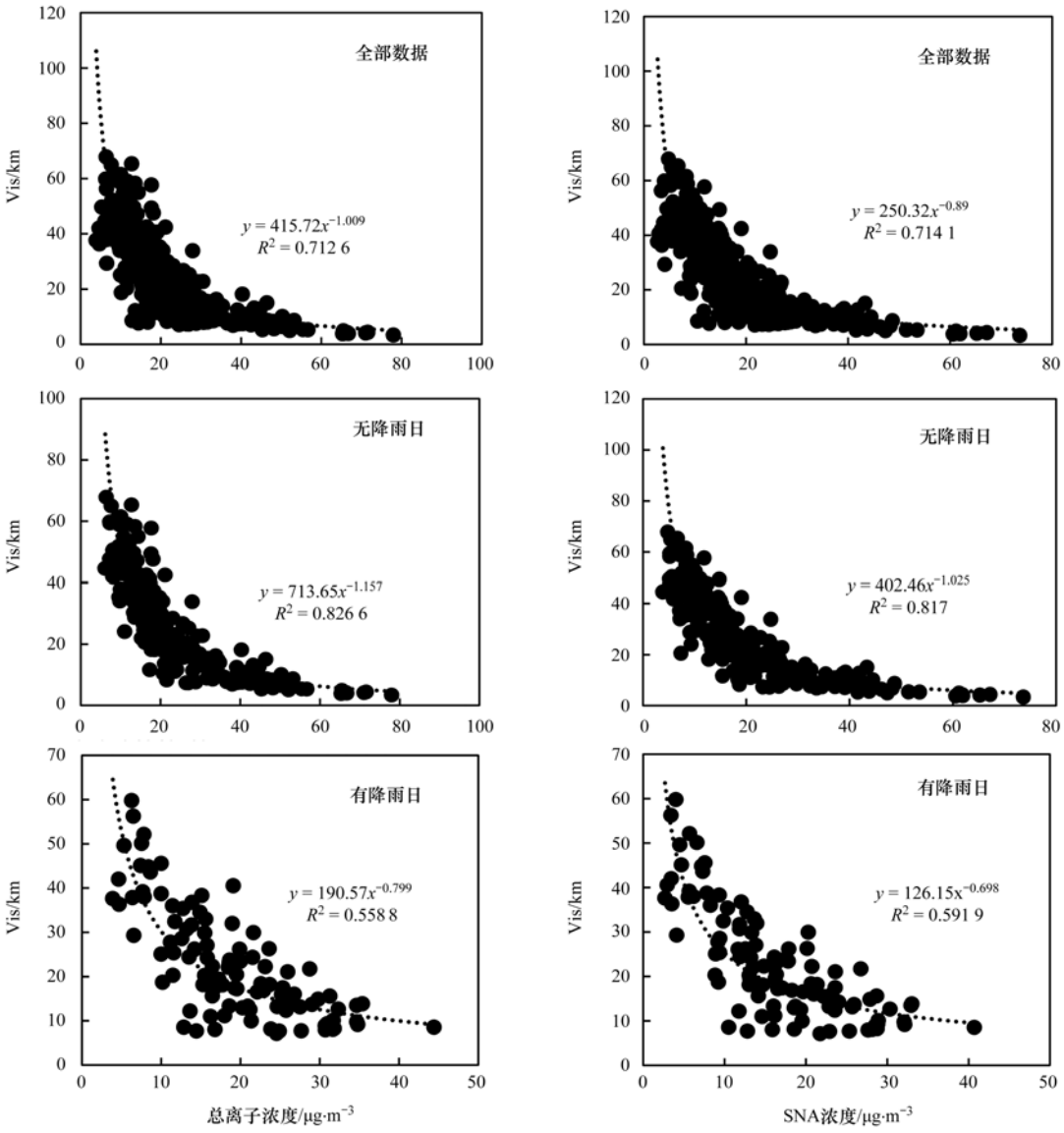

图 2　水溶性离子与能见度相关性分析

Fig. 2　Correlations of water-soluble ions with visibility

表 4　降雨对离子质量浓度影响/μg·m^{-3}

Table 4　Mass concentrations of water-soluble ions at different rain fall totals/μg·m^{-3}

