

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017031402

文建辉, 陈筱佳, 宋韶华, 等. 桂林市秋季 $PM_{2.5}$ 组分特征及高浓度硫酸根形成机制初探[J]. 环境化学, 2017, 36(12): 2676-2682.

WEN Jianhui, CHEN Xiaojia, SONG Shaohua, et al. Composition of $PM_{2.5}$ and the formation mechanism of high secondary sulfate in the fall season of Guilin City[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2676-2682.

桂林市秋季 $PM_{2.5}$ 组分特征及高浓度硫酸根形成机制初探*

文建辉¹ 陈筱佳² 宋韶华¹ 程金平^{2**}

(1. 桂林市环境监测中心站, 桂林, 541002; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240)

摘 要 为了揭示桂林市大气中 $PM_{2.5}$ 组分特征, 本研究于 2015 年秋季在桂林 5 个环境受体点采集了 $PM_{2.5}$ 样品, 分析了 $PM_{2.5}$ 质量浓度及多种无机元素、水溶性离子和有机碳(OC)、元素碳(EC)的含量, 并运用富集因子法、比值法等分别研究了 $PM_{2.5}$ 中元素富集程度、颗粒物来源等情况, 并探讨了 $PM_{2.5}$ 中高硫酸盐(SO_4^{2-})的污染成因. 结果表明, 采样期间, 桂林市 $PM_{2.5}$ 的浓度为 $(57.0 \pm 35.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $PM_{2.5}$ 中以水溶性离子(56.7%)和有机物 OM(22.6%) 污染最为突出, 其次是元素(7.2%)和 EC(6.3%). $PM_{2.5}$ 中 Se、Pb、As、Zn、V、Cu 严重富集, 表明燃煤源排放对桂林市大气中元素产生了较大的影响; $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值小于 1, 也进一步证明了固定燃烧源的主导作用. $\text{SO}_4^{2-}/PM_{2.5}$ 的比值为 41%, 高于国内其他城市报道值; 而 SOR 均值 0.51 远高于一次排放源特征值(0.1), 表明除本地和区域传输的一次 SO_4^{2-} 排放外, SO_4^{2-} 主要来自 SO_2 的二次转化. 因此, 桂林市在控制本地燃煤源排放的同时, 还应当注意区域污染传输对 $PM_{2.5}$ 的影响.

关键词 桂林, $PM_{2.5}$, 组分特征, 高浓度硫酸根, 形成机制.

Composition of $PM_{2.5}$ and the formation mechanism of high secondary sulfate in the fall season of Guilin City

WEN Jianhui¹ CHEN Xiaojia² SONG Shaohua¹ CHENG Jinping^{2**}

(1. Guilin Environmental Monitoring Central Station, Guilin, 541002, China;

2. College of Environmental Sciences and Engineering of Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China)

Abstract: To investigate the composition of $PM_{2.5}$, samples were collected at 5 sites from September 2015 to November 2015 in Guilin. Concentrations of $PM_{2.5}$, inorganic elements, water-soluble ions, organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) were analyzed. Enrichment factor method and ratioing were used to evaluate the element enrichment degree and the source of $PM_{2.5}$, as well as to investigate the reason for the pollution of high-concentration secondary sulfate in $PM_{2.5}$. The results showed that the concentration of $PM_{2.5}$ was $(57.0 \pm 35.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, among which the concentrations of water-soluble ions and OM, which contributed the most to the spotted pollution, were 56.7% and 22.6%, respectively, followed by trace element (7.2%) and EC (6.3%). Se, Pb, As, Zn, V and Cu were mainly enriched by anthropogenic pollution, such as coal-burning activities. The ratio of $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ was less than 1, indicating the dominant role of fixed combustion source. The ratio of $[\text{SO}_4^{2-}]/PM_{2.5}$ was 41%, higher than reported values in other cities in China, and the average value of SOR was well above the flag value of first emission (0.1). This means that in addition to

2017 年 3 月 14 日收稿 (Received: March 14, 2017).

* 国家自然科学基金(21577090)和桂林市 2015 年节能减排资金资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21577090) and 2015 Guilin Energy-Saving and Emission-Reduction Funds.

