

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020070301

任秀龙, 牛红亚, 李淑娇, 等. 邯郸市大气细颗粒物中水溶性离子的污染特征及来源解析[J]. 环境化学, 2021, 40(11): 3510-3519.

REN Xiulong, NIU Hongya, LI Shujiao, et al. Pollution characteristics and source of water-soluble ions in atmospheric fine particles in Handan City[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (11): 3510-3519.

## 邯郸市大气细颗粒物中水溶性离子的污染特征及来源解析\*

任秀龙 牛红亚\*\* 李淑娇 薛凡利 武振晓 樊景森

(河北工程大学地球科学与工程学院, 邯郸, 056038)

**摘要** 为研究邯郸市大气细颗粒物中水溶性离子的季节变化特征及来源, 于2017年采集了大气PM<sub>2.5</sub>样品, 并结合气象要素(温度、相对湿度)、气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>)浓度对水溶性无机离子进行分析. 结果显示, 2017年邯郸市PM<sub>2.5</sub>年均浓度为(88.08±59.08)μg·m<sup>-3</sup>, 季节变化特征为冬季>秋季>春季>夏季; 8种水溶性离子年均浓度为(53.0±38.1)μg·m<sup>-3</sup>, 对PM<sub>2.5</sub>的贡献值为58.2%, 各离子的浓度高低顺序为NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Cl<sup>-</sup>>K<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>; SNA(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)为水溶性离子的重要组成部分; 通过对颗粒物的酸碱度与相关性分析, 春、夏、秋季PM<sub>2.5</sub>呈酸性, 冬季呈碱性; 春、夏、秋季NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的存在形态为NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 冬季NH<sub>4</sub><sup>+</sup>存在形式为NH<sub>4</sub>Cl; 湿度对硫氧转化率和氮氧转化率有一定的促进作用. 二次转化生成、燃煤、生物质燃烧和扬尘为水溶性离子主要的来源.

**关键词** 邯郸市, PM<sub>2.5</sub>, 水溶性离子, 硫酸盐、硝酸盐及铵盐, 来源.

## Pollution characteristics and source of water-soluble ions in atmospheric fine particles in Handan City

REN Xiulong NIU Hongya\*\* LI Shujiao XUE Fanli WU Zhenxiao FAN Jingsen

(School of Earth Sciences and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, 056038, China)

**Abstract** In order to explore the characteristics and sources of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Handan, China, PM<sub>2.5</sub> samples were collected in 2017, combined with meteorological elements (temperature, relative humidity), gaseous pollutants (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) and water-soluble ions were analyzed. The results showed that the average concentration of PM<sub>2.5</sub> in Handan was (88.08±59.08)μg·m<sup>-3</sup> in 2017, and its seasonal variation was characterized by winter> autumn> spring> summer. The annual average concentration of 8 water-soluble ions was (53.0±38.1)μg·m<sup>-3</sup>, and the contribution value to PM<sub>2.5</sub> was 58.2%. The order of each ion concentration was NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Cl<sup>-</sup>>K<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>. SNA (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) was the important component of TWSII. Through the analysis of the pH and correlation, PM<sub>2.5</sub> was acidic in spring,

2020年7月3日收稿(Received: July 3, 2020).

\* 国家自然科学基金(41807305), 河北省自然科学基金(D2021402004), 河北省杰出青年科学基金(D2018402149), 河北省教育厅百名优秀创新人才支持计划(SLRC2019021), 河北省人力资源和社会保障厅“三三三人才工程”人才培养项目(A201803004)和河北省重点研发计划(19273705D)资助.

**Supported by** National Natural Science Foundation of China (41807305), Natural Science Foundation of Hebei Province (D2021402004), Hebei Outstanding Youth Science Foundation (D2018402149), Hebei Provincial Department of Education 100 Excellent Innovative Talent Support Program (SLRC2019021), Hebei Human Resources and Social Security Department “Three Three Three Talent Project” Funded by the talent training project (A201803004) and the key R&D program of Hebei Province (19273705D).

\*\* 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 13663100796, E-mail: niuhongya@hebeu.edu.cn

summer and autumn, and alkaline in winter.  $\text{NH}_4^+$  mainly existed in the form of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in spring, summer, autumn. Besides,  $\text{NH}_4^+$  mainly existed in the form of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in winter. Humidity had a certain role in promoting the conversion rate of sulfur and oxygen and the conversion rate of nitrogen and oxygen. The result of principal component analysis indicated that secondary transformation, coal combustion, biomass burning and dust were the main sources of the water-soluble ions in Handan during sampling periods.

**Keywords** Handan City,  $\text{PM}_{2.5}$ , water-soluble ions,  $\text{SNA}(\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+)$ , source.

近年来,  $\text{PM}_{2.5}$  成为了中国大部分城市的主要污染物,  $\text{PM}_{2.5}$  不仅会出现水体富营养化、能见度降低以及土壤酸化等环境问题, 还会对人类的呼吸系统、心血管系统造成严重伤害<sup>[1-5]</sup>. 据《2017 年中国生态环境状况公报》显示, 大多数的城市空气质量不达标, 其中只有 99 个地级市空气质量达标, 占城市总数的 29.3%<sup>[6-7]</sup>.

水溶性离子是  $\text{PM}_{2.5}$  中的主要化学组成部分<sup>[8]</sup>. 研究学者对水溶性离子的污染特征以及来源解析做了不少报道, 这对治理大气环境的问题有重要的意义<sup>[9]</sup>. 在京津冀的水溶性离子化学特征的研究中显示,  $\text{SNA}(\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-)$  是大气颗粒物中最重要的组成成分<sup>[10]</sup>. 张蕾等<sup>[11]</sup> 在盘锦市秋季的水溶性离子的特征研究中,  $\text{PM}_{2.5}$  的平均质量浓度为  $(52.71 \pm 19.44) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 采样期间的颗粒物整体偏酸性. 曹云擎等<sup>[12]</sup> 对“2+26”城市一次污染过程的  $\text{PM}_{2.5}$  的化学组分以及来源进行了研究, 结果显示, 北京、唐山以及太原的  $\text{PM}_{2.5}$  本地的排放量最大, 天津等 18 个城市为外地城市的贡献最大, 济南等 7 个城市的外围区域的贡献最大, 呈现出明显的区域性污染特征. 程渊等<sup>[13]</sup> 在武汉市的水溶性离子的研究中表明, 武汉市的大气存在较强的  $\text{SO}_2$  向  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_2$  向  $\text{NO}_3^-$  转化的二次过程, 主成分分析中显示, 该市的水溶性离子主要来源于燃煤以及机动车排放、工业生产、扬尘等.

