

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第7期

Vol.33 No.7

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

三峡库首秭归地区大气降水硫同位素组成及示踪研究	吴起鑫, 韩贵琳 (2145)
成都春季生物质燃烧和沙尘期间气溶胶散射特征及其重建	岳建华, 陶俊, 林泽健, 朱李华, 曹军骥, 罗磊 (2151)
太湖上空大气气溶胶光学厚度及其特征分析	饶加旺, 马荣华, 段洪涛, 姜广甲, 尚琳琳, 周琳 (2158)
环上海地区干霾气溶胶垂直分布的季节变化特征	徐婷婷, 秦艳, 耿福海, 陈勇航, 张华, 刘琼, 马晓骏 (2165)
南京冬季市区和郊区气溶胶中 PAHs 浓度的昼夜特征及粒径分布	张红亮, 樊曙先, 顾凯华, 朱彬, 范洋, 祖繁, 李红双, 孟庆紫, 何佳宝 (2172)
青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征	刘臻, 祁建华, 王琳, 陈晓静, 石金辉, 高会旺 (2180)
城市污水处理厂生成的微生物气溶胶的污染特性	邱雄辉, 李彦鹏, 牛铁军, 李美玲, 马智慧, 苗莹, 王湘君 (2191)
基于 WEPS 模型的天津郊区土壤风蚀起尘及对中心城区迁移量估算	陈莉, 韩婷婷, 李涛, 姬亚芹, 白志鹏, 王斌 (2197)
浒苔绿潮与苏北近岸海域营养盐浓度的关系研究	高嵩, 石晓勇, 王婷 (2204)
福建沿海近 10 a 赤潮基本特征分析	李雪丁 (2210)
HSPF 水文水质模型应用研究综述	李兆富, 刘红玉, 李燕 (2217)
城市降雨径流模拟的参数不确定性分析	黄金良, 林杰, 杜鹏飞 (2224)
利用 CDOM 吸收系数估算太湖水体表层 DOC 浓度	姜广甲, 马荣华, 段洪涛 (2235)
嘉善地区水环境敏感点水质影响权重分析及风险等级判定	谢蓉蓉, 逢勇, 张倩, 陈可, 孙明园 (2244)
重庆市盘溪河水质不同季节日变化规律及水质评价	张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强, 张烨 (2251)
南京市湿地水质对城市化影响强度的响应研究	郝敬锋, 刘红玉, 胡和兵, 安静, 张小红 (2259)
宁夏沙湖浮游植物与水环境因子关系的研究	邱小琮, 赵红雪, 孙晓雪 (2265)
影响太子河流域鱼类空间分布的不同尺度环境因子分析	丁森, 张远, 渠晓东, 孔维静, 刘思思, 孟伟 (2272)
大型底栖动物生物评价指数比较与应用	耿世伟, 渠晓东, 张远, 林坤德 (2281)
青藏高原纳木错流域水体总汞的时空分布特征	王康, 康世昌, 郭军明, 张强弓, 黄杰, 郑伟 (2288)
青藏高原纳木错湖水主要化学离子的时空变化特征	郭军明, 康世昌, 张强弓, 黄杰, 王康 (2295)
用物理-生态集成技术局部控制富营养化	李秋华, 夏品华, 吴红, 林陶, 张友春, 李存雄, 陈丽丽, 杨帆 (2303)
太湖氮素出入湖通量与自净能力研究	陈小锋, 揣小明, 曾巾, 刘涛, 杨柳燕 (2309)
富营养湖泊沉积物中磷组分对硫酸盐的响应	袁探, 华玉妹, 朱端卫, 赵建伟, 蔡建波 (2315)
巢湖表层沉积物磷的空间分布差异性研究	温胜芳, 单保庆, 张洪 (2322)
南京地区典型有机污染物长距离输送潜力研究	方利江, 吴有方, 丁中原, 马子龙, 柳敏, 高宏 (2330)
东海内陆架沉积物中黑碳分布及其与持久性有机污染物的相关性研究	林田, 方引, 陈颖军, 胡利民, 郭志刚, 张干 (2335)
嘉陵江重庆段表层水体多环芳烃的污染特征	蔡文良, 罗固源, 许晓毅, 杜炯 (2341)
电子废物拆解区河流沉积物中多氯联苯的污染水平、分布及来源	王学彤, 李元成, 缪绎, 张媛, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (2347)
基于梯形模糊数的沉积物重金属污染风险评价模型与实例研究	李飞, 黄瑾辉, 曾光明, 唐晓娇, 白兵, 蔡青, 祝慧娜, 梁婕 (2352)
渤海湾海岸带开发对近岸沉积物重金属的影响	秦延文, 郑丙辉, 李小宝, 张雷, 时瑶, 曹伟 (2359)
崇明东滩表层沉积物重金属空间分布特征及其污染评价	李雅娟, 杨世伦, 侯立军, 周菊珍, 刘英文 (2368)
白洋淀底泥重金属形态及竖向分布	李必才, 何连生, 杨敏, 孟睿, 袁冬海, 席北斗, 舒俭民 (2376)
西南涌酸挥发硫化物浓度水平及影响因素研究	刘晓冰, 温琰茂, 利锋, 吴昌华, 段志鹏 (2384)
氨氮在饮用水生物滤池内的去除机制	刘冰, 范辉, 余国忠, 于鑫, 赵承美, 李清飞, 张舒婷, 魏博 (2394)
Cu(II) 印迹壳聚糖交联膜的表征及其吸附热力学特性	张玉红, 张爱丽, 周集体, 孙筱雨 (2403)
声电氧化处理扑热息痛的研究	戴启洲, 马文姣, 沈宏, 陈浚, 陈建孟 (2410)
粉煤灰吸附-Fenton 及热再生处理亚甲基蓝废水的特性研究	白玉洁, 张爱丽, 周集体 (2419)
利用双室微生物燃料电池处理模拟废水的产电特性研究	张永娟, 李永峰, 刘春研, 王艺璇, 李龙, 王籽人, 董义兴 (2427)
Zn/Cr 型阴离子黏土的制备、表征及其对活性艳橙 X-GN 的去除性能研究	王小蓉, 吴平霄 (2432)
核电站低放射性废水在封闭水体中的输移规律研究	武国正, 徐宗学 (2438)
A + OSA 污泥减量工艺碳元素平衡与减量机制研究	翟小敏, 高旭, 张曼曼, 贾丽, 郭劲松 (2444)
系列混合碳源在 EBPR 系统颗粒化进程中的影响研究	蒋涛, 孙培德, 徐少娟 (2451)
氧化还原介体催化强化 <i>Paracoccus versutus</i> 菌株 GW1 反硝化特性研究	李海波, 廉静, 郭延凯, 赵丽君, 杜海峰, 杨景亮, 郭建博 (2458)
1 株转座子插入突变菌株 TB34 的筛选及产氢分析	刘洪艳, 王广策, 侍浏洋, 朱大玲 (2464)
蜜环菌漆酶对氯酚类污染物催化降解条件优化	秦仁炳, 朱显峰, 吴珂, 张晶晶, 赵海康 (2470)
双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放特征及品种筛选研究	傅志强, 朱华武, 陈灿, 黄瑛 (2475)
闽江河口短叶茳苳湿地 CH ₄ 和 N ₂ O 排放对氮输入的短期响应	牟晓杰, 刘兴土, 仝川, 孙志高 (2482)
青海三江源地区退化草地土壤全氮的时空分异特征	彭景涛, 李国胜, 傅瓦利, 易湘生, 蓝家程, 袁波 (2490)
不同降雨条件下侵蚀泥沙黏粒含量的变化规律	吴凤至, 史志华, 方怒放, 岳本江 (2497)
土壤性质对单一及复合污染下外源镉稳定化过程的影响	吴曼, 徐明岗, 张文菊, 武海雯 (2503)
多氯联苯污染农田土壤的原位生态调控修复效应	潘澄, 滕应, 骆永明, 涂晨, 李秀芬, 马婷婷, 张满云, 李振高, 宋静 (2510)
不同作物根系多环芳烃吸收特征差异的比较研究	梁宵, 占新华, 周立祥 (2516)
废气和废渣协同作用脱钠反应特性及机制研究	伊元荣, 韩敏芳 (2522)
中国第三产业能源碳排放影响要素指数分解及实证分析	卢愿清, 史军 (2528)
《环境科学》征稿简则 (2431)	
《环境科学》征订启事 (2532)	
信息 (2157, 2271, 2367, 2418)	

青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征

刘臻^{1,2}, 祁建华^{1,2*}, 王琳^{1,2}, 陈晓静^{1,2}, 石金辉^{1,2}, 高会旺^{1,2}

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100)

摘要: 为了全面了解当前青岛地区大气气溶胶中水溶性组分的特征及来源, 于2008年1~12月在青岛市区连续采集了总悬浮颗粒物(TSP)样品, 运用离子色谱法对其主要的水溶性阴阳离子进行了分析. 结果表明, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Cl^- 是TSP中水溶性离子的主要成分, 四者质量浓度之和占总水溶性离子质量浓度的86.9%. TSP及其水溶性组分存在明显的季节变化, 其来源也存在多源性. Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Mg^{2+} 均为冬季最高, 夏季最低, K^+ 、 PO_4^{3-} 为秋季最高, 夏季最低, Cl^- 为冬季最高, 秋季最低, NO_3^- 则为春季最高, 夏季最低, 而 SO_4^{2-} 为春季最高, 秋季最低. 不同天气对颗粒物和气溶胶中水溶性离子影响很大. 颗粒物浓度在晴天时最低, 其次是雾天, 再次是烟雾和霾, 沙尘天气下质量浓度最高. Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 和 PO_4^{3-} 在烟雾天气下的平均浓度最高, 而 NH_4^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 则是在霾天气下质量浓度最高.

