

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

1960~2013年我国霾污染的时空变化	符传博,唐家翔,丹利,何媛 (3237)
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	王璐,温天雪,苗红妍,高文康,王跃思 (3249)
石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征	刘景云,刘子锐,温天雪,魏俊龙,黄小娟,乔宝文,王莉莉,杨洋,徐仲均,王跃思 (3258)
南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析	吴丹,曹双,汤莉莉,夏俊荣,陆建刚,刘刚,杨孟,李凤英,盖鑫磊 (3268)
南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析	肖思晗,于兴娜,朱彬,何稼祺 (3280)
上海崇明地区大气分形态汞污染特征	李舒,高伟,王书肖,张磊,李智坚,王龙,郝吉明 (3290)
三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量	王永敏,赵铮,孙涛,王娅,薛金平,张成,王定勇 (3300)
长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析	吴方堃,孙杰,余晔,唐贵谦,王跃思 (3308)
铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征	刘大钧,汪家权 (3315)
祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究	贾文雄,李宗省 (3322)
三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价	郭威,殷淑华,徐建新,徐东昱,高丽,郝红,高博 (3333)
太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素	车霏霏,王大鹏,甄卓,颜昌宙,王灶生 (3340)
太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险	张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼 (3348)
岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,徐昕 (3356)
西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例	詹兆君,陈峰,杨平恒,任娟,张海月,刘黛薇,蓝家程,张宇 (3365)
不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析	李如忠,秦如彬,黄青飞,耿若楠 (3375)
滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献	李乐,王圣瑞,焦立新,余佑金,丁帅,王跃杰 (3384)
荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源	黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,刘飞,夏超,丛海兵 (3394)
富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析	张思敏,李云梅,王桥,朱利,王旭东,温爽 (3402)
基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例	安新丽,陈廷廷,赵晗,张又弛,侯艳伟,蔡超 (3413)
于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系	王祖伟,王伟玮,侯迎迎,包姗姗,王子璐,王倩倩 (3423)
人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响	刘佳,易乃康,熊永娇,黄翔峰 (3430)
共生细菌对盐生小球藻富集和转化硝酸盐的影响	许平平,刘聪,王亚,郑燕恒,张春华,葛滢 (3438)
模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响	王兵,温奋翔,肖波 (3447)
对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为	周琦,蒋煜峰,孙航,慕仲锋,张振国,展惠英 (3453)
多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究	尹子华,盛晓琳,刘锐,陈吕军,张永明 (3460)
某微污染水源自来水管网的纳滤深度处理效果研究	吴玉超,陈吕军,兰亚琼,刘锐 (3466)
Fe ⁰ -PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制	卢欣,李森,唐翠梅,辛佳,林朋飞,刘翔 (3473)
EDTA-nSiO ₂ 纳米颗粒对 Cd ²⁺ 的吸附	蒋顺成,秦睿,李满林,李荣华,张增强,Amjad Ali,梁文 (3480)
硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征	沈伟航,朱能武,尹富华,吴平霄,张彦鸿 (3488)
人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能	崔蒙蒙,王殿升,黄天寅,刘锋 (3498)
生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能	牟锐,沈志强,周岳溪,陈学民,伏小勇,谭蕾蕾,瞿畏 (3508)
甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系	刘东,张小婷,张代钧,曾善文,卢培利 (3518)
光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制	胡倩,阳海,石妮,胡乐天,易兵 (3524)
宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响	王美娥,彭驰,陈卫平 (3532)
北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价	董捷,黄莹,李永霞,张厚勇,高甫威 (3540)
红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应	贾广梅,马玲玲,徐殿斗,成杭新,周国华,杨国胜,罗敏,路雨楠,刘志明 (3547)
外源锌刺激下水稻对土壤镉的累积效应	辜娇峰,杨文骏,周航,张平,彭佩钦,廖柏寒 (3554)
改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应	杨兰,李冰,王昌全,刘倾城,张庆沛,肖瑞,李一丁 (3562)
生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果	周普雄,严颀,余震,王跃强,朱艺,周顺桂 (3575)
长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响	赵慧慧,肖娴,裴孟,赵远,梁玉婷 (3582)
应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响	曾清苹,何丙辉 (3590)
三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化	隋心,张荣涛,许楠,刘赢男,柴春荣,王继丰,付晓玲,钟海秀,倪红伟 (3598)
外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH ₄ 、CO ₂ 排放的短期影响	胡敏杰,任鹏,黄佳芳,仝川 (3606)
模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO ₂ 通量变化及其影响因素	杜兰兰,王志齐,王蕊,李如剑,吴得峰,赵慢,孙棋棋,高鑫,郭胜利 (3616)
太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性	严俊霞,郝忠,荆雪镨,李洪建 (3625)
生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响	王月玲,耿增超,王强,尚杰,曹胜磊,周凤,李鑫,刘福义,张萍 (3634)
氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响	辛月,尚博,陈兴玲,冯兆忠 (3642)
冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响	李洪建,杨艳,严俊霞 (3650)
堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究	李丹,何小松,席北斗,高如泰,张慧,黄彩红,党秋玲 (3660)
酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响	刘寒冰,杨兵,薛南冬 (3670)
《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289,3321,3422)	

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

王璐^{1,2}, 温天雪^{1*}, 苗红妍^{1,3}, 高文康¹, 王跃思¹

(1. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国气象局气象干部培训学院辽宁分院, 沈阳 110166)

摘要: 为研究太原大气颗粒物中水溶性无机离子的质量浓度水平、季节变化和粒径分布特征, 于 2012 年 6 月~2014 年 5 月使用惯性撞击式分级采样器采集大气颗粒物样品, 并用离子色谱分析了其中的水溶性无机离子组成。结果表明, $PM_{1.1}$ 、 $PM_{2.1}$ 和 PM_{10} 中总水溶性无机离子浓度平均值分别为 (15.39 ± 9.91) 、 (21.10 ± 15.49) 和 $(36.34 \pm 18.51) \mu g \cdot m^{-3}$ 。 $PM_{1.1}$ 和 $PM_{2.1}$ 中, 二次离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 占总水溶性无机离子质量分数最高; PM_{10} 中 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 占比较高。各粒径段中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 季节变化特征相似, 均为冬夏季季节高、春秋季节低; NO_3^- 、 K^+ 和 Cl^- 季节变化特征一致: 冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 季节变化特征一致: 春季 > 冬季 > 秋季 > 夏季。 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 为细模态单峰分布, 春秋季节在 $0.43 \sim 0.65 \mu m$ 处出现峰值, 而夏季出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu m$ 处, 细粒径段峰值出现由凝结模态向液滴模态转移的现象。 NO_3^- 为双模态离子, 冬季在 $0.43 \sim 2.1 \mu m$ 出现明显细粒径段峰值, 夏季在 $4.7 \sim 5.8 \mu m$ 出现明显粗模态峰值。 K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 为双模态离子, 分别在 $0.43 \sim 1.1$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu m$ 出现峰值; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 F^- 呈粗模态单峰分布, 在 $4.7 \sim 5.8 \mu m$ 出现峰值。主成分分析结果显示, 水溶性无机离子来源主要是二次源、燃煤、工业源、生物质燃烧和土壤尘或降尘。

