

2017—2020 年西安市两城区大气细颗粒物中 4 种水溶性离子污染特征

雷佩玉¹ 郑晶利¹ 贾茹¹ 孟昭伟¹

¹ 陕西省疾病预防控制中心,西安 710054

摘要:目的 分析西安市莲湖区和雁塔区大气细颗粒物(fine particulate matter, PM_{2.5})中水溶性离子的污染特征。方法 于 2017—2020 年,在西安市莲湖区和雁塔区两城区监测点每月定期采集 PM_{2.5} 样品,依据《环境空气颗粒物中水溶性阴离子(F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 799—2016)测定 NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ 质量浓度;依据《环境空气颗粒物中水溶性阳离子(Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)的测定 离子色谱法》(HJ 800—2016)测定 NH₄⁺ 质量浓度;计算二次无机气溶胶(secondary inorganic aerosol, SIA)质量浓度,按照不同年度、区域和季节开展分析评价。计算 NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 的质量浓度(ρ)之比,以确定固定源(燃煤为主)与移动源(机动车尾气为主)对 PM_{2.5} 质量浓度的贡献大小。计算硫氧化率(sulfur oxidation rate, SOR)及氮氧化率(nitrogen oxidation rate, NOR),评估 SO₂ 向 SO₄²⁻ 及 NO₂ 向 NO₃⁻ 的二次转化率效率。结果 雁塔区和莲湖区 SIA 质量浓度中位数分别为 14.79 和 17.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,差异无统计学意义($P>0.05$);两城区 PM_{2.5} 中 4 种水溶性离子质量浓度中位数由高到低均依次为 NO₃⁻>SO₄²⁻>NH₄⁺>Cl⁻。两城区 SIA 以及 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻ 和 NH₄⁺ 质量浓度中位数年度间差异有统计学意义($P<0.05$);两城区 SO₄²⁻ 和雁塔区 NO₃⁻ 质量浓度中位数呈 2017 年>2018 年>2019 年>2020 年,两城区 Cl⁻ 和 NH₄⁺ 和莲湖区 NO₃⁻ 质量浓度中位数呈 2017 年最高,2019 年最低。两城区 SIA、NO₃⁻、NH₄⁺ 和 Cl⁻ 质量浓度中位数均呈冬季>秋季>春季>夏季,两城区 SO₄²⁻ 质量浓度中位数呈冬季>秋季>夏季>春季,差异有统计学意义($P<0.05$)。雁塔区 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})=1.09$,莲湖区 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})=1.01$ 。2017—2020 年,雁塔区 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为 1.01、1.18、0.86 和 0.82,莲湖区 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为 0.98、1.22、0.97 和 1.26。春、夏、秋、冬雁塔区 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为 1.43、0.27、1.48 和 2.20,莲湖区 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为 1.21、0.39、1.00 和 1.73。2017 年—2020 年,SOR 值中位数莲湖区>雁塔区($P<0.05$),NOR 值中位数莲湖区>雁塔区($P>0.05$),两城区 SOR 值均呈现夏季最高,NOR 值均呈现秋冬季较高,夏季最低。结论 西安市大气细颗粒物中水溶性离子污染程度呈逐年降低趋势,冬季水溶性离子污染较为严重。冬、秋、春以移动源排放污染为主,夏季以固定源排放污染为主。

关键词:细颗粒物 PM_{2.5} 水溶性离子 季节 污染特征

中图分类号:R122.1 X82

文献标志码:A

DOI:10.19813/j.cnki.weishengyanjiu.2022.02.010

Pollution characteristics of 4 water-soluble ions in PM_{2.5} in two districts of Xi'an City from 2017 to 2020

基金项目:陕西省公共卫生检测监测服务平台(No.2016FWPT-12)