关键词: TSP; 阳离子; 阴离子; 季节变化; 青岛

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)07-2180-11

Seasonal Distribution of Water-Soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol in Qingdao

LIU Zhen^{1,2}, QI Jian-hua^{1,2}, WANG Lin^{1,2}, CHEN Xiao-jing^{1,2}, SHI Jin-hui^{1,2}, GAO Hui-wang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: To collect comprehensive information on the characteristics and sources of water-soluble ions in the atmospheric aerosol in Qingdao, samples of total suspended particles (TSP) were collected from January to December 2008, and the concentrations of the major water-soluble inorganic ions were analyzed using ion chromatography. The results showed that SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and Cl^- were the dominant water-soluble ions in TSP, the sum of the four accounting for 86.9% of water-soluble ions in mass concentration. TSP and water-soluble inorganic ions showed obvious seasonal variations and there were a variety of sources. The mass concentrations of Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , F^- and Mg^{2+} were highest in winter and lowest in summer. The concentrations of K^+ and PO_4^{3-} were highest in autumn and lowest in summer. NO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} concentrations had the highest values in spring, winter, and spring, respectively. Different weather conditions had great influence on the concentrations of TSP and water-soluble ions. The mass concentrations of TSP were highest in dust weather followed by haze, smog, fog and sunny days. The average mass concentrations of Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- and PO_4^{3-} were highest in smog days while the other ions in haze days.

Key words: TSP; cations; anions; seasonal variation; Qingdao

大气气溶胶化学组成复杂, 水溶性无机离子是其重要组成部分^[1~15], 水溶性组分中含有许多重要的物质, 如硫酸盐、硝酸盐和铵盐, 这些物质可以通过吸湿作用改变气溶胶的大小、组分、酸碱度、数量和寿命^[16]. 同时, 气溶胶的亲水性会改变气溶胶作为云凝结核(CCN)的能力, 影响云的形成和发展^[17,18]. 而水溶性气溶胶与黑炭气溶胶结合形成不同混合状态的气溶胶颗粒又会大大改变黑炭气溶胶的辐射强迫作用^[19]. 因此气溶胶中的水溶性离子组成对气溶胶的气候效应有很大影响. 此外, 水溶组分容易被人体吸收, 而且可以增加有毒有机物质(如PAHs)的溶解性, 从而对人体健康也有着重要影响^[16,20]. 所以, 对水溶性离子的研究已成为国内外

学者所关注的热点问题之一^[21~30].

国内外对气溶胶中水溶性离子组分的研究已经广泛开展. Suzuki等^[31]对在日本富士山气象站采集的气溶胶样品进行分析发现 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 为该地区主要的水溶性离子, 三者的年平均质量浓度分别占所有水溶性离子总质量浓度的22.1%、41.8%和29.3%. 而在日本的札幌却发现最主要的离子为 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- , 三者的年平均质量浓度分别占水溶性离子总质量浓度的44%±12%、21%

收稿日期: 2011-09-29; 修订日期: 2012-01-19

基金项目: 中日国际合作项目(2010DFA91350); 国家自然科学基金项目(41176097)

作者简介: 刘臻(1986~), 女, 硕士, 主要研究方向为环境科学, E-mail: liuzhen1@ouc.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: qjianhua@ouc.edu.cn

$\pm 4.9\%$ 和 $13\% \pm 7.0\%$ ^[32]. Rastogi 等^[33] 发现印度西部艾哈迈达巴德气溶胶中的水溶性无机离子在干湿季节存在较大差异: 干季(1~4 月和 9~12 月)主要的离子为 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} , 而湿季(5~8 月) HCO_3^- 、 Cl^- 和 Ca^{2+} 则成为主要的离子, 并发现除了 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 外, 其他离子的季节变化都是十分明显的. 由此看出国外地区气溶胶组分存在明显的地区差异. 国内对气溶胶中水溶性离子的组成也进行了大量研究, 结果显示, 气溶胶中水溶性离子组成随季节和地区变化. 研究发现, 青岛沿海地区大气总悬浮颗粒物(TSP)、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{2.5 \sim 10}$ 中的主要水溶性无机离子均为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ , 三者质量浓度之和占 10 种离子总质量浓度的 70% 以上, 而且主要存在于 $\text{PM}_{2.5}$ 的细粒子中, 三者均是冬季浓度高, 夏季浓度低^[34,35]. 而潮州虽同为沿海地区, 但与青岛的情况不同, Cl^- 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 是其主要的水溶性离子, 3 种离子分别占离子总浓度的 60%、14% 和 14%^[36]. 而处在内陆地区的贵阳与沿海地区气溶胶的分布也存在明显差别, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是该地区 TSP 中水溶性离子的主要成分, 三者质量浓度之和占总水溶性离子质量浓度的 78%, 3 种离子浓度均呈现冬季高夏季低的变化趋势^[16]. 而杨桂朋等^[37] 对山东半岛南部近海海洋气溶胶的研究发现气溶胶水溶性离子中主要无机离子无显著的季节性变化^[14], 其中二次离子(nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+) 浓度最高, 占总测定离子浓度的 80% 以上, 同时发现东海秋季气溶胶中水溶性离子平均浓度由大到小为 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{nss-K}^+$. 这与内陆地区的气溶胶特性在季节变化以及组分含量上存在较大差别.

青岛濒临黄海, 该地区大气气溶胶中水溶性无机离子的含量受陆地和海洋的双重影响^[34,35,38,39]. 气溶胶组成及其浓度的季节变化是理解气溶胶大气化学行为的重要因素^[34], 而气溶胶粒子中可溶盐对大气污染的特性具有举足轻重的影响^[40]. 因此, 通过对气溶胶中可溶性无机离子的研究, 有助于全面了解当前青岛地区大气环境的质量状况, 并且对于了解气溶胶化学组成、形成机制、传输和来源具有重要意义. 虽然 PM_{10} 或 $\text{PM}_{2.5}$ 能长期悬浮在空气中, 对人体健康具有重要的影响, 但是它们只是 TSP 中的一部分, 而 TSP 同样也对人体健康有着很大的影响^[41~45]. 此外, TSP 不仅直接影响人类的生活质量, 而且还是全球气候变暖、酸雨形成等重大环境问题产生的根源^[46], 因此, 对 TSP 的研究是重要也是十

分必要的. 为此, 本研究于 2008 年 1~12 月采集了青岛地区大气气溶胶 TSP 样品, 对样品中的水溶性离子浓度进行了测定, 系统地讨论了水溶性离子的组成和季节分布特征.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

大气气溶胶样品的采样点设在中国海洋大学鱼山校区的八关山气象站($36^\circ 6' \text{N}$, $120^\circ 19' \text{E}$, 海拔约 77 m), 采样点如图 1 所示.

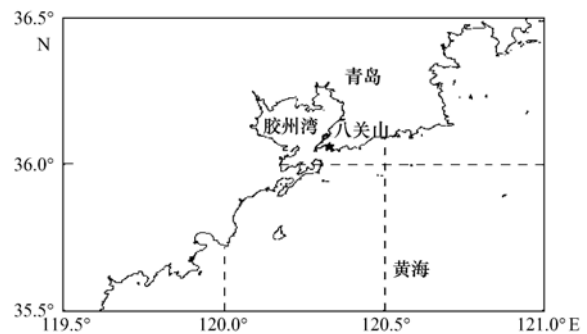


图 1 青岛大气气溶胶采样点位置示意

Fig. 1 Location of land-based aerosol sampling site in Qingdao

本研究于 2008 年 1~12 月在八关山气象站采集总悬浮颗粒物(TSP)样品, 每月分别于上、中、下旬共采集 3 个样品, 遇到特殊天气(如沙尘, 雾天)增加采样次数. TSP 样品使用 KC-1000 型大流量采样器(青岛崂山电子仪器总厂有限公司)进行采集. 采集 TSP 样品所用滤膜为经过预处理(450°C 高温灼烧 5 h)的石英纤维滤膜(Whatman QM-A), 在恒温恒湿条件下称至恒重(梅特勒 AB203-S 型万分之一分析天平), 并用经过灼烧处理(450°C 高温灼烧 5 h)的铝箔包好. 采样时间为 4 h. 采样结束时取下滤膜, 将样品膜对折, 带回实验室, 放入深冷冰箱(-85°C)保存. 在操作过程中应使用洁净的不锈钢镊子和一次性手套以防止污染样品.

1.2 样品的处理与实验方法

样品称至恒重后, 用不锈钢刀片截取一定面积(本实验截取面积为 40 cm^2)的样品滤膜置于 10 mL 比色管中, 加入 8 mL Mill-Q 水, 冰水浴超声振荡萃取 40 min, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 淋洗滤膜 6~7 次, 滤液移入 50 mL 比色管中, 用 Mill-Q 水定容. 同时按以上步骤处理空白滤膜^[47].

采用 ICS-3000 型离子色谱仪(美国戴安)分析阴、阳离子含量, 该仪器相关参数如表 1 所示. 分析离子包括: F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、

表 1 离子色谱法的线性范围、检出限、精密度

Table1 Detection limits, precision and linear ranges of IC

离子	精密度 (RSD)/%	线性范围 /mg·L ⁻¹	相关系数	检出限 /mg·L ⁻¹
F ⁻	1.51	0.01~200	1.000 0	0.01
Cl ⁻	2.37	0.04~200	0.999 9	0.04
NO ₃ ⁻	0.19	0.01~200	0.999 9	0.01
PO ₄ ³⁻	2.03	0.01~200	0.999 9	0.01
SO ₄ ²⁻	0.67	0.01~400	1.000 0	0.01
Na ⁺	0.32	0.01~100	1.000 0	0.02
NH ₄ ⁺	2.61	0.01~100	0.996 9	0.02
K ⁺	0.86	0.005~200	1.000 0	0.01
Mg ²⁺	0.51	0.01~100	1.000 0	0.01
Ca ²⁺	0.66	0.01~200	1.000 0	0.02

K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺这 10 种离子.

