ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 9 期
2018 年 9 月 15 日

目 次

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测 …… 黄成, 安静宇, 鲁君(3965)
基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率 …… 李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞(3976)
上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析 …… 杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希(3987)
广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单 …… 孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启(3995)
重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布 …… 李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜(4002)
济南市夏、冬季 $PM_{2.5}$ 中化学组分的季节变化特征及来源解析 …… 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰(4014)
聊城冬季一重污染过程 $PM_{2.5}$ 污染特征及成因分析 …… 张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰(4026)
夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量 …… 王楠, 马淼, 石金辉, 高会旺, 姚小红(4034)
晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析 …… 杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林(4042)
北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价 …… 熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛(4051)
合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析 …… 孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏桢, 王凤(4060)
填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质 …… 李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静(4070)
北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征 …… 李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来(4078)
基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析 …… 高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王滨, 滕彦国, 王金生(4086)
透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估 …… 宫曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇(4096)
黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析 …… 赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸(4105)
黄河干流宁蒙段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性 …… 席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若绮, 崔锋(4114)
伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比 …… 李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛(4122)
马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素 …… 王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡(4132)
柳江盆地浅层地下水硝酸型水特征和成因分析 …… 徐进, 何江涛, 彭聪, 曾颖(4142)
地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性 …… 张雯, 尹琳, 周念清(4150)
三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征 …… 张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁(4161)
蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算 …… 刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明(4169)
锆改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响 …… 何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静(4179)
洱海流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响 …… 李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧姝(4189)
我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应 …… 聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼(4199)
东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响 …… 储瑜, 何肖微, 曾巾, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙(4206)
处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程 …… 汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进(4215)
华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征 …… 胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征(4222)
制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征 …… 花莉, 李璐, 杨春燕(4229)
人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较 …… 赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹(4236)
城市污水管网中不同生化作用的基质流向 …… 姚翔译, 石烜, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌(4242)
微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性 …… 王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺酰淑, 王磊(4249)
UV 强化草酸络合 Fe^{3+} 活化过硫酸盐氧化降解苯胺 …… 韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国(4257)
焦化废水 A/O^2 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析 …… 吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环(4265)
长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响 …… 俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧(4274)
NaCl 盐度对 A^2/O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响 …… 张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成(4281)
温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响 …… 陈方敏, 金润, 袁砚, 李祥, 黄勇, 顾澄伟(4289)
游离氨(FA)对氨氧化菌(AOB)活性抑制动力学试验 …… 孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓(4294)
HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响 …… 安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志(4302)
长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复 …… 李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲(4310)
广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析 …… 宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌(4317)
紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应 …… 罗梅, 田冬, 高明, 黄容(4327)
秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响 …… 李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳(4338)
低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力 …… 谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉(4348)
臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响 …… 周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殷波(4359)
再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响 …… 韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢(4366)
黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险 …… 李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇(4375)
村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析 …… 靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小卉, 於俊颖, 杨惠媛(4385)
《环境科学》征订启事(3986) 《环境科学》征稿简则(4050) 信息(4085, 4104, 4337)

重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布

李彦沛[1], 郝庆菊[1], 温天雪[2], 吉东生[2], 刘子锐[2], 王跃思[2], 江长胜[1*]
(1. 西南大学资源环境学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 2. 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)

摘要: 为了研究重庆市北碚区城区气溶胶中水溶性无机离子的浓度和分布特征, 于 2014 年 3 月~2015 年 2 月利用安德森采样器连续采集大气气溶胶分级样品, 并用离子色谱法分析了不同粒径(9.00、5.80、4.70、3.30、2.10、1.10、0.65 和 0.43 μm)中 Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、F^-、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-} 这 9 种水溶性无机离子. 结果表明, SO_4^{2-}、NH_4^+、NO_3^-、Cl^-、Na^+、K^+ 主要分布在细粒子中, Mg^{2+}、Ca^{2+}、F^- 主要分布在粗粒子中. SNA(SO_4^{2-}、NH_4^+ 和 NO_3^- 三者的简称) 呈明显单峰型分布, 其峰值均出现在 0.65~1.10 μm 的液滴模态, 且在细粒子中主要以 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 形式存在. SO_4^{2-} 的形成主要来自云内过程, 部分来自 SO_2 的氧化. Na^+、Cl^-、Mg^{2+} 在粗、细粒子中呈双峰型分布; K^+ 在 0.43~1.10 μm 呈单峰型分布; F^-、Ca^{2+} 在粗粒子中出现峰值. 观测期间, $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中总水溶性离子的年均质量浓度分别为(32.68±15.28) μg·m^{-3}和(48.01±19.66) μg·m^{-3}, 且浓度具有相似季节变化特征, 均表现为冬季>春季>夏季>秋季. 大部分离子(Na^+、NH_4^+、K^+、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-})浓度表现为冬春季偏高, 夏秋季偏低; 而少数离子(F^-、Mg^{2+}、Ca^{2+})浓度在秋季最低, 其他季节浓度变化稍有不同. SNA 是 $PM_{2.1}$ 中最主要的水溶性离子; 而 $PM_{9.0}$ 中水溶性离子的主要成分除了 SNA 外, 还包括 Ca^{2+}. $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中阳离子总浓度明显高于阴离子, 且不同离子间均具有一定的相关性. 主成分分析结果表明, 该地区水溶性离子的主要来源包括机动车尾气的排放源、燃烧源、土壤源和建筑道路扬尘. 分析气象因素的影响, 发现气温对二次离子的生成有明显关系($P<0.05$), 而相对湿度、风速的影响则不显著($P>0.05$).

关键词: 水溶性离子; $PM_{2.1}$; $PM_{9.0}$; 季节变化; 粒径分布
中图分类号: X513 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)09-4002-12 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201712077

Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing

LI Yan-pei[1], HAO Qing-ju[1], WEN Tian-xue[2], JI Dong-sheng[2], LIU Zi-rui[2], WANG Yue-si[2], JIANG Chang-sheng[1*]
(1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to study the concentration and distribution characteristics of water-soluble inorganic ions in aerosol particles of the Beibei district of Chongqing, aerosol samples were collected with an Andersen cascade impactor between March 2014 and February 2015. Water-soluble inorganic ions, including Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, F^-, Cl^-, NO_3^-, and SO_4^{2-} were determined for different particle sizes (9.00, 5.80, 4.70, 3.30, 2.10, 1.10, 0.65, and 0.43 μm) using the ion chromatography method. Results showed that SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-, Cl^-, Na^+, and K^+ were mainly distributed in fine particles, while Mg^{2+}, Ca^{2+}, and F^- were mainly present in coarse particles. SNA (SO_4^{2-}, NH_4^+, and NO_3^-) exhibited clear unimodal distribution, with peaks in the droplet mode of 0.65-1.10 μm, mainly present in the form of $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4NO_3 in fine particles. The formation of SO_4^{2-} is mainly attributed to in-cloud processes and partly to oxidation of SO_2. Na^+, Cl^-, and Mg^{2+} exhibited bimodal distribution in coarse and fine particles; K^+ was a single peak distribution in the range of 0.43-1.10 μm, while peaks of F^- and Ca^{2+} concentrations were in coarse particles. Average annual concentrations of total water-soluble ions in $PM_{2.1}$ and $PM_{9.0}$ were (32.68±15.28) μg·m^{-3}and (48.01±19.66) μg·m^{-3} over the observation period. Seasonal variations of $PM_{2.1}$ and $PM_{9.0}$ concentrations decreased in the order of winter > spring > summer > autumn. This was the same for most ions, but a small number of ions (F^-, Mg^{2+} and Ca^{2+}) had a different pattern

收稿日期: 2017-12-10; **修订日期**: 2018-02-26
基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41230642); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA05100100); 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2015A013)
作者简介: 李彦沛(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境, E-mail: liyanpei828@sina.com
* 通信作者, E-mail: jiangcs@126.com

in the spring, summer, and winter. The SNA were the major components of water-soluble ions in $PM_{2.1}$, and Ca^{2+} was the major component of water-soluble ions in $PM_{9.0}$ besides SNA. The concentration of cations was significantly higher than that of anions' in $PM_{2.1}$ and $PM_{9.0}$, with a certain correlation between different ions. Emissions from motor vehicle exhaust, combustion processes, soil sources, and fugitive dust were the major sources of water-soluble ions in this area. The effect of air temperature on secondary ions is significant ($P<0.05$), but relative humidity and wind speed have no significant effect ($P>0.05$).