作者简介:雷佩玉,女,硕士,主管医师,研究方向:环境与健康,E-mail:276373384@qq.com

通信作者:孟昭伟,男,主管医师,研究方向:环境卫生,E-mail:20442237@qq.com

Lei Peiyu¹, Zheng Jingli¹, Jia Ru¹, Meng Zhaowei¹¹ Shaanxi Provincial Centre for Disease Control and Prevention, Xi'an 710054, China

ABSTRACT: OBJECTIVE To analyze the pollution characteristics of water soluble ions in atmospheric PM_{2.5} in Lianhu District and Yanta District of Xi'an City. **METHODS** From 2017—2020, PM_{2.5} samples were regularly collected at monitoring points in two districts of Xi'an City, and analyzed the mass concentration of NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ in the samples according to "Ambient air-Determination of water soluble anions (F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻) from atmospheric particles-Ion chromatography" (HJ 799—2016), and analyzed the mass concentration of NH₄⁺ in the samples according to "Ambient air-Determination of water soluble cations (Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) from atmospheric particles-Ion chromatography" (HJ 800—2016). Calculate the mass concentration of secondary inorganic aerosol (SIA). The test result were analyzed and evaluated according to different years, regions and seasons. Calculate the ratio of $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ to determine the contribution of fixed sources (mainly coal burning) and mobile sources (mainly motor vehicle exhaust) to the PM_{2.5} mass concentration. Calculate sulfur oxidation rate (SOR) and nitrogen oxidation rate (NOR), and evaluate the secondary conversion efficiency of SO₂ to SO₄²⁻ and NO₂ to NO₃⁻. **RESULTS** The median SIA mass concentrations in Yanta district and Lianhu district were 14.79 and 17.01 μg/m³, respectively, with no significant difference ($P>0.05$). In two districts, the median mass concentration of each indicator from high to low was NO₃⁻>SO₄²⁻>NH₄⁺>Cl⁻. The differences in the median mass concentrations of SIA and SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ and NH₄⁺ between the two districts were statistically significant ($P<0.05$). The median mass concentration of SO₄²⁻ in two districts and NO₃⁻ in Yanta district from high to low, was 2017, 2018, 2019, 2020, the median mass concentration of Cl⁻ and NH₄⁺ in two districts and NO₃⁻ in Lianhu district were the highest in 2017 and the lowest in 2019. In two districts, from high to low, the median mass concentrations of SIA, NO₃⁻, NH₄⁺ and Cl⁻ were winter, autumn, spring, and summer, the median mass concentrations of SO₄²⁻ was winter, autumn, summer and spring, and the difference was statistically significant ($P<0.05$). The ratios of $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ in Yanta district and Lianhu district were 1.09 and 1.01, respectively. From 2017 to 2020, the ratios of $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ in Yanta district were 1.01, 1.18, 0.86 and 0.82; the ratios of $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ in Lianhu district were 0.98, 1.22, 0.97 and 1.26, respectively. In spring, summer, autumn and winter, the ratios of $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ in Yanta district were 1.43, 0.27, 1.48 and 2.20, the ratios of $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ in Lianhu district were 1.21, 0.39, 1.00 and 1.73, respectively. From 2017 to 2020, the median SOR value of Lianhu district was greater than that of Yanta district ($P<0.05$), the SOR values of the two urban areas were the highest in summer, the NOR values were higher in autumn and winter, and the lowest in summer. **CONCLUSION** The pollution degree of water soluble ions in fine particulate matter in Xi'an is decreasing year by year, and the pollution of water soluble ions was more serious in winter. In winter, autumn and spring, vehicle exhaust pollution was the main pollution, and in summer, coal-burning pollution was the main pollution.

