

内江市 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征分析

王 维 方小妮 王显宸 汪沛霖 门 强

四川省内江生态环境监测中心站 四川 内江 641000

【摘 要】: 根据内江市组分观测结果, 分析 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征。结果表明, 内江市水溶性离子浓度为 $14.7 \pm 10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{2.5} 浓度的比例为 $40.4\% \pm 17.0\%$; 其中 SNA 占总水溶性离子的比例为 62.7%, 占 PM_{2.5} 浓度的比例在 $25.9\% \pm 11.9\%$; 水溶性离子浓度冬季>春季>秋季>夏季; 水溶性离子浓度在 PM_{2.5} 中的占比为冬季>春季>秋季>夏季。SOR 为 0.47 ± 0.17 , NOR 为 0.23 ± 0.14 , SO₂ 和 NO_x 均存在较强的转化为二次气溶胶的倾向。SOR 冬季~春季>秋季>夏季, NOR 冬季~春季>秋季>夏季, NOR 较 SOR 在日内变化和季节变化上均更显著。N/S 均值为 1.50 ± 1.13 , 整体受移动源污染影响更大, 其中夏季受到固定源影响更大, 春季、秋季和冬季均受移动源影响更大。

【关键词】: 水溶性离子; PM_{2.5}; 硫酸化速率; 氮氧化速率; 污染特征

DOI:10.12417/2811-0722.25.10.022

近年来, 内江市环境空气质量持续改善, 2018 年-2022 年连续 5 年 PM_{2.5} 年均浓度低于 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 达到国家二级标准, 但 2023 年以来, PM_{2.5} 年均浓度有所反弹, 连续 2 年在 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上。PM_{2.5} 污染的防治愈加需要精细化和科学化的手段。现有对 PM_{2.5} 的研究主要研究其无机元素组分、碳质组分和水溶性离子组分三大块构成, 其中水溶性离子组分主要包括 NO₃⁻、NH₄⁺、SO₄²⁻、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、Cl⁻、F⁻、K⁺、NO₂⁻ 等离子, 其在 PM_{2.5} 中的占比可达到 $47.9\% \sim 94.7\%$ ^[1], 研究水溶性离子的污染特征可对 PM_{2.5} 的污染状况进行分析, 为污染防治提供参考。

1 数据来源及方法

本研究基于内江组分站 2024 年 7 月至 2025 年 6 月的观测数据, 按照相关文件和标准规范进行质量控制和数据审核后, 进行时间序列分析, 探索水溶性离子的污染特征。

2 分析结果

2.1 水溶性离子基本变化特征

水溶性离子可以作为多种污染来源的指示, 如 Cl⁻、K⁺ 常指示燃煤、生物质焚烧的影响^[2], K⁺ 在生物质焚烧、烟花燃放时升高明显, NO₃⁻ 通常与移动源排放、工业炉窑燃烧等密切相关, SO₄²⁻ 受工业过程的燃煤等相关排放影响明显, NH₄⁺ 受工业脱销过程氨排放、柴油货车尿素排放影响^[3], Mg²⁺ 受到土壤扬尘影响, 同时烟花燃放时 Mg²⁺ 也会明显升高, 海城市受海风影响较大, 但内陆地区受土壤尘和生物质焚烧影响较大^[4]。

研究期间, 水溶性离子浓度为 $14.7 \pm 10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{2.5} 浓度的比例为 $40.4\% \pm 17.0\%$ 。其中浓度大于 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的离子组

分依次为 NO₃⁻、NH₄⁺、SO₄²⁻、Ca²⁺、Na⁺, 浓度分别为 $5.69 \pm 5.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.82 \pm 2.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.55 \pm 1.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.67 \pm 1.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.44 \pm 0.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.34 \pm 0.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.11 \pm 0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 其中二次水溶性离子 (SNA, 指 NO₃⁻、NH₄⁺、SO₄²⁻ 之和) 占总水溶性离子的比例达到 62.7%, 占 PM_{2.5} 浓度的比例在 $25.9\% \pm 11.9\%$ 。

分季节看, 春季水溶性离子浓度为 $14.39 \pm 8.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{2.5} 浓度的比例为 $41.9\% \pm 16.1\%$ 。其中浓度大于 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的离子组分依次为 NO₃⁻、NH₄⁺、SO₄²⁻、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、Na⁺, 浓度分别为 $4.95 \pm 4.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.59 \pm 2.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.49 \pm 1.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1.05 \pm 2.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.56 \pm 0.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.54 \pm 1.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.13 \pm 0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 其中二次水溶性离子 (SNA, 指 NO₃⁻、NH₄⁺、SO₄²⁻ 之和) 占 PM_{2.5} 浓度的比例在 $26.0\% \pm 11.9\%$ 。

夏季水溶性离子浓度为 $6.93 \pm 2.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{2.5} 浓度的比例为 $34.1\% \pm 21.3\%$ 。其中浓度大于 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的离子组分依次为 SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻, 浓度分别为 $2.61 \pm 1.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.23 \pm 0.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1.31 \pm 1.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.32 \pm 0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.18 \pm 0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.14 \pm 0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 其中 SNA 占 PM_{2.5} 浓度的比例在 $19.7\% \pm 12.4\%$ 。