邯郸市位于河北省的南部, 与河南、山西、山东省相邻, 是京津冀主要的燃煤城市之一, 高强度的污染排放导致邯郸成为颗粒物污染的频发区和重灾区, 其次西部有太行山脉, 它的阻挡作用导致大量的颗粒物不易扩散. 目前针对邯郸的水溶性离子的季节性变化研究相对比较少. 孟琛琛等<sup>[14]</sup> 对邯郸市 2013 年水溶性离子进行了讨论, 春、夏、秋的 3 个季节的  $\text{PM}_{2.5}$  呈酸性, 冬季呈碱性, 并分析得出了  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  的存在形式. 刘召策等<sup>[15]</sup> 探讨了邯郸  $\text{PM}_{2.5}$  的光学特性, 结果显示, 消光系数平均值为  $(780.9 \pm 439.1) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , EC(有机碳)和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的消光系数高于其他成分. 牛红亚等<sup>[16]</sup> 利用离子色谱法并分析了水溶性无机离子的特征, 结果发现,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  是春夏秋冬四季  $\text{PM}_{2.5}$  中主要的成分, 并且水溶性离子的来源主要为生物质燃烧和二次转化.

由于对邯郸多时间序列的研究比较有限, 因此本文将利用 2017 年所采集的水溶性离子数据对  $\text{PM}_{2.5}$  的污染特征以及来源解析进行较为系统的研究, 为邯郸市的大气污染防治工作提供科学依据与数据支撑.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 样品采集

采样地点位于河北省邯郸市原河北工程大学行政楼楼顶( $36.57^\circ\text{N}$ ,  $114.50^\circ\text{E}$ ), 距地面高度约 16 m, 采样点附近无高大建筑物以及工厂, 距采样点 5.8 km 处有大型钢厂(河钢集团邯钢公司)、火电厂和水泥厂等工业厂房, 能客观地反映邯郸市的大气污染状况. 采样时间为 2017 年的 4 月、7 月、10 月以及 12 月, 分别代表春夏秋冬四个季节, 采集时间段为 8:00—19:30(白天)、20:00—次日 7:30(夜间), 采样时长为 11.5 h, 有效采样膜数为 88 个.

### 1.2 质量控制

$\text{PM}_{2.5}$  的样品采用六通道空气颗粒物采样器(Unray ZR—3930D)采集, 采样流量为  $16.7 \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 使

用特氟龙膜(Teflon)分析  $\text{PM}_{2.5}$  的质量浓度和水溶性离子的浓度. 采样前需要将 Teflon 膜放置在恒温恒湿箱中(温度  $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ , 湿度(RH)为  $30\% \pm 5\%$ )恒温 24 h 以上, 在电子天平(瑞士, XS205dualrange, 0.01 mg)中进行称重, 采样前后需要采集空白滤膜, 采样后的样品放置在  $-18^\circ\text{C}$  以下的冰箱.

### 1.3 样品分析

使用离子色谱仪(Dionex ICS—600)对样品中的水溶性离子(阳离子:  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ; 阴离子:  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )进行分析. 样品分析时, 取 1/2 Teflon 膜置于聚丙烯离心管中, 加入 20 mL 超纯水(电阻率:  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ), 超声提取 1 h, 静置后用  $0.45 \mu\text{m}$  微孔水系滤头过滤, 随后分析测定无机离子成分, 阳离子检测采用 CS12A 色谱柱, 阴离子检测采用 AS22 色谱柱<sup>[15]</sup>. 采样期间的气温、相对湿度以及气态污染物( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{CO}$ )等气象因子(图 1)通过中国空气质量在线监测分析平台(<https://www.aqistudy.cn>)进行获取.

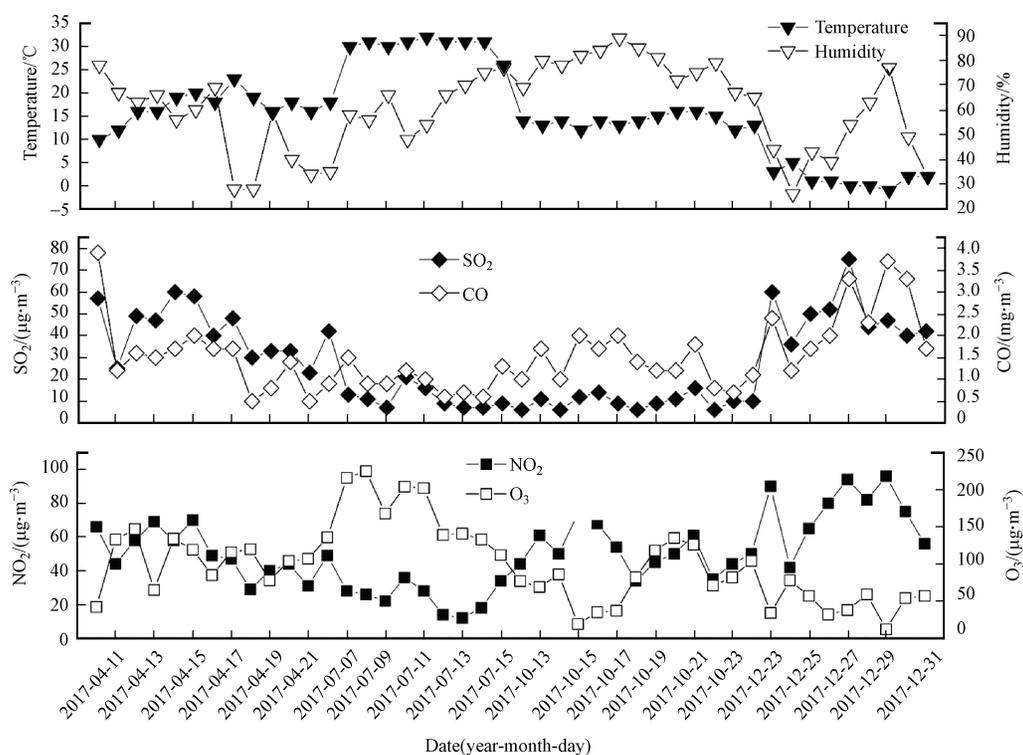


图 1 采样期间气象要素(温度、相对湿度、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{CO}$ )的时间序列