Key words: water-soluble ions; $PM_{2.1}$; $PM_{9.0}$; seasonal variation; size distribution

大气气溶胶(大气颗粒物)是指悬浮于大气中的固态和液态颗粒物的统称，其粒径通常分布在0.001～100 μm[1]. 气溶胶化学组成复杂，来源广泛，含有较多有毒有害物质，在空气中易发生物理化学反应[2]. 许多研究表明，气溶胶对粒子增长、气粒转化、去除机制、太阳辐射以及云凝结核的形成等都有影响，且在很大程度上取决于其粒径和化学成分[3,4]. 在环境中，气溶胶中最重要的产生过程主要包括以下几种模态：爱根模态(<0.1 μm)、冷凝模态(0.1～0.5 μm)、液滴模态(0.5～2.0 μm)和粗模态(>2.0 μm). 冷凝模态形成新的粒子，液滴模态发生云内过程或水相反应，而粗模态通常有不同的来源[5]. 水溶性离子是气溶胶的重要组成成分，主要由硫酸盐、硝酸盐、铵盐等物质组成，它们可利用自身吸湿性改变气溶胶的大小、数量、组分和寿命，影响颗粒物的粒径分布和云凝结核的形成[6,7]；且硝酸盐和硫酸盐又是最主要的消光成分之一，其浓度的增加会显著降低城市的能见度[8,9]. Cl^-、SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等可溶性阴离子是大气中主要的致酸离子[10,11]，其浓度会直接影响大气降水的酸度，进而影响全球气候和陆地环境. 水溶性离子也易溶于降水，会随降水在陆地环境中迁移[12,13]，还会与一些有毒有害物质(如 PAHS、砷等)发生协同作用，增强它们的溶解性，进而对人体健康造成更大的危害[14].

目前，关于气溶胶中水溶性离子污染特征的分析已成为国内外学者广泛研究的热点课题，并进行了大量研究[15～19]. 重庆是我国西南地区的工业重镇，也是我国重要的老工业基地，大气污染比较严重，素有“雾都”之称. 近年来，关于重庆市气溶胶中水溶性离子的污染状况已有一些报道，如：白莹[20]对缙云山 TSP 和 PM_{10} 中 8 种水溶性离子进行了季节变化和来源解析；陈敏等[21]对重庆主城区及背景点缙云山 $PM_{2.5}$ 中二次无机离子的污染特征进行了研究；张丹等[22]分析了重庆市主城区不同粒径颗粒物水溶性无机组分的特征；He 等[23]分析了北京和重庆城乡两地 $PM_{2.5}$ 中 8 种水溶性离子的季节变化；Tian 等[24]对重庆渝北区 $PM_{2.5}$ 中 5 种阳离子和 6 种阴离子进行了污染特征的分析. 但重庆已有的水溶性离子研究还不够全面，缺乏对粗、细粒子中各种水溶性离子的具体比较分析，且浓度季节变化时空差异较大，各离子所占粗、细粒子的比重也不尽相同. 因此，本文利用2014 年 3 月～2015 年 2 月重庆市北碚区城区气溶胶中水溶性离子的监测数据，研究 9 种主要水溶性离子的浓度变化、粒径分布和影响因素，有助于揭示颗粒物的污染来源、形成和转化机制，分析其环境效应，以期为北碚区大气污染治理提供更加科学的依据.

1　材料与方法

1.1　采样地点和时间

采样点位于重庆市北碚区西南大学资源环境学院楼顶(29°48′43″N，106°24′58″E)，距地面约 35 m，站点附近地形平坦、起伏小，受局地环流影响也较小，周围 5 km 内多为文教、行政和居民区，没有明显的局地排放源和高大建筑物. 采样时间为2014 年 3 月～2015 年 2 月，从 2014 年 3 月 3 日开始，采样频次一周一次，采样时段从当日上午11:00到第三日上午 11:00，每次采样时长 48 h.

1.2　采样方法

在采样点安装 Andersen 撞击式分级采样器(Andersen，Series20-800)采集北碚城区气溶胶样品，粒子的 50% 切割等效空气动力学粒径(EAD)分别为 9.00、5.80、4.70、3.30、2.10、1.10、0.65 和 0.43 μm，采样滤膜使用直径 81 mm 的纤维素聚酯膜(美国热电公司). 使用前将纤维素聚酯膜在马弗炉中以 800℃条件下预焙烧 2 h 以去除所有的有机物，冷却后放入恒温恒湿培养箱中平衡 72 h(温度：25℃ ±3℃，湿度：22% ±3%). 采样前用标准流量计对采样泵进行流量校准，以确保采样过程中流量稳定在 28.30 $L\cdot min^{-1}$. 采样结束后，样品滤膜立即在 -20℃的冷冻箱中储存以减少半挥发性化合物的损失. 每次收集样品后对采样器进行超声清洗并烘干，留待第 2 d 使用. 为保证数据精确可靠，对每套样品的空白膜进行分析，且每 10 个样品随机抽取一个进行平行分析，前后误差在 10% 内可再

进行后续样品分析[25]. 实验期间, 扣除滤膜的损坏, 共获得有效样品 44 组, 滤膜 396 张.

1.3 样品分析

样品分析时取滤膜的 1/2 于塑料瓶中, 加入 30.00 mL 去离子水(18.20 MΩ·cm), 超声 30 min 浸提样品中的水溶性组分. 浸提液通过过滤(滤膜孔径 0.45 μm, 德国 Membrana 公司, Micro PES)后, 使用 ICS-90 离子色谱(美国戴安公司)分析滤液中阳离子(Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+})和阴离子(F^-、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-})的质量浓度. 阳离子检测采用 CS12A 色谱柱, CSRS Ⅱ 抑制器, 淋洗液为 22.00 mmol·L^{-1} 的甲磺酸(MSA), 流速为 1.00 mL·min^{-1}. 阴离子检测采用 Dionex AS14A 分离柱, AMMS Ⅲ 抑制器, 淋洗液为 1.00 mmol·L^{-1} 的 $NaHCO_3$ 和 3.50 mmol·L^{-1} 的 Na_2CO_3, 流速为 1.00 mL·min^{-1}. 通过内标法和外标法进行质量控制. 外标法是通过每周用外标曲线来定量离子, 每天使用一次痕量校准标准溶液来检查曲线. 内标法是通过 LiF 溶液来控制. 离子检测限通过把 1 g·L^{-1} 的离子标准溶液稀释到 1 mg·L^{-1}, 然后逐渐稀释, 直到 IC 检测出的各离子峰高约为 3 倍噪声峰高为止. 取一个稀释浓度, 重复测定 6 次, 求出标准差, 3 倍标准差对应的各离子浓度即为检测限[26, 27]. Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、F^-、Cl^-、NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的检测限分别为: 0.001、0.001、0.002、0.001、0.003、0.001、0.002、0.005 和 0.004 mg·L^{-1}, 分析方法参见文献[28].

1.4 数据分析

用 Origin 9.1 绘图探究 9 种水溶性离子的粒径分布规律和季节变化特征. 用 SPSS 17.0 进行统计学分析, 采用 Pearson 相关系数对 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中 9 种水溶性离子进行相关性分析, 揭示离子间的结合方式, 推断其物质来源和影响因素; 采用主成分分析法(PCA)分别对 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中各离子进行归类分析, 探究当地水溶性离子的主要污染来源.

2 结果与讨论

2.1 气溶胶中水溶性离子的粒径分布

北碚城区气溶胶中 9 种水溶性离子的粒径分布特征如图 1 所示. 为了分析各水溶性离子在粗、细粒子中的含量, 将所采集到的 9 个粒径段的气溶胶成分分成两部分, Anderson 采样器的 0 ~ 4 级累加(>2.10 μm)得到粗粒子部分浓度, 5 ~ 8 级累加