秋季水溶性离子浓度为 $12.25 \pm 6.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{2.5} 浓度的比例为 $38.7\% \pm 15.8\%$ 。其中浓度大于 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的离子组分依次为 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、K⁺、Cl⁻、Na⁺, 浓度分别为 $4.47 \pm 3.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.28 \pm 1.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3.20 \pm 1.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.45 \pm 0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.41 \pm 0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.29 \pm 0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.10 \pm 0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 其中 SNA 占 PM_{2.5} 浓度的比例为 $24.9\% \pm 11.3\%$ 。

冬季水溶性离子浓度为 $24.45 \pm 11.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{2.5} 浓度的比例为 $46.5\% \pm 11.1\%$ 。其中浓度大于 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的离子组分依

次为 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Na^+ ，浓度分别为 $11.59 \pm 6.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $6.10 \pm 2.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.73 \pm 2.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.92 \pm 1.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.77 \pm 1.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.18 \pm 0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.11 \pm 0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，其中 SNA 占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的比例为 $32.4\% \pm 8.3\%$ 。

可以看到，各季节水溶性离子浓度冬季>春季>秋季>夏季，冬季浓度为夏季的 3.53 倍，水溶性离子浓度在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比同样为冬季>春季>秋季>夏季。分组分看， NO_3^- 浓度冬季>春季>秋季>夏季，且冬季为夏季的 8.85 倍，差异巨大，这与冬季天气湿度高、风速低，有利于其二次生成但不利于稀释扩散、夏季高温低湿度易扩散不利于 NO_3^- 的生成和积累有关，同时 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 浓度也呈冬季>春季>秋季>夏季，但冬季仅分别为夏季浓度的 21.2、2.74 倍，季节差异显著小于 NO_3^- ，可能与 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 二次反应的季节差异相对更弱有关。 K^+ 春季浓度最高，可能与春季存在明显秸秆焚烧有关，冬季受生物质、燃煤燃烧、烟花燃放影响，浓度略低于春季，秋季浓度高于夏季，可能存在少量秸秆焚烧影响，夏季浓度最低，受影响最小。 Cl^- 浓度冬季最高，可能受燃煤和生物质影响较大；春季次之，受秸秆焚烧影响较大；秋季浓度约为夏季 2 倍，也可能受到了一定程度燃烧影响；夏季浓度最低，基本未受到明显影响。 Ca^{2+} 浓度春季浓度最高，受沙尘影响导致；秋季浓度略低于春季，可能受到扬尘影响；夏季扩散条件好、冬季静稳不易起尘，浓度均较低，受扬尘影响较弱。 Na^+ 浓度变化不大，浓度相对稳定。

2.2 硫氧化速率和氮氧化速率的变化

氮氧化速率(NOR)和硫氧化速率(SOR)通常被作为研究 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的形成过程和转化方式的一种方法，当 SOR (NOR) > 0.1 时，值越大二次反应的程度越明显^[5]，计算公式如下：

$$\text{NOR} = n\text{-NO}_3^- / (n\text{-NO}_3^- + n\text{-NO}_2) \quad (1)$$

$$\text{SOR} = n\text{-SO}_4^{2-} / (n\text{-SO}_4^{2-} + n\text{-SO}_2) \quad (2)$$

计算得出，研究期间 SOR 为 0.47 ± 0.17 ，NOR 为 0.23 ± 0.14 ，氮氧化速率大于硫氧化速率，表明 SO_2 和 NO_x 均存在较强的转化为二次气溶胶的倾向，而研究期间 NO_3^- 浓度明显高于 SO_4^{2-} 的浓度，这与我国长期的整体性脱硫措施下相对较低的 SO_2 排放有关。

分季节看，SOR 为 0.53 ± 0.18 ，NOR 为 0.22 ± 0.13 ；夏季 SOR 为 0.37 ± 0.13 ，NOR 为 0.13 ± 0.10 ；秋季 SOR 为 0.45 ± 0.17 ，NOR 为 0.20 ± 0.12 ；冬季 SOR 为 0.53 ± 0.13 ，NOR 为 0.35 ± 0.12 。可以看到 SOR 在每个季节都大于 NOR，这与同样天气情况下， SO_2 比 NO_2 更容易转化为二次污染物，SOR 和 NOR 都随湿度增高而增大，但 SOR 受湿度影响更大，故各季节均比 NOR 更大。SOR 呈现冬季>春季>秋季>夏季，均值变化相对较小，这与研究区域全年湿度均较高有关。NOR 呈现冬季>春季>秋季>

