

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021070903

鞠定国, 任大军, 刘婷, 等. 黄石市大气降水的化学特征及来源解析[J]. 环境化学, 2022, 41(11): 3685-3694.

JU Dingguo, REN Dajun, LIU Ting, et al. Chemical characteristics and source analysis of precipitation in Huangshi City[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (11): 3685-3694.

黄石市大气降水的化学特征及来源解析*

鞠定国^{1,2} 任大军¹ 刘婷^{2**} 张家泉² 张丽² 占长林²
刘智² 丁溢² 王维丰³

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 武汉, 430080; 2. 湖北理工学院环境科学与工程学院, 矿区环境污染控制与修复湖北省重点实验室, 黄石, 435003; 3. 桂润环境科技有限公司, 南宁, 530200)

摘要 为研究黄石市大气降水中水溶性离子的化学组成、浓度变化以及来源, 对2019年3月—2020年11月在湖北省黄石市采集的降水样品, 利用离子色谱法分析了9种水溶性离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})的浓度, 并且利用PMF对降水中离子的来源进行了讨论. 结果发现: 2019—2020年黄石市大气降水pH值为4.45—6.85, 电导率(EC)为4.63—50.10 $\mu S \cdot cm^{-1}$, 整体上未呈现严重酸化, 且2020年黄石市降水pH和EC相比2019年均呈现下降趋势. 大气降水中SNA(为 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的统称)占水溶性离子的主要部分, 2019年和2020年, SNA分别占离子总浓度的62.2%和64.3%. 2019年, NH_4^+ 为浓度最高的离子, 其降雨量加权平均值为47.01 $\mu mol \cdot L^{-1}$, SO_4^{2-}/NO_3^- 平均值为1.24; 2020年, NH_4^+ 浓度最高, 降雨量加权平均值为40.75 $\mu mol \cdot L^{-1}$, SO_4^{2-}/NO_3^- 平均值为1.65. 从 SO_4^{2-}/NO_3^- 数值来看, 大气降水为硫酸-硝酸混合型. 通过阴、阳离子相关性分析推测大气降水中的离子主要以 $(NH_4)_2SO_4$ 、 NH_4NO_3 、NaCl和KCl的形式存在. PMF源解析研究发现, 大气降雨的离子主要来源于工业排放、化石燃料燃烧、机动车排放、农业排放、扬尘、生物质燃烧和垃圾焚烧.

关键词 黄石市, 大气降水, 化学组成, 来源, PMF模型.

Chemical characteristics and source analysis of precipitation in Huangshi City

JU Dingguo^{1,2} REN Dajun¹ LIU Ting^{2**} ZHANG Jiaquan² ZHANG Li²
ZHAN Changlin² LIU Zhi² DING Yi² WANG Weifeng³

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, 430080, China; 2. Hubei Key Laboratory of Mine Environmental Pollution Control and Remediation, School of Environmental Science and Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi, 435003, China; 3. Green Environmental Technology Co., Ltd. Nanning, 530200, China)

Abstract In order to investigate the chemical composition, concentration variation and source of water-soluble inorganic ions, atmospheric precipitation samples were collected from March 2019 to November 2020 in Huangshi City, Hubei Province. Nine water-soluble inorganic ions (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), pH and electrical conductivity(EC) were analyzed, and the possible sources of ions in precipitation were determined with the positive matrix factorization (PMF) method. Results showed that the pH values of all samples ranged from 4.45 to 6.85, and the EC values ranged

2021年7月9日收稿(Received: July 9, 2021).

* 湖北省教育厅自然科学类重点科研项目(D20184502)资助.

Supported by the Research Project of Hubei Provincial Department of Education (D20184502).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel:18772291623, E-mail: Liutingxd@qq.com

from $4.63 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ to $50.10 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$. The water-soluble ions were mainly composed of secondary ions (NH_4^+ , NO_3^- and SO_4^{2-}) accounting for 62.2% of the total ion concentration in 2019 and 64.3% in 2020. In 2019, the concentration of NH_4^+ was the highest, with a weighted average of $47.01 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the mean of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ ratio was 1.24. In 2020, the concentration of NH_4^+ was the highest, with a weighted average of $40.75 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the mean of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ ratio was 1.65. From the change of $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$, the precipitation of Huangshi City was sulfuric acid-nitric acid mixed type. Cation and anion spearman correlation analysis suggested that $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NaCl and KCl might be the main chemical compositions in precipitation. PMF analysis indicated that the major sources of precipitation were industrial emissions, fossil fuel combustion, motor vehicle emissions, agricultural emissions, soil dust, biomass combustion and garbage incineration.

Keywords Huangshi, atmospheric precipitation, chemical composition, source, PMF model.

大气中污染物的去除方式一般有污染物自身转化和干湿沉降两种主要方式,而大气降水是去除大部分颗粒物和气体污染物的有效方式^[1-3].降水的成分受大气颗粒物以及气态成分的影响,这些成分可能来源于本地产生或者其他地方,如化石燃料燃烧产生的 NO_x 和 SO_x 导致酸雨的形成^[4],而大气中的 Ca、Mg 或农业及其他来源释放的氨可能会对降水进行中和^[5].工业化进程的加快,人为排放污染物也使得大气降水中的成分更加复杂,污染物浓度增加,如二次污染物,由于这些来源不同的污染物在大气中经历各种反应而沉积在雨滴中,所以研究降水的化学特征能够提供有用的空气质量信息,并且有利于区分污染源.

目前我国对降水污染的研究主要集中在京津冀、西南城市群、长江三角洲、珠江三角洲等地区^[6],如北京^[7-8]、天津^[9]、上海^[10]、广州^[11]等.长江流域作为世界第三大流域,横跨 19 个省市区,而且地域辽阔,地形复杂,年降水量时空分布不均匀,且容易受到周边城市污染的影响.近年来有一些关于长江流域城市大气降水化学的研究,如汪少勇等^[12]分析了长江源头区域降水特征,发现 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 为主要离子,浓度较低,一定程度上代表偏远地区大气质量状况;对于长江上游,李宗省等^[13]对丽江大气降水进行长期观测,并运用后向轨迹模型分析污染物来源.还有研究报道了通过对大气降水中无机氮沉降的分析,发现重庆市大气氨/铵污染比较严重,且主要以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主^[14].对于长江中游,邓燕青等^[15]探讨了江西省部分城市大气降水离子特征,如九江、南昌、景德镇等,发现大气降水中 F 和 NO_3^- 对地表水水质有较大影响.对于长江下游,石春娥等^[16]对铜陵、马鞍山等城市的大气降水特征分析中,得出降水由“硫酸型”向“硫酸硝酸混合型”转变的结论,而池州^[17]大气降水中主要离子为 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} ,但是 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 对降水的中和作用较弱.目前,关于长江中游城市的大气降雨研究较少.