Fig.1 Time series of meteorological elements (temperature, relative humidity,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ) during the sampling period

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 的时间变化特征

在观测期间, 邯郸市 2017 年  $\text{PM}_{2.5}$  及水溶性离子的日变化如图 2 所示,  $\text{PM}_{2.5}$  浓度的日变化范围为  $9.4\text{--}338.64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 其中春夏秋冬四季的  $\text{PM}_{2.5}$  日变化趋势较为平缓, 而冬季的变化波动比较大, 变化范围为  $58.5\text{--}338.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .  $\text{PM}_{2.5}$  的年平均浓度为  $(88.08 \pm 59.08) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 未达到《环境空气质量标准(GB 3095—2012)》年均二级标准值( $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 超标倍数为 2.3 倍, 高于武汉市的  $81.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (2016—2017 年)<sup>[13]</sup>、北京的  $77.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (2017—2018 年)<sup>[17]</sup>、安阳市的  $85.81 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (2018—2019 年)<sup>[18]</sup>、本溪市的  $57.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (2016 年)<sup>[19]</sup>, 低于邯郸市的  $131.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (2013 年)<sup>[14]</sup>、 $95.01 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (2016 年)<sup>[16]</sup>, 具体情况如表 1. 从季节角度, 邯郸市冬季  $\text{PM}_{2.5}$  浓度均高于上述城市, 冬季天气处于静稳状态, 扩散条件不利且湿度大, 易于污染物的积累及二次转化, 导致  $\text{PM}_{2.5}$  浓度升高.

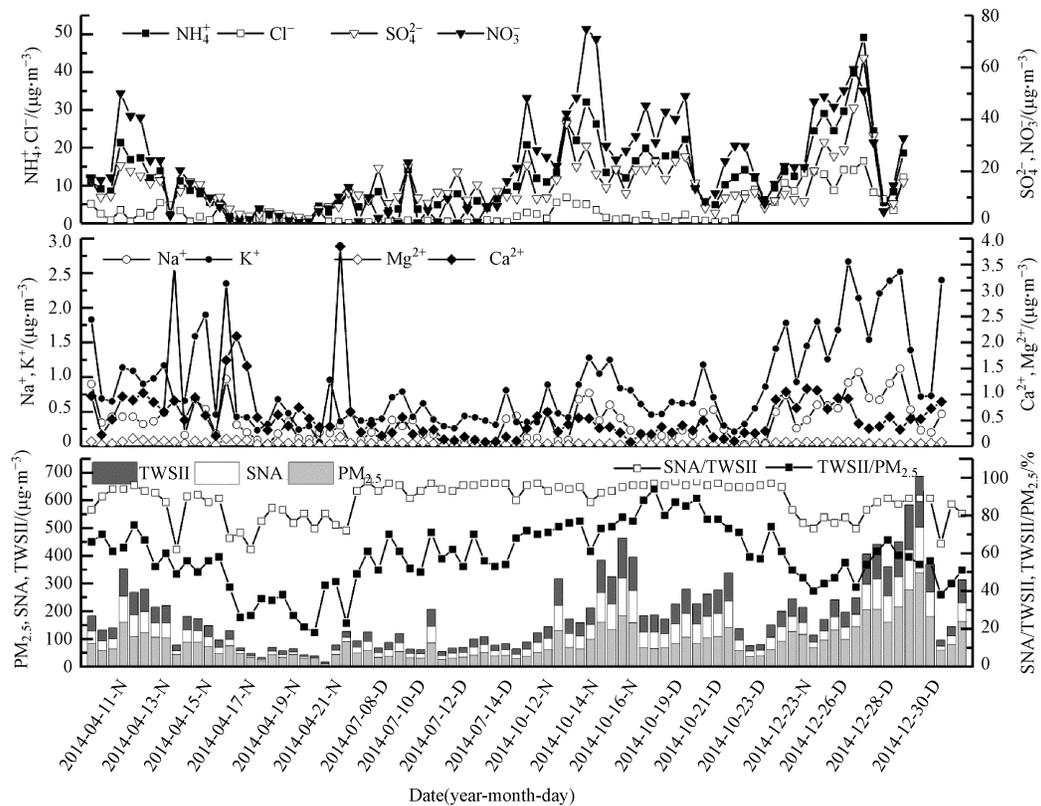


图2  $PM_{2.5}$  及水溶性离子的变化特征  
N-Night, 夜间; D-Day, 白天

Fig.2 Change characteristics of  $PM_{2.5}$  and water-soluble ions

表1 不同城市的  $PM_{2.5}$  浓度对比 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Table 1 Comparison of  $PM_{2.5}$  concentration in different cities

城市City	采样日期Sampling date	春季Spring	夏季Summer	秋季Autumn	冬季Winter	全年Annua
北京 <sup>[17]</sup>	2017.12—2018.12	102.9	54.7	75.4	75.8	77.1
唐山 <sup>[20]</sup>	2016	70.3	64.5	74.8	89.1	74.6
石家庄 <sup>[20]</sup>	2016	65.1	60.5	111.8	140.2	94.6
安阳 <sup>[18]</sup>	2018.04—2019.01	75.9	46.9	90.5	104.8	85.8
本溪 <sup>[19]</sup>	2016.01—2016.10	42.6	40.9	58.5	88.2	57.6
邯郸 <sup>[14,16]</sup>	2013.01—2013.10 2016.04—2016.12	66.2 99.8	84.2 77.6	128.1 84.4	230.8 122.5	131.2 95.0
本研究	2017.04—2017.12	64.9	41.1	93.4	153.9	88.0

