北京市 $PM_{2.5}$ 水分含量及其变化特征

陈圆圆,李珺琪,常 淼,沈秀娥,刘保献* (北京市生态环境监测中心,大气颗粒物监测技术北京市重点实验室,北京 100048)

摘要：利用卡尔费休法可直接测定 $PM_{2.5}$ 水分含量,方法精密度及准确度均较好.将该方法应用于北京市城区站点 2020 年全年的 $PM_{2.5}$ 分析,结果显示 $PM_{2.5}$ 水分浓度年均值为(5.0±4.1)μg/m^3,在 $PM_{2.5}$ 占比为(12.5±4.8)%,与 $PM_{2.5}$ 质量浓度呈显著相关.水分质量浓度与 $PM_{2.5}$ 的质量浓度月度及季节变化趋势基本一致.研究发现,随着空气污染加重,水分质量浓度及其在 $PM_{2.5}$ 占比均呈上升趋势,二者相关性明显增强.可见污染发生时,水分增加有利于颗粒物吸湿增长从而推高污染水平,对 $PM_{2.5}$ 的贡献同步增强.当沙尘污染发生时湿度处于同期较低水平,不利于细颗粒物的吸湿增长,水分质量浓度及其占比均处于较低水平. $PM_{2.5}$ 水分与二次离子及有机物均有很好的相关性,说明水分为气态污染物提供非均相转化载体,促进硝酸盐、硫酸盐、有机物的进一步生成.$PM_{2.5}$ 水分与地壳物质无相关性,证实地壳元素为一次源,不受水分影响.

关键词：$PM_{2.5}$；水分含量；水分浓度；变化特征；卡尔费休法

中图分类号：X513 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2023)01-0070-07

Study on water content of $PM_{2.5}$ and its variation in Beijing. CHEN Yuan-yuan, LI Jun-qi, CHANG Miao, SHEN Xiu-e, LIU Bao-xian* (Beijing Key Laboratory of Airborne Particulate Matter Monitoring Technology, Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China). *China Environmental Science*, 2023,43(1)：70~76

Abstract：Karl Fischer method can directly determine the water content of $PM_{2.5}$ with good precision and accuracy. The method was applied to $PM_{2.5}$ analysis of urban stations in Beijing in 2020, and the results showed that the annual average water concentration was (5.0±4.1) μg/m^3, and the proportion of $PM_{2.5}$was (12.5±4.8) %, which was significantly correlated with $PM_{2.5}$ mass concentration. The monthly and seasonal variation trended of water concentration and $PM_{2.5}$ mass concentration were basically consistent. The study found that with the increase of air pollution, the water concentration and its proportion in $PM_{2.5}$ both showed an increasing trend, and the correlation between them was significantly enhanced. It can be seen that when pollution occurred, the increase of water concentration was conducive to the increase of moisture absorption of particles, thus pushing up the pollution level and enhancing the contribution to $PM_{2.5}$ simultaneously. When dust pollution occurred, the humidity was at a low level in the same period, which was not conducive to the growth of moisture absorption of fine particles, the water concentration and its proportion were at a low level. There was a good correlation between water, secondary ions and organic matter, indicating that water provided heterogeneous transformation carrier for gaseous pollutants and promotes the further generation of fine particles such as nitrate, sulfate and organic matter. There was no correlation between water and crustal material, which proved that crustal elements were primary sources and were not affected by water.

Key words：$PM_{2.5}$；water content；water concentration；variation character；Karl Fischer method

近些年,北京大气主要污染物为细颗粒物($PM_{2.5}$),对 $PM_{2.5}$ 组分分析发现,在污染过程尤其是重污染发生时,未识别组分在重构中占比明显提高.在许多报道中,颗粒物中未识别的质量通常归因于水的存在和/或难以确定的转化因子来计算OC中的有机物(OM)[1-3],颗粒物中水的定量分析将有可能使这两者在颗粒物中的贡献更加明晰,并且有助于促进对 OC/OM 转换因子值的研究.尽管水分本身无害,但它在大气颗粒物中的存在可能会导致颗粒物质量浓度增加,贡献不可忽视[4-7].

