

成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征

陶月乐¹, 李亲凯^{2,3}, 张俊¹, 李斯奇¹, 李晓东^{1*}

(1. 天津大学表层地球系统科学研究院, 天津 300072; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘要: 利用 Anderson 冲击式分级采样器, 于 2012 年 2 月~2013 年 1 月在成都市城东成都理工大学校园内按月采集了不同粒径的大气颗粒物样品, 分析了颗粒物样品的质量浓度以及 9 种水溶性离子含量. 结果表明, 采样期间成都市 PM_{2.1} 和 PM₁₁ 的年平均浓度分别为 (125.9 ± 56.14) μg·m⁻³ 和 (224.5 ± 83.64) μg·m⁻³, 颗粒物浓度冬季最高, 春季次之, 秋季浓度最低; 成都市水溶性离子浓度平均水平为 37.15 μg·m⁻³, 其中检测的 9 种离子浓度从大到小顺序依次为 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > Cl⁻ > Mg²⁺ > K⁺ > Na⁺ > F⁻, SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 占总水溶性离子的 78%, 是主要的离子组分. SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 呈单峰分布, 其主要分布于细粒子中; Ca²⁺ 和 F⁻ 也呈单峰分布, 但是主要分布在粗粒子中; Cl⁻ 和 K⁺ 粒径分布相似, Mg²⁺ 和 Na⁺ 分布相似, 均呈双峰分布. 成都市冬、春季节粗、细颗粒物中的水溶性离子浓度均明显高于夏、秋季节. 结合离子相关性分析, 细颗粒物中的 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 可能主要以 (NH₄)₂SO₄ 或 NH₄HSO₄、NH₄NO₃ 的形式存在, 而粗颗粒物中的主要离子组分 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 Ca²⁺ 则可能以 Ca(NO₃)₂、CaSO₄ 等形式存在. 主成分分析结果表明, 颗粒物中水溶性离子主要来自二次过程、土壤扬尘、生物质燃烧和农业源.

关键词: 成都; 大气颗粒物; 水溶性离子; 粒径分布; 来源

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)10-4034-10 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201702175

Seasonal Variations in Particle Size Distribution and Water-soluble Ion Composition of Atmospheric Particles in Chengdu

TAO Yue-le¹, LI Qin-kai^{2,3}, ZHANG Jun¹, LI Si-qi¹, LI Xiao-dong^{1*}

(1. Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: Size-resolved atmospheric particles were collected monthly from February 2012 to January 2013 on the campus of Chengdu University of Technology using the Anderson multi-stage impactor sampler. The mass concentrations of these samples and the contents of nine water-soluble ion species were analyzed. The results showed that the annual average concentrations of PM_{2.1} and PM₁₁ in Chengdu during the sampling period were (125.9 ± 56.14) μg·m⁻³ and (224.5 ± 83.64) μg·m⁻³, respectively. The highest mass concentration of particulate matter was observed in winter, followed by spring while the lowest was in autumn. The average content of water-soluble ions in particulate matter in Chengdu was about 37.15 μg·m⁻³ and the order of water-soluble ion mass concentrations was SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > Cl⁻ > Mg²⁺ > K⁺ > Na⁺ > F⁻. Meanwhile, SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ were the major water-soluble ionic components that accounted for 78% of total water-soluble ions. Unimodal distribution was observed for SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ mainly in fine particles, while Ca²⁺ and F⁻ were concentrated in coarse particles and their distribution was also unimodal. Similar size distributions were found for Cl⁻ and K⁺, as well as Mg²⁺ and Na⁺, both of which were bimodal. The content of water-soluble ions in both fine and coarse particles during winter and spring was significantly higher than that in summer and autumn in Chengdu. Based on the correlation analysis for major ions, SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ in fine particles are likely in the form of (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, and NH₄NO₃. In coarse particles, the major water-soluble ions (i.e. SO₄²⁻, NO₃⁻, and Ca²⁺) might exist in the forms of Ca(NO₃)₂ and CaSO₄. The secondary formation processes, soil dust, and biomass burning are the major sources of water-soluble ion species in the particulate matter in Chengdu.

Key words: Chengdu; atmospheric particles; water-soluble ions; size distribution; source

收稿日期: 2017-02-26; 修订日期: 2017-04-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(41173022); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB05030305)

作者简介: 陶月乐(1993-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气颗粒物化学组成, E-mail: tyuele@163.com

* 通信作者, E-mail: xiaodong.li@tju.edu.cn

大气气溶胶是指悬浮在大气中,空气动力学直径为 $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ 的液体和固体微粒体系,目前已成为我国大部分地区大气环境的主要污染物^[1],对人体健康以及人们的生产生活,甚至整个大气环境空间及全球气候变化造成极大的影响。大气颗粒物的粒径分布和化学组成在大气颗粒物的来源、迁移转化和去除机制等方面具有重要的指示意义。据相关研究,大气颗粒物及其化学组成的粒径分布,随季节、气候条件和大气来源的变化而变化^[2,3];相比于粗颗粒物,细颗粒物具有更大的比表面积,因而能吸附更多的有害物质,其化学组成也更加复杂,而且细粒子在大气中的停留时间远大于粗颗粒物,因而具有更大的传输距离,对人体的危害也更大^[4]。水溶性离子是大气颗粒物的主要化学成分之一,约占颗粒物总质量的 $40\% \sim 70\%$ 。由于水溶性离子组分的吸湿性,大气颗粒物的粒径分布及其在大气中的停留时间都直接或间接地受到影响。已有研究表明,水溶性离子组分可作为大气颗粒物来源的标识物^[5];另外,深入分析水溶性离子组分的浓度、时空和粒径分布,有助于进一步理解这些组分的内在联系及阐明大气颗粒物的来源、形成规律和迁移转化特征。

本研究采样点位于成都市成华区,该区为成都的老工业区,也是成都市大气污染的重点监测区域。已有的报道主要对大气颗粒物 TSP、 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的水溶性组分进行研究,且多关注冬、夏季变化^[6-8]。本工作通过长期(2012年2月~2013年1月)采集成都市城区不同粒径的大气颗粒物样品,并对颗粒物质量浓度、水溶性离子含量进行粒径和时间分布特征分析,结合对比前人的研究成果,通过揭示成都市大气颗粒物的污染特征及其来源,以期为该地区大气污染控制措施的制定提供相应的科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究于2012年2月~2013年1月,每月采集一组(8个粒径段)分级颗粒物,共得到12组样品。采样点位于成都理工大学校园内教学楼顶,距离地面15 m,周边无高大建筑及障碍物遮挡。大气采样膜选用石英纤维滤膜(Pallflex型2500QAT-UP,直径80 mm),分级颗粒物样品的采集选用日本SIBATA公司生产的AN-200型Anderson冲击式颗粒物采样器,粒径分段点分别为: <0.43 、 $0.43 \sim$

