

合肥市冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子化学特征分析

程龙,董昊,王含月,朱余

(安徽省生态环境监测中心,安徽 合肥 230071)

摘要:基于2021年12月1日—2022年2月28日合肥市细颗粒物(PM_{2.5})及其水溶性离子连续观测数据,分析了合肥市冬季PM_{2.5}中水溶性离子化学特征以及不同污染程度下水溶性离子化学特征。结果表明:采样期间合肥市PM_{2.5}污染较重,不同污染程度下PM_{2.5}浓度差异较大,中度及以上污染天的 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值分别是清洁天和轻度污染天的2.8和1.3倍。二次水溶性无机离子[硝酸根离子(NO₃⁻)、铵根离子(NH₄⁺)和硫酸根离子(SO₄²⁻),简称SNA]是合肥市PM_{2.5}的重要组成部分,随着污染程度的加重,PM_{2.5}二次生成比例随之下降。NH₄⁺是合肥市水溶性离子中中和能力最强的离子,易与NO₃⁻和SO₄²⁻结合分别形成NH₄NO₃和(NH₄)₂SO₄。合肥市SO₂和NO₂均易发生二次转化,且SO₂较NO₂更容易发生二次转化。钙离子(Ca²⁺)和镁离子(Mg²⁺)相关性较高,说明合肥市PM_{2.5}可能受扬尘影响较大;钾离子(K⁺)是生物质燃烧的指示离子,氯离子(Cl⁻)与K⁺相关性较好,说明合肥市PM_{2.5}组分中的Cl⁻和K⁺主要来自生物质燃烧。PM_{2.5}中水溶性离子受降水和温度影响较大。

关键词:合肥市;离子组分;细颗粒物;硫氧化率;氮氧化率

中图分类号:X513

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2023)04-0078-06

Chemical Characteristics of Water-soluble Ions of PM_{2.5} in Winter in Hefei

CHENG Long, DONG Hao, WANG Hanyue, ZHU Yu

(Anhui Ecological and Environmental Monitoring Center, Hefei, Anhui 230071, China)

Abstract: This study applied online observations of fine particulate matter (PM_{2.5}) and its water-soluble ions in Hefei City from December 1st, 2021 to February 28th, 2022, and analyzed the characteristics of water-soluble ions in PM_{2.5}, focusing on its variety in different pollution grades. The results showed that the concentration of PM_{2.5} varied greatly under different pollution levels, the average PM_{2.5} levels on days with moderate and above pollution were 2.8 and 1.3 times higher than those on clean and light pollution days. SNA (including NO₃⁻, NH₄⁺, and SO₄²⁻) were important components of PM_{2.5}, and its proportion in PM_{2.5} decreased with pollution levels increased. NH₄⁺ possess the strongest neutralizing ability among water-soluble ions, which would form NH₄NO₃ and (NH₄)₂SO₄ when combined with NO₃⁻ and SO₄²⁻, respectively. Both of SO₂ and NO₂ were prone to secondary transformation, and SO₂ was more inclined to this transformation than NO₂. Ca²⁺ and Mg²⁺ were highly correlated, which indicating that dust may have a great contribution to PM_{2.5}. K⁺ was trace ion of biomass burning, and Cl⁻ had a good correlation with it, indicating that Cl⁻ and K⁺ in PM_{2.5} mainly relate to biomass burning. Otherwise, water-soluble ions in PM_{2.5} were greatly influenced by precipitation and temperature.

Key words: Hefei; Ionic component; PM_{2.5}; SOR; NOR

细颗粒物(PM_{2.5})是指空气动力学直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物,具有粒径小,存在时间长,传输远,吸附性强和危害大等特征,对环境质量、大气能见度和人体健康等均有重要的影响^[1-2]。水溶

性离子作为大气中PM_{2.5}的重要组成部分,既可以影响大气降水酸碱度,也可以影响大气能见度^[3]。因此,为保证PM_{2.5}治理措施有效,需充分了解其化学组成和性质。

收稿日期:2022-11-29;修订日期:2023-05-28

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC0213800);宿州市细颗粒物与臭氧污染协同防控“一市一策”驻点跟踪研究项目(DQGG202116)