** 通讯联系人, Tel: 13916873206, E-mail: jpcheng@sjtu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13916873206, E-mail: jpcheng@sjtu.edu.cn

emission of SO₄²⁻ from local coal-fired source and regional transmission, most sulfate was from secondary transformation process. Therefore, the effects of regional pollution transmission on PM_{2.5} should be noted at the same time as emissions from the local coal sources were concerned in Guilin.

Keywords: Guilin, PM_{2.5}, composition characteristics, high concentration sulfate, formation mechanism.

随着我国大气污染模式的转变,大气细颗粒物(PM_{2.5})已成为我国城市大气的主要污染物,其环境效应主要表现在影响能见度和酸沉降等大气污染问题、损害人体健康、影响全球气候变化等三个方面^[1-3].大气颗粒物既来源于自然过程和人为活动的直接排放,也可通过气粒转化和大气化学过程形成^[4].近年来,国内外学者对PM_{2.5}浓度水平、化学组分特征、形成机制进行了大量研究^[5-6].然而这些研究主要集中在经济发达的城市,针对经济欠发达的旅游城市缺乏研究.

桂林市属世界著名山水旅游城市,但是随着城市规模扩大、工业生产活动、道路扬尘和机动车保有量的增加,以PM_{2.5}为特征污染物的城市大气污染问题日益突出.桂林市PM_{2.5}的浓度高值受本地气象、地形影响大,组分特征复杂,而针对桂林地区PM_{2.5}化学组成和污染形成过程的研究鲜有报道.

为了揭示桂林市的大气污染状况,本研究选择桂林市作为研究区域,开展了秋季PM_{2.5}监测,获得质量浓度、化学组分等大量有效数据,是深入研究PM_{2.5}污染程度、时空变化、来源解析的基础数据,并为桂林市的大气污染控制措施的制定提供科学参考和决策依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 采样地点和时间

本研究于2015年9月18—22日、10月19—27日、11月16—20日,在桂林市设置了5个PM_{2.5}采样点,含4个国控监测点位(市监测站、市八中、龙隐小学、电子科大花江校区);考虑到周边地区对市区的影响,另在城区西郊市政府处设置了1个监测点位.各PM_{2.5}监测点分布及监测信息见表1.

表1 PM_{2.5}监测点位分布及监测信息

Table 1 The scattergram and information of PM_{2.5} monitoring sites

采样点 Sample sites	经纬度 Latitude and longitude	点位概况 Description of sample sites
龙隐小学	E110°18'34", N25°16'14"	国控点,代表文教区
市八中	E110°17'6", N25°13'44"	国控点,代表商业交通居民混合区
市监测站	E110°16'59", N25°16'11"	国控点,代表商业交通居民混合区
电科大花江校区	E110°24'49", N25°19'6"	国控点,代表清洁对照点
市政府	E110°10'41", N25°14'14"	非国控点,代表交通区

1.2 采样仪器和方法

使用智能中流量总悬浮颗粒物采样器(TH-150CIII,中国)进行PM_{2.5}采样,采样流量为100 L·min⁻¹.采样滤膜为直径90 mm的石英滤膜(PALL,美国),分别用于PM_{2.5}质量浓度分析、元素分析和水溶性离子及碳分析.对空白样进行采集,并对所有膜采样数据进行相应扣除.石英滤膜在采样前需要在马弗炉中经500 °C烘焙2 h,以除去石英滤膜中的挥发性杂质和残留碳.所有滤膜在采样前后,均需经恒温恒湿平衡24 h之后进行称重.采样一般从上午9:00开始至次日8:00自动停止,连续采样23 h,代表当日环境受体PM_{2.5}.采样完成后滤膜样品装入已对应编号的滤膜盒,并及时称重,称重之后在4 °C下冷藏保存以待分析化学组分等项目.

1.3 化学分析方法

对采集的PM_{2.5}样品膜进行元素分析、无机离子分析和碳组成分析.采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)仪(Optima 7300 DV,美国)分析Al、As、Ba、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、

Se、Ti、V、Zn等18种元素含量;采用有机碳/元素碳(OC/EC)分析仪(DRI 2001A型,美国)分析EC、OC含量;采用离子色谱仪(Dionex ICS-3000型,美国)分析可溶性离子(NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})含量.各成分的具体分析方法参考文献[7].每批样品随机抽取10%做平行样分析,对颗粒物采集及分析测定时,均加入空白样品,实行质量控制措施.同时每种分析仪均使用了标准物质进行校准,各检测物质加标回收率在80%—120%,达到质量控制范围.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度水平

