

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024092202 CSTR:32061.14.hjhx.2024092202

周民锋, 魏恒, 缪青, 等. 2020—2022年苏州市城区PM_{2.5}水溶性离子变化特征及来源分析[J]. 环境化学, 2025, 44(4): 1330-1341.

ZHOU Minfeng, WEI Heng, MIU Qing, et al. Characteristics and sources of water soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Suzhou Urban Area from 2020 to 2022 [J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (4): 1330-1341.

2020—2022年苏州市城区PM_{2.5}水溶性离子变化特征及来源分析^{*}

周民锋 ** 魏 恒 缪 青 熊 宇

(江苏省苏州环境监测中心, 江苏省环境保护空气复合污染物监测重点实验室, 苏州, 215000)

摘要 为探究苏州市大气细颗粒物(PM_{2.5})水溶性离子(water soluble inorganic ions, WSIs)变化特征及其来源, 对2020—2022年PM_{2.5}水溶性离子分析, 结果表明, 2020—2022年苏州市PM_{2.5}中年均 ρ (WSIs)分别是PM_{2.5}的43.8%、39.5%和42.7%, 水溶性离子的平均质量浓度按高低排序依次为: NO₃⁻>SO₄²⁻>NH₄⁺>Cl⁻>K⁺>Na⁺>Ca²⁺>Mg²⁺。苏州市SOR和NOR分别为0.30和0.11, 说明PM_{2.5}中的SO₄²⁻和NO₃⁻主要来自二次转化, NO₃⁻/SO₄²⁻为1.60, 移动源的影响大于固定源。从季节变化上看, NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺浓度大小为: 冬>春>秋>夏, 各季节中二次离子主要以(NH₄)₂SO₄和NH₄NO₃形式存在, 冬季较高的SOR和NOR推动了气态污染物的二次转化。相较于二次阴离子, 苏州城区NH₄⁺相对过量, 大气呈现富氨特征。不同污染级别分析发现, ρ (NO₃⁻)、 ρ (SO₄²⁻)和 ρ (NH₄⁺)均随着污染级别的上升而升高, SNA占比随污染程度增加呈现上升再稳定的趋势, 二次无机离子污染的影响明显增加。NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺较好相关性表明, 三者的一次排放和转化机制具有同源的关系; 2020—2022年苏州市主要来源为移动源、生物质燃烧源和燃煤源等, 合计占比51.8%—60.5%, 扬尘源的贡献在14.5%—17.7%之间, 这四类污染源的深入治理是今后PM_{2.5}持续改善的关键。

关键词 苏州市, PM_{2.5}, 水溶性离子, 特征和来源。

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Characteristics and sources of water soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Suzhou Urban Area from 2020 to 2022

ZHOU Minfeng ** WEI Heng MIU Qing XIONG Yu

(Jiangsu Suzhou Environmental Monitoring Center, Key Laboratory of Atmospheric Combined Pollution Monitoring, Department of Ecology and Environment of Jiangsu Province, Suzhou, 215000, China)

Abstract In order to investigate the variation characteristics and sources of water-soluble inorganic ions (WSIs) in PM_{2.5} in Suzhou, we collected and analyzed the PM_{2.5} samples in Suzhou from 2020 to 2022. The annual average mass fraction of WSIs in PM_{2.5} constituted 43.8%, 39.5% and 42.7% for the years 2020, 2021 and 2022, respectively, indicating their significant contribution to PM_{2.5} composition. The mean mass concentrations of the eight WSIs were ranked as follows: NO₃⁻>SO₄²⁻>NH₄⁺>Cl⁻>K⁺>Na⁺>Ca²⁺>Mg²⁺. The Sulfate Oxidation Ratio (SOR) and Nitrate Oxidation Ratio (NOR) in Suzhou was 0.30 and 0.11, respectively, both exceeding 0.10, indicating

2024年9月22日收稿(Received: September 22, 2024).

* 江苏省生态环境监测科研基金(2109, 24C03)资助。

Supported by Ecological and Environmental Monitoring Research Fund of Jiangsu Province(2109, 24C03).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: 4345012@qq.com

that acidic ions SO₄²⁻ and NO₃⁻ predominantly originate from secondary formation processes. The NO₃⁻/SO₄²⁻ ratio was 1.60, suggesting a greater influence of mobile sources over stationary sources. From the view point of seasonal variations, the concentrations of NO₃⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺ were ranked as follows: winter>spring>autumn>summer. Secondary ions predominantly existed in the form of (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃ across all seasons, with higher SOR and NOR values in winter, facilitating the secondary transformation of gaseous pollutants. The urban area exhibited an excess of the cation NH₄⁺, while secondary anions were relatively deficient, indicating an ammonia-rich environment. From the perspective of pollution levels, the concentrations of NO₃⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺ increased with increasing pollution levels. The share of SNA (sulfate, nitrate, ammonium) showed an ascending trend that stabilized as pollution severity increased, indicating a marked increase in the impact of secondary inorganic ion pollution. A strong correlation was observed between NO₃⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺, suggesting a common origin and similar transformation mechanisms and accumulation processes for these three secondary inorganic ions. The major sources in Suzhou from 2020 to 2022 were mobile sources, biomass burning, and coal combustion, contributing a combined percentage of 51.8% to 60.5%. Contributions from construction dust ranged from 14.5% to 17.7%. Intensive management of these four sources is crucial for the continued improvement of PM_{2.5}.

Keywords Suzhou, PM_{2.5}, water soluble ions, characteristics and sources.

环境空气中细颗粒物(PM_{2.5})不仅会引发大气灰霾,还会对人体呼吸、免疫系统造成重大损害,尤其是高浓度的PM_{2.5},是国内外环境领域学者研究的焦点^[1-6]。2013年以来,我国接连实施《空气质量持续改善行动计划》等系列空气质量提升计划,推动PM_{2.5}浓度明显改善^[7-8],但2022年我国仍有25%的地级及以上城市PM_{2.5}浓度超过二级浓度标准,PM_{2.5}浓度是世界卫生组织空气质量指导值的5倍以上,由此看出,PM_{2.5}仍是影响我国空气质量和公众健康的最主要污染物^[9-13]。

长江三角洲(长三角)地区是我国经济最为发达的地区之一,目前,长三角地区的PM_{2.5}改善已进入瓶颈期,控制PM_{2.5}污染仍是这一区域当前最迫切的需求。为推动PM_{2.5}浓度降低,很多专家进行了研究^[14-17],主要聚焦其来源及化学组分,如北京^[18]、上海^[19]和南京^[20]等地均开展了特征分析,包括无机元素^[21]和碳质气溶胶^[22]等方面。

水溶性离子(water soluble inorganic ions, WSIs)作为主要组分,在PM_{2.5}中约占20%—50%。许多学者对大气PM_{2.5}中的水溶性离子开展了研究^[23-26],发现NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺(SNA)在水溶性离子中占比最大,主要以(NH₄)₂SO₄和NH₄NO₃的形式存在^[27],相关离子浓度升高的重要原因是二次污染^[28-29]。HAN等^[30]认为,重污染期间NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺等二次离子是WSIs的重要组成部分,当PM_{2.5}浓度增加时,SNA浓度和占比也随之增加。这些研究大多集中在单个时段或年份,多年以上的相对较少。