1.3 气象数据来源

文中涉及到的平均风速、相对湿度等气象数据

表 2 2008 年 1~12 月青岛 TSP 中各水溶性离子浓度的季节变化范围及年平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Concentration range of water-soluble ions in different seasons and the annual average value in Qingdao from Jan. to Dec. 2008/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

离子	春季	夏季	秋季	冬季	年平均值
F ⁻	0.02~1.66	0.01~0.13	0.01~0.44	0.04~3.26	0.29
Cl ⁻	0.30~12.92	0.38~4.76	1.01~5.12	1.26~24.49	4.08
NO ₃ ⁻	4.71~73.41	1.50~15.58	0.02~61.67	1.52~85.95	14.64
PO ₄ ³⁻	0.01~4.56	0.14~0.18	1.98~4.60	0.52~4.33	1.27
SO ₄ ²⁻	5.78~47.32	7.27~44.60	4.32~65.49	2.84~89.95	17.93
Na ⁺	0.29~6.02	0.07~3.02	0.07~4.12	0.25~10.78	1.57
NH ₄ ⁺	2.22~37.51	0.29~10.97	3.06~26.07	1.25~18.82	8.73
K ⁺	0.01~7.88	0.02~0.46	0.48~5.90	0.14~10.37	1.16
Mg ²⁺	0.03~1.96	0.17~0.31	0.13~0.92	0.27~1.64	0.44
Ca ²⁺	0.36~9.59	0.15~1.47	0.29~4.10	0.25~14.35	2.13

由表 2 可以看出, 全年样品中 SO₄²⁻ 是最主要的离子, 年均浓度为 17.93 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最高值可达 89.95 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, NO₃⁻、NH₄⁺ 和 Cl⁻ 的年均浓度分别为 14.64、8.73、4.08 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其余 6 种离子浓度均小于 2.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. SO₄²⁻ 占总离子的比例为 34.3%, NO₃⁻ 占 28.1%, NH₄⁺ 占 16.7%, Cl⁻ 占 7.8%, 这 4 种离子共占总离子浓度的 86.9%, 其他 6 种离子仅占总离子浓度的 13.1%. F⁻ 在所有的可溶性离子当中所占比例是最低的, 仅为 0.6%, 其次是 Mg²⁺, 为 0.8%. 由此可以得出, 青岛大气气溶胶中的主要可溶性无机离子是 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 和 Cl⁻, 而 SO₄²⁻ 的平均浓度略高于 NO₃⁻, 说明青岛市颗粒物的主要致酸物质是 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻.

3 讨论

3.1 气溶胶中可溶性离子的季节变化

3.1.1 阳离子浓度的季节变化

来源于青岛气象局官网: <http://qdqx.qingdao.gov.cn/>, 晴天、烟雾、雾天、霾、沙尘天气的划分是根据中国气象局 MICAPS 资料进行的统计.

2 结果与分析

2.1 气溶胶中可溶性离子的浓度与组成

2008 年 1~12 月, 青岛近海地区 TSP 中 10 种离子浓度总和的年均值为 52.25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 对阴阳离子的质量平衡进行计算, 可以求得离子平衡值: $\{[\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{K}^+] + 2 \times [\text{Mg}^{2+}] + 2 \times [\text{Ca}^{2+}]\} / \{[\text{F}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 3 \times [\text{PO}_4^{3-}] + 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]\} = 0.93$, 处于表征离子平衡的 0.9~1.1^[48], 说明所测定的 10 种离子能够很好地代表大气气溶胶样品的无机成分. 表 2 为各离子浓度的季节变化范围及平均值.

采样期间青岛地区 TSP 及其可溶性阳离子春、夏、秋、冬这 4 个季节的浓度变化如图 2 所示(括号内数字为样品个数). 从图 2 看出, TSP 的季节变化为春季最高(399.46 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 冬季(225.41 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)次之, 秋季(206.52 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)略低于冬季, 夏季(153.45 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)最低, 这与近年来对青岛大气气溶胶的研究结果^[47,49]相一致. 青岛春季由于多大风且沙尘天气较多, 这对颗粒物浓度有很大影响^[38,47,50]. 冬季气候干燥且多风, 而且冬季由于燃煤取暖等人为源的影响, 使得颗粒物浓度也比较高^[38,39,47]. 而夏季降雨充沛, 对颗粒物浓度有一定的清除作用, 从而使夏季大气颗粒物浓度为四季最低^[38,47,50]. 春季可溶性离子总浓度的平均值为 63.64 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 为夏季浓度(33.74 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的 1.9 倍, 反映出青岛春季气溶胶污染比夏季严重.

由于离子组分的来源不同, 各可溶性离子表现出不同的季节变化特征. 从图 2 可以看出, Na⁺ 在冬

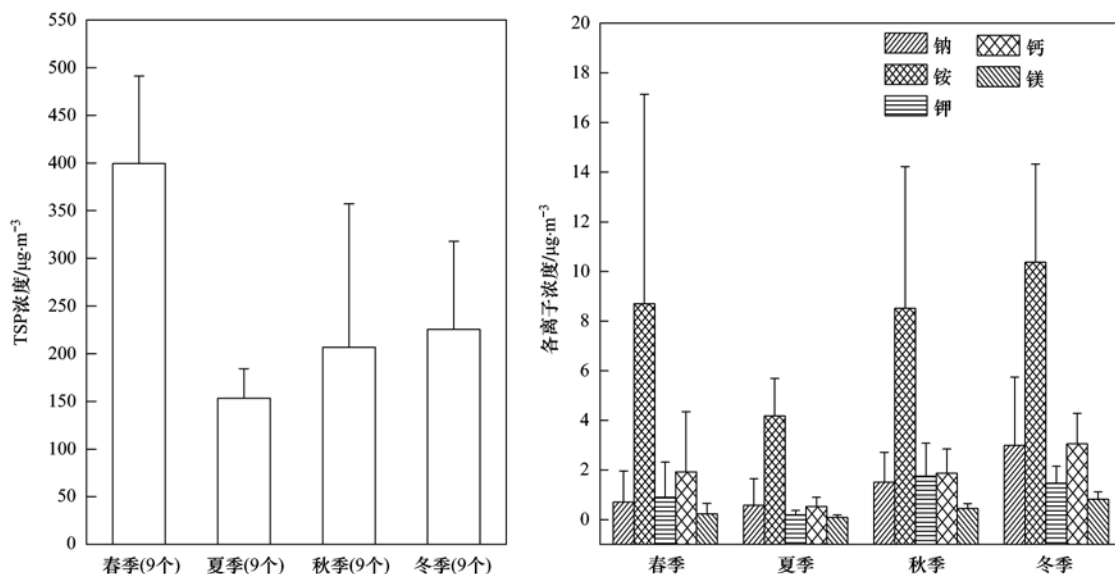


图2 2008年1~12月青岛TSP及其水溶性阳离子的季节变化

Fig. 2 Seasonal variations of mass concentrations of TSP and water-soluble inorganic cations in samples collected in Qingdao from Jan. to Dec. 2008

季的平均浓度最高,为 $2.99 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,秋季次之,为 $1.50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,春季为 $0.70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,夏季最低,为 $0.57 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,与1997~1998年青岛气溶胶中 Na^+ 浓度呈春季最高、夏季最低的现象略有不同^[34]. Na^+ 冬季浓度最高可能是因为青岛冬季多大风天气(采样期间平均风速超过 $8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的天数为5 d), Osada 等^[51]通过研究证实土壤源是钠盐的来源之一,因此冬季的多风天气会使来自地面土壤扬尘的 Na^+ 增多,而燃煤取暖也是导致冬季 Na^+ 含量升高的主要原因之一.此外,地表植被也会对 Na^+ 的浓度产生一定的影响^[52].而秋季同样因为多大风天气(采样期间平均风速超过 $7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的天数为7 d)和燃煤取暖(青岛2008年供暖时间为:2008-11-16~2009-04-05), Na^+ 浓度也比较高. Na^+ 的浓度在多海风的夏季本应高于冬季,但是从夏季降雨的角度考虑,亲水性较强的 Na^+ 被降水大量吸收,加上气流主要来自较清洁的海洋气团,从而影响 Na^+ 的浓度在夏季降低. Na^+ 浓度总体上呈现冬季高,夏季低的这一现象与距海较近城市科尔切斯特^[53]以及沿海城市香港^[54,55]、土耳其^[56]等地的研究结果相一致.

NH_4^+ 的季节变化为冬季 ($10.36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 春季 ($8.70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 秋季 ($8.51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 夏季 ($4.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),与于丽敏^[39]、乔佳佳^[47]等对青岛气溶胶中 NH_4^+ 的研究结果类似.大气气溶胶中 NH_4^+ 的唯一重要来源是气态 NH_3 的凝结^[57].冬季采暖燃煤增加了空气中含氮气体的排放,而且,冬季

的低温条件有利于空气中的 NH_3 与 NO_x 和 HNO_3 等气体结合生成颗粒态无机氮盐^[47],并且低温条件不利于含氮化合物的分解^[58],从而导致 NH_4^+ 的浓度在冬季最高.夏季的高温天气会导致 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 等铵盐的分解和挥发,加上雨水的冲刷作用,使 NH_4^+ 的浓度降低.

K^+ 在秋季的平均浓度最高,为 $1.74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,而夏季最低,为 $0.18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,与1997~1998年青岛气溶胶中 K^+ 的季节变化类似^[34].秋季的平均浓度是夏季的9.7倍,变化较大. K^+ 是生物质燃烧的示踪物^[59].秋季,青岛郊区大量的燃烧秸秆、树叶等,造成 K^+ 在秋季浓度最高的现象.而夏季,尤其是6月,是青岛地区的麦收季节,所以也存在以秸秆焚烧为主的生物质燃烧现象,但由于青岛作为2008年奥运主办城市之一,政府为了确保奥运期间的空气质量,要求全面禁止燃烧秸秆,从而减少了大气中 K^+ 的来源,使得青岛在夏季空气质量明显好转,这可能是造成夏季 K^+ 的平均浓度明显降低的主要原因.

Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 均表现出冬季浓度最高,夏季浓度最低的现象, Mg^{2+} 的季节特征与1997~1998年青岛气溶胶中 Mg^{2+} 的季节变化类似,而 Ca^{2+} 则略有不同^[34].两者的季节变化较明显,其原因可能与温度和湿度的季节性差异有关.赵鹏等^[60]研究得出 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的相关性比较高. Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 主要来源于地表土壤和扬尘^[59],此外,建筑施工产生的扬

尘也是 Ca^{2+} 的重要来源. 冬季降雨较少, 空气干燥, 且多大风天气, 有利于颗粒物的再悬浮, 使得气溶胶中 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的含量较高. 夏季潮湿, 有利于 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 发生沉降, 而且多雨天气不利于尘土进入大气, 导致 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 夏季浓度最低. Mg^{2+} 夏季浓度 ($0.08 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 明显很低, 加之青岛地区的主导风向主要为南风 and 东南风, 所以夏季受远距离传输的土壤尘的影响较小. 北方沙漠和黄土表面 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 的摩尔比值为 $0.15^{[61]}$, 青岛大气气溶胶中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 的摩尔比值为 0.34 , 由此推测 Mg^{2+} 除了来自尘土外, 还有可能来自燃烧等过程^[9,52].

3.1.2 阴离子浓度的季节变化

采样期间青岛地区 TSP 中水溶性阴离子春、夏、秋、冬这 4 个季节的浓度变化如图 3 所示.

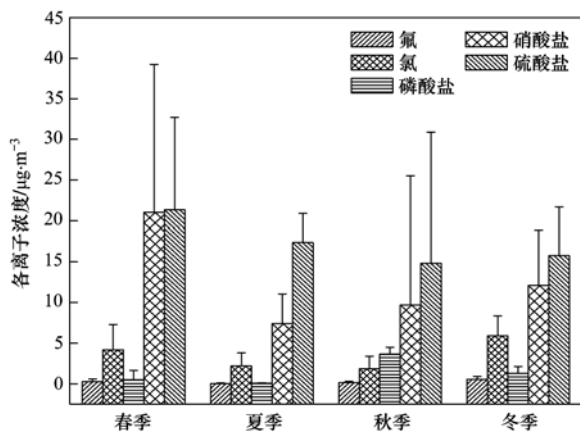


图3 2008年1~12月青岛TSP中水溶性阴离子的季节变化

Fig. 3 Seasonal variations of mass concentrations of water-soluble inorganic anions in samples collected in Qingdao from Jan. to Dec. 2008

F^{-} 的季节变化为冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季. 与 NH_4^{+} 、 Ca^{2+} 的季节变化相同. F^{-} 是水溶性无机离子中浓度最低的一种物质, 其季节变化比较明显. 冬季最高 ($0.53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 夏季最低 ($0.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 最大值出现在 1 月, 为 $3.26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. F^{-} 的来源有燃煤、铝制工业、磷酸盐化肥厂、玻璃品、陶瓷工业和钢厂^[62]. 采样点附近没有导致高浓度 F^{-} 排放的各种工业, 而山东煤炭中氟的平均含量约为 $137 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[63], 高于 $80 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的世界煤炭氟平均含量^[64], 也高于 $136 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的中国煤炭氟平均含量^[63], 由此推测导致 F^{-} 浓度冬季最高可能是因为冬季采暖燃烧含氟较高的煤炭所致. 春季 F^{-} 的浓度 ($0.33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 也较高可能与青岛春季多沙尘天气有关.

Cl^{-} 的季节变化为冬季 > 春季 > 夏季 > 秋季,

这与 1997~1998 年青岛气溶胶中 Cl^{-} 浓度呈春季高夏季低的趋势略有不同^[34]. 青岛的地理位置决定了部分 Cl^{-} 来源于海洋. 此外, 化石燃料的燃烧容易形成多种含 Cl^{-} 的有机和无机物质, 青岛冬季由于采暖燃煤, 使得青岛气溶胶中 Cl^{-} 的浓度在冬季远高于非采暖期. 而在采样期间, 青岛春季多次出现污染天气 (如沙尘、雾、霾), 这使得近地层污染物不易扩散, 浓度升高, 春季多沙尘, 扬起的沙尘中 Cl^{-} 浓度都较高, 这可能是青岛春季 Cl^{-} 浓度也比较高的原因. Cl^{-} 的浓度夏季稍高于秋季, 可能是因为夏季青岛多次出现轻雾以及阴天, 造成空气中的水汽浓度大, 相对湿度高 (采样期间相对湿度超过 75% 的天数为 6 d), 大气中的 HCl 气体易溶于水, 或在气溶胶表面发生均相、非均相化学反应而生成 Cl^{-} .

NO_3^{-} 的季节变化为春季 > 冬季 > 秋季 > 夏季. NO_3^{-} 春冬季浓度高, 夏季浓度低的现象与王珉^[34]、于丽敏^[39]、乔佳佳^[47] 等对青岛气溶胶的研究结果相一致. 春、冬季 TSP 中 NO_3^{-} 的平均浓度为 $16.55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中春、冬季测得最大浓度为 $85.95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 而夏、秋两季 TSP 中 NO_3^{-} 的平均浓度变化不大, 2 个季节的平均浓度为 $9.65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 有研究证明, 沙尘天气的出现会大大增加气溶胶中 NO_3^{-} 的浓度^[15,65,66], 因此 NO_3^{-} 春季浓度最高, 可能是因为春季沙尘暴频发, 北方源地携带颗粒态无机氮组分的沙尘气溶胶颗粒被运送至青岛^[47,67], 使无机氮组分浓度增加, 同时, 粗粒子中的 CaCO_3 等颗粒为 NO_3^{-} 与 NH_4^{+} 、 Na^{+} 、 Ca^{2+} 等离子反应提供反应介质^[47], 使得 NO_3^{-} 浓度为春季最高. 此外, 汽车尾气也是 NO_3^{-} 的重要来源之一^[52], 青岛的经济比较发达, 车流量较多, 因此汽车尾气也是 NO_3^{-} 来源不可忽视的一部分. 从 5 月开始, 青岛进入旅游旺季, 车流量增多, 而采样点靠近旅游干线, 这同样对春季 NO_3^{-} 浓度产生较大的影响. 文献^[12] 指出: Russell 等估计温度高于 30°C 时大部分硝酸盐将以气态形式存在, 当温度低于 15°C 时大部分硝酸盐将以颗粒物的形式存在; 在 $15\sim30^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 虽然相对湿度也会影响这个平衡, 但温度的影响更重要. 冬季低温有利于气态 HNO_3 向粒子态的 NH_4NO_3 的转化, 而 NH_4NO_3 在温度较低的情况下, 不易分解, 边界层稳定不利于污染物的扩散以及较低的湿清除效率, 加上煤炭燃烧使含氮气体增加, 使得冬季 NO_3^{-} 的平均浓度较高. 此外, 汽车尾气属于低层污染源, 冬季逆温使其不易扩散出去, 这也是 NO_3^{-} 浓度在冬

季较高的原因之一. 虽然夏季 NO_2 向 NO_3^- 转化的光化学反应较强, 但高温天气会导致硝酸盐的分解和挥发, 加上青岛夏季降雨丰富, 对于大气颗粒物有一定的清除作用, 因而夏季 NO_3^- 的浓度为四季最低.

PO_4^{3-} 的季节变化为秋季 > 冬季 > 春季 > 夏季. 与 K^+ 的季节变化相同. PO_4^{3-} 的含量虽少, 但季节变化很大, 秋季的平均浓度为 $3.64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 而夏季的平均浓度仅为 $0.04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 秋季是夏季的 91 倍, 秋季最高值可达 $4.60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 也是一年当中的最大值. PO_4^{3-} 受人为源的影响比较大, 来源包括各种磷酸盐产品的工业生产^[68]、鸟类的排泄物^[69]、固体废物的倾倒^[70]、磷酸盐化肥的施用和燃煤等. 采样点附近没有导致高浓度 PO_4^{3-} 排放的各种工业, 所以 PO_4^{3-} 的浓度受这一来源的影响较小. 青岛以种植小麦、玉米一年两作种植模式为主, 玉米最佳播种施肥的月份一般为 6 月, 小麦最佳播种施肥的月份一般为 10 月 (资料来源: 青岛政务网 <http://www.qingdao.gov.cn/n172/>), 因此可以推测 PO_4^{3-} 秋季浓度最高主要是因为秋季是庄稼施肥的黄金季节, 各种磷酸盐化肥的施用会大大增加, 加上从 11 月中旬开始供暖, 从而导致空气中 PO_4^{3-} 含量升高. 夏季虽也有农业施肥的影响, 但夏季降雨量丰富, 雨水的冲刷会造成 PO_4^{3-} 浓度的降低, 这可能是 PO_4^{3-} 浓度在夏季最低的主要原因.