KEY WORDS: fine particulate matter, PM_{2.5}, water soluble ion, season, pollution characteristic

2018年汾渭平原被指定为中国重点污染控制区域,西安市是汾渭平原上的特大城市之一,受到其周边工业布局、环境气候等因素的影响,一直面临着严重的空气污染问题^[1]。大气细颗粒物(fine particulate matter, PM_{2.5})是当前空气污染的主要污染物之一,其水平与急、慢性呼吸系统疾病和心血管疾病的发病率高度相关^[2],PM_{2.5}化学组分复杂,其毒性大小与其化学组分密切相关,水溶性离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、Cl⁻、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等)是其重要组成部分,水溶性离子会影响大气降水的酸度并造成能见度降低,是导致大气复合污染的重要原因^[3]。其中SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺是二次无机气溶胶(secondary inorganic aerosol, SIA)最主要的组分^[4-5],SIA是由SO₂、NO_x、NH₃等气体污染物在大气环境中经二次化学反应生成的无机离子^[6],是表征区域污染的重要指标^[7],它们还会随细微颗粒直接进入人体肺泡,对健康造成很大的危害^[8]。现有研究显示氯化物是PM_{2.5}中次于硝酸盐、铵盐、硫酸盐和黑炭的重要组成部分^[9]。故本文以西安市为例,研究其两城区2017—2020年PM_{2.5}中SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺及Cl⁻质量浓度水平及变化特征,以期为大气颗粒物污染治理及开展区域间大气污染联合防治工作提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

大气采样器(ADS—2062E,深圳国技仪器有限公司),配备PM_{2.5}切割头,切割粒径Da50=(2.5±0.2)μm,捕集效率的几何标准差为σ_g=1.2±0.1,采样流速≥100 L/min。石英滤膜(Pall公司,美国),直径90 mm,对0.3 μm标准粒子的截留效率不低于99.7%,在气流速度为0.45 m/s时,单张滤膜阻力不大于3.5 kPa。离子色谱仪(ICS-5000+,美国Thermo-Fisher公司)。

超纯水(电阻率≥18 MΩ·cm),碳酸钠、无水硫酸钠、硝酸钾、氯化铵、氯化钠均为优级纯。上述试剂使用前均于(105±5)℃干燥恒重后,置于干燥器重保存。碳酸氢钠(优级纯)及上述试剂在使用前置于干燥器中平衡24 h。

1.2 样品采集及检测

在2012年西安市环保站点(国控)监测数据基础上,分析西安市6个主城区各区环保监测站点(国控)环境空气污染物基本项目浓度,选择污染浓度相对较重的莲湖区和污染程度相对较轻的雁塔区分别设置1处采样点。依据《环境空气质

量监测点位布设技术规范(试行)》(HJ 664—2013)的相关要求,采样点设置在小学教学楼顶,高度12~15 m,四周无高大建筑物遮挡,避开污染源及交通主干道,每月10—16日使用大气采样器连续采样7 d。避开下雨天,每天采样时间不少于22 h。采样结束时记录采集空气的实况体积,采样后将滤膜置于塑料滤膜盒中避光、-15℃低温运输至实验室。

依据《环境空气中颗粒物中水溶性阴离子(F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 799—2016)测定NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻质量浓度(ρ),依据《环境空气中颗粒物中水溶性阳离子(Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)的测定 离子色谱法》(HJ 800—2016)测定NH₄⁺质量浓度。

1.3 数据分析

计算NO₃⁻与SO₄²⁻的质量浓度之比[ρ(NO₃⁻)/ρ(SO₄²⁻)]。ρ(NO₃⁻)/ρ(SO₄²⁻)常用来确定固定源(燃煤为主)与移动源(机动车尾气为主)对颗粒物质量浓度的贡献大小,>1表示移动源对PM_{2.5}质量浓度的贡献程度高于固定源,反之表示固定源贡献较大。