日期(月-日)	类型	降雨量/mm	时段	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	SNA	总离子
02-26	小雨	5.74	降雨前	13.5	7.98	8.57	30.1	34.5
			降雨期间	11.0	8.92	7.60	27.5	30.7
			降雨后	17.5	9.61	9.12	36.2	38.5
			清除率/%	29.5	20.4	6.4	20.5	11.6
03-09	中雨	17.5	降雨前	18.3	9.58	8.95	36.8	40.3
			降雨期间	12.3	7.21	7.62	27.1	28.9
			降雨后	12.6	7.24	5.64	25.5	26.9
			清除率/%	−31.1	−24.4	−37.0	−30.8	−33.2
03-07	大雨	43.4	降雨前	11.2	4.63	4.99	20.9	23.5
			降雨期间	6.75	4.96	4.07	15.8	18.4
			降雨后	8.74	3.80	3.94	16.5	18.1
			清除率/%	−22.2	−17.9	−21.0	−21.0	−22.8
03-17	暴雨	90.8	降雨前	23.7	6.3	8.6	38.6	40.0
			降雨期间	14.8	5.6	7.1	27.5	29.1
			降雨后	11.3	4.2	4.4	19.9	21.5
			清除率/%	−52.3	−32.3	−48.8	−48.3	−46.2

为一致.

2.4 不同污染程度水溶性离子污染特征及气象因素分析

基于前文研究结果可知,气象参数对污染物浓度具有重要影响,在排放因子相对稳定的情况下,气象参数是主要影响因素.有研究表明,不同类型天气下水溶性离子污染特征存在差异[16,33],基于气候特征,选择5种典型天气型对水溶性离子污染特征展开进一步讨论,5种典型天气型如表5所示,分别为:A型,小雨,相对湿度(RH)>75%,能见度(Vis)>10 km的清洁天;B型,无雨,RH<75%,Vis>10 km的清洁天;C型,小雨,RH>75%,Vis<10 km的轻度污染天;D型,无雨,RH<75%,Vis<10 km的轻度污染天;E型,无雨,RH<75%,Vis<10 km的中度污染天.具体各项水溶性离子质量浓度占比如图3所示.

结果表明,在5种典型天气中SNA质量浓度及占比顺序均为NO_3^->SO_4^{2-}>NH_4^+,与以往该站点的研究结果一致[21],与文献[16,33]的研究结果不一致(均为SO_4^{2-}>NO_3^-),可能是由于本研究监测点位于城区内交通主干道,车流量较大,受机动车排放影响较大.5种典型天气中,A~E型平均温度整体呈降低趋势,NO_3^-占比最高出现在E型中,对应为温度最低湿度较高的污染天,与前文相关性研究结果相互印证,低温高湿利于NO_3^-生成;而SO_4^{2-}占比在C~E型天气中呈轻微下降趋势,是由于气象参数与NO_3^-相关性更为密切,NO_3^-质量浓度增幅更大,反向导致SO_4^{2-}占比轻微降低;NH_4^+占比无明显变化,表明其来源较为稳定;Cl^-占比无明显变化规律,表明其来源影响因素较为复杂;Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+和Na^+在A和B型天气下占比突出,且在高温低湿的B型天气中Ca^{2+}和Mg^{2+}占比稍高,表明在高温时应注意扬尘及生物质燃烧管控.

表5 典型天气型气象要素及空气质量状况

Table 5 Meteorological parameters and air quality under typical weather conditions

天气类型	平均气温/℃	平均风速/m·s^{-1}	平均相对湿度/%	平均能见度/km	首要污染物	空气质量状况
A型:小雨,RH>75%,Vis>10 km,清洁天	21.3	1.13	80.9	24.6	$PM_{2.5}$	/
B型:无雨,RH<75%,Vis>10 km,清洁天	20.1	0.881	63.7	32.9	$PM_{2.5}$	/
C型:小雨,RH>75%,Vis<10 km,轻度污染	12.2	0.446	80.1	7.96	$PM_{2.5}$	轻度污染
D型:无雨,RH<75%,Vis<10 km,轻度污染	12.8	0.648	71.3	7.91	$PM_{2.5}$	轻度污染
E型:无雨,RH>75%,Vis<10 km,中度污染	11.5	0.553	76.9	5.97	$PM_{2.5}$	中度污染