作为长三角地区的重要城市之一,近年来苏州市空气质量明显改善,2022年相比2014年PM_{2.5}年评价值下降54.5%,但是2023年苏州市PM_{2.5}年评价值为30 μg·m⁻³,同比上升7.1%,PM_{2.5}污染天数共计发生14 d,其中重度污染和中度污染各1 d。因此,理清近年来苏州市PM_{2.5}污染特征,尤其是水溶性离子的组成和来源,对提升其空气质量具有重要意义,也是落实好《空气质量持续改善行动计划》的关键。

本研究以2020—2022年的监测数据,分析苏州市区环境空气PM_{2.5}及其水溶性离子的浓度水平、变化特征,优良天与污染天水溶性离子的季节变化和组成差异,并利用相关性和主成分分析(PCA)解析水溶性离子主要来源和变化趋势,以期为苏州市PM_{2.5}污染精准防治提供技术支撑。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

本研究监测数据基于国家颗粒物组分网苏州市南门站(120.63°E, 31.29°N),布设满足《环境空气质量监测点位布设技术规范(试行)》(HJ 664-2013)^[31],该站点位于苏州市主城区,对于研究城区环境空气具有良好的代表性。2020年1月—2022年11月,在苏州市南门点位采集PM_{2.5}样品,使用小流量

($16.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)环境空气颗粒物采样器(德国康姆德润达,型号:LVS型),每组样品采集3张石英滤膜(英国沃特曼:1851-047)和1张特氟龙滤膜(杭州科百特:PF-PM25-47-15),石英滤膜用于分析阴阳离子,特氟龙滤膜用于分析PM_{2.5}质量浓度等.每3天采集1次,共获得有效样品915组.

1.2 样品分析

$\rho(\text{PM}_{2.5})$ 分析按照《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656-2013)的要求测定,使用德国康姆德润达分析天平(AWS-2RE型),精度为百万分之一. $\rho(\text{WSIIs})$ 分析按照《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)^[32]和《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)^[33]的要求测定,使用美国赛默飞 ICS 离子色谱分析仪(5000型), $\rho(\text{NO}_2)$ 和 $\rho(\text{SO}_2)$ 分析按照《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)^[34]的要求测定,分别使用美国赛默飞 42i 分析仪和 43i 分析仪.

1.3 质量保证与质量控制

按照《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656-2013)^[35]的要求进行样品采集和保存,采集后的样品及空白滤膜使用铝箔纸包裹,避光低温保存.PM_{2.5}、水溶性离子、SO₂和NO₂等因子按照相应质控措施执行.水溶性离子每批样品均绘制标准曲线并分析质控样品,每批样品均进行实验室空白和全程序空白样品测试,空白样品均低于检出限,满足要求后进行测样.标准曲线相关系数均达到0.995以上,质控样相对误差不超过10%,样品加标回收率在80%—120%之间.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 PM_{2.5} 污染概况

根据苏州市南门站环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测结果,2020—2022年苏州市 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 年均值分别为(38.5 ± 26.6)、(34.1 ± 19.3)、(30.4 ± 19.8) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,2020年最高,2021年和2022年逐年下降.相比苏州市以往监测结果,如2015年^[36]74.3 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和2021年43.4 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (2019.12—2020.03)^[37]均有一定程度降低,低于同处长三角地区的上海的39 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (2020年)^[38].分析各年PM_{2.5}月均值发现,4、5、7—9、12月PM_{2.5}年际变化均整体呈现下降趋势;2—3、6月较2020年均略有上升.2020—2022年苏州市区 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 月均值最高分别为71.2、56.5、65.6 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,均出现在1月或12月(图1).2020—2022年1月和12月环境空气PM_{2.5}质量浓度超过75 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (轻度污染)的样品数分别为8、3和5个,其中达115 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (中度污染)分别为1、0和0个,达150 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (重度污染)分别为2、0和0个.

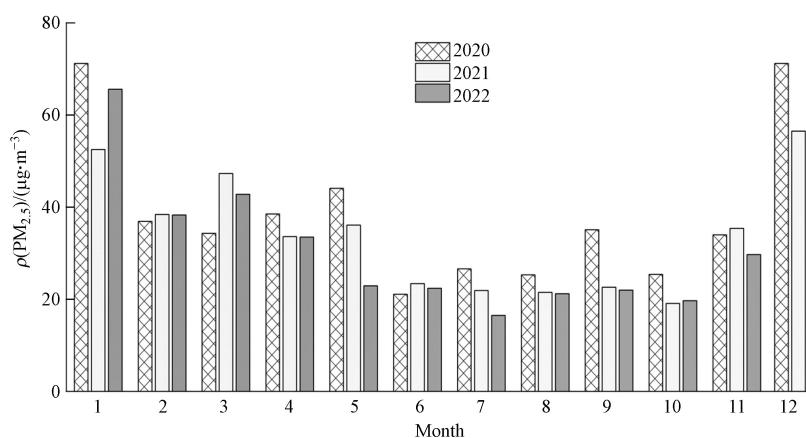


图1 2020—2022年苏州市PM_{2.5}月浓度评价值变化趋势
Fig.1 Monthly variation of PM_{2.5} in that urban area of Suzhou from 2020 to 2022

2.2 PM_{2.5} 水溶性组分特征

2.2.1 PM_{2.5} 水溶性组分年度变化规律

2020—2022年苏州市年均 $\rho(\text{WSIIs})$ 分别为(16.9 ± 1.4)、(13.5 ± 10.8)、(13.0 ± 12.4) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,分别是

PM_{2.5}质量浓度的43.8%、39.5%和42.7%，从水溶性离子平均质量浓度高低排序来看，依次为NO₃⁻>SO₄²⁻>NH₄⁺>Cl⁻>K⁺>Na⁺>Ca²⁺>Mg²⁺，其中ρ(NO₃⁻)、ρ(NH₄⁺)和ρ(SO₄²⁻)前三大离子合计(13.6±12.5)μg·m⁻³，在PM_{2.5}中占比分别为18.3%、9.8%和11.3%。而Cl⁻等其他5种离子的质量浓度共计(0.8±0.8)μg·m⁻³，在PM_{2.5}中的占比为2.3%。

从图2可见，SNA与PM_{2.5}浓度变化趋势一致，2020—2022年呈下降趋势。PM_{2.5}年均下降浓度为4.0 μg·m⁻³，年均下降12.5%；SNA年均下降浓度为3.7 μg·m⁻³，年均下降14.2%；NO₃⁻年均下降浓度为1.9 μg·m⁻³，年均下降16.0%；SO₄²⁻年均下降浓度为1.1 μg·m⁻³，年均下降14.3%；NH₄⁺年均下降浓度为0.7 μg·m⁻³，年均下降10.4%；2021年各污染物浓度较2020年降幅较大，如2021年的SNA较2020年下降浓度3.2 μg·m⁻³，2022年仅下降0.5 μg·m⁻³，主要原因为2021年疫情期间停工停产带来的污染物减排。随着复工复产，2022年各项污染物减幅明显减缓，其中NH₄⁺浓度较2021有所反弹。对比2015年^[36]苏州市城区ρ(SNA)为38.7 μg·m⁻³，2022年ρ(SNA)降低了25.1 μg·m⁻³，降幅达六成以上。