0.65 、 $0.65 \sim 1.1$ 、 $1.1 \sim 2.1$ 、 $2.1 \sim 3.3$ 、 $3.3 \sim 4.7$ 、 $4.7 \sim 7.0$ 和 $7.0 \sim 11 \mu\text{m}$; 采样流量为 $28.30 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,在每次采样前使用流量计校准。采样前,膜托与采样器用去离子水超声清洗3遍,使用塑料镊子装膜、取膜;滤膜采样前后置于恒温($21^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$)恒湿($40\% \pm 5\%$)环境中恒重24 h,然后用百万分之一($\pm 1 \mu\text{g}$)电子天平(赛多利斯,德国)称量,前后质量之差即为采集到大气颗粒物的质量。

1.2 样品分析

利用陶瓷剪刀剪取1/2的滤膜,进一步剪碎置于50 mL的烧杯中,加入15 mL的Milli-Q超纯水进行超声清洗3次,每次10 min,将清洗液倒入50 mL的离心管中进行高速离心10 min,提取上清液并保存在冰箱(4°C)待用。采用离子色谱仪(美国Dionex公司ICS-90型)测试洗脱液中的阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-})含量,仪器检测限为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES,美国Varian公司,Vista MPX型)测试洗脱液中的阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})含量,仪器检测限为 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 采用连续流营养盐分析仪(荷兰SKALAR San+++)测定洗脱液中 NH_4^+ 的含量,仪器检测限为 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[9]。每测10个样品加入一个标准样品,确保满足相对差异百分比,且每一批次采样制备一个现场空白样品,样品分析过程中的质量保证与质量控制严格按照实验室检测技术规范执行。以上所有测试均在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物质量浓度水平和粒径分布特征

2.1.1 质量浓度水平

根据图1和成都市的气候状况,将3、4和5月划为春季,6、7和8月划为夏季,9、10和11月划为秋季,12、1和2月划为冬季,以进行成都市大气颗粒物质量浓度的季节性对比分析。特别地,由于该研究中选用的采样器不存在 $2.5 \mu\text{m}$ 粒径分割点,因此将 $2.1 \mu\text{m}$ 作为粗、细颗粒物的分割界线,即小于 $2.1 \mu\text{m}$ 的颗粒物定义为细颗粒物($\text{PM}_{2.1}$)。

本研究期间,成都市大气颗粒物的年际及季节分布变化特征如表1所示。从年际均值来看,成都市 $\text{PM}_{2.1}$ 和 PM_{11} 的平均浓度分别为(125.9 ± 56.14) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和(224.5 ± 83.64) $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,稍高于先前在成都市开展的长期研究结果[$\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 分别为

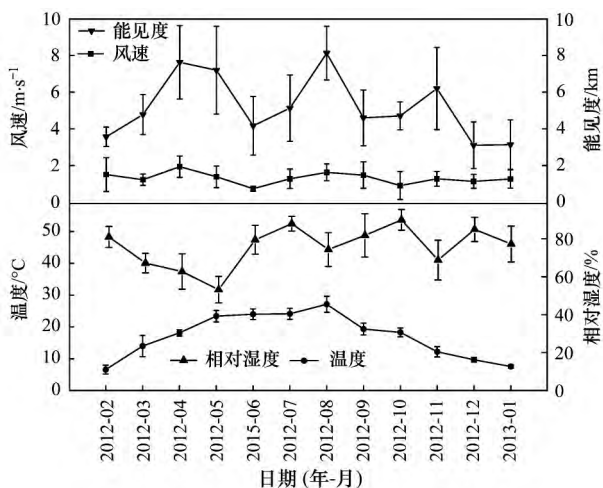


图1 成都市采样期间的气象要素变化

Fig. 1 Variations in meteorological factors during the sampling period

(103.15 ± 59.83) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 (172.01 ± 89.8) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]^[10], 且高于周边城市(如重庆、贵阳等)的研究结果^[11~14], 而远高于国家颁布的《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中规定的二级标准日均值(即 $\text{PM}_{10} < 150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5} < 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 却依然低于我国北方部分重污染城市(如京津冀、西安、兰州、乌鲁木齐等)的研究结果^[15~20]; 另外, 成都市年际细粒子占比($\text{PM}_{2.1}/\text{PM}_{11}$)为 55.49%, 表明成都市所面临的大气颗粒物(尤其是细颗粒物)污染问题相对严重. 由表 1 和图 1 可知, 成都市冬、春季大气颗粒物污染程度整体高于夏、秋季, 而 $\text{PM}_{2.1}/\text{PM}_{11}$ 冬季显著高于其他季节, 大气能见度下降明显. 冬季成都市盆地地形内部极易出现逆温现象, 大气边界层低, 结构稳定, 极其不利于大气污染物的扩散. 进一步分析表 1 中的数据发现, 成都市 $\text{PM}_{2.1}$ 质量浓度冬季稍高于春季, 而 PM_{11} 春季显著高于冬季, 且 $\text{PM}_{2.1}/\text{PM}_{11}$ 均值冬季显著高于春季, 这表明成都市春季大气粗颗粒物($\text{PM}_{2.1-11}$)污染有所加重. 结合图 1 可知, 春季采样期间, 成都市的地面风速明显高于其他季节, 且相对湿度比其他季节低, 因此由于干燥的大气环境及增加的风速导致的地面扬尘增加可能为春季 $\text{PM}_{2.1-11}$ 污染加重的原因之一; 然而有研究^[21]表明, 成都市春季加重的粗粒子污染可能来源于中国北部干旱或半干旱地区的沙尘. 夏季, 成都市降雨增多, 大气湍流频繁, $\text{PM}_{2.1}/\text{PM}_{11}$ 为四季最低值; 整体上, 成都市秋季的空气质量最好, 可能由于污染排放相对较低, 加之良好的气象条件, 利于大气污染物的扩散与清除.

表 1 颗粒物质量浓度及其比值的季节变化¹⁾

Table 1 Seasonal variation of mass concentrations and the ratios for size-resolved particulates

时间	ratios for size-resolved particulates		
	$\text{PM}_{2.1}$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	PM_{11} $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{PM}_{2.1}/\text{PM}_{11}$ /%
春季	141.5 ± 70.23	262.7 ± 110.6	52.33
夏季	111.5 ± 26.49	222.9 ± 74.82	51.08
秋季	98.54 ± 13.54	182.0 ± 17.14	54.03
冬季	152.2 ± 93.17	230.3 ± 124.0	64.54
全年	125.9 ± 56.14	224.5 ± 83.64	55.49

1) $\text{PM}_{2.1} < 0.43 \mu\text{m}$, $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$, $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 4 个粒径段颗粒物质量之和; PM_{11} 为全部 8 个粒径段颗粒物质量之和

2.1.2 粒径分布特征

成都市大气颗粒物年际质量浓度的粒径分布如图 2, 在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 粒径段的颗粒物质量浓度明显高于其余几个粒径段, 且在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段达到峰值, 即成都市大气颗粒物主要分布在 $0.65 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 粒径段. 不同季节, 颗粒物的粒径分布也有所不同(图 3): 冬季呈单峰分布, 其余季节均呈双峰分布. 其中, 冬季峰值出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段, 表现出相对明显的人为源特征. 而春季期间, 颗粒物浓度峰值位于 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 粒径段, 相比其他季节($0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$)峰值所属粒径段推后出现, 而且分别于 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 和 $7.0 \sim 11 \mu\text{m}$ 表现出较大值, 反映了春季期间成都市确实受到沙尘等粗颗粒物的影响^[21]. 夏、秋季节, 成都市颗粒物总体污染相对较轻, 夏季颗粒物在各粒径段浓度均稍高于秋季, 且二者浓度峰值均分布于 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段.