黄石市位于湖北省东南部,长江中游南岸,境内水网密布,河流湖泊众多;属亚热带湿润季风气候,春夏季下垫面增热快,对流强,加之受东亚季风环流影响,雨量充沛,常年的年降水量在 1500 mm 左右.黄石市矿物资源丰富,长期大规模的开采、冶炼,对生态环境造成了严重破坏.近年来,黄石市矿产资源枯竭快速转型发展,能源结构调整,大气污染问题也日益受到关注.通过大气降水化学组分的分析可以了解大气污染程度、判断大气污染因子等情况^[18].为了了解黄石市大气降水的化学特征及污染来源贡献,于 2019 年 3 月到 2020 年 11 月采集了大气降水样品,分析其中的水溶性离子,结合相关性分析以及 PMF 模型识别降水中离子的主要来源,为进一步了解长江中游的黄石市大气降水特征和大气污染防治提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

本研究的采样地点($30^\circ 12' 26.52''\text{N}$, $115^\circ 1' 49.57''\text{E}$)位于湖北理工学院资源与环境工程学院大楼的楼顶(如图 1),采样器距离地面高度约 17 m,该采样点地处城市,四周无高大建筑及树木遮蔽.样品采集从 2019 年 3 月开始到 2020 年 11 月结束,总共收集到 52 份雨水样品.根据《大气降水样品的采集

与保存》(GB13580.2—92)中的相关规定,采集所用到的器皿需要提前清洗干净,用去离子水(18.2 MΩ·cm)冲洗3—4遍,在降水日将清洗干净的其置于户外采集24 h,然后测量容器中液体高度,并装入聚乙烯离心管中,放入冰箱-20 ℃冷冻保存备用,在1个月内完成分析^[19]。

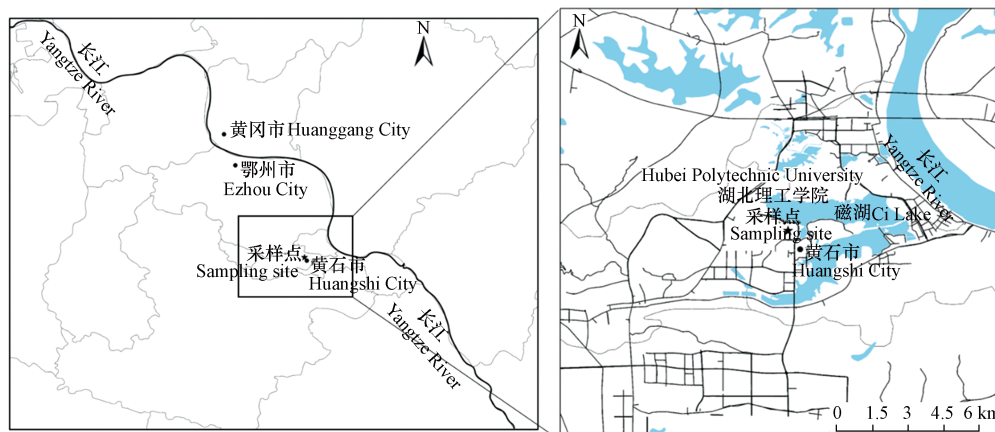


图1 黄石市大气降水采样位置

Fig.1 Site of atmospheric precipitation sampling in Huangshi City

1.2 实验分析与方法

雨水样品分成两份,一份用pH/DO/CON三合一测试仪(AZ86031,中国台湾衡欣)测定雨水样品的pH和电导率(Electric Conductivity, EC).另一份样品使用0.22 μm聚醚砜(PES)针式过滤头过滤,用ICS-1100型离子色谱仪(Dionex,美国)对样品中的阳离子(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)和阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)进行测定.操作步骤和质量控制方法参考HJ 84—2016《水质 无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》和HJ 812—2016《水质 可溶性阳离子(Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)的测定 离子色谱法》^[20-21]。

1.3 数据处理方法

本研究将离子的质量浓度(mg·L⁻¹)换算为摩尔浓度(μmol·L⁻¹),并且为消除降水量对离子浓度的影响,对所有降水样品中pH值、EC和各个离子浓度分别进行降雨量加权平均,计算公式如下^[22]:

$$C_i = \frac{\sum_{j=1}^n C_{ij} \cdot Q_j}{\sum_{j=1}^n Q_j} \quad (1)$$

式中, C_i 为第 i 种离子的降雨量加权平均浓度; C_{ij} 为第 j 次降水第 i 种离子浓度(μmol·L⁻¹); Q_j 为第 j 次湿沉降的雨量(mm); n 为降水事件的次数。

本文使用正矩阵因式分解(PMF)受体模型进行来源解析.利用美国环境保护署(EPA)开发的PMF5.0软件.PMF是一个多变量因素分析工具,目前已经广泛运用于大气颗粒物、PAHs及地表水等的源解析中^[23].假设 X 是一个 $n \times m$ 的数据矩阵,由 n 个样本中的 m 个成分构成.多变量受体模型的目的是确定离子来源的数量 p 、每个来源的分布以及每个来源对每个样品的贡献量.PMF模型的表达式如下^[24]:

$$X = G \times F + E \quad (2)$$

式中, X 为受体点位各组分浓度($n \times m$)矩阵; G 为包含源贡献的矩阵($n \times p$); F 为源分布的矩阵($p \times m$); E 为残数矩阵.PMF的分析目的是最小化 Q , Q 定义为^[24]:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (3)$$

式中, u_{ij} 是与样品 x_{ij} 相关的不确定性.在 $g_{ik} \geq 0, f_{kj} \geq 0$ 的条件下,通过迭代最小化算法对 Q 求解,同时