$PM_{2.5}$  的季节变化较为明显,表现出冬季  $[(153.9\pm 69.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}] >$  秋季  $[(93.4\pm 40.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}] >$  春季  $[(65.0\pm 35.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}] >$  夏季  $[(41.1\pm 14.6) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$ . 与春夏季节相比,秋冬季节在 2017 年 10 月 15 日—17 日(AQI 分别为 205、214、200)、2017 年 10 月 21 日(AQI 为 189)、2017 年 12 月 23 日(AQI 为 188)以及 2017 年 12 月 27 日—30 日(AQI 分别为 234、223、314、260)出现严重的霾污染情况,从而导致这两个季节的  $PM_{2.5}$  的浓度严重超标. 虽然与 2016 年邯郸市的  $PM_{2.5}$  浓度相比有所下降,但是与《环境空气质量标准(GB 3095—2012)》日均二级标准值( $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )相比,超标率分别为 38.5%(春)、6.3%(夏)、56.5%(秋)、88.2%(冬),主要还是由于冬季使用大量的煤取暖,从而排放出大量的颗粒物和气态前体物;夏季  $PM_{2.5}$  的浓度低与该季节温度高,降水较多,并且太阳辐射强度大,空气中的污染物易于扩散等有关,相反,冬季大气层结构较为稳定,使污染物长期积累不易扩散,冬季温度较低,有利于  $NH_4NO_3$  向气态颗粒物富集<sup>[21]</sup>. 自从 2017 年 12 月份实施了“煤改气”的方案<sup>[22]</sup>, 2018 年邯郸市  $PM_{2.5}$  浓度为  $67 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 同比下降 18.29%, 但从整体来看, 污染防控工作还是面临着严峻挑战.

## 2.2 PM<sub>2.5</sub> 中的水溶性离子的季节变化特征

在观测期间,测得 8 种水溶性离子(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的浓度,其中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Cl<sup>-</sup>>K<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>.

总的水溶性离子(TWSII)年均浓度为(53.0±38.1)μg·m<sup>-3</sup>,对 PM<sub>2.5</sub> 贡献值为 58.2%,其中季节特征表现为:秋季(74.3%)>夏季(60.1%)>冬季(50.9%)>春季(46.7%),高于京津冀以及周边其他城市,如北京(44.1%)<sup>[17]</sup>、郑州(36%)<sup>[23]</sup>、天津(57%)<sup>[24]</sup>,由此可以说明,TWSII 对邯郸市的污染有很大的贡献.TWSII 与 PM<sub>2.5</sub> 的季节分布相同,最高值出现在冬季 [(81.6±43.6)μg·m<sup>-3</sup>],最低值为夏季 [(25.1±11.2)μg·m<sup>-3</sup>],秋季和春季分别为 [(70.3±31.7)μg·m<sup>-3</sup>]、[(33.7±25.8)μg·m<sup>-3</sup>],平均值为 [(53.0±38.1)μg·m<sup>-3</sup>],呈现出明显的季节差异性特征.

SNA 是 PM<sub>2.5</sub> 中主要的水溶性离子且影响着 PM<sub>2.5</sub> 的浓度水平,其中 SNA 的浓度与总水溶性离子的比值分别为春季 82.5%、夏季 94.7%、秋季 95.15% 和冬季 81.3%,占 PM<sub>2.5</sub> 的比例分别为 39%、57%、71% 和 42%.这 3 种离子在不同季节也表现出了不同的变化趋势.NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>多数是由 NH<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 气态前体物经过一系列的大气物理变化转化而来的,一定程度上能反映二次污染水平<sup>[25-26]</sup>,其中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的平均浓度最高,最高出现在秋季(31.1 μg·m<sup>-3</sup>),最低出现在夏季(5.5 μg·m<sup>-3</sup>),其平均浓度是 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的 1.5 倍,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的 1.7 倍,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的平均浓度高于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,说明邯郸市移动源对 PM<sub>2.5</sub> 的贡献量大于固定源.SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在冬季(19.1 μg·m<sup>-3</sup>)最高,春季(9.6 μg·m<sup>-3</sup>)最低,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的形成主要有两种,分别为光化学过程和液相过程<sup>[27]</sup>.由图 1 的气象参数可知,夏季气温和相对湿度较高,并且具有较强的大气氧化性,有利于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的生成,使得 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度在夏季较高;冬季主要以燃煤为主,导致大量的气态前体物(如 SO<sub>2</sub> 等)生成,大量的排放到空气中,加之一些不利的气象因素的影响,使得 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度逐渐积累;春季 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度低是因为采暖期结束,SO<sub>2</sub> 的排放量下降,导致 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度有所降低.NH<sub>4</sub><sup>+</sup>通常是与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的共存的化学组分.在本研究中,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的最高浓度值出现在冬季(19.1 μg·m<sup>-3</sup>),其次为秋季(15.7 μg·m<sup>-3</sup>),春季和夏季的差别不大.在夏季高温条件下,NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 易分解成气态的硝酸和氨,导致 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>在夏季浓度低;冬季低温条件,稳定的大气层结构及 NO<sub>x</sub> 的排放增多均有利于 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的生成,因此 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的浓度在冬季最高<sup>[28]</sup>.

K<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>通常被视为生物质和煤燃烧的重要示踪物<sup>[29]</sup>,两者具有相同的季节变化特征,均呈现出冬季 [(1.7±0.6)μg·m<sup>-3</sup>、(9.9±3.5)μg·m<sup>-3</sup>] 最高,夏季 [(0.5±0.2)μg·m<sup>-3</sup>、(0.4±0.2)μg·m<sup>-3</sup>] 最低的趋势,说明这两种离子可能具有相似的污染来源.Mg<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>是土壤和沙尘的示踪物,呈现出春季高,夏季低的特征,春季风速大、湿度低、降水少,导致土壤和沙尘再悬浮,长时间富集在大气中;夏季降水多,对土壤和沙尘粒子具有清除作用,使得 Mg<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>在夏季的浓度最低.

## 2.3 阴阳离子平衡及相关性分析

颗粒物的酸碱性是研究气候和人类健康效应的重要指标,离子电荷平衡则可以反映颗粒物的酸碱性,即阴离子当量 AE(anion equivalent)与阳离子当量 CE(cation equivalent)的比值,若比值大于 1,则说明呈现酸性;反之,则为碱性<sup>[30]</sup>.计算公式如下:

$$AE = c(\text{Cl}^-)/35.5 + c(\text{NO}_3^-)/62 + c(\text{SO}_4^{2-})/48 \quad (1)$$

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

式中,  $c$  代表离子浓度(μg·m<sup>-3</sup>), AE 和 CE 分别代表阴离子和阳离子当量的浓度(μmol·m<sup>-3</sup>).