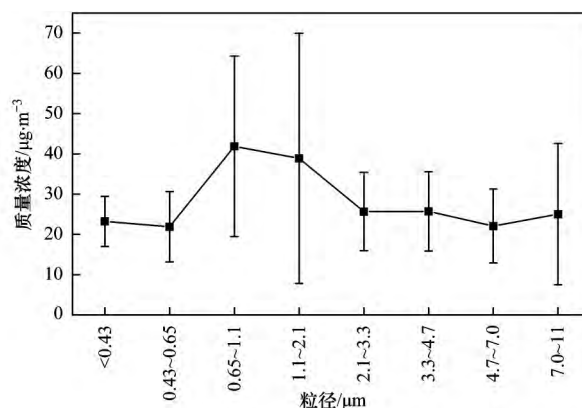


图2 成都市大气颗粒物年际质量浓度的粒径分布特征

Fig. 2 Size distribution characteristics of atmospheric particulate annual matter concentrations

2.2 水溶性离子的分布变化特征

2.2.1 水溶性离子浓度的一般组成

采样期间, 成都市颗粒物(PM_{11})中的总水溶性离子浓度均值为 $37.15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 约占 PM_{11} 质量的

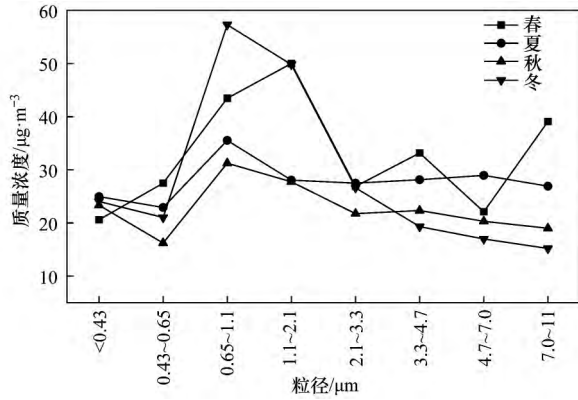


图3 成都市大气颗粒物质量浓度的粒径与季节分布特征
Fig. 3 Seasonal variations and size distribution characteristics of atmospheric particulate mass concentrations

15.6%; 各离子浓度变化从大到小依次为 $SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Ca^{2+} > Cl^- > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > F^-$, 其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 约占总水溶性离子的 78%。粗、细粒子中的水溶性离子浓度均值为 $9.60 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $27.55 \mu g \cdot m^{-3}$, 分别占粗、细粒子质量的 9.21% 和 20.1%, 即水溶性离子多富集在细粒子中, 与 Huang 等^[20] 的研究结果一致, 但在数值上远低于 Huang 等在北京地区粗、细颗粒物的水溶性离子占比, 表明成都市水溶性离子污染水平相对较低。

从图 4 可以看出, 成都市细粒子中的主要水溶性离子为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ , 约占其总水溶性离子的 85%, 其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 分别占 48%、22% 和 15%, 低于北京^[22]、天津^[16]、西安^[17], 高于太原^[23] 等地区; 而粗粒子的水溶性离子组成则以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 为主, 约占其总水溶性离子质量的 75.83%, 其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 仅占 59%, 明显低于细粒子 (85%), 三者占比分别为 33%、20% 和 6%, 即 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的占比显著降低; 相比之下, Ca^{2+} 占总水溶性离子的质量分数在

粗粒子中显著升高, 达 22%。以上表明, 细粒子中以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等二次转化的水溶性离子为主, 而粗粒子中来自地壳自然源污染物 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等) 的贡献显著。

NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的质量浓度比值可以指示大气中移动源与固定源的相对重要性^[22]。观测期间成都市细粒子中 $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 年均值为 0.49, 稍高于太原 (0.44)^[23], 而低于北京 (0.83)^[25]、天津 (0.75)^[22], 但与杨周等^[7] 和陈源等^[26] 在成都开展的研究结果相当, 表明成都市大气颗粒物的来源仍以固定源排放为主, 但随着成都市机动车拥有量的快速增加, 移动源对成都市大气污染的影响不可忽视。

2.2.2 水溶性离子含量的季节变化

大气颗粒物中的水溶性离子在不同的季节分布规律不同, 粗、细粒子中各离子的浓度分布如图 5 所示。

总体上, 粗、细粒子中的水溶性离子含量冬、春季均高于夏、秋季。该研究结果与 Huang 等^[20] 的研究正好相反, 该差异可能与两城市不同季节的污染来源和气象条件变化相关。其中, 细粒子中的水溶性离子含量冬、春季差异不大 (分别为 $40.52 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $39.64 \mu g \cdot m^{-3}$), 而粗粒子水溶性离子含量冬季显著低于春季 (分别为 $10.05 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $16.87 \mu g \cdot m^{-3}$); 夏、秋季节对比, 成都市大气颗粒物中水溶性离子含量变化总是夏季大于秋季。特别地, SO_4^{2-} 为成都市 PM_{11} 中含量最高的水溶性离子, 其在春、夏、秋、冬四季的平均浓度分别为 24.29、11.77、7.20 和 22.44 $\mu g \cdot m^{-3}$, 而且在粗、细粒子中均表现为冬、春浓度高, 夏、秋浓度低。一般而言, SO_4^{2-} 在细粒子中的形成主要包含粒子碰并、增长及云内液相过程^[27], 而粗粒子中的 SO_4^{2-} 主要来源于粗颗粒物表面发生的 SO_2 非均相氧化反应^[28]。

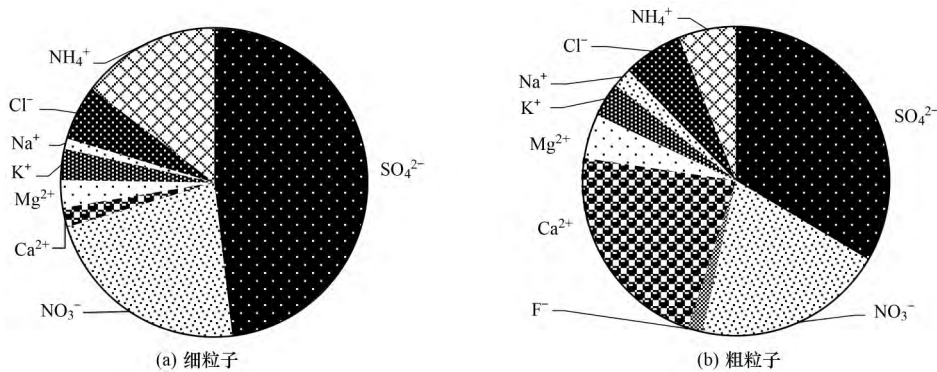


图4 成都市粗细颗粒物中水溶性离子占比
Fig. 4 Proportion of water soluble ions in coarse and fine particles in Chengdu