关键词: 水溶性无机离子; 季节变化; 粒径分布; 来源; 太原

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3249-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2016.09.002

Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi

WANG Lu^{1,2}, WEN Tian-xue^{1*}, MIAO Hong-yan^{1,3}, GAO Wen-kang¹, WANG Yue-si¹

(1. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry (LAPC), Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. China Meteorological Administration Training Center Liaoning Branch, Shenyang 110166, China)

Abstract: Size-resolved filter samples were collected in Taiyuan every other week from June 2012 to May 2014. The mass concentrations of water-soluble ions (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) were measured by ion chromatography. The results showed that the total concentrations of measured water-soluble ions were (15.39 ± 9.91) , (21.10 ± 15.49) and $(36.34 \pm 18.51) \mu g \cdot m^{-3}$ in $PM_{1.1}$, $PM_{2.1}$ and PM_{10} , respectively. In $PM_{1.1}$ and $PM_{2.1}$, secondary water-soluble ions (SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+) comprised 87.59% and 86.30% of all water-soluble ions, respectively, while in PM_{10} , SO_4^{2-} and Ca^{2+} comprised 32.78% and 28.54% of all water-soluble ions, respectively. SO_4^{2-} and NH_4^+ had higher concentrations in winter and summer, and lower in spring and autumn. NO_3^- , K^+ and Cl^- presented similar seasonal variation with a descending order of winter > autumn > spring > summer, and Ca^{2+} and Mg^{2+} followed the sequence of spring > winter > autumn > summer. SO_4^{2-} and NH_4^+ showed a unimodal size distribution and the peak in the fine mode shifted from $0.43 \sim 0.65 \mu m$ in spring and autumn to $0.65 \sim 1.1 \mu m$ in summer. NO_3^- showed a bimodal size distribution. NO_3^- and NH_4^+ were dominated by the fine mode peaking at $0.43 \sim 2.1 \mu m$ in winter, and NO_3^- was dominated by the coarse mode peaking at $4.7 \sim 5.8 \mu m$ in summer. K^+ , Na^+ and Cl^- also showed a bimodal size distribution with the fine mode at $0.43 \sim 1.1 \mu m$ and the coarse mode at $4.7 \sim 5.8 \mu m$. Ca^{2+} , Mg^{2+} and F^- were unimodal with the peak in the coarse mode of $4.7 \sim 5.8 \mu m$. On heavily polluted days, the mass concentrations of secondary water-soluble ions and Cl^- accumulated, and secondary water-soluble ions were unimodal with the peak in the fine mode of $1.1 \sim 2.1 \mu m$. However, on clear days, secondary water-soluble ions showed a bimodal size distribution with the fine mode at $0.43 \sim 0.65 \mu m$ and the coarse mode at $4.7 \sim 5.8 \mu m$. The peak of secondary water-soluble ions in the fine mode shifted. PCA analysis showed that the sources of water-soluble ions were dominated by the secondary formation, coal combustion, industrial emission, biomass burning, and soil particles or falling dust.

Key words: water-soluble inorganic ions; seasonal variation; size distribution; source; Taiyuan

收稿日期: 2016-03-02; 修订日期: 2016-04-22

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA05100100, XDB050200001); 国家自然科学基金项目(41203053, 41230642, 41375128)

作者简介: 王璐(1988~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气化学与大气环境, E-mail: wanglu@dq.cern.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: wtx@dq.cern.ac.cn

随着经济快速发展,我国大气颗粒物污染越来越受到人们关注. 大气颗粒物对气候、环境以及人体健康等都有重要影响^[1~4]. 水溶性无机离子是大气颗粒物中重要的组成成分^[5], 占颗粒物质量浓度的30%~60%^[6]. 近年来国内关于大气颗粒物中水溶性无机离子的研究主要集中在京津冀^[7,8]、长三角^[9~11]和珠三角^[12,13]等区域的大中城市,对其它城市的研究相对较少; 研究内容多关注 PM₁₀ (空气动力学等效直径小于或等于 10 μm 的颗粒物) 和 PM_{2.5} (空气动力学等效直径小于或等于 2.5 μm 的颗粒物), 关于分级研究较少. 不同粒径大气颗粒物中水溶性无机离子的构成比例和浓度水平不同, 对气候、环境和健康的影响也不同^[14]. 研究大气颗粒物中水溶性无机离子的粒径分布特征有助于了解大气颗粒物的物理化学过程、形成机制、存在形式和来源.

太原已有大气颗粒物的研究主要关注一次霾污染过程或单一季节 PM_{2.5} 中水溶性离子浓度的变化^[15,16], 而长时间序列, 不同季节, 不同粒径分布特征的连续观测研究鲜见报道. 本研究于 2012 年 6 月~2014 年 5 月对太原市大气颗粒物进行了分级采样, 分析了颗粒物中水溶性无机离子的浓度水平、季节变化和粒径分布特征, 并探讨了不同粒径段水溶性无机离子的主要来源. 本研究的结果有助于更全面地了解太原市大气颗粒物化学特征, 以期今后的研究提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 采样地点与时间

本采样点设置在太原市尖草坪区气象局 (112.53°E, 37.87°N), 采样点周围主要是居民区和商业区, 无明显工业污染源, 仅在西面 500 m 有一条环城高速公路. 采样点在办公楼楼顶距地面 15 m, 本站属于 CARE-China 中原城市站点之一^[17]. 本研究使用安德森 9 级撞击式分级采样器 (Andersen Series 20-800, USA) 采集太原大气颗粒物样品, 流速为 28.3 L·min⁻¹, 粒子 50% 切割等效空气动力学粒径 (EDA) 为 0.43、0.65、1.1、2.1、3.3、4.7、5.8、9.0 μm . 采集时间从当日上午 09:00 至第三日上午 09:00, 每两周用石英膜 (Munktell 公司, 型号 T293, 直径 81 mm) 采样 1 次, 连续采集 48 h, 共采集有效样品 50 组.

1.2 样品分析方法

采集后的膜样品均置于冰箱 (-18℃) 冷冻避

光保存至分析. 取 1/4 张膜置于 PET 瓶中, 加入 25 mL 去离子水 (18.2 M Ω ·cm⁻¹), 超声提取 30 min, 经 0.22 μm 滤膜 (天津富集科技有限公司) 过滤后, 用阴、阳离子色谱 (Dionex ICS-90, USA) 分别测定其中阳离子 Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 和阴离子 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 浓度. 阳离子检测采用 Ionpac CS12A 4 $\times$ 250 mm 分离柱、CSRS 300-4 mm 抑制器, 淋洗液为 22 mmol·L⁻¹ 的甲烷磺酸 (MSA); 阴离子检测用 Ionpac AS14A 4 $\times$ 250 mm 分离柱, ASRS 300-4 mm 抑制器, 淋洗液为 3.5 mmol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 和 1.0 mmol·L⁻¹ 的 NaHCO₃ 混合溶液. 进样量为 100 μL 时, Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Cl⁻ 和 F⁻ 最低检测限均小于 0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; Ca²⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 最低检测限均小于 0.03 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

PM_{2.5} 和 PM₁₀ 质量浓度来自太原市环境保护局 (<http://www.tyshbj.com.cn>), 气象数据包括温度、相对湿度、风速、大气压强和降水数据, 来自国家气象局 (<http://www.cma.gov.cn>).

