

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)

利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态 黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)

南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究 朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)

北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究 苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)

重庆市主城区 PM_{2.5}时空分布特征 刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)

大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比 庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)

深圳市大气中全氟化合物的残留特征 何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)

北京上甸子站大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 本底变化 夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)

梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布 刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)

城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险 刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)

北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)

西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析 王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)

PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究 刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)

海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价 张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)

曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究 薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)

滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源 李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)

江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价 李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)

城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究 刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)

我国北方温带水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)

额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征 韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)

太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析 冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)

铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征 程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)

基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究 马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)

重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算 张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)

山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价 邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)

伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡湖河道脱氮机制的影响 韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)

环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征 高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)

藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律 陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)

扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响 郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)

锆改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响 章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)

电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究 王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)

水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)

多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除 乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)

污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析 牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)

高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析 李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)

连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制 吴鹏, 张诗颖, 宋吟吟, 徐乐中, 沈耀良 (1472)

反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复 王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)

低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)

低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)

短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响 谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)

不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子 崔海, 张亚红 (1507)

塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性 贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)

小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响 刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)

鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析 王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)

水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素 罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)

高温纤维素降解菌群筛选及产酶特性 冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)

基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)

养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价 金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)

4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响 王兰君, 王金凤, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)

新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应 林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)

水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究 李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)

《环境科学》征订启事(1218) 《环境科学》征稿简则(1370) 信息(1352, 1412, 1498)

2013 年 12 月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响

周敏^{1,2}, 乔利平^{1,2}, 朱书慧^{1,2}, 李莉^{1,2*}, 楼晟荣^{1,2}, 王红丽^{1,2}, 陶士康^{1,2}, 黄成^{1,2}, 陈长虹^{1,2}

(1. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 2. 国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233)

摘要: 2013 年 12 月我国中东部地区发生多场大范围高强度的颗粒物污染。期间, 本研究采用在线连续观测手段测量了上海市城区大气中气态污染物、颗粒物的质量浓度、细颗粒物的化学组分等, 获得了浮尘污染、灰霾污染、雾霾污染、长距离传输的过境污染过程中颗粒物的污染特征变化。观测结果显示, 雾霾污染最为严重, PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 日均最大浓度分别达到 $536 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $411 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $PM_{2.5}/PM_{10}$ 高达 76.7%, 高湿度加强了大气颗粒物中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 等二次组分的生成。浮尘污染中 $PM_{2.5}$ 的 Ca^{2+} 浓度在所有污染过程中最高, 且 $PM_{2.5}$ 中一次组分比重明显上升。长距离传输的过境污染中 $PM_{2.5}$ 的 SO_4^{2-} 浓度最高, 且增长速度很快。同时本研究还采用 Hysplit 反向轨迹结合聚类分析方法, 得到了不同污染过程中到达上海的主要气团轨迹, 并结合上海城区在线观测的 $PM_{2.5}$ 及其化学组分浓度数据, 探讨了不同气团下 $PM_{2.5}$ 组分特征差异和不同污染过程的大致来源。结果表明, 观测期间上海的气团轨迹可以聚类为六类。其中, 移动速度快的 cluster6 出现时, 上海市不易出现颗粒物污染; 始于蒙古的 cluster2 和 cluster3 导致上海出现沙尘污染, 该气团下 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的比例都较低, 且 $PM_{2.5}$ 中 Ca^{2+} 浓度较高。移动缓慢的 cluster5 和 cluster4 有利于污染物的二次生成, 静稳天气同时加剧了污染物的累积, 加上他们经海上夹带水汽传输至上海, 这些不利条件是导致上海出现严重污染的关键因素。

关键词: 灰霾; 颗粒物; 化学组成; 气团轨迹; 聚类分析; 上海

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1179-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.04.001

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013

ZHOU Min^{1,2}, QIAO Li-ping^{1,2}, ZHU Shu-hui^{1,2}, LI Li^{1,2*}, LOU Sheng-rong^{1,2}, WANG Hong-li^{1,2}, TAO Shi-kang^{1,2}, HUANG Cheng^{1,2}, CHEN Chang-hong^{1,2}

(1. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of the Cause and Prevention of Urban Air Pollution Complex, Shanghai 200233, China)

Abstract: Intensive haze shrouded central and eastern parts of China in Dec. 2013. In this study, the mass concentrations of gaseous and particulate pollutants, and also the chemical compositions of fine particulate matters were obtained based on in-situ measurement in Shanghai urban area. The characteristics of $PM_{2.5}$ were investigated during different pollution episodes, including dust, haze, fog-haze and long-rang transport episodes. The results showed that pollution was most serious during the fog-haze episode, during which the maximum daily mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ reached $536 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $411 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. During the fog-haze episode, the ratio of $PM_{2.5}$ to PM_{10} was over 76.7%, suggesting that high humidity enhanced the secondary formation of NO_3^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ in $PM_{2.5}$. Highest concentration of Ca^{2+} in $PM_{2.5}$ occurred during the dust episode and the proportion of primary components in $PM_{2.5}$ increased obviously. Highest concentration of SO_4^{2-} was observed in $PM_{2.5}$ during the long-rang transport episode, with a fast growth rate. Meanwhile, the trajectories reaching Shanghai urban area and cluster analysis during different pollution episodes were simulated by HYSPLIT model. Combined with observation data of $PM_{2.5}$ in Shanghai urban area, chemical characteristics of $PM_{2.5}$ in different clusters and potential source apportionment of various pollution episodes were also studied in this study. The result revealed that the air trajectories could be grouped into six clusters based on their spatial similarities. Among these clusters, cluster6 which moved fast was associated with clean air. Cluster2 and cluster3 originating from Mongolia region had strong correlations to dust pollution, along with low $PM_{2.5}/PM_{10}$ ratio and high concentration of Ca^{2+} in $PM_{2.5}$. Compared with other clusters, cluster5 and cluster4 with slow moving speed were more favorable for reactions between particulate species and formation of secondary pollutants during transport. Additionally, the stagnant weather condition under these two clusters with high water vapor when passing over the East China Sea further led to the aggravation of atmospheric pollution in Shanghai.