经计算得,邯郸市全年的 AE/CE=1.09, R<sup>2</sup>=0.989,说明 PM<sub>2.5</sub> 呈酸性.与长白山<sup>[8]</sup>、盘锦<sup>[11]</sup>、苏州<sup>[31]</sup> PM<sub>2.5</sub> 的酸碱性相同,但与郑州<sup>[7]</sup>不同.春夏秋冬四季的 AE/CE 的值及所对应的 R<sup>2</sup> 分别为 1.13(R<sup>2</sup>=0.99)、1.11(R<sup>2</sup>=0.99)、1.24(R<sup>2</sup>=0.99)、0.95(R<sup>2</sup>=0.99),由此可知,相关性良好,实验数据可靠.根据电荷守恒原理,若 PM<sub>2.5</sub> 中所有离子均被检测出来,那么 AE/CE 回归直线的斜率应为 1,但是春夏秋三季的比值均大于 1,说明 PM<sub>2.5</sub> 为酸性,阴离子过剩,阳离子完全被中和;冬季 AE/CE 的比值小于 1,说明大气气溶胶呈现碱性.因此对邯郸市冬季大气污染防治中,可以根据城市的酸碱度来选择合适的治理方案.

各个离子之间的相关性不仅可以反映大气气溶胶的结合方式,也可以分析其污染来源.表 2 为不同离子之间的相关性.从表 2 可以见, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>的相关系数分别为 0.909、0.916、0.695,具有显著的相关性,由此可知, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>的结合方式可能为 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、

$\text{NH}_4\text{HSO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。其中  $\text{K}^+$  与  $\text{Cl}^-$  也呈现出较强的显著性, 相关系数为 0.86;  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  相关系数为 0.841, 由此说明它们的来源可能一致。

表 2  $\text{PM}_{2.5}$  中各离子之间的相关系数矩阵

Table 2 Correlation coefficient matrix between ions in  $\text{PM}_{2.5}$

离子 Ions	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$
$\text{Na}^+$	1							
$\text{NH}_4^+$	0.402**	1						
$\text{K}^+$	0.618**	0.652**	1					
$\text{Mg}^{2+}$	0.388**	-0.012	0.394**	1				
$\text{Ca}^{2+}$	0.241*	-0.114	0.228*	0.841**	1			
$\text{Cl}^-$	0.576**	0.695**	0.860**	0.213*	0.142	1		
$\text{SO}_4^{2-}$	0.401**	0.916**	0.555*	-0.024	-0.149	0.534*	1	
$\text{NO}_3^-$	0.292**	0.909**	0.518**	0.010	-0.088	0.520**	0.725**	1

注: \*表示相关性在0.05是水平显著(双侧), \*\*表示相关性在0.01水平显著(双侧)。

Note: \* indicates that the correlation is significant at 0.05 level (bilateral), and \*\* indicates that the correlation is significant at 0.01 level (bilateral).

#### 2.4 $\text{PM}_{2.5}$ 中铵盐的存在方式

在大气气溶胶中,  $\text{NH}_4^+$  主要以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的形式存在,  $\text{NH}_4^+$  首先与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  或  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , 然后剩余的  $\text{NH}_4^+$  将依次结合  $\text{NO}_3^-$  或  $\text{Cl}^-$ , 形成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  或  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>[18]</sup>。为了进一步研究铵盐的存在方式, 将采用两种方法进行计算。若  $\text{NH}_4^+$  完全被中和为  $\text{SO}_4^{2-}$ , 即铵盐主要以  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的形式存在, 则用公式 3 计算  $\text{NH}_4^+$  的值; 如果没有完全中和为  $\text{SO}_4^{2-}$ , 铵盐的存在方式为  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , 用公式 4 计算  $\text{NH}_4^+$  的值。式中  $[\text{NH}_4^+]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{NO}_3^-]$  分别代表 3 种离子的质量浓度。

$$[\text{NH}_4^+] = 0.29 \times [\text{NO}_3^-] + 0.38 \times [\text{SO}_4^{2-}] \quad (3)$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.29 \times [\text{NO}_3^-] + 0.19 \times [\text{SO}_4^{2-}] \quad (4)$$

计算结果如图 3 所示,  $\text{NH}_4^+$  实际值与计算值的相关性较强 ( $R^2 > 0.9$ )。若离散点分布在直线 1:1 的下方, 说明计算值被低估; 若离散点分布在直线上, 说明计算值与实际值相吻合。