SO_4^{2-} 的季节变化为春季 > 夏季 > 冬季 > 秋季, 四季浓度都比其他离子高. SO_4^{2-} 主要来源于大气中 SO_2 的转化. 春季风沙较大, 导致大气中颗粒态物质增多, SO_2 被颗粒态物质吸附并且发生催化转化的机率增大, 李丽珍等^[71] 的研究也表明霾天气有利于

SO_2 转化为 SO_4^{2-} , 而春季是霾天气的多发季节, 从而导致春季 SO_4^{2-} 浓度最高. SO_4^{2-} 的浓度在夏季也比较高的原因主要是因为夏季的高温天气会使得 SO_2 的光化学反应加强, 向 SO_4^{2-} 转化的产率提高, 而且夏季的空气湿度较高, SO_2 在云中的氧化反应也得到加强. 刘咸德等^[72] 对青岛大气颗粒物来源的研究得出, 二甲基硫夏季在海水中的浓度较高, 而海水中的二甲基硫进入大气后可氧化为 SO_2 , 并最终转化为硫酸盐. 冬季的燃煤取暖会排放二次颗粒物的前驱物 SO_2 , 文献 [9, 73] 通过研究得出大气中 SO_4^{2-} 的浓度既取决于 SO_2 的排放, 也与大气中气态 SO_2 转化为颗粒态 SO_4^{2-} 的光化学反应和液相氧化有关. 而冬季的低温、低湿条件不利于 SO_2 的转化, 这可能是 SO_4^{2-} 的浓度在冬季略微降低的原因. 大气颗粒物中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的质量比 ($\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$) 可以用来比较固定源和移动源对大气中硫和氮贡献量的相对大小^[74]. NO_3^- 作为移动源排放的指标, SO_4^{2-} 作为固定源排放的指标. 结果表明, TSP 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的平均比值为 0.82 (< 1), 由此说明在青岛固定排放源 (如燃煤) 对大气水溶性组分的贡献大于移动排放源 (如机动车). 表 3 给出了不同地区大气气溶胶中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的值, 可以看出, 青岛含硫燃料的使用要明显低于西安、贵阳、重庆、北京、兰州、临安地区, 同时也说明青岛地区的移动污染源对大气颗粒物污染的贡献度要大于其他 6 个地区. 近年来, 青岛市的机动车数量在不断攀升, 从 2004 年底的 30.8×10^4 辆上升至 2008 年底的 126×10^4 辆, 而机动车尾气排放出大量的 NO_x 气体, 经过紫外线的照射可以最终生成硝酸盐, 使得 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的值从 2004 年底的 0.73 上升至 2008 年的 0.82.

表 3 各地区 TSP 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值

Table 3 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratios in TSP samples

地区	青岛	青岛 ^[39]	西安 ^[9]	贵阳 ^[16]	重庆 ^[17]	北京 ^[59]	兰州 ^[75]	临安 ^[76]
$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	0.82	0.73	0.41	0.10	0.40	0.50	0.23	0.46

3.2 不同天气水溶性离子的浓度分布

天气的变化是大气污染物浓度变化的主导因素, 本研究对不同天气情况下各个离子的浓度变化做了统计分析, 结果如图 4、5 所示 (括号内数字为一年当中出现各种天气的天数).

从图 4、5 可以看出, 各离子在不同天气情况下的浓度变化比较明显. 整体上来说, 晴天时颗粒物浓度最低, 平均质量浓度为 $163.58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其次是雾天, 平均值为 $227.44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 再次是烟雾和霾, 质

量浓度分别为 $289.60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $366.11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 沙尘天气是 5 种天气中质量浓度最高的一种天气, 平均质量浓度高达 $873.66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 是晴天时质量浓度的 5.3 倍. 烟雾、雾、霾和沙尘天气下 TSP 中总水溶性离子的质量浓度均值分别为 69.84、70.67、132.31 和 $68.40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 而晴天时则为 $40.69 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 各特殊天气下总水溶性离子的质量浓度分别是晴天时的 1.72、1.74、3.25 和 1.68 倍. Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 和 PO_4^{3-} 在烟雾天气下的平均

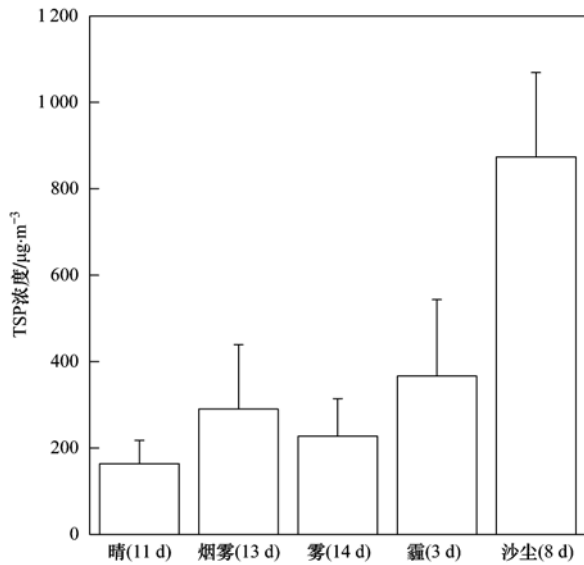


图 4 不同天气下的颗粒物浓度

Fig. 4 Mass concentrations of TSP under different weather conditions

浓度最高,分别为 2.52、0.86、3.83、0.66、6.61 和 1.46 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,而 NH_4^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 则是在霾天气下质量浓度最高,分别为 17.62、3.05、54.40 和 46.51 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

3.2.1 不同天气下阳离子的浓度分布

以晴天时各阳离子的平均质量浓度作为背景值,5 种阳离子在烟雾天气下的平均质量浓度均高于晴天,其中增幅较大的离子为 K^+ 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ ,其平均质量浓度分别为晴天时的 3.44、2.08 和 2.13 倍.雾天则有所不同,阳离子中只有 NH_4^+ 的浓度升高,平均质量浓度为 12.16 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中最高值出现在 3 月 11 号,为 37.51 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其他离子的浓度均相对于晴天有所降低. NH_4^+ 浓度在雾天升高的主要原因为雾天会促进 NH_3 、 NO_x 、 HNO_3 等气体生成二次气溶胶的反应^[58].霾天气下浓度升高的阳离子有 K^+ 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ ,三者的平均质量浓度分别为 3.05、3.75 和 17.62 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,增幅最明显的离子为 NH_4^+ ,是晴天时的 2.76 倍,但比西安霾天气下 NH_4^+ 的质量浓度(18.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[71]要小一些.与烟雾天气相似,沙尘天气下 5 种阳离子的浓度均高于晴天,增幅较大的离子同样为 K^+ 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ ,其平均质量浓度分别为晴天时的 2.98、2.02 和 1.56 倍.图 6 为沙尘天气的 72 h 后向轨迹.青岛市 2008 年的沙尘天气全部出现在春季(3~5 月),这与耿敏等^[77]对青岛沙尘天气的分析相一致.沙尘天气主要发生在春季是由于春季冷空气比较频繁,且多大风天气,前期降水较少,地表土质干燥疏松,植被稀少,

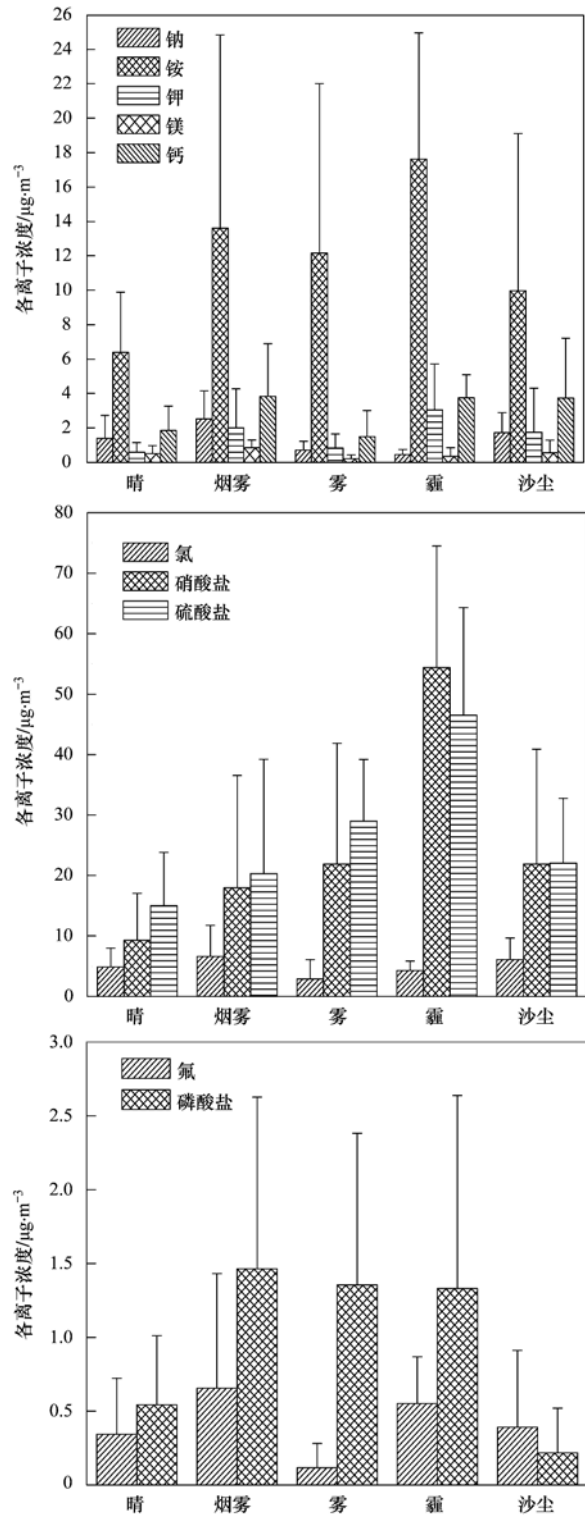


图 5 水溶性无机离子在不同天气下的浓度

Fig. 5 Mass concentrations of water-soluble inorganic ions under different weather conditions

浮土较多,因此易于起沙.由于 Ca^{2+} 是土壤扬尘的标识元素,因此在沙尘天气下 Ca^{2+} 的增幅较明显.而 Mg^{2+} 同样因为主要来源于地表土壤和扬尘,因此在沙尘天气下的质量浓度(0.55 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)比晴天