对于颗粒物水的研究,大多是针对气溶胶液态水(AWC),此部分水与颗粒物以弱结合方式存在,会随温湿度和吸湿组分的变化而迅速变化,通常不被采集到 $PM_{2.5}$ 手工监测法采样膜上(重量法)[8].AWC 普遍利用热力学模型计算得到[9-10],与大气相对湿度密不可分,可促进 SNA(硫酸盐、硝酸盐和铵盐)的形成[11-12].Xing 等[13]认为在中国 $PM_{2.5}$ 中大约有5.8%的水分含量.刘保献等[14]对于北京的研究得出,水分年均浓度约占 $PM_{2.5}$ 的 6.0%,若将该水分算入化学质量平衡中,未知组分将减少至 3.3%.然而,针对 $PM_{2.5}$ 手工监测法(重量法)采集到的颗粒物中水

收稿日期：2022-06-17

基金项目：大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG202101)

* 责任作者, 正高级工程师, liubaoxian@163.com

分含量研究较少,而此部分水的含量可以弥补颗粒物组分重构时未知物的含量.由于没有标准方法,通常采用间接法,方法复杂不适用于常规监测[1,15-18].在科研层面上,近些年,有文献报道了新的监测方法,其中利用卡尔费休法测定颗粒物中的水含量已经被应用在 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的水分检测中[5,7,19],但该应用只有短期采样数据,缺乏长期系统的研究结果.

本研究借鉴文献方法测定手工监测法采集的 $PM_{2.5}$ 中水含量,应用标准物质对其进行准确度及精密度验证,并应用于北京城区 2020 全年 $PM_{2.5}$ 直接测定分析,初步探索北京城区 $PM_{2.5}$ 水含量及其变化特征.

1　材料与方法

1.1　样品采集

2020 年 1 月~12 月,在北京市车公庄点位开展 $PM_{2.5}$ 样品的采集,共获得有效样品 319 组,其中 2 月 18~25 日、4 月 20~25 日、5 月 5~27 日(除 5.8、5.9、5.15 外)、5 月 26~28 日、11 月 4~8 日共计 36d 由于仪器故障未采集样品,1 月 18 日、3 月 4 日等 11d 由于采样膜或采样条件未达到质控要求未进行分析.采样仪器为 TH-16A 型四通道采样器(武汉天虹公司),采样流量 16.7L/min,每组样品采集 2 张石英滤膜(Whatman:1851047)和 2 张特氟龙滤膜(Whatman:7592-104),石英滤膜用于分析阴阳离子和 OC-EC,特氟龙滤膜用于分析 $PM_{2.5}$ 质量浓度、水分含量和金属元素等.样品采集和保存过程按照《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)[8]的要求执行,采集后使用铝箔纸包裹,避光低温保存至分析.

1.2　点位介绍

车公庄监测点位于海淀区北京市生态环境监测中心颗粒物比对平台,采样器距离地面约 25m,北边距车公庄西路约 60m,东边距首体南路约 100m.周围没有较大污染源,属于集居住、交通和商业为一体的典型城市区域代表点.

1.3　样品分析

为获得较为全面的 $PM_{2.5}$ 化学组分特征,对每组样品均分析水分、OC 和 EC、水溶性离子(NH_4^+、SO_4^{2-}、NO_3^-、F^-、Cl^-)、金属及类金属组分(Si、Al、Fe、Mg、Mn、Ba、Ca、Cu、K、Na、Cd、Cr、Ni、Pb、Sc、Ti、V、Zn)等的质量浓度.$\rho(PM_{2.5})$分析使用 MX5(瑞士梅特勒公司)型分析天平,测量精度为 1/100 000,样品称量前后均恒温〔(25±1)℃〕恒湿(50%±5%)24h.水分分析采用瑞士万通公司 Metrohm 874 型卡式水分分析仪配备卡式加热炉,利用卡尔费休库伦法进行测定,具体方法升温程序参照 Canepari 等[7]方法:以 14℃/min 的速度从 50℃升至 120℃,保持 5min;用 12℃/min 的速度从 120℃升至 180,保持 2min;用 14℃/min 的速度从 180℃升至 250℃,保持 20min.OC 和 EC 的质量浓度使用美国 Sunset-L4 型分析仪测定,膜裁剪面积为 1.5cm^2.水溶性离子的质量浓度使用美国 Dionex- ICS5000 型离子色谱分析仪测定,样品使用 100mL 去离子水超声提取,0.45μm 微孔滤膜过滤后测定. Si、Al、Fe、Mg 等金属及类金属组分的质量浓度使用美国 Thermo 的 Intrepid Ⅱ-XDL 光谱仪分析,样品经密闭微波消解冷却后,加饱和硼酸溶液再次密闭微波消解、过滤、定容后测定.