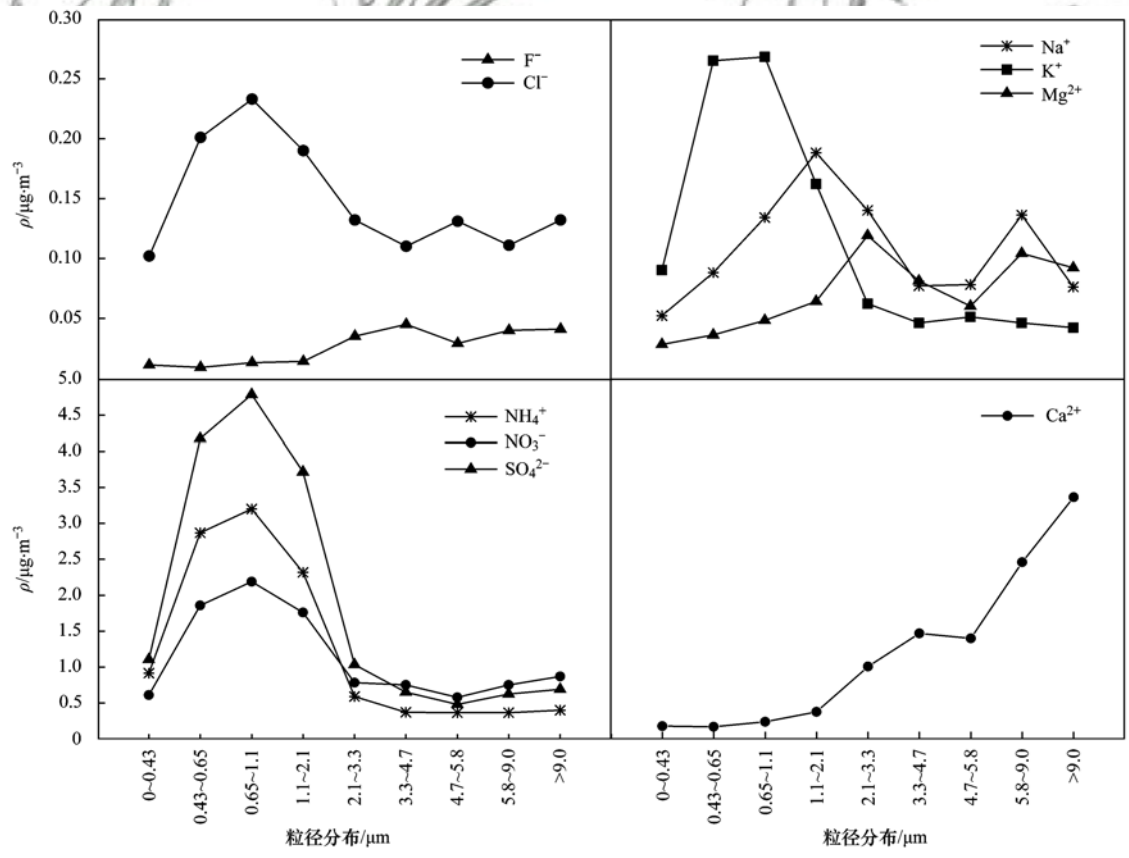

图 1 气溶胶中各水溶性离子的粒径分布

Fig. 1 Size distributions of water-soluble ions in aerosol

(<2.10 μm)得到细粒子部分浓度. 从图 1 可以看出, 9 种离子的粒径分布规律不尽相同. 其中, SO_4^{2-}、NH_4^+、NO_3^-、Cl^-、Na^+、K^+较多地分布在细粒子中, 而 Mg^{2+}、Ca^{2+}、F^-则较多地分布在粗粒子中. 根据离子浓度粒径分布的相似性, 可以将 9 种水溶性离子分为 3 类:①在细粒子中出现峰值的单峰型分布: SO_4^{2-}、NH_4^+、NO_3^-、K^+; ②在粗粒子中出现峰值的单峰型分布: F^-、Ca^{2+}; ③在粗、细粒子中分别出现峰值的双峰型分布: Na^+、Cl^-、Mg^{2+}.

2.1.1　一次离子的粒径分布特征及分析

由图 1 可知, Na^+主要分布在细粒子中, 呈双峰型分布, 其峰值分别出现在 1.10 ~ 2.10 μm 和 5.80 ~ 9.00 μm 的粒径段, 第一个峰值大于第二个峰值, 与北京[29]和保定地区[30] Na^+分布相似, 但两个峰值出现在粗、细粒子中的粒径段有所差别. 细粒子中的 Na^+主要来自人为源, 而粗粒子中的 Na^+主要来自风沙扬尘和海洋源[31,32]. 重庆属于内陆地区, 海洋源较少, 主要以化石燃料燃烧为主, 因此 Na^+主要分布在细粒子中, 粗粒子中的峰值来自非海洋源的风沙扬尘.

K^+呈单峰型分布, 其峰值主要出现在 0.43 ~ 1.10 μm 的粒径段, 与太原[33]地区 K^+分布大体相同, 与厦门[34]地区呈双峰型分布(峰值分别在 0.43 ~ 0.65 μm、3.30 ~ 4.70 μm 粒径段)有较大差别. 细粒子中的 K^+主要来源于秸秆等生物质燃烧, 粗粒子中的 K^+主要来源于土壤和海盐[35,36]. 北碚城区特有的山地地形(以低山为主, 远离海洋, 地势起伏大, 山体核部由三迭系嘉陵江组灰岩组成, 呈“一山一槽二岭”形态)和附近较频繁的农业活动(以水稻、玉米、小麦种植业为主的居民自给农业), 是 K^+主要分布在 1.00 μm 以下细粒子中的主要原因.

Mg^{2+}呈双峰型分布, 分别在 2.10 ~ 3.30 μm 和 5.80 ~ 9.00 μm 粒径段出现峰值, 且峰值均出现在粗粒子中; 而 Ca^{2+}的质量浓度随粒径的增大而不断增大, 在 9.00 μm 处取得浓度最大值 2.46 $\mu g \cdot m^{-3}$. Mg^{2+}和 Ca^{2+}浓度大多分布在粗粒子中, 这与它们的主要来源(道路、建筑扬尘和土壤)有很大关系. 造成北碚城区 Ca^{2+}粒径分布特征的主要原因可能和近几年城市化的不断发展有关, 水泥、石灰等建材的大量使用, 造成粗粒子中的 Ca^{2+}不断增加. 这与拉萨地区[37] Mg^{2+}和 Ca^{2+}的粒径分布大体一致; 而与北京地区[3]、鼎湖山[38] Mg^{2+}和 Ca^{2+}的浓度单峰值分别出现在 3.30 ~ 4.70 μm 和 4.70 ~ 5.80 μm 存在较大差异. 由于两个采样点(鼎湖山森林生态系统定位研究站、北京沙岭村向阳菜场菜地)远离市中心, 周围无明显施工工程和沙尘天气; 而 Wan 等[37]研究的拉萨地区采样点和本文采样点附近为文教、行政和居民区, 临近交通要道, 观测期间附近建筑、道路施工频繁, 这可能是造成差异的主要原因.

F^-呈单峰型分布, 主要分布在粗粒子中, 在 3.30 ~ 4.70 μm 处出现峰值, 与南京地区 F^-的分布特征类似[39]. 北碚气溶胶中 F^-浓度相对较少, 在此不做过多分析.

Cl^-呈双峰型分布, 在 0.65 ~ 1.10 μm 和 4.70 ~ 5.80 μm 出现峰值, 且第一个峰值远大于第二个峰值, 主要分布在细粒子中, 说明其主要来源于电厂、焚烧炉等燃烧过程、机动车尾气排放等人为源, 与同为内陆城市北京[6]地区 Cl^-的粒径分布特征大体相同, 而与台中地区[40] Cl^-的分布特征有所差别. 处于液滴模态(0.65 ~ 2.10 μm)的 Cl^-与 NH_4^+分布规律大体一致, 且与其他离子相比, NH_4^+对 Cl^-的相关性最好($r = 0.76$), 所以 NH_4Cl 可能是 Cl^-在 0.65 ~ 2.10 μm 粒径段的主要形式.

2.1.2　二次离子的粒径分布特征及分析

从图 1 可以看出, SNA 的粒径分布规律大体相同, 呈明显单峰型分布, 其峰值均出现在 0.65 ~ 1.10 μm 粒径段, 说明三者关系比较密切; 且三者占细粒子中总水溶性离子的比重高达 90.29%, 是细粒子的主要成分. 这与京津冀地区[41] SNA 的粒径分布有所不同(呈双峰型, 分布在 0.43 ~ 1.10 μm、4.70 ~ 5.80 μm 的粒径段).

SO_4^{2-} 主要分布在 0.43 ~ 2.10 μm 粒径段, 以液滴模态分布为主, 少部分以冷凝模态分布, 其分布特征与临安[42]地区相类似. 液滴模态分布主要归因于云内过程, 因为由硫酸盐生成的(气相/液相)气溶胶或水蒸气的增加引起冷凝模式颗粒的增长不能解释液滴模态的存在[43]. 全年较高的降水量(1 461.30 mm)和相对湿度(RH > 75%), 表明硫酸盐的云内形成可能是重要的硫酸盐形成过程. 冷凝模式的分布可能是由于重庆部分季节较高的温度和光照(如夏季, 平均气温:27.16℃, 最大日照时数:326.7 h)有利于 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化. 因此, SO_4^{2-} 在 0.43 ~ 0.65 μm 范围内的模态分布可能主要来自 SO_2 的氧化以及随后的吸湿性生长[44].