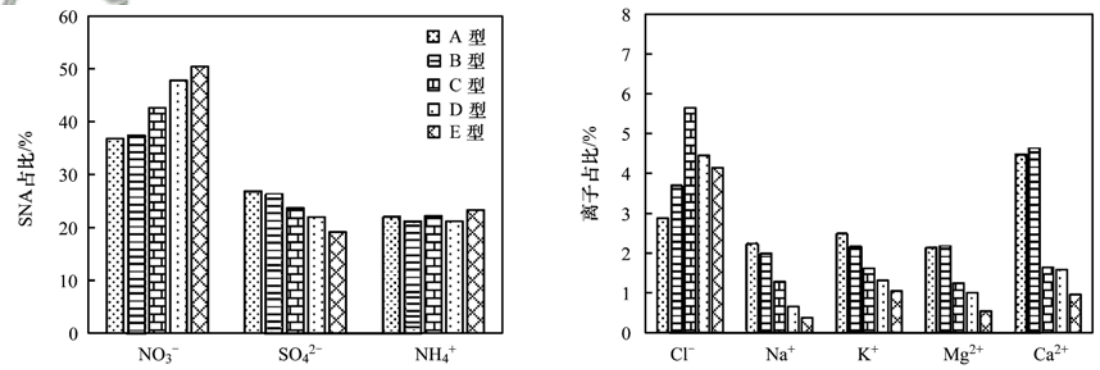

图3 不同类型天气下水溶性离子组成特征

Fig. 3 Characteristics of water-soluble ions under different weather types

2.5 二次转化机制探讨

SOR和NOR与相关参数相关性如表6所示.SOR和NOR年均值分别为0.42和0.12,SOR大于郑州[24]和桂林[16],低于南京[14]和武汉[15]等城市,NOR与桂林[16]相当,低于郑州[24]、南京[14]和武汉[15]等城市.SOR和NOR与湿度均呈正相关性,且SOR与湿度相关性更强,相关系数为0.241,表明SOR受湿度影响更大,与杨留明等[24]的研究结果一致;与温度均呈负相关性,NOR与温度相关性更大,相关系数为0.571,是由于NH_4NO_3的不稳定性导致.

SO_4^{2-}来源主要包括气相氧化和液相氧化两种路径[31,32],气相氧化是SO_2与大气中O_3和·OH反应,液相氧化是在水汽及气溶胶表面SO_2与HONO、H_2O_2等氧化剂在Mn和Fe等催化剂作用下的非均相氧化反应.温度是影响气相反应的主要因素而湿度则是影响液相反应的主要因素,由相关性分析结果可知,SOR与温度和O_3呈显著负相关,相关系数

分别为 −0.502 和 0.235，而与湿度呈密切正相关，表明 SO_4^{2-} 来源主要为液相非均相氧化反应.

NO_3^- 来源路径主要有两种[31, 32]，白天在紫外线作用下 NO_x 被·OH等氧化为 HNO_3，继而发生气相或非均相反应生成 NO_3^-；夜晚在 O_3 作用下被氧化为 N_2O_5，继而在气溶胶表面发生非均相水解生成硝酸盐. 从相关性结果来看，NOR 与 O_3 和温度均呈显著负相关性，相关系数分别为 −0.459 和 −0.571；而与湿度呈正相关性，相关系数为 0.202；表明夜间非均相反应为 NO_3^- 主要来源.

表 6　SOR、NOR、SO_2、NO_x、O_3、温度、湿度及风速相关性1)

Table 6　Crrelations between SOR, NOR, SO_2, NO_x, O_3, temperature, humidity, and wind speed

	SOR	NOR	SO_2	NO_x	O_3	温度	湿度	风速
SOR	1.00							
NOR	0.579 **	1.00						
SO_2	−0.522 **	−0.020	1.00					
NO_x	−0.248 **	0.194 **	0.583 **	1.00				
O_3	−0.235 **	−0.459 **	0.143 **	−0.346 **	1.00			
温度	−0.502 **	−0.571 **	0.324 **	−0.035	0.716 **	1.00		
湿度	0.241 **	0.202 **	−0.391 **	−0.055	−0.412 **	−0.083	1.00	
风速	−0.124 *	−0.270 **	−0.143 **	−0.257 **	0.208 **	0.178 **	0.064	1.00

1) ** 表示在 0.01 水平上显著相关，* 表示在 0.05 水平上显著相关

2.6　气溶胶酸碱性分析

阴阳离子电荷比常被用于评价水溶性离子的中和程度以及酸碱性[18,24]. 四季的 CE 和 AE 均具有良好的相关性，如图 4 所示，春、夏、秋和冬季线性相关系数分别为 0.772、0.717、0.824 和 0.906，拟合斜率均大于 1，表明有更多的阳离子存在. 由于阴离子种类的复杂性及大气中有机酸不易观测，可能是导致阳离子所带电荷偏多的原因. 全年数据拟合曲线为：$y = 1.173x$，$R^2 = 0.851\ 2$，表明整体而言成都市大气气溶胶偏弱碱性.

