

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2024.0358

李云武, 沙俊博, 桂佳群, 等. 2025. 贵阳市花溪城区大气 PM_{2.5} 中水溶性无机组分的特征、来源及形成影响研究[J]. 环境科学学报, 45(2): 394-404

LI Yunwu, SHA Junbo, GUI Jiaqun, et al. 2025. Research on the characteristics, sources, and formation influence of water-soluble inorganic components in PM_{2.5} in Huaxi District, Guiyang[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 45(2): 394-404

贵阳市花溪城区大气 PM_{2.5} 中水溶性无机组分的特征、来源及形成影响研究

李云武¹, 沙俊博¹, 桂佳群¹, 高文康², 费学海¹, 徐鹏^{1,*}, 胡波², 杨爱江¹

1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025

2. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029

摘要: 为探究贵阳市花溪城区大气 PM_{2.5} 中水溶性无机组分 (WSIIs) 的特征、来源及形成影响, 本研究于 2020 年在贵阳市进行了分季节的 PM_{2.5} 样品连续采集, 并对 WSIIs 进行了全面分析. 结果表明: 观测期间贵阳市花溪城区 WSIIs 平均质量浓度为 $(9.8 \pm 6.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占 PM_{2.5} 总平均浓度的 29.3%. 季节浓度呈现出冬季 $(13.0 \pm 8.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ > 春季 $(11.9 \pm 4.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ > 秋季 $(9.3 \pm 5.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ > 夏季 $(5.3 \pm 1.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的变化特征, 而对 PM_{2.5} 的季节贡献特征呈秋季 (26.6%) > 冬季 (25.6%) > 春季 (24.7%) > 夏季 (21.1%) 的变化趋势. SNA (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 是 WSIIs 的重要组成部分, 平均浓度为 $(8.2 \pm 5.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 对 WSIIs 贡献为 83.7%, 季节贡献呈夏季 (88.7%) > 秋季 (86.0%) > 冬季 (83.8%) > 春季 (81.0%) 的变化趋势. $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 均值为 0.67, 表明固定源对 PM_{2.5} 的贡献更大. 离子平衡表明, 整个观测期间 PM_{2.5} 呈弱酸性, NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在. 硫酸化率 (SOR) 和氮氧化率 (NOR) 平均值分别为 0.25、0.23, 表明 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要是来自二次反应. 贵阳市花溪城区大气 PM_{2.5} 中 SNA 形成主要受 RH 影响, SOR 和 NOR 的最高值均出现在高湿环境中. 低温下 ($T < 10^\circ\text{C}$), SNA 随着 RH 的增加呈现出先增大后减小的变化趋势, 其峰值出现在 RH 为 80% 时.

关键词: 贵阳市; PM_{2.5}; 水溶性无机组分; 季节变化; 形成影响

文章编号: 0253-2468(2025)02-0394-11

中图分类号: X511

文献标识码: A

Research on the characteristics, sources, and formation influence of water-soluble inorganic components in PM_{2.5} in Huaxi District, Guiyang

LI Yunwu¹, SHA Junbo¹, GUI Jiaqun¹, GAO Wenkang², FEI Xuehai¹, XU Peng^{1,*}, HU Bo², YANG Aijiang¹

1. Guizhou Karst Environmental Ecosystems Observation and Research Station, Ministry of Education, Key Laboratory of Karst Georesources and Environment, Ministry of Education, College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025

2. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

Abstract: To investigate the characteristics, sources, and formation influences of water-soluble inorganic ions (WSIIs) in PM_{2.5} in Huaxi District, Guiyang, we conducted seasonal PM_{2.5} sampling throughout 2020 and performed comprehensive WSIIs analysis. The results showed that the average WSIIs concentration was $(9.8 \pm 6.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and accounted for 29.3% of total average PM_{2.5} mass during the entire observation in Huaxi District, Guiyang. The seasonal concentrations showed a pattern of winter $(13.0 \pm 8.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ > spring $(11.9 \pm 4.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ > autumn $(9.3 \pm 5.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ > summer $(5.3 \pm 1.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, while seasonal contribution to PM_{2.5} were autumn (26.6%) > winter (25.6%) > spring (24.7%) > summer (21.1%). The SNA (SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+) were a significant components of WSIIs, with an average concentration of $(8.2 \pm 5.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and contributing 83.7% to WSIIs. The variation trend of SNA seasonal contributions to WSIIs appeared in summer (88.7%) > autumn (86.0%) > winter (83.8%) > spring (81.0%). The mean $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ ratio of 0.67 indicated that a higher contribution from stationary sources to PM_{2.5}. Ion balance indicated that PM_{2.5} was weakly acidic during all observation, with NH_4^+ mainly existing as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , and NH_4NO_3 . The average sulfur oxidation ratio (SOR) and nitrogen oxidation ratio (NOR) were 0.25 and 0.23, respectively, indicating that NO_3^- and SO_4^{2-} primarily originated from

收稿日期: 2024-06-25

修回日期: 2024-08-08

录用日期: 2024-08-09

基金项目: 贵州省科技计划项目 (No. 黔科合支撑[2022]一般209); 贵州省科技计划项目 (No. 黔科中引地[2022]4022); 国家重点研发计划 (No. 2022YFC3703003); 贵州省科技计划项目 (No. 黔科合基础[2020]1Y175)

作者简介: 李云武 (1998—), 男, E-mail: 785565565@qq.com; * 责任作者, E-mail: xupeng@gzu.edu.cn

secondary reactions. The formation of SNA in PM_{2.5} was mainly influenced by relative humidity (RH), with peak SOR and NOR values occurring in high humidity environments in Huaxi District, Guiyang. At low temperatures ($T < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$), the SNA initially increased with RH, peaking at RH of 80%, before subsequently decreasing.

Keywords: Guiyang City; PM_{2.5}; water-soluble ions; seasonal variation; formation influence

1 引言(Introduction)

大气 PM_{2.5} 是影响我国环境空气质量和公众健康的主要污染物,由于其粒径较小、比表面积大,在空气中停留时间可达数天,能吸附大量有毒有害物质,对空气质量、人类健康、生态系统和气候变化有重要影响(Vinikoor-Imler *et al.*, 2011; Pui *et al.*, 2014). 自 2013 年国务院颁布《大气污染防治行动计划》以来,我国城市大气 PM_{2.5} 浓度得到有效控制,但形势依然严峻.从污染现状来看,我国 PM_{2.5} 平均浓度是世界卫生组织最新空气质量指导值的 5.8 倍,2022 年仍有 25% 的地级及以上城市的 PM_{2.5} 平均浓度超过国家环境空气质量标准(GB3095-2012)二级限值($35\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).此外,全国 PM_{2.5} 重污染天中,由人为排放因素导致的天数占比高达 90%.PM_{2.5} 除了直接来源于海盐、矿物粉尘(自然源)以及工业排放、交通尾气和居民取暖烟气(人为源),由一次排放污染物(如 SO₂、NO_x、VOCs 等)在大气中通过气体-颗粒转化或颗粒相反应形成的二次颗粒物也是 PM_{2.5} 的重要来源(Carter *et al.*, 2005).研究表明,气态前体物的二次转化是决定细颗粒物污染快速形成的内因,而高相对湿度(Relative humidity, RH)、低边界层高度(Planetary boundary layer height, PBLH)和低风速(Wind speed, WS)被认为是颗粒物污染快速形成的外因(Liu *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2019; Huang *et al.*, 2021).总体来看,大气 PM_{2.5} 化学组成主要由水溶性无机离子(Water-soluble inorganic ions, WSIs)、碳质组分和微量金属元素组成.其中,WSIs 是 PM_{2.5} 的重要组成部分,通常可占到 PM_{2.5} 的 30%~50%,且在霾污染过程中,由于一次污染物的增加和二次反应的增强,WSIs 的贡献占比会进一步增加(樊晓燕等, 2013; He *et al.*, 2017).