图1为桂林市秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度和主要化学组分质量浓度时间变化序列. $\text{PM}_{2.5}$ 平均质量浓度为 $57.0 \pm 35.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,日均值变化范围为15.5—145.1 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,存在35.3%的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度超过了国家二级日均浓度标准限值($75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,GB3095—2012). $\text{PM}_{2.5}$ 中硫酸盐 SO_4^{2-} 、硝酸盐 NO_3^- 、铵盐 NH_4^+ 、其余离子、元素碳EC、元素、有机物OM(由OC乘以系数1.4转换得到)平均浓度分别为 23.5 ± 14.4 、 1.7 ± 1.1 、 5.4 ± 3.3 、 1.8 ± 1.0 、 3.6 ± 2.1 、 4.1 ± 2.1 、 $12.9 \pm 8.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的41.3%、2.9%、9.4%、3.1%、6.3%、7.2%、22.6%.可以看出水溶性二次离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+)、有机物OM和元素是主要化学组分,占总质量的83%.

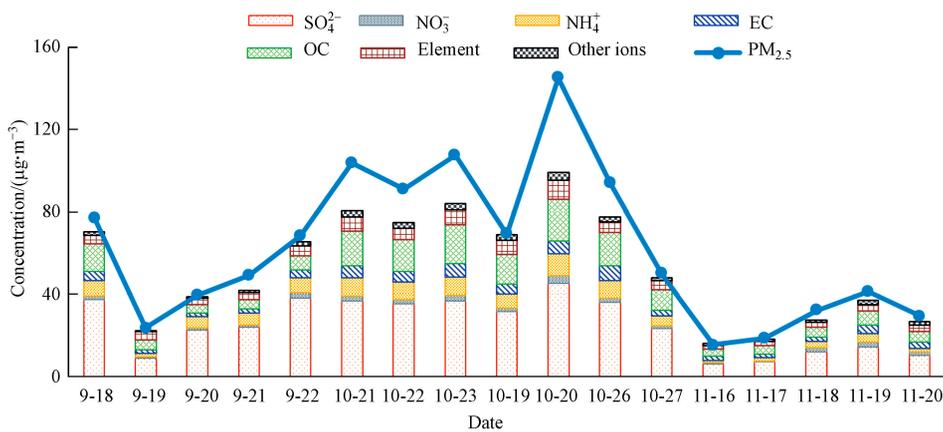


图1 2015年9月—11月桂林市 $\text{PM}_{2.5}$ 及其主要组分浓度的时间变化

Fig.1 Temporal variations of $\text{PM}_{2.5}$ from Sept. 2015 to Nov. 2015 in Guilin

2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 的组成特征

2.2.1 无机元素的组成特征

图2为桂林市秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 中无机元素质量分数分布.从图2可知,桂林市秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 中Ca、K、Na含量较高,其质量分数在1.0%—3.0%之间;其次为Al、Fe、Mg、Mn、Zn、V、Pb,其质量分数在0.1%—1.0%之间;其他元素质量分数小于0.1%.

采用富集因子法对桂林市大气颗粒物中各元素进行富集程度的分析研究,判定来源受人为影响的程度.富集因子(EF)具体的计算公式如下:

$$EF = \frac{(C_i/C_n)_{\text{气溶胶}}}{(C_i/C_n)_{\text{土壤背景}}} \quad (1)$$

式中, C_i 为研究元素*i*的质量浓度; C_n 为所选参比元素的质量浓度; $(C_i/C_n)_{\text{气溶胶}}$ 代表气溶胶($\text{PM}_{2.5}$)中研究元素*i*与选定的参比元素的比值; $(C_i/C_n)_{\text{地壳}}$ 代表地壳中研究元素*i*与选定的参比元素的比值.计算中采用Al作为参比元素,通过中国土壤元素环境背景值得到相关元素参比值^[8].计算结果EF值<1时富集程度为无富集;1—2为轻微富集;2—5为中度富集;5—20显著富集;20—40强烈富集;>40极强富集^[9].