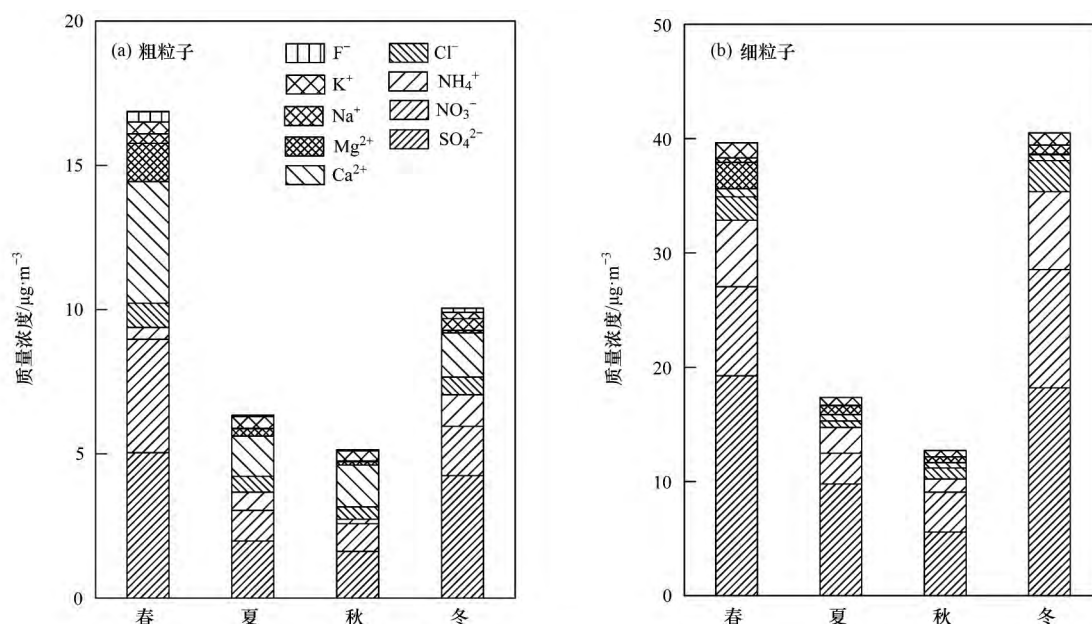


图5 粗、细粒子中水溶性离子季节分布

Fig. 5 Seasonal distributions of water soluble ions in coarse and fine particles

冬季,成都市温度低、湿度大,且易形成逆温层,不利于污染物的扩散,由此引发对流层发生的一系列均相与非均相化学反应可能导致冬季 SO_4^{2-} 浓度增加;而春季成都市大气颗粒物中较高的 SO_4^{2-} 浓度一方面可能受到来自北方干旱或半干旱地区高 SO_4^{2-} 含量沙尘的影响(粗颗粒物);另一方面,根据前人的研究^[29],生物质燃烧大气细颗粒物硫酸盐重要的来源,而且观测同期^[30]成都市周边发生了秸秆等生物质燃烧活动,因此细颗粒物中的硫酸盐极有可能来自成都市周边生物质燃烧释放的迁移,即可能是受到区域输送的影响(细颗粒物),以上原因最终导致成都市硫酸盐的浓度春季最高;另外,夏、秋季降水集中,有利于 SO_2 及 SO_4^{2-} 的扩散与清除,因而夏、秋季期间 SO_4^{2-} 浓度相对较低.与 SO_4^{2-} 浓度的季节变化类似,成都市大气颗粒物中的 NO_3^- 浓度同样表现为冬、春季高于夏、秋季.作为大气颗粒物中重要的水溶性离子, NO_3^- 主要是由 NO_x 经均相氧化作用产生硝酸气体^[31,32],随后由云内吸收或冷凝到已存在的颗粒物中.很多研究认为颗粒物中的 NO_3^- 主要以 NH_4NO_3 的形式存在^[33],因此,相比于冬、春季,夏、秋季 NO_3^- 浓度降低的原因可能是由于夏、秋季温度高,硝酸铵不稳定易分解损失($\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$),而且 NO_3^- 极易通过夏、秋季湿沉降的方式损失. NH_4^+ 主要由其前体气体 NH_3 通过气相、水相与酸性物质(例如 H_2SO_4 、 HNO_3 和 HCl) 反应形成^[34]. NH_4^+ 主

要集中于细粒子,与 Zhao 等^[35] 的研究结果一致,其季节分布同细粒子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 表现一致,皆为冬、春季大于夏、秋季,而且细粒子中三者极为显著的相关性(表2)表明, NH_4^+ 极有可能与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 结合并以 NH_4NO_3 、 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等形式存在,并受到相同的季节变化因子控制,如扩散或沉降.相比于细颗粒物, Ca^{2+} 质量浓度在粗粒子中具有明显的提高,在春季尤其明显并达到峰值.研究认为,大多数 Ca^{2+} 的主要来源为地壳,如土壤、建筑、道路扬尘和燃煤等^[36,37],也有研究表明成都市沙尘暴期间 Ca^{2+} 质量浓度显著增高^[38],且主要分布于粗粒子中.本研究观测期间,成都市春季粗颗粒物中的高浓度的 Ca^{2+} 可能是由于春季风速较大导致城市扬尘或者受到沙尘天气的影响.

图6为粗、细粒子中的水溶性离子占比,细粒子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的总含量占比在四季的分布均高于粗粒子,而细粒子中的 Ca^{2+} 含量占比在四季的分布均低于粗粒子.这表明成都市细粒子污染可能主要来源于人为一次排放污染物(如 SO_2 、 NO_x 和 NH_3) 的二次转化,而粗粒子污染则由于风沙扬尘等天气的影响.