NH_4^+ 也主要分布在 0.43 ~ 2.10 μm 的液滴模

态下，其粒径分布规律与于阳春[35]对济南市气溶胶的研究结果相一致. NH_4^+ 在细粒子中的分布比例高达81.63%，表明其主要来源于农业、工业、养殖业等人为源释放的 NH_3[37]. NH_3 主要与 H_2SO_4、HNO_3 和 HCl 等酸性气体反应生成 $(NH_4)_2SO_4$、NH_4HSO_4、NH_4NO_3 和 NH_4Cl. 由于 SO_4^{2-}、NO_3^- 浓度较高，SNA 在 0.43 ~2.10 μm 的粒径段具有较好的一致性，且细粒子中 $NH_4^+/(SO_4^{2-}+NO_3^-)$ 的浓度比值为 1.32 (>1.0)，表明 SO_4^{2-} 完全被 NH_4^+ 中和，可推断出细粒子 NH_4^+ 中主要以 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 形式存在[45].

气溶胶中 NO_3^- 的粒径分布主要受 $HNO_3(g)+NH_3(g)\rightleftharpoons NH_4NO_3(s, aq)$ 热力学平衡过程的影响[28]. 当热力学平衡有利于 $NH_4NO_3(s, aq)$ 形成时，HNO_3 与 NH_4^+ 反应生成细粒子模态的硝酸盐；而 $NH_4NO_3(s, aq)$ 形成受阻时，NO_3^- 主要与地壳物质(Ca^{2+}、Mg^{2+})、海盐(Na^+、K^+)等结合生成粗粒子模态的硝酸盐[38]. 由于 NO_3^- 主要分布在 0.43 ~2.10 μm 的液滴模态中，可推断出 NO_3^- 在气溶胶中主要以 NH_4NO_3 形式存在，与曹润芳等[33]研究的太原市气溶胶中 NO_3^- 的粒径分布大体一致. 此外，粗粒子中 NO_3^- 的粒径分布与 Ca^{2+} 相似，且 Ca^{2+} 浓度较高，可推断出粗粒子中 NO_3^- 主要以 $Ca(NO_3)_2$ 形式存在.

2.2 气溶胶中水溶性离子浓度的季节变化特征

为了全文统一，本文定义 $PM_{2.1}$ 为粒径≤2.1 μm 的气溶胶粒子，$PM_{9.0}$ 为粒径≤9.0 μm 的气溶胶粒子. Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、F^-、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-} 共 9 种水溶性离子的各季节质量浓度如表 1 和表 2 所示.

表 1 $PM_{2.1}$ 中水溶性组分的季节变化/μg·m^{-3}

Table 1 Seasonal variations in water-soluble components of $PM_{2.1}$/μg·m^{-3}

项目	总离子浓度	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
春季	36.87	0.67	9.91	0.96	0.17	1.40	0.06	1.12	6.80	15.76
夏季	23.85	0.31	6.37	0.43	0.23	1.01	0.06	0.25	2.87	12.34
秋季	22.00	0.31	6.74	0.49	0.06	0.54	0.01	0.35	3.84	9.66
冬季	43.33	0.49	13.04	1.14	0.23	0.74	0.03	0.99	10.98	15.70
年均值	32.68	0.47	9.30	0.79	0.18	0.96	0.05	0.73	6.42	13.78

表 2 $PM_{9.0}$ 中水溶性组分的季节变化/μg·m^{-3}

Table 2 Seasonal variations in water-soluble components of $PM_{9.0}$/μg·m^{-3}

项目	总离子浓度	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
春季	56.17	1.41	11.59	1.26	0.71	8.15	0.31	2.13	11.07	19.52
夏季	35.88	0.47	7.39	0.63	0.63	6.39	0.14	0.66	5.44	14.13
秋季	33.01	0.64	8.43	0.56	0.19	5.23	0.08	0.48	5.28	12.13
冬季	60.27	0.92	15.38	1.35	0.54	8.60	0.19	1.19	13.53	18.58
年均值	48.01	0.90	11.00	1.00	0.55	7.30	0.20	1.21	9.28	16.57

由表 1 可知，采样期间 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中总水溶性离子的年均浓度分别为 (32.68 ± 15.28) μg·m^{-3} 和 (48.01 ± 19.66) μg·m^{-3}，与重庆已有的研究相比[22, 23]，北碚城区总水溶性离子浓度有所降低，污染水平有所减小. SNA (SO_4^{2-}、NH_4^+ 和 NO_3^- 三者的简称) 是 $PM_{2.1}$ 中水溶性无机盐的主要成分，SO_4^{2-}、NH_4^+ 和 NO_3^- 分别占 42.17%、28.48% 和 19.64%，合计为 90.29%；而 $PM_{9.0}$ 中除了以上 3 种离子外，Ca^{2+} 也是重要成分，SO_4^{2-}、NH_4^+、NO_3^- 和 Ca^{2+} 的占比分别为 34.51%、22.91%、19.33% 和 15.21%.

$PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中总水溶性离子的浓度具有相同的季节变化趋势，均为冬季 > 春季 > 夏季 > 秋季. 这与重庆市主城区[22] $PM_{1.0}$、$PM_{2.5}$、PM_{10} 中和长白山[46] $PM_{2.5}$ 中水溶性离子浓度的季节变化大体一致；与西安市[47]和邯郸市[48] $PM_{2.5}$ 中水溶性离子季节变化有所差别. 北碚城区水溶性离子冬季浓度最大，主要原因是该季节降雨偏少，降水量小(春季：418.20 mm，夏季：598.70 mm，秋季：394.90 mm，冬季：49.50 mm)，只占年降水量的 3.39%，不利于大气中水溶性组分的吸附，且大气层较为稳定，风速较低，不利于污染物的扩散；夏秋两季浓度相对较小，主要原因是 5 ~10 月是重庆的雨季，降水较多，相对湿度较大，气溶胶中水溶性组分容易被水汽吸收，并随雨水降落到地表，进而降低在大气中的含量[27, 49].

$PM_{2.1}$ 中 $\rho(Na^+)$、$\rho(NH_4^+)$、$\rho(K^+)$、$\rho(Cl^-)$、

$\rho(NO_3^-)$、$\rho(SO_4^{2-})$均表现为冬、春季偏高，夏、秋季偏低的趋势；$\rho(Mg^{2+})$表现为夏冬季最高，秋季最低；$\rho(F^-)$、$\rho(Ca^{2+})$表现为春夏季偏高，秋季最低. 而 $PM_{9.0}$中除$\rho(Mg^{2+})$表现为春季 >夏季 >冬季 >秋季，$\rho(F^-)$、$\rho(Ca^{2+})$表现为冬春季大于夏秋季以外，其他离子的浓度季节变化大体与 $PM_{2.1}$一致.

SO_4^{2-} 是由 SO_2 在大气中经均相和非均相反应氧化而来[20]. 夏季高温均相反应占主导，有利于 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化，但按其总量计算，大气气溶胶浓度冬季最高、夏季最低，冬季载带的 SO_4^{2-} 浓度也随之较高，且重庆冬季 RH > 75%，非均相反应占主导，SO_4^{2-} 浓度与气溶胶浓度水平相一致[50]. NH_4^+ 与化肥施用、秸秆燃烧等农业活动有关[35, 37]，北碚城区农作物主要在冬春季节(播种或生长季)施加氮肥，氮肥的施用会促进土壤氨的挥发，进而在大气生成更多的 NH_4^+；秸秆燃烧主要出现在夏秋季节，但夏秋季气温较高，降水较多，雨水的冲刷作用不利于 NH_4^+ 在气溶胶中以水溶性无机离子的形式存在，因此这些是 NH_4^+ 浓度在冬春季偏高、夏秋季偏低的主要原因. $PM_{2.1}$中，NH_4^+ 和 NO_3^- 的夏季浓度最低. 细颗粒态的 NO_3^- 在大气中主要以 NH_4NO_3 的形式存在，与空气温度呈显著负相关(P <0.01)，如表 6. 夏季温度较高(T = 27.16℃)，NH_4NO_3 的热稳定性较差，容易受热分解释放出 NH_3 和 NO_x 等气体，导致细颗粒物中 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度降低[51]. 此外，由于采样时间为 48 h，经历了完整的一天，夏季采样时，中午等高温环境也会造成 NH_4NO_3 等易挥发组分的损失，导致测得的夏季 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度偏低. 冬季 NO_3^- 浓度明显高于其他季节，这可能是由于颗粒态的 NO_3^- 以挥发性组分为主，易受冬季温度的影响，相对较低的温度和较高的 NO_x 排放量都有利于 NO_3^- 气溶胶的形成[33]. 同时，北碚城区冬春季大气层结构较为稳定，逆温现象显著，有助于 SNA 的转化，从而导致冬春两季浓度偏高.