由图2可以发现,桂林市 $\text{PM}_{2.5}$ 的元素富集程度可分为以下几种情况:①无富集元素Ti,主要来源为

地壳。②轻微富集和中度富集:主要包括 Fe、Mg、Co 元素,其富集程度不大,受自然源和人为源的共同影响。③显著富集:主要包括 Ba、K、Ni,其受人为影响显著,Ba 可能来源于机动车尾气的排放,K 主要来源于生物质燃烧,Ni 主要来源于燃油排放。④强烈富集和极强富集:Se、Pb、As、Zn、V、Cu、Cr、Mn、Na、Ca 的富集相当强烈,特别是 As 和 Se 作为燃煤的标识组分,受到人为污染源的强烈影响^[10]。另外,Cr、Cu、Zn、Pb 主要与机动车尾气有关^[11];Mn、V 主要来自于钢铁冶炼过程和燃油^[12-13];Ca、Na 主要受建筑尘和土壤尘影响,与城区频繁的建筑活动有关。从中可知,PM_{2.5}中元素来源主要与燃煤、机动车尾气、工艺过程、建筑施工有关。

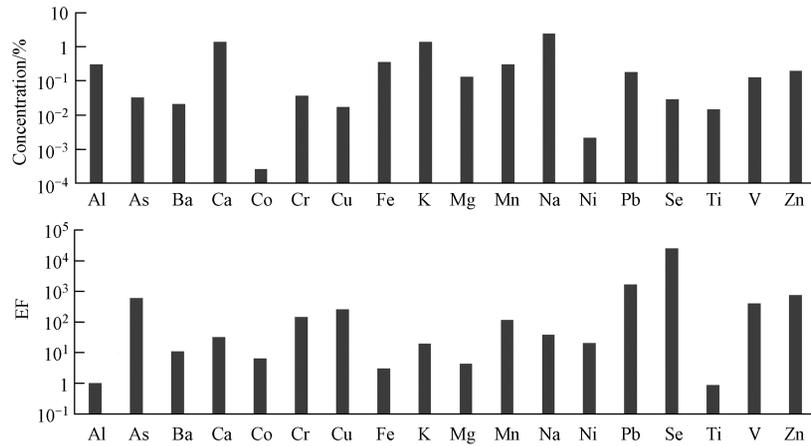


图 2 PM_{2.5}中元素质量分数和富集因子

Fig.2 The mass fraction and enrichment factor of elements in PM_{2.5}

2.2.2 有机碳/元素碳的组成特征

PM_{2.5}中 OC、EC 总体均值分别为 $9.2 \pm 6.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $3.6 \pm 2.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别占 PM_{2.5}浓度的 16.1% 和 6.3%, 可见碳组分是 PM_{2.5}的重要组成部分。EC 来源于燃料高温燃烧产生的单质碳, OC 则包括污染源直接排放的一次有机碳(POC)和挥发性有机物经光化学反应生成的二次有机碳(SOC)。一般地,若 OC、EC 的相关性很好,则说明其存在相似或较一致的污染源^[14]。图 3 为 5 个采样点秋季 OC 和 EC 的相关性分析。由图 3 可知,桂林市 OC 与 EC 显著线性拟合关系($R^2=0.83, t<0.05$), 表明其主要的一次来源可能相同。OC/EC 比值也可辅助判断碳气溶胶的来源,在机动车尾气排放影响下,OC/EC 比值为 1.1^[15]; 燃煤排放影响下,OC/EC 比值为 2.7^[15]; 生物质燃烧排放影响下,OC/EC 比值为 9^[16]。桂林市秋季 OC/EC 比值的变化范围为 1.3—4.3, 均值为 2.5 ± 0.7 , 表明燃煤可能是桂林市碳气溶胶的最主要来源。

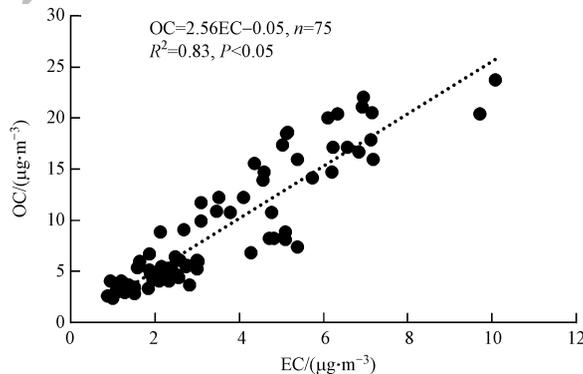


图 3 PM_{2.5}中 OC 和 EC 的相关性

Fig.3 Correlations between mass concentrations of OC and EC in PM_{2.5}

2.2.3 水溶性离子的组成特征

阴阳离子质量平衡可以反映大气气溶胶的酸性^[17], 使用颗粒物中的总阳离子和总阴离子的当量比值 Q , 可以判断离子平衡和标准大气颗粒物的酸度。 Q 大于 1 表示气溶胶样品中的阴离子酸性基本被