空气中NO₃⁻、SO₄²⁻的来源除了一次排放之外,大部分是由于化石燃料燃烧排放的SO₂、NO_x等气态前体物在一定条件下,通过直接参与光氧化或颗粒物表面的非均相反应生成,该过程受前体物浓度和温度、湿度等多重因素的影响,硫氧化率(sulfur oxidation rate, SOR)及氮氧化率(nitrogen oxidation rate, NOR)分别表征SO₂向SO₄²⁻的二次转化率及NO₂向NO₃⁻的二次转化率,并可在一致程度上表征硫酸盐和硝酸盐的形成效率,一般将0.1作为大气中是否存在二次转化的临界值,该值越大说明二次转化效率越高^[10]。SO₂、NO₂质量浓度数据来源于陕西省空气质量实时发布系统。SOR和NOR的计算公式如下:

$$\text{SOR} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_2]} \quad (1)$$

$$\text{NOR} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2]} \quad (2)$$

收集西安市逐日气象因素监测数据,包括平均气压(hpa)、平均温度(℃)、平均相对湿度、日平均风速(m/s),数据来源于西安市气象局,数据收集时间为2017年1月1日—2020年12月31日。分别开展SOR和NOR与上述气象因素的相关性分析。

1.4 质量控制

严格按照项目方案和工作手册开展监测,项目检测实验室通过了计量认证,采样、分析仪器均在有效检定周期内运行,分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂和超纯水,每批样品需测试标准曲线,要求各离子标准曲线的线性相关系数 ≥ 0.9990 ,每批样品最少要有 3 个实验室试剂空白和 3 个全程序空白样品,实验室标准空白的浓度测定值不能大于检出限,实验室试剂空白平行双份测定值的相对差值不应大于 50%,抽取 15% 的样品进行平行样测定。

1.5 统计学分析

采用 SPSS 25.0 进行数据分析。数据统计过程中低于检出限的样品数值按 1/2 检出限参加统计处理。对定量资料进行正态性检验(Shapiro-Wilk),符合正态分布时,组间比较采用方差分析;不符合正态分布时,组间比较采用独立样本的非参数检验(Mann-Whitney U 或 Kruskal-Wallis T)。 $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 基本情况

2017—2020 年雁塔区每年实际采样 83、81、81 和 84 天,合计 329 天;莲湖区每年实际采样 82、83、84 和 83 天,合计 332 天。对不同组别的各单项指标进行正态性分析,各组别的监测数据均不符合正态分布($P < 0.05$)。

2.2 地区差异

雁塔区和莲湖区 SIA 质量浓度中位数与 $PM_{2.5}$ 质量浓度中位数之比分别为 27.39% (14.79/54.00) 和 31.21% (17.01/54.50)。由表 1 可见,雁塔区和莲湖区 $PM_{2.5}$ 中 4 种水溶性离子质量浓度中位数由高到低均依次为 $NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > Cl^-$ 。 SO_4^{2-} 和 Cl^- 质量浓度中位数在区域间的差异均有统计学意义($P < 0.05$), NO_3^- 和 NH_4^+ 质量浓度中位数在区域间的差异均无统计学意义($P > 0.05$)。2017—2020 年雁塔区和莲湖区 SIA 差异无统计学意义($P > 0.05$)。雁塔区 $\rho(NO_3^-)/\rho(SO_4^{2-}) = 1.09$,莲湖区 $\rho(NO_3^-)/\rho(SO_4^{2-}) = 1.01$ 。

表 1 2017—2020 年西安市两城区水溶性离子质量浓度地区分布 [$M(P25, P75)$]

| 水溶性离子 | 检出限 ⁽¹⁾ | 雁塔区 ($n = 329$) | 莲湖区 ($n = 332$) | Z 值 |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| SO_4^{2-} | 0.03 | 4.97(2.68, 9.12) | 5.80(3.23, 10.09) | -2.236 ⁽²⁾ |
| NO_3^- | 0.03 | 5.42(1.52, 16.69) | 5.91(2.33, 17.08) | -1.481 |
| NH_4^+ | 0.02 | 3.97(1.54, 7.85) | 4.52(1.79, 9.00) | -0.924 |
| Cl^- | 0.01 | 0.41(0.08, 1.33) | 0.53(0.12, 1.90) | -0.609 ⁽²⁾ |
| 二次气溶胶 | | 14.79(6.55, 30.75) | 17.01(8.36, 34.39) | -1.567 |