2 结果与讨论

2.1 质量浓度水平

由环保局数据显示, 太原市 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 质量浓度在采样期平均值分别为 (54.33 $\pm$ 30.58) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 (117.11 $\pm$ 49.57) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 超出了环境空气质量标准 (GB 3095-2012) 中 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的年均浓度限值 (35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 其中 PM_{2.5} 质量浓度冬季最高 [(89.82 $\pm$ 43.44) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$], 秋季 [(50.06 $\pm$ 27.41) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 和春季 [(47.88 $\pm$ 27.41) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 次之, 夏季最低 [(45.32 $\pm$ 29.65) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]. 太原市 PM_{2.5} 质量浓度的年均值和季节均值都分别低于京津冀地区的北京^[8]、天津^[8] 和石家庄^[8]. 在采样时间段, 太原市 PM_{2.5} 日均值超过 24 h 平均浓度限值 (75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的天数占总采样天数的 31.54%, 秋季和冬季细粒子污染严重, 共占超标日的 74.29%, 而春季和夏季占超标日的 25.71%.

2.2 水溶性无机离子浓度水平

太原市大气 PM_{1.1}、PM_{2.1} 和 PM₉ 中总水溶性无机离子质量浓度的平均值分别为 (15.39 $\pm$ 9.91)、(21.10 $\pm$ 15.49) 和 (36.34 $\pm$ 18.51) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (见表 1). PM_{2.1} 中二次离子 (SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺) 质量浓度低于北京^[8]、天津^[8]、石家庄^[8]、保定^[18] 和唐山^[19], 高于背景站长白山^[20] 和贡嘎山^[21], 说明太原市二次细粒子污染虽然低于京津冀地区, 但也明显

存在细粒子污染。

由图 1 可以看出,PM_{1.1} 中,二次离子是主要离子,占总水溶性无机离子质量浓度的 87.59%,其中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 分别占 45.63%、15.66% 和 26.30%。PM_{2.1} 中水溶性无机离子也是以二次离子为主,占总水溶性无机离子质量浓度的 86.30%,其中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 分别占 45.48%、16.15% 和 24.67%,与 PM_{1.1} 组成非常相似。PM₉ 中水溶性无机离子的组成与 PM_{1.1} 和 PM_{2.1} 明显不同。PM₉ 中二次离子占总水溶性无机离子质量浓度的 62.96%,明显低于 PM_{1.1} 和 PM_{2.1},其中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 分别占 32.78%、14.56% 和 15.62%,占比均低于 PM_{1.1} 和 PM_{2.1},主要是 SO₄²⁻

和 NH₄⁺ 的占比显著降低,而 PM₉ 中 Ca²⁺ 占总水溶性无机离子质量分数显著升高,达到 28.54%。PM_{1.1} 和 PM_{2.1} 以 SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 为主,而 PM₉ 则以 SO₄²⁻ 和 Ca²⁺ 为主要离子。

与京津冀地区的北京^[8]、天津^[8]、石家庄^[8]、保定^[18]和唐山^[19]相比,太原细粒子中 SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 的占比较高,而 NO₃⁻ 占比则较低。质量浓度比值 [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 指示了大气中移动源与固定源的相对重要性^[22]。太原地区细粒子中 [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 年均值为 0.44,低于北京 (1.07)^[8]、天津 (0.75)^[8]、石家庄 (0.85)^[8] 和唐山 (1.30)^[19],表明太原市固定源排放是主要的大气颗粒物来源,这与太原市仍以燃煤为主要能源结构一致。

表 1 太原 PM_{1.1}、PM_{2.1} 和 PM₉ 中水溶性无机离子浓度/μg·m⁻³

Table 1 Annual average concentration of water-soluble inorganic ions in PM _{1.1} , PM _{2.1} and PM ₉ in Taiyuan/μg·m ⁻³										
项目	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	总和
PM _{1.1}	7.02±5.29	2.41±2.10	4.05±3.14	0.33±0.20	0.13±0.07	0.77±1.13	0.57±0.62	0.06±0.04	0.06±0.04	15.39±9.91
PM _{2.1}	9.60±8.43	3.41±3.13	5.20±4.66	0.44±0.29	0.20±0.11	0.99±1.36	1.06±0.89	0.11±0.06	0.10±0.07	21.10±15.49
PM ₉	11.91±10.08	5.29±3.65	5.68±5.46	0.60±0.40	0.40±0.25	1.38±1.56	10.37±7.20	0.41±0.24	0.30±0.18	36.34±18.51

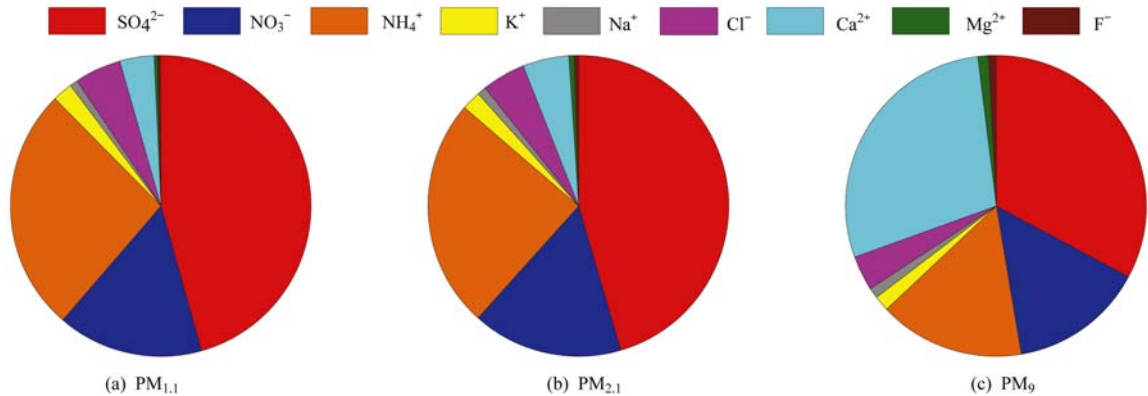


图 1 PM_{1.1}、PM_{2.1} 和 PM₉ 中水溶性无机离子所占比例

Fig. 1 Percentages of water-soluble inorganic ions in PM_{1.1}, PM_{2.1} and PM₉

2.3 水溶性无机离子的季节特征

本研究中将 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 月和次年 1、2 月划为冬季。

如图 2,PM_{1.1}、PM_{2.1} 和 PM₉ 中 SO₄²⁻ 在夏冬季节高,春秋季节低。SO₂ 平均浓度在春夏秋冬分别为:41.75、28.41、44.91 和 125.36 μg·m⁻³ (太原市环境保护局 <http://www.tyshbj.com.cn>)。冬季由于工业排放加上燃煤取暖,SO₂ 浓度 3 倍高于春秋季节。冬季 PM_{1.1} 和 PM_{2.1} 中硫氧化率 (SOR) 仅为 0.06 和 0.08,均低于 0.10,说明冬季由 SO₂ 向 SO₄²⁻ 的二次转化较弱,SO₄²⁻ 受一次源的排放影响较