$PM_{9.0}$中 Mg^{2+}、Ca^{2+} 的浓度远大于 $PM_{2.1}$中的浓度，说明 Mg^{2+}、Ca^{2+} 主要存在于粗粒子中，而 Mg^{2+}、Ca^{2+} 主要来自于建筑工地施工中的扬尘[45]. 重庆 2014 年秋季平均降水量较常年偏多 1 倍，日照数偏少，相对湿度较大(RH = 82.97%)，引起的湿沉降过程对空气中的扬尘有一定的清除作用，加上秋季风速(1.21 $m \cdot s^{-1}$)偏低不利于扬尘扩散到空气中，这些可能是 Mg^{2+}、Ca^{2+} 秋季偏低、其他季节偏高的主要原因.

K^+ 与 NH_4^+ 的季节变化趋势大体相同，可能都来源于化肥施用、秸秆燃烧等农业活动. Cl^- 的春冬季浓度明显高于夏季，可能是因为夏季气溶胶中的 NaCl、KCl 与大气中酸性气体反应生成气态的 HCl，导致$\rho(Cl^-)$夏季偏低[35]. Na^+ 可能与土壤风沙扬尘有关[23]，而 2014 年夏秋季降水较多、相对湿度大，对扬尘有一定的清除冲刷作用，这可能是 Na^+ 夏秋季浓度较低的主要原因.

2.3　阴阳离子平衡和离子相关性

大气气溶胶的酸碱度对降水的 pH 值有重要影响，它可能引起降水的酸化，也可能对降水的酸性起到中和作用[52]. 有研究表明，水溶性离子中 NH_4^+、K^+、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+} 等阳离子可以增加气溶胶的 pH 值；而 NO_3^-、SO_4^{2-}、F^-、Cl^- 等阴离子可以减少气溶胶的 pH 值[53]. 阴、阳离子的电荷当量计算公式分别为式(1)、(2)：

$$\mathrm{AE(anion\ equivalent)} = \frac{\rho(F^-)}{19} + \frac{\rho(Cl^-)}{35.5} + \frac{\rho(NO_3^-)}{62} + \frac{\rho(SO_4^{2-})}{48} \quad (1)$$

$$\mathrm{CE(cation\ equivalent)} = \frac{\rho(Na^+)}{23} + \frac{\rho(NH_4^+)}{18} + \frac{\rho(K^+)}{39} + \frac{\rho(Mg^{2+})}{12} + \frac{\rho(Ca^{2+})}{20} \quad (2)$$

离子间的相关性分析一方面可以揭示气溶胶中离子间的结合方式，另一方面也能大致推断其物质来源. 本文比较了 $PM_{2.1}$和 $PM_{9.0}$中 9 种水溶性离子之间的相关性，不同离子间的相关系数如表 3、表 4 所示.

由表 3、表 4 可知，阴阳离子的相关性均十分显著，表明所测数据有效. 全年 $PM_{2.1}$中 AE/CE 为 0.67，$PM_{9.0}$中该比值为 0.49，阳离子总浓度明显高于阴离子，表明该地区气溶胶中阴离子相对亏损，与 2010 年缙云山地区[20] TSP 中阴离子总浓度高于阳离子浓度具有较大差别. 根据国内外研究成果，分析其原因：①可能受分析方法的限制，离子色谱法无法对 CO_3^{2-}、HCO_3^- 等阴根离子进行测定[26, 37, 48, 54]，而以往的研究观察到亚洲粉尘中碳酸盐的存在是重要的，因为它会为 SO_2 和 NO_x 的非均相反应提供场所[55]；②粗粒子中 AE/CE 比值较低，可能是由于本地排放的碱性粉尘中和所致[29]. 近年来北碚城区建筑、道路扬尘较多，导致气溶胶

表 3 $PM_{2.1}$ 中水溶性离子间的相关系数矩阵[1)]

Table 3 Correlation coefficients matrix for concentrations of water-soluble ions in $PM_{2.1}$

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	总阳离子	总阴离子
Na^+	1.00	0.37 *	0.14	0.10	0.18	0.21	0.35 *	0.35 *	0.53 **	0.44 **	0.51 **
NH_4^+		1.00	0.64 **	0.13	0.06	0.22	0.76 **	0.91 **	0.82 **	0.99 **	0.94 **
K^+			1.00	0.18	0.23	0.19	0.54 **	0.71 **	0.51 **	0.68 **	0.65 **
Mg^{2+}				1.00	0.41 **	0.25	0.07	0.24	0.23	0.21	0.25
Ca^{2+}					1.00	0.28	0.21	0.05	0.21	0.18	0.17
F^-						1.00	0.21	0.15	0.39 **	0.27	0.34 *
Cl^-							1.00	0.70 **	0.49 **	0.78 **	0.68 **
NO_3^-								1.00	0.66 **	0.91 **	0.87 **
SO_4^{2-}									1.00	0.84 **	0.94 **
总阳离子										1.00	0.96 **
总阴离子											1.00

1) * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关; * * 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关

表 4 $PM_{9.0}$ 中水溶性离子间的相关系数矩阵[1)]

Table 4 Correlation coefficients matrix for concentrations of water-soluble ions in $PM_{9.0}$

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	总阳离子	总阴离子
Na^+	1.00	0.20	0.02	0.13	0.04	0.10	0.22	0.24	0.38 *	0.28	0.34 *
NH_4^+		1.00	0.57 **	0.08	0.26	0.52 **	0.57 **	0.89 **	0.79 **	0.87 **	0.89 **
K^+			1.00	0.11	0.32 *	0.55 **	0.43 **	0.68 **	0.50 **	0.59 **	0.63 **
Mg^{2+}				1.00	0.47 **	0.19	0.50 **	0.16	0.17	0.37 *	0.24
Ca^{2+}					1.00	0.49 **	0.31 *	0.37 *	0.39 **	0.68 **	0.43 **
F^-						1.00	0.67 **	0.55 **	0.53 **	0.63 **	0.64 **
Cl^-							1.00	0.57 **	0.46 **	0.62 **	0.64 **
NO_3^-								1.00	0.75 **	0.86 **	0.91 **
SO_4^{2-}									1.00	0.81 **	0.94 **
总阳离子										1.00	0.90 **
总阴离子											1.00

1) * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关; * * 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关

粗粒子中 Ca^{2+} 浓度逐渐增加, 高浓度的 Ca^{2+} 等碱性离子缓冲了气溶胶的酸度[51]; ③也可能与该年 NH_4^+ 浓度同比前几年[21~23]相对过剩, 且主要以碱性 NH_4^+ 形式存在有关[56]. 此外, 该年 $[NH_4^+]/[NO_3^-]+[SO_4^{2-}]$ 当量比在粗、细粒子中均大于 1 (分别为 1.23 和 1.32). 高的当量比表明 NH_4^+ 足以中和由 SO_2 和 NO_2 的二次转化形成的所有 SO_4^{2-} 和 NO_3^-[37].

SNA 之间的相关性在 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中都十分显著($r \geq 0.75$), 说明它们可能有相同的二次转化来源; 而 $PM_{2.1}$ 中二次离子 NH_4^+ 与 NO_3^- 的相关性则更为显著, 说明二者在细粒子中主要以 NH_4NO_3 形式存在. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在 $PM_{2.1}$ 中呈显著相关性, 而二者与其他离子的相关性均较差, 说明细粒子中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 可能具有相同来源. Na^+ 在不同粒子间呈现的结果差别较大, 在 $PM_{2.1}$ 中 Na^+ 与 Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-} 均具有较强相关性, 而在 $PM_{9.0}$ 中只与 SO_4^{2-} 具有较强的相关性($P<0.05$), 说明细粒子中 Na^+ 可能以 NaCl、$NaNO_3$、Na_2SO_4 等多种形式存在; 而在粗粒子中钠盐主要以 Na_2SO_4 形式存在. Cl^- 在 $PM_{9.0}$ 中与 Na^+ 相关性较弱, 与其他离子相关性较强, 说明粗离子中二者的来源不同, 而北碚地处内陆, 因此可以排除 Cl^- 和 Na^+ 具有海洋源. K^+ 和 NH_4^+ 在 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中的相关系数均较大($r>0.50$), 呈显著相关, 表明二者可能有相同的来源, 验证了前文 K^+ 与 NH_4^+ 的季节变化趋势大体相同的原因. F^- 在 $PM_{2.1}$ 中仅与 SO_4^{2-} 具有较强相关性, 说明细粒子中 F^- 可能与 SO_4^{2-} 具有相同来源.