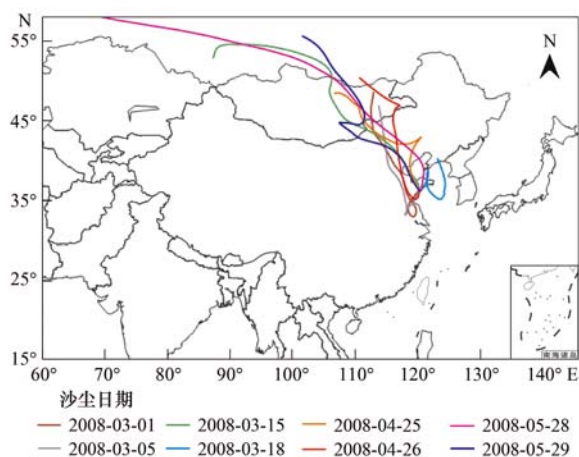


图6 各沙尘天气的72 h后向轨迹

Fig. 6 72 h backward trajectories for samples collected in dust weather

($0.51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 时要高, 但差别不大, 由此推测 Mg^{2+} 除来源于土壤外还存在其他来源, 如燃煤, 这与前面的研究结果一致. 此外, 土壤源也是 K^+ 的来源之一^[78], 因此在沙尘天气下它的浓度也有所升高. NH_4^+ 在沙尘天气下浓度也有较高增长, 而且它的平均质量浓度 ($9.97 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 要远远高于北京 ($3.19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、张家口 ($2.82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和日本冲绳 ($0.54 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[15] 地区沙尘天气下 NH_4^+ 的质量浓度. 此外, 土壤源是部分 Na^+ 的来源^[51], 因此 Na^+ 在沙尘天气下浓度也有所升高, 但其质量浓度 ($1.72 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 均小于北京 ($4.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、张家口 ($21.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和日本山口 ($2.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[15] 在沙尘天气下 Na^+ 的质量浓度.

3.2.2 不同天气下阴离子的浓度分布

同样以晴天时各阴离子的平均质量浓度作为背景值, 5 种阴离子在烟雾天气下的浓度均高于晴天, 其中浓度较高的离子为 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 其质量浓度分别为 $17.94 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $20.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 增幅较大的离子为 F^- 、 PO_4^{3-} 和 NO_3^- , 其质量浓度分别为晴天时的 1.91、2.69 和 1.94 倍. 随着城市规模的不断扩大, 人口、工厂以及车辆的不断增多, 城市烟雾出现的频率越来越高. 从青岛 2008 年出现的烟雾天气来看, 仅有一次是在 3 月份, 其他均是出现在气温较低的 1 月、11 月和 12 月. 这是因为冬季逆温现象较重, 对流受到抑制, 造成污染物不易扩散, 而且青岛经济比较发达, 人口、工厂和车辆都较多, 冬季燃煤取暖产生的烟也相应增多, 从而导致青岛冬季烟雾现象较频繁, 污染较严重. 雾天浓度升高的阴离子为 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 3 种离子的增幅都比较大, 除 PO_4^{3-} 的最大值 ($4.60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 出现在秋季外,

NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的最大值均出现在春季, 质量浓度分别为 $73.41 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $47.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 雾滴作为载体可以把许多一次污染物转化为二次污染物, 如将 SO_2 转化为硫酸盐^[79], 也会促进 NH_3 、 NO_x 、 HNO_3 等气体生成二次气溶胶的反应^[58], 因此造成 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度在雾天升高. 霾天气下除 Cl^- 的浓度比晴天时略小外, 其他阴离子的浓度在霾天气下均有不同程度的升高, 其中 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 这 3 种离子的增幅较大, 其平均质量浓度分别为晴天时的 2.45、5.88 和 3.11 倍, 三者的最大值分别为 3.99、69.86 和 $65.49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 与雾天相似, 除 PO_4^{3-} 的最大值出现在秋季外, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的最大值均出现在春季. 通过对霾天气下阴阳离子的研究发现, TSP 中的二次气溶胶 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度较晴天时明显升高, 这与李丽珍等^[71] 对西安霾天气的研究结果一致. 说明青岛霾天气下大气污染主要来源于机动车和化石燃料的燃烧. 同样在霾天气下, 青岛地区 NO_3^- 的平均质量浓度 ($54.40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 要明显高于西安 ($26.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[71], 而 SO_4^{2-} 质量浓度 ($46.51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 则比西安 ($59.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[71] 的要低, 但比北京的 ($26.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[80] 要高. 沙尘天气下除 PO_4^{3-} 的浓度比晴天时低外, 其他阴离子的浓度均高于晴天. 其中浓度最高的 2 种离子为 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 两者的最大值均出现在春季, 其平均质量浓度分别为 $21.89 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $22.08 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别是晴天时的 2.36 和 1.47 倍, 均高于北京 (NO_3^- : $7.63 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, SO_4^{2-} : $19.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和日本山口 (NO_3^- : $10.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, SO_4^{2-} : $16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[15] 沙尘天气下 2 种离子的质量浓度.

4 结论

(1) SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Cl^- 是青岛 TSP 中水溶性无机离子的主要成分, 这 4 种离子共占总离子浓度的 86.9%, F^- 在所有的水溶性离子当中含量最低, 而 SO_4^{2-} 的平均浓度略高于 NO_3^- , 说明青岛市颗粒物的主要致酸物质是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- .

(2) 各水溶性离子的季节变化差别较大, 来源也具有多源性. 总体呈现秋冬季高, 夏秋季低的趋势. Na^+ 在冬季的平均浓度最高, 秋季次之, 夏季最低; NH_4^+ 的季节变化为冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季; K^+ 在秋季的平均浓度最高, 而夏季最低; Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 均表现出冬季浓度最高, 夏季浓度最低的现象; F^- 的季节变化为冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季; Cl^- 的

季节变化为冬季 > 春季 > 夏季 > 秋季; NO_3^- 的季节变化为春季 > 冬季 > 秋季 > 夏季; PO_4^{3-} 的季节变化为秋季 > 冬季 > 春季 > 夏季; SO_4^{2-} 的季节变化为春季 > 夏季 > 冬季 > 秋季, 且四季浓度都比其他离子高。

(3) 不同天气对颗粒物和气溶胶中水溶性离子影响很大。颗粒物浓度在晴天时最低, 其次是雾天, 再次是烟雾和霾, 沙尘天气下质量浓度最高。各离子在不同天气情况下的浓度变化比较明显。 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 和 PO_4^{3-} 在烟雾天气下的平均浓度最高, 而 NH_4^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 则是在霾天气下质量浓度最高。

参考文献:

- [1] Xu J, Bergin M H, Yu X, *et al.* Measurement of aerosol chemical, physical and radiative properties in the Yangtze delta region of China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(2): 161-173.
- [2] Yao X H, Chan C K, Fang M, *et al.* The water-soluble ionic composition of $\text{PM}_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(26): 4223-4234.
- [3] Takeuchi M, Okochi H, Igawa M. Characteristics of Water-soluble components of atmospheric aerosols in Yokohama and Mt. Oyama, Japan from 1990 to 2001 [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(28): 4701-4708.
- [4] 杨复沫, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京 $\text{PM}_{2.5}$ 化学物种的质量平衡特征[J]. *环境化学*, 2004, **23**(3): 326-333.
- [5] Matta E, Facchini M C, Decesari S, *et al.* Mass closure on the chemical species in size-segregated atmospheric aerosol collected in an urban area of the Po Valley, Italy [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, **3**(3): 623-637.
- [6] He K B, Yang F M, Ma Y L, *et al.* The characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(29): 4959-4970.
- [7] Wang Y, Zhuang G S, Sun Y L, *et al.* Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(37): 7020-7029.
- [8] Yin J, Allen A G, Harrison R M, *et al.* Major component composition of urban PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ in Ireland [J]. *Atmospheric Research*, 2005, **78**(3-4): 149-165.
- [9] 沈振兴, 霍宗权, 韩月梅, 等. 采暖期和非采暖期西安大气颗粒物中水溶性组分的化学特征[J]. *高原气象*, 2009, **28**(1): 151-158.
- [10] Sun Y L, Zhuang G S, Wang Y, *et al.* The air-borne particulate pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and Sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(35): 5991-6004.
- [11] Wang G H, Wang H, Yu Y J, *et al.* Chemical characterization of Water-soluble components of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(21): 2893-2902.
- [12] 胡敏, 赵云良, 何凌燕, 等. 北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布 [J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 1-6.
- [13] 徐辉宏. 北京及周边地区大气气溶胶的质量浓度和无机组分的特征及其来源研究 [D]. 北京: 中国科学院大气物理研究所, 2007.
- [14] 宿鲁平. 中国东部近海大气气溶胶中水溶性离子成分分析及季节性差异 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [15] 于兴娜. 东亚地区大气气溶胶的微观特性及表面化学反应对其影响 [D]. 上海: 复旦大学, 2008.
- [16] 李友谊, 肖化云, 刘学炎, 等. 贵阳市大气总悬浮颗粒物 (TSP) 中水溶性无机离子的化学特性及季节变化特征 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2008, **27**(1): 43-49.
- [17] 陶俊, 陈刚才, 钟昌琴. 重庆市大气 TSP 中水溶性无机离子的化学特征 [J]. *中国环境监测*, 2006, **22**(6): 71-74.
- [18] Svenningsson B, Hansson H C, Wiedensohler A, *et al.* Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: Experimental results from Kleiner Feldberg [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1994, **19**(1-2): 129-152.
- [19] 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.
- [20] 王荟, 王格慧, 高士祥, 等. 南京市大气颗粒物春季污染的特征 [J]. *中国环境科学*, 2003, **23**(1): 55-59.
- [21] Hu M, Wu Z J, Slanina J, *et al.* Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ at a coastal site in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6310-6320.
- [22] Kaufmann P, Fundel F, Fischer H, *et al.* Ammonium and non-sea salt sulfate in the EPICA ice cores as indicator of biological activity in the Southern Ocean [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2010, **29**(1-2): 313-323.
- [23] Suzuki I, Hayashi K, Igarashi Y, *et al.* Seasonal variation of water-soluble ion species in the atmospheric aerosols at the summit of Mt. Fuji [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(34): 8027-8035.
- [24] Kundu S, Kawamura K, Andreae T W, *et al.* Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2010, **41**(1): 118-133.
- [25] Han Y G, Kim T S, Kim H. Ionic constituents and source analysis of $\text{PM}_{2.5}$ in three Korean cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(19): 4735-4746.
- [26] Santos M D, Gómez D, Dawidowski L, *et al.* Determination of water-soluble and insoluble compounds in size classified airborne particulate matter [J]. *Microchemical Journal*, 2009, **91**(1): 133-139.
- [27] Inomata Y, Igarashi Y, Chiba M, *et al.* Dry and wet deposition of water-insoluble dust and water-soluble chemical species during spring 2007 in Tsukuba, Japan [J]. *Atmospheric Environment*,