注:(1)采样体积 144 m^3 ; (2)区域间比较 $P < 0.05$

2.3 年度差异

由表 2 可见,两城区 SIA 以及 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 NH_4^+ 的年度间差异均有统计学意义($P < 0.05$),两城区 SO_4^{2-} 和雁塔区 NO_3^- 的质量浓度中位数呈 2017 年 > 2018 年 > 2019 年 > 2020 年 ($P < 0.05$),两城区 Cl^- 、 NH_4^+ 和莲湖区 NO_3^- 质量浓度中位数呈 2017 年最高,2019 年最低。2018 年、

2019 年和 2020 年的 SO_4^{2-} 质量浓度中位数均呈莲湖区 > 雁塔区 ($Z = -2.123, -2.334, -2.123, P = 0.034, 0.020, 0.034$); 2019 年 Cl^- 质量浓度中位数呈莲湖区 > 雁塔区 ($Z = -1.912, P = 0.146$)。2017—2020 年,雁塔区 $\rho(NO_3^-)/\rho(SO_4^{2-})$ 分别为 1.01、1.18、0.86 和 0.82; 莲湖区 $\rho(NO_3^-)/\rho(SO_4^{2-})$ 分别为 0.98、1.22、0.97 和 1.26。

表 2 2017—2020 年西安市两城区水溶性离子质量浓度年度分布 [$M(P25, P75)$]

| 区域 | n | SO_4^{2-} | NO_3^- | NH_4^+ | Cl^- | 二次气溶胶 |
|--------|-----|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|---------------------|
| 雁塔区 | | | | | | |
| 2017 年 | 83 | 8.28(4.94, 13.89) | 8.39(3.41, 21.42) | 6.29(3.48, 10.42) | 0.75(0.11, 2.03) | 24.06(12.86, 43.92) |
| 2018 年 | 81 | 5.58(3.45, 8.42) | 6.59(1.45, 19.40) | 4.19(2.28, 8.72) | 0.34(0.12, 1.62) | 15.94(9.02, 36.06) |
| 2019 年 | 81 | 3.70(1.89, 6.43) | 3.20(0.72, 10.34) | 1.54(0.38, 5.18) | 0.13(0.02, 0.57) | 8.00(4.39, 21.14) |
| 2020 年 | 84 | 3.24(1.44, 6.77) | 2.66(1.07, 13.81) | 3.77(0.90, 7.63) | 0.53(0.09, 1.31) | 10.89(4.59, 25.59) |
| H 值 | | 62.676 | 26.977 | 42.399 | 13.143 | 39.088 |
| 莲湖区 | | | | | | |
| 2017 年 | 82 | 8.46(4.80, 16.18) | 8.30(3.69, 23.01) | 5.85(3.00, 11.47) | 0.46(0.15, 3.73) | 24.28(11.40, 48.10) |
| 2018 年 | 83 | 6.77(4.88, 10.13) | 8.25(1.58, 19.61) | 5.24(2.47, 9.89) | 0.49(0.14, 2.23) | 22.23(9.66, 40.08) |
| 2019 年 | 84 | 4.47(2.92, 6.92) | 4.37(1.12, 10.96) | 1.59(0.62, 4.54) | 0.34(0.04, 0.99) | 11.89(5.70, 21.22) |
| 2020 年 | 83 | 3.80(1.81, 8.07) | 4.78(1.73, 16.34) | 4.93(0.97, 9.01) | 0.53(0.27, 1.81) | 13.56(6.14, 33.30) |
| H 值 | | 42.113 | 15.719 | 45.310 | 14.146 | 28.067 |

注:年度间比较 $P < 0.05$

2.4 季节差异

由表3可见,两城区 SIA、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Cl^- 质量浓度中位数均呈冬季>秋季>春季>夏季 ($P < 0.05$),两城区 SO_4^{2-} 质量浓度中位数呈冬季>秋季>夏季>春季 ($P < 0.05$)。雁塔区、莲湖区冬季 NO_3^- 质量浓度中位数分别是夏季的12和9倍,冬季 Cl^- 质量浓度中位数分别是夏季的30和28倍。夏季, NO_3^- 质量浓度中位数呈雁塔区>莲湖区