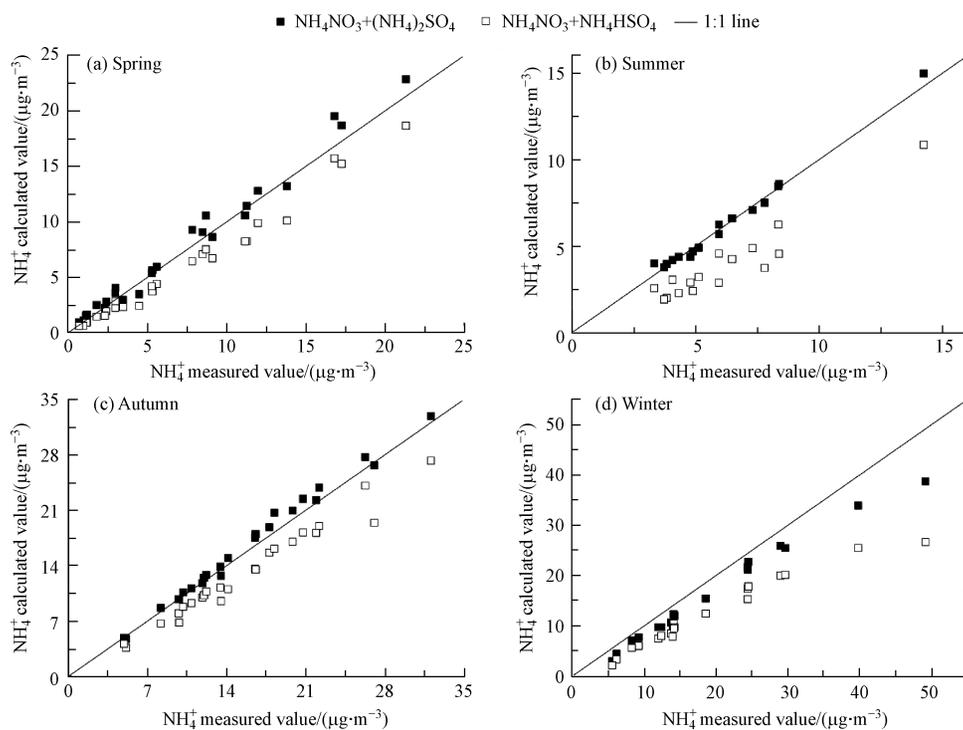


图 3  $\text{NH}_4^+$  计算值与测定值散点图

Fig.3 Scatter plot of calculated and measured values of  $\text{NH}_4^+$

在图 4 可以看出,被完全转化为  $\text{SO}_4^{2-}$  的离散点更接近 1 : 1 的直线,说明春夏秋三个季节的铵盐主要以  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  两种形式存在;冬季两种方式的离散点均在直线的下方,说明铵盐并不是以上述两种情况的形式存在,而是以其他形式存在,由于冬季的  $\text{Cl}^-$  的浓度较高,是其他季节的 4 倍,因此此时的铵盐存在方式可能为  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

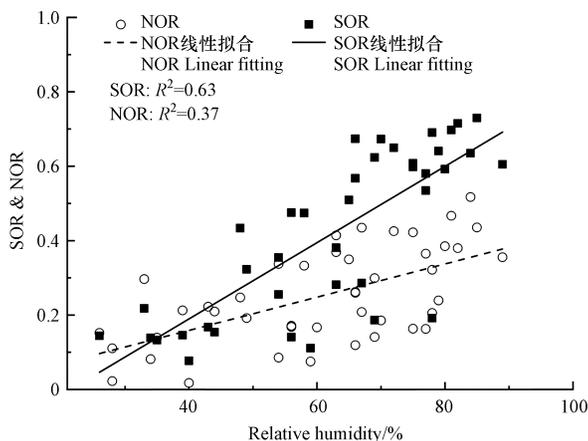


图 4 SOR、NOR 与湿度的关系

Fig.4 Relationship between SOR, NOR and humidity

## 2.5 $\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{NO}_3^-$ 及其气态前体物的转化

### 2.5.1 SOR 与 NOR 的季节特征

$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  都是水溶性离子中主要的离子,硫氧转化率(SOR)和氮氧转化率(NOR)可以用来表征  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  向  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  转化的程度<sup>[32]</sup>.计算公式为:

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

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

式中的  $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{NO}_3^-]$  分别代表  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  的质量浓度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $[\text{SO}_2]$ 、 $[\text{NO}_2]$  分别代表  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  的质量浓度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

SOR 和 NOR 的比值越高,二次转化的程度也就越高<sup>[32]</sup>.经计算得,SOR 全年值均在 0.1 以上,年均值为 0.39,说明存在  $\text{SO}_2$  向  $\text{SO}_4^{2-}$  转化的过程.SOR 在秋季最高(0.61),其次为夏季(0.54),冬季(0.26),春季最低(0.19),夏秋较高的 SOR 值表明高温高湿、强氧化性的的天气有利于  $\text{SO}_4^{2-}$  的生成.NOR 年均值为 0.25,低于 SOR 的年均值,NOR 表现为秋季最高,冬季次之,春夏最低的季节特征,与前文的  $\text{NO}_3^-$  浓度的季节变化一致.本文的 SOR 和 NOR 都比较高,是  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  进行了较强的二次转化的结果.邯郸市冬季仍然以燃煤供暖为主,机动车所排放大量的  $\text{NO}_2$  和  $\text{SO}_2$ ,使得 SNA 的浓度升高,加重了对环境的污染,导致城市出现大规模的灰霾天气.

由于邯郸市的污染还是比较严重的,因此 SOR、NOR 也会随污染情况的变化而出现改变.参考我国的《环境空气质量指数技术规定》中的标准,将整个研究阶段分为 3 个部分,清洁 [ $\rho(\text{PM}_{2.5}) < 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ],轻中度污染 [ $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} < \rho(\text{PM}_{2.5}) < 150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ],重度污染 [ $\rho(\text{PM}_{2.5}) > 150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ],其中 3 部分的天数为 24 d、16 d、4 d,占观测天数的 54.5%、36.3%、9.2%.清洁、轻中度污染和重度污染天 SOR 的平均值为 0.37、0.43、0.45,NOR 的平均值分别为 0.25、0.25、0.28.显然轻中度污染和重度污染时的 SOR 值高于清洁天的 SOR 值,又重度污染天比轻中度污染天硫的转化率更高,这可能与重度污染期间的相对湿度有关,相对湿度高有利于  $\text{SO}_2$  的非均相氧化反应.清洁天和轻中度污染天的 NOR 平均值相似,低于重度污染的 NOR 值,说明重度污染较于清洁天和轻中度污染天有更多的  $\text{NO}_2$  向  $\text{NO}_3^-$  的转化.

### 2.5.2 SOR、NOR 与相对湿度的关系

上述可知,SOR 整体上高于 NOR 的值,可能与相对湿度有关,因此对 SOR、NOR 与相对湿度进行了进一步的研究.SOR、NOR 与相对湿度的线性拟合的结果如图 4 所示,可知 SOR、NOR 与相对湿度都呈正相关,两者的相关系数( $R^2$ )分别为 0.63、0.37,说明相对湿度对于  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  向硫酸盐和硝酸盐

之间的转化起着促进的作用,相对湿度越高,越容易转化.另外 SOR 的相关系数高于 NOR,说明 SOR 对相对湿度较为敏感,可能与空气中大量的水分与污染物的结合,从而促进二次转化生成硫酸盐有关<sup>[33]</sup>.