作者简介:程龙(1988—),男,工程师,本科,从事环境监测与空气质量预报工作。

近年来,诸多学者对国内一些重要区域和城市的 PM_{2.5} 组分中水溶性离子进行了深入的研究。王念飞等^[4]认为水溶性离子中的硫酸根离子(SO₄²⁻)、硝酸根离子(NO₃⁻)和铵根离子(NH₄⁺)对大气颗粒物的消光系数具有很高的分担率,易造成城市能见度下降。陶燕^[5]认为 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 易溶于水且会和各种致癌物质一同吸附在 PM_{2.5} 上,人体吸入后极易存留在肺部深处,影响人体健康。马妍等^[6]认为盘锦市 PM_{2.5} 中水溶性离子主要来源于气态污染物的二次转化、生物质和化石燃料燃烧及扬尘排放。胡晓峰等^[7]认为 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征对了解 PM_{2.5} 性质及其对大气环境的影响具有重要意义。

合肥市近年来 PM_{2.5} 污染改善明显,水溶性离子中的组分比例也发生了变化,前期一些研究显示合肥市总悬浮颗粒物中水溶性离子浓度处于周边城市中游,来源较为单一^[8]。现基于 2021 年 12 月 1 日—2022 年 2 月 28 日合肥市 PM_{2.5} 及其水溶性无机离子监测数据,探讨了 PM_{2.5} 中水溶性无机离子的化学组分特征,重点分析了不同污染程度下的 PM_{2.5} 化学组分特征及其来源,以期对合肥市环境空气质量改善提供科学依据。

1 研究区域概况

合肥市地处江淮之间,属于长三角区域的上游城市,位于长三角区域 PM_{2.5} 污染传输通道上,冬季 PM_{2.5} 污染受到本地排放和区域传输共同影响^[9]。2021 年,合肥市国内生产总值(GDP)总量突破 11 000 亿元,人口总量已经接近 1 000 万,机动车保有量突破 250 万辆。环境质量监测结果显示,2021 年合肥市 PM_{2.5} 年均质量浓度为 33 μg/m³,低于《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)二级标准限值(35 μg/m³),距离一级标准限值(15 μg/m³)还有很大差距,同时随着污染治理进入低值区域,治理的难度明显上升。

2 研究方法

2.1 采样点位

采样点位位于合肥市超级站(117°19'E, 31°78'N, 距离地面约 18 m),坐落于合肥市生态环境局,站点周边无高大建筑物和典型工业污染源。

2.2 数据来源

PM_{2.5} 监测数据来源于长江中路、明珠广场、庐阳区、滨湖新区、琥珀山庄、高新区、瑶海区、高教基地、三里街和包河区 10 个监测站点的监测数据。其他环境质量监测数据来自合肥市国控点的自动监测数据,数据分辨率为 1 h。

2.3 样品采集及评价标准

采样时间为 2021 年 12 月 1 日—2022 年 2 月 28 日,采样周期为 23 h(10:00—翌日 09:00)。PM_{2.5} 中水溶性离子采用 TH-16A 型智能采样仪(流量为 16.6 L/min,美国赛默飞世尔科技公司)进行采样,滤膜采用石英滤膜(美国颇尔公司)。

PM_{2.5} 污染程度的评价标准为:清洁天为 ρ(PM_{2.5}) 平均值 ≤ 75 μg/m³;轻度污染为 75 μg/m³ < ρ(PM_{2.5}) 平均值 ≤ 115 μg/m³;中度污染为 115 μg/m³ < ρ(PM_{2.5}) 平均值 ≤ 150 μg/m³;中度污染以上为 ρ(PM_{2.5}) 平均值 > 150 μg/m³。

2.4 离子平衡

采用阳离子、阴离子的电荷当量(CE、AE)平衡验证水溶性离子数据是否可靠。计算公式如下^[10]:

$$CE = \frac{[Na^+]}{23} + \frac{[K^+]}{39.1} + \frac{2[Mg^{2+}]}{24.3} + \frac{2[Ca^{2+}]}{40} + \frac{[NH_4^+]}{18} \quad (1)$$

$$AE = \frac{[Cl^-]}{35.45} + \frac{[NO_3^-]}{62} + \frac{[F^-]}{19} + \frac{[SO_4^{2-}]}{96} \quad (2)$$