总体来说, Na^+、NH_4^+、K^+、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-} 与总阴、阳离子的相关性在 $PM_{2.1}$ 中更强, 而 F^-、Mg^{2+}、Ca^{2+} 与总阴、阳离子的相关性在 $PM_{9.0}$ 中更强, 这就验证了前文 Na^+、NH_4^+、K^+、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-} 主要存在于细粒子中, 而 F^-、Mg^{2+}、Ca^{2+} 主要存在于粗粒子中.

2.4 气溶胶中水溶性离子的主成分分析

为了更好地探究北碚城区气溶胶中水溶性离子

的主要污染来源，采用主成分分析法(PCA)[57]分别对 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中 9 种水溶性离子进行归类分析，因子分析结果如表 5 所示.

在 $PM_{2.1}$ 中，筛选出方差贡献率较大的 2 个主要因子，解释了水溶性离子来源的 62.53%，其中因子 1 中 NH_4^+、NO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^-、K^+ 作用显著，其载荷系数均达到了 0.70 以上. SNA 主要为气态前体物经二次转化而来；Cl^-、K^+ 则主要来源于燃烧过程，表明因子 1 主要指向人为污染源排放的二次转化过程和燃烧源. 因子 2 中 Ca^{2+}、Mg^{2+}、F^- 的作用显著，其载荷系数也均达到 0.50 以上. Ca 是建筑材料的标识元素，且气溶胶中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 主要来源于建筑、道路的扬尘和土壤风沙. 因此，因子 2 主要指向扬尘和土壤源.

表 5　$PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中水溶性离子组分的因子分析结果

Table 5　Results of factor analysis of water-soluble ions in $PM_{2.1}$ and $PM_{9.0}$

离子组分	$PM_{2.1}$		$PM_{9.0}$		
	因子 1	因子 2	因子 1	因子 2	因子 3
Na^+	0.521	0.097	0.299	−0.069	0.890
NH_4^+	0.925	−0.283	0.852	−0.359	0.007
K^+	0.745	−0.098	0.722	−0.187	−0.350
Mg^{2+}	0.316	0.678	0.365	0.815	0.179
Ca^{2+}	0.298	0.739	0.554	0.531	−0.189
F^-	0.389	0.515	0.769	0.114	−0.233
Cl^-	0.789	−0.189	0.760	0.276	0.070
NO_3^-	0.892	−0.257	0.892	−0.268	−0.020
SO_4^{2-}	0.846	0.033	0.829	−0.227	0.197
方差贡献率/%	46.161	16.365	49.233	14.762	12.016
累计方差贡献率/%	46.161	62.526	49.233	63.995	76.011

在 $PM_{9.0}$ 中，筛选出方差贡献率较大的 3 个主要因子，解释了水溶性离子来源的 76.01%，其中因子 1 中 SNA 离子作用显著，其载荷系数都达到了 0.80 以上，说明因子 1 主要指向人为污染源排放的二次转化过程. 而因子 2 中主要以 Ca^{2+}、Mg^{2+} 作用显著，与 $PM_{2.1}$ 中因子 2 的分析结果大体相同. 因子 3 中仅有 Na^+ 作用十分显著，其载荷系数高达 0.89，Na^+ 一部分来自于海洋源，与 Cl^- 共存，另一部分主要与土壤风沙尘有关. 重庆北碚区为内陆地区，Na^+ 则主要来源于土壤风沙. 因此，因子 3 主要指向土壤源，则因子 2 可能主要指向建筑、道路施工中的扬尘.

主成分分析结果显示，$PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中因子 1 的贡献率都大大高于其他因子的贡献率，说明北碚城区气溶胶中水溶性离子主要来自机动车尾气的排放、化石燃料和生物质燃料的燃烧，且因子 1 中出现的最高载荷系数均是 SNA，说明人为和自然源释放的 NH_3、燃料燃烧排放的 NO_x 和 SO_2 在一定气象条件下反应生成的二次离子是水溶性离子的最重要来源. 此外，土壤风沙、建筑道路施工引起的扬尘对水溶性离子的产生也有一定的贡献.

2.5　影响气溶胶中水溶性二次离子的气象因素

由于气象条件对气溶胶中二次离子 SNA 的产生有很大影响，因此本文分析气象因素的影响有很大必要性. 表 6 展示了二次离子浓度与气象因素之间的相关性分析结果，图 2 是 $PM_{2.1}$ 中二次离子的质量浓度与气象参数月平均值变化趋势.

表 6　气溶胶中二次离子的浓度与气象因素之间的相关性系数

Table 6　Correlation coefficients between the concentration of secondary ions in aerosols and meteorological factors

二次离子	风速	气温	相对湿度
NH_4^+	−0.307 *	−0.575 **	−0.058
SO_4^{2-}	−0.176	−0.302 *	−0.193
NO_3^-	−0.222	−0.681 **	0.020

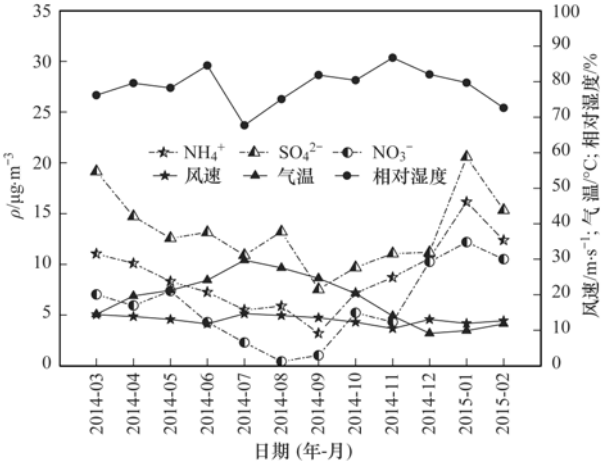

图 2　二次离子的质量浓度与气象参数月平均值变化趋势

Fig. 2　Change trend of concentrations of secondary ions and monthly mean of meteorological parameters

由表6可知，大气温度与二次离子组分的浓度在时间序列上呈负相关，表现为春夏季节随着环境气温的升高，组分浓度逐渐降低，而秋冬季节随着环境气温的降低，组分浓度逐渐回升，这与2013年对重庆主城区的研究结果相一致[21]. 表6也显示，3种二次离子与气温呈负相关关系，而 NH_4^+ 和 NO_3^- 受气温的影响更加显著，这是由于细粒子中 NO_3^- 主要以 NH_4NO_3 的形式存在，而 NH_4NO_3 的热稳定性较差，较高的环境气温会使其分解，释放出 NH_3 和 NO_x 等气体，导致 NH_4^+ 和 NO_3^- 离子浓度的降低[35].

由图2可以看出，夏季 NH_4^+、SO_4^{2-} 与大气相对湿度具有较好的一致性，这是由于较高的相对湿度有利于 NH_3、SO_2 向硫酸盐、铵盐的转化[58]. 然而，根据表6得出的结果，2014年全年相对湿度对二次离子各组分浓度的相关性较弱，且对 SO_4^{2-} 呈不显著负相关，与2013年重庆主城区[21]、北京[9]等地区的研究结果差别很大. 有研究表明[49,59]，当相对湿度在65.00% ~ 75.00%之间，气溶胶中 SO_4^{2-} 的平均浓度最高，高于这个湿度范围，SO_4^{2-} 的平均浓度会逐渐降低. 而本文中相对湿度的年均值为78.73%，高于75.00%，从而导致相对湿度与 SO_4^{2-} 浓度呈负相关关系. 而相关性系数较小可能是因为2014年降水量较大，在大气中易产生湿沉降过程，较强的降水导致相对湿度影响作用不明显. 此外，能见度和大气氧化性等气象因素对分析结果可能也有一定影响.

由图2和表6可知，风速对 SO_4^{2-}、NO_3^- 浓度的影响不大，且均呈较弱负相关，与2013年重庆主城区[21]的研究结果大体一致，与济南市[35]的研究结果有所差别. 呈负相关是因为较大的风速有利于二次离子在大气中的扩散，导致浓度降低；相关性较弱 可能是因2014年全年风速波动不大，年平均风速为(1.3 ± 0.37) $m \cdot s^{-1}$，一年很少几天风速超过2.00 $m \cdot s^{-1}$. 相比而言，风速对 NH_4^+ 的影响较显著($P < 0.05$)，这可能与铵盐易分解，在风速的推动下易挥发生成 NH_3 有关.