大^[23]。夏季 SO₂ 浓度最低,仅为冬季的 1/4,但温度高、湿度较大、光照强,PM_{1.1} 和 PM_{2.1} 中 SOR 分别为 0.23 和 0.27,显著高于其它季节,说明大气中 SO₂ 的光化学氧化反应和液相化学过程都明显增强^[24],所以尽管受到湿清除的影响,在强气粒转化作用下夏季 PM_{1.1} 和 PM_{2.1} 中 SO₄²⁻ 浓度出现高值。PM_{1.1}、PM_{2.1} 和 PM₉ 中 NH₄⁺ 季节变化与 SO₄²⁻ 相似,说明 NH₄⁺ 可能主要与 SO₄²⁻ 结合并受相同的季节变化因子控制,如湿清除、扩散条件等。PM_{1.1}、PM_{2.1} 和 PM₉ 中 NO₃⁻ 的季节变化与 SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 不同,NO₃⁻ 在冬季浓度最高夏季浓度最低。NO₃⁻ 主要

来自燃煤烟气和机动车尾气等排放的 NO_x 二次转化,冬季扩散条件差、湿清除少,同时低温有利于硝酸向颗粒态分配^[11],导致 $\text{PM}_{1.1}$ 、 $\text{PM}_{2.1}$ 和 PM_9 中 NO_3^- 冬季明显高于其它季节. 而夏季虽然有利于光化学转化,但也有利于硝酸铵的分解^[25],夏季硝酸峰值出现在粗粒径段也说明了这一点,加上夏季有很好的湿清除作用,导致各粒径段粒子中 NO_3^- 浓度偏低.

$\text{PM}_{1.1}$ 、 $\text{PM}_{2.1}$ 和 PM_9 中 Cl^- 季节变化表现为:冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季,且冬季 Cl^- 浓度约 4 倍高于其它季节,表明太原冬季的 Cl^- 与 SO_4^{2-} 一样也主要来自燃煤^[25,26]. 细颗粒物中 K^+ 是生物质燃烧源的指示离子^[27],其季节变化与 Cl^- 一致,可见冬季太原地区除受燃煤排放外还可能受到生物质燃烧影响. 各粒径段粒子中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度均春季显著

高于其它季节,尤其是春季 PM_9 中 Ca^{2+} 浓度占总水溶性无机离子的 52.02%,主要是因为春季风速较大(平均 $2.65 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),土壤尘加上道路沙尘和建筑粉尘,以及春季西北气团的长距离沙尘输送所致^[28].

$\text{PM}_{1.1}$ 和 $\text{PM}_{2.1}$ 中总水溶性无机离子季节变化趋势相似,冬季浓度最高,夏季次之,春季和秋季浓度较低. 而 PM_9 中总水溶性无机离子冬季浓度最高,其它季节变化差异不大. $\text{PM}_{1.1}$ 、 $\text{PM}_{2.1}$ 和 PM_9 中总水溶性无机离子质量浓度均在冬季有最高值,主要是由于冬季工业排放、燃煤取暖加上机动车尾气排放了更多的污染气体,差的气象条件不利于污染物扩散和清除所致. $\text{PM}_{1.1}$ 和 $\text{PM}_{2.1}$ 中总水溶性无机离子夏季浓度高值主要是由于二次离子在温度高、湿度大、强光照条件下更利于气粒转化和吸湿增长.

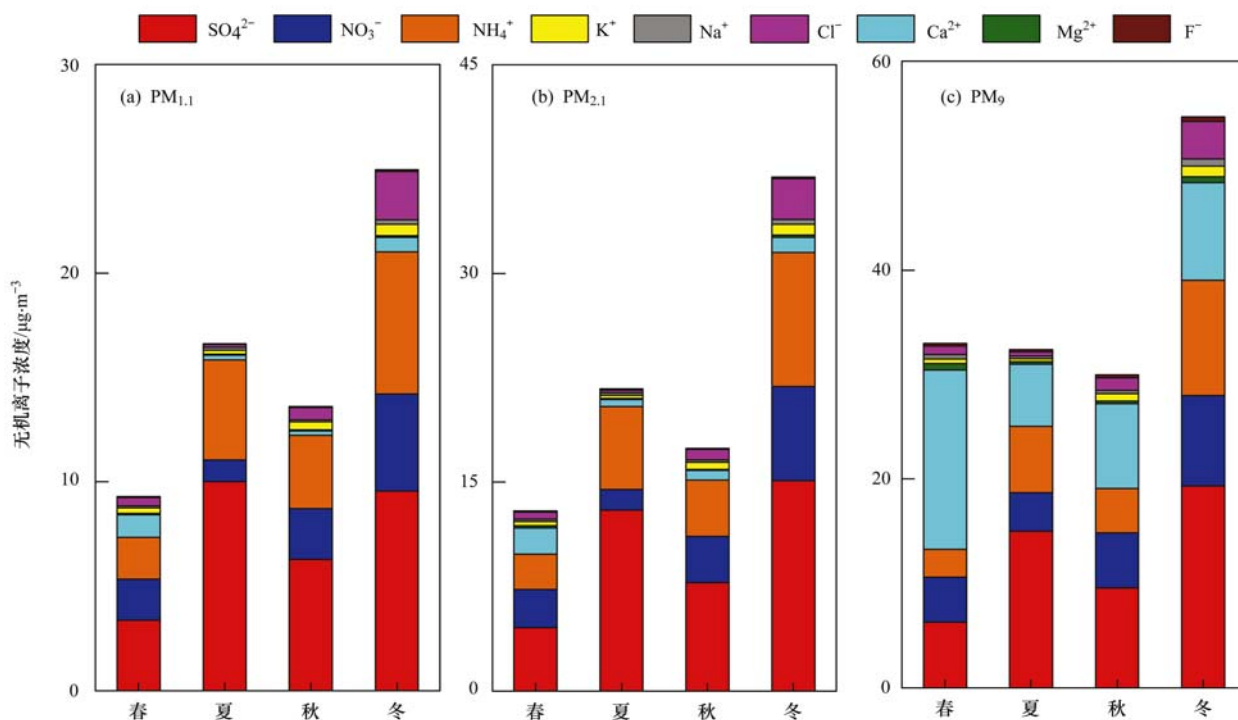


图 2 $\text{PM}_{1.1}$ 、 $\text{PM}_{2.1}$ 和 PM_9 中水溶性无机离子季节分布

Fig. 2 Seasonal distribution of water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{1.1}$, $\text{PM}_{2.1}$ and PM_9

2.4 水溶性无机离子粒径分布

太原市不同季节大气颗粒物中主要水溶性无机离子的粒径分布特征如图 3 所示. 其中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 为细模态离子,细粒径段峰值为 $0.43 \sim 2.1 \mu\text{m}$; NO_3^- 、 K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 为双模态离子,细粒径段峰值为 $0.43 \sim 2.1 \mu\text{m}$,粗粒径段峰值为 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 F^- 为粗模态离子,粗粒径段峰值为 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$.

太原大气颗粒物中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的粒径分布呈现相似的季节分布特征. 春秋季节 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 均在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 处出现峰值,而夏季在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 处出现峰值,太原夏季大气相对湿度较高 (65.78%),气粒转化产生的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 吸湿增长或者与非降水的云滴、雾滴结合^[29],是峰值由凝结模态向液滴模态转移的主要原因. 在北京^[30]、河北保定^[18] 和唐山^[19] 的研究中也发现了这种现象.