2.2.3 水溶性离子含量的粒径分布

观测期间,成都市大气颗粒物各水溶性离子的粒径分布如图7.总体上, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 三者具有相似的质量浓度粒径分布图,呈单峰分布且其峰值均出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段,即 SO_4^{2-} 、

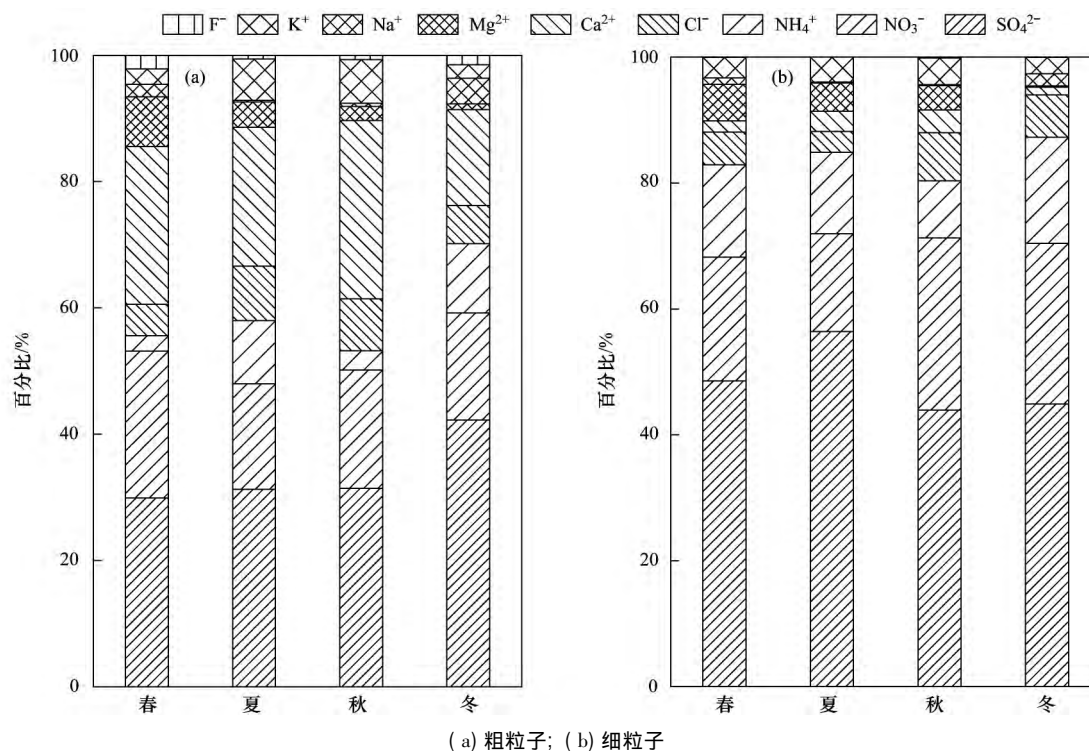


图 6 粗、细粒子中的水溶性离子占比

Fig. 6 Proportions of water-soluble ions in coarse and fine particles

NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 主要存在于细粒子中, 而且在液滴模态达到最高值. 这与 Huang 等^[20] 在北京的研究结果存在很大的差异, 该研究 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 呈双峰分布, 主、次峰分别位于 0.43 ~ 0.65 μm 和 4.7 ~ 5.8 μm 粒径段, 然而随着颗粒物污染和相对湿度的加重, 峰值逐步向 0.65 ~ 2.1 μm 粒径段靠近. 本研究中, 成都市大气颗粒物中的 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 可能主要由前体物的云内反应生成, 而气相反应生成的凝结模态并通过碰并增长的过程也不可忽略, 这可能与成都市常年处于阴天天气及相对湿润的环境条件密切相关^[39], 这是因为在相对稳定和湿润的大气环境中, SO₂、NO_x、NH₃ 等前体物极易通过均相或非均相反应生成 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺. 与此同时, 本研究采样点位于成都市成华区, 工业和交通发达, 所以成都市大气颗粒物中的 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 可能主要来源于工业废气及汽车尾气等一次污染物的二次转化. Ca²⁺ 和 F⁻ 也呈单峰分布, 粒径变化趋势一致, 其峰值均出现在 3.3 ~ 4.7 μm 的粒径段, 且主要分布在粗粒子中, 表明二者可能均来自自然源, 扬尘、土壤尘和建筑粉尘等, 且 Ca²⁺ 和 F⁻ 在粗粒子中相关系数较高 ($R^2 = 0.953$, $P < 0.001$), 推断其可能以 CaF₂ 的形式存在. Cl⁻ 和 K⁺ 粒径分布相似, 呈双峰分布.

Cl⁻ 和 K⁺ 作为燃烧过程的标识物^[40], 主要为一次来源, 二者同时在 0.65 ~ 1.1 μm 粒径段存在最大峰值, 而且于 3.3 ~ 4.7 μm 粒径段存在类似峰形, 表明二者极有可能具有相似的来源, 可能来源于生物质的燃烧; Na⁺ 在细粒子中分布比例较大, 与青岛^[41] 和鼎湖山地区^[42] 的分布相似, 呈双峰分布, 峰值出现在 0.65 ~ 1.1 μm 和 3.3 ~ 4.7 μm 粒径段, 研究表明细粒子中的 Na⁺ 主要与人为因素有关, 而粗粒子中的 Na⁺ 主要来自自然源. Mg²⁺ 的粒径分布与太原地区冬、春季节^[43] 分布相似, 呈双峰分布, 峰值出现在 0.65 ~ 1.1 μm 和 4.7 ~ 7.0 μm 粒径段, 且在粗粒子中 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的相关系数为 0.889, 推断其有相似的来源, 主要来源于风沙扬尘等. 即 Mg²⁺ 主要出现在细粒径段的异常高值发生于 4 月和 5 月, 根据采样记录该阶段恰逢成都市周边秸秆等生物质的燃烧高峰期, 由此推测其主要来源于生物质燃烧释放的区域迁移^[44].

2.3 水溶性离子的相关性及来源解析

2.3.1 水溶性离子的相关性

阴、阳离子在不同粒径大气颗粒物中的相关性差别较大, 因此通过研究相关离子的相关性, 可以初步推断不同粒径大气颗粒物中的存在形式及其来源^[10]. 研究对粗、细粒子中各离子的相关性进行分析(表 2), SO₄²⁻ 与 NO₃⁻ 在粗、细颗粒物中均存在