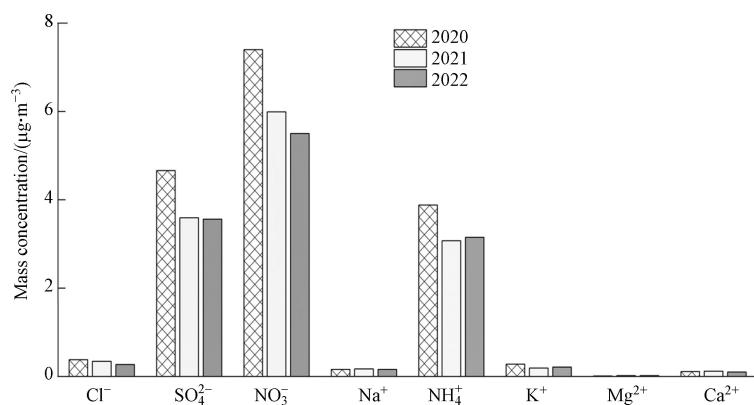


图2 2020—2022年苏州市水溶性离子浓度

Fig.2 Concentrations of WSIs in Suzhou from 2020 to 2022

2.2.2 PM_{2.5}二次转化特征

PM_{2.5}中NO₃⁻和SO₄²⁻等水溶性离子是由SO₂和NO₂等气态前体物二次反应生成。硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR)能其二次转化程度。研究表明^[39]，较高的SOR和NOR说明更多的气态物质被氧化成二次无机气溶胶。式(1—2)分别计算SOR和NOR，c为各污染物的物质的量浓度(μmol·m⁻³)。

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

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

2020—2022年苏州市SOR和NOR分别为0.30和0.11，SOR和NOR大于0.10，说明苏州市城区PM_{2.5}中的SO₄²⁻和NO₃⁻主要来自二次氧化生成。SOR是NOR的3倍左右，表明大气中SO₂转化程度明显高于NO₂，与郑州市的研究结果相似^[40]。从变化来看，2020—2022年SOR与PM_{2.5}浓度变化趋势一致，表明SO₂二次转化在逐年下降，而三年的NOR分别为0.12、0.10和0.12，上下波动，说明NO₂的二次转化未见明显变化。

常用NO₃⁻和SO₄²⁻两种水溶性离子的质量浓度之比(NO₃⁻/SO₄²⁻)来判断城市PM_{2.5}是以固定源或移动源为主，若比值大于1，移动源影响更大，若比值小于1，固定源影响大^[41]。2020—2022年，苏州市城区NO₃⁻/SO₄²⁻为1.60，相比2016年(1.41)盘锦市^[10]和2019年(1.01)长沙市^[42]的研究结果较高，同时高于如上海(1.4)^[43]、南京(1.3)^[43]和杭州(1.2)^[43]。可见，苏州市移动源的影响不断扩大，加强移动源治理应是苏州市大气治理的主要方向。

2.3 水溶性离子季节变化规律

2.3.1 PM_{2.5}及主要离子季节变化规律

图3为2020—2022年不同季节水溶性离子的浓度变化情况，其中，春夏秋冬四季分别按照

(3—5月)、(6—8月)、(9—11月)和(1月、2月、12月)划分。观测期间,春、夏、秋和冬 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 分别为:(37.1±16.6)、(22.2±10.9)、(27.0±14.4)、(54.1±30.2) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 分别为:(6.4±5.5)、(2.2±3.4)、(4.2±4.8)、(13.3±10.7) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho(\text{NH}_4^+)$ 分别为:(3.6±2.4)、(1.9±1.5)、(2.4±1.9)、(5.8±3.9) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为:(4.2±2.6)、(3.4±2.1)、(3.5±2.3)、(4.8±3.4) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}$ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度大小为:冬>春>秋>夏。 NO_3^- 四季浓度在 $\text{PM}_{2.5}$ 中对应占比分别为17.3%、9.8%、15.7%和24.6%, SO_4^{2-} 占比分别为11.3%、15.3%、12.8%和9.0%, NH_4^+ 占比分别为9.8%、8.7%、9.0%和10.8%。

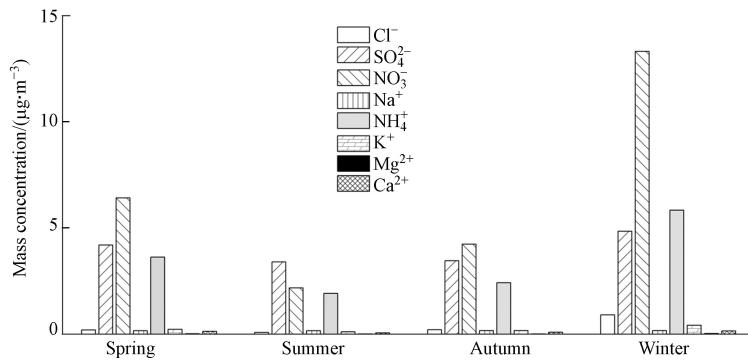


图3 2020—2022年苏州市水溶性离子浓度季节变化

Fig.3 Seasonal variation WSIs in urban area of Suzhou from 2020 to 2022

从不同季节的年际变化情况来看,春季各年份污染物浓度整体呈下降趋势,2022年春季 NH_4^+ 浓度有所上升。夏季 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度变化趋势与 $\text{PM}_{2.5}$ 相同,即2020—2022年呈逐年下降趋势。2022年秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 较上一年下降,但 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 浓度均有所反弹,幅度分别为34.0%、19.8%和13.1%。冬季 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 2021年下降后,2022年均有所反弹, NH_4^+ 浓度升幅较为明显。

2020—2022年苏州市 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 最高季节为冬季,与大同^[44]、郴州^[45]等城市规律也相似,主要的原因包括两个方面,一是采暖季的污染物排放量的上升,二是冬季气温下降,边界层等大气扩散条件整体不利。按照《环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)》(HJ 633-2012)^[46]评价发现,春季采样91 d,其中轻度污染及以上占采样天数的4.4%;夏季采样92 d,其中轻度污染及以上仅占采样天数的1.1%;秋季采样91 d,其中轻度污染及以上占总采样天数的1.1%;冬季采样80 d,其中轻度污染及以上占总采样天数的21.3%。从各水溶性离子组分的组成来看,冬季 NO_3^- 在颗粒物中的占比最高,达到24.6%,高出其他季节7.3%(春季)、14.8%(夏季),也是 $\text{PM}_{2.5}$ 中的首要组分,说明氮氧化物的二次转化是苏州市冬季 PM_2 污染的主要来源。氮氧化物主要来源于电力、钢铁企业的固定源和移动源排放,降低以上污染源的排放,将有利于苏州冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的进一步改善。另外,冬季 K^+ 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比达0.8%,较其他季节有所增加, K^+ 是生物质燃烧的示踪因子,研究发现,冬季秸秆焚烧^[47]和烟花爆竹集中燃放^[48]等也会明显推高当地的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平。