冬季 SO_4^{2-} 在 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 出现峰值, 主要是冬季细粒子中 SOR 值较低, 受一次排放的影响较大, 而冬季 NO_3^- 和 NH_4^+ 均在 $0.43 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 出现细粒径段峰值, 主要是由于冬季细粒子中 NOR 较高, 二次转化较快, NO_3^- 与 NH_4^+ 结合生成 NH_4NO_3 存在于细粒子中. 春季 NO_3^- 与 NH_4^+ 粒径分布特征相似, 均在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 出现细粒径段峰值. 夏秋季节 NO_3^- 呈双峰分布, 细粒径段峰值在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$, 粗粒径段峰值在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$. 其中夏季 NO_3^- 在粗粒径段峰值更显著, 这与京津冀地区夏季 NO_3^- 在细粒径段出现主要峰值的结果不同^[7,18,19]. 夏季细粒子中摩尔比 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-} = 1.14$, 细粒子中 SO_4^{2-} 浓度较高, NH_4^+ 中和 SO_4^{2-} 之后, 不足以完全中和 NO_3^- , 大气中 NO_x 发生均相反应生成的 HNO_3 与粗模态的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 反应, 导致夏季 NO_3^- 在粗模态出现明显峰值^[31].

细颗粒物中 K^+ 是生物质燃烧源的指示离子^[27], 春秋季节 K^+ 和 Cl^- 粒径分布基本一致, 且显著相关 ($R^2 = 0.75, P < 0.01$), 可见春秋季节 K^+ 和

Cl^- 来源相同, 主要是受收获季节焚烧秸秆和落叶等生物质燃烧源的贡献. 冬季 Cl^- 在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 有细粒径段高峰值, 而 K^+ 没有, 且相关性不好, 推测主要来自燃煤. 春季、秋季和冬季 Na^+ 在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 有粗粒径段高峰值; 夏季 Na^+ 在粗粒径段峰值不明显, 在细粒径段峰值与春秋季节相同, 夏季的湿清除作用是粗粒径段峰值缺失的主要原因. 已有研究表明细粒径段 Na^+ 来自燃煤, 而粗粒径段 Na^+ 来自海盐或矿尘^[11], 而各季节 Na^+ 和 Cl^- 相关性较差, 所以粗粒径段 Na^+ 主要来自矿尘.

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 全年均呈粗粒径段单峰分布, 粗粒径段峰值在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 表明 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 来源比较固定主要是自然源, 扬尘、土壤尘和建筑粉尘等.

2.5 不同污染程度水溶性无机离子特征

2.5.1 重污染、轻度污染和清洁天水溶性无机离子浓度水平

依据 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度将采样日分为三类: 重污染天 ($\text{PM}_{2.5} > 150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 轻度污染天 ($75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} < \text{PM}_{2.5} \leq 150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和清洁天 ($\text{PM}_{2.5} \leq 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

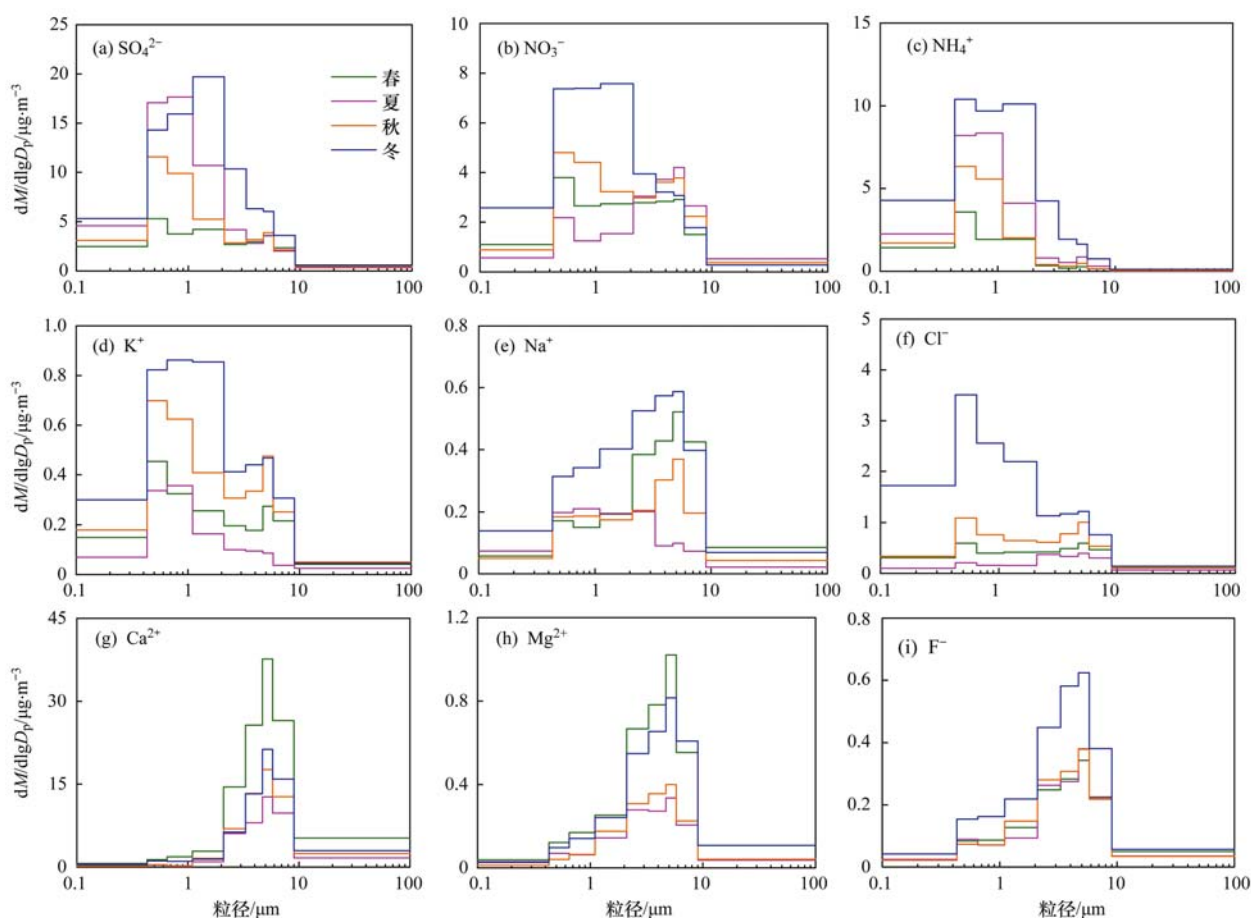


图3 水溶性无机离子粒径分布的季节变化特征

Fig. 3 Seasonal variation characteristics of mass size distribution of water-soluble inorganic ions

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 表 2 给出了不同粒径段水溶性无机离子在重污染、轻度污染和清洁天的平均质量浓度水平. 重污染天 $\text{PM}_{1.1}$ 中总水溶性无机离子质量浓度为 $(25.4 \pm 14.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别为轻度污染天 $(14.0 \pm 8.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和清洁天 $(10.8 \pm 4.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 1.8 和 2.4 倍. 重污染天 $\text{PM}_{2.1}$ 中总水溶性无机离子质量浓度为 $(38.0 \pm 24.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别为轻度污染天 $(18.7 \pm 16.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和清洁天 $(13.7 \pm 11.6) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 2.0 和 2.8 倍. PM_{10} 中总水溶性无机离子

质量浓度在重污染天为 $(55.6 \pm 27.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别为轻度污染天 $(35.7 \pm 11.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和清洁天 $(23.7 \pm 6.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 1.6 和 2.3 倍. 其中各粒径段 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Cl^- 质量浓度在重污染天 2.74、2.19、4.90 和 2.87 倍高于清洁天, 1.95、1.85、3.06 和 2.06 倍高于轻度污染天, 而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 质量浓度在不同污染程度条件下差异不大, 结果说明霾污染过程中尤其是重污染天, 主要是受 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Cl^- 的影响.