确定污染源贡献值 G (相对值)和污染源成分谱 F (相对浓度). PMF 在运行时需要提供浓度和不确定度两组数据, 本研究中低于检测限的值使用离子方法检出限代替, 不确定值的计算公式如下^[25-26]:

$$\text{UNC} = 0.3 + \text{MDL} \quad (4)$$

式中, UNC 为各离子的不确定值; MDL 为各离子的方法检出限($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); 对于低于检测限数据的不确定值, 使用方法检出限的 5/6 倍.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 大气降水的 pH 和 EC

采样期间, 黄石市大气降水 pH 值的月变化规律见图 2, 2019 年 pH 值的变化范围是 5.38—6.02, 降雨量加权平均值为 5.88, 2020 年 pH 值的范围是 5.24—5.84, 降雨量加权平均值为 5.48, 两年均呈现弱酸性, 在 2020 年有下降趋势, 这和其他城市观测到的情况有所不同. 整体上黄石市降水 $\text{pH} < 5.60$ 的频率为 53.5%, 大多处于酸雨临界值 5.60 左右, 高于深圳(4.29)^[27]、杭州(4.44)^[28]、宁波(4.89)^[29] 等城市, 但还是要低于黔江区(6.42)^[30]、商洛(6.76)^[31] 等地区. 黄石市的降水未出现较严重的酸化状况.

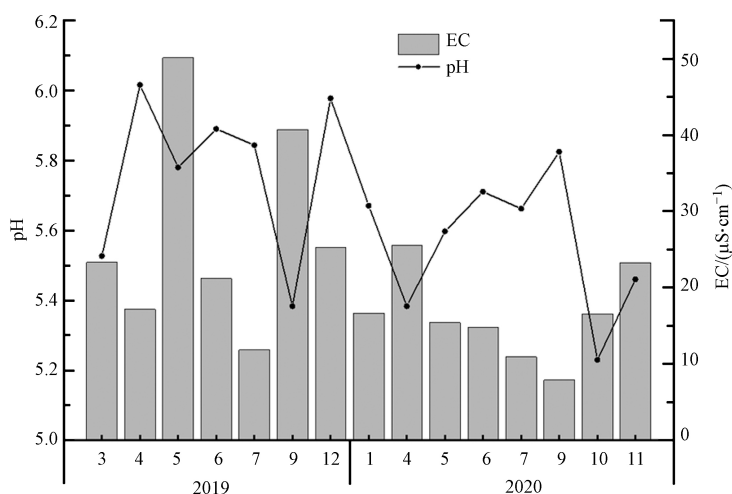


图 2 pH 和 EC 月变化规律

Fig.2 Monthly variation of pH and EC of precipitation in Huangshi City

降水的电导率(EC)主要是由其中的水溶性离子决定, 其数值决定了降水中水溶性离子的浓度大小, 而且对降水的污染程度有一定的指示作用^[32]. 图 2 反映了黄石 2019 年至 2020 年降水电导率月变化规律, 可以看出, 2019 年降水电导率的范围在 $11.8\text{—}50.1\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间, 降雨量加权平均值为 $24.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 2020 年降水电导率在 $7.9\text{—}25.5\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间波动, 降雨量加权平均值为 $13.4\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 两年的电导率均在春季末期、夏季初期比较高, 而后呈现下降趋势, 且整体上 2020 年降水电导率较 2019 年有所降低. 对比其它城市降水的电导率, 黄石市降水电导率要略高于赣州($12.7\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[16]、宁波($20.0\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[29]、黔江区($18.6\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[30] 等地区, 但是要低于杭州($43.1\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[28]、万州($45.7\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[33]、太原($98.8\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[34] 等地, 可能是由于黄石市大气降水中污染物较多, 受人为影响较大.

2.2 大气降水的离子组成

黄石市大气降水中离子浓度见表 1, 2019 年黄石市降水离子降雨量加权平均浓度由高到低顺序为: $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{Mg}^{2+}$. 其中, 二次离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ , 简称 SNA) 占年总离子浓度的 62.2%. 阴离子中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量最高, 浓度范围分别是 $1.32\text{—}148.25\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $3.39\text{—}76.33\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 降雨量加权平均浓度为 $28.07\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $19.62\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 占阴离子总量为 32.4%、46.4%; NH_4^+ 和 Ca^{2+} 为主要阳离子, 其变化范围分别为 $5.26\text{—}173.16\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.38\text{—}81.67\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、分别占阳离子总浓度的 51.2%、27.0%. 2020 年黄石市降水中各离子浓度较低, 降雨量加权平均浓度由高到低顺序为: $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^-$. SNA 占年总离子浓度的 64.3%, 相比 2019 年略有升高. NO_3^- 和 SO_4^{2-} 分别占阴离子总浓度的 47.9%、31.5%, 降雨量加权平均浓度分别为

24.56 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、16.18 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。NH₄⁺为主要阳离子,其次是Ca²⁺,降雨量加权平均浓度分别为40.75 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、19.49 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,对阳离子总浓度的贡献分别是54.0%、25.8%。相比2019年,几个主要阴、阳离子浓度较低,说明在2020年黄石市大气降水污染水平相较上一年变化较小,部分离子浓度略高,可能与同年降水量大小有关。2019年大气降水中SO₄²⁻/NO₃⁻的平均值为1.24,而2020年其比值的平均值为1.65,可以判断大气降水类型主要为硫酸-硝酸混合型。

表1 黄石市大气降水中的阴、阳离子($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Anion and cation ions of precipitation in Huangshi City($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

年份 Year		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
2019	最小	2.05	3.98	1.32	3.39	ND.	5.26	1.02	ND.	0.38
	最大	9.32	32.16	148.25	76.33	77.70	173.16	20.98	6.14	81.67
	降雨量加权平均	3.81	8.98	28.07	19.62	11.14	47.01	7.75	1.08	24.89
2020	最小	2.01	3.74	0.68	3.40	1.13	0.75	0.78	0.58	2.79
	最大	12.03	17.02	169.46	84.96	92.09	219.17	159.51	19.02	123.34
	降雨量加权平均	3.57	6.99	24.56	16.18	6.12	40.75	7.42	1.69	19.49

ND. 未检出, not detected.