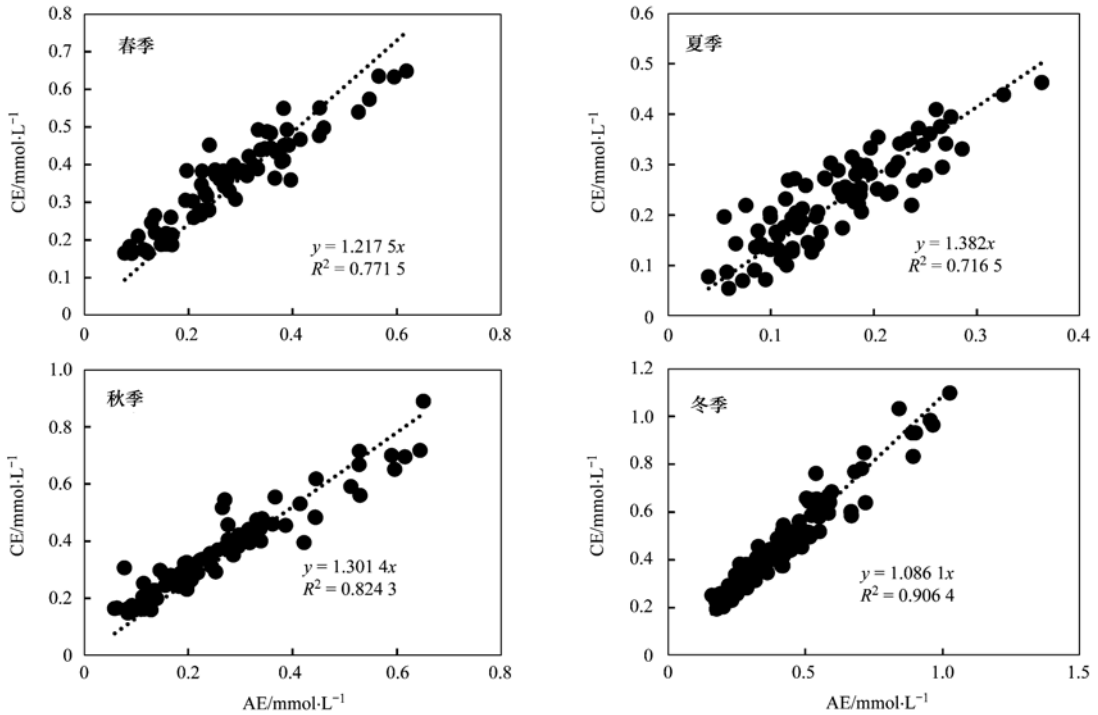

图 4　不同季节阴阳离子平衡

Fig. 4　Relationship between cations and anions in different seasons

由于 SNA 在 $PM_{2.5}$ 中占比较大，全年平均占比为 42.4%，而其他离子组分质量浓度占比较低，对气溶胶酸度影响较小，SNA 则是对气溶胶酸度影响较大的主要离子，因此可通过 NR 来探讨气溶胶酸性[32]. NR 计算公式如下：

$$NR = \frac{[NH_4^+]}{18} \Big/ \left(\frac{[SO_4^{2-}]}{48} + \frac{[NO_3^-]}{62}\right)$$

一般认为 NR > 1 时，气溶胶呈碱性，NR < 1 时，气溶胶呈酸性. 不同季节 NR 值如图 5 所示，四季 NR 值均大于 1，NR 年均值为 1.1，表明气溶胶呈弱