中和, Q 的计算方法如下:

$$Q = \frac{NH_4^+/18 + K^+/39 + Na^+/23 + Mg^{2+}/12 + Ca^{2+}/20}{SO_4^{2-}/48 + NO_3^-/62 + Cl^-/35.5 + F^-/19} \quad (2)$$

本研究中, 阴阳离子间具有较好的相关性 ($R^2 = 0.94$), $Q < 1$, 表明样品总体偏酸性, 秋季颗粒物中酸性无机阴离子的贡献较大, 这与王念飞等在苏州秋季^[18]的研究结果较为一致.

PM_{2.5} 中总水溶性离子质量浓度均值为 $32.4 \pm 19.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占 PM_{2.5} 浓度的 56.7%. 其中二次离子 SNA (SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^-) 质量浓度占 PM_{2.5} 的 53.6%, 且 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 PM_{2.5} 相关性较高 ($R^2 = 0.85$ 、 0.89 、 0.41 , $P < 0.01$), 可见桂林市 PM_{2.5} 的形成与当日高浓度的 SNA 有较大关系, 推断二次无机颗粒物污染是 PM_{2.5} 形成的重要原因. $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 的质量浓度比值可作为比较固定燃烧源和移动源排放对 PM_{2.5} 污染相对贡献程度的重要指标^[19]. NO_3^- 的石油天然气等化石燃料大多来自机动车排放, 而 SO_4^{2-} 来源于煤炭的燃烧, 通常以大气颗粒物中 $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 的比值是否大于 1, 来判断 PM_{2.5} 污染主要来源是移动源或固定源. 桂林市 $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 的平均值为 0.09, 比值范围为 0.05—0.2, 可见桂林市固定燃烧源污染 (含本地排放和区域传输) 是占主导地位的.

2.3 高浓度硫酸根离子形成机制初探

表 2 为本研究和其他城市 PM_{2.5} 中 SO_4^{2-} 浓度及其占比情况. 可知, 2015 年秋季桂林市 PM_{2.5} 中 SO_4^{2-} 浓度占比高达 41%, 普遍高于其他城市的研究结果, 桂林市 SO_4^{2-} 对 PM_{2.5} 的浓度高值贡献很大. 结合气象因素、地形条件、化学机理分析, PM_{2.5} 中高浓度 SO_4^{2-} 形成原因有以下几点: (1) 大气中可能存在由燃煤等产业直接排放的一次硫酸盐颗粒, 含本地产生和区域输送. (2) 本地产生和区域输送的 SO_2 氧化成硫酸盐颗粒, 桂林市秋季平均湿度高达 71%, 促进了 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化. (3) 本地产生和区域传输的一次硫酸盐和通过 SO_2 转化形成的二次硫酸盐颗粒到达桂林后, 在桂林市峡谷地形影响下 (主导风向两边为高大山脉, 下风向通道狭窄), 无法进一步扩散; 通过沉降和垂直扩散, 在桂林市地表积累.

表 2 不同城市 PM_{2.5} 及 SO_4^{2-} 浓度分析 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

Table 2 The concentration analysis of PM_{2.5} and SO_4^{2-} in different cities ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

地点 Cities	年份 Year	PM _{2.5}	SO_4^{2-}	$SO_4^{2-}/PM_{2.5}$
桂林 (本研究)	2015	59.2	24.3	41%
上海 ^[20]	2011—2013	47.0	10.2	22%
北京 ^[21]	2012—2013	89.8	19.4	22%
河北省曲周县 ^[22]	2014	79.7	26.3	33%
南京 ^[23]	2013	161.8	40.8	25%
西安 ^[24]	2014—2015	79.8	12.6	16%
广州 ^[25]	2011	53.6	19.8	37%
内江 ^[5]	2012—2013	78.6	18.1	23%
苏州 ^[18]	2015	74.3	14.5	19%