1.4　质量控制

应用国家标准方法 GB/T 6023-2008[20]及 GB/T 26626-2011[21]对 $PM_{2.5}$ 水分测定方法进行精密度及准确度验证,测定含量为(1.004±0.025)mg/g 的标准水样(Cat.34828).7 次测定均值为 0.989mg/g,结果均在不确定度范围内,标准偏差为 1.2%,相对误差为 1.4%,精密度及准确度达到预期要求.

2　结果与分析

2.1　$PM_{2.5}$ 水分年均情况

2020 年全年城区站点 $PM_{2.5}$ 样品有效天数为 319d,$PM_{2.5}$ 质量浓度年均值为(40.3±34.0) μg/m^3,水分质量浓度年均值为(5.0±4.1)μg/m^3.该值高于 1991 年~1992 年日本札幌的测定结果,该研究利用卡尔费休法测定札幌细颗粒物 $PM_{2.0}$ 总浓度范围在 10.9~35.0μg/m^3,在相对湿度小于 30%时,水分浓度范围在 0.05~1.11μg/m^3[5].2020 年水分最大值出现在 2 月 13 日,达到 36.9μg/m^3,该日相对湿度为 77.0%属于高湿环境,$PM_{2.5}$ 质量浓度为 206μg/m^3 是本年度次高值,污染等级为重度污染.水分质量浓度最低值为 0(未检出),共计 20d,均出现在 9~12 月,其中 17d 湿度小于 30%,对应 $PM_{2.5}$ 质量浓度范围在(6.3~14.4)μg/ m^3 之间,均值为 10.1μg/m^3 空气质量均为优级.从水分对 $PM_{2.5}$ 质量浓度的占比来看,年

均值为(12.5±4.8)%,该结果低于常淼等[22]于 2015 对北京车公庄点位的分析结果 14.9%.与 Canepari 等[7]2011 年对意大利北部城市菲拉拉的工业点位及以色列特拉维夫市的城市点位采集到 PM_{10} 中水分占比相近,均大于 10%.高于意大利首都罗马交通点位 3%~4%的水分占比结果.同时高于日本札幌 $PM_{2.0}$ 中水分占比在 0.4%~3.2%之间的测定结果.2020 年水分占比最高出现在 7 月 11 日,达到 22.7%,该日湿度达到 83.1%,属高湿环境,$PM_{2.5}$ 质量浓度为 96.5μg/m^3,污染等级为轻度.

从全年看,水分、相对湿度与 $PM_{2.5}$ 日均值浓度两两相关,水分与 $PM_{2.5}$ 质量浓度呈显著相关,相关系数 r_1=0.884(P=0.01),$PM_{2.5}$ 质量浓度升高,水分质量浓度也随之升高,反之亦然;而相对湿度与水分、颗粒物呈现弱相关,相关系数分别是 r_2=0.504(P=0.01)、r_3=0.431.

2.2 $PM_{2.5}$ 水分时间变化规律

2.2.1 月度变化规律 2020 年水分月质量浓度呈现波动变化如图 1,其变化规律与 $PM_{2.5}$ 月质量浓度变化趋势基本一致,水分与相对湿度月变化规律除夏季外趋势基本一致.$PM_{2.5}$ 和水分的质量浓度及水分占比均在 2 月达到最高值,分别为 71.2μg/m^3、10.4μg/m^3、14.7%.同时 2 月的相对湿度为 53.0%属于冬春季节的高值区,2 月 11~13 日连续 3d 出现了全年最严重的污染过程,该阶段相对湿度从 61.0%升高至 77.0%,水分质量浓度从 31.2μg/m^3 升高至 36.9μg/m^3,$PM_{2.5}$ 质量浓度从 187μg/m^3 升高至 218μg/m^3,可见高湿环境有利于颗粒物的吸湿增长,推动污染过程的形成发展.而 $PM_{2.5}$ 最低月均值出现在 9 月为 24.0μg/m^3,本月水分质量浓度为全年次低值 2.8μg/m^3,水分占比及相对湿度分别为 11.7%、53.1%,均处于全年中间水平.经统计 2020 年 9 月共有 8 次湿沉降,为近 10a 频次最高,2012~2019 年间,9 月的湿沉降次数为 2~3 次.由此可见,本月湿沉降频繁推高了相对湿度,同时湿沉降有利于空气中污染物的清除使得颗粒物浓度及其中的水分均处于全年较低水平.水分月均值最低出现在 12 月,为 2.7μg/m^3,12 月也是相对湿度及水分占比的最低值月份,分别为 31.4%及 9.0%,同时 $PM_{2.5}$ 的质量浓度为 30.7μg/m^3,比年均值低 23.8%,为全年第三低值月份.北京地区 12 月进入冬季,易出现污染天,但 2020 年 12 月空气质量整体较好,经分析原因可能是本月风速均值较高(1.29m/s),为下半年风速最高月份,大气扩散条件好,有利污染物浓度降低.同时 12 月相对湿度为本年度最低,不利于二次污染物的气-粒转化,空气质量整体优良.