碱性. 由于铵盐稳定顺序为$(NH_4)_2SO_4 > NH_4NO_3 > NH_4Cl$,大气中 NH_4^+ 会优先于 SO_4^{2-} 结合,其次再与 NO_3^-、Cl^- 结合. 有研究表明[11],当 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 摩尔当量浓度比值大于 0.75 时,大气为富氨状态,反之为贫氨. 对全年 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 摩尔当量浓度进行线性拟合,曲线为: $y = 2.4581x$, $R^2 = 0.7543$,斜率大于 0.75,表明大气为富氨状态. 对全年 NH_4^+ 与 $SO_4^{2-} + NO_3^-$ 摩尔当量浓度进行线性拟合,曲线为: $y = 0.9392x$, $R^2 = 0.9333$,假设 NH_4^+ 首先用于完全将 SO_4^{2-} 中和,表明 NO_3^- 不能完全被中和,二次离子主要存在形式为$(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3.

成都市气溶胶为弱碱性,与北京市[1]和黄石市[30]等研究结果不一致,与桂林市[16]研究结果一致. 离子平衡方法探讨气溶胶酸碱性过程中,由于忽略了大气中有机酸及其他类阴离子的影响,导致对气溶胶酸度的探究存在不确定性,这也是导致本研究结果与其他城市存在差异的主要原因.

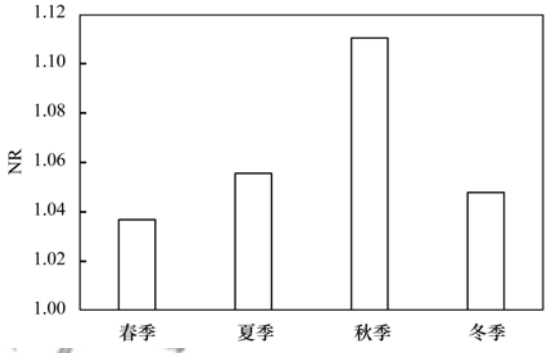

图 5 不同季节 NR 值

Fig. 5 NR in different seasons

3 结论

(1)观测期间 MARGA 监测的 $PM_{2.5}$ 中 8 种水溶性离子总质量浓度与 $PM_{2.5}$ 质量浓度变化保持一致,总水溶性离子浓度为(23.1 ± 13.6) $\mu g \cdot m^{-3}$,在 $PM_{2.5}$ 中占比为 48.6%,各水溶性离子质量浓度大小顺序依次为: NO_3^-、SO_4^{2-}、NH_4^+、Cl^-、Ca^{2+}、K^+、Mg^{2+} 和 Na^+,其中 SNA 年均质量浓度为(20.2 ± 12.7) $\mu g \cdot m^{-3}$,在总水溶性离子中占比为 87.2%,是成都市 $PM_{2.5}$ 的主要组成成分.

(2)成都市总水溶性离子质量浓度季节变化特征为: 冬季 > 春季 ≈ 秋季 > 夏季,逐月变化呈"U"型, 1 月和 12 月浓度最高, 6 ~ 8 月浓度最低. 受站点周边地铁建设的影响,Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 质量浓度在 6 月最高,其余离子逐月变化趋势与总离子一致.

(3)无论有无降雨能见度均随水溶性离子质量浓度的增加呈幂函数递减规律,且 SNA 是首要影响因素. 降小雨对水溶性离子不具备清除作用,反而导致浓度增加,而中雨及以上时清除作用显著.

(4)不同类型天气下,NO_3^- 占比均最大. NO_3^- 占比最大出现于无雨的低温高湿污染天; NH_4^+ 占比在不同类型天气中无明显变化; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在高温低湿的清洁天占比最大,应注意扬尘源管控.

(5)SNA 在 0.01 水平上具有显著相关性(相关系数 > 0.70),表明二次离子产生机制以及在大气中的演变过程具有较高的相似性. SOR 和 NOR 年均值分别为 0.42 和 0.12,与温度均呈负相关,与湿度均呈正相关,其中湿度对 SOR 影响大于对 NOR 的影响,而温度对 NOR 影响更强. 此外, SOR 和 NOR 还与 O_3 呈显著负相关,表明 SO_4^{2-} 来源主要为液相非均相氧化反应,NO_3^- 来源主要为夜间非均相氧化反应.

(6)CE/AE 年均值为 1.2,NR 年均值为 1.1,表明气溶胶整体呈弱碱性. 成都市大气环境处于富氨状态, SNA 存在形式主要为$(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3.