硫酸盐(Sulfate)、硝酸盐(Nitrate)和铵盐(Ammonium)(简称 SNA)是大气 PM_{2.5} 中主要水溶性离子种类, SNA 具有消光作用,能够使大气能见度降低,并且随着霾污染的加剧,其在 WSIs 的占比还会显著增加(Tian *et al.*, 2017).硫酸盐和硝酸盐主要是由前体物 SO₂ 和 NO_x 的气相或液相反应形成.研究表明,非均相过程是冬季硫酸盐形成的主要途径(Tian *et al.*, 2017).相比硫酸盐,硝酸盐的形成机制更为复杂,硝酸的生成途径主要有两种:一是 NO₂ 与 OH 或 O₃ 的均相气相反应,二是 N₂O₅ 的非均相水解(Khoder, 2002).近年来,人们对 PM_{2.5} 中 WSIs 的化学特征和来源进行了大量研究.研究表明,煤炭燃烧和工业显著影响了 Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 在大气中的浓度,导致它们的比值发生变化,因此, Mg²⁺/Ca²⁺ 的浓度比值通常用来评估这两种离子受到人为源影响的程度(He *et al.*, 2017); NO₃⁻/SO₄²⁻ 通常用于表征大气污染受机动车排放的影响,结果表明,目前我国多数城市 PM_{2.5} 中的 WSIs 的主要成分已从硫酸盐转变为硝酸盐(Qiao *et al.*, 2019; 冯炎鹏等, 2020; 张娟等, 2020),这说明我国大气污染类型正转向以机动车为主的移动源污染型.

目前,研究学者对我国大气 PM_{2.5} 中 WSIs 的观测研究主要集中在京津冀、长三角、珠三角、汾渭平原和成渝地区等(Yu *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015; Qiao *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2017; 冯炎鹏等, 2020),并且研究内容主要集中在霾污染过程中 WSIs 的污染特征以及 SNA 对霾污染形成的影响.随着贵阳市不断推进工业强省和“强省会”五年行动计划,其能源结构和产业结构发生了显著变化,伴随着大气污染物浓度也相应发生变化.同时,贵阳市地处高原小盆地,四周环山,多为静风或小风天气,不利于污染物扩散和稀释,容易形成区域污染.此前,研究人员对贵阳市 PM_{2.5} 中的 WSIs 进行了研究,如肖德安等(2021)在 2013 年秋冬季和 2014 年春季对贵阳市 3 个城市站点进行为期 7 d 的 PM_{2.5} 采样观测研究,结果表明, WSIs 占 PM_{2.5} 总质量的比例为 33.6%~44.3%,其中硫酸盐、铵盐和钙盐占主导地位; Xiao 等(2020)对 2017 年秋冬季和 2018 年春季贵阳市云岩区大气 PM_{2.5} 中 WSIs 的特征进行分析研究,结果表明 WSIs 中主要以 SNA 为主,平均占比为 81.1%,其中硫酸盐是占比最高的二次无机离子,其在四季的占比为 39%~51%.虽然研究人员对贵阳市大气 PM_{2.5} 中 WSIs 进行了一些报道,但目前关于贵阳市花溪城区大气 PM_{2.5} 中 WSIs 的季节变化的观测研究较少.为此,本研究对贵阳市花溪城区大气 PM_{2.5} 进行为期 1 年的膜采样观测,分析研究 PM_{2.5} 中 WSIs 的浓度水平、

季节变化特征以及SNA的赋存状态以及形成影响,该研究结果可为贵阳市花溪城区大气PM_{2.5}的污染管控提供基础数据和理论支撑.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 采样概况

本研究的观测站点设于贵阳市花溪城区贵州大学资源与环境工程学院楼顶(106.65°E, 26.44°N),海拔1179 m.采样点地势较平坦,周围主要为居民生活区和城市交通道路,西北方向2 km处为贵阳绕城高速(G6002),东距花溪区主干道甲秀南路约800 m.采样时间为2020年4月(春季)、7月(夏季)、10月(秋季)和12月(冬季).PM_{2.5}样品使用青岛金仕达智能颗粒物中流量采样器(KB-120F)采集,采样点距地高约20 m,设定的采样流量为100 L·min⁻¹.采样期内,每日连续采样23.5 h(9:00—次日08:30),其余30 min用于更换采样膜,同时记录天气情况、采样体积、采样温度、采样湿度、异常情况等.采样期内共采集到123个有效样品.采样结束后,将采样膜放入膜盒,使用锡箔纸包好,然后存放在冰箱(-18 °C)中,待后续WSIIs分析.

2.2 样品分析

PM_{2.5}的质量浓度由采样膜采样前后质量差与采样体积之比(标况体积)计算得出.采样膜为石英滤膜(直径90 mm, Whatman QMA, 英国),采样前将采样膜放至马弗炉(温度450 °C,焙烧时间3 h)内焙烧,以去除采样膜上可能残留的有机物,焙烧冷却后,将采样膜放在恒温恒湿箱中(设定温度25 °C,湿度50%)平衡48 h.采样膜用十万分之一精度电子天平称量3次,3次误差在20 μg以内为有效膜质量.采样完成后在同样恒温、恒湿环境中平衡后进行称重.取1/4张样品膜剪碎,加入30 mL超纯水浸泡在PET管内,使用超声波清洗仪萃取30 min后静置,取上清液用0.22 μm微孔滤膜过滤,使用ICS-3000型离子色谱仪(Dionex公司,美国)对滤液中的SO₄²⁻、NO₃⁻和Cl⁻3种离子进行检测,K⁺、Ca²⁺、Na⁺和Mg²⁺使用火焰原子吸收分光光度计(TAS-990F型,杭州瑞析科技有限公司,中国)检测,NH₄⁺使用紫外分光光度计(756s型,上海凌光,中国)分析测试.

分析测试过程中,每10个样品中抽取1个样品进行平行双样测试,如果平行双样测试的相对偏差小于20%,则该测试结果有效.仪器上机检测中,样品的实际测量值必须高于仪器的检出限.此外,在绘制标准曲线时,要求各离子的浓度与峰面积或波长之间的相关系数达到0.999或更高.本研论文所用的数据均是扣除空白的结果.

2.3 数据来源与分析

2.3.1 数据来源 本研究所使用的气象数据来源于由中国气象局运营的中国气象数据网(<https://www.data.cma.cn>),该网站提供了实时和历史的气象站点的气象数据,包含风速、风向、湿度、温度等气象数据.大气污染物浓度数据来源于由中国环境监测总站运营的国家空气质量实时发布平台(<https://www.cnemc.cn>),该平台提供了实时的大气污染物监测数据.

2.3.2 离子平衡 通过分析WSIIs的阴阳离子平衡,不仅能够验证实验数据的可靠性,还可以评估PM_{2.5}的酸碱度.本研究采用阴离子电荷当量(Anion equivalent, AE)和阳离子电荷当量(Cation equivalent, CE)的比值对PM_{2.5}的酸碱度进行计算,当AE/CE大于1时,表明PM_{2.5}呈酸性,反之PM_{2.5}呈碱性(Xu *et al.*, 2012).计算公式见式(1)~(2).

$$AE = \frac{[SO_4^{2-}]}{48} + \frac{[NO_3^-]}{62} + \frac{[Cl^-]}{35.5} \quad (1)$$

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

式中,AE为阴离子当量浓度(μmol·m⁻³);CE为阳离子当量浓度(μmol·m⁻³),[X]为相应离子的质量浓度ρ(μg·m⁻³).

