

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第6期

Vol.37 No.6

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

双级虚拟撞击采样器应用于固定污染源 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 排放测量 蒋靖坤, 邓建国, 李振, 马子珍, 周伟, 张强, 段雷, 郝吉明 (2003)

黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合 陈卉, 杨素英, 李艳伟, 银燕, 张泽锋, 于兴娜, 康娜, 严殊祺, 夏航 (2008)

沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究 苗红妍, 温天雪, 王璐, 徐慧 (2017)

南京夏秋季节大气干沉降水溶性离子特征及来源分析 秦阳, 朱彬, 邹嘉南, 庞博 (2025)

太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征 曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 郭文帝, 何秋生, 王新明 (2034)

2014 年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系 程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 王欣, 邹宁, 陈晨, 孟凡 (2041)

机动车尾气烟尘中烷烃和有机酸的组成 袁佳雯, 刘刚, 李久海, 徐慧 (2052)

DOC/CCRT 老化对柴油公交车气态物排放特性的影响 楼狄明, 贺南, 谭丕强, 胡志远 (2059)

紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附 李桥, 雍毅, 丁文川, 侯江, 高屿涛, 曾晓岚 (2065)

三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征 江韬, 卢松, 王齐磊, 白薇扬, 张成, 王定勇, 梁俭 (2073)

三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征 王齐磊, 江韬, 赵铮, 梁俭, 木志坚, 魏世强, 陈雪霜 (2082)

高分辨率降水氧氮同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例 孙喆, 杨琰, 张萍, 刘肖, 梁沙, 张娜, 聂旭东, 梁胜利, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (2093)

不同雨强条件下河流水质对流域土地利用类型与格局空间响应 季香, 刘红玉, 李玉凤, 皋鹏飞, 孙一鸣, 李玉玲 (2101)

丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估 赵丽, 王雯雯, 姜霞, 王书航, 李佳璐, 陈俊伊 (2113)

滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价 王薛平, 黄星, 毕春娟, 贾晋璞, 郭雪, 陈振楼 (2121)

粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险 阳宇翔, 刘昕宇, 詹志薇, 解启来, 汤嘉骏, 欧阳培毓, 陈镇新, 徐晨 (2131)

鄱阳湖浮游植物叶绿素 a 及营养盐浓度对水位波动的响应 刘霞, 刘宝贵, 陈宇炜, 高俊峰 (2141)

周期性的温度扰动对藻类群落结构演替的影响 贡丹丹, 刘德富, 张佳磊, 杨正健, 朱晓明, 谭纤茹 (2149)

溴酸盐对普通小球藻的生长以及生理特性的影响 王执伟, 刘冬梅, 张文娟, 崔福义 (2158)

微囊藻水华对水体中氮转化及微生物的影响 李洁, 张思凡, 肖琳 (2164)

城市污染河道沉积物碳氮赋存对有机质分解的影响 唐千, 刘波, 王文林, 邢鹏, 袁婧雯, 嵇玮, 沈晓宇, 季家乐 (2171)

两亲性共聚物共混 PVDF 超滤膜的界面性质与抗蛋白质污染的研究 孟晓荣, 鲁冰雪, 付东会, 辛晓强, 唐卫婷 (2179)

巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II) 谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 刘江 (2187)

改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征 唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 胡洁丽, 张聪 (2195)

UiO-66 对废水中二氯苯氧乙酸的吸附特性 任天昊, 杨智临, 郭琳, 陈海, 杨琦 (2202)

对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附机制及表面形研究 王哲, 黄国和, 安春江, 陈莉荣, 张思思 (2211)

高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性 牛鹏举, 魏世勇, 方敦, 但悠梦 (2220)

硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响 周彦卿, 郝瑞霞, 王珍, 朱晓霞, 万京京 (2229)

单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响 马航, 朱强, 朱亮, 李祥, 黄勇, 魏凡凯, 杨朋兵 (2235)

钛盐混凝剂调理对活性污泥絮体理化性质的影响作用机制 王彩霞, 张伟军, 王东升, 王庆飞, 喻德忠 (2243)

城市污水管网中产甲烷菌的分布特性规律 孙光溪, 金鹏康, 宋吉娜, 王先宝, 杨柯瑶 (2252)