式中:CE——阳离子电荷当量, μmol/m³; AE——阴离子电荷当量, μmol/m³; [Na⁺]、[K⁺]、[Mg²⁺]、[Ca²⁺]、[NH₄⁺]、[Cl⁻]、[NO₃⁻]、[F⁻]、[SO₄²⁻]——各离子质量浓度, μg/m³。

合肥市水溶性离子电荷当量相关性见图 1。由图 1 可见,CE 和 AE 的相关性较好(R² > 0.8),说明采样期间所得的水溶性离子数据质量可靠。

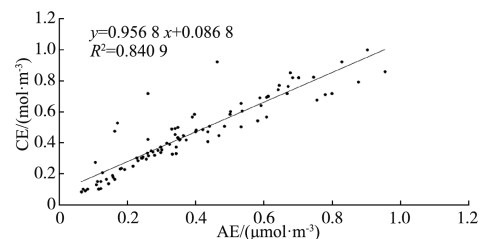


图 1 合肥市水溶性离子电荷当量相关性

3 结果与讨论

3.1 PM_{2.5} 污染特征

根据 2021 年合肥市环境质量监测数据发现,合肥市 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 在春季(3—5 月)、夏季(6—8 月)、秋季(9—11 月)和冬季(1—2 月,12 月)分别为 33, 20, 30, 51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 冬季 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 均值比夏季高 31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由此可见,合肥市冬季 PM_{2.5} 污染情况尤为突出,有必要探寻冬季 PM_{2.5} 浓度居高的原因。

采样期间合肥市 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 日均值为 10 ~ 132 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均值为 56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 是《GB 3095—2012》二级标准限值(35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)的 1.6 倍。10 个参与评价的监测点位的 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值为 50 ~ 61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 表明合肥市各监测点位 PM_{2.5} 质量浓度差异不大,均处于较高水平。

分析结果发现,清洁天、轻度污染天和中度及以上污染天数分别为 71, 15 和 4 d。清洁天、轻度污染天和中度及以上污染天 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 均值分别为 44, 93, 122 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 中度及以上污染天的 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值分别是清洁天和轻度污染天的 2.8 和 1.3 倍。

3.2 水溶性离子化学特征分析

水溶性离子是 PM_{2.5} 中的重要组成部分,总水溶性离子的平均质量浓度为 30.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值的 53.57%, 低于南京(70.54%)^[11]、临沂(59.27%)^[12] 等城市,可能是由于采样期间无重污染过程, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 较低。浓度最高的 3 个离子分别为 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} , 其中, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 平均值最高, 为 15.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 占总水溶性离子质量浓度的 50.3%; $\rho(\text{NH}_4^+)$ 平均值为 7.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 占总水溶性离子质量浓度的 25.4%; $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 平均值为 5.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 占总水溶性离子质量浓度的 18.0%。

3.2.1 不同污染程度下离子浓度差异

不同污染程度下合肥市 PM_{2.5} 中水溶性离子情况见表 1。二次水溶性无机离子(NO_3^- 、 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} , 简称为 SNA)是 PM_{2.5} 中最重要的二次水溶性离子。由表 1 可见,采样期间 $\rho(\text{SNA})$ 均远大于 $\rho(\text{Mg}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Cl}^-)$ 等污染物, $\rho(\text{SNA})$ 在不同污染程度下占总水溶性离子质量浓度的比例为 88.07% ~ 93.07%, 由此可见, SNA 是合肥市 PM_{2.5} 的重要组成部分, 其变化会直接影响 PM_{2.5} 的质量浓度。

随着污染程度的加重, PM_{2.5} 中 SNA 日均质量

浓度变化特征明显, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 呈现波动, 在不同污染程度下占总水溶性离子质量浓度比例均高于 50%, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 占比均呈现逐渐下降趋势, $\rho(\text{SNA})$ 和其占总水溶性离子的质量浓度的比例也随之下降, 说明随着污染程度的加重, 合肥市 PM_{2.5} 二次反应生成比例在下降。