Key words: haze; particles; chemical composition; air trajectories; cluster analysis; Shanghai

收稿日期: 2015-10-20; 修订日期: 2015-12-03

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAC22B03); 环境保护公益性行业科研专项(201409008); 上海市科委科技攻关项目(14DZ1202905)

作者简介: 周敏(1988~), 女, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为大气气溶胶化学, E-mail: zhoum@saes.sh.cn

* 通讯联系人, E-mail: lili@saes.sh.cn

大气中的细颗粒物通过对太阳辐射的吸收和散射作用破坏地表的能量收支平衡,影响地球的气候系统,降低大气能见度并且还能危及人体健康,是影响大气环境质量的重要污染物。尤其是近年来全国各地大范围集中暴发灰霾污染,引起人们的广泛关注^[1-5]。

颗粒物的化学组成复杂,因粒子来源不同和反应条件的差异,导致其组分也相差很大,主要包括 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、EC、OC、地壳元素和水等^[6]。不同组分对大气能见度、气候系统和人体健康的影响也会明显不同^[7-9]。因此,通过研究大气颗粒物的化学特征为解释颗粒物污染的来源、生成、迁移变化规律及其对生物影响和危害等提供科学依据^[10-13]。Zhang 等^[14]研究了北京 2009 ~ 2010 年 $\text{PM}_{2.5}$ 的可溶性离子、有机/元素碳和元素的季节特征,并结合 PMF 模型获得 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要 6 个来源。Cao 等^[15]在我国 14 个城市分别测量了夏和冬季大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳 OC 和元素碳 EC 组分,对比分析了不同城市的含碳气溶胶的浓度水平、OC/EC 值和二次含碳气溶胶的差异。Huang 等^[16]针对上海典型灰霾污染开展颗粒物研究,通过基地观测、卫星数据和雷达观测深入分析了不同的灰霾类型及形成机制。

目前有大量研究表明大气颗粒物的污染水平、时空分布和化学组成与其大气输送轨迹密切相关^[17-19]。在污染严重的区域,从污染源相对较少的区域输送过来的气团可以降低污染程度^[20,21]。相反,源较多的区域输送的气团则会增加老化的颗粒物及其前体物^[22,23]。Schwarz 等^[18]采用 HYSPLIT 轨迹模式将输送至布拉格的气团分为海洋源、大陆源和混合源,并且发现三类气团下颗粒物的粒径和化学组分存在明显差异。Baker^[24]同样采用 HYSPLIT 轨迹模式发现影响伯明翰的三类主要气流包括强南风、南风和缓慢的东风,东风出现时较容易出现高浓度的一次污染物,而其他两类气流下则出现低浓度污染物。

2013 年 11 月底至 12 月初上海市连续出现多场颗粒物污染,污染类型和污染程度差异显著,尤其是在 12 月 6 日上海经历了一场自 $\text{PM}_{2.5}$ 观测数据正式公布以来环境空气质量最严重的一次大气污染, $\text{PM}_{2.5}$ 最大小时浓度超过 $630 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,颗粒物污染再一次引起人们的广泛关注和深入探究。为探讨此次高污染下颗粒物的化学特征和污染的大致来源,本研究基于上海市环境科学研究院空气质量观测超级

站在线观测数据,并结合 HYSPLIT 轨迹模式,着重研究了 2013 年 11 月底至 12 月初大气重度污染期间上海地区大气颗粒物的质量浓度变化和化学组成特征,分析了影响上海市的主要气团轨迹和大致源区域,旨在为我国城市和区域大气污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 采样地点

观测地点位于上海市环境科学研究院 ($31^{\circ}10' \text{N}$, $121^{\circ}25' \text{E}$) 培训楼 5 楼楼顶空气质量观测超级站,测点离地高度约 15 m。该测点地处上海市徐汇区商业和居民混合区。测点以东 500 m 是交通干道沪闵高架路,以南 150 m 为漕宝路,测点与西南方向的上海市空气质量监测国控点(上师大)相距 1 500 m,周围 2 km 范围内无明显工业大气污染源,下垫面状况与上海市城区类似,基本代表了上海市城区的空气质量状况。

1.2 采样仪器和方法

观测时段为 2013 年 11 月 25 日至 12 月 11 日期间,颗粒物 (PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{1.0}$) 的质量浓度采用 Thermo Fisher 公司生产的 FH 62 C14 颗粒物监测仪测量,采样流量为 $16.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,时间分辨率为 5 min。 $\text{PM}_{2.5}$ 中的有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 浓度采用 Sunset Laboratory Inc 的碳分析仪测量,该仪器采用热光吸收原理,采样流量为 $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,时间分辨率为 $60 \text{ min}^{[25]}$; $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性组分采用瑞士万通公司生产的 MARGA ADI 2080 测量,采样流量为 $16.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,时间分辨率为 60 min,检测组分包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,最低检测限分别为 0.1、0.1、0.1、0.1、0.1、0.16、0.21、0.12 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[8]; 一氧化碳 (CO) 和臭氧 (O_3) 分别采用 Ecotech 公司生产的 EC9830B 一氧化碳自动监测仪和 EC9811 臭氧监测仪测量,最低检测限分别为 50×10^{-9} 和 0.5×10^{-9} ,时间分辨率均为 5 min; 氮氧化物 (NO_x) 采用 Thermo Fisher 公司生产的 42i $\text{NO-NO}_2\text{-NO}_x$ 分析仪测量,最低检测限为 0.5×10^{-9} ,时间分辨率为 5 min。能见度采用 Belfort Model 6000 测定仪进行观测。观测参数还包括湿度、温度、风速、辐射强度等气象因子。

1.3 轨迹聚类分析

利用美国大气海洋局研制的 HYSPLIT 轨迹模式^[26],结合美国环境预报中心 (NCEP) 和国家大气研究中心 (NCAR) 联合发布的全球再分析资料

(FNL), 计算到达上海城区(31.15°N, 121.43°E)的 96 h 后向轨迹, 每天计算 24 个时次(00:00 ~ 23:00). 轨迹计算起始点高度为 100 m. 由于测定轨迹的方向, 因此选择角距离(angle distance)^[27]. 该方法根据气团的移动速度和方向对大量轨迹进行聚类, 获得主要的输送气流轨迹.

2 结果与讨论

2.1 污染过程描述

2013 年 11 月底至 12 月初上海市连续出现多场颗粒物污染, 污染类型和污染程度差异显著, 图 1 给出了本研究观测期间大气颗粒物、气态污染物及气象条件的时间变化序列. 从中可知, 上海市大气颗粒物经历了不同的变化过程, 主要包括 5 个变化过程, 分别为 P1(11 月 25 ~ 27 日)、CD(11 月 27 ~ 28 日)、P2(11 月 29 日 ~ 12 月 3 日)、P3(12 月 5 ~ 7 日)和 P4(12 月 9 日).