2.3.2 $\text{PM}_{2.5}$ 二次离子的转化特征及季节存在形式

离子电荷平衡可用于分析颗粒物的酸碱性, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子主要表征颗粒物的酸性,反之, Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 等阳离子会增加碱性。阴离子电荷当量AE(anion equivalent)和阳离子电荷当量CE(cation equivalent)的计算公式如(3—4):

$$\text{AE} = \frac{\text{Cl}^-}{35.5} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48} \quad (3)$$

$$\text{CE} = \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{\text{Ca}^{2+}}{20} + \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} \quad (4)$$

计算采样期苏州市 $\text{PM}_{2.5}$ 的AE/CE为0.9928,略小于1,AE/CE的季节平均值由大到小依次为夏季(1.018)>冬季(1.002)>春季(0.9757)>秋季(0.8529),说明苏州市大气中的 $\text{PM}_{2.5}$ 呈现中性或偏弱碱性,与很多地区^[49—50]本研究基本相同。

$\text{PM}_{2.5}$ 中二次无机盐主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 等形式存在, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 结合后,多余的 NH_4^+ 再与 NO_3^- 进一步反应,可用 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{SO}_4^{2-})$ 与 $c(\text{NO}_3^-)/c(\text{SO}_4^{2-})$ 拟合方程的截距来判断

NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 结合后的主要赋存形式^[51-52]。通常 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{SO}_4^{2-})$ 与 $c(\text{NO}_3^-)/c(\text{SO}_4^{2-})$ 拟合方程的截距在 0—2 之间, 截距越接近于 0, 表明 NH_4^+ 的赋存形式主要以酸度较高的 NH_4HSO_4 为主; 截距越接近于 2, 表明 NH_4^+ 主要以酸度较低的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式赋存。观测期间 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{SO}_4^{2-})$ 与 $c(\text{NO}_3^-)/c(\text{SO}_4^{2-})$ 的拟合方程: $c(\text{NH}_4^+)/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.14 \times c(\text{NO}_3^-)/c(\text{SO}_4^{2-}) + 2.42$, 截距为 2.42, 高于南京市(1.87)^[53] 和常州市(2.00)^[54], 该结果说明苏州市大气 NH_4^+ 的赋存形式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。中和 H_2SO_4 后剩余 NH_4^+ 继续与 HNO_3 和 HCl 等成分结合, 通过反应生成 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 二次无机盐。 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $c(\text{NH}_4^+)/c[(\text{NO}_3^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})]$ 和 $c(\text{NH}_4^+)/c[(\text{NO}_3^-) + 2(\text{SO}_4^{2-}) + (\text{Cl}^-)]$ 线性关系也显示(图 4), NH_4^+ 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和少量 NH_4Cl 形式更为显著。

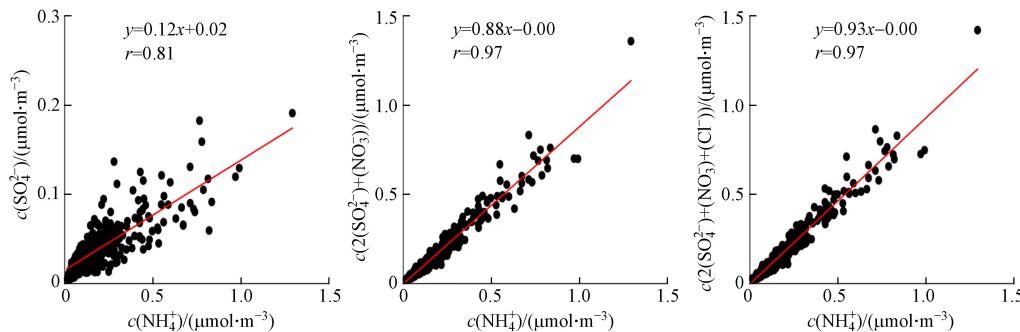


图 4 $c(\text{NH}_4^+)$ 与三种主要阴离子的拟合方程

Fig.4 Fitting equation for $c(\text{NH}_4^+)$ with respect to the three main anions.

$c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c[(\text{NO}_3^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})]$ 季节分析发现, 季节相关系数在 0.96—0.98, 反映不同季节中二次无机盐的存在形式主要为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 。 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 为主要的阴阳离子, 拟合曲线的斜率能反映二次离子酸碱度, 春、夏和秋季拟合曲线斜率分别为 1.10、1.08 和 1.10, 反映大气中以 NH_4^+ 为主的阳离子富裕, 阴离子相对不足; 冬季的斜率为 1.02 接近于 1, 阴阳离子接近中和, 见图 5。

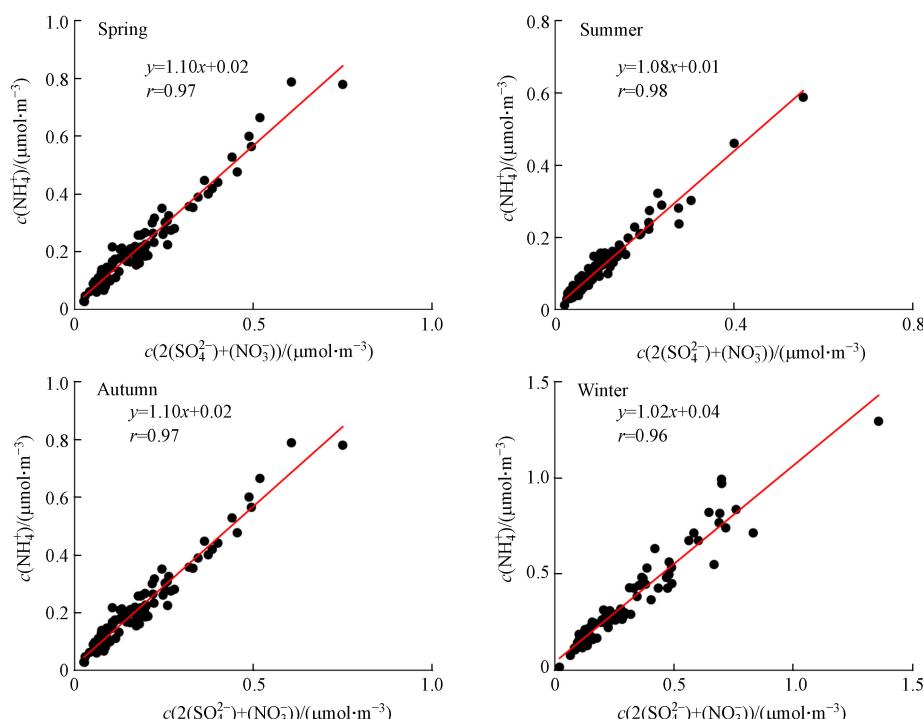


图 5 不同季节 $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c[(\text{NO}_3^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})]$ 的拟合方程

Fig.5 Fitting equation for $c(\text{NH}_4^+)$ with respect to $c[(\text{NO}_3^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})]$ in different seasons

研究表明^[55], SO_2 向 SO_4^{2-} 和 NO_2 向 NO_3^- 的转化有两种机制: ①均相反应: 气态 SO_2 和 NO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 发生氧化反应。②非均相反应: SO_2 在云雾中或气溶胶液滴表面在金属催化剂作用下的氧化反

应; N_2O_5 在颗粒物表面水合生成 NO_3^- . 深入研究二次转化过程和程度^[56]结果, 发现本研究中 SOR 和 NOR 存在明显的季节特征.