## 2.6 水溶性离子的来源分析

本研究采用的是 SPSS19 软件对 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子进行来源解析,主要采用主成分分析法 (PCA),结果如表 3 所示.主成分分析法主要是提取大量的组分数据的特征分量,在对水溶性离子的来源解析方面有着广泛的应用.在所有因子中选取特征值大于 1 的 3 个因子作为主要因子,解释了 80.657% 的总变量.因子 1 中载荷较大的组分为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,贡献率为 49.096%,特征值为 5.401,由前文可知主要是 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>由气态前体物二次转化形成的.因子 2 贡献率为 18.547%,累计方差贡献率为 67.643%,特征值为 2.040,其中 Mg<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>的载荷量较大,这两种离子通常被视为扬尘的示踪物.因子 3 贡献率为 13.014%,累计方差贡献率为 80.657%,特征值为 1.432, K<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>载荷量较大, K<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>通常是生物质燃烧和煤燃烧的示踪物,该因子可以代表燃烧源.因此,邯郸市的污染来源可以为二次转化、扬尘源及燃烧源.

表 3 主成分旋转因子载荷矩阵

Table 3 Principal Factor Rotation Factor Load Matrix

离子组分Ionic components	因子1Factor 1	因子2Factor 2	因子3Factor 3
Na <sup>+</sup>	0.726	0.529	0.001
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>0.974</b>	0.051	0.081
K <sup>+</sup>	0.693	0.609	<b>0.138</b>
Mg <sup>2+</sup>	0.070	<b>0.882</b>	-0.236
Ca <sup>2+</sup>	0.019	<b>0.944</b>	0.045
Cl <sup>-</sup>	0.743	0.494	<b>0.142</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.910</b>	-0.052	0.020
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0.857</b>	0.029	-0.001
方差贡献率Variance contribution rate	49.096%	18.547%	13.014%
累计方差贡献率Cumulative variance contribution rate	49.096%	67.643%	80.657%
特征值Eigenvalues	5.401	2.040	1.432
来源Source	二次转化生成	扬尘	生物质及煤燃烧

注:黑体字为该因子中载荷较大的组分载荷量.

Note: The boldface is the load of the component with larger load in this factor.

## 3 结论(Conclusion)

(1) 邯郸市的 PM<sub>2.5</sub> 的年平均浓度为(88.08±59.08) μg·m<sup>-3</sup>, 季节变化特征表现为冬季>秋季>春季>夏季. 水溶性离子的年均浓度为(53.0±38.1) μg·m<sup>-3</sup>, 对 PM<sub>2.5</sub> 的贡献值为 58.2%, 8 种水溶性离子的浓度高低顺序为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Cl<sup>-</sup>>K<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>.

(2) SNA 是水溶性离子中主要的成分. 邯郸市全年的 AE/CE=1.09, R<sup>2</sup>=0.989, PM<sub>2.5</sub> 呈酸性. 春夏秋冬四季 PM<sub>2.5</sub> 呈酸性, 冬季呈碱性. 相关性分析中可知: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>之间具有显著的相关性.

(3) 春、夏、秋季的铵盐主要以 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 两种形式存在, 冬季铵盐存在方式则为 NH<sub>4</sub>Cl.

(4) 邯郸市 SOR、NOR 在秋季为最高; 在轻中度污染和重度污染的情况下 SO<sub>2</sub> 的转化率更高, 而 NO<sub>2</sub> 在重度污染的情况下更容易转化. 同时, 相对湿度也能对 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 的转化产生促进作用.

(5) 邯郸市的污染来源主要为二次转化生成、扬尘以及生物质燃烧和煤燃烧.

## 参考文献 (References)

- [ 1 ] BEI N F, ZHAO L N, WU J R, et al. Impact of sea-land and mountain-valley circulations on the air pollution in Beijing-Tian-Hebei (BTH): A case study [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234: 429-438.
- [ 2 ] YU S S, LIU W J, XU Y S, et al. Characteristics and oxidative potential of atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Beijing: Source apportionment and seasonal variation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 277-287.
- [ 3 ] ZHANG H, YUAN H O, LIU X H, et al. Impact of synoptic weather patterns on 24 h average PM<sub>2.5</sub> concentrations in the North China Plain during 2013–2017 [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 200-210.
- [ 4 ] SONG C, HE J, WU L, et al. Health burden attributable to ambient PM<sub>2.5</sub> in China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 575-586.
- [ 5 ] 李莉, 安静宇, 严茹莎. 基于细颗粒物来源追踪技术的2013年12月上海市严重污染过程的PM<sub>2.5</sub>的源贡献分析 [J]. *环境科学*, 2015, 36(10): 3543-3553.
- LI L, JING Y Y, YAN R S. Analysis of PM<sub>2.5</sub> source contribution based on fine particle source tracking technology in Shanghai in December 2013 [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(10): 3543-3553 (in Chinese).
- [ 6 ] QIAO T, ZHAO M F, XIU G L, et al. Simultaneous monitoring and compositions analysis of PM<sub>1</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Shanghai: Implications for characterization of haze pollution and source apportionment [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557: 386-394.
- [ 7 ] 赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 等. 郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 [J]. *环境科学*, 2018, 39(11): 4866-4875.
- ZHAO Q Y, JIANG N, YAN Q S, et al. Mass concentration and particle size distribution characteristics of water-soluble inorganic ions in atmospheric particles in summer and autumn in Zhengzhou city [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(11): 4866-4875 (in Chinese).
- [ 8 ] 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 等. 长白山PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子季节变化特征研究 [J]. *环境科学*, 2014, 35(1): 9-14.
- ZHAO Y N, WANG Y S, WEN T X, et al. Study on the seasonal variation characteristics of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Changbai Mountain [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(1): 9-14 (in Chinese).
- [ 9 ] 胡晓峰, 张翔, 柳笑, 等. 西宁市PM<sub>2.5</sub>水溶性无机离子特征及其来源解析 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(7): 1179-1186.
- HU X F, ZHANG X, LIU X, et al. The characteristics and sources of PM<sub>2.5</sub> water-soluble inorganic ions in Xining [J]. *Environmental Science Research*, 2019, 32(7): 1179-1186 (in Chinese).
- [ 10 ] SUN Y L, WANG Z F, FU P Q, et al. The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 77: 927-934.
- [ 11 ] 张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 等. 盘锦市冬季PM<sub>2.5</sub>水溶性离子特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2018, 39(6): 2521-2527.
- ZHANG L, JI Y Q, WANG S B, et al. Analysis of the characteristics and sources of water-soluble ions of PM<sub>2.5</sub> in Panjin city in winter [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6): 2521-2527 (in Chinese).
- [ 12 ] 曹云擎, 王体健, 韩军彩, 等. “2+26”城市一次污染过程PM<sub>2.5</sub>化学组分和来源解析研究 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(2): 361-372.
- CAO Y Q, WANG T J, HAN J C, et al. Analysis of the chemical components and sources of PM<sub>2.5</sub> in the “2+26” urban primary pollution process [J]. *Journal of Environmental Science*, 2020, 40(2): 361-372 (in Chinese).
- [ 13 ] 程渊, 吴建会, 毕晓辉, 等. 武汉市大气PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子污染特征及来源 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(1): 191-198.
- CHENG Y, WU J H, BI X H, et al. Characteristics and sources of water-soluble ion pollution in atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Wuhan [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 39(1): 191-198 (in Chinese).
- [ 14 ] 孟琛琛, 王丽涛, 张芬芬, 等. 邯郸市PM<sub>2.5</sub>中水溶性无机离子污染特征及来源解析 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(11): 3443-3451.
- MENG C C, WANG L T, ZHANG F F, et al. Pollution characteristics and source analysis of water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> in Handan City [J]. *Journal of Environmental Science*, 2015, 35(11): 3443-3451 (in Chinese).
- [ 15 ] 刘召策, 袁琦, 胡伟, 等. 邯郸市冬季一次霾过程中细颗粒物化学组分的污染特征及消光贡献 [J]. *地球化学*, 2020, 49(03): 298-305.
- LIU Z C, YUAN Q, HU W, et al. Pollution characteristics and extinction contribution of chemical composition in fine particulate matter during a winter haze episode in Handan [J]. *Geochimica*, 2020, 49(03): 298-305.
- [ 16 ] 牛红亚, 杨旗, 刘召策, 等. 燃煤工业城市大气细颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征及来源解析——以邯郸市为例 [J]. *中国环境监测*, 2020, 36(1): 26-33.
- NIU H Y, YANG Q, LIU Z C, et al. Seasonal variation characteristics and source analysis of water-soluble inorganic ions in atmospheric fine particles in coal-burning industrial cities——taking Handan city as an example [J]. *China Environmental Monitoring*, 2020, 36(1): 26-33 (in Chinese).
- [ 17 ] 李欢, 唐贵谦, 张军科, 等. 2017 ~ 2018年北京大气PM<sub>2.5</sub>中水溶性无机离子特征 [J]. *环境科学*, 2020, 41(10): 4364-4373.
- LI H, TANG G Q, ZHANG J K, et al. Characteristics of water-soluble inorganic ions in atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Beijing from 2017 to 2018 [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(10): 4364-4373.
- [ 18 ] 孙有昌, 姜楠, 王申博, 等. 安阳市大气PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子季节特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 75-81.