观测资料显示 P1 期间, 上海地面受西北气团传输影响^[28], 污染前期以西北风为主, 风速较大, 最大小时风速达到 $8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. 期间, PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 小时平均浓度为 $(236 \pm 72) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(81 \pm 25) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 日均最大浓度分别达到 $269 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $96 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (11 月 26 日), PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 分别是国家二级标准 ($150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的 1.8 和 1.3 倍, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 值为 35.7%, 颗粒物中以粗粒子为主, 相对湿度为 47%, 该过程为浮尘污染.

P1 期间风向发生转变, 出现数小时西南和南风, 之后再转为高强度西北风, 最大小时风速达到 $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 持续的西北风将污染吹散, 颗粒物浓度迅速下降, 出现 CD (清洁天) 过程. CD 期间, PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 小时平均浓度分别为 $(77 \pm 16) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(35 \pm 15) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 值为 45.4%, 平均能见度达到 41.8 km.

P2 过程持续时间较长, 在污染前期我国华北、华东地区均受大陆高压控制, 天气系统稳定, 移动速度缓慢^[28]. 上海市地面气象资料显示, 污染期间多出现静稳天气, 风速下降至 $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 风向以偏西风为主, 风速极小导致污染物容易累积. 期间还伴随近地逆温的出现^[29], 加速了颗粒物的积聚与增长. 地面观测数据显示从 11 月 29 日夜开始 NO 、 CO 、 BC 和 SO_2 等一次污染物浓度均出现迅速的增长, 同时发现温度和相对湿度呈现不断上升的趋势, 有利于气态污染物的二次氧化^[30,6], NO_2 、 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 均呈现逐日增长, 说明在一次污染物不断累积

的过程中大气氧化性不断增强. 期间 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 小时平均浓度为 $(220 \pm 81) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(143 \pm 58) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 日均最大浓度分别达到 $313 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $208 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (12 月 2 日), PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 分别是国家二级标准的 2.1 和 2.8 倍, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 维持在 70% 左右, 细粒子污染严重, P2 为灰霾污染. 高浓度颗粒物和气态污染物对太阳辐射造成的散射和吸收作用, 使得该污染过程能见度低于 10.0 km 的累积时间长达 43 h.

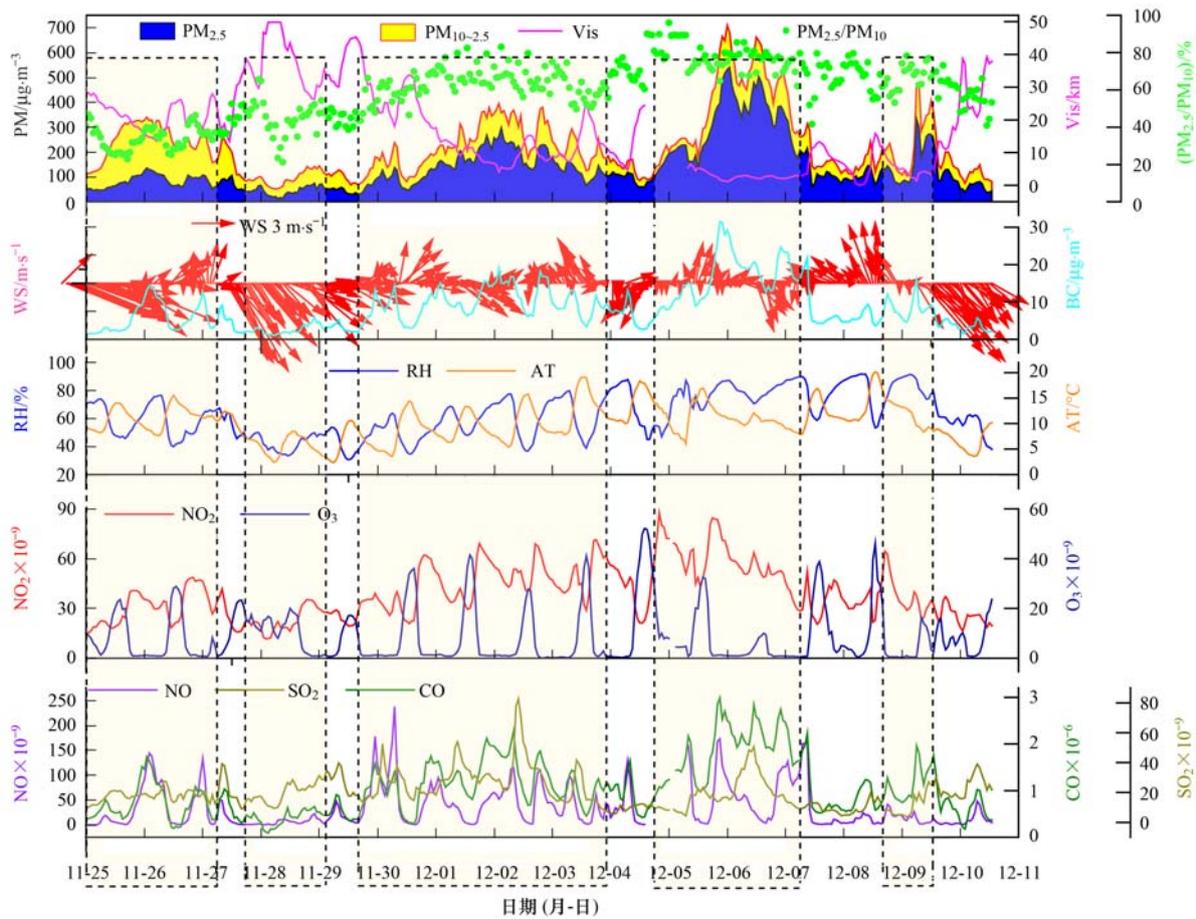
12 月 3 ~ 4 日上海地区北部为低压控制, 地面主导风向转为东南风, 空气污染得到一定稀释, $\text{PM}_{2.5}$ 污染得到缓解. 12 月 5 日上午上海出现大雾, 相对湿度较高, 最大小时相对湿度达到 87%. 气象资料显示, 08:00 在 190 ~ 800 m 高度上出现等温, 地面风速极小, 风向不定, 天气静稳, 不利于污染物扩散, 颗粒物和气态污染物浓度显著上升, 出现 P3 污染. P3 过程中累积的 NO_2 在大雾过程中不利于光解产生 O_3 , O_3 浓度明显低于 P2 过程, 但高湿环境有利于 NO_2 通过多相反应进入液相和颗粒相, 颗粒物浓度迅速上升^[30,31]. P3 期间 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 小时平均浓度为 $(300 \pm 173) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(224 \pm 136) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 日均最大浓度分别达到 $536 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $411 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (12 月 6 日), PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 分别是国家二级标准的 3.6 和 5.5 倍, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 高达 76.7%. 丰富水汽含量和高浓度颗粒物污染使得该污染过程能见度低于 10.0 km 的累积时间长达 75 h, 占总小时数的 86%.