3 结论

(1) 9种水溶性离子的粒径分布不尽相同，其中 SO_4^{2-}、NH_4^+、NO_3^-、Cl^-、Na^+、K^+ 主要分布在细粒子中，Mg^{2+}、Ca^{2+}、F^- 主要分布在粗粒子中. SNA呈明显单峰型分布，主要分布在0.65 ~ 1.10 μm的液滴模态，以 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 形式存在. SO_4^{2-} 在液滴模态(0.50 ~ 2.00 μm)主要来自云内过程，在冷凝模态(0.43 ~ 0.50 μm)主要来自 SO_2 的氧化及其随后的吸湿性生长. Na^+、Cl^- 在粗、细粒子中呈双峰型分布，但出现峰值的粒径段有所不同，细粒子中氯盐主要以 NH_4Cl 形式存在，粗粒子中钠盐主要以 Na_2SO_4 形式存在；K^+ 呈单峰型，分布在0.43 ~ 1.10 μm；F^- 在3.30 ~ 4.70 μm处出现峰值；Ca^{2+} 浓度随粒径的增大而增加，在9.00 μm处取得浓度最大值(2.46 $\mu g \cdot m^{-3}$).

(2) 北碚城区 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中总水溶性离子的年均质量浓度分别为(32.68 ± 15.28) $\mu g \cdot m^{-3}$ 和(48.01 ± 19.66) $\mu g \cdot m^{-3}$，且在 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中具有相同季节变化特征，表现为冬季 > 春季 > 夏季 > 秋季. 其中大部分离子(Na^+、NH_4^+、K^+、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-})的浓度表现为冬春季偏高，夏秋季偏低；而少数离子(F^-、Mg^{2+}、Ca^{2+})的浓度在秋季最低，其他季节浓度变化稍有不同.

(3) $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中各阴阳离子之间均具有一定相关性，且阳离子总浓度明显高于阴离子. Na^+、NH_4^+、K^+、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-} 与总阴、阳离子的相关性在 $PM_{2.1}$ 中更强，F^-、Mg^{2+}、Ca^{2+} 与总阴、阳离子的相关性在 $PM_{9.0}$ 中更强，验证了结论(1)各离子粒径分布的规律.

(4) 北碚城区气溶胶中水溶性离子的来源主要有机动车尾气的排放源、化石燃料和生物质燃料的燃烧源、土壤风沙源和建筑道路扬尘等. 通过分析影响水溶性二次离子 SNA 的气象因素，发现环境气温对二次离子的产生有明显负相关性，且 NH_4^+ 和 NO_3^- 受气温影响更加显著；风速对 NO_3^-、SO_4^{2-} 影响不大，对 NH_4^+ 的影响呈较强负相关；而相对湿度对 SNA 影响则不显著.

参考文献：

[1] Yang C X, Peng X W, Huang W, *et al*. A time-stratified case-crossover study of fine particulate matter air pollution and mortality in Guangzhou, China[J]. International Archives of Occupational and Environmental Health, 2012, **85**(5): 579-585.

[2] 张智胜, 陶俊, 谢绍东, 等. 成都城区 $PM_{2.5}$ 季节污染特征及来源解析[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(11): 2947-2952.
Zhang Z S, Tao J, Xie S D, *et al*. Seasonal variations and source apportionment of $PM_{2.5}$ at urban area of Chengdu[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(11): 2947-2952.

[3] 赵鹏, 朱彤, 梁宝生, 等. 北京郊区农田夏季大气颗粒物质量和离子成分谱分布特征[J]. 环境科学, 2006, **27**(2): 193-199.

Zhao P, Zhu T, Liang B S, *et al*. Characteristics of mass distributions of aerosol particle and its inorganic water-soluble ions in summer over a suburb farmland in Beijing [J]. Environmental Science, 2006, **27**(2): 193-199.

[4] Zhou Y, Fu J S, Zhuang G S, *et al*. Risk-based prioritization among air pollution control strategies in the Yangtze River Delta, China[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, **118**(9): 1204-1210.

[5] Chen W H, Wang X M, Cohen J B, *et al*. Properties of aerosols and formation mechanisms over southern China during the monsoon season[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(20): 13271-13289.

[6] 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.
Xu H H, Wang Y S, Wen T X, *et al*. Size distributions and vertical distributions of water soluble ions of atmospheric aerosol in Beijing[J]. Environmental Science, 2007, **28**(1): 14-19.

[7] Yue D L, Zhong L J, Zhang T, *et al*. Particle growth and variation of cloud condensation nucleus activity on polluted days with new particle formation: a case study for regional air pollution in the PRD region, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2016, **16**(2): 323-335.

[8] Chen L W A, Chow J C, Doddridge B G, *et al*. Analysis of a summertime $PM_{2.5}$ and haze episode in the mid-Atlantic region [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2003, **53**(8): 946-956.

[9] Chen J, Qiu S S, Shang J, *et al*. Impact of relative humidity and water soluble constituents of $PM_{2.5}$ on visibility impairment in Beijing, China[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2014, **14**(1): 260-268.

[10] Kerminen V M, Hillamo R, Teinilä K, *et al*. Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(31): 5255-5265.

[11] 赵恒强, 何鹰, 郑晓玲, 等. 田湾核电站大气中水溶性阴离子的观测研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(11): 2563-2568.
Zhao H Q, He Y, Zheng X L, *et al*. Water-soluble anions of atmosphere on Tianwan Nuclear Power Station[J]. Environment Science, 2010, **31**(11): 2563-2568.

[12] 王春乙, 白月明. 臭氧和气溶胶浓度变化对农作物的影响研究[M]. 北京: 气象出版社, 2007: 170-175.
Wang C Y, Bai Y M. Research on the impact of ozone and aerosol concentration on crops [M]. Beijing: China Meteorological Press, 2007: 170-175.

[13] Shen Z X, Zhang L M, Cao J J, *et al*. Chemical composition, sources, and deposition fluxes of water-soluble inorganic ions obtained from precipitation chemistry measurements collected at an urban site in northwest China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, **14**(11): 3000-3008.

[14] Chueinta W, Hopke P K, Paatero P. Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(20): 3319-3329.

[15] Wang H B, Shooter D. Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(34): 6031-6040.

[16] 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.

[17] He Q S, Yan Y L, Guo L L, *et al*. Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ionic species in $PM_{2.5}$ in Taiyuan city, China[J]. Atmospheric Research, 2017, **184**: 48-55.

[18] Begam G R, Vachaspati C V, Ahammed Y N, *et al*. Seasonal characteristics of water-soluble inorganic ions and carbonaceous aerosols in total suspended particulate matter at a rural semi-arid site, Kadapa (India)[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **24**(2): 1719-1734.

[19] 曹双, 吴丹, 陈利珍, 等. 中国大气气溶胶中水溶性离子的污染特征[J]. 环境科学与技术, 2016, **39**(8): 103-115.
Cao S, Wu D, Chen L Z, *et al*. Characteristics of water-soluble inorganic ions of aerosol in China: a review[J]. Environmental Science & Technology, 2016, **39**(8): 103-115.

[20] 白莹. 缙云山气溶胶粒子质量浓度和水溶性离子特征研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011.
Bai Y. Study of aerosol particles' quality concentration and water-soluble compounds in Jinyun Mountain [D]. Chongqing: Southwest University, 2011.

[21] 陈敏, 周志恩, 张丹, 等. 重庆主城区 $PM_{2.5}$ 二次无机气溶胶组分污染特征研究[A]. 见: 2015 年中国环境科学学会学术年会论文集[C]. 北京: 中国环境科学学会, 2015: 3084-3090.

[22] 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.

[23] He K, Zhao Q, Ma Y, *et al*. Spatial and seasonal variability of $PM_{2.5}$ acidity at two Chinese megacities: insights into the formation of secondary inorganic aerosols [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2012, **12**(3): 25557-25603.

[24] Tian M, Wang H B, Chen Y, *et al*. Highly time-resolved characterization of water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ in a humid and acidic mega city in Sichuan Basin, China [J]. Science of the Total Environment, 2017, **580**: 224-234.

[25] Wang L, Ji D S, Li Y, *et al*. The impact of relative humidity on the size distribution and chemical processes of major water-soluble inorganic ions in the megacity of Chongqing, China [J]. Atmospheric Research, 2017, **192**: 19-29.

[26] 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.