$\text{PM}_{2.5}$ 中 NOR 值冬季最高(0.19), 夏季最低(0.06), 苏州市冬季 NO_2 更容易发生二次转化, 而夏季转化程度最小, 见图 6. NO_x 生成硝酸盐的机制存在明显的昼夜差异, 白天以光化学反应为主, 受冬季供暖燃煤排放影响, NO_2 的气态前体污染物排放增加, 浓度处于全年最高水平, 且冬季出现逆温的频率更高于其他季节, 存在稳定的大气边界层, 发生光化学转化反应, 使得氮氧化率升高; 但在夜间及光照较弱的冬季, 主要的机制是 NO_x 生成 N_2O_5 进一步通过非均相反应生成硝酸盐, 冬季颗粒物浓度高、湿度大, 为非均相反应提供了条件. 此外, 夏季高气温不利于气态二次无机物转化成固态, 主要原因是空气中硝酸盐的稳定性较弱, 所以冬季比较低的温度有利于 NO_2 二次转化^[57], 进一步表明硝酸盐的二次生成是影响苏州市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平的主要因素.

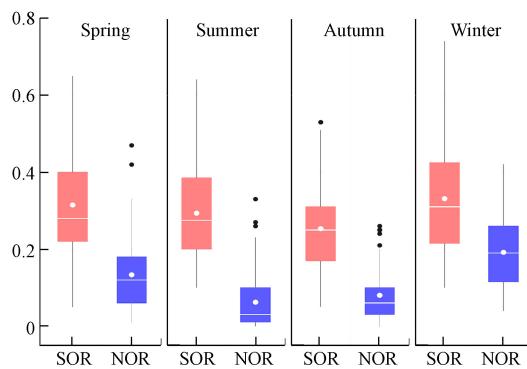


图 6 不同季节 SOR 与 NOR 的变化特征

Fig.6 Variation characteristics of SOR and NOR in different seasons

另有研究表明^[58], 夏季的气象条件利于 SO_4^{2-} 的均相反应, SO_2 和 $\cdot\text{OH}$ 的均相反应主要受温度和太阳辐射的影响, 夏季光照强烈, 光化学氧化性强, 推动均相氧化反应发生, 有利于气态 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化生成. 冬季气温较低, 大气氧化性较弱, 均相反应较夏季减弱. 苏州市冬季 SOR(0.33)高于夏季, 可能是冬季空气中颗粒物较多, 可以作为凝结核, 有利于硫酸盐的形成, 推断苏州市冬季 SO_2 向 SO_4^{2-} 的非均相反应较夏季更加显著.

2.4 不同污染级别 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性组分变化规律

以不同 $\rho(\text{PM}_{2.5})$, 污染级别分为优($0\text{--}35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、良($36\text{--}75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、轻度污染($76\text{--}115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、中度污染($116\text{--}150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、重度污染($151\text{--}250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和严重污染($>250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 分析显示, 优、良、轻度、中度和重度污染天分别为 228 d、103 d、20 d、1 d 和 2 d. 轻度、中度和重度污染天气下 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值分别为 $85.1\text{、}123\text{、}163 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别为优天气($21.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的 3.89、5.62、7.44 倍. 表 1 可见, 优、良、轻度污染、中度污染和重度污染天气时, $\rho(\text{SNA})$ 平均值分别为 7.2、20.4、43.8、55.6、 $77.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 与不同污染级别 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 变化趋势相吻合. $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 分别由优时的 $2.5\text{、}2.9\text{、}1.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 上升到重度污染天气时的 $44.5\text{、}14.9\text{、}18.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 增幅 4.1—16.8 倍, 见图 7. 在各水溶性离子占比变化方面, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 占比从优的 11.3% 上升至轻度污染的 29.4%. NH_4^+ 占比变化和 NO_3^- 基本一致. 相反, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 占比则从优的 13.1% 下降至重度污染的 9.1%, 趋势有所不同. 其他离子占比, 包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 K^+ , 随污染上升也有不同程度的下降^[59]. 上述分析表明, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 上升时, 二次无机离子贡献逐渐增加.

表 1 2020—2022 年苏州市不同空气质量等级下 $\text{PM}_{2.5}$ 和水溶性离子浓度比较($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 1 Concentration of $\text{PM}_{2.5}$ and WSIs in different pollution stages of Suzhou from 2020 to 2022($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

空气质量级别 Pollution stages	$\text{PM}_{2.5}$	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SNA
优	21.9	2.5	2.9	0.2	1.9	0.2	0.1	0.07	0.01	7.2
良	49.1	10.2	5.2	0.5	4.9	0.2	0.3	0.17	0.03	20.4
轻度污染	85.1	25.0	8.4	1.4	10.4	0.2	0.7	0.27	0.04	43.8

续表1

空气质量级别 Pollution stages	PM _{2.5}	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SNA
中度污染	123	27.3	12.4	1.7	15.9	0.1	0.9	0.12	0.01	55.6
重度污染	163	44.5	14.9	1.6	18.1	0.1	0.8	0.14	0.01	77.6

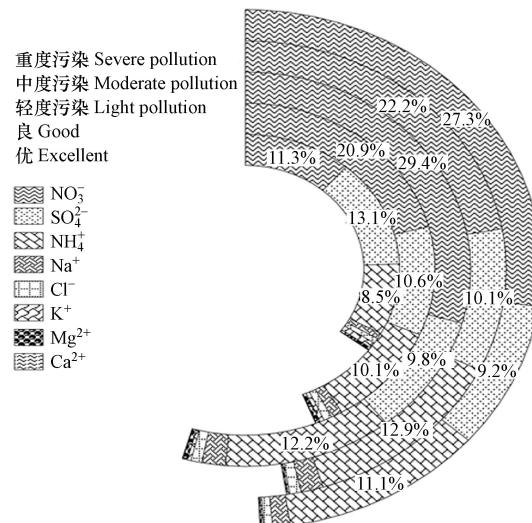


图7 2020—2022年苏州市不同空气质量等级下水溶性离子浓度占比

Fig.7 Spatial distribution proportion of WSIs in different pollution stages of Suzhou from 2020 to 2022

2.5 PM_{2.5}水溶性组分来源分析

水溶性离子之间的相关性能反映PM_{2.5}的污染来源。图8分析了2020—2022年苏州市PM_{2.5}中水溶性离子的Pearson相关系数,*表示相关性在P值小于0.05的水平上显著。无论在清洁天和污染天气下,ρ(NO₃⁻)、ρ(SO₄²⁻)和ρ(NH₄⁺)这3种无机离子之间的相关系数均在0.5以上(除污染天气下SO₄²⁻和NO₃⁻的相关系数R²为0.46,P<0.05外),表明三者的一次排放和二次转化具有一定的同源性。图8所示,ρ(K⁺)与ρ(Cl⁻)的相关系数呈显著正相关(P<0.05),表明均来源于生物质燃烧及燃煤工业等^[60–61]。ρ(Mg²⁺)与ρ(Ca²⁺)在清洁天和污染天相关系数分别为0.52和0.49,表明两者均来自扬尘源。