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 PM_{2.5}中WSIIs的变化特征

贵阳市大气PM_{2.5}中WSIIs的逐日浓度和季节变化特征分别见图1和图2,由图可知,观测期间各WSIIs

组分浓度随着季节变化呈现不同浓度水平,但总体处于低浓度水平.TWSIIs日均浓度最小值出现在秋季,浓度为 $2.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,最高值出现在冬季,浓度为 $36.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.观测期内TWSIIs的平均浓度为 $(9.8 \pm 6.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占PM_{2.5}质量浓度的28.6%.TWSIIs呈现出明显的季节变化特征,夏季平均浓度最低,为 $(5.3 \pm 1.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占PM_{2.5}质量浓度的21.1%,冬季平均浓度最高,达到夏季的2.5倍,为 $(13.0 \pm 8.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占PM_{2.5}质量浓度的24.7%.冬季TWSIIs浓度高与冬季排放源变化、较低的PBLH、静风和逆温天气等不利因素有关,相比之下,夏季多雨以及较高的PBLH有利于污染物的稀释和扩散,因而呈现出冬高夏低的变化特征,这与之前的研究结果一致(肖浩, 2019).为了更好地了解贵阳市PM_{2.5}中WSIIs浓度水平,通过与贵阳市之前的PM_{2.5}中WSIIs浓度和国内主要城市PM_{2.5}中WSIIs浓度对比发现(表1),贵阳市TWSIIs的平均浓度远低于京津冀、长三角、珠三角地区,如北京($27.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、天津($35.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、石家庄($56.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、上海($31.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、南京($37.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和金华($25.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).此外,贵阳市TWSIIs浓度也低于同处西南地区的重庆($25.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、成都($41.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和昆明($43.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).研究表明,当湿度超过60%,PM_{2.5}出现吸湿增长的现象,在增长至一定体积时,较大的颗粒物会通过沉降的方式从空气中除去(银燕等, 2010; 郎凤玲等, 2013).研究期间,贵阳市平均相对湿度高达82.2%(图1a~1b),有效的促进了大气颗粒物的沉降.此外,研究期间的平均风速为 $2.47 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,也促进了污染物的扩散.PM_{2.5}中的WSIIs主要由 SO_4^{2-} ($1.04\sim 15.20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 NO_3^- ($0.77\sim 10.90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和 NH_4^+ ($0.31\sim 5.38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)组成,以及一些较低浓度的 Ca^{2+} ($0.10\sim 1.65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 Mg^{2+} ($0.05\sim 1.03 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 Cl^- ($0.05\sim 1.05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 Na^+ ($0.06\sim 0.88 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和 K^+ ($0.04\sim 0.87 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).观测期各离子的平均浓度呈现 SO_4^{2-} ($(4.1 \pm 2.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > NO_3^- ($(2.7 \pm 1.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > NH_4^+ ($(1.4 \pm 0.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > Ca^{2+} ($(0.5 \pm 0.4) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > Mg^{2+} ($(0.3 \pm 0.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) = Cl^- ($(0.3 \pm 0.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) = Na^+ ($(0.3 \pm 0.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > K^+ ($(0.2 \pm 0.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的变化趋势.不同区域和不

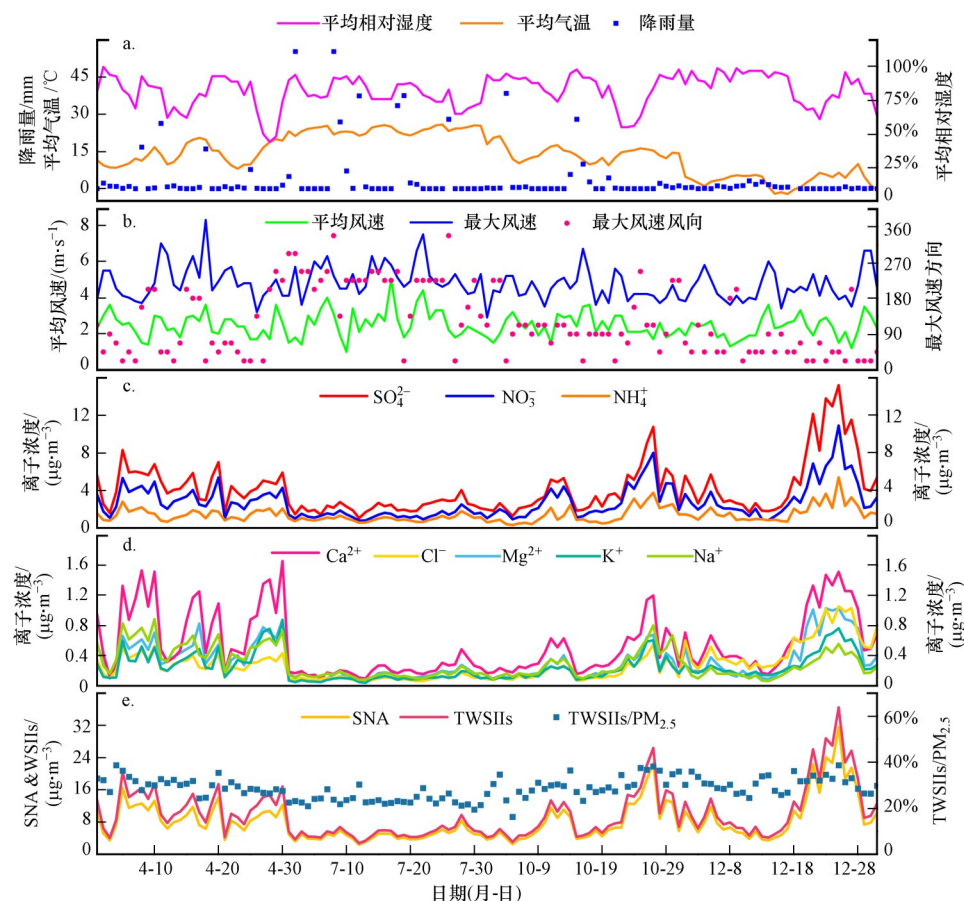


图1 贵阳市气象要素和大气PM_{2.5}中TWSIIs, SNA, TWSIIs/PM_{2.5}比值以及各离子的逐日变化

Fig. 1 Daily Variations of Meteorological Elements, TWSIIs, SNA, TWSIIs/PM_{2.5} Ratio, and Individual Ions in Atmospheric PM_{2.5} in Guiyang

同年份大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中各离子的浓度变化存在差异,2000年前呈 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 浓度较高, NO_3^- 浓度较低(吴兑等, 1994).2000年以后, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 呈现不同的变化趋势, SO_4^{2-} 浓度逐渐降低,而 NO_3^- 浓度逐渐增加,这可能与实施减少 SO_2 排放的政策,以及由于机动车保有量持续增长而导致的 NO_x 排放增加有关(Wang *et al.*, 2013).二次无机离子(SNA)是 WSIs 的主要组分,平均浓度为 $(8.2 \pm 5.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占 TWSIs 的 83.6%,与我国其他城市研究结果相似,如深圳(89.0%)(王郁等, 2020)、成都(86.4%)(李佳琪等, 2021).SNA 的季节变化与 WSIs 一致,在春、夏、秋和冬季的平均浓度分别为 (9.4 ± 3.0) 、 (4.7 ± 1.1) 、 (8.0 ± 4.8) 和 $(10.9 \pm 7.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别占比 TWSIs 的 78.7%、87.0%、85.6% 和 83.4%.