表 1 不同污染程度下合肥市 PM_{2.5} 中水溶性离子情况

项目	清洁天		轻度污染		中度及以上污染	
	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	占比/%	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	占比/%	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	占比/%
NO_3^-	19.29	52.15	18.98	51.29	20.29	54.84
SO_4^{2-}	6.19	16.72	5.43	14.68	4.72	12.75
NH_4^+	8.95	24.19	8.67	23.42	7.58	20.48
Cl^-	0.81	2.19	0.62	1.67	1.10	2.96
K^+	0.30	0.80	0.25	0.68	0.30	0.81
Ca^{2+}	0.67	1.80	0.16	0.44	0.26	0.71
Na^+	0.55	1.49	0.36	0.97	0.36	0.98
Mg^{2+}	0.11	0.30	0.03	0.07	0.03	0.07
F^-	0.13	0.34	0.11	0.29	0.05	0.14
SNA	34.43	93.07	33.07	89.40	32.58	88.07

3.2.2 离子来源差异分析

现有研究表明^[13-15], 可以通过硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR)来反映二氧化硫(SO_2)和氮氧化物(NO_x)等气态前体物的二次气溶胶转化情况, 当大气中存在光氧化反应时, $\text{SOR} > 0.1$, SOR 和 NOR 数值越高, 说明二次转化程度越高, 反之可认定大气中无明显二次转化, 主要为一次污染物。计算公式如下:

$$\text{SOR} = \text{N}(\text{SO}_4^{2-}) / [\text{N}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{N}(\text{SO}_2)] \quad (5)$$

$$\text{NOR} = \text{N}(\text{NO}_3^-) / [\text{N}(\text{NO}_3^-) + \text{N}(\text{NO}_2)] \quad (6)$$

式中: $\text{N}(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2)$ 、 $\text{N}(\text{NO}_3^-)$ 和 $\text{N}(\text{NO}_2)$ —— SO_4^{2-} 、 SO_2 、 NO_3^- 和 NO_2 的摩尔浓度, $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。

采样期间合肥市 SOR 和 NOR 日变化情况见图 2。合肥市 SOR、NOR 与其他城市对比情况见表 2。从图 2 可见, 采样期间合肥市 90 个样本中有 81 个样本 $\text{SOR} > 0.1$, 表明大气中存在较为明显的 SO_2 向 SO_4^{2-} 转化过程, 且合肥市 SOR 大于成都市、苏州市, 小于北京市(表 2); 90 个样本中有 75 个样本 $\text{NOR} > 0.1$, 表明大气中存在 NO_2 的二次转化, 且合肥市 NOR 大于成都市、苏州市, 小于北京市(表 2)。同时, 可以发现 90 个样本中有 79 个样

本的 SOR 高于 NOR,说明 SO₂ 较 NO₂ 更容易发生二次转化过程,这与石小翠等^[16]的研究结论相同。

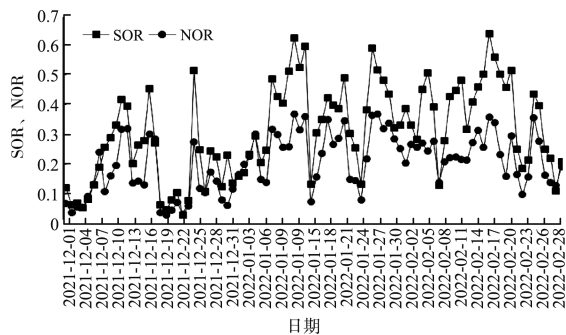


图 2 合肥市 SOR 和 NOR 变化情况

表 2 合肥市 SOR、NOR 与其他城市对比

项目	合肥市	成都市 ^[14]	苏州市 ^[4]	北京市 ^[15]
SOR	0.31	0.25	0.25	0.44
NOR	0.2	0.13	0.14	0.28