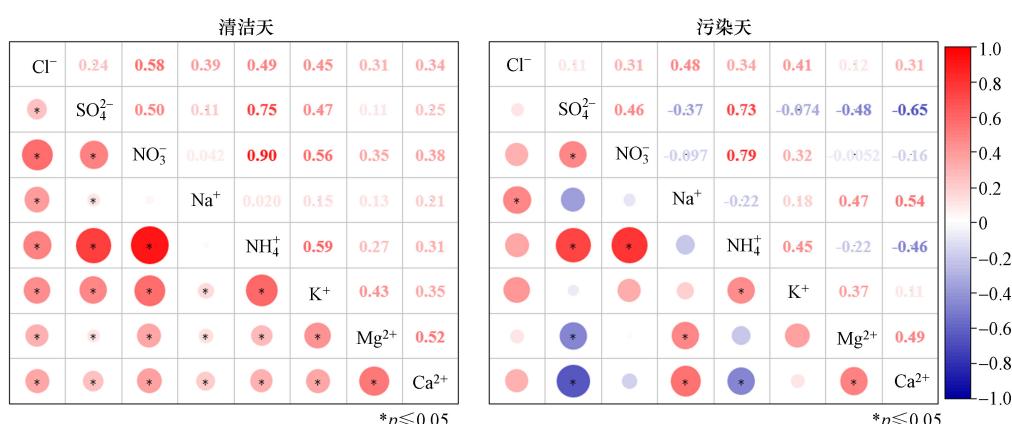


图8 水溶性无机离子浓度的相关性

Fig.8 Pearson correlations of the WSIs

利用R语言对3年的PM_{2.5}水溶性离子组分进行主成分分析,结果见表2。2020年,因子1中NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺载荷较高,可解析为移动源和燃煤源,贡献率为52.3%。因子2中Mg²⁺和Ca²⁺载荷较高,解析为扬尘源,贡献率为17.3%。因子3中Na⁺和Cl⁻载荷较高,解析为海盐源^[62],贡献率为10.8%。2021年,因子1中NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺及K⁺的载荷较高,可解析为移动源、燃煤源及生物质燃烧,贡献

51.8%。因子2中Mg²⁺和Ca²⁺载荷较高,解析为扬尘源,贡献17.7%。因子3的Na⁺和Cl⁻载荷较高,解析为海盐源(13.5%)。2023年,因子1中NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺及K⁺的载荷较高,解析为二次源及生物质燃烧(60.5%)。因子2主要以扬尘源指示的Ca²⁺,贡献率为14.5%。因子3海盐源的贡献率为9.5%。总之,苏州市2020—2022年PM_{2.5}主要来源为移动源、生物质燃烧源、燃煤源等占比在51.8%—60.5%之间,扬尘源在14.5%—17.7%之间,与长三角其他城市的研究结果基本接近。

表2 2020—2022年苏州市PM_{2.5}中水溶性离子主成分旋转因子载荷矩阵

Table 2 Rotated component matrix of WSIs in PM_{2.5} of Suzhou from 2020 to 2022

组分/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) Components	2020			2021			2022		
	因子1 Factor 1	因子2 Factor 2	因子3 Factor 3	因子1 Factor 1	因子2 Factor 2	因子3 Factor 3	因子1 Factor 1	因子2 Factor 2	因子3 Factor 3
Cl ⁻	0.376	0.014	0.200	0.390	0.084	0.366	0.405	0.011	0.211
SO ₄ ²⁻	0.377	-0.288	0.132	0.319	-0.486	0.041	0.352	-0.205	0.171
NO ₃ ⁻	0.424	-0.285	-0.110	0.440	-0.173	0.002	0.431	-0.099	0.014
Na ⁺	0.180	0.468	0.762	0.082	0.384	0.802	0.123	0.734	0.620
NH ₄ ⁺	0.439	-0.322	-0.059	0.433	-0.366	0.020	0.431	-0.192	0.058
K ⁺	0.396	0.071	-0.136	0.430	0.134	-0.092	0.394	-0.187	0.065
Mg ²⁺	0.190	0.580	-0.567	0.277	0.516	-0.332	0.346	0.145	-0.420
Ca ²⁺	0.345	0.413	-0.082	0.312	0.400	-0.319	0.223	0.563	-0.598
方差贡献率/%	53.2	17.3	10.8	51.8	17.7	13.5	60.5	14.5	9.5
累计方差贡献率/%	53.2	70.5	81.3	51.8	69.6	83.0	60.5	75.0	84.5

3 结论(Conclusion)

1) 2020—2022年,苏州市PM_{2.5}和SNA呈下降趋势。整体年均下降浓度分别为4.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和3.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别年均下降为12.5%和14.2%。2020—2022年SOR与PM_{2.5}浓度变化趋势一致,呈下降趋势,NOR呈上下波动,未见明显变化。

2) PM_{2.5}中NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺浓度大小为:冬>春>秋>夏,各季节中二次离子主要以(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃形式存在,SOR和NOR值冬季较高,推动了气态污染物的二次转化。

3) 随污染程度升高, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 水溶性离子浓度基本呈升高趋势,其他离子随污染程度增加占比呈下降趋势,表明二次无机离子随 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 上升而升高。

4) NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺相关性较好,表明这3种二次无机离子的来演和转化机制都具有一定的相似性;苏州市2020—2022年主要来源为移动源、生物质燃烧源、燃煤源等占比在51.8%—60.5%之间,同时扬尘源的贡献在14.5%—17.7%之间,对这些源的控制是今后PM_{2.5}污染防治的重点方向。

参考文献(References)

- [1] WATSON J G. 2002 Critical review-visibility: Science and regulation[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2002, 52(6): 628-713.
- [2] YU L D, WANG G F, ZHANG R J, et al. Characterization and source apportionment of PM_{2.5} in an urban environment in Beijing[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2013, 13(2): 574-583.
- [3] YANG J, FU Q, GUO X S, et al. Concentrations and seasonal variation of ambient PM_{2.5} and associated metals at a typical residential area in Beijing, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 94(2): 232-239.
- [4] CHEN L, SHI M S, GAO S, et al. Assessment of population exposure to PM_{2.5} for mortality in China and its public health benefit based on BenMAP[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 221: 311-317.
- [5] KOCH M. Airborne fine particulates in the environment: a review of health effect studies, monitoring data and emission inventories: Interim Report: IR-00-004[R]. Science for Global Insight: IIASA. 2000.
- [6] SHOU Y K, HUANG Y L, ZHU X Z, et al. A review of the possible associations between ambient PM_{2.5} exposures and the development of Alzheimer's disease[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174: 344-352.