参考文献:

[1] Hu G Y, Zhang Y M, Sun J Y, *et al*. Variability, formation and acidity of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ in Beijing based on the semi-continuous observations[J]. Atmospheric Research, 2014, **145-146**: 1-11.

[2] Tadano Y S, Borillo G C, Godoi A F L, *et al*. Gaseous emissions from a heavy-duty engine equipped with SCR aftertreatment system and fuelled with diesel and biodiesel: assessment of pollutant dispersion and health risk[J]. Science of the Total Environment, 2014, **500-501**: 64-71.

[3] 程玉婷, 王格慧, 孙涛, 等. 西安冬季非灰霾天与灰霾天 $PM_{2.5}$ 中水溶性有机氮污染特征比较[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2468-2476.
Cheng Y T, Wang G H, Sun T, *et al*. Characteristics of water-soluble organic nitrogen of $PM_{2.5}$ in Xi'an during wintertime non-haze and haze periods[J]. Environmental Science, 2014, **35**(7): 2468-2476.

[4] Guo S, Hu M, Zamora M L, *et al*. Elucidating severe urban haze formation in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, **111**(49): 17373-17378.

[5] 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 Science, 2019, **32**(2): 246-252.

[6] 林昕, 曹芳, 翟晓瑶, 等. 中国典型城市冬季大气细颗粒物水溶性离子特征及来源分析[J]. 生态环境学报, 2019, **28**(2): 307-315.
Lin X, Cao F, Zhai X Y, *et al*. Characterization and sources of water soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ in winter in typical cities of China[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2019, **28**(2): 307-315.

[7] 薛国强, 朱彬, 王红磊. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1633-

1643.
Xue G Q, Zhu B, Wang H L. Size distributions and source apportionment of soluble ions in aerosol in Nanjing [J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1633-1643.

[8] 李曼. 上海市 $PM_{2.5}$ 中水溶性有机组分的组成特征、季节变化及来源解析[D]. 上海：上海大学, 2013.

[9] 蒋琳, 朱彬, 王红磊, 等. 霾与轻雾天气下水溶性离子的组分特征——冬季长江三角洲地区一次污染过程分析[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(10): 3601-3610.
Jiang L, Zhu B, Wang H L, *et al*. Characteristics of water-soluble ions in the haze and mist days in winter in Yangtze River Delta[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(10): 3601-3610.

[10] 吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 等. 杭州市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 2656-2666.
Wu D, Lin S L, Yang H Q, *et al*. Pollution characteristics and light extinction contribution of water-soluble ions of $PM_{2.5}$ in Hangzhou[J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 2656-2666.

[11] Pathak R K, Yao X H, Chan C K. Sampling artifacts of acidity and ionic species in $PM_{2.5}$ [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(1): 254-259.

[12] 李礼, 翟崇治, 王军, 等. 重庆市主城区大气水溶性离子在线观测分析[J]. 中国环境监测, 2017, **33**(5): 22-27.
Li L, Zhai C Z, Wang J, *et al*. Online detection and analysis of atmospheric water-soluble Ions in Chongqing urban area[J]. Environmental Monitoring in China, 2017, **33**(5): 22-27.

[13] 沈建东, 焦荔, 何曦, 等. 杭州城区春节 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子在线观测[J]. 中国环境监测, 2014, **30**(2): 151-157.
Shen J D, Jiao L, He X, *et al*. Online measurement of the water-soluble ions in $PM_{2.5}$ during spring festival in Hangzhou[J]. Environmental Monitoring in China, 2014, **30**(2): 151-157.

[14] 刘安康, 王红磊, 陈魁, 等. 南京市一次霾污染过程中水溶性离子分布特征[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(5): 1793-1803.
Liu A K, Wang H L, Chen K, *et al*. Distribution characteristics of water-soluble ions during a haze pollution process in Nanjing [J]. China Environmental Science, 2019, **39**(5): 1793-1803.

[15] 操文祥, 陈楠, 田一平, 等. 武汉地区秋冬季清洁与重污染过程的水溶性离子特征研究[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(1): 82-88.
Cao W X, Chen N, Tian Y P, *et al*. Characteristic analysis of water-soluble ions during clean and heavy pollution processes in autumn and winter in Wuhan[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(1): 82-88.