3.2.3 NH₄⁺ 存在形式分析

大气 PM_{2.5} 中的 NH₄⁺ 主要存在形式是 NH₃ 与酸性气体生成的铵盐, NH₄NO₃ 和 NH₄Cl 不稳定易分解,因此大气中的 NH₄⁺ 会优先与 SO₄²⁻ 结合生成硫酸铵 [(NH₄)₂SO₄] 和硫酸氢铵 (NH₄HSO₄), 其次与 NO₃⁻ 生成硝酸铵 (NH₄NO₃)。通过比较分析 ρ(NH₄⁺) 的实测值与理论计算值的差异,可以定性判断 NH₄⁺ 的存在形式^[16-17]。如果水溶性离子中 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 主要以 NH₄HSO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在,可以通过式(3)来计算水溶性离子中 ρ(NH₄⁺);如果水溶性离子中 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 主要以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在,可以通过式(4)来计算水溶性离子中 ρ(NH₄⁺)。计算公式如下:

$$\rho(\text{NH}_4^+)_{c1} = 0.29[\text{NO}_3^-] + 0.19[\text{SO}_4^{2-}] \quad (3)$$

$$\rho(\text{NH}_4^+)_{c2} = 0.29[\text{NO}_3^-] + 0.38[\text{SO}_4^{2-}] \quad (4)$$

式中:ρ(NH₄⁺)_{c1} 和 ρ(NH₄⁺)_{c2}——NH₄⁺ 的理论计算质量浓度, μg/m³; [NO₃⁻] 和 [SO₄²⁻]——NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的实测质量浓度, μg/m³。

ρ(NH₄⁺) 计算值与实测值的相关性分析结果见图 3(a)(b)。由图 3 可见,ρ(NH₄⁺)_{c1} < ρ(NH₄⁺)_{c2}, 均小于实测值,表明合肥市冬季大气 PM_{2.5} 中的 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 主要以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在;ρ(NH₄⁺) 计算值均小于实测

值,说明存在部分 NH₄⁺ 与其他阴离子结合^[12]。

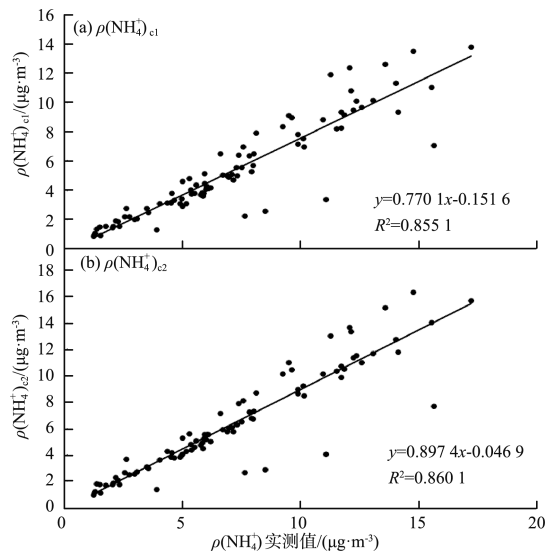


图 3 ρ(NH₄⁺) 计算值与实测值的相关性

3.2.4 碱性离子分析

NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 是气溶胶中主要的酸性离子, Ca²⁺、NH₄⁺、Mg²⁺ 和 Na⁺ 是主要的碱性离子。可以通过酸性离子与碱性离子的比值来评估不同碱性离子的酸中和能力^[18],计算公式如下:

$$N(i) = [i] / ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]) \quad (7)$$

式中: N(i)——碱性离子 i 的酸中和能力; [i]——碱性离子 i 的质量浓度, μg/m³; [SO₄²⁻] 和 [NO₃⁻]——SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的质量浓度, μg/m³。

合肥市 PM_{2.5} 中碱性离子中和能力分析见表 3。

表 3 合肥市 PM_{2.5} 中碱性离子中和能力分析

项目	N(NH ₄ ⁺)	N(Ca ²⁺)	N(Mg ²⁺)	N(Na ⁺)	N(K ⁺)
中和能力值	0.37	0.03	0.01	0.03	0.03

由表 3 可见,合肥市 PM_{2.5} 中主要中和离子为 NH₄⁺,中和能力为 0.37,远高于其他碱性离子。大气 PM_{2.5} 中的 NH₄⁺ 主要存在形式是氨气(NH₃)与酸性气体生成的铵盐。

运用 SPSS 软件对合肥市 PM_{2.5} 中水溶性离子进行相关性分析,结果见表 4。由表 4 可见, NH₄⁺ 与 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 相关性较高,说明 NH₄⁺ 易与 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 结合形成 NH₄NO₃ 和 (NH₄)₂SO₄,该结论与 NH₄⁺ 是中和能力最强的碱性离子结论一