SO_4^{2-} 浓度在 TWSIs 中最高,占比为 41.8%,其次是 NO_3^- ,占比为 27.6%,与我国部分城市近年来 $\text{PM}_{2.5}$ 的二次无机离子以 NO_3^- 浓度最高有所不同,如北京($11.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)(张娟等, 2020),上海($7.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)(黄敏, 2022),

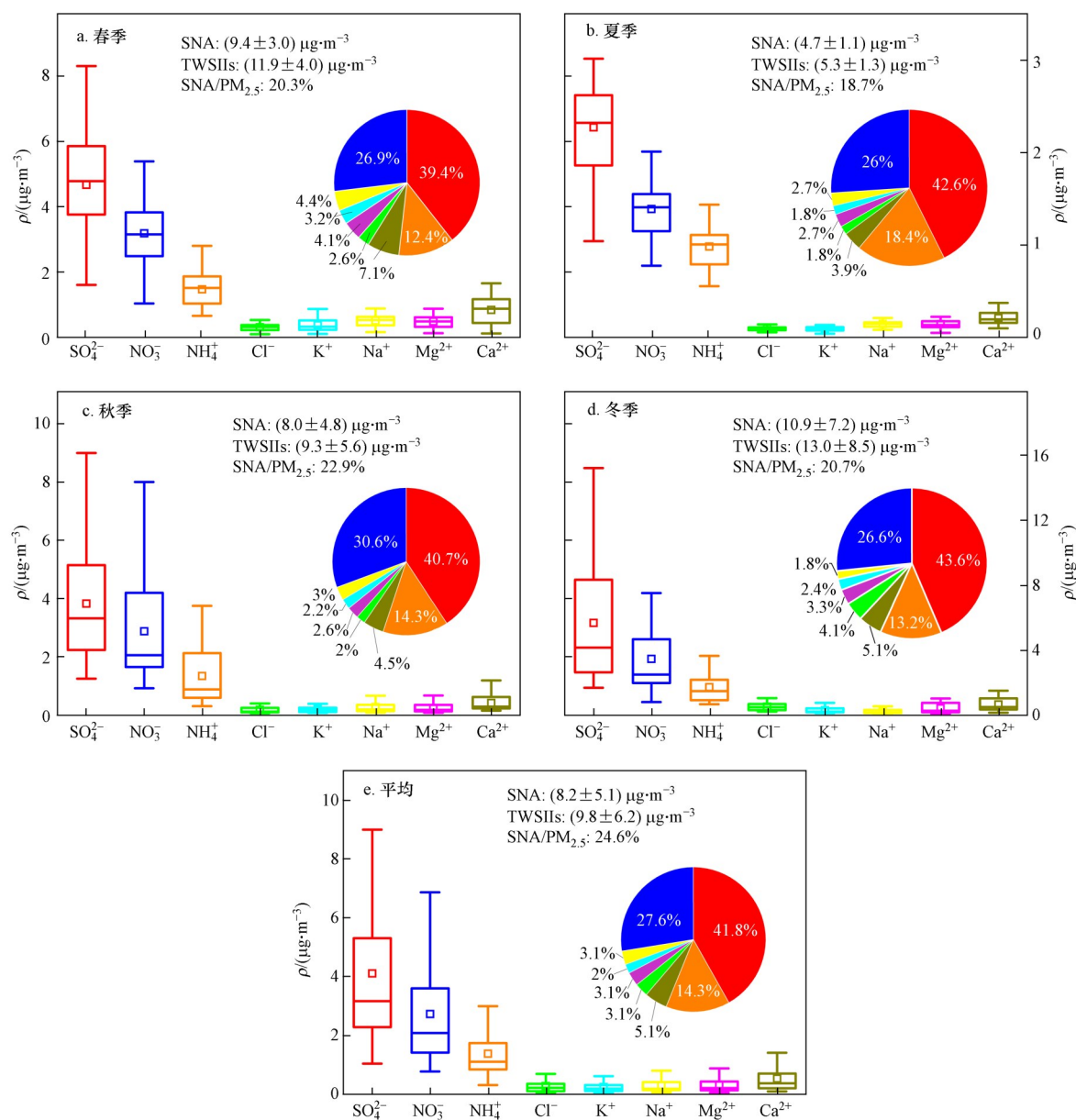


图2 贵阳市春季(a)、夏季(b)、秋季(c)、冬季(d)和整个观测期(e) $\text{PM}_{2.5}$ 中 WSIs 平均浓度和占比

Fig. 2 The average concentration and proportion of WSIs in $\text{PM}_{2.5}$ in Guiyang City during spring (a), summer (b), autumn (c), winter (d), and the entire observation period (e)

南京(17.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)(邱晨晨等, 2021)等城市.这与排放源、形成机制以及气象作用密切相关. SO_4^{2-} 主要由前体物 SO_2 与大气氧化剂通过气相和液相反应生成(Kulmala *et al.*, 2000). SO_2+OH 自由基反应是气相反应生成气态 H_2SO_4 的主要途径(Calvert *et al.*, 1983).此外,附着在矿物颗粒物表面的光催化剂会加速OH 自由基的形成,从而驱动 SO_2 的气相氧化(Park *et al.*, 2017). SO_2 液相反应主要由 SO_2 溶解在液滴中生成 S(IV) (包括 $[\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]+[\text{HSO}_3^-]+[\text{SO}_3^{2-}]$),随后, S(IV) 与氧化剂(如 H_2O_2 、 O_3 、 NO_2 等)反应生成 SO_4^{2-} (Shen *et al.*, 2012). $\text{PM}_{2.5}$ 中 NO_3^- 主要通过白天 NO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 的均相气相氧化反应以及夜间 N_2O_5 在潮湿表面的非均相水解反应生成(Zhang *et al.*, 2015).从季节变化来看(图2), SO_4^{2-} 和 NO_3^- 最高浓度均出现在冬季,浓度分别为 $(5.7\pm 4.0)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(2.7\pm 1.8)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,最低浓度出现在夏季,分别为 $(2.3\pm 0.6)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(1.4\pm 0.4)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.尽管夏季的高温高湿的气象条件有利于 SO_4^{2-} 生成,但由于夏季降雨频繁,湿清除效应显著,导致污染物浓度较低.相反,夏季的高温有利于 NO_3^- 颗粒分解,加之受降雨影响, NO_3^- 最低浓度因而出现在夏季. Cl^- 浓度冬季 $((0.5\pm 0.3)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ 高于春季 $((0.3\pm 0.1)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ 、夏季 $((0.1\pm 0.03)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ 和秋季 $((0.2\pm 0.1)\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$,这与冬季燃煤和生物质燃烧以及不利的扩散条件有关(黄小娟, 2016). Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 相关性强($R^2=0.953$)且具有相同的季节变化特征(春季最高,冬秋次之,夏季最低),这表明二者可能具有相同来源,He等(2017)指出当 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 大于0.09时,表明人为源(如建筑工地、燃料燃烧)是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的重要贡献源,本研究 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 为0.60,说明人为活动是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的重要贡献源.