表 2 重污染、轻度污染和清洁天太原市水溶性无机离子质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目		SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	K^+	Na^+	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	F^-	总和
重污染	$\text{PM}_{1.1}$	11.13 $\pm$ 7.65	4.60 $\pm$ 2.64	6.64 $\pm$ 4.07	0.48 $\pm$ 0.23	0.20 $\pm$ 0.11	1.61 $\pm$ 1.75	0.55 $\pm$ 0.59	0.06 $\pm$ 0.04	0.10 $\pm$ 0.05	25.37 $\pm$ 13.98
	$\text{PM}_{2.1}$	17.26 $\pm$ 14.07	6.88 $\pm$ 4.51	9.51 $\pm$ 6.90	0.69 $\pm$ 0.36	0.31 $\pm$ 0.15	2.08 $\pm$ 2.04	0.97 $\pm$ 0.82	0.13 $\pm$ 0.06	0.17 $\pm$ 0.07	38.02 $\pm$ 24.79
	PM_{10}	21.74 $\pm$ 17.56	9.35 $\pm$ 5.20	10.94 $\pm$ 8.65	0.86 $\pm$ 0.47	0.60 $\pm$ 0.25	2.60 $\pm$ 2.25	8.59 $\pm$ 4.70	0.46 $\pm$ 0.23	0.48 $\pm$ 0.18	55.62 $\pm$ 27.49
轻度污染	$\text{PM}_{1.1}$	6.66 $\pm$ 5.04	1.82 $\pm$ 1.57	3.73 $\pm$ 2.85	0.30 $\pm$ 0.18	0.12 $\pm$ 0.06	0.56 $\pm$ 0.85	0.65 $\pm$ 0.67	0.06 $\pm$ 0.04	0.04 $\pm$ 0.03	13.95 $\pm$ 7.96
	$\text{PM}_{2.1}$	8.74 $\pm$ 6.57	2.57 $\pm$ 2.03	4.66 $\pm$ 3.81	0.39 $\pm$ 0.22	0.18 $\pm$ 0.07	0.70 $\pm$ 0.97	1.24 $\pm$ 0.97	0.12 $\pm$ 0.06	0.07 $\pm$ 0.05	18.68 $\pm$ 10.21
	PM_{10}	10.72 $\pm$ 6.98	4.40 $\pm$ 2.60	4.96 $\pm$ 4.16	0.55 $\pm$ 0.33	0.40 $\pm$ 0.27	1.09 $\pm$ 1.17	12.84 $\pm$ 8.66	0.47 $\pm$ 0.27	0.24 $\pm$ 0.14	35.67 $\pm$ 11.90
清洁天	$\text{PM}_{1.1}$	5.15 $\pm$ 2.71	1.69 $\pm$ 1.50	2.58 $\pm$ 1.10	0.24 $\pm$ 0.15	0.11 $\pm$ 0.05	0.42 $\pm$ 0.39	0.47 $\pm$ 0.62	0.05 $\pm$ 0.04	0.05 $\pm$ 0.03	10.76 $\pm$ 4.14
	$\text{PM}_{2.1}$	6.41 $\pm$ 3.77	2.19 $\pm$ 1.95	3.00 $\pm$ 1.43	0.32 $\pm$ 0.21	0.17 $\pm$ 0.08	0.55 $\pm$ 0.49	0.83 $\pm$ 0.86	0.09 $\pm$ 0.06	0.09 $\pm$ 0.04	13.66 $\pm$ 5.60
	PM_{10}	7.89 $\pm$ 4.01	3.81 $\pm$ 1.97	3.20 $\pm$ 1.51	0.42 $\pm$ 0.30	0.29 $\pm$ 0.16	0.83 $\pm$ 0.65	6.73 $\pm$ 3.45	0.30 $\pm$ 0.17	0.24 $\pm$ 0.07	23.71 $\pm$ 6.48

2.5.2 重污染天和清洁天水溶性无机离子粒径分布

由于采样期重污染天中一半以上为冬季, 所以为了研究不同污染条件下水溶性无机离子的粒径分布, 选取冬季典型重污染天 (2013 年 1 月 21 日 11:00 ~ 2013 年 1 月 23 日 11:00) 和冬季清洁天 (2013 年 1 月 7 日 11:00 ~ 2013 年 1 月 9 日 11:00) 为例进行比较. 2013 年 1 月 21 日 11:00 ~ 2013 年 1 月 23 日 11:00, 采样期 $\text{PM}_{2.5}$ 平均质量浓度值为 $344.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均相对湿度为 89.67%, 平均温度 -4.17°C , 平均风速 $0.93 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. 2013 年 1 月 7 日 ~ 2013 年 1 月 9 日, 采样期 $\text{PM}_{2.5}$ 平均质量浓度值为 $54.61 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均相对湿度为 46.00%, 平均温度 -4.70°C , 平均风速 $3.07 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. 气象条件上, 重污染天比清洁天的相对湿度大、风速低.

由图 4 可见, 重污染天与清洁天二次离子呈现出明显不同的粒径分布特征. 在重污染天, 二次离子均呈细粒径段单峰分布, 细粒径段峰值出现在 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$, 而清洁天二次离子呈现明显的双峰分布, 细粒径段峰值在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$, 粗粒径段峰值在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$. 重污染天二次离子细粒径段峰值和 SOR 值显著高于清洁天, 且峰值出现由凝结模态向液滴模态转移的现象, 可能是由于重污染天相对湿度高, 利于二次离子的非均相反应^[32]. 与二次离子类似, 重污染天与清洁天 Na^+ 也呈现出不同的

粒径分布特征. 重污染天表现为细粒径段单峰分布, 峰值在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, 而清洁天呈粗粒径段单峰分布, 峰值在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 表明 Na^+ 的来源不同, 重污染天 Na^+ 主要是来源于燃煤源, 清洁天 Na^+ 主要来源于矿尘的影响. 重污染天和清洁天 K^+ 和 Cl^- 粒径分布特征相似, 其中细粒径段分布特征变化不大, 均主要加强于 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, Cl^- 在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 也有加强. 与二次粒子不同, 在重污染天矿尘离子的粒径分布特征与清洁天表现一致, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 F^- 均呈粗粒径段单峰分布, 峰值在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$. 清洁天 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 质量浓度略高于重污染天, 可能是由于清洁天风速较大, 吹起的扬尘和道路土壤尘等造成的影响.