($Z = -2.032, P = 0.042$), Cl^- 质量浓度中位数呈莲湖区>雁塔区 ($Z = -2.266, P = 0.023$); 冬季 SO_4^{2-} 和 Cl^- 质量浓度中位数均呈莲湖区>雁塔区 ($Z = -2.803, -2.244, P = 0.005, 0.025$)。春、夏、秋、冬雁塔区 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为1.43、0.27、1.48和2.20; 莲湖区 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为1.21、0.39、1.00和1.73。

表3 2017—2020年西安市两城区水溶性离子质量浓度季节分布 [$M(P25, P75)$, $n = 329$]

| 区域 | n | SO_4^{2-} | NO_3^- | NH_4^+ | Cl^- | 二次气溶胶 |
|-----|-----|--------------------|--------------------|-------------------|------------------|---------------------|
| 雁塔区 | | | | | | |
| 春季 | 82 | 4.03(2.23, 6.98) | 5.77(1.74, 12.15) | 2.89(0.90, 6.20) | 0.35(0.16, 0.75) | 11.44(5.26, 24.10) |
| 夏季 | 81 | 4.54(2.84, 7.08) | 1.24(0.57, 3.06) | 2.62(1.35, 4.54) | 0.06(0.01, 0.12) | 9.04(5.79, 14.06) |
| 秋季 | 83 | 5.89(2.58, 10.50) | 8.71(2.25, 23.61) | 5.92(2.01, 10.20) | 0.54(0.17, 1.46) | 19.43(9.32, 43.11) |
| 冬季 | 84 | 6.81(3.55, 11.26) | 15.01(5.40, 23.58) | 6.99(2.68, 12.08) | 1.82(0.96, 3.23) | 27.66(13.23, 47.37) |
| H值 | | 12.526 | 79.360 | 33.858 | 129.880 | 45.401 |
| 莲湖区 | | | | | | |
| 春季 | 84 | 3.81(2.23, 6.29) | 4.61(2.37, 12.00) | 2.73(0.92, 6.21) | 0.48(0.24, 1.06) | 11.68(5.37, 24.34) |
| 夏季 | 83 | 4.56(3.20, 7.67) | 1.80(0.85, 3.88) | 2.69(1.73, 5.68) | 0.09(0.02, 0.18) | 9.66(6.53, 18.64) |
| 秋季 | 82 | 6.72(3.28, 10.72) | 6.70(3.20, 23.68) | 5.38(2.35, 10.34) | 0.59(0.26, 1.22) | 18.53(10.65, 45.59) |
| 冬季 | 83 | 9.33(5.80, 15.74) | 16.17(8.42, 30.07) | 8.04(4.06, 13.92) | 2.52(1.23, 4.32) | 33.84(18.34, 56.35) |
| H值 | | 49.526 | 97.786 | 38.818 | 145.265 | 68.174 |

注:季节间比较 $P < 0.05$

2.5 SOR与NOR分析

由表4可见,SOR中位数呈莲湖区>雁塔区 ($Z = -2.311, P = 0.021$),NOR中位数呈莲湖区>雁塔区 ($Z = -0.377, P = 0.706$)。两城区SOR中位数均呈现夏季最高,NOR中位数均呈现秋冬季较高,夏季最低。

表4 2017—2020年两城区硫酸化率和氮氧化率的季节分布 (M) %

| 季节 | 雁塔区 | | 莲湖区 | |
|----|-------|-------|----------------------|-------|
| | 硫酸化率 | 氮氧化率 | 硫酸化率 | 氮氧化率 |
| 春季 | 0.144 | 0.185 | 0.154 ⁽¹⁾ | 0.144 |
| 夏季 | 0.229 | 0.078 | 0.240 ⁽¹⁾ | 0.118 |
| 秋季 | 0.163 | 0.290 | 0.192 ⁽¹⁾ | 0.242 |
| 冬季 | 0.138 | 0.254 | 0.203 ⁽¹⁾ | 0.282 |
| 合计 | 0.171 | 0.185 | 0.196 | 0.192 |