- 2009, **43**(29): 4503-4512.
- [28] Shen Z X, Cao J J, Arimoto R, *et al.* Ionic composition of TSP and PM_{2.5} during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(18): 2911-2918.
- [29] Reyes-Rodríguez G J, Gioda A, Mayol-Bracero O L, *et al.* Organic carbon, total nitrogen, and water-soluble ions in clouds from a tropical montane cloud forest in Puerto Rico [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(27): 4171-4177.
- [30] Mkoma S L, Wang W, Maenhaut W. Seasonal variation of water-soluble inorganic species in the coarse and fine atmospheric aerosols at Dar es Salaam, Tanzania[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms*, 2009, **267**(17): 2897-2902.
- [31] Suzuki I, Igarashi Y, Dokiya Y, *et al.* Two extreme types of mixing of dust with urban aerosols observed in Kosa particles: 'After' mixing and 'on-the-way' mixing [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(6): 858-866.
- [32] Aggarwal S G, Kawamura K. Carbonaceous and inorganic composition in long-range transported aerosols over northern Japan: implication for aging of water-soluble organic fraction[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(16): 2532-2540.
- [33] Rastogi N, Sarin M M. Long-term characterization of ionic species in aerosols from urban and high-altitude sites in western India: Role of mineral dust and anthropogenic sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(30): 5541-5554.
- [34] 王珉, 胡敏. 青岛沿海地区大气气溶胶浓度与主要无机化学组成[J]. *环境科学*, 2001, **22**(1): 6-9.
- [35] 王珉, 胡敏. 青岛沿海大气气溶胶中无机组分在粗、细粒子上的分布[J]. *环境科学*, 2001, **22**(5): 35-37.
- [36] 姚青, 孙玫玲, 张长春, 等. 潮州沿海大气气溶胶无机离子浓度分布与气象要素的相关分析[J]. *气象与环境学报*, 2007, **23**(4): 39-42.
- [37] 杨桂朋, 宿鲁平. 山东半岛南部近海大气气溶胶水溶性离子的化学组成[J]. *中国海洋大学学报 (自然科学版)*, 2009, **39**(4): 745-749.
- [38] 于丽敏. 青岛及中国近海大气沉降中无机氮组分的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
- [39] 于丽敏, 祁建华, 孙娜娜, 等. 南、黄海及青岛地区大气气溶胶中无机氮组分的研究[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(2): 319-325.
- [40] 尤一安, 马英, 梁保英, 等. 沪宁沿江地区气溶胶可溶盐的分布特征与来源研究[J]. *电力环境保护*, 1997, **13**(4): 1-6.
- [41] Ware J H, Ferris B G Jr, Dockery D W, *et al.* Effects of ambient sulfur oxides and suspended particles on respiratory health of preadolescent children[J]. *The American Review of Respiratory Disease*, 1986, **133**(5): 834-842.
- [42] 常桂秋, 潘小川, 谢学琴, 等. 北京市大气污染与城区居民死亡率关系的时间序列分析[J]. *卫生研究*, 2003, **32**(6): 565-568.
- [43] Rossi G, Vigotti M A, Zanobetti A, *et al.* Air pollution and cause-specific mortality in Milan, Italy, 1980-1989 [J]. *Archives of Environmental & Occupational Health*, 1999, **54**(3): 158-164.
- [44] 王慧文, 林刚, 潘秀丹. 沈阳市大气悬浮颗粒物与心血管疾病死亡率[J]. *环境与健康杂志*, 2003, **20**(1): 13-15.
- [45] 董景五, 徐希平, 陈育德, 等. 1990-1991 年北京市城区大气污染与每日居民死亡关系的研究[J]. *卫生研究*, 1995, **24**(4): 212-214.
- [46] 孙伶俐. 武汉理工大学南校区 TSP 源解析研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
- [47] 乔佳佳. 青岛及黄海大气颗粒态无机氮分布研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [48] 姚青, 孙玫玲, 张长春, 等. 潮州沿海大气气溶胶无机离子浓度分布与气象要素的相关分析[J]. *气象与环境学报*, 2007, **23**(4): 39-42.
- [49] 张仁健, 浦一芬, 徐永福, 等. 青岛大气气溶胶的浓度分布和干沉降的观测研究[J]. *气候与环境研究*, 2004, **9**(2): 90-95.
- [50] Qi J H, Gao H W, Yu L M, *et al.* Distribution of inorganic nitrogen-containing species in atmospheric particles from an island in the Yellow Sea[J]. *Atmospheric Research*, 2011, **101**(4): 938-955.
- [51] Osada K, Kido M, Nishita C, *et al.* Changes in ionic constituents of free tropospheric aerosol particles obtained at Mt. Norikura (2770m a. s. l.), central Japan, during the Shurin period in 2000[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(35): 5469-5477.
- [52] 陈永桥, 张逸, 王章玮, 等. 北京市不同区域大气气溶胶粒子中水溶性离子的特征[J]. *环境化学*, 2004, **23**(6): 674-680.
- [53] Chung M C, Colbeck I. Ion composition of atmospheric aerosol at south eastern England[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1998, **29**(1): 745-746.
- [54] Cheng Z L, Lam K S, Chan L Y, *et al.* Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996 [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(17): 2771-2783.
- [55] Ho K F, Lee S C, Cao J J, *et al.* Seasonal variations and mass closure analysis of particulate matter in Hong Kong[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **355**(1-3): 276-287.
- [56] Koçak M, Kubilay N, Mihalopoulos N. Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(14): 2067-2077.
- [57] 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.
- [58] 乔佳佳, 祁建华, 刘苗苗, 等. 青岛采暖期不同天气状况下大气颗粒态无机氮分布研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(1): 29-35.
- [59] 陈永桥, 张逸, 张晓山. 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化[J]. *生态学报*, 2005, **25**(12):

- 3231-3236.
- [60] 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.
- [61] Kim B M, Teffera S, Zeldin M D. Characterization of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in the south coast air basin of southern california: Part 1-spatial variations[J]. Journal of the Air and Water Management Association, 2000, **50**(12): 2034-2044.
- [62] Yang X Y, Yamada M, Tang N, *et al.* Long-range transport of fluoride in East Asia monitored at Noto Peninsula, Japan[J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(16): 4681-4686.
- [63] 吴代赦, 郑宝山, 唐修义, 等. 中国煤中氟的含量及其分布[J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 7-11.
- [64] 应波, 赵炳成. 我国燃煤氟污染现状及其防治措施的进展[J]. 中国预防医学杂志, 2005, **6**(4): 397-399.
- [65] 颜鹏, 毛节泰, 杨东贞, 等. 临安一次沙尘暴过程影响气溶胶物理化学特性演变的初步分析[J]. 第四纪研究, 2004, **24**(4): 347-447.
- [66] Kang C H, Kim W H, Ko H J, *et al.* Asian Dust effects on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea[J]. Atmospheric Research, 2009, **94**(2): 345-355.
- [67] 闫涵. 沙尘天气对中国近海大气气溶胶干沉降通量的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [68] Querol X, Alastuey A, de la Rosa J, *et al.* Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(19): 3113-3125.
- [69] Huston R, Chan Y C, Gardner T, *et al.* Characterisation of atmospheric deposition as a source of contaminants in urban rainwater tanks[J]. Water Research, 2009, **43**(6): 1630-1640.
- [70] Karar K, Gupta A K. Seasonal variations and chemical characterization of ambient PM_{10} at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata (Calcutta), India [J]. Atmospheric Research, 2006, **81**(1): 36-53.
- [71] 李丽珍, 沈振兴, 杜娜, 等. 霾和正常天气下西安大气颗粒物中水溶性离子特征[J]. 中国科学院研究生院学报, 2007, **24**(5): 674-679.
- [72] 刘咸德, 封跃鹏, 贾红, 等. 青岛市大气颗粒物来源的定量解析——化学质量平衡方法[J]. 环境科学研究, 1998, **11**(5): 51-54.
- [73] 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.
- [74] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $PM_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(16): 2935-2952.
- [75] 张锐, 晁开, 张宁. 兰州大气颗粒物和可溶性离子及其降水中元素组成的关系[J]. 中国沙漠, 1995, **15**(4): 354-361.
- [76] 徐宏辉, 王跃思, 杨勇杰, 等. 泰山顶夏季大气气溶胶中水溶性离子的浓度及其粒径分布研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(2): 305-309.
- [77] 耿敏, 盛立芳. 青岛地区沙尘天气特征分析[J]. 山东气象, 2006, **26**(4): 6-8.
- [78] 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.
- [79] 王英, 李令军, 李金香, 等. 北京冬季雾日大气污染结构特征[J]. 环境科学研究, 2009, **22**(9): 1032-1038.
- [80] Zhang X Y, Cao J J, Li L M, *et al.* Characterization of atmospheric aerosol over Xi'an in the south margin of the Loess Plateau, China[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(26): 4189-4199.