表1 国内主要城市PM_{2.5}中WSIIs质量浓度
Table 1 Mass concentrations of WSIIs in PM_{2.5} across major domestic cities

												$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
地区	城市	年份	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Cl^-	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	TWSIIs	文献来源
京津冀	北京	2017—2018	7.0	11.7	4.3	1.7	0.7	0.5	0.3	1.7	27.9	张娟等, 2020
	天津	2016	9.9	11.5	8.9	2.5	0.8	0.4	0.1	0.6	35.8	肖致美等, 2019
	石家庄	2019	10.9	17.5	10.8	2.8	0.6	0.2	0.1	1.1	44	安学文等, 2021
	保定	2018	15.9	18.5	3.9	3.5	0.8	5.3	0.2	0.9	49.0	牛晓东等, 2022
长三角	上海	2018	10.3	11.3	7.4	1.3	0.6	0.3	0.1	0.3	31.6	张哲, 2020
	南京	2019	11.0	17.3	5.3	1.2	0.7	1.1	0.1	0.6	37.3	邱晨晨等, 2021
	金华	2018	6.8	11.9	2.4	1.5	0.7	0.7	0.1	0.9	25.0	戴炜帅, 2019
珠三角	深圳	2012	7.7	3.3	3.4	0.6	0.4	0.3	0.3	0.8	16.2	Liu <i>et al.</i> , 2017
	珠海	2016	8.7	2.3	3.8	0.7	0.4	0.4	0.1	1.0	17.4	俞娟等, 2020a
	广州	2012	8.3	4.6	4.2	1.0	0.4	0.3	0.2	1.4	20.4	Liu <i>et al.</i> , 2017
西南地区	成都	2017	12.0	14.4	9.1	2.7	1.5	—	0.1	1.4	41.2	李佳琪等, 2021
	昆明	2017	11.5	21.6	1.2	5.1	1.8	—	2.5	0.1	43.8	Guo <i>et al.</i> , 2020
	重庆	2017—2018	9.8	7.4	4.9	0.9	0.9	0.2	0.1	1.5	25.7	Pan <i>et al.</i> , 2020
	贵阳	2017	8.6	3.0	3.4	0.3	0.5	0.1	0.1	2.6	18.6	Tian <i>et al.</i> , 2021
	贵阳	2020	4.1	2.7	1.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	9.8	本研究

3.2 PM_{2.5}的酸碱度及SNA的主要存在形式

为探究贵阳市花溪城区PM_{2.5}的酸碱性,本研究使用离子平衡法分析了观测期间阴阳离子平均当量浓度(图3a).由图可知,各季节AE与CE相关性较好($R^2=0.68\sim 0.97$),说明统计分析结果的可靠性高,可用于探讨PM_{2.5}的酸碱性.春、夏、秋、冬季AE/CE值分别为0.57、0.69、0.85和1.11,表明花溪城区春、夏、秋季PM_{2.5}中阴离子全部被阳离子中和,阳离子有剩余,PM_{2.5}呈弱碱性,这可能与近年来政府实施的煤燃烧控制政策有关.这与我国其他城市,如银川市(AE/CE=0.71)(李慧等, 2021)、成都市(AE/CE=0.89)(李佳琪等, 2021)、珠海市(AE/CE=0.82)(俞娟等, 2020b)、新乡市(AE/CE=0.87)(李红亮等, 2023)的报告结果类似.冬季PM_{2.5}呈弱酸性,这与盘锦市(AE/CE=1.26)(马妍等, 2020)研究结果一致,表明不同城市 and 不同季节PM_{2.5}的酸碱性呈现一定差异性.

由图3可知,春、夏、秋、冬季阳离子主要是以 NH_4^+ 为主,分别占TWSIIs的12.4%、18.4%、14.3%和13.2%.铵盐一般以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在,其具体存在形式主要由 NH_4^+ 浓度决定.在 NH_4^+ 充足

下,铵盐以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 形式存在;若 NH_4^+ 出现缺乏,由于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 比 NH_4NO_3 更稳定, NH_4^+ 优先与 SO_4^{2-} 通过均相反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (金鑫等, 2012). 研究表明,当 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 大于1.5时, NH_4NO_3 才会生成,而当 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 2$ 时, SO_4^{2-} 全部生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Huang *et al.*, 2011; 孙有昌等, 2020). 本研究夏季 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值为2.34,表明夏季铵盐可能以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在,而春、秋和冬季, $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值分别为1.73、1.61和1.82,表明春、秋和冬季铵盐可能以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在. 为了进一步探究铵盐的存在形式,本研究使用 $[\text{NH}_4^+]$ 分别与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $2[\text{SO}_4^{2-}]+[\text{NO}_3^-]$ 的摩尔比来判断铵盐存在形式. 由图3b~3c可知, $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 回归曲线斜率均小于2,表明没有足量的铵生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,铵盐将以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 的形式存在. 综上,本研究认为贵阳市花溪城区研究期内铵盐主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在,而夏季在部分时间段内 NH_4^+ 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在. 与其他城市相比,贵阳市大气环境处于贫铵状态(周佳佳等, 2015; 尹寒梅等, 2021; Huang *et al.*, 2022). 然而,贵阳市大气环境有向富铵环境转变的可能性, NH_3 与酸性气体之间的气-粒转换过程可能会变得更强烈,从而导致 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度升高(肖浩, 2019).

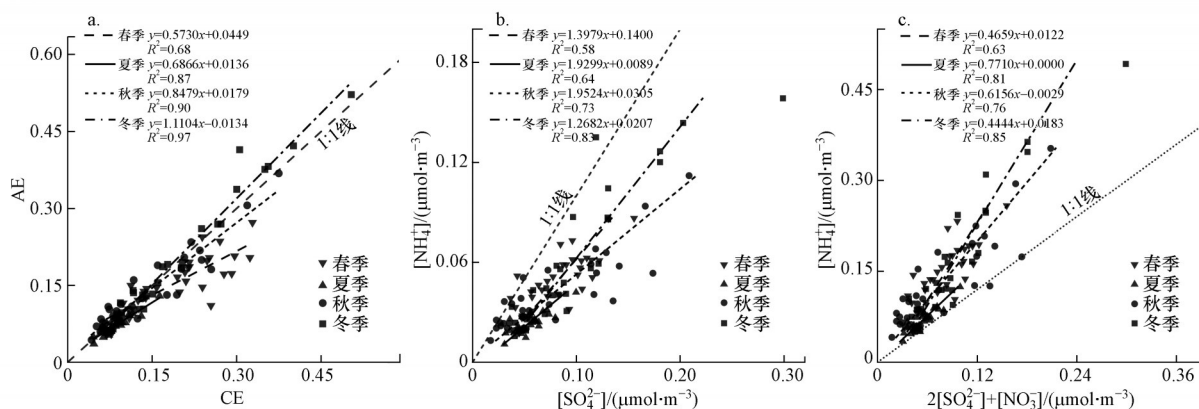


图3 阴、阳离子当量浓度、 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $2[\text{SO}_4^{2-}]+[\text{NO}_3^-]$ 散点图及线性拟合

Fig. 3 Scatter plot and linear fitting of anion and cation equivalent concentrations, $[\text{NH}_4^+]$ with $[\text{SO}_4^{2-}]$, and $2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$

3.3 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 形成过程及影响

观测期间, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是TWSIIs中最主要的离子,共占TWSIIs的69.1%. $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 值常用来衡量固定源和移动源对SNA的相对贡献,进而判断颗粒物的来源(Wang *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2022). 已有研究表明,当 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-}) > 1$ 时,表明移动源对大气污染的贡献更大,即汽车尾气排放为主要污染源,而当 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-}) < 1$,表明大气污染源以固定源排放为主,即燃煤、石油燃烧带来的污染更严重(Qiao *et al.*, 2016; 肖浩, 2019; Guo *et al.*, 2023). 本次研究中 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 的平均值为 0.67 ± 0.11 ,这表明燃煤仍然是贵阳市花溪城区 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要贡献源. 排放清单的研究结果显示,花溪区燃煤用户占比为55.95%,燃煤排放的 NO_x/SO_2 为0.09,这表明生活燃煤是 SO_2 的主要来源之一(王艳妮等, 2021). 这与2020年贵州省遵义市研究结果一致,但其值比遵义市(0.86 ± 0.48 和 0.92 ± 0.54)更低(张勇等, 2023),又高于同处西南地区的昆明(0.36)(Zhou *et al.*, 2020)和成都(0.61)(李友平等, 2014). 这与京津冀和长三角等主要以移动源排放为主的的城市不同,如北京(1.66)(张娟等, 2020)、石家庄(1.42)(吕哲, 2019)、上海(1.46)(黄敏, 2022)等. 这主要是与近年来发达城市汽车保有量增长速度快以及政府制定的大气污染精准管控的政策(如污染天气应急减排管控、“散乱污治理”和划定禁煤区等)减少了 SO_2 的排放有关. SO_2 的排放量降低,二次产生的 SO_4^{2-} 减少,而汽车保有量又逐渐增加,导致 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 增加,污染也从燃煤为主转向汽车尾气排放为主. 本研究 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 四季变化呈现出秋季>春季>冬季>夏季,分别为 0.74 ± 0.12 、 0.68 ± 0.07 、 0.63 ± 0.09 、 0.62 ± 0.10 ,研究期间正值新冠疫情管控,因此排放源对 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 的影响更大,从而导致四季变化不显著.

SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的形成机制有均相反应和非均相反应, SO_4^{2-} 的均相反应主要是 SO_2 与OH自由基反应,而非均相反应主要是在大气氧化剂和金属催化剂作用下发生的催化反应;在白天 NO_3^- 主要由 NO_2 和OH自由基的

气相反应生成,而夜间主要由硝酸根自由基的非均相反应生成(Xu *et al.*, 2017). 硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR)常用来评估SO₂向SO₄²⁻, NO₂向NO₃⁻的转换程度(Wang *et al.*, 2021), SOR和NOR值越高表明二次转化程度越高(Ohta *et al.*, 1990), 计算公式见(3)~(4).

$$\text{SOR} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_2]} \quad (3)$$

$$\text{NOR} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2]} \quad (4)$$

Ohta等(1990)的研究发现,当SOR大于0.25以及NOR大于0.10时,表明大气中SO₂和NO₂的二次转化较强. 由图4h可知,本研究中,SOR和NOR的平均值分别为0.25和0.23,说明研究期间存在较强的转换过程. 从季节变化来看,SOR的季节变化幅度小,范围在0.21~0.28之间,总体呈现出春季最高(0.28),夏季和冬季次之,均为0.25,秋季最低(0.21)的变化趋势,表明SOR在春夏冬的二次转化程度高于秋季;NOR在夏季最高(0.28),春秋接近,冬季最低(0.18),与邯郸的研究结果类似(Meng *et al.*, 2016). 与其他城市相比,贵阳市花溪城区SOR低于北京(0.53)(张娟等, 2020)、成都(0.37)(王碧菡等, 2022)和江苏(0.24)(陈诚等, 2014)等,NOR高于郑州(0.19)(张俊美等, 2022)、重庆(0.19)(Chen *et al.*, 2019),低于南京(0.27)(邱晨晨等, 2021).

气象条件通过影响大气中的化学反应过程,进而对SNA的生成、分解和扩散等产生影响(Cheng *et al.*, 2015). 研究分析了WSHs与气温RH和湿度T之间的关系(图4),从图4e~4g中可以发现,贵阳市SNA的高值

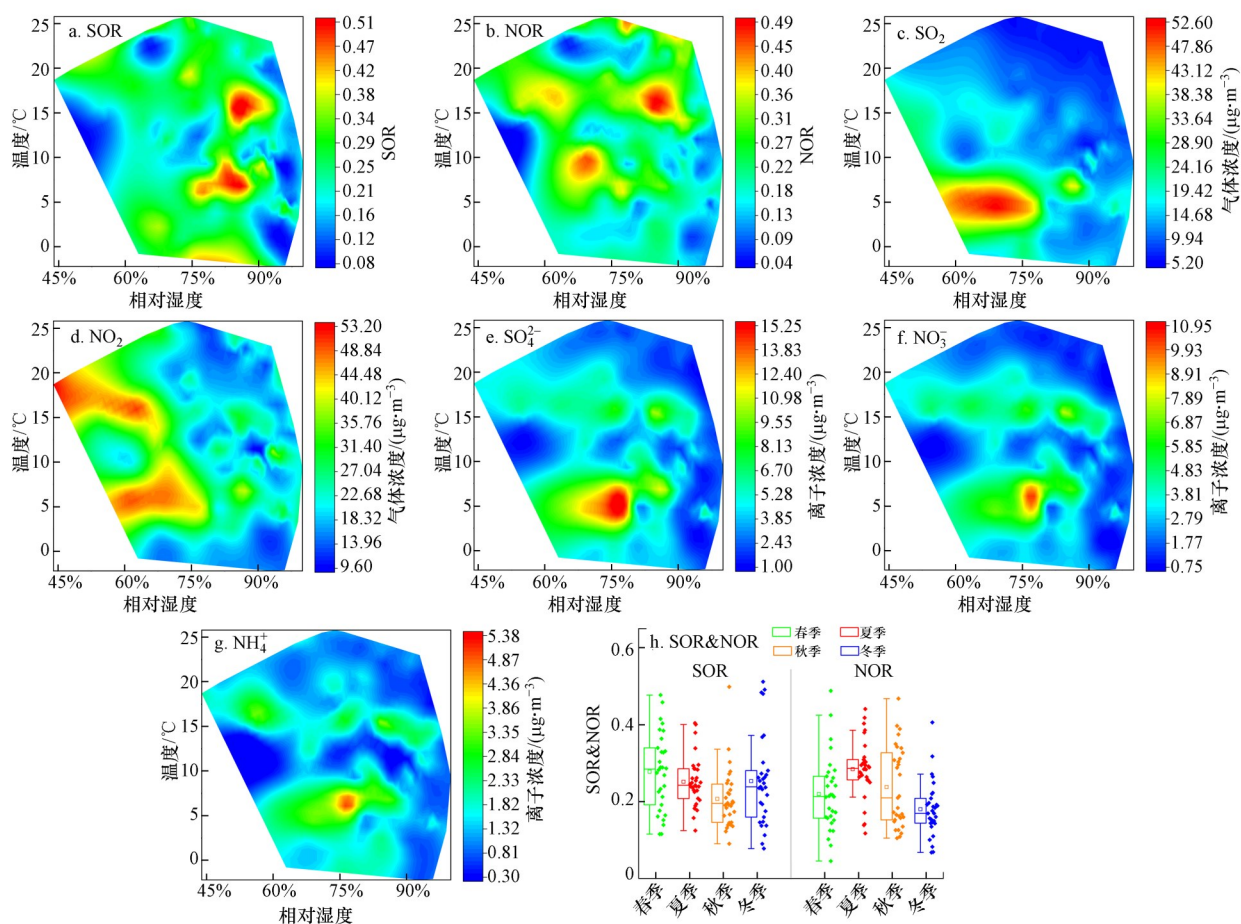


图4 相对湿度和温度对SOR(a)、NOR(b)、SO₂(c)、NO₂(d)、SO₄²⁻(e)、NO₃⁻(f)和NH₄⁺(g)变化影响,以及SOR和NOR的季节变化(h)

Fig. 4 The effects of relative humidity and temperature on the variations of SOR(a)、NOR(b)、SO₂(c)、NO₂(d)、SO₄²⁻(e)、NO₃⁻(f)和NH₄⁺(g), as well as the seasonal variations of SOR and NOR (h).