P4 持续时间较短, 12 月 9 日凌晨开始, 上海出现大雾, 相对湿度较大, 受北方冷空气影响, 上海地面主导风向由南风转为西北风, 温度迅速下降, 风速增大, 小时最高风速达到 $9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. PM_{10} 浓度由 12 月 9 日 03:00 的 $107 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 陡增到 06:00 的 $476 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, P4 为长距离传输的过境污染. P4 过程中 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 小时平均浓度为 $(213 \pm 119) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(139 \pm 87) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 为 65.2%, PM_{10} 仍以细粒子为主, 但细粒子占比明显低于 P2 和 P3.

2.2 污染期间 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组成成分

大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子 (WSII)、OM 和 EC 等重要化学组成特征的差异在一定程度上反映了颗粒物的形成过程、污染来源和老化程度等^[32].

图 2 是 2013 年 11 月底至 12 月初各场颗粒物污染期间大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子 (WSII: Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 和含碳组分 (包括 OM 和 EC) 的组成变化. 从中可见, 污染天的



WS: 风速; AT: 温度; RH: 相对湿度; Vis: 能见度

图 1 大气颗粒物污染期间的气象条件及气体和颗粒物质量浓度的时间变化序列

Fig. 1 Temporal variations of meteorological factors and mass concentrations of gases and particulate matters during pollution episodes

组分浓度显著高于清洁天,且不同污染过程的组成分布也存在明显差异, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、OM、 NH_4^+ 是颗粒物中最重要的化学组分。

CD 中 $\text{PM}_{2.5}$ 的各组分与其他污染过程相比浓度均为最低, $\text{PM}_{2.5}$ 中以 OM、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 等二次组分为主,平均浓度总和为 $(24.8 \pm 9.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 约占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 70%。各组分按质量浓度大小排序为: $\text{OM} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{EC} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 。

P1 为浮尘污染, Ca^{2+} 的浓度在各污染过程中最高,平均质量浓度达到 $(4.0 \pm 3.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。 $\text{PM}_{2.5}$ 中仍以 OM、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 为主,平均浓度总和为 $(39.2 \pm 11.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 仅占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 48%, 说明浮尘过程中 $\text{PM}_{2.5}$ 中一次组分的比重明显上升。各组分按质量浓度大小排序为: $\text{OM} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{EC} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 。

P2 为灰霾污染, $\text{PM}_{2.5}$ 的各组分较 CD 和 P1 均有明显上升, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、OM、EC、 Ca^{2+} 、

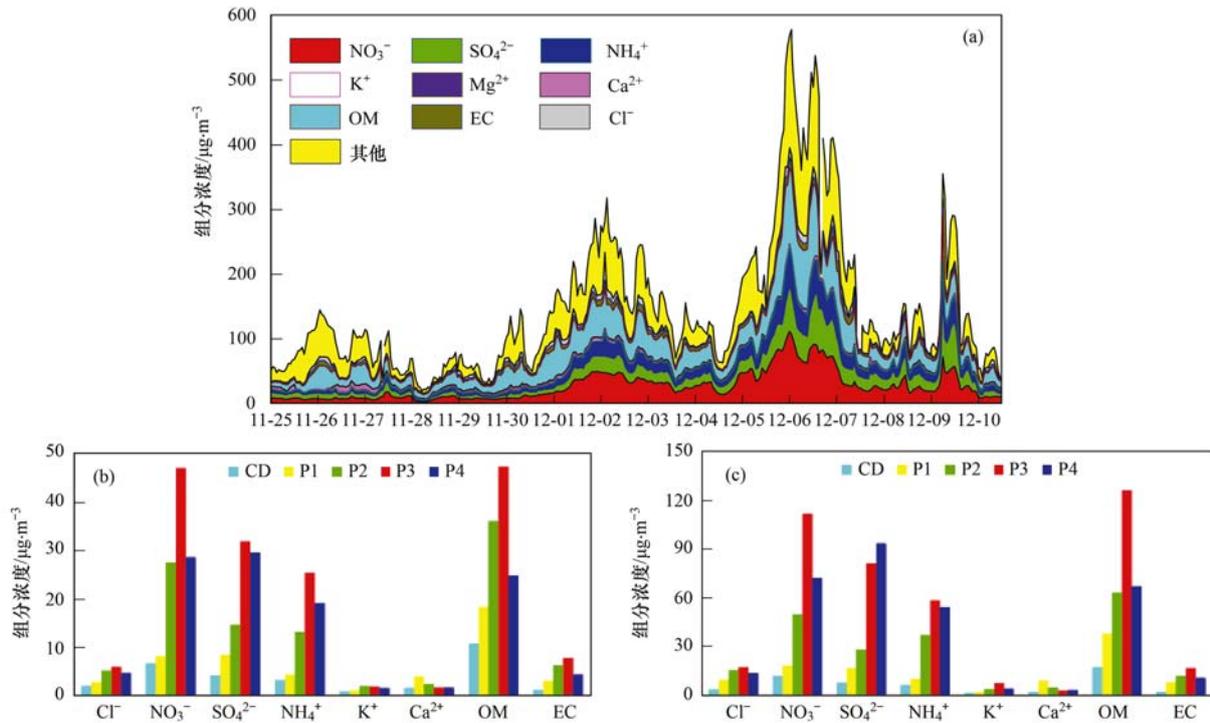
Cl^- 、 K^+ 浓度分别为 CD 过程的 4.1、3.5、4.1、3.4、4.7、1.5、2.5、2.2 倍,一次和二次组分的增长倍数相差不大。期间, $\text{PM}_{2.5}$ 中 OM、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的平均浓度总和为 $(91.4 \pm 34.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 64%。各组分按质量浓度大小排序为: $\text{OM} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{EC} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。