CONTENTS

Isotopic Composition and Isotope Tracing of Sulfur in Atmospheric Precipitation at the Head Area of the Three Gorges Reservoir, China	WU Qi-xin, HAN Gui-lin (2145)
Characterization and Reconstruction of Aerosol Light Scattering Coefficient at Chengdu During Biomass Burning and Dust Storm Period in Spring	YUE Jian-hua, TAO Jun, LIN Ze-jian, <i>et al.</i> (2151)
Aerosol Optical Thickness of the Atmospheric Aerosol over Taihu Lake and Its Features; Results of In-site Measurements	RAO Jia-wang, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao, <i>et al.</i> (2158)
Seasonal Variations in the Vertical Distribution of Aerosols During Dry Haze Periods in Regions Around Shanghai	XU Ting-ting, QING Yan, GENG Fu-hai, <i>et al.</i> (2165)
Size Distributions and Diurnal Variations in the Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Winter in Urban and Suburban Nanjing, China	ZHANG Hong-liang, FAN Shu-xian, GU Kai-hua, <i>et al.</i> (2172)
Seasonal Distribution of Water-Soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol in Qingdao	LIU Zhen, QI Jian-hua, WANG Lin, <i>et al.</i> (2180)
Pollution Characteristics of Microbial Aerosols Generated from a Municipal Sewage Treatment Plant	QIU Xiong-hui, LI Yan-peng, NIU Tie-jun, <i>et al.</i> (2191)
Estimation of the Effect Derived from Wind Erosion of Soil and Dust Emission in Tianjin Suburbs on the Central District Based on WEPS Model	CHEN Li, HAN Ting-ting, LI Tao, <i>et al.</i> (2197)
Variation of Nutrient Concentrations at the Inshore Coastal Area of Northern Jiangsu Province and the Occurrence of Green Tide Caused by <i>Enteromorpha prolifera</i>	GAO Song, SHI Xiao-yong, WANG Ting (2204)
Analysis on Characteristics of Red Tide in Fujian Coastal Waters During the Last 10 Years	LI Xue-ding (2210)
Review on HSPF Model for Simulation of Hydrology and Water Quality Processes	LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Yan (2217)
Parameter Uncertainty Analysis for Urban Rainfall Runoff Modelling	HUANG Jin-liang, LIN Jie, DU Peng-fei (2224)
Estimation of DOC Concentrations Using CDOM Absorption Coefficients; A Case Study in Taihu Lake	JIANG Guang-jia, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao (2235)
Weight Parameters of Water Quality Impact and Risk Grade Determination of Water Environmental Sensitive Spots in Jianshan	XIE Rong-rong, PANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (2244)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality in Different Seasons of Panxi River in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (2251)
Responses of Wetland Water Quality to Influence the Strengthness of Urbanization in Nanjing, China	HAO Jing-feng, LIU Hong-yu, HU He-bing, <i>et al.</i> (2259)
Studies on Relationship of Phytoplankton and Water Environmental Factors in Shahu Lake	QIU Xiao-cong, ZHAO Hong-xue, SUN Xiao-xue (2265)
Influence on the Spatial Distribution of Fish in Taizi River Basin by Environmental Factors at Multiple Scales	DING Sen, ZHANG Yuan, QU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2272)
Comparison and Application of Biological Indices of Macroinvertebrates in River Health Assessment	GENG Shi-wei, QU Xiao-dong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2281)
Spatial and Temporal Distribution of Total Mercury (T-Hg) in Different Water Bodies of Nam Co, Tibetan Plateau	WANG Kang, KANG Shi-chang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> (2288)
Temporal and Spatial Variations of Major Ions in Nam Co Lake Water, Tibetan Plateau	GUO Jun-ming, KANG Shi-chang, ZHANG Qiang-gong, <i>et al.</i> (2295)
Eutrophication Control in Local Area by Physic-ecological Engineering	LI Qiu-hua, XIA Pin-hua, WU Hong, <i>et al.</i> (2303)
Nitrogenous Fluxes and Its Self-Purification Capacity in Lake Taihu	CHEN Xiao-feng, CHUAI Xiao-ming, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2309)
Response of Phosphorus Components in Sediments from Eutrophic Lake to External Sulfate	YUAN Tan, HUA Yu-mei, ZHU Duan-wei, <i>et al.</i> (2315)
Spatial Distribution Character of Phosphorus Fractions in Surface Sediment from Chaohu Lake	WEN Sheng-fang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong (2322)
Long-range Transport Potential of Typical Organic Pollutants in Nanjing	FANG Li-jiang, WU You-fang, DING Zhong-yuan, <i>et al.</i> (2330)
Distribution of Black Carbon in the Surface Sediments of the East China Sea and Their Correlations with Persistent Organic Pollutants	LIN Tian, FANG Yin, CHEN Ying-jun, <i>et al.</i> (2335)
Contamination Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Water from Jialing River in Chongqing	CAI Wen-liang, LUO Gu-yuan, XU Xiao-yi, <i>et al.</i> (2341)
Levels, Distribution and Possible Sources of Polychlorinated Biphenyls in River Sediments from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, MIAO Yi, <i>et al.</i> (2347)
Assessment Model for Heavy Metal Pollution in Sediment Based on Trapezoidal Fuzzy Numbers and Case Study	LI Fei, HUANG Jin-hui, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i> (2352)
Impact of Coastal Exploitation on the Heavy Metal Contents in the Sediment of Bohai Bay	QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (2359)
Spatial Distribution and Contamination Evaluation of Heavy Metals in the Intertidal Surface Sediments of Eastern Chongming	LI Ya-juan, YANG Shi-lun, HOU Li-jun, <i>et al.</i> (2368)
Speciation and Vertical Distribution of Heavy Metals in Sediments of Baiyangdian Lake	LI Bi-cai, HE Lian-sheng, YANG Min, <i>et al.</i> (2376)
AVS Concentrations in Xinan Creek and the Influencing Factors	LIU Xiao-bing, WEN Yan-mao, LI Feng, <i>et al.</i> (2384)
Mechanism of NH_4^+ -N Removal in Drinking Water Biofilter	LIU Bing, FAN Hui, YU Guo-zhong, <i>et al.</i> (2394)
Characterization and Thermodynamic Properties of Cu(II) Imprinted Chitosan Crosslinked Membrane	ZHANG Yu-hong, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti, <i>et al.</i> (2403)
Studies on the Degradation of Paracetamol in Sono-electrochemical Oxidation	DAI Qi-zhou, MA Wen-jiao, SHEN Hong, <i>et al.</i> (2410)
Study on Treatment of Methylene Blue Wastewater by Fly Ash Adsorption-Fenton and Thermal Regeneration	BAI Yu-jie, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti (2419)
Electricity Generation Performance of Two-Chamber Microbial Full Cell in the Treatment of Simulated Wastewater	ZHANG Yong-juan, LI Yong-feng, LIU Chun-yan, <i>et al.</i> (2427)
Preparation and Characterization of Zn/Cr-LDHs and Their Removal Performances of Reactive Brilliant Orange X-GN	WANG Xiao-rong, WU Ping-xiao (2432)
Transport Processes of Low-level Radioactive Liquid Effluent of Nuclear Power Station in Closed Water Body	WU Guo-zheng, XU Zong-xue (2438)
Analysis of Carbon Balance and Study on Mechanism in Anoxic-Oxic-Settling-Anaerobic Sludge Reduction Process	ZHAI Xiao-min, GAO Xu, ZHANG Man-man, <i>et al.</i> (2444)
Effect of Mixed Carbon Sources in the Granulation Process of EBPR System	JIANG Tao, SUN Pei-de, XU Shao-juan (2451)
Biocatalyst of Redox Mediators on the Denitrification by <i>Paracoccus versutus</i> Strain GW1	LI Hai-bo, LIAN Jing, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (2458)
Isolation of a High Hydrogen-producing Mutant TB34 Generated by Transposon Insertion and Analysis of Hydrogen Production	LIU Hong-yan, WANG Guang-ce, SHI Liu-yang, <i>et al.</i> (2464)
Condition Optimization for Degradation of Chlorophenols Using Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	QIN Ren-bing, ZHU Xian-feng, WU Ke, <i>et al.</i> (2470)
Characterization of CH_4 , N_2O Emission and Selection of Rice Cultivars in Double Cropping Rice Fields	FU Zhi-qiang, ZHU Hua-wu, CHEN Can, <i>et al.</i> (2475)
Short-term Effects of Exogenous Nitrogen on CH_4 and N_2O Effluxes from <i>Cyperus malaccensis</i> Marsh in the Min River Estuary	MOU Xiao-jie, LIU Xing-tu, TONG Chuan, <i>et al.</i> (2482)
Temporal-spatial Variations of Total Nitrogen in the Degraded Grassland of Three-River Headwaters Region in Qinghai Province	PENG Jing-tao, LI Guo-sheng, FU Wa-li, <i>et al.</i> (2490)
Temporal Variations of Clay Content in Eroded Sediment Under Different Rainfall Condition	WU Feng-zhi, SHI Zhi-hua, FANG Nu-fang, <i>et al.</i> (2497)
Effects of Soil Properties on the Stabilization Process of Cadmium in Cd Alone and Cd-Pb Contaminated Soils	WU Man, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i> (2503)
<i>In-situ</i> Remediation of Polychlorinated Biphenyls Polluted Soil by Ecological Controlling Measures; A Field Trial	PAN Cheng, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2510)
Characterization Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Uptake by Roots of Different Crops	LIANG Xiao, ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang (2516)
Characteristics and Mechanism of Sodium Removal by the Synergistic Action of Flue Gas and Waste Solid	YI Yuan-rong, HAN Min-fang (2522)
Decomposition Model of Energy-Related Carbon Emissions in Tertiary Industry for China	LU Yuan-qing, SHI Jun (2528)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年7月15日 33卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 7 Jul. 15, 2012

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人