低 DO 下 AGS-SBR 处理低 COD/N 生活污水长期运行特征及种群分析 信欣, 管蕾, 姚艺朵, 羊依金, 郭俊元, 程庆锋 (2259)

微丝菌 (*Microthrix parvicella*) 原位荧光杂交 (FISH) 定量过程的条件优化 王润芳, 张红, 王琴, 王娟, 顾剑, 齐嵘, 杨敏 (2266)

基于高通量测序解析碳化温度对麻杆电极微生物群落影响 吴义诚, 贺光华, 郑越, 陈水亮, 王泽杰, 赵峰 (2271)

1 株高效去除氨氮的红假单胞菌的分离鉴定及特性 黄雪娇, 杨冲, 倪九派, 李振刚 (2276)

长期保护性耕作制度下紫色土剖面无机磷变化特征 韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳 (2284)

有机物料对两种紫色土氮素矿化的影响 张名蒙, 卢吉文, 赵秀兰 (2291)

生物质炭和秸秆配合施用对土壤有机碳转化的影响 张婷, 王旭东, 逢萌雯, 刘思新, 白如霞, 黎妮, 王钰莹 (2298)

多元统计与铅同位素示踪解析旱地垂直剖面土壤中重金属来源 孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 苏光明, 王晓明 (2304)

苏南某镇土壤重金属污染的景观格局特征 陈昕, 潘剑君, 王文勇, 李炳亚 (2313)

河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价 刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 苗娟, 周鸣, 关凤杰 (2322)

杭州蔬菜基地重金属污染及风险评价 龚丹丹, 朱维琴, 顾燕青, 李淑英, 加那提·吐尼克 (2329)

土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力 田雨, 王学东, 陈潇霖, 华珞 (2338)

添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响 陈志良, 赵述华, 钟松雄, 桑燕鸿, 蒋晓璐, 戴玉, 王欣 (2345)

应用 SHIME 模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响 尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 蔡晓琳, 李泽烽, 孙国新, 崔岩山 (2353)

不同基因型杨树的光合特征与臭氧剂量的响应关系 辛月, 高峰, 冯兆忠 (2359)

芘胁迫对 5 种羊茅属植物根系分泌的几类低分子量有机物的影响 潘声旺, 袁馨, 刘灿, 李亚闾, 杨婷, 唐海云, 黄方玉 (2368)

维管束植物樟树和马尾松叶组织氮、硫含量指示贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化 徐宇, 肖化云, 郑能建, 张忠义, 瞿玲露, 赵晶晶 (2376)

苏北潮滩温室气体排放的时空变化及影响因素 许鑫王豪, 邹欣庆, 刘晶茹 (2383)

g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的制备及可见光催化降解 MO 张志贝, 李小明, 陈飞, 杨麒, 钟宇, 徐秋翔, 杨伟强, 李志军, 陈寻峰, 谢伟强 (2393)

海南省淘汰落后产能政策的污染物协同减排效应评价 耿静, 任丙南, 吕永龙, 王铁宇 (2401)

《环境科学》征订启事(2130) 《环境科学》征稿简则(2251) 信息(2178,2344)

沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究

苗红妍^{1,2}, 温天雪^{1*}, 王璐¹, 徐慧³

(1. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 2. 中国气象局气象干部培训学院辽宁分院, 沈阳 110166; 3. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016)

摘要: 为了解沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子浓度水平和季节变化, 探究污染期与清洁期气溶胶特性的差异, 本研究采集了 2012 年 6 月至 2013 年 5 月沈阳大气气溶胶分级样品, 测定了其中水溶性无机离子浓度. 结果表明, 沈阳细粒子和粗粒子中水溶性无机离子的浓度总和分别为 $22.30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $14.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中含量最高的离子分别是 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} . 细粒子中 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 质量比为 2.28. 细粒子中水溶性无机离子的浓度总和 (total water soluble inorganic ions, TWSI) 季节变化明显, 冬春季浓度高, 夏秋季浓度低, 化石燃料燃烧是细粒子中二次离子冬季出现高值的主要原因; 粗粒子中 TWSI 季节变化不明显, 秋季略高, 冬季略低, 风沙扬尘使秋季粗粒子中的 Ca^{2+} 出现了显著高值. SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 这 3 种离子浓度总和在冬季清洁期细粒子中比例为 80%, 污染期则上升为 94%; 清洁期的离子在细粒径段的峰值主要出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 粒径处, 而污染期的离子在细粒径段的峰值主要出现在 $0.43 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 处, 污染期 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 这 3 种离子在细粒径段的峰值由 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 处转移至 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 处, 出现了由凝结模态向液滴模态转移的现象; 清洁期气团主要生成在贝加尔湖附近, 经高空远距离传输至采样点; 而污染期气团主要生成并经过我国东北工业区, 经低空短距离输送至采样点.