将黄石市降水中水溶性离子浓度与其他城市的数据进行了对比,见表2。黄石市降水中主要离子浓度低于一些文献报道的数据,如SNA浓度低于北京^[9]、天津^[10]、郑州^[35]、商洛^[31]等污染严重的城市,而高于丽江^[36]地区,其中SO₄²⁻浓度远低于天津^[10]、池州^[17]、西安^[37]、南昌^[38],这表明黄石市二次污染离子比上述城市贡献较低,且硫化物排放相对较少,这也归因于部分城市工业排放较为严重,且一些北方城市冬季供暖影响,大气降水污染严重^[39]。Na⁺和Cl⁻属于典型的海源离子^[38],本研究中Na⁺、Cl⁻浓度略高于重庆、丽江^[36],低于天津^[10]、杭州^[40]等沿海城市,以及部分内陆城市,说明黄石市大气降水中Na⁺和Cl⁻为海洋源的可能性较小,可能主要受人为影响^[38]。Mg²⁺和Ca²⁺是土壤源主要离子^[37],从表2中反映出黄石市Mg²⁺和Ca²⁺浓度比大部分城市低,而类似杭州、九江市Ca²⁺为降水中主要离子,这可能是由于黄石市土壤扬尘等在大气颗粒物中占比较低。

表2 不同城市降水中水溶性离子比较($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 2 Water-soluble ions of precipitation in different cities($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

地点 Site	研究时间 Research time	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	文献 Reference
黄石	2019	3.81	8.98	28.07	19.62	11.14	47.01	7.75	1.08	24.89	本研究
	2020	3.57	6.99	24.56	16.18	6.12	40.75	7.42	1.69	19.49	
北京	2016-2017	10.07	19.07	54.01	22.91	19.61	168.89	7.79	5.42	33.48	[9]
天津	2013	19.00	79.00	185.00	190.00	34.00	198.00	14.00	25.50	201.50	[10]
九江	2018	5.84	24.73	23.95	25.95	8.26	34.00	0.51	10.34	61.33	[15]
池州	2011-2012	6.12	14.40	10.30	89.00	3.09	38.20	3.33	2.86	94.50	[18]
商洛	2018	4.62	12.89	63.08	58.47	54.39	100.12	2.90	5.73	43.25	[31]
郑州	2018-2019	13.40	22.20	93.90	49.25	51.30	161.70	7.30	5.50	50.30	[35]
丽江	2012	0.60	2.04	7.00	11.85	0.98	20.80	2.01	5.45	25.05	[36]
西安	2017	—	8.93	25.25	72.54	28.72	147.35	4.60	11.19	68.29	[37]
南昌	2016-2017	6.39	17.49	25.09	63.13	23.39	67.17	8.75	1.18	23.18	[38]
杭州	2016-2018	—	27.99	42.33	29.24	29.17	56.77	16.78	8.25	95.54	[40]
华北胶州湾	2015-2016	—	66.00	62.90	46.85	54.70	107.00	17.20	10.95	32.05	[41]
焦作	2017	2.83	73.30	79.40	93.80	26.84	120.90	63.30	36.35	46.34	[42]
阿右旗	2013-2015	—	202.80	69.70	235.70	232.50	167.20	34.10	36.05	331.50	[43]
重庆	2014	—	5.70	45.60	30.00	4.50	70.60	4.40	2.20	13.00	*

注:—表示无数据; * 表示数据来源于东亚酸雨网(EANET: <https://monitoring.eanet.asia/document/public/index>)。

2.3 主要离子的季节变化特征

将每个样品中的各离子浓度按月份做出堆积柱状图,得到2019年和2020年降水中离子浓度及降

雨量的月变化如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 2019 年降水中离子浓度 11 月最高, 9 月次之, 7 月最低, SNA 浓度在 11 月份达到了本年最高值, 而在 7 月份 SO_4^{2-} 浓度最低. Ca^{2+} 在 9 月份也呈现出较高水平. Na^+ 和 Cl^- 在 9 月和 11 月浓度较其他时间也比较高, 基本为 7 月最低值的 3 倍多. 同时可以发现总离子浓度在 7、9、11 的 3 个月逐渐递增, 而这几个月的降水量均比较低, 而单次降雨量低或降雨次数较少会使一些污染物在大气环境中逐渐累积, 少量降水将高浓度污染物冲刷至地面^[44-45], 导致降水中离子浓度较高. 此前 Peretti 等^[46] 在讨论降雨间隔对降水的影响中发现, 降水量与降水间隔对湿沉降都有影响, 但在一定条件下降雨量多少的影响要更大一些, 而降水间隔的影响, 主要体现在两次降水之间, 大气中的离子可能会被干沉降, 这也取决于当时的气象条件.

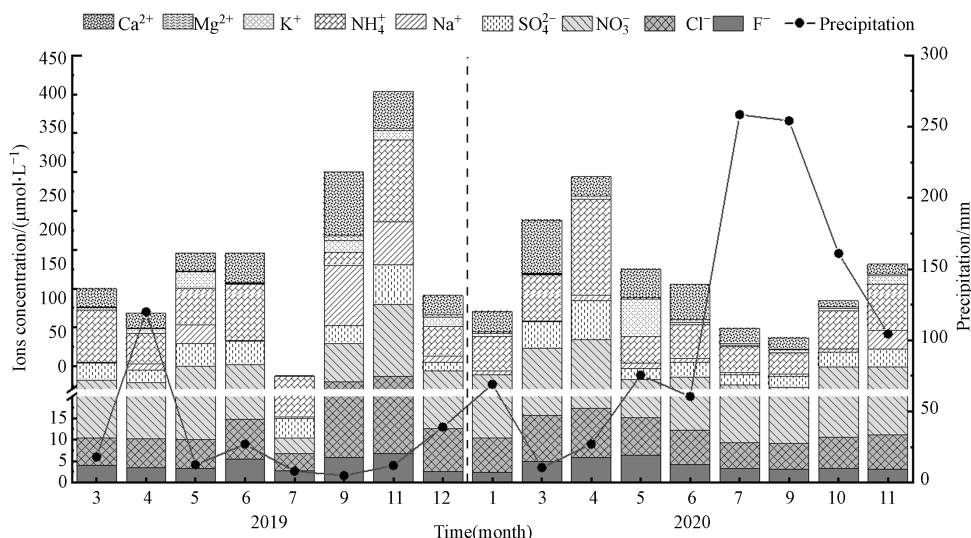


图 3 2019 和 2020 年降水中各个离子浓度的月变化趋势

Fig.3 Monthly variation trend of ion concentration in precipitation in 2019 and 2020