夏季，这与 NOR 在夏季因 NO_3^- 的存在受高温影响不稳定而在冬季低温时更加稳定有关。

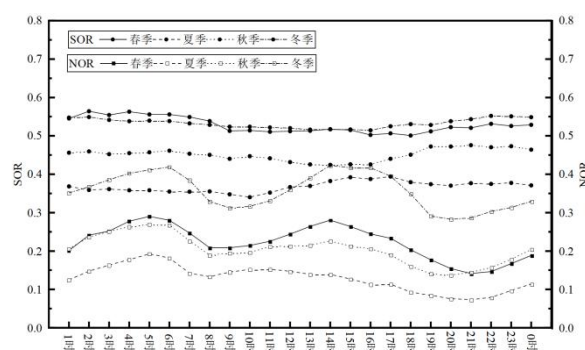


图1 研究期间各季节 SOR、NOR 日内变化情况

按日内变化情况看，全年各季节逐时刻 SOR 均大于 NOR，其中 SOR 的日内变化情况较稳定，没有特别明显的日内差异；而 NOR 存在较明显的日内差异，在夜间 5-6 时和下午 14 时左右出现相对高值，一方面， NO_x 排放后需要一定时间进行反应，早高峰后 NO_x 快速排放至环境中来不及转化，对应时段 NOR 则表现出相对低值；早高峰后 NO_x 的转化持续进行，不断消耗至下午 14 时呈现出较高的 NOR，同理晚高峰及夜间逆温等可能导致了 5-6 时 NOR 出现相对高值。

2.3 硫酸盐和硝酸盐的比值变化

$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ (N/S) 常被用来指示移动源和固定源的相对关系， $\text{N/S} > 1$ 表明移动源的影响大于固定源，反之则固定源影响更大^[6]。研究期间，N/S 均值为 1.50 ± 1.13 ，整体表现为移动源污染影响更大。分季节看，春季 1.43 ± 0.84 ，夏季为 0.63 ± 0.68 ，秋季为 1.37 ± 1.02 ，冬季为 2.47 ± 1.08 ；结果表明，夏季天气变化剧烈，降雨较多，风速较大，气象条件十分有利于污染物稀释扩散，不利于二次污染物、特别是 NO_3^- 的生成，而夏季强光照下大气氧化性增强有利于 SO_4^{2-} 的生成，导致 N/S 夏季最低，污染物受固定源的影响大于移动源的影响。春季和秋季则移动源影响略大于固定源的影响。冬季低温有利于 NO_3^- 的留存、高湿度促进其生成效率，故其浓度明显高于其余季节，而弱光照下大气中氧化性明显比夏天降低， SO_4^{2-} 的生成相对夏季效率降低，受边界层的影响较大，浓度变化较 NO_3^- 要小，受移动源的影响明显增强。同时，研究期间主要水溶性离子为 NO_3^- ，仅夏季主要水溶性离子为 SO_4^{2-} ，这是因为 SO_2 浓度均值为 $4.18 \pm 3.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，较稳定且较低；而 NO_2 浓度为 $16.28 \pm 11.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，明显高于 SO_2 浓度。

3 结论及建议

3.1 结论

(1) 内江市水溶性离子浓度为 $14.7 \pm 10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的比例为 $40.4\% \pm 17.0\%$ ；其中 SNA 占总水溶性离子的比例为 62.7%，占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的比例在 $25.9\% \pm 11.9\%$ ；水溶性离

子浓度冬季>春季>秋季>夏季, 冬季浓度为夏季的 3.53 倍; 水溶性离子浓度在 $PM_{2.5}$ 中的占比为冬季>春季>秋季>夏季。

(2) 研究期间 SOR 为 0.47 ± 0.17 , NOR 为 0.23 ± 0.14 , $SOR > NOR > 0.1$, SO_2 和 NO_x 均存在较强的转化为二次气溶胶的倾向。SOR 冬季>春季>秋季>夏季, 均值变化相对较小。NOR 冬季>春季>秋季>夏季, 季节变化较大; NOR 日内变化和季节变化均较 SOR 更为显著。

(3) 研究期间, N/S 均值为 1.50 ± 1.13 , 整体受到移动源

污染影响更大; 春季、秋季和冬季主要水溶性离子均为 NO_3^- , 夏季主要污染物为 SO_4^{2-} , 夏季受到固定源影响更大, 春季、秋季和冬季均受移动源影响更大。

3.2 建议

建议重点整体加大对移动源等涉 NO_x 排放源的管控为主, 同时结合实际在夏季重点管控固定源, 春季、秋季和冬季重点管控移动源。

参考文献:

- [1] 马彩梅,李维军,卡那特,等.水溶性无机离子对空气质量重污染期间贡献研究——以石河子市为例[J].当代化工研究,2025,(09):75-77.
- [2] 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.
- [3] 张浩杰,高健,孙孝敏,等.唐山市 2017 年采暖期不同污染等级 $PM_{2.5}$ 化学组分特征对比与来源分析[J].环境科学研究,2019,32(5):776-786.
- [4] 魏疆,赵彩欣,王国华,等.乌鲁木齐市城区大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子组分特征及来源解析[J].干旱区地理,2025,48(04):623-631.
- [5] 刘敬琰,胡彦钧,叶招莲,等.常州市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子组分污染特征及来源分析[J].长江流域资源与环境,2024,33(08):1753-1767.
- [6] 郭宇宏,王琳琳,康宏,等.“奎屯—独山子”区域秋冬季大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子特征分析[J].干旱环境监测,2020,34(2):49-53.