- [7] XIE X D, HU J L, QIN M M, et al. Evolution of atmospheric age of particles and its implications for the formation of a severe haze event in eastern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2023, 23(18): 10563-10578.
- [8] 梁越, 姜红, 李弘生, 等. 中部城市秋冬季PM_{2.5}水溶性离子的化学特征及来源[J]. *环境化学*, 2022, 41(2): 470-481.
LIANG Y, JIANG H, LI H S, et al. Chemical characteristics and sources of PM_{2.5} and water-soluble ions in autumn and winter in central China[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(2): 470-481(in Chinese).
- [9] 卞思思, 赵帝, 王维宽, 等. 沈阳冬季PM_{2.5}中水溶性离子变化特征及来源分析[J]. *环境保护科学*, 2021, 47(3): 129-132.
BIAN S S, ZHAO D, WANG W K, et al. Variation characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter in Shenyang[J]. *Environmental Protection Science*, 2021, 47(3): 129-132(in Chinese).
- [10] 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.
MA Y, JI Y Q, GUO J L, et al. Characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} during autumn in Panjin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(2): 401-407(in Chinese).
- [11] 浮天, 蒋伯琪, 张佳颖, 等. 南京北郊冬季细颗粒物中水溶性离子的变化趋势[J]. *环境科学学报*, 2024, 44(3): 310-316.
FUT, JIANG B Q, ZHANG J Y, et al. Variation trend of water-soluble ions in fine particulate matter in the northern suburbs of Nanjing in winter[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024, 44(3): 310-316(in Chinese).
- [12] SHI X D, QIU X H, LI A L, et al. Polar nitrated aromatic compounds in urban fine particulate matter: A focus on formation via an aqueous-phase radical mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(13): 5160-5168.
- [13] 华楠, 尚玥, 谢鸣捷. 2020—2021年新冠疫情期间南京市PM_{2.5}化学组成与来源变化特征[J]. *环境科学*, 2023, 44(2): 593-601.
HUA N, SHANG Y, XIE M J. Variations in PM_{2.5} composition and sources during 2020-2021 COVID-19 epidemic periods in Nanjing[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(2): 593-601(in Chinese).
- [14] 黄思瑞. 2015年南京北郊大气PM_{2.5}中水溶性离子污染特征及来源分析[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2017.
HUANG S R. Pollution characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} in the northern suburb of Nanjing in 2015[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2017(in Chinese).
- [15] 孙金金. 华北平原和长三角地区细颗粒物浓度增长过程的研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2019.
SUN J J. Study on the growth process of fine particle concentration in North China Plain and Yangtze River Delta[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2019(in Chinese).
- [16] 周奕珂, 朱彬, 韩志伟, 等. 长江三角洲地区冬季能见度特征及影响因子分析[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(3): 660-669.
ZHOU Y K, ZHU B, HAN Z W, et al. Analysis of visibility characteristics and connecting factors over the Yangtze River Delta Region during winter time[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(3): 660-669(in Chinese).
- [17] 陈新星, 李洁, 张良瑜, 等. 南京市冬季PM_{2.5}中水溶性离子污染特征研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2022, 34(2): 12-15, 26.
CHEN X X, LI J, ZHANG L Y, et al. Pollution characteristics of water-soluble ions in PM_{2.5} in winter in Nanjing[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2022, 34(2): 12-15, 26. (in Chinese).
- [18] 陈圆圆, 崔迪, 赵泽熙, 等. 2022年北京市城区PM_{2.5}水溶性离子含量及其变化特征[J]. *环境科学*, 2024, 45(5): 2537-2547.
CHEN Y Y, CUI D, ZHAO Z X, et al. Water-soluble inorganic ion content of PM_{2.5} and its change characteristics in urban area of Beijing in 2022[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(5): 2537-2547(in Chinese).
- [19] 王晓浩, 赵倩彪, 崔虎雄. 基于在线监测的上海郊区冬季PM_{2.5}来源解析[J]. *南京大学学报(自然科学版)*, 2015, 51(3): 517-523.
WANG X H, ZHAO Q B, CUI H X. PM_{2.5} source apportionment at suburb of shanghai in winter based on real time monitoring[J]. *Journal of Nanjing University(Natural Sciences)*, 2015, 51(3): 517-523(in Chinese).
- [20] 张扬, 王红磊, 刘安康, 等. 南京市不同天气过程中颗粒物中水溶性离子分布特征及其来源解析[J]. *环境科学*, 2021, 42(2): 564-573.
ZHANG Y, WANG H L, LIU A K, et al. Distribution characteristics and source analysis of water-soluble ions in particulate matter under different weather processes in Nanjing[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(2): 564-573(in Chinese).
- [21] 崔阳, 郭利利, 李宏艳, 等. 基于在线观测的太原市冬季PM_{2.5}中金属元素污染水平及来源解析[J]. *环境科学*, 2023, 44(5): 2441-2449.
CUI Y, GUO L L, LI H Y, et al. On-line measurement of trace elements in PM_{2.5} in winter in urban Taiyuan, China: levels and source apportionment[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(5): 2441-2449(in Chinese).
- [22] 徐雪梅, 冯小琼, 尹寒梅, 等. 2018—2021年成都市碳质气溶胶变化特征分析[J]. *环境科学*, 2024, 45(7): 3870-3880.
XU X M, FENG X Q, YIN H M, et al. Change characteristics of carbonaceous aerosol in Chengdu from 2018 to 2021[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(7): 3870-3880(in Chinese).
- [23] TIAN M, WANG H B, CHEN Y, et al. Characteristics of aerosol pollution during heavy haze events in Suzhou, China[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2015, 15(22): 33407-33443.
- [24] 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.
- [25] CHU B W, MA Q X, LIU J, et al. Air pollutant correlations in China: Secondary air pollutant responses to NO_x and SO₂ control[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, 7(10): 695-700.
- [26] 刘一鸣, 郑浩阳, 陈阁香, 等. 华南沿海地区夏初PM_{2.5}水溶性离子特征及来源解析[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(1): 237-246.

- LIU Y M, ZHENG H Y, CHEN G X, et al. Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} in early summer in coastal south China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(1): 237-246(in Chinese).
- [27] 李刚, 何友江, 李富强, 等. 石河子市冬季城区与工业区PM_{2.5}中水溶性无机离子特征与来源[J]. *环境化学*, 2023, 42(12): 4117-4126.
- LI G, HE Y J, LI F Q, et al. Pollution characteristics and sources of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Shihezi Urban and industrial areas in winter[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(12): 4117-4126(in Chinese).
- [28] ZHANG X Y, ZHAO X, JI G X, et al. Seasonal variations and source apportionment of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Nanjing, a megacity in Southeastern China[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2019, 76(1): 73-88.
- [29] LIU Z R, GAO W K, YU Y C, et al. Characteristics of PM_{2.5} mass concentrations and chemical species in urban and background areas of China: emerging results from the CARE-China network[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(12): 8849-8871.
- [30] HAN B, ZHANG R, YANG W, et al. Heavy haze episodes in Beijing during January 2013: Inorganic ion chemistry and source analysis using highly time-resolved measurements from an urban site[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544: 319-329.
- [31] 中华人民共和国环境保护部. 环境空气质量监测点位布设技术规范(试行): HJ 664—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Technical regulation for selection of ambient air quality monitoring stations(on trial): HJ 664—2013[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013(in Chinese).
- [32] 中华人民共和国环境保护部. 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[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Ambient Air-Determination of the water soluble anions(F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)from atmospheric particles-Ion chromatography: HJ 799—2016[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016(in Chinese).
- [33] 中华人民共和国环境保护部. 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[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Ambient air-Determination of the water soluble cations (Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)from atmospheric particles-Ion chromatography: HJ 800—2016[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016(in Chinese).
- [34] 中华人民共和国环境保护部. 环境空气 气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法: HJ 654-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Specifications and test procedures for ambient air quality continuous automated monitoring system for SO₂、NO₂、O₃ and CO: HJ 654-2013[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013(in Chinese).
- [35] 中华人民共和国环境保护部. 环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范: HJ 656—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Technical Specifications for gravimetric measurement methods for PM_{2.5} in ambient air: HJ 656—2013[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013(in Chinese).
- [36] 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(in Chinese).
- [37] 缪青, 杨倩, 吴也正, 等. COVID-19管控期间苏州市PM_{2.5}中金属元素浓度变化及来源解析[J]. *环境科学*, 2022, 43(6): 2851-2857.
- MIU Q, YANG Q, WU Y Z, et al. Concentration variation and source analysis of metal elements in PM_{2.5} during COVID-19 control in Suzhou[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(6): 2851-2857(in Chinese).
- [38] 赵倩彪, 胡鸣, 伏晴艳. 2016—2020年上海市PM_{2.5}化学组成特征和来源解析[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(11): 5036-5046.
- ZHAO Q B, HU M, FU Q Y. Chemical characterization and source apportionment of fine particulate matter in Shanghai during 2016-2020[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(11): 5036-5046(in Chinese).
- [39] ZHANG C Y, WANG L T, Qi M Y, et al. Evolution of key chemical components in PM_{2.5} and potential formation mechanisms of serious haze events in Handan, China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, 18(7): 1545-1557.
- [40] 张俊美, 陈仕霖, 王乾恒, 等. 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*, 2023, 44(2): 602-610.
- ZHANG J M, CHEN S L, WANG Q H, et al. Pollution characteristics and sources of water-soluble ions in PM_{2.5} in Zhengzhou City[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(2): 602-610(in Chinese).
- [41] 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.
- [42] 丁新航, 梁越, 肖化云, 等. 长沙市秋季PM_{2.5}中水溶性离子特征及其来源解析[J]. *地球与环境*, 2019, 47(2): 186-193.
- DING X H, LIANG Y, XIAO H Y, et al. Characteristics and sources of water soluble inorganic ions in fine particulate matter during autumn in Changsha[J]. *Earth and Environment*, 2019, 47(2): 186-193(in Chinese).