2020 年降水量和离子浓度也表现出明显的季节特征(图 3), 总离子浓度表现为春季最高, 夏季最低, 这与关共涛等^[39] 在佛山市的研究中发现的情况类似, 其中 SNA 浓度的季节变化与总离子浓度变化类似, 且在 4 月达到最高值. 但是与 2019 年同期相比, 降水的离子浓度是比较高的, 尤其是 Ca^{2+} 浓度, 可能是由于 3、4 月降水量较少带来的影响. 2020 年中至下半年降水离子的变化规律, 同 2019 年较为相似, 且下半年降雨量增加, 对大气污染物的冲刷更频繁, 使降水中离子的平均水平有所降低, 尤其是 7 月和 9 月降水中离子浓度均较低. 对比两年黄石市降水中总离子浓度, 整体上 2020 年要比 2019 年有所下降, 而 2020 年降雨量以及降水次数也要多于 2019 年, 可以说明降雨量是影响大气降水中离子浓度的重要因素之一, 大气降水对大气中污染物的去除有着重要作用.

2.4 离子来源

2.4.1 离子相关性分析

通过对降水中水溶性离子成分之间相关性的分析, 可以对各离子的可能来源和之间的存在方式进行探讨^[10]. 使用 SPSS 软件对 2019—2020 年降水离子进行 Spearman 相关性分析如表 3 所示. 从表中可以看出: 降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 具有显著相关性, 由于前体物 SO_2 、 NO_x 来源相近, 如汽车尾气、工业排放等, 这一特点与一些城市中报道的情况类似^[35-38]. 而 F^- 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 也存在相关性 ($r = 0.631$ 、 $r = 0.425$), 但是 F^- 与 NO_3^- 的相关性较弱, 说明这几种离子还可能来源于煤炭等燃烧排放^[47]. SO_4^{2-} 和 NO_3^- 与 NH_4^+ 均存在较强相关性, 且 NO_3^- 与 NH_4^+ 的相关性 ($r = 0.851$) 要强于 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 的相关性 ($r = 0.732$), 说明在大气降水中它们主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在, 并且 NH_4^+ 首先和 NO_3^- 结合. Na^+ 和 Cl^- 显著相关, 相关系数 r 为 0.511, 结合之前对二者浓度变化的分析, 二者有共同来源, 可能为海洋来源, 也有人为来源, 如秸秆燃烧、垃圾焚烧^[18,48], 且以 NaCl 的形式存在于大气气溶胶中^[38]. K^+ 与 Na^+ 表现出显著相关性 ($r = 0.797$), 这两个离子可能来源于生物质燃烧, 生物质燃烧会产生含有 Na^+ 和 K^+ 的气溶胶^[48], 说明黄石市降水中的 Na^+ 和 K^+ 可能来源于生物质燃烧.

表 3 黄石市大气降水中阴、阳离子相关性

Table 3 Correlation of anion and cation in precipitation in Huangshi City

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
F ⁻	1								
Cl ⁻	0.533**	1							
NO ₃ ⁻	0.425**	0.626**	1						
SO ₄ ²⁻	0.631**	0.553**	0.702**	1					
Na ⁺	0.113	0.511**	0.199	0.041	1				
NH ₄ ⁺	0.393**	0.444**	0.851**	0.732**	-0.071	1			
K ⁺	0.203	0.487**	0.266	0.129	0.797**	0.069	1		
Mg ²⁺	0.127	0.350*	0.281*	0.078	0.344*	0.105	0.446**	1	
Ca ²⁺	0.474*	0.484**	0.195	0.259	0.214	0.069	0.236	0.324*	1

** 在 $P < 0.01$ 级别(双尾), 相关性显著. * 在 $P < 0.05$ 级别(双尾), 相关性显著.

2.4.2 PMF 源解析

使用 PMF 对降水中的 9 种水溶性离子进行了源解析, 得到 4 个潜在的成分来源如图 4 所示. 在因子 1 中 Na⁺、K⁺ 的贡献最大, 其次是 F⁻, K⁺ 和 Na⁺ 会大量富集于生物质燃烧、垃圾焚烧等产生的颗粒物中, 而 F 在其不完全燃烧是也会产生^[47-48], 结合相关性分析, 可以认为因子 1 主要为生物质燃烧、垃圾焚烧源; 因子 2 中, 主要为 SO₄²⁻ 贡献最多, 其次是 NH₄⁺ 和 F 的贡献比较大, SO₄²⁻ 的前体物以及 F 主要源自化石燃料燃烧排放以及其他工业排放, 而 NH₄⁺ 主要由农业氮肥使用产生的 NH₃ 转化而成, 所以因子 2 可以认为是燃煤源和农业源; 在因子 3 中, NO₃⁻ 的贡献最大, 该离子除了来源于工业排放外, 其前体物还来源于机动车尾气排放, 而且因子 3 中 NH₄⁺ 也有相当高的贡献, 所以因子 3 可以认为是机动车源; 因子 4 主要由 Mg²⁺、Ca²⁺ 贡献, 这两种离子主要来源于扬尘、水泥、土壤等, 是其特征元素, 所以因子 4 可以认为是扬尘源.