主要位于低温高湿区($T < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 且 $\text{RH} > 70\%$)。这主要是由于冷季居民取暖和汽车尾气增加,导致一次污染物排放增加。同时,冷季大气边界层降低和水平风减弱,污染物主要集中在地表。此外,高RH促进了 SO_2 、 NO_2 的液相反应,导致SNA的进一步增加(图4a~4b)。从图4a发现,SOR存在两个高值区域,一个是低温高湿区域($T < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 且 $\text{RH} > 70\%$),该区域与 SO_4^{2-} 高浓度区域一致(图4e);另外一个区域是高温高湿区域($T > 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 且 $\text{RH} > 80\%$),SOR值同样高,这与国内其他城市的研究结果类似(Zang *et al.*, 2021)。研究表明,大气中的OH自由基、RH和过渡金属催化剂等会影响 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转换(Zhang *et al.*, 2015)。Sun等(2006)发现, $\cdot\text{OH}$ 和 SO_2 的反应是随着温度的升高而增强的,同时高RH有利于 SO_2 的溶解进入水相中与 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 、 H_2O_2 等大气氧化剂反应,因而SOR高值出现在高温高湿区域,而低温高湿下,SOR处于高值主要是因为高RH能促进 SO_2 的多相氧化反应(Xu *et al.*, 2019)。NOR的高值出现在高湿区域($\text{RH} > 65\%$),表明 NO_2 的液相氧化可能是贵阳市 NO_3^- 的主要形成过程,同时一个高值区域出现在高温区域($T > 15\text{ }^{\circ}\text{C}$),表明温度可以促进 NO_3^- 的二次转换,而另一个区域位于低温区域($T < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$),与 NO_2 的一个高值区域一致(图4d),低温区下 NO_3^- 的生成可能是高 NO_2 浓度和高RH共同导致。

4 结论(Conclusions)

1)贵阳市花溪城区2020年 $\text{PM}_{2.5}$ 中WSIIs平均浓度为 $(9.8 \pm 6.2)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占 $\text{PM}_{2.5}$ 的24.7%,WSIIs呈现出冬季($13.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>春季($11.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>秋季($9.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)>夏季($5.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的季节变化特征。SNA是WSIIs中最重要的离子,占WSIIs的83.6%,其季节变化与WSIIs一致。

2)AE/CE值表明春、夏和秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 呈弱碱性,而冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 呈弱酸性; $\text{PM}_{2.5}$ 中的铵盐主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在,夏季部分时间内以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 为主要存在形式。

3)研究期间,贵阳市花溪城区 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为 0.67 ± 0.11 且呈现出逐年增大的趋势,说明固定源是SNA的重要贡献源,而移动源对SNA的贡献率正在逐年增加。

4)SOR、NOR的均值分别为0.25和0.23,表明二次反应剧烈,转化程度高。由于贵阳市RH整体较高, SO_4^{2-} 主要通过非均相反应生成,同时在太阳辐射的影响下,高温区($T > 15\text{ }^{\circ}\text{C}$)的转化剧烈程度高于低温区($T < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)。在高湿的气象特点下, NO_2 也主要是通过液相反应转化为 NO_3^- 。

参考文献(References):

- Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, *et al.* 1996. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D1): 2011-2023
- 安学文, 倪爽英, 赵卫凤, 等. 2021. 基于高分辨率MARGA分析石家庄市 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性离子特征[J]. *煤炭与化工*, 44(1): 145-151
- 陈诚, 陈辰, 汤莉莉, 等. 2014. 江苏沿江城市 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子特征及来源分析[J]. *环境化学*, 33(12): 2123-2135
- Calvert J G, Stockwell W R. 1983. Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry[J]. *Environmental Science & Technology*, 17(9): 428A-443A
- Carter W P L, Cocker D R, Fitz D R, *et al.* 2005. A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation[J]. *Atmospheric Environment*, 39(40): 7768-7788
- Chen Y, Xie S, Luo B, *et al.* 2019. Characteristics and sources of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ in the Sichuan Basin, China[J]. *Atmosphere*, 10(2): 78
- Cheng Y, He K, Du Z, *et al.* 2015. Humidity plays an important role in the $\text{PM}_{2.5}$ pollution in Beijing[J]. *Environmental Pollution*, 197: 68-75
- 戴炜帅. 2019. 金华城区 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子污染特征及其来源分析[D]. 杭州:浙江师范大学
- 樊晓燕, 温天雪, 徐仲均, 等. 2013. 北京大气颗粒物碳质组分粒径分布的季节变化特征[J]. *环境化学*, 32(5): 742-747
- 冯炎鹏, 张军科, 黄小娟, 等. 2020. 成都夏冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子污染特征[J]. *环境科学*, 41(7): 3012-3020
- Guo Q, Chen K, Xu G. 2023. Characteristics and sources of water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Urban Nanjing, China[J]. *Atmosphere*, 14(1): 135
- Guo W, Zhang Z, Zheng N, *et al.* 2020. Chemical characterization and source analysis of water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ from a plateau city of Kunming at different seasons[J]. *Atmospheric Research*, 234: 104687
- 黄敏. 2022. 上海浦东新区城区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征研究[J]. *环境监控与预警*, 14(2): 70-77
- He Q, Yan Y, Guo L, *et al.* 2017. Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ionic species in $\text{PM}_{2.5}$ in Taiyuan city, China[J]. *Atmospheric Research*, 184: 48-55
- 黄小娟. 2016. 京津冀典型城市大气细颗粒物物理化学特性和来源解析[D]. 北京:中国科学院大气物理研究所