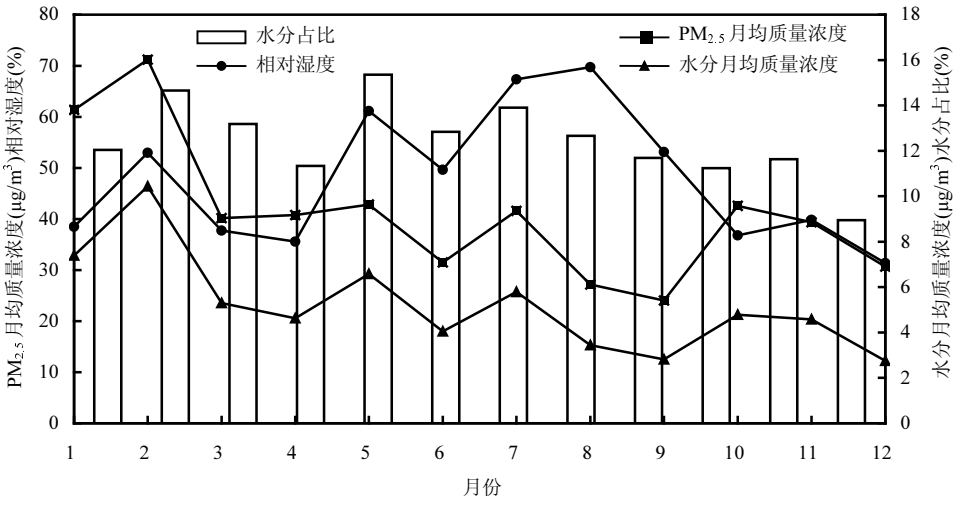


图 1 2020 年各指标月均值变化趋势

Fig.1 Monthly average trend of indicators in 2020

2.2.2 季节变化规律 为研究水分的季节特征,将采样期分春(3~5 月)、夏(6~8 月)、秋(9~11 月)、冬(12~次年 2 月)四季进行分析,分析结果见图 2.2020 年水分质量浓度季节由高到低依次为冬、春、夏、秋,分别为 6.9、5.5、4.4、4.1μg/m^3,此变化与 $PM_{2.5}$ 质量浓度变化基本一致,二者均呈现 U

型分布.而湿度呈现夏高冬低的倒 U 型分布,此分布与水分在 $PM_{2.5}$ 中的占比大致相同,冬、春、夏、秋占比分别为 11.9%、13.3%、13.2%、11.5%.夏季湿度高而水分浓度不高的原因可能是由于湿沉降频繁,2020 年夏季湿沉降 25 次,占全年湿沉降的 46.3%,此气象条件有利于污染物的清除,致使 $PM_{2.5}$ 质量浓度不高,水分浓度也不高的结果.此处再次验证水分与 $PM_{2.5}$ 相关性极强.本结果低于中国台湾南部城市及沿海地区冬季及春季两个季节水分在 $PM_{2.5}$ 中的质量浓度占比(约 30%),该研究也是利用卡尔费休法测定采集在石英膜上的颗粒物水分,结论显示中国台湾地区水分在 $PM_{2.5}$ 占比春季大于冬季,夜间大于日间,沿海地区大于城市地区[19].

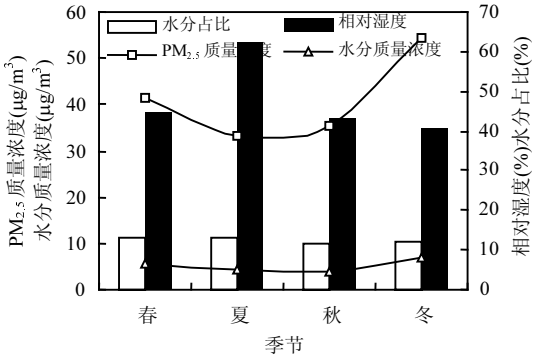


图 2　2020 年各指标季节变化

Fig.2　Seasonal changes of indicators in 2020

2.3　$PM_{2.5}$ 水分在不同污染级别变化规律

为研究不同空气质量级别下 $PM_{2.5}$ 中水分浓度的特征,将采样期间采样点的 319 个样品,按照 $\rho(PM_{2.5})$将其分为优(0~35μg/m^3)、良(35~75μg/m^3)、轻度污染(75~115μg/m^3)、中度污染(115v150μg/m^3)、重度污染(150v250μg/m^3)、严重污染(>250μg/m^3),其中优 179d,良 106d,轻度污染 20d,中度污染 7d,重度污染级 7d.不同级别下 $PM_{2.5}$ 中水分浓度均值及占比分别为:优 2.3μg/m^3(11.4%)、良 5.9μg/m^3(11.9%)、轻度 13.3μg/m^3(14.8%)、中度 19.9μg/m^3(15.8%)、重度 29.9μg/m^3(16.0%).