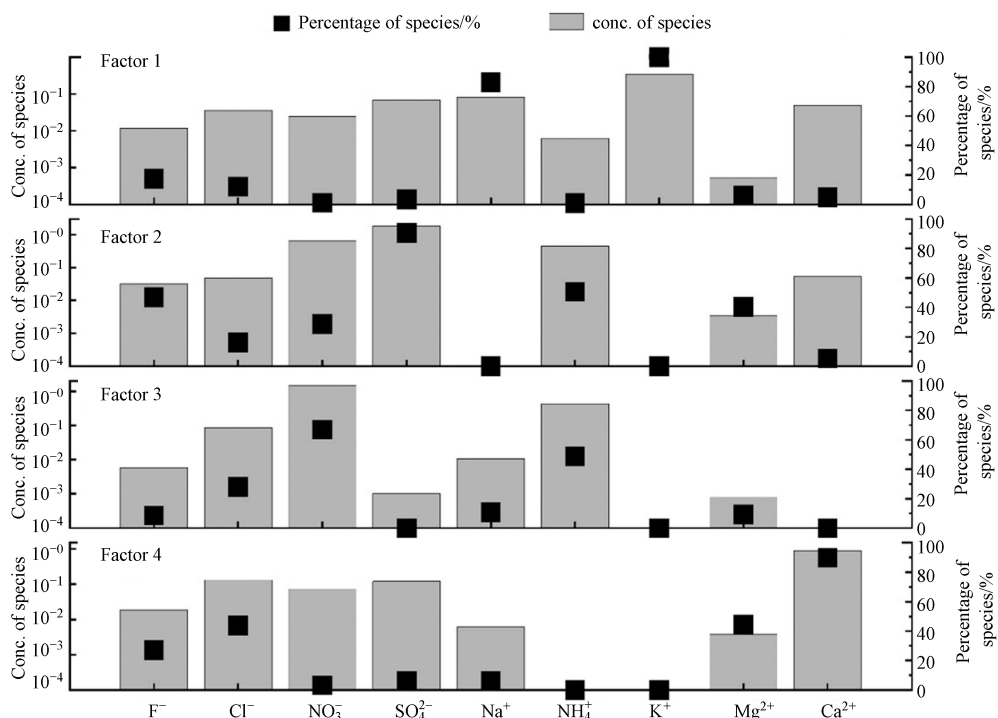


图 4 PMF 模型解析中各因子贡献特征

Fig.4 Contribution characteristics of each factor in PMF model analysis

2.5 与气溶胶中水溶性离子的比较

大气降水对气溶胶有冲刷作用, 气溶胶的可溶性离子也会进入降水, 影响其离子组成和浓度. 对黄

石市气溶胶与降水的水溶性离子做了初步比较(如表4所示).气溶胶的离子浓度数据来源于Liu等^[49]的相关研究.从表4中可以看出,降水中 NH_4^+ 浓度最高,占离子总浓度的31.6%,其次是 NO_3^- ,占21.0%,而气溶胶中 SO_4^{2-} 浓度最高,占离子总浓度的31.6%,而 NH_4^+ 的贡献为21.2%.降水与气溶胶中SNA离子浓度较高,分别占65.1%和69.6%,且它们都是以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在.降水中 Ca^{2+} 浓度较高,占离子总浓度的14.8%,而在气溶胶中只占6.5%,可能 Ca^{2+} 除了来自气溶胶以外,还有其他的来源.

表4 降水与气溶胶中的水溶性离子浓度比较($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 4 Comparison of the concentration of water-soluble ions in precipitation and aerosol ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

研究时间 Research time	F ⁻	Cl ⁻	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na ⁺	NH_4^+	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
降水 2019—2020	4.08	9.51	35.80	21.28	10.31	53.77	8.34	2.08	25.16
PM ₁₀ 2013	30.00	149.86	340.32	643.75	228.26	431.67	53.85	24.17	132.25

3 结论(Conclusion)

(1) 2019年,黄石市大气降水的pH变化范围是5.38—6.02,降雨量加权平均值为5.88,2020年pH的范围为5.24—5.84,降雨量加权平均值为5.48.2019年降水EC降雨量加权平均值为 $24.0\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$,2020年为 $13.4\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(2) NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 为黄石市大气降水中主要的离子,2020年降水中总离子浓度要小于2019年,同时,根据降水中离子季节变化特征发现,2019年9、11月离子浓度较高,在2020年3、4月较高,而且离子浓度变化受降雨量和降水间隔共同影响.2019年大气降水中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 的平均值为1.24,而2020年该比值为1.65,可以判断大气降水类型主要为硫酸-硝酸混合型.

(3) 通过对大气降水的离子间相关性分析发现,黄石市大气降水中离子存在的主要形式有多种,如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、NaCl和KCl.

(4) 通过PMF源解析表明黄石市的大气降水中水溶性离子主要来源于工业排放、化石燃料燃烧、机动车排放、扬尘和农业,此外还有部分来自生物质燃烧和垃圾焚烧来源.

参考文献(References)

- [1] MIGLIAVACCA D, TEIXEIRA E C, WIEGAND F, et al. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(10): 1829-1844.
- [2] 王璟. 大气降水中离子化学特征及来源分析 [J]. *环境科学与管理*, 2012, 37(3): 73-79, 92.
WANG J. Chemical characteristics of ions in atmospheric precipitation and their source analysis [J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(3): 73-79, 92 (in Chinese).
- [3] RASTEGARI MEHR M, KESHAVARZI B, SOROOSHIAN A. Influence of natural and urban emissions on rainwater chemistry at a southwestern Iran coastal site [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 668: 1213-1221.
- [4] 郑珂, 赵天良, 张磊, 等. 2001—2017年中国3个典型城市硫酸盐和硝酸盐湿沉降特征 [J]. *生态环境学报*, 2019, 28(12): 2390-2397.
ZHENG K, ZHAO T L, ZHANG L, et al. Characteristics of wet deposition of sulfate and nitrate in three typical cities in China in 2001-2017 [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(12): 2390-2397 (in Chinese).
- [5] AL-KHASHMAN O A. Ionic composition of wet precipitation in the Petra Region, Jordan [J]. *Atmospheric Research*, 2005, 78(1/2): 1-12.
- [6] ZHANG M Y, WANG S J, WU F C, et al. Chemical compositions of wet precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China [J]. *Atmospheric Research*, 2007, 84(4): 311-322.
- [7] 王跃思, 李雪, 姚利, 等. 2007年北京夏季降水分段采样酸度和化学成分分析 [J]. *环境科学*, 2009, 30(9): 2715-2721.
WANG Y S, LI X, YAO L, et al. Variation of pH and chemical composition of precipitation by multi-step sampling in summer of Beijing 2007 [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(9): 2715-2721 (in Chinese).
- [8] 韩力慧, 王红梅, 向欣, 等. 北京市典型区域降水特性及其对细颗粒物影响 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(9): 3635-3646.
HAN L H, WANG H M, XIANG X, et al. The characteristics of precipitation and its impact on fine particles at a representative region in Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(9): 3635-3646 (in Chinese).
- [9] 肖致美, 李鹏, 陈魁, 等. 天津市大气降水化学组成特征及来源分析 [J]. *环境科学研究*, 2015, 28(7): 1025-1030.
XIAO Z M, LI P, CHEN K, et al. Characteristics and sources of chemical composition of atmospheric precipitation in Tianjin [J].