- [43] 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(in Chinese).
- [44] 刀谞,张霖琳,王超,等.大同市大气颗粒物浓度与水溶性离子季度分布特征[J].中国环境监测,2015,31(3):43-51.
DAO X, ZHANG L L, WANG C, et al. Characteristics of mass and water-soluble ionic compounds of atmospheric fine particles in four quarters of Datong[J]. Environmental Monitoring in China, 2015, 31(3): 43-51(in Chinese).
- [45] 傅致严,罗达通,刘湛,等.郴州市大气细颗粒物中水溶性离子的污染特征及来源分析[J].环境化学,2018,37(12):2774-2783.
FU Z Y, LUO D T, LIU Z, et al. Analysis on characteristics and sources of water-soluble ionic pollution in atmospheric fine particles in Chenzhou City[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(12): 2774-2783(in Chinese).
- [46] 中华人民共和国环境保护部.环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行):HJ 633—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2016.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Technical Regulation on Ambient Air Quality Index (on trial): HJ 633—2012[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016(in Chinese).
- [47] 杜亚彬,赵红梅,张学磊,等.基于WRF-CMAQ评估秸秆禁烧对区域空气质量的影响[J].中国环境科学,2022,42(12):5578-5588.
DU Y B, ZHAO H M, ZHANG X L, et al. Evaluation of the impacts of straw burning ban on air quality based on WRF-CMAQ[J]. China Environmental Science, 2022, 42(12): 5578-5588(in Chinese).
- [48] ZHAO S P, YU Y, YIN D Y, et al. Ambient particulate pollution during chinese spring festival in urban Lanzhou, northwestern China[J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, 5(2): 335-343.
- [49] 刘鹏,常莉敏,潘成珂,等.张掖市大气颗粒物水溶性离子污染特征、来源[J].环境化学,2023,42(9):2993-3003.
LIU P, CHANG L M, PAN C K, et al. Characteristics and source apportionment of water-soluble ion as well as countermeasures for atmospheric particulate matter in Zhangye City[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(9): 2993-3003(in Chinese).
- [50] 刘晓迪,孟静静,侯战方,等.济南市夏、冬季PM_{2.5}中化学组分的季节变化特征及来源解析[J].环境科学,2018,39(9):4014-4025.
LIU X D, MENG J J, HOU Z F, et al. Analysis of seasonal variations in chemical characteristics and sources of PM_{2.5} during summer and winter in ji'nan city[J]. Environmental Science, 2018, 39(9): 4014-4025(in Chinese).
- [51] PATHAK R K, WU W S, WANG T. Summertime PM_{2.5} ionic species in four major cities of China: Nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2009, 9(5): 1711-1722.
- [52] SQUIZZATO S, MASIOL M, BRUNELLI A, et al. Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: A case study in the Po valley (Italy)[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(4): 1927-1939.
- [53] 刘寿东,张莉,张园园,等.温湿度对南京北郊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.
LIU S D, ZHANG L, ZHANG Y Y, et al. Influences of temperature and humidity on formation and evolution of secondary aerosol inorganic ions of PM_{2.5} at northern suburban Nanjing[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, 27(4): 714-721(in Chinese).
- [54] 余益军,庄旻,王振,等.富氨对常州PM_{2.5}理化性质与二次反应的影响[J].环境科学,2024,45(8):4493-4501.
YU Y J, ZHUANG M, WANG Z, et al. Role of ammonia in aerosol liquid water, pH, and secondary inorganic aerosols formation at an ammonia-rich city in Changzhou[J]. Environmental Science, 2024, 45(8): 4493-4501(in Chinese).
- [55] WANG Y, ZHUANG G S, ZHANG X Y. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(16): 2935-2952.
- [56] MENG C C, WANG L T, ZHANG F F, et al. Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Handan City, Hebei province, China[J]. Atmospheric Research, 2016, 171: 133-146.
- [57] 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.
LI X Y, ZHANG K S, WU W Q, et al. Characterization of water-soluble ions pollution of atmospheric fine particles in Chengdu City[J]. China Environmental Science, 2021, 41(1): 91-101(in Chinese).
- [58] Xu J S, Xu M X, SNAPE C, et al. Temporal and spatial variation in major ion chemistry and source identification of secondary inorganic aerosols in Northern Zhejiang Province, China[J]. Chemosphere, 2017, 179: 316-330.
- [59] 王少博,王涵,张敬巧,等.邢台市秋季PM_{2.5}及水溶性离子污染特征[J].中国环境科学,2020,40(5):1877-1884.
WANG S B, WANG H, ZHANG J Q, et al. Characterization analysis of PM_{2.5} and water-soluble ions during autumn in Xingtai City[J]. China Environmental Science, 2020, 40(5): 1877-1884(in Chinese).
- [60] LI X H, WANG S X, DUAN L, et al. Particulate and trace gas emissions from open burning of wheat straw and corn stover in China[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(17): 6052-6058.
- [61] 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: 1720-1732.
- [62] 吕哲.石家庄市PM_{2.5}水溶性离子化学特征与来源解析[D].抚州:东华理工大学,2019.
LYU Z. Chemical characteristics and source analysis of water-soluble ions of PM_{2.5} in Shijiazhuang city[D]. Fuzhou: East China Institute of Technology, 2019(in Chinese).