数据分析得出,随着空气污染加重,水分质量浓度及其在 $PM_{2.5}$ 占比均呈现上升趋势,重度污染比优级天水分浓度增加 12 倍,占比增加 40.4%.同时发现,随着空气质量级别上升,水分与 $PM_{2.5}$ 的相关性也呈现明显增强态势(如图 3),优级天的 $PM_{2.5}$ 质量浓度与水分质量浓度相关性最弱 r=0.69(p=0.01),重度污染的相关性最强 r=0.93(p=0.01),但中度污染二者相关性不明显,可能是由于样本量太少造成的.相对湿度在不同空气质量级别下,分别为 42.2%、52.9%、59.0%、55.4%、55.9%,并没有随空气质量级别的上升而持续升高.这与宋秀瑜[23]等研究结果基本一致,即在一定湿度范围内(PM_{10} 是 40%~49%以内,$PM_{2.5}$ 是 50%~59%以内)相对湿度越大越有利于颗粒物的形成,尤其是高湿度空气容易造成颗粒物的较重污染.超过这个范围,相对湿度越大,颗粒物浓度越低.叶兴楠[24]等研究表明颗粒物吸湿增长,为气态污染物提供非均相转化载体,促进硫酸盐和硝酸盐等细颗粒物的生成.因此,在一定范围内湿度的增加有利于颗粒物吸湿增长,伴随颗粒物质量浓度的增长,水分质量浓度同步增加,随着空气质量级别的增加,二者相关性逐步增强,水分对 $PM_{2.5}$ 质量浓度的贡献也逐渐加大.

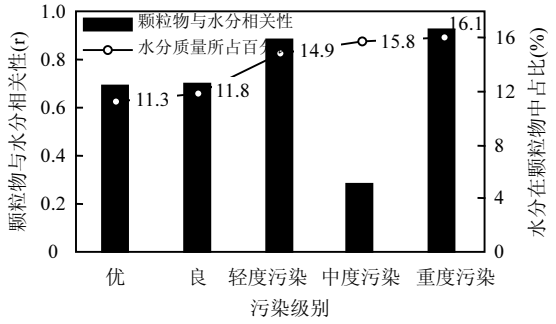


图 3　不同空气质量级别颗粒物与水分相关性

Fig.3　Correlation between particulate matter of different air quality levels and water

2.4　$PM_{2.5}$ 水分在污染过程中的变化规律

2.4.1　重污染过程

2020 年共有两次重污染过程发生,分别是 1 月 25~28 日,2 月 11~13 日.

第一次重污染过程 1 月 25~28 日正值农历新年正月初一~初四,$PM_{2.5}$ 质量浓度均值为 174μg/m^3,水分质量浓度均值及其占比分别为 27.0μg/m^3 和 15.3%.25 日春节以微量元素和有机物为主,地壳元素占比明显高于其他重污染日,水分占比为 12.8%处于中间水平.26 日有机物为主要组分,27~28 日硝酸盐浓度不断攀升,成为主要组分,水分占比升高至 18.1%达到近期高值,同时 25~28 日 SNA 占比也

从 34%增至 55%,表现出烟花爆竹燃放影响向本地移动源积累和污染二次传输转变的特征.

第二次污染过程(2 月 11~13 日)较第一次严重,$PM_{2.5}$ 质量浓度均值为 204μg/m^3,水分质量浓度均值及其占比分别为 34.1μg/m^3 和 16.8%.此次污染过程仍以二次离子和有机物污染为主,硝酸盐影响增加明显,SNA 占比在 50%~56%.

两次污染过程相对湿度分别为 47.3%、67.3%,对于 1~2 月,该相对湿度属于较高水平.同时发现两次重污染过程水分浓度为年均浓度的 5.4 倍、6.8 倍,高于 $PM_{2.5}$ 增速.可见较高湿度会有利于颗粒物的吸湿增长,较高的水分含量更有助于颗粒物质量浓度的增加,进一步推高污染水平.