P3 为雾霾污染, $\text{PM}_{2.5}$ 的各组分中除 Ca^{2+} 外,其余组分平均浓度均为所有污染过程中最高。P3 中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、OM、EC、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 K^+ 浓度分别为 CD 过程的 7.1、7.6、7.9、4.4、5.9、1.1、3.0、2.1 倍,二次组分的生长倍数显著高于一次组分,说明 P3 过程的二次生成作用在高湿、静稳的气象条件下有所增强。各组分按质量浓度大小排序为: $\text{OM} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{EC} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, 与 P2 组分顺序相同。

P4 为过境污染, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、OM、EC、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 K^+ 浓度分别为 CD 过程的 4.3、7.1、

5.9、2.3、3.5、1.0、2.4、1.8 倍,其中 SO_4^{2-} 的增长倍数最高,且增长速度很快,这可能是由于 SO_4^{2-} 的不易挥发性导致其可以通过长距离输送形成区域性污染^[33-35]. 过境污染影响速度快,时间短,因此本研究还对比了最大小时组分的浓度差异,见图 2

(c). 从中可知,在最大小时浓度时 P4 的 SO_4^{2-} 浓度在各污染过程中浓度最高,虽然在整个过程中浓度低于 P3. 说明在短暂的几个小时里,气团沿西北方向经长距离传输至上海的过程中夹带了高浓度的 SO_4^{2-} 气溶胶.



(a) 污染期间组分的时间变化序列; (b) 各污染过程重要组分平均小时浓度对比; (c) 各污染过程重要组分最大小时浓度对比

图 2 大气颗粒物污染期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要化学组分的浓度水平

Fig. 2 Mass concentrations of major chemical components in $\text{PM}_{2.5}$ during pollution episodes

2.3 污染期间的主要气团轨迹与 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征

利用 HYSPLIT 轨迹模式,结合美国环境预报中心(NCEP)和国家大气研究中心(NCAR)联合发布的全球再分析资料(FNL),对 2013 年 11 月 25 日至 12 月 11 日传输至上海市的气团进行聚类分析,该方法根据气团的移动速度和方向对大量轨迹进行聚类,通过结合传输至上海市的气团类型和大气颗粒物化学特征分析,可以基本掌握不同污染过程的大致来源和污染差异.

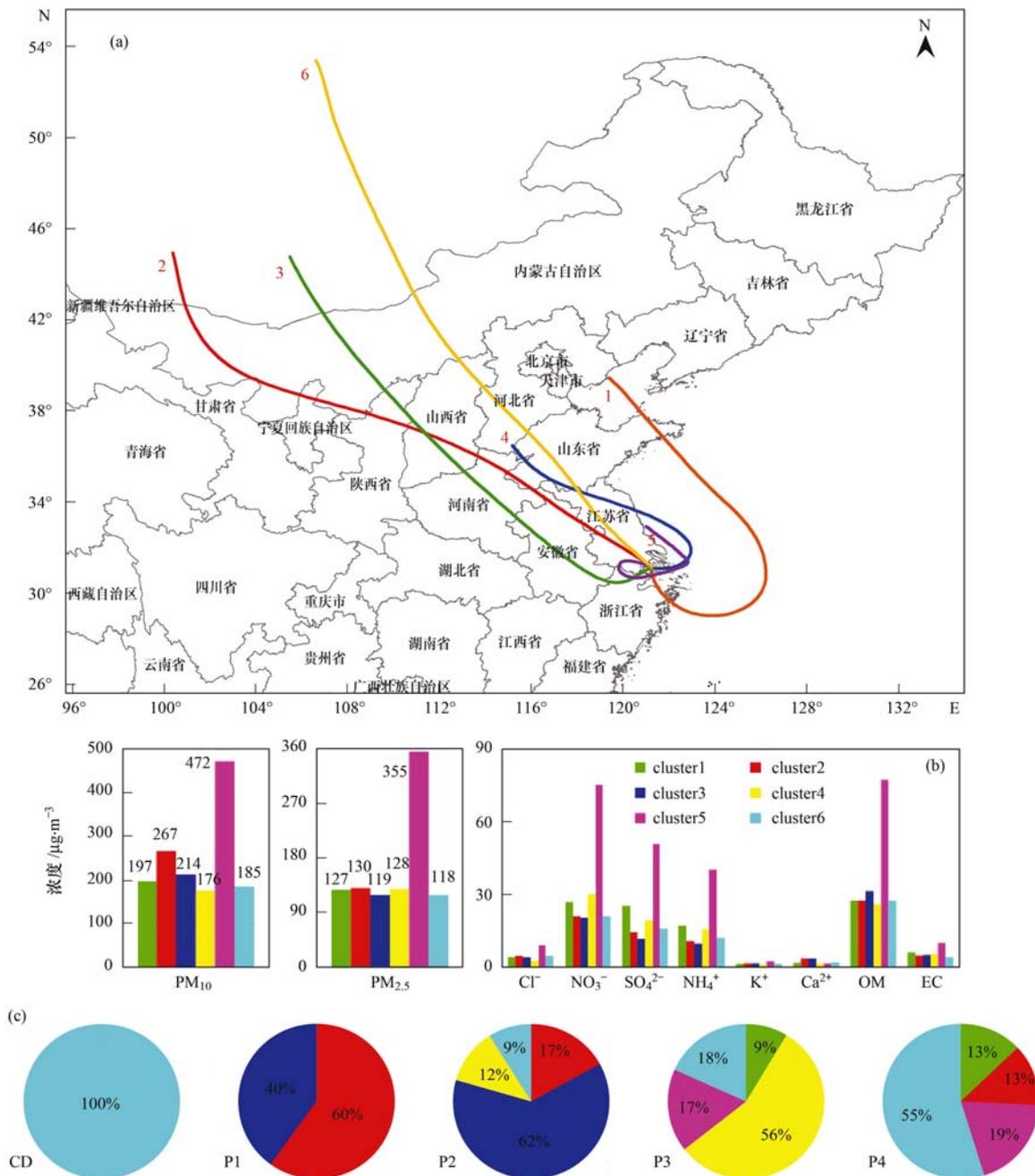
图 3 给出了污染期间传输至上海市的气团特征和不同气团传输下颗粒物的化学组成差异. 从中可见,将 2013 年 11 月底至 12 月初传输至上海市的气团聚类分析,主要包括以下 6 类气团.