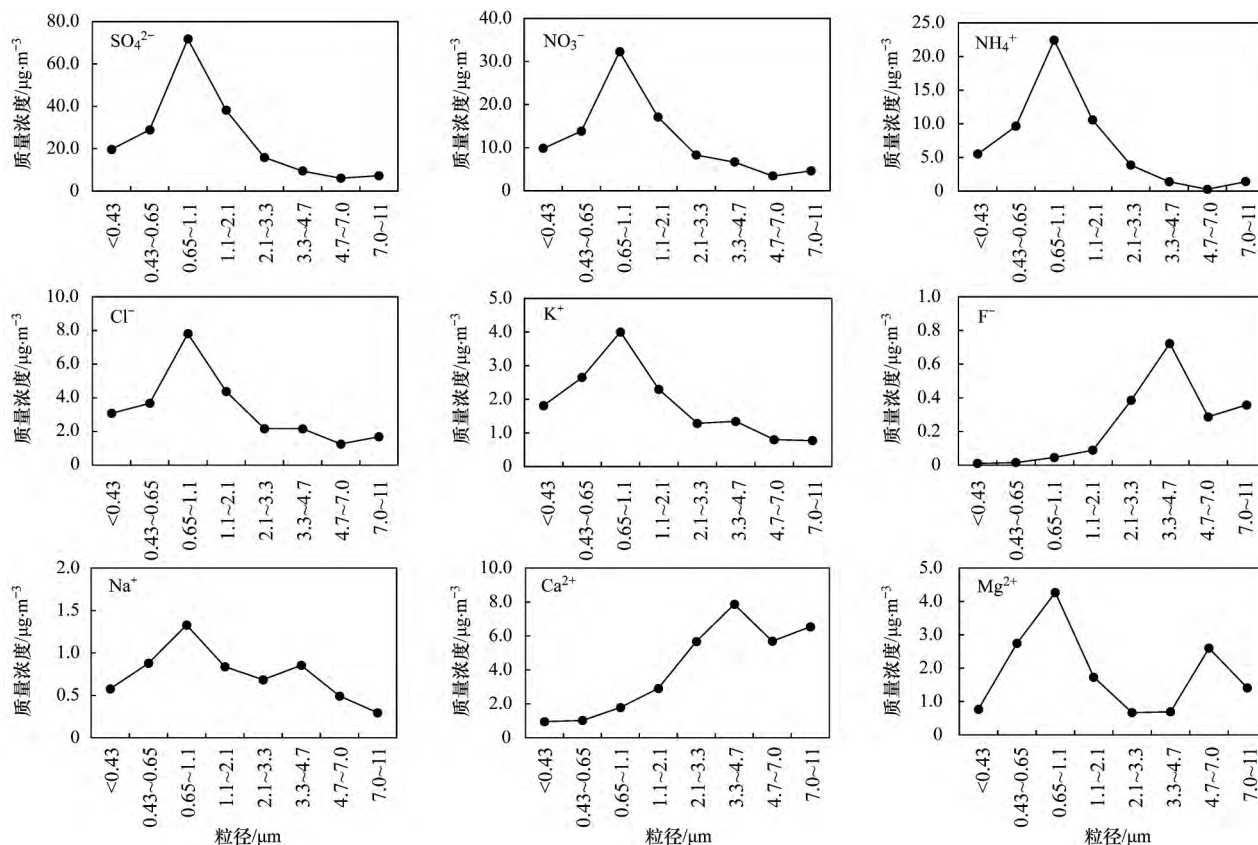


图7 成都市各水溶性离子的粒径分布

Fig. 7 Size distributions of each water soluble inorganic ions in Chengdu

表2 粗、细粒子中离子的相关性¹⁾

Table 2 Correlations between the ions in coarse and fine particles

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
SO ₄ ²⁻	1	0.896 **	0.756 **	0.271	0.221	-0.082	0.901 **	0.925 **	0.964 **
NO ₃ ⁻	0.885 **	1	0.917 **	0.376	0.196	-0.052	0.940 **	0.855 **	0.901 **
Cl ⁻	0.956 **	0.872 **	1	0.338	0.295	0.244	0.796 **	0.808 **	0.729 **
F ⁻	0.854 **	0.967 **	0.818 **	1	0.412	-0.255	0.473	0.358	0.371
Ca ²⁺	0.737 **	0.957 **	0.748 **	0.953 **	1	0.583 *	0.068	0.389	0.109
Mg ²⁺	0.648 *	0.826 **	0.692 *	0.857 **	0.889 **	1	-0.313	0.156	-0.238
Na ⁺	0.898 **	0.796 **	0.753 **	0.822 **	0.664 *	0.621 *	1	0.825 **	0.952 **
K ⁺	0.128	0.15	0.313	0.011	0.137	0.03	-0.183	1	0.888 **
NH ₄ ⁺	0.794 **	0.463	0.747 **	0.413	0.228	0.146	0.648 *	0.143	1

1) 左下数据为粗粒子, 右上数据为细粒子; * 为 $P < 0.05$, ** 为 $P < 0.01$

较好的相关性, 其相关系数分别为 0.885 和 0.896, 且均通过 0.01 的显著性, 结合二者的离子含量季节变化趋势, 推测 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 具有相似的形成过程或来源; 细粒子中, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 之间都有良好的相关性 (R^2 分别为 0.964 和 0.901, $P < 0.01$), 而在粗颗粒物中其相关性较差 (相关系数分别为 0.796 和 0.463), 说明这三者在细粒子中的同源性较好, 且 NH_4^+ 在大气中的质量浓度变化趋势与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 相似, 由此推测 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在细颗粒物中主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 、

NH_4NO_3 的形式存在^[10, 45]; 在粗颗粒物中, Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 之间具有良好的相关性, 分别为 0.737 和 0.957, 而在细颗粒物中相关性非常差 (相关系数分别为 0.221 和 0.196), 说明 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 可能以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaSO_4 等形式存在于粗颗粒物中。另外, 在本研究中, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 的质量占水溶性离子总质量的 85%, 说明成都市大气粗颗粒物中主要的无机成分是 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaSO_4 , 而细颗粒物中主要是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 。

2.3.2 水溶性离子来源解析

本研究采用主成分分析法解析粗、细粒子中水溶性离子的来源,应用软件 SPSS 22 对成都市粗细颗粒物中的水溶性离子数据进行旋转因子分析,得到表 3. 由分析结果可知,成都地区细粒子中的水溶性离子主要受 2 个因子的影响,因子 1 的方差贡献率高达 67.72%, 载荷值较大的变量为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ , 代表了二次源对水溶性离子的贡献; 因子 2 的方差贡献率为 19.91%, 载荷值较大的变量为 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} , 代表了风沙扬尘和建筑尘等的贡献, 2 个因子的总方差贡献率为 89.67%, 几乎解释了细粒子中水溶性离子的全部来源. 与细粒子的影响因子分析有所不同, 粗粒子主要受 3 个因子的影响. 因子 1 中除了 K^+ 和 NH_4^+ 外, 几乎涵盖了所有离子, 方差贡献率高达 69.51%. SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的载荷值均大于 0.8, 代表了二次源以及风沙扬尘对粗粒子的贡献, 在粗粒子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 被辨识为因子 1, 且在表 3 中可以看到, SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的相关系数分别为 0.737, 0.648; NO_3^- 与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的相关系数分别为 0.957 和 0.826, 说明其可能以 CaSO_4 、 MgSO_4 , 或者 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的形式存在; 一般认为粗颗粒物中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 主要来自 SO_2 或 NO_x 在土壤粒子上的非均相反应^[46]; 另一方面, 成都市常年为阴天且多雾, 空气湿度相对较大, 加之相对封闭的地形, SO_2 或 NO_x 等污染物极易累积和液相转化为 H_2SO_4 或 HNO_3 , 并可能进一步与大气粗颗粒物中的 CaCO_3 和 MgCO_3 等发生非均相化学反应, 由此导致粗粒子硫酸根、硝酸根等与钙、镁等离子显示较好的同源性或者时间序列上的变化趋势恰好一致^[47]. 因子 2 的方差贡献率为 14.33%, 其中载荷值较大的变量为 NH_4^+ , 代表了农业活动的影响^[48] (化肥挥发、粪便分解等); 因子 3 的方差贡献率为 12.32%, 其中载荷值较大的变量为 K^+ , 代表了生物质的燃烧对粗粒子的贡献, 3 个因子的总方差贡献率为 96.16%, 很好地反映了粗粒子中水溶性离子的来源.