为了探究硝酸盐和硫酸盐来源于一次污染物的排放还是二次转化, 通常可以用硫酸根氧化率 (SOR) 来表征大气中硫元素以气态污染物 SO_2 的形式氧化为颗粒态物质 SO_4^{2-} 的程度^[26]. 其公式为:

$$SOR = \frac{[nss-SO_4^{2-}]/96}{[nss-SO_4^{2-}]/96 + [SO_2]/64} \quad (3)$$

式中, $[nss-SO_4^{2-}]$ 为 SO_4^{2-} 中非海盐成分的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), $[SO_2]$ 为质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). 观测期间 SOR 的总体均值分别为 0.51, 明显高于一次排放特征值 0.1, 表明 SO_4^{2-} 主要来自 SO_2 的氧化. 桂林市秋季平均湿度高达 71%, 在高湿范围内 (相对湿度 > 50%), 硫酸根氧化率 SOR 随着湿度的增加逐渐增加, SO_2 的液相转化率增加, SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化较强. 同时, 水溶性离子中 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 之间相关性很好, SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 的相关系数 r 为 0.95, NO_3^- 与 NH_4^+ 的相关系数 r 为 0.62. NH_4^+ 相对优先与 SO_4^{2-} 结合生成 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4HSO_4 , 这与福建三明市^[27] PM_{2.5} 中水溶性离子的存在形式一致.

3 结论 (Conclusion)

(1) 2015 年秋季桂林市 PM_{2.5} 平均质量浓度为 $57.0 \pm 35.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 高出国家环境空气质量二级标准的年均限值, 说明桂林市污染形势较为严峻。

(2) 元素中 Se、Pb、As、Zn、V、Cu、Cr、Mn、Na、Ca 的富集因子均高于 20, 这些元素均受到人为污染源的强烈影响, 说明桂林市 PM_{2.5} 污染主要与燃煤、机动车尾气、工艺过程、建筑施工有关。

(3) 总水溶性无机离子占比为 56.7%, 其中 SNA 占比 53.6%, 且 SNA 与 PM_{2.5} 相关性较高, 表明其二次污染比较严重。 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值平均值低于 1, 表明桂林市固定源排放(本地排放和区域传输)的影响是占主导地位的, 机动车辆等移动源污染贡献相对较少。

(4) 2015 年秋季桂林市 PM_{2.5} 中硫酸盐 SO_4^{2-} 占比 41%, 除了由燃煤等直接排放的一次硫酸盐颗粒, SO_4^{2-} 主要来自 SO_2 的二次转化。

(5) 为了控制桂林市大气 PM_{2.5} 污染, 提高桂林市环境空气质量, 建议加强本地燃煤源排放监管, 同时还要注意区域污染传输对 PM_{2.5} 的影响。

参考文献 (References)

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
TANG X Y, ZHANG Y H, SHAO M. Atmospheric Environmental Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006 (in Chinese).
- [2] TIE X, WU D, BRASSEUR G. Lung cancer mortality and exposure to atmospheric aerosol particles in Guangzhou, China[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(14): 2375-2377.
- [3] STEINFELD J I. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change[J]. Environment: Science and Policy for Sustainable Development, 1998, 40(7): 26-26.
- [4] KEARY J, JENNINGS S G, O'CONNOR T C, et al. PM₁₀ concentration measurements in Dublin City[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 1998, 52(1/2): 3-18.
- [5] 陈源, 谢绍东, 罗彬. 内江市大气细颗粒物化学组成及其消光特征[J]. 环境科学学报, 2017, 37(2): 485-492.
CHEN Y, XIE S D, LUO B. Chemical characteristics of fine particle and its light extinction in Neijiang[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(2): 485-492 (in Chinese).
- [6] 刘庆阳, 刘艳菊, 杨岭, 等. 北京城郊冬季一次大气重污染过程颗粒物的污染特征[J]. 环境科学学报, 2014, 34(1): 12-18.
LIU Q Y, LIU Y J, YANG Z, et al. Daily variations of chemical properties in airborne particulate matter during a high pollution winter episode in Beijing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(1): 12-18 (in Chinese).
- [7] ZHAO P S, FENG Y C, ZHU T, et al. Characterization of resuspended dust in six cities of North China[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(30): 5807-5814.
- [8] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1991, 12(4): 12-19.
WEI F S, CHEN J S. Study on soil environmental background value in China[J]. Environmental Science, 1991, 12(4): 12-19 (in Chinese).
- [9] SUTHERLAND R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii[J]. Environmental Geology, 2000, 39(6): 611-627.
- [10] 田贺忠, 赵丹, 何孟常, 等. 2005 年中国燃煤大气锑排放清单[J]. 中国环境科学, 2010, 30(11): 1550-1557.
TIAN H Z, ZHAO D, HE M C, et al. Atmospheric antimony emission inventories from coal combustion in China in 2005[J]. China Environmental Science, 2010, 30(11): 1550-1557 (in Chinese).
- [11] PANT P, HARRISON R M. Critical review of receptor modeling for particulate matter: A case study of India[J]. Atmospheric Environment, 2012, 49: 1-12.
- [12] TAIWO A M, HARRISON R M, SHI Z. A review of receptor modeling of industrially emitted particulate matter [J]. Atmospheric Environment, 2014, 97: 109-120.
- [13] LU X, WANG L, LI L Y, et al. Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 173(1): 744-749.
- [14] TURPIN B, CARY R A, HUNTZICKER J J. An in-situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon[J]. Aerosol Science Technology, 1990, 12(1): 161-171.
- [15] WATSON J G, CHOW J C, HOUCK J E. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995[J]. Chemosphere, 2001, 43(8): 1141-1151.