(1) cluster1 从海面经上海南边传输至上海, cluster1 下上海市 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的平均浓度分别为 $(127 \pm 74) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(197 \pm 111) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 为 64.5%, $\text{PM}_{2.5}$ 中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 等可溶性离子浓度较高.

(2) cluster2 始于蒙古,沿西北方向,经内蒙古、河北、江苏等省份传输至上海, cluster2 下上海市的 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的平均浓度分别为 $(130 \pm 76) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(267 \pm 91) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 仅占 48.7%,粗粒子比例较大, $\text{PM}_{2.5}$ 中 Ca^{2+} 浓度最高.

(3) cluster3 同样始于蒙古,沿西北-东南方向传输,沿途经过内蒙古、河北、河南、江苏、浙江等省份,最终从浙江境内传输至上海, cluster3 气团下上海市的 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的平均浓度分别为 $(119 \pm 45) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(214 \pm 58) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 为 55.6%, $\text{PM}_{2.5}$ 中 Ca^{2+} 浓度很高.

(4) cluster4 气团从我国中原地区沿西北-东南方向传输至东海,再由海上从上海的东边进入上海区域,气团传输轨迹较短,气流移动速度较慢,表明该时段下天气形势较稳定,传输过程中污染物有充足的时间进行二次反应. cluster4 气团下上海市的 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的平均浓度分别为 (128 ± 49)



(a) 整个污染过程气团的聚类分析; (b) 不同气团下 $PM_{2.5}$ 的化学组成分布; (c) 不同污染过程的气团分布

图3 污染期间传输至上海市的气团特征和不同气团传输下颗粒物的化学组成差异

Fig. 3 Characteristics of air trajectories transported to Shanghai and differences of particulate chemical compositions under these air trajectories

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(176 \pm 58) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $PM_{2.5}/PM_{10}$ 高达 72.7%, 细粒子污染较严重, $PM_{2.5}$ 中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 等可溶性离子浓度较高。

(5) cluster5 气团轨迹很短, 移动速度缓慢, 停留时间长, 天气静稳, 且气团主要集中在长三角区域, 有利于颗粒物的二次生成, cluster5 气团下上海市的 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的平均浓度分别为 $(355 \pm 105) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(472 \pm 128) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $PM_{2.5}/PM_{10}$ 高达

75.2%, 颗粒物老化严重, $PM_{2.5}$ 中 OM、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 等二次组分浓度最高。

(6) cluster6 始于俄罗斯境内, 沿西北-东南方向传输至上海区域, 气团传输轨迹很长, 表明气流移动速度快, cluster6 气团下上海市大气 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的平均浓度分别为 $(118 \pm 133) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(185 \pm 164) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 气团相对较清洁, $PM_{2.5}/PM_{10}$ 为 63.8%。

由图 4 还可知, CD 过程上海市的气团均来自 cluster6, cluster6 下上海市的 $PM_{2.5}$ 相对较清洁, 且各组分浓度均处于最低水平, 说明移动速度较快的 cluster6 对上海市空气污染影响不大。

P1 过程上海市的气团主要来自 cluster2 和 cluster3, 这两个气团下 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的比例都较低, 尤其是 cluster2, 且 $PM_{2.5}$ 中的 Ca^{2+} 浓度最高, 两个气团均始于蒙古, 传输较长距离至上海, 说明气团在传输过程中可能将蒙古或是内蒙地区的沙尘带至上海区域。

P2 中, 传输至上海的气团种类较多, 包括长距离传输的 cluster2、3、6, 还有传输轨迹较短的 cluster4. 说明 P2 过程中, 上海市污染既受到长三角区域的静稳天气影响, 也有通过西北气流传输的来自我国内陆地区的污染^[36], 而经海面到达上海的 cluster4 会增加大气湿度, 促进颗粒物的液相反应, 加剧污染程度。

P3 过程中, 到达上海市的气团同样复杂多样, 包括 cluster1、4、5、6, 其中移动速度较缓慢的 cluster4 占比最高. 同时气团中还包括颗粒物浓度最高的 cluster5, 大气扩散条件差, 导致污染物的累积, 颗粒物中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、OM 等二次组分浓度最高. 同时经过海上的 cluster1、4、5 容易夹带水汽至空气中, 有利于颗粒物的二次生成, 因此 P3 中对上海市污染贡献较大的区域包括长三角区域、山东、河北等地区。

P4 过程传输至上海的气团包括 cluster1、2、5、6, 长距离传输的 cluster6 和短距离的 cluster5 影响最多, 因此对上海市污染贡献最主要的区域来自我国北部、西北部区域, 同时还包括长三角区域。

2.4 污染期间 $PM_{2.5}$ 的硫氮转化率

SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要通过 SO_2 和 NO_2 等气态污染物的二次反应生成. SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度的大小与 SO_2 和 NO_2 的氧化效率有关, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的生成通常用硫转化率 ($SOR = n(SO_4^{2-}) / [n(SO_4^{2-}) + n(SO_2)]$) 和氮转化率 ($NOR = n(NO_3^-) / [n(NO_3^-) + n(NO_2)]$) 来表征^[37]. 研究认为, 当大气中只有一次污染物时, $SOR < 0.1$; 当 $SOR > 0.1$ 时, 说明大气中的 SO_2 可能发生了光化学反应^[38,39].