2.6 主成分分析

为解析太原大气气溶胶中水溶性无机离子的主要来源, 利用数据分析软件 (SPSS 16.0) 的主成分分析方法 (PCA) 来进行来源分析. 结果如表 3 所示, $\text{PM}_{1.1}$ 中主要受 3 个因子的影响: 因子 1 的载荷值较大的变量为 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ , 方差贡献率高达 29.77%, 代表了二次源的影响; 因子 2 的方差贡献率为 28.61%, 其中载荷值较大的变量为 Cl^- 和 F^- , 代表了工业排放源的影响; 因子 3 的方差贡献率为 20.58%, 其中载荷值较大的变量为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 说明因子 3 受土壤尘和降尘的影响. 以上 3 个因子

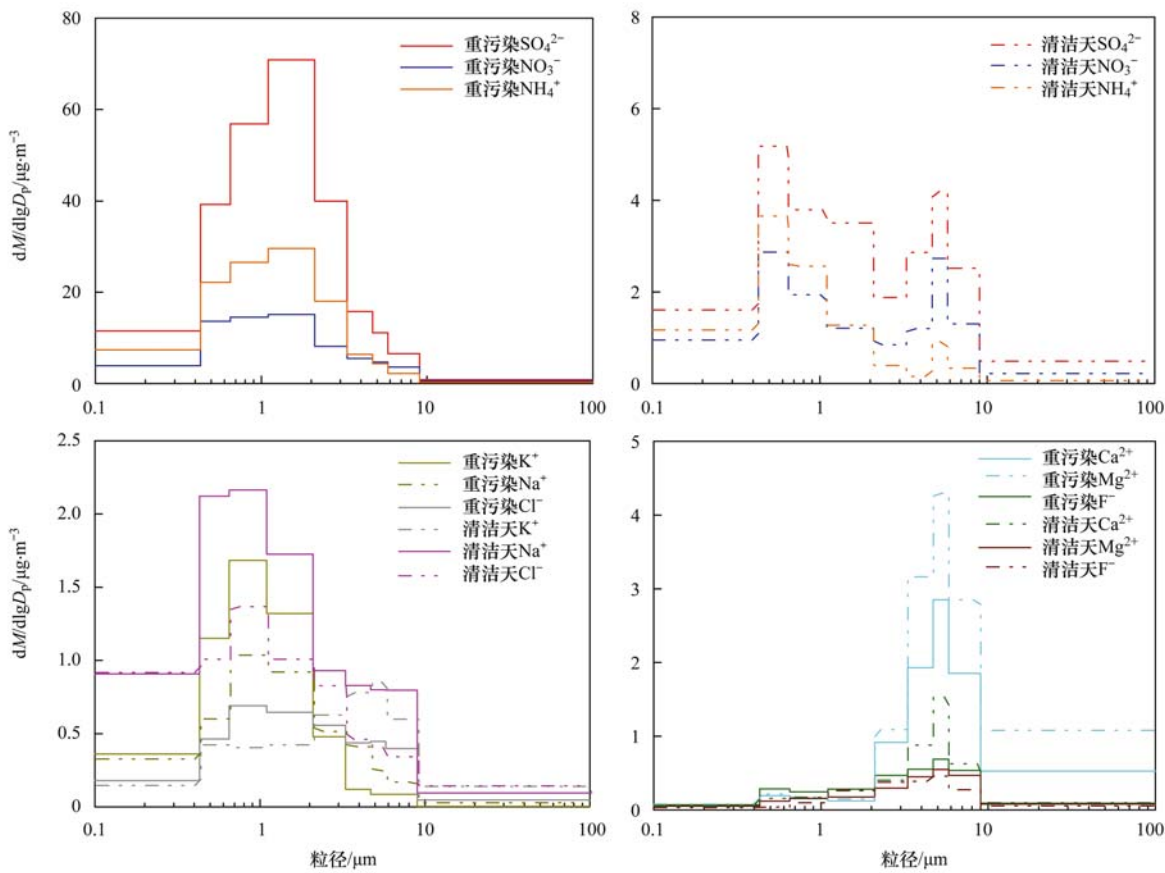


图4 重污染和清洁天水溶性无机离子粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of water-soluble inorganic ions on heavily polluted day and clear day

表3 主成分分析因子载荷

项目	PM _{1.1}			PM _{1.1~2.1}			PM _{2.1~9}		
	因子1	因子2	因子3	因子1	因子2	因子3	因子1	因子2	因子3
SO ₄ ²⁻	0.92	0.00	-0.24	0.94	0.03	-0.15	0.89	0.31	-0.08
NO ₃ ⁻	0.57	0.60	0.11	0.84	0.32	0.11	0.76	-0.11	0.01
NH ₄ ⁺	0.91	0.26	-0.14	0.95	0.11	-0.11	0.86	0.19	-0.12
K ⁺	0.62	0.54	0.11	0.71	0.48	0.14	-0.03	0.46	0.38
Na ⁺	0.51	0.61	-0.05	0.56	0.65	0.08	-0.02	0.74	0.24
Cl ⁻	0.15	0.90	0.01	0.35	0.86	-0.05	0.16	0.92	-0.04
Ca ²⁺	-0.14	-0.05	0.93	-0.23	-0.02	0.93	-0.15	0.05	0.91
Mg ²⁺	-0.05	-0.02	0.93	0.18	0.20	0.92	0.01	0.14	0.93
F ⁻	0.06	0.82	-0.15	-0.02	0.91	0.18	0.39	0.63	-0.01
方差贡献率/%	29.77	28.61	20.58	39.10	26.23	20.22	25.55	24.09	21.33

总的方差贡献率为 78.96%,基本解释了 PM_{1.1} 中总水溶性无机离子的全部来源. PM_{1.1~2.1} 也主要受 3 个因子的影响: 因子 1 的载荷值较大的变量为 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 和 K⁺, 方差贡献率达 39.10%, 代表了二次源和生物质燃烧源的影响; 因子 2 和因子 3 与 PM_{1.1} 的因子 2 和因子 3 相同, 载荷值较大的变量分别为 Cl⁻ 与 F⁻ 和 Ca²⁺ 与 Mg²⁺, 方差贡献率分别为 26.23% 和 20.22%, 代表了燃煤、工业排放源和土壤尘或降尘的影响. 以上 3 个因子总的方差

贡献率为 82.05%, 几乎解释了 PM_{1.1~2.1} 中总水溶性无机离子的全部来源. PM_{2.1~9} 同样受 3 个因子的影响: 因子 1 载荷值较大的变量为 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺, 代表了二次源对总水溶性无机离子的贡献, 方差贡献率为 25.55%; 因子 2 方差贡献率为 24.09%, 其中载荷值较大的变量为 Na⁺ 和 Cl⁻, 说明因子 2 受燃煤和矿尘的影响; 因子 3 与 PM_{1.1} 和 PM_{1.1~2.1} 的因子 3 相同, 载荷值较大的变量为 Ca²⁺、Mg²⁺, 方差贡献率为 21.33%, 略高于其在 PM_{1.1} 和

PM_{1.1~2.1}的贡献率,说明受土壤尘或降尘的影响略高一些.与唐山^[19]相似,太原也受二次源的影响最大,对应的因子1在PM_{1.1}、PM_{1.1~2.1}和PM_{2.1~9}中的方差贡献率均最高.而与保定^[18]和唐山^[19]粗粒子中土壤尘或降尘的方差贡献率明显高于细粒子不同,太原在PM_{1.1}、PM_{1.1~2.1}和PM_{2.1~9}中对应的因子3的方差贡献率差异不大,有待于进一步研究.