注:与雁塔区相比,(1) $P < 0.05$

由表5可见,SOR与平均相对湿度呈正相关 ($P < 0.01$);NOR与平均气压和平均相对湿度呈正相关,与平度温度呈负相关 ($P < 0.01$)。

表5 2017—2020年两城区硫酸化率和氮氧化率与气象因素的相关性分析

| 指标 | 平均气压/hpa | 平均温度/°C | 平均相对湿度/% | 日平均风速/(m/s) |
|------|----------------------|-----------------------|----------------------|-------------|
| 硫酸化率 | 0.002 | -0.021 | 0.329 ⁽¹⁾ | 0.029 |
| 氮氧化率 | 0.760 ⁽¹⁾ | -0.305 ⁽¹⁾ | 0.324 ⁽¹⁾ | 0.025 |

注:(1)在0.01级别(双尾)相关性显著

3 讨论

本研究显示,西安市雁塔区和莲湖区大气中SIA约占 $\text{PM}_{2.5}$ 总浓度的30%,是大气细颗粒物的重要组成部分之一,整体来看两城区SIA和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 NH_4^+ 均呈下降趋势,表明近几年来西安市采取的高能耗、高排放行业退出,燃煤集中供热站清洁化改造,清洁能源代替燃煤(薪),重点行业脱硫工程建设,机动车结构调整减排等措施取得了明显成效,但多个指标在2020年都有所反弹,说明大气污染治理仍然任重道远,各项措施仍需严格施行。

雁塔区和莲湖区各单项指标中位数由高到低依次为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- ,各指标均与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的变化趋势保持一致,呈冬季最高,提示冬季仍然是空气污染较为严重。二次水溶性离子SIA(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+)季节差异明显,夏季 SO_4^{2-} 污染占主导地位,而秋冬季 NO_3^- 污染更突出。大气中的 SO_4^{2-} 主要来源于燃煤,而 NO_x 主要来源于机动车尾气,少量来源于燃煤。所以常用 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 来表征移动排放源(机动车)和固定排放源(燃煤)和的相对贡献^[11]。两城区的 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 均大于1,提示移动源对 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度的贡献程度高于固定源,这可能与近年来西安市私家车的持有数量持续攀升有关。雁塔区

$\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 比值, 2017 年和 2018 年大于 1, 2019 年和 2020 年小于 1; 莲湖区 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 比值, 2017 年和 2019 年小于 1, 2018 年和 2019 年小于 1, 提示两城区的污染特征不同, 雁塔区移动源污染呈逐渐降低趋势, 这与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 均逐年下降的同时, NO_3^- 下降的相对幅度更大有关。有研究表明 Cl^- 主要与燃煤有关^[11], Cl^- 浓度呈下降趋势表明西安市及周边地区燃煤活动有所减少。两城区春、冬季 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 均大于 1, 表明春、冬季移动源的贡献对 $\text{PM}_{2.5}$ 污染来说占主导地位, 提示春、冬季重污染天气时应该采取更为严格的车辆限行措施。

2017—2020 年整体来看, 莲湖区 SOR 中位数大于雁塔区 ($P < 0.05$)。这与莲湖区更接近西安市北部工业园区, 燃煤等工业过程直接排放的 SO_2 在大气中反应生成 SO_4^{2-} 的量较多有关。两城区 SOR 值均表现为夏季最高, SOR 与平均湿度呈正相关, 西安市夏季温湿度偏高, 相关研究显示高湿环境有利于 SO_2 的非均相反应进行, 有利于 SO_4^{2-} 的形成^[12]。两城区 NOR 值表现为秋冬季较高, 夏季最低, 这一方面是由于冬季 NO_2 浓度高, 且 NOR 与平均温度呈负相关, 冬季的低温环境利于硝酸盐在颗粒物中的稳定存在; 另一方面是由于冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 酸度较其他季节高, 使得 N_2O_5 的水解反应速率明显增加导致硝酸盐的加速生成^[13], 而夏季高温环境下的硝酸盐不稳定易分解, 提示气候因素在很大程度上影响污染特征的变换。