图 4 给出了 2013 年 11 月底至 12 月初, 上海市大气 $PM_{2.5}$ 的 SOR 和 NOR 时间变化序列. 从中可知, 清洁天的 SOR 和 NOR 值分别为 0.06 和 0.11, 见图 4 中橘色和绿色实线。

研究结果显示, P1、P2、P3 和 P4 的 SOR 平均值分别为 0.102、0.137、0.348 和 0.224, 显著高于清洁天的 SOR. P3 过程的 SOR 值最高, 该污染过程中 SO_2 的二次生成最为显著, 且水汽含量越高 SOR 越大, 说明上海地区大气光化学反应活跃, 丰富的水汽含量可能更有利于 SO_4^{2-} 的多相生成^[40]. 由上可知, 从 P2 和 P4 的污染程度分析, P2 的 $PM_{2.5}$ 平均浓度略高于 P4, 持续时间长于 P4, 且 P2 过程 NO_2 和 O_3 等大气氧化产物浓度均高于 P4, 但 P2 的 SOR 值却显著低于 P4, 表明 P4 过程高浓度的 SO_4^{2-} 可能与长距离传输有关。

P1、P2、P3 和 P4 的 NOR 平均值分别为 0.100、0.173、0.244 和 0.246, P2、P3 和 P4 过程的 NOR 值显著高于清洁天气, 说明在灰霾天气下 NO_2 向 NO_3^- 的转化明显高于清洁天. P3 和 P4 的 NOR 值最高, 其中 P3 过程, 高湿、静稳的天气条件

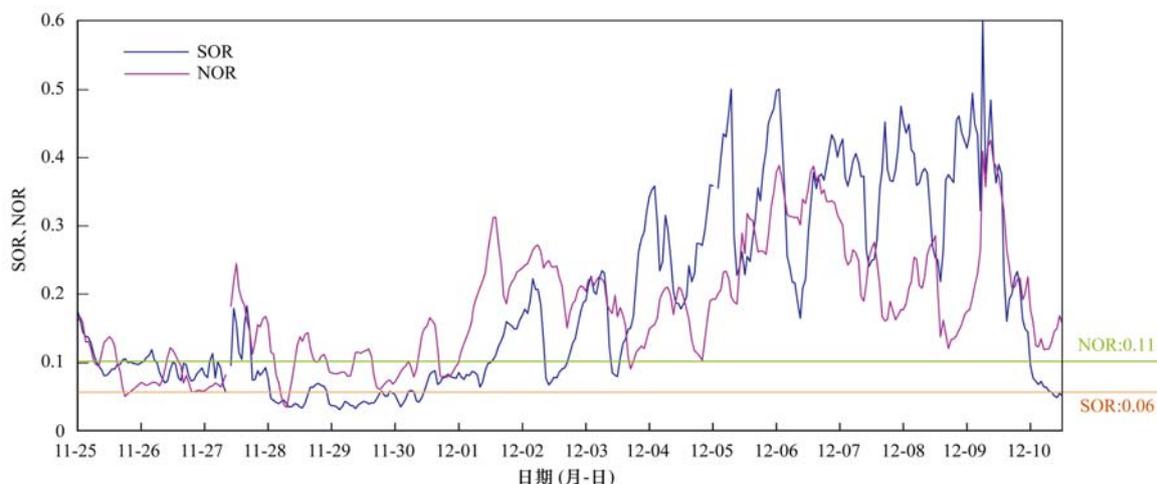


图 4 污染期间上海市大气 $PM_{2.5}$ 的 SOR、NOR 特征

Fig. 4 SOR and NOR values of $PM_{2.5}$ in Shanghai during pollution episodes

导致高浓度的 NO_2 通过多相反应进入颗粒态,从而导致细粒子中 NO_3^- 在离子组分中的比例明显提高^[41,42]. 而 P4 则有所不同,由前面的分析可知,P4 过程中 NO_2 和 O_3 浓度都不是很高,而图 4 中显示在 12 月 9 日 06:00 点开始出现 NOR 高值,且高值时间与 SOR 吻合,说明高浓度的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 来源一致,快速的长距离传输至上海的气团中也同时夹带了高浓度的 NO_3^- . 这和以往的研究结果有明显不同^[33~35],说明在较低温度的冬天易挥发的 NO_3^- 气溶胶在较短的时间里同样可以被气团夹带进行长距离传输.

3 结论

(1)2013 年 11 月底至 12 月初上海市连续出现多场严重的颗粒物污染,分别为浮尘污染、灰霾污染、雾霾污染、长距离传输的过境污染. 当中雾霾污染最为严重, PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 小时平均浓度为 $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $224 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,日均最大浓度分别达到 $536 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $411 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 分别是国家二级标准的 3.6 和 5.5 倍, $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 高达 76.7%.

(2)浮尘污染中, $\text{PM}_{2.5}$ 中 Ca^{2+} 的浓度在所有污染过程中最高,且 $\text{PM}_{2.5}$ 中一次组分比重明显上升. 期间,上海市的气团主要来自始于蒙古的 cluster2 和 cluster3,这两个气团下 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 值都较低,且 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 Ca^{2+} 浓度较高,说明气团在传输过程中可能将蒙古或是内蒙地区的沙尘带至上海区域.

(3)灰霾污染中, $\text{PM}_{2.5}$ 的各组分较清洁天和浮尘天均有明显上升,传输至上海的气团种类较多,P2 过程中,上海污染既有受到长三角区域静稳天气的影响,也有通过西北气流传输的来自我国内陆地区的污染.

(4)雾霾污染 $\text{PM}_{2.5}$ 的各组分中除 Ca^{2+} 外,其余组分平均浓度均为所有污染过程中最高,二次组分的生长倍数高于一次组分,二次生成作用在高湿、静稳的气象条件下有所增强. 到达上海市的气团复杂多样,其中移动速度较缓慢的 cluster4 和 cluster5 影响最大,大气扩散条件差,气团停留时间长,有充足的时间进行污染物二次生成,颗粒物中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、OM 等二次组分浓度最高. 同时经过海上的 cluster1、4、5 容易夹带水汽至空气中,加剧了颗粒物的二次生成.

(5)过境污染中 SO_4^{2-} 的增长倍数最高,且增长速度快,在短暂的几个小时里,气团沿西北方向经长

距离传输至上海的过程中夹带了高浓度的 SO_4^{2-} 气溶胶. 长距离传输的 cluster6 和短距离的 cluster5 对上海影响最多,表明影响上海市污染的主要区域包括我国北部、西北部和长三角区域.

(6)P1、P2、P3 和 P4 的 SOR 平均值分别为 0.102、0.137、0.348 和 0.224,显著高于清洁天的 SOR. P3 的 SOR 值最高,该污染过程 SO_2 的二次生成最为显著,且丰富的水汽含量可能更有利于 SO_4^{2-} 的多相生成. P1、P2、P3 和 P4 的 NOR 平均值分别为 0.100、0.173、0.244 和 0.246,P2、P3 和 P4 过程的 NOR 值显著高于清洁天气,说明在灰霾天气下 NO_2 向 NO_3^- 的转化明显高于清洁天.