- Huang X, Qiu R, Chan C K, *et al.* 2011. Evidence of high PM_{2.5} strong acidity in ammonia-rich atmosphere of Guangzhou, China: Transition in pathways of ambient ammonia to form aerosol ammonium at $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.5$ [J]. *Atmospheric Research*, 99(3/4): 488-495
- Huang W, Yang Y, Wang Y H, *et al.* 2021. Exploring the inorganic and organic nitrate aerosol formation regimes at a suburban site on the north China plain[J]. *Science of the Total Environment*, 768: 144538
- Huang Y, Zhang L, Peng C, *et al.* 2022. Pollution characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} from a mountainous city in Southwest China [J]. *Atmosphere*, 13(10): 1713
- 金鑫, 程萌田, 温天雪, 等. 2012. 北京冬季一次重污染过程 PM_{2.5} 中水溶性无机盐的变化特征[J]. *环境化学*, 31(6): 783-790
- Khoder M I. 2002. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area[J]. *Chemosphere*, 49(6): 675-684
- Kulmala M, Pirjola L, Mäkelä J M. 2000. Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles[J]. *Nature*, 404(6773): 66-69
- 郎凤玲, 闫伟奇, 张泉, 等. 2013. 北京大气颗粒物数浓度粒径分布特征及与气象条件的相关性[J]. *中国环境科学*, 33(7): 1153-1159
- 李红亮, 陶杰, 李岚清, 等. 2023. 新乡市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及其来源解析[J]. *环境工程*, 41(8): 1-15
- 李慧, 王淑兰, 张敬巧, 等. 2021. 银川市 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征与来源分析[J]. *环境工程技术学报*, 11(4): 624-630
- 李佳琪, 张军科, 董贵明, 等. 2021. 《大气污染防治行动计划》后期成都大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子特征[J]. *环境科学*, 42(12): 5616-5623
- 李友平, 周洪, 张智胜, 等. 2014. 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*, 35(12): 4439-4445
- Liu J, Wu D, Fan S, *et al.* 2017. 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*, 601-602: 1720-1732
- Liu Y, Wu Z, Wang Y, *et al.* 2017. Submicrometer particles are in the liquid state during heavy haze episodes in the urban atmosphere of Beijing, China[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(10): 427-432
- 吕哲. 2019. 石家庄市 PM_{2.5} 水溶性离子化学特征与来源解析[D]. 南昌: 东华理工大学
- 马妍, 姬亚芹, 国纪良, 等. 2020. 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*, 40(2): 401-407
- Meng C C, Wang L T, Zhang F F, *et al.* 2016. Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Handan City, Hebei province, China[J]. *Atmospheric Research*, 171: 133-146
- 牛晓东, 解姣姣, 李远鹏, 等. 2022. 保定市污染天气 PM_{2.5} 中水溶性离子的特征和源解析[J]. *环境化学*, 41(5): 1661-1672
- Ohta S, Okita T. 1990. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(4): 815-822
- Pan Y, Luo L, Xiao H W, *et al.* 2020. A one-year comprehensive characteristics of water soluble inorganic ions in PM_{2.5} from a typical mountainous city [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 11(11): 1883-1890
- Park J, Jang M, Yu Z. 2017. Heterogeneous Photo-oxidation of SO₂ in the presence of two different mineral dust particles: Gobi and arizona dust[J]. *Environmental Science & Technology*, 51(17): 9605-9613
- Pui D Y H, Chen S C, Zuo Z. 2014. PM_{2.5} in China: Measurements, sources, visibility and health effects, and mitigation[J]. *Particulology*, 13: 1-26
- Qiao B, Chen Y, Tian M, *et al.* 2019. Characterization of water soluble inorganic ions and their evolution processes during PM_{2.5} pollution episodes in a small city in southwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 650: 2605-2613
- Qiao T, Zhao M, Xiu G, *et al.* 2016. Simultaneous monitoring and compositions analysis of PM₁ and PM_{2.5} in Shanghai: Implications for characterization of haze pollution and source apportionment[J]. *Science of the Total Environment*, 557-558: 386-394
- 邱晨晨, 宫海星, 于兴娜, 等. 2021. 南京江北新区 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节特征和来源解析[J]. *环境科学学报*, 41(5): 1718-1726
- Shen X, Lee T, Guo J, *et al.* 2012. Aqueous phase sulfate production in clouds in eastern China[J]. *Atmospheric Environment*, 62: 502-511
- 孙有昌, 姜楠, 王申博, 等. 2020. 安阳市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子季节特征及来源解析[J]. *环境科学*, 41(1): 75-81
- Sun Y, Zhuang G, Tang A, *et al.* 2006. Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing[J]. *Environmental Science & Technology*, 40(10): 3148-3155
- Tian J, Guan H, Zhou Y, *et al.* 2021. Isotopic source analysis of nitrogen-containing aerosol: A study of PM_{2.5} in Guiyang (SW, China)[J]. *Science of the Total Environment*, 760: 143935
- Tian M, Wang H, Chen Y, *et al.* 2017. Highly time-resolved characterization of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in a humid and acidic mega city in Sichuan Basin, China[J]. *Science of the Total Environment*, 580: 224-234
- Vinikoor-Imler L C, Davis J A, Luben T J. 2011. An ecologic analysis of county-level PM_{2.5} concentrations and lung cancer incidence and mortality[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8(6): 1865-1871
- Wang C, Hui F, Wang Z, *et al.* 2021. Chemical characteristics of size-fractionated particles at a suburban site in Shijiazhuang, North China: Implication of secondary particle formation[J]. *Atmospheric Research*, 259: 105680
- Wang H, Li Z, Lv Y, *et al.* 2019. Observational study of aerosol-induced impact on planetary boundary layer based on lidar and sunphotometer in Beijing[J]. *Environmental Pollution*, 252: 897-906
- 王碧菡, 廖婷婷, 车红蕾, 等. 2022. 成都西南郊区大气 PM₁ 水溶性离子季节变化特征[J]. *环境工程*, 40(9): 1-10

- 王郁, 吴玲燕, 李磊. 2020. 深圳市城区大气颗粒物及主要水溶性无机离子的污染特征[J]. 环境科学学报, 40(3): 792-802
- Wang Y, Zhang Q Q, He K, *et al.* 2013. Sulfate-nitrate-ammonium aerosols over China: Response to 2000-2015 emission changes of sulfur dioxide, nitrogen oxides, and ammonia[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 13(5): 2635-2652
- 王艳妮, 秦俊虎, 杨敬婷, 等. 2021. 基于入户调查的贵阳市生活燃煤排放清单[J]. 环境科学学报, 41(5): 1809-1817
- Wang Q, Zhuang G, Huang K, *et al.* 2015. Probing the severe haze pollution in three typical regions of China: Characteristics, sources and regional impacts[J]. Atmospheric Environment, 120: 76-88
- 吴兑, 陈位超. 1994. 广州气溶胶质量谱与水溶性成分谱的年变化特征[J]. 气象学报(4): 499-505
- 肖德安, 徐浩, 池继松, 等. 2021. 贵阳市城区 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 水溶性离子特征分析[J]. 中国环境监测, 37(4): 65-74
- 肖浩. 2019. 贵阳市 $PM_{2.5}$ 水溶性无机离子组成特征及氮源解析[D]. 贵阳: 贵州大学
- Xiao H, Xiao H Y, Zhang Z Y, *et al.* 2020. Chemical characteristics of major inorganic ions in $PM_{2.5}$ based on year-long observations in Guiyang, Southwest China—Implications for formation pathways and the influences of regional transport[J]. Atmosphere, 11(8): 847
- 肖致美, 徐虹, 李鹏, 等. 2019. 天津市典型区域 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征[J]. 环境科学研究, 32(8): 1324-1332
- 银燕, 陈晨, 陈魁, 等. 2010. 黄山大气气溶胶微观特性的观测研究[J]. 大气科学学报, 33(2): 129-136
- 尹寒梅, 陈军辉, 冯小琼, 等. 2021. 绵阳市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子特征及来源分析[J]. 环境化学, 40(12): 3755-3763
- 俞娟, 李明, 康辉, 等. 2020b. 沿海城市珠海 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子特征及来源分析[J]. 地球环境学报, 11(2): 151-160
- Xu L, Chen X, Chen J, *et al.* 2012. Seasonal variations and chemical compositions of $PM_{2.5}$ aerosol in the urban area of Fuzhou, China[J]. Atmospheric Research, 104-105: 264-272
- Xu L, Duan F, He K, *et al.* 2017. Characteristics of the secondary water-soluble ions in a typical autumn haze in Beijing[J]. Environmental Pollution, 227: 296-305
- Xu W, Liu X, Liu L, *et al.* 2019. Impact of emission controls on air quality in Beijing during APEC 2014: implications from water-soluble ions and carbonaceous aerosol in $PM_{2.5}$ and their precursors[J]. Atmospheric Environment, 210: 241-252
- Yu L, Wang G, Zhang R, *et al.* 2013. Characterization and SOURCE APPortionment of $PM_{2.5}$ in an urban environment in Beijing[J]. Aerosol and Air Quality Research, 13(2): 574-583
- Zang L, Zhang Yi, Zhu B, *et al.* 2021. Characteristics of water-soluble inorganic aerosol pollution and its meteorological response in Wuhan, Central China[J]. Atmospheric Pollution Research, 12(3): 362-369
- 张娟, 王伟, 赵颖. 2020. 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, 10(2): 173-182
- 张俊美, 陈仕霖, 王乾恒, 等. 2022. 郑州市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 44(2): 1-18
- Zhang R, Wang G, Guo S, *et al.* 2015. Formation of urban fine particulate matter[J]. Chemical Reviews, 115(10): 3803-3855
- 张哲. 2020. 长三角典型城市 $PM_{2.5}$ 化学组分时空分布特征及来源解析[D]. 南昌: 南昌航空大学
- 张勇, 陈卓, 陈荣祥, 等. 2023. 遵义市秋、冬季 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的昼夜变化特征及来源解析[J]. 地球与环境, 51(1): 9-16
- 周佳佳, 石金辉, 李丽平, 等. 2015. 青岛大气中酸碱气体及 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的浓度特征和气粒平衡关系[J]. 环境科学, 36(9): 3135-3143
- Zhou Y, Xiao Huayun, Guan H, *et al.* 2020. Chemical composition and seasonal variations of $PM_{2.5}$ in an urban environment in Kunming, SW China: Importance of prevailing westerlies in cold season[J]. Atmospheric Environment, 237: 117704