[16] 黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 等. 基于高分辨率 MARGA 分析桂林市 $PM_{2.5}$ 水溶性离子特征[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(4): 1390-1404.
Huang J L, Chen Z M, Mo Z Y, *et al*. Analysis of characteristics of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ in Guilin based on the MARGA [J]. China Environmental Science, 2019, **39**(4): 1390-1404.

[17] 李永麒, 张国斌. 太原市春季大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子在线观测分析[J]. 环境化学, 2017, **36**(8): 1777-1784.
Li Y Q, Zhang G B. Continuous online observation analysis of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ from the atmosphere in spring in Taiyuan[J]. Environmental Chemistry, 2017, **36**(8): 1777-1784.

[18] 廖碧婷, 吴兑, 常越, 等. 广州地区 SO_4^{2-}、NO^3、NH_4^+ 与相关气体污染特征研究[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(6): 1551-1559.
Liao B T, Wu D, Chang Y, *et al*. Characteristics of particulate SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ and related gaseous pollutants in Guangzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(6): 1551-1559.

[19] 陈慧忠. 基于高时间分辨率 MARGA 数据分析珠三角地区气溶胶的特征[D]. 北京：中国气象科学研究院, 2013.

[20] 李友平, 周洪, 张智胜, 等. 成都市城区 $PM_{2.5}$ 中二次水溶性无机离子污染特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4439-4445.
Li Y P, Zhou H, Zhang Z S, *et al*. Pollution characteristics of secondary water-soluble inorganic ions of $PM_{2.5}$ in urban Chengdu, China[J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4439-4445.

[21] 袁小燕, 朱羽蒙, 廖瑞雪, 等. 成都市重污染期间 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子特征分析[J]. 四川环境, 2017, **36**(S1): 28-31.
Yuan X Y, Zhu Y M, Liao R X, *et al*. Water-soluble ions characteristics of fine particulate matter during heavy pollution period in Chengdu[J]. Sichuan Environment, 2017, **36**(S1): 28-31.

[22] 陶月乐, 李亲凯, 张俊, 等. 成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(10): 4034-4043.
Tao Y L, Li Q K, Li J, *et al*. Seasonal variations in particle size distribution and water-soluble ion composition of atmospheric particles in Chengdu[J]. Environmental Science, 2017, **38**(10): 4034-4043.

[23] 张彩艳, 吴建会, 张普, 等. 成都市冬季大气颗粒物组成特征及来源变化趋势[J]. 环境科学研究, 2014, **27**(7): 782-789.
Zhang C Y, Wu J H, Zhang P, *et al*. Particulate composition and source apportionment trends in winter in Chengdu[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, **27**(7): 782-789.

[24] 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.

[25] 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.

[26] 张胜华, 黄伊宁, 毛文文, 等. 上海大气颗粒物中无机离子的粒径分布及其季节变化[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(1): 72-79.
Zhang S H, Huang Y N, Mao W W, *et al*. Seasonal variations of the size distributions of inorganic ions in the atmospheric particles in Shanghai[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(1): 72-79.

[27] 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.

[28] 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.

[29] Zhang X Y, Cao J J, Li L M, *et al*. Characterization of atmospheric aerosol over Xi'an in the south margin of the Loess Plateau, China[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(26): 4189-4199.

[30] 郑敬茹, 瞿厚淑, 付山, 等. 黄石市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子浓度特征及来源分析[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(7): 1170-1178.
Zheng J R, Zhai H S, Fu S, *et al*. Characteristics and source analysis of water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ in Huangshi City [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(7): 1170-1178.

[31] Gao Y, Arimoto R, Duce R A, *et al*. Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China sea[J]. Journal of Geophysical Research, 1996, **101**(D7): 12601-12611.

[32] Kerminen V M, Hillamo R, Teinilä K, *et al*. Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(31): 5255-5265.

[33] 陈静, 杨鹏, 韩军彩, 等. 基于高分辨率 MARGA 数据分析石家庄 $PM_{2.5}$ 成分谱特征[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(9): 2594-2604.
Chen J, Yang P, Han J C, *et al*. Analysis of $PM_{2.5}$ spectrum characteristics in Shijiazhuang based on high resolution MARGA data[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(9): 2594-2604.

[34] He Q S, Yan Y L, Guo L L, *et al*. Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ionic species in $PM_{2.5}$ in Taiyuan city, China[J]. Atmospheric Research, 2017, **184**: 48-55.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 9
Environmental Science (monthly) Sep. 15, 2020

CONTENTS