2.4.2 沙尘过程 2020 年有记录的沙尘过程为 13d,其中 9d 测定了水分浓度.9d 的 $PM_{2.5}$ 浓度均值 37.9μg/m^3,较年均值低 5.2%.水分浓度均值为 3.4μg/m^3,较年均值低 31.9%,水分占比为 9.9%,较年均值低 20.2%,湿度均值 35.1%,较年均值低 25.4%.由此得出,2020 年沙尘发生时,空气湿度处于较低水平,天气干燥不利于细颗粒物的吸湿增长,水分浓度及其占比均处于较低水平.

2.5 $PM_{2.5}$ 水分与主要组分的关系

$PM_{2.5}$ 水分与 SNA 及有机物均有很好的相关性(分别为 r=0.937, 0.897, 0.813,0.839).说明了 $PM_{2.5}$ 中水分为气态污染物提供非均相转化载体,促进硝酸盐、硫酸盐、有机物等细颗粒物的进一步生成[20].分析发现 $PM_{2.5}$ 中水分浓度与铵根浓度的相关性最高,从侧面证实铵盐吸水性强的理论.而 $PM_{2.5}$ 水分与地壳物质的相关性最弱,为 0.195.此处证实地壳元素为一次源,天然来源不受水分影响.

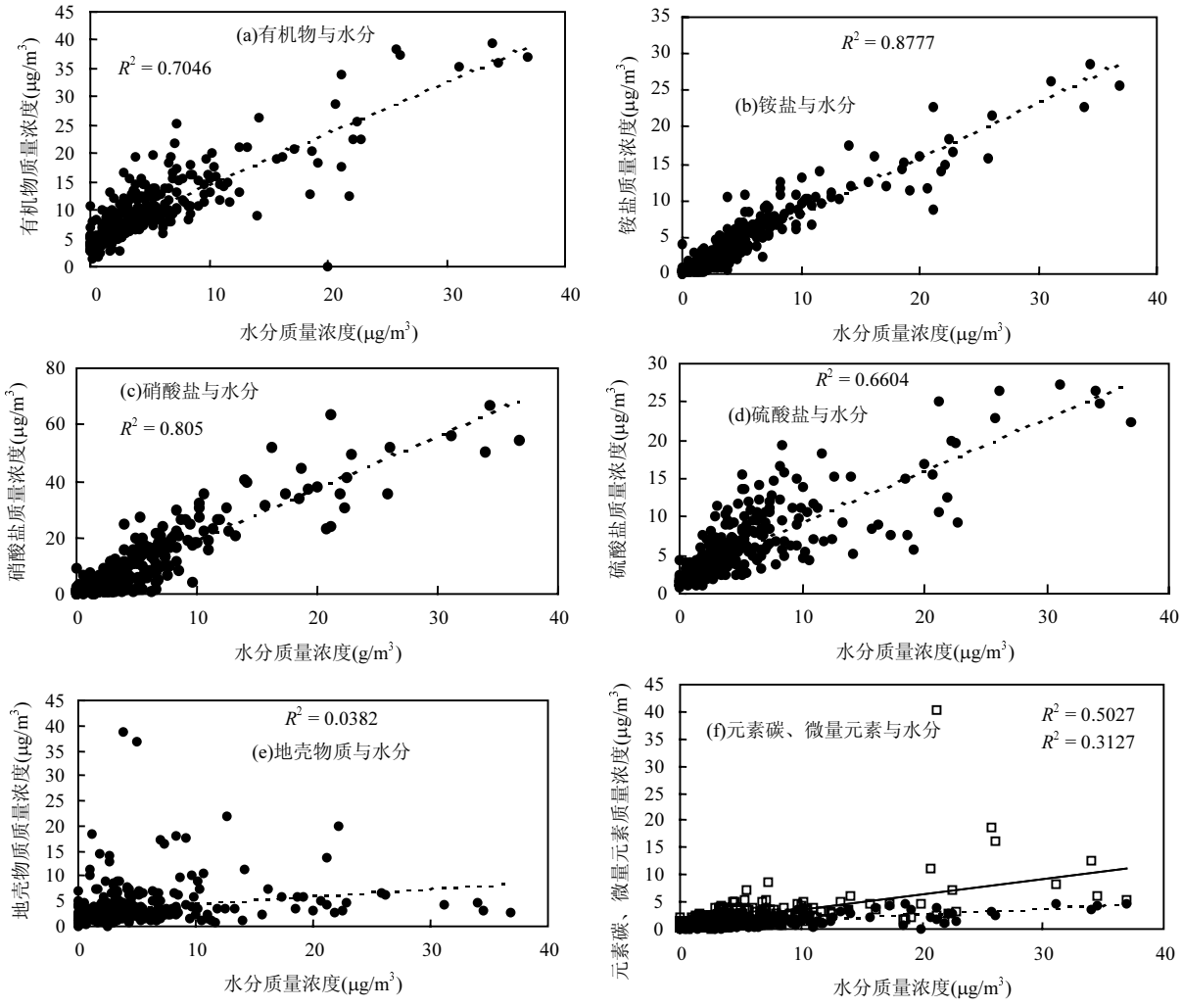


图 4 $PM_{2.5}$ 主要组分与水分相关性

Fig.4 Correlation between the main components of $PM_{2.5}$ and water

3　结论

3.1　卡尔费休库伦分析方法可直接测定 $PM_{2.5}$ 中的水分,方法精密度和准确度较好.

3.2　2020 年城区站点 319d 有效样品 $PM_{2.5}$ 质量浓度年均值为(40.3±34.0)μg/m^3,水分质量浓度年均值为(5.0±4.1)μg/m^3,水分占比为(12.5±4.8)%,水分与 $PM_{2.5}$ 质量浓度呈显著相关.

3.3　水分与 $PM_{2.5}$ 质量浓度月度及季节变化趋势基本一致.

3.4　随着空气污染加重,$PM_{2.5}$ 中水分质量浓度及其在 $PM_{2.5}$ 占比均呈现上升趋势,重度污染比优级天水分浓度增加 12 倍,占比增加 40.4%.同时发现,随着空气质量级别上升,水分与 $PM_{2.5}$ 质量浓度的相关性也呈现明显增强态势,优级天相关性最弱 r=0.69 (P=0.01),重度污染天的相关性最强 r=0.93(P=0.01),由此可见,污染天气发生时水分对 $PM_{2.5}$ 的贡献比优良天气更多.

3.5　在 2020 年发生的两次重污染过程中,$PM_{2.5}$ 水分浓度为年均浓度的 5.4 倍及 6.8 倍,且湿度处于同期较高水平.较高湿度有利于颗粒物吸湿增长,较高的水分含量更有助于颗粒物质量浓度的增加,进一步推高污染水平.而 2020 年沙尘污染发生时,湿度处于同期较低水平,天气干燥不利于细颗粒物的吸湿增长,水分浓度及其占比均处于较低水平.

3.6　水分与 SNA 及有机物均有很好的相关性,说明水分为气态污染物提供非均相转化载体,促进硝酸盐、硫酸盐、有机物等细颗粒物的进一步生成.水分与地壳物质无相关性,证实地壳元素为一次源,不受水分影响.

参考文献：