因此, 成都地区大气颗粒物中水溶性离子的可能来源分别是二次源、扬尘、生物质的燃烧以及周边郊区农业源的排放. 其中, 二次源 SO_4^{2-} 主要来源于化石燃料排放的 SO_2 的转化, NO_3^- 主要来源于机动车尾气排放的 NO_x 的转化, 因此减轻成都市大气一次源排放, 即控制燃煤的数量和质量 and 机动

车尾气的排放十分必要; 针对成都市的扬尘和周边地区的生物质(秸秆)燃烧, 政府相关部门应积极应对, 做出正确的调控措施以平衡经济发展和公众需求.

表 3 粗、细粒子水溶性离子主成分分析因子载荷¹⁾

Table 3 Rotated component matrix of the principle components analysis for water-soluble ionic compositions in coarse and fine particles

项目	细粒子		粗粒子		
	因子 1	因子 2	因子 1	因子 2	因子 3
SO_4^{2-}	0.962	-0.033	0.876	0.477	0.033
NO_3^-	0.969	0.053	0.981	0.046	0.072
Cl^-	0.858	0.304	0.863	0.398	0.250
F^-	—	—	0.982	-0.013	-0.073
Ca^{2+}	0.187	0.843	0.960	-0.219	0.078
Mg^{2+}	-0.120	0.927	0.902	-0.290	-0.015
Na^+	0.971	-0.179	0.816	0.393	-0.315
K^+	0.920	0.274	0.072	0.062	0.986
NH_4^+	0.972	-0.121	0.428	0.888	0.077
方差贡献率%	67.72	21.91	69.51	14.33	12.32

1) “—”表示在细粒子中 F^- 浓度太低, 故忽略不计

3 结论

(1) 成都市大气颗粒物以细粒子为主, 且细粒子浓度在冬季最高, 而粗粒子浓度春季最高, 夏、秋季大气颗粒物浓度相对较低, 这与污染源的排放以及气象条件的变化有关.

(2) 成都市大气颗粒物中的二次离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 约占总水溶性离子的 78%, 且主要存在于细颗粒物中; 而粗颗粒物中的水溶性离子主要为 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 占粗粒子中水溶性离子质量的 75.83%. 离子相关性分析结果表明, 细颗粒物中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4NO_3 的形式存在, 而粗颗粒物中的主要离子组分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 则以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaSO_4 等形式存在.

(3) 综合颗粒物质量浓度, 水溶性离子含量的粒径分布和季节变化特征, 以及不同离子间的相关性分析和主成分分析, 表明成都地区大气颗粒物主要来源是汽车尾气排放的 NO_x 和化石燃料燃烧产生的 SO_2 的二次转化、建筑道路扬尘、生物质燃烧和农业源.

参考文献:

- [1] Zhang Y L, Cao F. Fine particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) in China at a city level [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 14884.
- [2] 徐颂, 杨士弘. 广州城区大气环境变化及其影响研究 [J]. 上海环境科学, 1998, 17(6): 17-20.
Xu S, Yang S H. Changes of atmospheric environment in Guangzhou proper and its effect [J]. Shanghai Environmental Sciences, 1998, 17(6): 17-20.

- [3] Kleeman M J, Cass G R. Source contributions to the size and composition distribution of urban particulate air pollution [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**(16): 2803-2816.
- [4] Sheffield P, Roy A, Wong K, *et al.* Fine particulate matter pollution linked to respiratory illness in infants and increased hospital costs [J]. *Health Affairs*, 2011, **30**(5): 871-878.
- [5] 庄马展, 杨红斌, 王坚, 等. 厦门大气可吸入颗粒物离子成分特征研究 [J]. *现代科学仪器*, 2006, (6): 92-95.
Zhuang M Z, Yang H B, Wang J, *et al.* Research on ionic characteristics of air particles in Xiamen [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2006, (6): 92-95.
- [6] 王淑兰, 柴发合, 张远航, 等. 成都市大气颗粒物污染特征及其来源分析 [J]. *地理科学*, 2004, **24**(4): 488-492.
- [7] 杨周, 李晓东, 于静, 等. 成都市冬季不同粒径大气颗粒物水溶性无机离子的变化特征 [J]. *生态学杂志*, 2013, **32**(3): 682-688.
Yang Z, Li X D, Yu J, *et al.* Variation characteristics of water-soluble inorganic ions in size-segregated atmospheric particles in Chengdu in winter [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2013, **32**(3): 682-688.
- [8] 张彩艳, 吴建会, 张普, 等. 成都市冬季大气颗粒物组成特征及来源变化趋势 [J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(7): 782-789.
Zhang C Y, Wu J H, Zhang P, *et al.* Particulate composition and source apportionment trends in winter in Chengdu [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(7): 782-789.
- [9] Xiao H Y, Liu C Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003 [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(37): 6297-6306.
- [10] Tian Y Z, Wu J H, Shi G L, *et al.* Long-term variation of the levels, compositions and sources of size-resolved particulate matter in a megacity in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **463-464**: 462-468.
- [11] 张丹, 翟崇治, 周志恩, 等. 重庆市主城区不同粒径颗粒物水溶性无机组分特征 [J]. *环境科学研究*, 2012, **25**(10): 1099-1106.
Zhang D, Zhai C Z, Zhou Z E, *et al.* Characteristics of water-soluble inorganic ions in different size particles in Chongqing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, **25**(10): 1099-1106.
- [12] 王珍. 贵阳市大气颗粒物 PM₁₀、PM_{2.5}的来源解析研究 [D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2015.
Wang Z. A study of the source apportionment of PM₁₀, PM_{2.5} in Guiyang [D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2015.
- [13] 蒋燕, 贺光艳, 罗彬, 等. 成都平原大气颗粒物中无机水溶性离子污染特征 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 2863-2870.
Jiang Y, He G Y, Luo B, *et al.* Pollution characteristics of inorganic water-soluble ions in atmospheric particulate matter in Chengdu plain [J]. *Environmental Sciences*, 2016, **37**(8): 2863-2870.
- [14] 盛涛. 昆明市大气 PM₁₀和 PM_{2.5}比值特征及来源研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
Sheng T. The ratio characteristics and source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in the city of Kunming [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [15] 刀谓, 张霖琳, 王超, 等. 京津冀冬季与夏季 PM_{2.5}/PM₁₀及其水溶性离子组分区域性污染特征分析 [J]. *环境化学*, 2015, **34**(1): 60-69.
Dao X, Zhang L L, Wang C, *et al.* Characteristics of mass and ionic compounds of atmospheric particles in winter and summer of Beijing-Tianjin-Hebei area, China [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(1): 60-69.
- [16] 孙韧, 张文具, 董海燕, 等. 天津市 PM₁₀和 PM_{2.5}中水溶性离子化学特征及来源分析 [J]. *中国环境监测*, 2014, **30**(2): 145-150.
Sun R, Zhang W J, Dong H Y, *et al.* Chemical character and source analysis of water-soluble ions in PM₁₀ and PM_{2.5} in Tianjin city [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2014, **30**(2): 145-150.
- [17] 韩月梅, 沈振兴, 曹军骥, 等. 西安市大气颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征 [J]. *环境化学*, 2009, **28**(2): 261-266.
- [18] 刘静. 兰州市大气 PM₁₀、PM_{2.5}中水溶性离子污染特征研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2011.
Liu J. Study on pollution characteristics of water-soluble ions PM₁₀ and PM_{2.5} in Lanzhou city [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2011.
- [19] 亚力昆江·吐尔逊, 迪丽努尔·塔力甫, 阿不力克木·阿不力孜, 等. 乌鲁木齐市冬季大气 PM_{10-2.5}、PM_{2.5}中水溶性无机离子的化学特征 [J]. *环境工程*, 2010, **28**(S1): 196-199.
Tursun Y, Talip D, Abutiz A, *et al.* Chemical characterization of water-soluble ionic components of atmospheric PM_{10-2.5} and PM_{2.5} in winter in Urumqi [J]. *Environmental Engineering*, 2010, **28**(S1): 196-199.
- [20] 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.
- [21] Chen Y, Luo B, Xie S D. Characteristics of the long-range transport dust events in Chengdu, Southwest China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **122**: 713-722.
- [22] Zhao P S, Dong F, He D, *et al.* Characteristics of concentrations and chemical compositions for PM_{2.5} in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(9): 4631-4644.
- [23] 王璐, 温天雪, 苗红妍, 等. 太原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*, 2016, **37**(9): 3249-3257.
Wang L, Wen T X, Miao H Y, *et al.* Concentrations and size distributions of water-soluble inorganic ions in aerosol particles in Taiyuan, Shanxi [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3249-3257.
- [24] Yao X, Chan C K, Fang M, *et al.* The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(26): 4223-4234.
- [25] Zhang R, Jing J, Tao J, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(14): 7053-7074.
- [26] 陈源, 谢绍东, 罗彬. 成都市大气细颗粒物组成和污染特征分析 (2012—2013 年) [J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(3): 1021-1031.
Chen Y, Xie S D, Luo B. Composition and pollution characteristics of fine particles in Chengdu from 2012 to 2013