- [Research of Environmental Sciences](#), 2015, 28(7): 1025-1030(in Chinese).
- [10] MENG Y, ZHAO Y L, LI R, et al. Characterization of inorganic ions in rainwater in the megacity of Shanghai: Spatiotemporal variations and source apportionment [J]. [Atmospheric Research](#), 2019, 222: 12-24.
- [11] CAO Y Z, WANG S Y, ZHANG G, et al. Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China [J]. [Atmospheric Research](#), 2009, 94(3): 462-469.
- [12] 汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 等. 长江源区大气降水化学特征及离子来源 [J]. [环境科学](#), 2019, 40(10): 4431-4439.
WANG S Y, HE X B, WU J K, et al. Chemical characteristics and ionic sources of precipitation in the source region of the Yangtze River [J]. [Environmental Science](#), 2019, 40(10): 4431-4439(in Chinese).
- [13] 李宗省, 何元庆, 院玲玲, 等. 丽江市降水中常量离子的化学特征 [J]. [环境化学](#), 2008, 27(5): 648-652.
LI Z X, HE Y Q, YUAN L L, et al. Chemical characteristics on major ions of rainwater in Lijiang city [J]. [Environmental Chemistry](#), 2008, 27(5): 648-652(in Chinese).
- [14] 侯思宇, 于兴娜, 龚克坚, 等. 重庆市大气降水污染及其沉降特征 [J]. [中国环境科学](#), 2019, 39(10): 4100-4107.
HOU S Y, YU X N, GONG K J, et al. Pollution and deposition characteristics of precipitation in Chongqing [J]. [China Environmental Science](#), 2019, 39(10): 4100-4107(in Chinese).
- [15] 邓燕青, 刘建新, 张迪, 等. 2018年江西省大气降水离子特征分析 [J]. [水文](#), 2021, 41(1): 79-84,108.
DENG Y Q, LIU J X, ZHANG D, et al. Analysis of atmospheric precipitation ion characteristics in Jiangxi Province in 2018 [J]. [Journal of China Hydrology](#), 2021, 41(1): 79-84,108(in Chinese).
- [16] 石春娥, 邓学良, 杨元建, 等. 1992—2013年安徽省酸雨变化特征及成因分析 [J]. [南京大学学报\(自然科学\)](#), 2015, 51(3): 508-516.
SHI C E, DENG X L, YANG Y J, et al. The trend of precipitation acidity in Anhui Province from 1992 to 2013 and its possible reasons [J]. [Journal of Nanjing University\(Natural Sciences\)](#), 2015, 51(3): 508-516(in Chinese).
- [17] XU Z F, WU Y, LIU W J, et al. Chemical composition of rainwater and the acid neutralizing effect at Beijing and Chizhou city, China [J]. [Atmospheric Research](#), 2015, 164/165: 278-285.
- [18] 张清华, 黎永珊, 于爽, 等. 桂林市大气降水的化学组成特征及来源分析 [J]. [环境化学](#), 2020, 39(1): 229-239.
ZHANG Q H, LI Y S, YU S, et al. Characteristics and source analysis of chemical composition of atmospheric precipitation in Guilin City, Southwest China [J]. [Environmental Chemistry](#), 2020, 39(1): 229-239(in Chinese).
- [19] 大气降水样品的采集与保存: GB/T 13580.2—1992[S].
- [20] 中华人民共和国环境保护部. 中华人民共和国环保行业标准: 水质 无机阴离子 HJ 84—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Environmental Protection Standard of the People's Republic of China: Water quality-determination of inorganic anions(F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-})-ion chromatography. HJ 84—2016[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2016(in Chinese).
- [21] 中华人民共和国环境保护部. 中华人民共和国环保行业标准: 水质 可溶性阳离子 HJ 812—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Environmental Protection Standard of the People's Republic of China: Water quality-determination of water soluble cations(Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})-ion chromatography. HJ 812—2016[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2016(in Chinese).
- [22] MARTINS E H, NOGAROTTO D C, MORTATTI J, et al. Chemical composition of rainwater in an urban area of the southeast of Brazil [J]. [Atmospheric Pollution Research](#), 2019, 10(2): 520-530.
- [23] 王成龙, 邹欣庆, 赵一飞, 等. 基于PMF模型的长江流域水体中多环芳烃来源解析及生态风险评价 [J]. [环境科学](#), 2016, 37(10): 3789-3797.
WANG C L, ZOU X Q, ZHAO Y F, et al. Source apportionment and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from Yangtze River, China: Based on PMF [J]. [Environmental Science](#), 2016, 37(10): 3789-3797(in Chinese).
- [24] RAMADAN Z, SONG X H, HOPKE P K. Identification of sources of phoenix aerosol by positive matrix factorization. [J]. [Air Repair](#), 2000, 50(8): 1308-1320.
- [25] XIE Y L, HOPKE P K, PAATERO P, et al. Identification of source nature and seasonal variations of Arctic aerosol by the multilinear engine [J]. [Atmospheric Environment](#), 1999, 33(16): 2549-2562.
- [26] REFF A, EBERLY S I, BHAVE P V. Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: Review of existing methods [J]. [Journal of the Air & Waste Management Association](#), 2007, 57(2): 146-154.
- [27] XIA D Z, XU Z F, LIU W J, et al. Chemical composition of precipitation in Shenzhen, a coastal mega-city in South China: Influence of urbanization and anthropogenic activities on acidity and ionic composition [J]. [Science of the Total Environment](#), 2019, 662: 218-226.
- [28] HAN Y, XU H, BI X H, et al. The effect of atmospheric particulates on the rainwater chemistry in the Yangtze River Delta, China [J]. [Journal of the Air & Waste Management Association](#), 2019, 69(12): 1452-1466.
- [29] 刘贵荣, 汪伟峰, 周军, 等. 宁波市“十二五”与“十一五”期间酸雨污染特征变化趋势分析 [J]. [中国环境监测](#), 2018, 34(3): 39-44.
LIU G R, WANG W F, ZHOU J, et al. Analysis on the trend of acid rain characteristics during “eleventh five-year” and “twelfth five-year” period in Ningbo [J]. [Environmental Monitoring in China](#), 2018, 34(3): 39-44(in Chinese).
- [30] 向浩, 刘先良, 周于麟, 等. 黔江区大气降水化学特征及主要成分来源分析 [J]. [绿色科技](#), 2020(16): 19-23, 29.
XIANG H, LIU X L, ZHOU Y L, et al. Chemical characteristics and main sources of atmospheric precipitation in Qianjiang district [J]. [Journal of Green Science and Technology](#), 2020(16): 19-23, 29(in Chinese).