[1] Perrino C, Canepari S, Catrambone M, et al. Influence of natural events on the concentration and composition of atmospheric particulate matter [J]. Atmospheric Environment, 2009,43(31):4766−4779.

[2] Perrone M G, Larsen B R, Ferrero L, et al. Sources of high $PM_{2.5}$ concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling [J]. Science of the Total Environment, 2012,414(1): 343−355.

[3] Perrino C, Canepari S, Cardarelli E, et al. Inorganic constituents of urban air pollution in the Lazio Region (Central Italy) [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008,136(1−3):69−86.

[4] Baek B H, Aneja V P, Tong Q S. Chemical coupling between ammonia, acid gases and fine particles [J]. Environmental Pollution, 2004,129 (1):89−98.

[5] Sachio O, Masahiro H, Sadamu Y, et al. Chemical characterization of atmospheric fine particles in Sapporo with determination of water content [J]. Atmospheric Environment, 1998,32(6):1021−1025.

[6] 杨　欣,陈义珍,刘厚凤,等.北京 2013 年 1 月连续强霾过程的污染特征及成因分析 [J]. 中国环境科学, 2014,34(2):282−288.
Yang X, Chen Y Z, Liu H F, et al. Characteristics and formation mechanism of a serious haze event in January 2013 in Beijing [J]. China Environmental Science, 2014,34(2):282−288.

[7] Canepari S, Farao C, Marconi E, et al. Qualitative and quantitative determination of water in airborne particulate matter [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13(3):1193−202.

[8] HJ 656−2013　环境空气颗粒物($PM_{2.5}$)手工监测方法(重量法)技术规范 [S].
HJ 656−2013　Technical specifications for gravimetric measurement methods for $PM_{2.5}$ in ambient air [S].