[27] 徐鹏. 北京城区亚微米气溶胶特征及其有机气溶胶的来源解析[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
Xu P. Characterization of submicron aerosol and source apportionment of organic aerosol in urban area of Beijing[D]. Chongqing: Southwest University, 2017.

[28] 黄怡民, 刘子锐, 陈宏, 等. 北京夏冬季霾天气下气溶胶水溶性离子粒径分布特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1236-1244.
Huang Y M, Liu Z R, Chen Hong, *et al*. Characteristics of mass size distributions of water-soluble inorganic ions during summer and winter haze days of Beijing[J]. Environmental Science, 2013, **34**(4): 1236-1244.

[29] Yang Y J, Zhou R, Wu J J, *et al*. Seasonal variations and size distributions of water-soluble ions in atmospheric aerosols in Beijing, 2012[J]. Journal of Environmental Science, 2015, **34**: 197-205.

[30] 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.
Wang L, Wen T X, Miao H Y, *et al*. Concentrations and size distributions of water soluble inorganic ion in aerosol particles in Baoding, Hebei[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, **26**(5): 516-521.

[31] 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.

[32] Tao Y, Yin Z, Ye X N, *et al*. Size distribution of water-soluble inorganic ions in urban aerosols in Shanghai[J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, **5**(4): 639-647.

[33] 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.

[34] 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.

[35] 于阳春. 济南市大气颗粒物中水溶性无机离子的粒径分布研究[D]. 济南: 山东大学, 2011.
Yu Y C. Mass size distributions of inorganic water soluble ions in atmospheric particles in Jinan[D]. Jinan: Shandong University, 2011.

[36] Parmar R S, Satsangi G S, Kumari M, *et al*. Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(4): 693-702.

[37] Wan X, Kang S C, Xin J Y, *et al*. Chemical composition of size-segregated aerosols in Lhasa city, Tibetan Plateau[J]. Atmospheric Research, 2016, **174-175**: 142-150.

[38] 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.

[39] 王荟, 常卫民, 杨丽波, 等. 南京市大气气溶胶中部分无机离子的粒径分布[J]. 环境科学研究, 2004, **17**(6): 12-14.
Wang H, Chang W M, Yang L B, *et al*. Size distribution of inorganic ions of atmospheric aerosols in Nanjing[J]. Research of Environmental Sciences, 2004, **17**(6): 12-14.

[40] Fang G C, Chang C N, Wu Y S, *et al*. Study of water-soluble ions in ambient air suspended particles in Taichung, Taiwan[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2002, **2**(1): 41-52.

[41] 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**(7): 250-259.

[42] 颜鹏, 张养梅, 杨东贞, 等. 2003 年夏季临安地区大气气溶胶离子成分的尺度分布特征[J]. 气象学报, 2005, **63**(6): 980-987.
Yan P, Zhang Y M, Yang D Z, *et al*. The characteristics of aerosol ionic size distributions at Lin'an in summer of 2003[J]. Acta Meteorologica Sinica, 2005, **63**(6): 980-987.

[43] Yao X H, Lau A P S, Fang M, *et al*. Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1—inorganic ions[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(21): 2991-3000.

[44] 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.

[45] 王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的季节变化及来源分析[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4482-4489.
Wang N F, Chen Y, Hao Q J, *et al*. Seasonal variation and source analysis of the water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Suzhou[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4482-4489.

[46] 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 等. 长白山 $PM_{2.5}$ 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*. Seasonal variation of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ at Changbai Mountain[J]. Environmental Science, 2014, **35**(1): 9-14.

[47] 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.
Han Y M, Shen Z X, Cao J J, *et al*. Seasonal variations of water-soluble inorganic ions in atmospheric particles over Xi'an[J]. Environmental Chemistry, 2009, **28**(2): 261-266.

[48] Meng C C, Wang L T, Zhang F F, *et al*. Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ in Handan City, Hebei province, China[J]. Atmospheric Research, 2016, **171**: 133-146.

[49] Kumar P, Yadav S. Seasonal variations in water soluble inorganic ions, OC and EC in PM_{10} and $PM_{>10}$ aerosols over Delhi: influence of sources and meteorological factors[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2016, **16**(5): 1165-1178.

[50] Yue D L, Zhong L J, Zhang T, *et al*. Pollution properties of water-soluble secondary inorganic ions in atmospheric $PM_{2.5}$ in the Pearl River Delta region[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2015, **15**(5): 1737-1747.

[51] 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.

[52] Tang A H, Zhuang G S, Wang Y, *et al*. The chemistry of

precipitation and its relation to aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(19): 3397-3406.

[53] Xu L L, Chen X, Chen J, *et al*. Seasonal variations and chemical compositions of $PM_{2.5}$ aerosol in the urban area of Fuzhou, China [J]. Atmospheric Research, 2012, **104-105**: 264-272.

[54] Liu Z R, Xie Y Z, Hu B, *et al*. Size-resolved aerosol water-soluble ions during the summer and winter seasons in Beijing: Formation mechanisms of secondary inorganic aerosols [J]. Chemosphere, 2017, **183**: 119-131.

[55] Shen Z X, Wang X, Zhang R J, *et al*. Chemical composition of water-soluble ions and carbonate estimation in spring aerosol at a semi-arid site of Tongyu, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2011, **11**(4): 360-368.

[56] Satsangi A, Pachauri T, Singla V, *et al*. Water soluble ionic species in atmospheric aerosols: concentrations and sources at Agra in the Indo-Gangetic Plain (IGP) [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2013, **13**(6): 1877-1889.

[57] 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市大气 $PM_{2.5}$ 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 sources apportionment of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ of Xiamen City, China[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(7): 1947-1954.

[58] Dlugi R, Jordan S, Lindemann E. The heterogeneous formation of sulfate aerosols in the atmosphere [J]. Journal of Aerosol Science, 1981, **12**(3): 185-197.

[59] Zhang W J, Sun Y L, Zhuang G S, *et al*. Characteristics and seasonal variations of $PM_{2.5}$, PM_{10}, and TSP aerosol in Beijing [J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2006, **19**(6): 461-468.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 9

Sep. 15, 2018

CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China ····· HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)

Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province ····· LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, *et al.* (3976)

Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai ····· YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, *et al.* (3987)

Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province ····· SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, *et al.* (3995)

Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing ····· LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, *et al.* (4002)

Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of $PM_{2.5}$ During Summer and Winter in Ji'nan City ····· LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, *et al.* (4014)

$PM_{2.5}$ Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City ····· ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, *et al.* (4026)

Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer ····· WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, *et al.* (4034)

Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng ····· YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, *et al.* (4042)

Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing ····· XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, *et al.* (4051)

Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City ····· MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, *et al.* (4060)

Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face ····· LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, *et al.* (4070)

Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing ····· LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, *et al.* (4078)

Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment ····· GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, *et al.* (4086)

Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads ····· GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, *et al.* (4096)

Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River ····· ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, *et al.* (4105)

Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions ····· XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, *et al.* (4114)

Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring ····· LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, *et al.* (4122)

Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin ····· WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, *et al.* (4132)

Characteristics and Genesis of NO_3 Type Water in Shallow Groundwater in Liujiang Basin ····· XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, *et al.* (4142)

Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution ····· ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)

Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir ····· ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, *et al.* (4161)

Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment ····· LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, *et al.* (4169)

Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment ····· HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, *et al.* (4179)

Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin ····· LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-liang, *et al.* (4189)

Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China ····· NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, *et al.* (4199)

Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu ····· CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, *et al.* (4206)

Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater ····· WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, *et al.* (4215)

Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China ····· HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, *et al.* (4222)

Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes ····· HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)

Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification ····· ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, *et al.* (4236)

Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network ····· YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, *et al.* (4242)

Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process ····· WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, *et al.* (4249)

Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate ····· HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, *et al.* (4257)

Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O^2 and A/O/H/O Processes ····· WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, *et al.* (4265)

Effects of Long-term Side Stream Extracton on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System ····· YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, *et al.* (4274)

Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A^2/O Process ····· ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, *et al.* (4281)

Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process ····· CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, *et al.* (4289)

Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB) ····· SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, *et al.* (4294)

Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification ····· AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, *et al.* (4302)

Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage ····· LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, *et al.* (4310)

Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi ····· SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, *et al.* (4317)

Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar ····· LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, *et al.* (4327)

Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System ····· LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, *et al.* (4338)

Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite ····· XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, *et al.* (4348)

Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves ····· ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, *et al.* (4359)

Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms ····· HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, *et al.* (4366)

Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment ····· LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, *et al.* (4375)

Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis ····· JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, *et al.* (4385)