综上所述, 近年来西安市大气质量明显改善, 降低工业污染等环境措施具有一定效果, 目前以混合型污染为主。两城区人群密集, 车流量较大, 汽车尾气排放较重, 是环境治理中扬尘治理和机动车排放治理的重点区域, 加之西安市地处关中盆地, 冬季气温低, 无风少雨, 造成冬季汽车等移动污染源污染相对较为严重。面对 2020 年各指标的污染程度有所加重现状, 有关部门应该持之以恒的采取减霾措施。

本研究存在一定局限性: 一方面, 所选择的监测点对评价西安市环境治理措施效果具有较好的代表性, 但只选择了 2 个监测点, 故本研究结论尚有待进一步研究; 另一方面, 本次监测的是 4 种水溶性离子的外暴露水平, 评价其对人体的危害还需要通过健康风险评估进一步加以论证。

参考文献

- [1] ZHANG T, SHEN Z X, SU H, et al. Effects of aerosol water content on the formation of secondary inorganic aerosol during a winter heavy $\text{PM}_{2.5}$ pollution episode in Xi'an, China [J]. *Atmosph Environ*, 2021, 252: 118304.
- [2] 赵岩, 冯利红, 姜长城, 等. 天津市市郊社区不同采暖期昼夜 $\text{PM}_{2.5}$ 成分及来源差异 [J]. *中华疾病控制杂志*, 2019, 23(9): 1121-1125.
- [3] 雷天阳, 藏雨, 高元官, 等. 菏泽市秋冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性离子化学特征分析 [J]. *环境科学研究*, 2020, 33(4): 831-840.
- [4] 李欣悦, 张凯山, 武文琪, 等. 成都市城区大气细颗粒物水溶性离子污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(1): 91-101.
- [5] 罗干, 王体健, 李蒙蒙, 等. 区域大气环境模式 RegAEMS 中二次气溶胶的改进模拟研究 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(9): 1-11.
- [6] ZHANG Y, LIY X, ZHANG L, et al. Evolution of secondary inorganic aerosols amidst improving $\text{PM}_{2.5}$ air quality in the North China plain [J]. *Environ Pollut*, 2021, 281: 117027.
- [7] 毛翔, 徐立, 韩清, 等. 武汉市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 主要水溶性离子的时空污染特征 [J]. *环境卫生学杂志*, 2019, 9(3): 235-241.
- [8] 宗梁, 刘迎云, 姜雨, 等. 衡阳城区冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征 [J]. *中国环境监测*, 2020, 36(3): 42-48.
- [9] TIAN J, WANG Q, ZHANG Y, et al. Impacts of primary emissions and secondary aerosol formation on air pollution in an urban area of China during the COVID-19 lockdown [J]. *Environ Int*, 2021, 150: 106426.
- [10] 刘寿东, 张莉, 张园园, 等. 温湿度对南京北郊 $\text{PM}_{2.5}$ 中二次无机离子生成演化的影响 [J]. *生态环境学报*, 2018, 27(4): 714-721.
- [11] 张蒙, 韩力慧, 刘保献, 等. 北京市冬季重污染期间 $\text{PM}_{2.5}$ 及其组分演变特征 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(7): 2829-2838.
- [12] 李欣悦, 张凯山, 武文琪, 等. 成都市城区大气细颗粒物水溶性离子污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(1): 91-101.
- [13] 赵晴. 典型地区无机细粒子污染特征及成因研究 [D]. 北京: 清华大学, 2010.

收稿日期: 2021-07-16