[9] Neil H F. Retained nitrate, hydrated sulfates and carbonaceous Mass in federal reference method fine particulate matter for six eastern U.S. cities [J]. Air Waste Manage Assoc., 2006,56(4):500−511.

[10] Jorge H M, Arturo C R, Felipe Á G, et al. Chemical composition of $PM_{2.5}$ particles in Salamanca, Guanajuato Mexico: Source apportionment with receptor models [J]. Atmospheric Research, 2012, 107:31−41.

[11] Shen X J, Sun J Y, Zhang X Y, et al. Variations in submicron aerosol liquid water content and the contribution of chemical components during heavy aerosol pollution episodes in winter in Beijing [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13:4307–4318.

[12] 吕文丽,张　凯,支敏康,等.冬季 NH_3 和液态水含量对 $PM_{2.5}$ 中 SNA 形成的影响与敏感性分析 [J]. 环境科学研究, 2021,34(5):1053−1062.
Lv W L, Zhang K, Zhi M K, et al. Influences of NH_3 and AWC on the formation of SNA in $PM_{2.5}$ in winter and sensitivity analysis [J]. Research of Environmental Sciences, 2021,34(5):1053−1062.

[13] Xing L,.Fu T M, Cao J J, et al. Seasonal and spatial variability of the OM/OC mass ratios and high regional correlation between oxalic acid and zinc in Chinese urban organic aerosols [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13:4307–4318.

[14] 刘保献,杨懂艳,张大伟,等.北京城区大气 $PM_{2.5}$ 主要化学组分构成研究 [J]. 环境科学, 2015,36(7):2346−2352.
Liu B X, Yang D Y, Zhang D W, et al. Chemical species of $PM_{2.5}$ in the urban area of Beijing [J]. Environmental Science, 2015,36(7):2346−2352.

[15] Hu D, Chen J, Ye X N, et al. Hygroscopicity and evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate: Relative humidity and size effects on the growth factor [J]. Atmospheric Environment, 2011,45(14):2349−2355.

[16] Rees S L, Robinson A L, Khlystov A, et al. Mass balance closure and the federal reference method for $PM_{2.5}$ in Pittsburgh, Pennsylvania [J]. Atmospheric Environment, 2004,38(20):3305−3318.

[17] Swietlicki E, Zhou J C, Berg O H, et al. A closure study of sub−micrometer aerosol particle hygroscopic behavior [J]. Atmospheric

Research, 1999,50(3):205−240.

[18] Perrino C, Marconi E, Tofful L, et al. Thermal stability of inorganic and organic compounds in atmospheric particulate matter [J]. Atmospheric Environment, 2012,54(7):36−43.

[19] Tsai Y I, Kuo S C. $PM_{2.5}$ aerosol water content and chemical composition in a metropolitan and a coastal area in southern Taiwan [J]. Atmospheric Environment, 2005,39(27):4827−4839.

[20] GB/T 6023−2008 工业用丁二烯中微量水的测定卡尔费休库仑法 [S].
GB/T 6023−2008 Butadiene for industrial use − Determination of trace water − Coulometric Karl Fischer method [S].

[21] GB/T 26626−2011 动植物油脂 水分含量测定 卡尔费休法(无吡啶) [S].
GB/T 26626−2011 Animal and vegetable fats and oils−Determination of water content−Karl Fischer method (pyridine free) [S].

[22] 常 淼,王崇臣,张嘉骅,等.卡尔费休库伦法测定大气细颗粒物中水分的方法研究 [J]. 干旱环境监测, 2018,32(2):75−79.
Chang M, Wang C C, Zhang J H, et al. Determination of water in airborne particulate matter using coulometric Karl−Fisher system [J]. Arid Environmental Monitoring, 2018,32(2):75−79.

[23] 宋秀瑜,曹念文,赵 成,等.南京地区相对湿度对气溶胶含量的影响 [J]. 中国环境科学, 2018,38(9):3240−3246.
Song X Y, Cao N W, Zhang C, et al. Effect of relative humidity on aerosol content in Nanjing [J]. China Environmental Science, 2018, 38(9):3240−3246.

[24] 叶兴南,陈建民.灰霾与颗粒物吸湿增长 [J]. 自然杂志, 2013,35(5):337−341.
Ye X N, Chen J M. Haze and hygroscopic growth [J]. Chinese Journal of Nature, 2013,35(5):337−341.

作者简介：陈圆圆(1982−),女,北京人,高级工程师,硕士,主要从事环境监测及质量管理研究.发表论文 10 余篇.