- [16] CACHIER H, BREMOND M P, BUAT-MENARD P. Carbonaceous aerosols from different tropical biomass burning sources[J]. *Nature*, 1989, 340, 371-373.
- [17] KERMINEN V, HILLAMO R, TEINIL 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.
- [18] 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(in Chinese).
- [19] 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): 2011-2024.
- [20] WANG H L, QIAO L P, LOU S R, et al. Chemical composition of PM_{2.5} and meteorological impact among three years in urban Shanghai, China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 1302-1311.
- [21] 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 等. 2012—2013 年间北京市 PM_{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析[J]. *环境科学*, 2015, 36(3): 768-773.
YANG D Y, LIU B X, ZHANG D W, et al. Correlation, seasonal and temporal variation of water-soluble ions of PM_{2.5} in Beijing during 2012-2013[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(3): 768-773(in Chinese).
- [22] 陈仕意, 曾立民, 董华斌, 等. 华北地区乡村站点(曲周)夏季 PM_{2.5} 中二次无机组分的生成机制与来源解析[J]. *环境科学*. 2015, 36(10): 3554-3565.
CHEN S Y, ZENG L M, DONG H B, et al. Transformation mechanism and sources of secondary inorganic components in PM_{2.5} at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(10): 3554-3565(in Chinese).
- [23] 刘兴瑞, 马嫣, 崔芬萍, 等. 南京北郊一次重污染事件期间 PM_{2.5} 理化特性及其对大气消光的影响[J]. *环境化学*. 2016, 35(6): 1164-1171.
LIU X R, MA Y, CUI F P, et al. Physicochemical characteristics of PM_{2.5} and impacts on light extinction during the heavy pollution period at North Suburban Nanjing[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(6): 1164-1171(in Chinese).
- [24] 田鹏山, 曹军骥, 韩永明, 等. 关中地区冬季 PM_{2.5} 中碳气溶胶的污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2016, 37(2): 427-433.
TIAN P S, CAO J J, HAN Y M, et al. Pollution characteristics and sources of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} during winter in Guanzhong Area[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(2): 427-433(in Chinese).
- [25] 马莹, 吴兑, 刘建, 等. 广州干湿季典型灰霾过程水溶性离子成分对比分析[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(1): 73-81.
Ma Y, Wu D, Liu J, et al. Comparative analysis of water-soluble ions during typical haze processes in dry and wet seasons in Guangzhou[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(1): 73-81(in Chinese).
- [26] WANG Y, ZHUANG G, TANG A, et al. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(21): 3771-3784.
- [27] 程瑾, 张青宁, 张冰洁, 等. 福建三明市春季 PM_{2.5} 中有机碳、元素碳和水溶性离子特征分析[J]. *南京信息工程大学学报*. 2016, 8(3): 239-246.
CHENG J, ZHANG Q N, ZHANG B J, et al. Characterization of EC /OC and water-soluble ions of PM_{2.5} samples in springtime of Sanming, Fujian province[J]. *Journal of Nanjing University of Information Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2016, 8(3): 239-246(in Chinese).