致。钙离子(Ca²⁺)和镁离子(Mg²⁺)相关性较高,说明二者来源相似,可能来自土壤^[19],说明合肥市 PM_{2.5} 可能受扬尘影响;氟离子(F⁻)与 Ca²⁺、Mg²⁺ 相关性较好,说明 F⁻ 可能与 Ca²⁺、Mg²⁺ 结合生成氟化钙(CaF₂)和氟化镁(MgF₂)^[20]。钾离子(K⁺)是物质燃烧的指示离子^[21],氯离子(Cl⁻)与 K⁺ 相关性较好,说明合肥市 PM_{2.5} 中的 Cl⁻ 和 K⁺ 主要来自物质燃烧,以氯化钾(KCl)形式存在。

表 4 合肥市 PM_{2.5} 中水溶性离子相关系数矩阵

项目	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
SO ₄ ²⁻	1								
NO ₃ ⁻	0.734	1							
F ⁻	0.069	0.040	1						
Cl ⁻	0.559	0.451	0.116	1					
NH ₄ ⁺	0.802	0.907	0.455	0.103	1				
Ca ²⁺	0.131	0.024	0.819	0.177	0.032	1			
Mg ²⁺	0.148	0.103	0.740	0.471	0.073	0.824	1		
Na ⁺	0.365	0.131	0.652	0.351	0.257	0.823	0.773	1	
K ⁺	0.168	0.014	0.212	0.730	0.050	0.148	0.641	0.234	1

3.2.5 气象条件分析

合肥市不同日降水量条件下离子质量浓度见表 5。由表 5 可见,在无降水情况下,总离子质量浓度均值为 30.4 μg/m³;在有降水情况下,总离子质量浓度均值为 28.8 μg/m³。说明冬季降水对总离子浓度具有一定冲刷作用。对不同日降水量进行分级分析发现:在日降水量 ≤ 1 mm 时,总离子质量浓度与无降水情况下较为接近,说明该范围降水量对于 PM_{2.5} 中水溶性离子浓度影响不大;在 1 mm < 日降水量 ≤ 5 mm 时,总离子质量浓度最高,这说明合肥市 PM_{2.5} 中水溶性离子易在该区间内集聚;在 5 mm < 日降水量 ≤ 10 mm 时,总离子质量浓度下降明显,当日降水量 > 10 mm 时,总离子质量浓度下降更为明显,较无降水情况下下降 57.6%,说明在该范围降水情况下,降水对 PM_{2.5} 中水溶性离子的冲刷作用尤为凸显。

SNA 是 PM_{2.5} 最主要的二次水溶性无机离子,在 1 mm < 日降水量 ≤ 5 mm 时,ρ(SNA)与 ρ(总离子)的占比出现较大幅度下降,说明该范围降水条件下水溶性离子聚集的主要是非 SNA 离子;在日降水量 > 10 mm 时,ρ(SNA)与 ρ(总离子)的占比骤降,较无降水情况下下降 26.7 个百分点,说明在该范围降水情况下,ρ(SNA)受降水冲刷作用显著。

ρ(SNA)与温度变化趋势见图 4。由图 4 可见,采样期间 ρ(SNA)与温度总体上看具有一定的相关性,当温度升高,ρ(SNA)也随之升高,但存在个别日期没有该特征,主要是受降水影响。

表 5 合肥市不同日降水量条件下离子质量浓度

日降水量/mm	天数/d	ρ(总离子)平均值/(μg·m ⁻³)	ρ(SNA)/(μg·m ⁻³)	[ρ(SNA)/ρ(总离子)]/%
≤ 1	12	30.3	28.4	93.7
(1,5]	6	39.0	32.8	84.1
(5,10]	5	26.0	23.9	91.9
> 10	3	12.9	8.4	65.1
有降水	26	28.8	26.3	91.3
无降水	64	30.4	27.9	91.8