- [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(3): 1021-1031.
- [27] Ocskay R, Salma I, Wang W, *et al.* Characterization and diurnal variation of size-resolved inorganic water-soluble ions at a rural background site[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2006, **8**(2): 300-306.
- [28] Wall S M, John W, Ondo J L. Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species[J]. *Atmospheric Environment*, 1988, **22**(8): 1649-1656.
- [29] Tao J, Zhang L M, Engling G, *et al.* Chemical composition of PM_{2.5} in an urban environment in Chengdu, China: importance of springtime dust storms and biomass burning[J]. *Atmospheric Research*, 2013, **122**: 270-283.
- [30] Chen Y, Xie S D. Characteristics and formation mechanism of a heavy air pollution episode caused by biomass burning in Chengdu, Southwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 507-517.
- [31] Khoder M I. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area [J]. *Chemosphere*, 2002, **49**(6): 675-684.
- [32] Watson J G, Chow J C, Lurmann F W, *et al.* Ammonium nitrate, nitric acid, and ammonia equilibrium in wintertime Phoenix, Arizona [J]. *Air & Waste*, 1994, **44**(4): 405-412.
- [33] Guo S, Hu M, Wang Z B, *et al.* Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: implication of regional secondary formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(3): 947-959.
- [34] Zhang L, Vet R, Wiebe A, *et al.* Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions at eight Canadian rural sites [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(23): 7133-7151.
- [35] Zhao J P, Zhang F W, Xu Y, *et al.* Characterization of water-soluble inorganic ions in size-segregated aerosols in coastal city, Xiamen [J]. *Atmospheric Research*, 2011, **99**(3-4): 546-562.
- [36] Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, *et al.* Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101**(D1): 2011-2023.
- [37] 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.
- [38] Wang Q Y, Cao J J, Shen Z X, *et al.* Chemical characteristics of PM_{2.5} during dust storms and air pollution events in Chengdu, China [J]. *Particuology*, 2013, **11**(1): 70-77.
- [39] Li X D, Yang Z, Fu P Q, *et al.* High abundances of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and α -dicarbonyls in fine aerosols (PM_{2.5}) in Chengdu, China during wintertime haze pollution [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(17): 12902-12918.
- [40] Andreae M O, Andreae T W, Annegarn H, *et al.* Airborne studies of aerosol emissions from savanna fires in southern Africa: 2. Aerosol chemical composition [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1998, **103**(D24): 32119-32128.
- [41] 刘臻, 祁建华, 王琳, 等. 青岛大气气溶胶水溶性无机离子的粒径分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(8): 1422-1432.
- Liu Z, Qi J H, Wang L, *et al.* Particle size distribution of water-soluble inorganic ions of atmospheric aerosol in Qingdao [J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(8): 1422-1432.
- [42] 刘鲁宁, 郝庆菊, 刘子锐, 等. 鼎湖山地区大气颗粒物中水溶性无机盐粒径分布特征 [J]. *中国农学通报*, 2010, **26**(17): 357-361.
- Liu L N, Hao Q J, Liu Z R, *et al.* Size distributions of water soluble ions of atmosphere in the mountain Dinghu [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, **26**(17): 357-361.
- [43] 曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 等. 太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(6): 2034-2040.
- Cao R F, Yan Y L, Guo L L, *et al.* Distribution characteristics of water-soluble ions in size-segregated particulate matters in Taiyuan [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2034-2040.
- [44] 瞿群, 杨毅红, 宋丹林, 等. 成都典型秸秆燃烧季节 PM_{2.5} 中化学成分研究 [J]. *气候与环境研究*, 2016, **21**(4): 439-448.
- Qu Q, Yang Y H, Song D L, *et al.* Chemical characterization of PM_{2.5} at urban Chengdu during the typical biomass burning season [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2016, **21**(4): 439-448.
- [45] Đorđević D, Mihajlidi-Zelić A, Relić D, *et al.* Size-segregated mass concentration and water soluble inorganic ions in an urban aerosol of the Central Balkans (Belgrade) [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **46**: 309-317.
- [46] Zhuang H, Chan C K, Fang M, *et al.* Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(26): 4223-4233.
- [47] Pakkanen T A, Kerminen V M, Hillamo R E, *et al.* Distribution of nitrate over sea-salt and soil derived particles—Implications from a field study [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1996, **24**(2): 189-205.
- [48] Harrison R M, Pio C A. Major ion composition and chemical associations of inorganic atmospheric aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 1983, **17**(3): 169-174.