参考文献:

- [1] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [2] Jung J S, Lee H L, Kim Y J, *et al.* Aerosol chemistry and the effect of aerosol water content on visibility impairment and radiative forcing in Guangzhou during the 2006 Pearl River Delta campaign[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(11): 3231-3244.
- [3] Sokolik I N, Toon O B. Direct radiative forcing by airborne mineral aerosols [J]. *Journal of Aerosol Science*, 1996, **27**(S1): S11-S12.
- [4] Wu D, Tie X X, Li C C, *et al.* An extremely low visibility event over the Guangzhou region: A case study [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(35): 6568-6577.
- [5] 周敏, 陈长虹, 乔利平, 等. 2013 年 1 月中国中东部大气重污染期间上海颗粒物的污染特征[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(11): 3118-3126.
- [6] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*[M]. (2nd ed.). New York: Wiley-Interscience Press, 2006.
- [7] Tao J, Zhang L M, Ho K F, *et al.* Impact of $\text{PM}_{2.5}$ chemical compositions on aerosol light scattering in Guangzhou-the largest megacity in south China[J]. *Atmospheric Research*, 2014, **135**: 48-58.
- [8] Qiao L P, Cai J, Wang H L, *et al.* $\text{PM}_{2.5}$ constituents and hospital emergency-room visits in Shanghai, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(17): 10406-10414.
- [9] Watson J G. Critical review-visibility: science and regulation [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2002, **52**(6): 628-713.
- [10] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. *大气环境化学*[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [11] Pateraki S, Asimakopoulos D N, Bougiatioti A, *et al.* Assessment of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} chemical profile in a multiple-impacted Mediterranean urban area: Origin, sources and meteorological dependence [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **479**-**480**: 210-220.

- [12] Liu X G, Li J, Qu Y, *et al.* Formation and evolution mechanism of regional haze: a case study in the megacity Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(9): 4501-4514.
- [13] Quan J N, Tie X X, Zhang Q, *et al.* Characteristics of heavy aerosol pollution during the 2012-2013 winter in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **88**: 83-89.
- [14] Zhang R, Jing J, Tao J, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(14): 7053-7074.
- [15] Cao J J, Lee S C, Chow J C, *et al.* Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, **112**(D22): D22S11.
- [16] Huang K, Zhuang G, Lin Y, *et al.* Typical types and formation mechanisms of haze in an Eastern Asia megacity, Shanghai [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(1): 105-124.
- [17] Tang L, Haeger-Eugensson M, Sjöberg K, *et al.* Estimation of the long-range transport contribution from secondary inorganic components to urban background PM₁₀ concentrations in south-western Sweden during 1986-2010 [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **89**(8): 93-101.
- [18] Schwarz J, Štefancová L, Maenhaut W, *et al.* Mass and chemically speciated size distribution of Prague aerosol using an aerosol dryer-The influence of air mass origin [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **437**: 348-362.
- [19] Borge R, Lumbreras J, Vardoulakis S, *et al.* Analysis of long-range transport influences on urban PM₁₀ using two-stage atmospheric trajectory clusters [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(21): 4434-4405.
- [20] Freutel F, Schneider J, Drewnick F, *et al.* Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(2): 933-959.
- [21] Mavroukaki T, Philippopoulos K, Deligiorgi D. The impact of sea breeze under different synoptic patterns on air pollution within Athens basin [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **433**(16): 31-43.
- [22] Wonauschütz A, Demattio A, Wagner R, *et al.* Seasonality of new particle formation in Vienna, Austria-Influence of air mass origin and aerosol chemical composition [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **118**(19): 118-126.
- [23] Masiol M, Squizzato S, Ceccato D, *et al.* Determining the influence of different atmospheric circulation patterns on PM₁₀ chemical composition in a source apportionment study [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **63**: 117-124.
- [24] Baker J. A cluster analysis of long range air transport pathways and associated pollutant concentrations within the UK [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(4): 563-571.
- [25] 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海秋季典型大气高污染过程中有机碳和元素碳的变化特征 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(1): 181-188.
- [26] Draxler R R, Hess G D. An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion, and deposition [J]. *Australian Meteorological Magazine*, 1998, **47**, 295-308.
- [27] Sirois A, Bottenheim J W. Use of backward trajectories to interpret the 5-year record of PAN and O₃ ambient air concentrations at Kejimikujik National Park, Nova Scotia [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, **100**(D2): 2867-2881.
- [28] <http://web.kma.go.kr/chn/weather/images/analysischart.jsp>.
- [29] <http://weather.uwyo.edu>
- [30] Guo S, Hu M, Wang Z B, *et al.* Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: implication of regional secondary formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(3): 947-959.
- [31] Lou S, Holland F, Rohrer F, *et al.* Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta-China in summer 2006: measurement and model results [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(22): 11243-11260.
- [32] Cheng Y F, Su H, Rose D, *et al.* Size-resolved measurement of the mixing state of soot in the megacity Beijing, China: diurnal cycle, aging and parameterization [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(10): 4477-4491.
- [33] Yao X H, Chan C K, Fang M, *et al.* The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(26): 4223-4234.
- [34] Hu M, Wu Z J, Slanina J, *et al.* Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in PM_{2.5} at a coastal site in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6310-6320.
- [35] Safai P D, Budhavant K B, Rao P S P, *et al.* Source characterization for aerosol constituents and changing roles of calcium and ammonium aerosols in the neutralization of aerosol acidity at a semi-urban site in SW India [J]. *Atmospheric Research*, 2010, **98**(1): 78-88.
- [36] 李莉, 蔡黎琳, 周敏. 2013 年 12 月中国中东部地区严重灰霾期间上海市颗粒物的输送途径及潜在源区贡献分析 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2327-2336.
- [37] Sun Y L, Zhang G S, Tang A A, *et al.* Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(10): 3148-3155.
- [38] Truex T J, Pierson W R, McKee D E. Sulfate in diesel exhaust [J]. *Environmental Science & Technology*, 1980, **14**(9): 1118-1121.
- [39] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1990, **24**(4): 815-822.
- [40] Wang Y, Zhuang G S, Sun Y L, *et al.* The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(34): 6579-6591.
- [41] 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.
- [42] Tan J H, Duan J C, Chen D H, *et al.* Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou [J]. *Atmospheric Research*, 2009, **94**(2): 238-245.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caofeidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea natallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppes	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources; Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行