- SUN Y C, JIANG N, WANG S B, et al. Seasonal characteristics and source analysis of water-soluble ions in atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Anyang City [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 75-81 (in Chinese).
- [19] 张敬巧, 王涵, 胡君, 等. 本溪市PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子季节性变化特征及来源分析 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(2): 246-252.  
ZHANG J Q, WANG H, HU J, et al. Seasonal variation characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Benxi City [J]. *Environmental Science Research*, 2019, 32(2): 246-252 (in Chinese).
- [20] 贾佳, 韩力慧, 程水源, 等. 京津冀区域PM<sub>2.5</sub>及二次无机组分污染特征研究 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 801-811.  
JIA J, HAN L H, CHENG S Y, et al. Study on pollution characteristics of PM<sub>2.5</sub> and secondary inorganic components in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *Chinese Environmental Science*, 2018, 38(3): 801-811 (in Chinese).
- [21] WANG S X, XING J, CHATANI S, et al. Verification of anthropogenic emissions of China by satellite and ground observations [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(35): 6347-6358.
- [22] 邯郸市生态环境局. 环境观察: “煤改气”要弹好钢琴 [EB/OL]. <http://sthj.hd.gov.cn/main/detail/68993>, 2017-12-20.  
Handan ecological and environment bureau. Environmental observation: “Coal to Gas” must play the piano [EB/OL]. <http://sthj.hd.gov.cn/main/detail/68993>, 2017-12-20.
- [23] 闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 等. 郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析 [J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1545-1552.  
YAN G X, ZHANG J W, LEI H J, et al. Seasonal variation characteristics and source analysis of water-soluble ions in atmospheric fine particles in Zhengzhou city [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(4): 1545-1552 (in Chinese).
- [24] 牛宏宏, 王宝庆, 刘博薇, 等. 天津冬季PM<sub>2.5</sub>中水溶性无机离子污染特征研究 [J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(5): 592-595.  
NIU H H, WANG B Q, LIU B W, et al. Study on pollution characteristics of water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> in Tianjin in winter [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2019, 41(5): 592-595 (in Chinese).
- [25] WANG Y, ZHUANG G S, ZHANG X Y, et al. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM<sub>2.5</sub> and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 40(16): 2935-2952.
- [26] VOUTSA D, SAMARA C, MANOLI E, et al. Ionic composition of PM<sub>2.5</sub> at urban sites of northern Greece: Secondary inorganic aerosol formation [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2013, 21(7): 4995-5006.
- [27] XIE S, GU A Z, CEN T, et al. The effect and mechanism of urban fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) on horizontal transfer of plasmid-mediated antimicrobial resistance genes [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 683(SEP.15): 116-123.
- [28] WANG H, AN J, SHEN L, et al. Mechanism for the formation and microphysical characteristics of submicron aerosol during heavy haze pollution episode in the Yangtze River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 490: 501-508.
- [29] 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市大气PM<sub>2.5</sub>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.  
ZHANG Z W, HU G R, YU R L, et al. Characteristics and source analysis of water-soluble ion pollution in atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Xiamen city [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2016, 36(7): 1947-1954 (in Chinese).
- [30] ZHANG T, CAO J J, TIE X X, et al. Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources [J]. *Atmospheric Research*, 2011, 102(1/2): 110-119.
- [31] 王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市PM<sub>2.5</sub>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 change and source analysis of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Suzhou City [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(12): 4482-4489 (in Chinese).
- [32] SHON Z H, GHOSH S, KIM K H, et al. Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle [J]. *Atmospheric Research*, 2013, 132-133(oct.-no.): 309-321.
- [33] HUANG X, LIU Z, ZHANG J, 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(FEB.): 70-79.