- [31] 李晓刚, 赵良菊, 刘琼, 等. 秦岭山区商洛市大气降水化学组成特征及来源分析 [J]. 水资源与水工程学报, 2020, 31(4): 24-30.
LI X G, ZHAO L J, LIU Q, et al. Chemical composition of precipitation and its sources in Shangluo City of Qinling mountainous area [J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2020, 31(4): 24-30 (in Chinese).
- [32] ZHANG X Y, JIANG H, ZHANG Q X, et al. Chemical characteristics of rainwater in northeast China, a case study of Dalian [J]. *Atmospheric Research*, 2012, 116: 151-160.
- [33] 王玉荧, 张六一, 杨复沫, 等. 三峡库区腹地秋末冬初大气干湿沉降化学组成特征 [J]. 环境科学导刊, 2018, 37(4): 34-39.
WANG Y Y, ZHANG L Y, YANG F M, et al. Characteristics of chemical composition in wet and dry deposition in late autumn and early winter in the hinterland of the Three Gorges reservoir region [J]. *Environmental Science Survey*, 2018, 37(4): 34-39 (in Chinese).
- [34] 姚孟伟, 郭晓方, 闫雨龙, 等. 太原市降水化学特征及来源分析 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(11): 4864-4870.
YAO M W, GUO X F, YAN Y L, et al. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Taiyuan, China [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(11): 4864-4870 (in Chinese).
- [35] 杨书申, 李臻阳, 郭新梅, 等. 郑州市2018—2019年降水中无机离子的特性分析 [J]. 生态环境学报, 2020, 29(6): 1157-1164.
YANG S S, LI Z Y, GUO X M, et al. Characteristic of inorganic ions in precipitation in Zhengzhou from 2018 to 2019 [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(6): 1157-1164 (in Chinese).
- [36] NIU H W, HE Y Q, LU X X, et al. Chemical composition of rainwater in the Yulong Snow Mountain region, Southwestern China [J]. *Atmospheric Research*, 2014, 144: 195-206.
- [37] 侯思宇, 邱晨晨, 丁铨, 等. 西安市降水化学组成及来源解析 [J]. 环境化学, 2020, 39(9): 2384-2394.
HOU S Y, QIU C C, DING C, et al. Analysis on chemical composition of precipitation and its source apportionment in Xi'an City [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(9): 2384-2394 (in Chinese).
- [38] 孙启斌, 肖红伟, 肖化云, 等. 南昌市大气降水化学特征及来源分析 [J]. 环境科学研究, 2017, 30(12): 1841-1848.
SUN Q B, XIAO H W, XIAO H Y, et al. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Nanchang city [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(12): 1841-1848 (in Chinese).
- [39] 关共凑, 魏兴璇, 张洪华. 大气降水化学特征分析: 以佛山市禅城区为例 [J]. 环境保护科学, 2021, 47(1): 104-108.
GUAN G C, WEI X H, ZHANG H H. Analysis on chemical characteristics of atmospheric precipitation—A case study of Chancheng district in Foshan city [J]. *Environmental Protection Science*, 2021, 47(1): 104-108 (in Chinese).
- [40] JIN Z F, WANG Y, LI F L, et al. Stable isotopes and chemical characteristics of precipitation in Hangzhou and Huzhou, East China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(23): 23717-23729.
- [41] XING J W, SONG J M, YUAN H M, et al. Chemical characteristics, deposition fluxes and source apportionment of precipitation components in the Jiaozhou Bay, North China [J]. *Atmospheric Research*, 2017, 190: 10-20.
- [42] 种凯琳, 郑继东, 陈水龙, 等. 焦作市春季大气降水化学特征及来源研究 [J]. 河南科学, 2019, 37(2): 291-297.
CHONG K L, ZHENG J D, CHEN S L, et al. The chemical characteristics and sources of atmospheric precipitation in Jiaozuo city in spring [J]. *Henan Science*, 2019, 37(2): 291-297 (in Chinese).
- [43] 陈堂清, 饶文波, 金可, 等. 阿拉善沙漠高原降水化学特征与离子来源判别 [J]. 环境科学研究, 2018, 31(12): 2083-2093.
CHEN T Q, RAO W B, JIN K, et al. Chemical characteristics and major ion sources of precipitation in the alxa desert plateau [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(12): 2083-2093 (in Chinese).
- [44] XU Z F, HAN G L. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(12): 1954-1961.
- [45] 关共凑, 魏兴璇, 杨富国. 一场台风雨化学成分特征及空气质量状况分析研究: 以台风“山竹”为例 [J]. 环境科学与管理, 2020, 45(5): 76-80.
GUAN G C, WEI X H, YANG F G. Characteristics of chemical composition and conditions of air quality in typhoon—A case study of “mangosteen” typhoon [J]. *Environmental Science and Management*, 2020, 45(5): 76-80 (in Chinese).
- [46] PERETTI M, PIÑEIRO G, FERNÁNDEZ LONG M E, et al. Influence of the precipitation interval on wet atmospheric deposition [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 237: 117580.
- [47] 高俊, 郑有飞, 陈书涛. 2007—2008年南京江北工业区大气降水化学特征 [J]. 大气科学学报, 2012, 35(6): 697-701.
GAO J, ZHENG Y F, CHEN S T. Chemical characteristics of precipitation in the industrial area to the north of the Yangtze River in Nanjing in 2007—2008 [J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 2012, 35(6): 697-701 (in Chinese).
- [48] 唐喜斌, 黄成, 楼晟荣, 等. 长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究 [J]. 环境科学, 2014, 35(5): 1623-1632.
TANG X B, HUANG C, LOU S R, et al. Emission factors and PM chemical composition study of biomass burning in the Yangtze River Delta region [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(5): 1623-1632 (in Chinese).
- [49] LIU H X, ZHENG J R, QU C K, et al. Characteristics and source analysis of water-soluble inorganic ions in PM₁₀ in a typical mining city, central China [J]. *Atmosphere*, 2017, 8(12): 74.