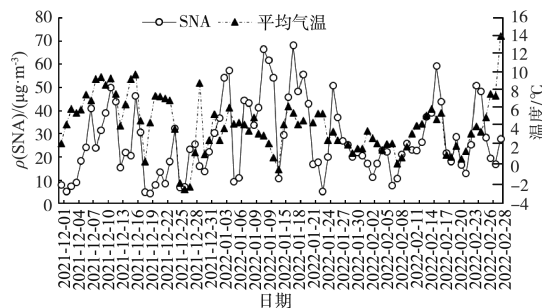


图 4 ρ(SNA)与温度变化趋势

4 结论

(1) 2021 年 12 月 1 日—2022 年 2 月 28 日,合肥市 ρ(PM_{2.5}) 是空气质量二级标准限值的 1.6 倍;不同污染程度条件下,污染分布特征明显,中度及以上污染天 ρ(PM_{2.5}) 为 122 μg/m³,是清洁天和轻度污染天的 2.8 和 1.3 倍。

(2) 采样期间总水溶性离子的平均质量浓度占 ρ(PM_{2.5}) 均值的 53.57%,占比低于周边城市。SNA 是合肥市 PM_{2.5} 的重要组成部分。不同污染程度下 ρ(SNA) 占总水溶性离子质量浓度的比例为 88.07% (中度及以上污染) ~ 93.07% (清洁天)。随着污染程度的加重,合肥市 PM_{2.5} 二次生成比例随之下降。另外,合肥市冬季大气颗粒物中的 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 主要以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在。

(3) 采样期间超过 83% 的样本 SOR 和 NOR 均 > 0.1,说明二次转化明显;超过 87% 的样本 SOR 高于 NOR,说明 SO₂ 较 NO₂ 更容易发生二次转化。

(4) NH₄⁺ 是合肥市水溶性离子中中和能力最

强的离子,易与 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 结合形成 NH₄NO₃ 和 (NH₄)₂SO₄; Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 相关性较高,说明合肥市 PM_{2.5} 可能受扬尘影响;K⁺ 是生物质燃烧的指示离子,Cl⁻ 与 K⁺ 相关性较好,说明合肥市 PM_{2.5} 中的 Cl⁻ 和 K⁺ 主要来自生物质燃烧。

(5)降水对于 PM_{2.5} 中水溶性离子具有一定的冲刷作用;不同降水量对于 PM_{2.5} 中水溶性离子的影响差异较大,对于 ρ(SNA) 的冲刷效果也不同;温度与 ρ(SNA) 具有一定的相关性,说明温度也会影响二次转化。

[参考文献]

- [1] FENG J L, YU H, LIU S H, et al. PM_{2.5} levels, chemical composition and health risk assessment in Xinxiang, a seriously air-pollution city in north China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, 39: 1071-1083.
- [2] 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: 1-11.
- [3] CHUEINTA W, HOPKE P K, PAATERO P. Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(20): 3319-3329.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 马妍, 姬亚芹, 国纪良, 等. 盘锦市秋季 PM_{2.5} 水溶性离子特征及来源分析 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(2): 401-407.
- [7] 胡晓峰, 张翔, 柳笑, 等. 西宁市 PM_{2.5} 水溶性无机离子特征及其来源解析 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(7): 1179-1186.
- [8] DENG X L, SHI C E, WU B W, et al. Characteristics of the water-soluble components of aerosol particles in Hefei, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 4: 32-40.
- [9] 余钟奇, 马井会, 曹钰, 等. 影响上海 PM_{2.5} 污染不同源地和路径的数值模拟 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(1): 21-31.
- [10] 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(7): 1947-1954.
- [11] 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.
- [12] 杜青清, 吴丽萍, 赵雪艳, 等. 临沂市冬季环境空气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源分析 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(8): 1348-1357.
- [13] 任丽红, 周志恩, 赵雪艳, 等. 重庆主城区大气 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 来源解析 [J]. *环境科学研究*, 2014, 27(12): 1387-1394.
- [14] 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.
- [15] 张娟, 王伟, 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] KHODER M I. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfur and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area [J]. *Chemosphere*, 2002, 49(6): 675-684.
- [19] SHEN Z X, CAO J J, ARIMOTO R, et al. Ionic composition of TSP and PM_{2.5} during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(18): 2911-2918.
- [20] 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.
- [21] 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.