综上,太原市水溶性无机离子的可能来源主要受二次源的影响,也有生物质燃烧、工业排放源和土壤尘及降尘的影响.二次源主要来源于化石燃料和机动车尾气排放的SO₂和NO_x的转化,Cl⁻和F⁻主要来源于燃煤和工业排放源.因此在太原控制燃煤、机动车尾气以及降低工业源排放十分重要.

3 结论

(1)PM_{1.1}、PM_{2.1}和PM₉中水溶性无机离子的组成明显不同,PM_{1.1}和PM_{2.1}中以SO₄²⁻和NH₄⁺为主,PM₉中以SO₄²⁻和Ca²⁺为主.

(2)水溶性离子季节变化特征明显,PM_{1.1}和PM_{2.1}中冬季和夏季SO₄²⁻浓度高,春季和秋季浓度低.冬季浓度高主要受燃煤排放的影响,而夏季SO₄²⁻则主要来自二次转化.NH₄⁺的季节变化与SO₄²⁻相似.受燃煤和生物质燃烧的影响,冬季各粒径段NO₃⁻、K⁺和Cl⁻浓度最高,夏季最低.Ca²⁺和Mg²⁺受土壤尘和降尘的影响在春季浓度最高.

(3)SO₄²⁻和NH₄⁺为细模态粒径分布离子,夏季存在由凝结模态向液滴模态转移的现象.NO₃⁻为双模态粒径分布离子,冬季以细模态为主,夏季以粗模态为主.

(4)重污染天和清洁天粒径分布特征明显不同.重污染天,二次离子均呈细粒径段单峰分布;清洁天呈现明显的双峰分布,峰值在0.43~0.65 μm和4.7~5.8 μm.Na⁺在重污染天表现为细粒径段单峰分布,峰值在0.65~1.1 μm,清洁天呈粗粒径段单峰分布,峰值在4.7~5.8 μm.一次粒子Ca²⁺、Mg²⁺和F⁻的粒径分布特征在重污染天和清洁天相似,均呈粗粒径段单峰分布.

(5)水溶性无机离子的来源主要为二次源、燃煤、工业源、生物质燃烧和土壤尘或降尘.

致谢:感谢太原市尖草坪区气象局刘春霞、段鹏飞等老师对采样工作的帮助.

参考文献:

- [1] Zhuang B L, Li S, Wang T J, *et al.* Direct radiative forcing and climate effects of anthropogenic aerosols with different mixing

states over China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **79**: 349-361.

- [2] Tian S L, Pan Y P, Wang Y S. Size-resolved source apportionment of particulate matter in urban Beijing during haze and non-haze episodes[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(1): 1-19.
- [3] Zhang X Y, Wang Y Q, Niu T, *et al.* Atmospheric aerosol compositions in China: spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(2): 779-799.
- [4] Li P, Xin J Y, Wang Y S, *et al.* Time-series analysis of mortality effects from airborne particulate matter size fractions in Beijing[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **81**: 253-262.
- [5] Gao J, Peng X, Chen G, *et al.* Insights into the chemical characterization and sources of PM_{2.5} in Beijing at a 1-h time resolution[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **542**: 162-171.
- [6] Sun Z Q, Mu Y J, Liu Y J, *et al.* A comparison study on airborne particles during haze days and non-haze days in Beijing[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **456-457**: 1-8.
- [7] Li X R, Wang L L, Ji D S, *et al.* Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions in the Jing-Jin-Ji urban agglomeration: spatial/temporal variability, size distribution and sources[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 250-259.
- [8] 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.
- [9] Shen G F, Xue M, Yuan S Y, *et al.* Chemical compositions and reconstructed light extinction coefficients of particulate matter in a mega-city in the western Yangtze River Delta, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **83**: 14-20.
- [10] Wang H L, Zhu B, Shen L J, *et al.* Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in five sites in the Yangtze River Delta, China: size-fractionated, seasonal variations and sources[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**: 370-379.
- [11] Wang H L, An J L, Cheng M T, *et al.* One year online measurements of water-soluble ions at the industrially polluted town of Nanjing, China: sources, seasonal and diurnal variations[J]. *Chemosphere*, 2016, **148**: 526-536.
- [12] Lai S C, Zhao Y, Ding A J, *et al.* Characterization of PM_{2.5} and the major chemical components during a 1-year campaign in rural Guangzhou, Southern China[J]. *Atmospheric Research*, 2016, **167**: 208-215.
- [13] Wang X M, Chen W H, Chen D H, *et al.* Long-term trends of fine particulate matter and chemical composition in the Pearl River Delta Economic Zone (PRDEZ), China[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2016, **10**(1): 53-62.
- [14] Carvalho T C, Peters J I, Williams R O. Influence of particle size on regional lung deposition-what evidence is there? [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2011, **406**(1-2): 1-10.
- [15] 曹玲娟,耿红,姚晨婷,等.太原市冬季灰霾期间大气细颗粒物化学成分特征[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(4): 837-843.
- [16] 贾小花,解静芳,马翔,等.太原市冬季PM_{2.5}水溶性组分污染特征分析[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(4): 599-604.

- [17] Xin J Y, Wang Y S, Pan Y P, *et al.* The campaign on atmospheric aerosol research network of China: CARE-China [J]. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2015, **96** (7): 1137-1155.
- [18] 王丽, 温天雪, 苗红妍, 等. 保定大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布[J]. *环境科学研究*, 2013, **26** (5): 516-521.
- [19] 苗红妍, 温天雪, 王丽, 等. 唐山大气颗粒物中水溶性无机盐的观测研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1225-1231.
- [20] 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 等. 长白山 PM_{2.5} 中水溶性无机离子观测研究[J]. *环境化学*, 2011, **30**(4): 812-815.
- [21] 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 等. 贡嘎山大气气溶胶中水溶性无机离子的观测与分析研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(1): 9-13.
- [22] 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: Atmospheres*, 1996, **101**(D1): 2011-2023.
- [23] Zhang Y, Huang W, Cai T Q, *et al.* Concentrations and chemical compositions of fine particles (PM_{2.5}) during haze and non-haze days in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **174-175**: 62-69.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] Zhao Y L, Gao Y. Mass size distributions of water-soluble inorganic and organic ions in size-segregated aerosols over metropolitan Newark in the US east coast [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(18): 4063-4078.
- [27] Andreae M O. Soot carbon and excess fine potassium: long-range transport of combustion-derived aerosols [J]. *Science*, 1983, **220**(4602): 1148-1151.
- [28] 刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 等. 2012 年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(8): 2843-2850.
- [29] Zhuang H, Chan C K, Fang M, *et al.* Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(6): 843-853.
- [30] 徐宏辉, 王跃思, 温天雪, 等. 北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(1): 14-19.
- [31] 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.
- [32] Wang X F, Wang W X, Yang L X, *et al.* The secondary formation of inorganic aerosols in the droplet mode through heterogeneous aqueous reactions under haze conditions [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **63**: 68-76.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPY/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrite	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yan, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jinxi Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-jian, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行