关键词: 沈阳; 水溶性无机离子; 季节变化; 清洁期; 污染期; 后向轨迹

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2017-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2016.06.003

Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang

MIAO Hong-yan^{1,2}, WEN Tian-xue^{1*}, WANG Lu¹, XU Hui³

(1. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. China Meteorological Administration Training Center Liaoning Branch, Shenyang 110166, China; 3. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: To investigate the levels and seasonal variation of water soluble inorganic components in ambient aerosol in Shenyang, 25 samples were collected with Andersen cascade sampler from Jun. 2012 to May. 2013 and nine water-soluble ions in samples were analyzed by IC. The different characteristics of aerosols between clean and pollution days in winter were discussed based on these samples. The results showed that the annual concentrations of total water soluble inorganic ions were $22.30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $14.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in fine and coarse particles, and SO_4^{2-} and Ca^{2+} were the most abundant ions, respectively. The ratio of mass concentration between SO_4^{2-} and NO_3^- was 2.28 and the NH_4^+ existed in the form of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 in fine particles. The concentrations of total water soluble ions in fine particles were higher in winter and spring compared with those in summer and autumn, and they varied significantly between different seasons. The fossil fuel consumption led to the maximum values of secondary inorganic ions in fine particles during winter. The concentrations of total water soluble ions in coarse particles varied slightly though they were higher in autumn and lower in winter, and the wind-drifting sand was responsible for the higher concentration of Ca^{2+} in autumn in coarse particles. The concentration of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ accounted for 80% of total water soluble inorganic ions during clean days and rose to 94% during pollution days. The ions were mostly concentrated in the size ranges of $0.43\text{-}0.65 \mu\text{m}$ and $0.43\text{-}2.1 \mu\text{m}$ respectively during clean and pollution days in fine mode. The peaks of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ in fine mode shifted from $0.43\text{-}0.65 \mu\text{m}$ to $1.1\text{-}2.1 \mu\text{m}$, which meant these ions were transformed from condensing mode to droplets mode during pollution days. The air mass produced at Lake Baikal and transported through high altitude to the sampling point caused clean days, however the air mass transported through industrial areas might bring pollutions to the sampling point then caused pollution days.

Key words: Shenyang; water-soluble inorganic ions; seasonal variation; clean days; pollution days; backward trajectory

气溶胶是大气科学的重点研究领域^[1], 是气候变化的重要驱动力^[2], 对生态系统和人体健康具有

收稿日期: 2015-11-19; 修订日期: 2016-01-19

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA05100100); 辽宁省气象局科研课题项目(201513); 辽宁省气象局博士科研专项(D201501)

作者简介: 苗红妍(1985~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气气溶胶水溶性成分, E-mail: mhyan2013@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: wtx@dq.cern.ac.cn

重要影响^[3],而气溶胶的浓度水平、粒径分布以及化学组成是影响气溶胶物理、化学和生物学特性的重要因素^[4].近年来,随着经济快速发展,大气颗粒物已经成为众多城市的首要污染物^[5,6].水溶性无机离子作为大气颗粒物的重要组成部分,直接影响降水酸度和大气能见度,并通过干扰地气系统能量平衡而影响全球气候变化^[7].近年来,科研工作者对我国气溶胶现状进行了大量研究,但这些研究主要集中在京津冀、长三角、珠三角以及四川盆地等地区^[8-10],对其他地区的研究相对较少.已有研究显示,受人类活动影响,不同区域气溶胶的浓度水平和化学组成存在一定的差别.作为气溶胶的重要组成部分,水溶性无机离子的时空变化是影响气溶胶气候、环境和健康效应不确定性的主要因素^[4].

沈阳是东北地区最大的中心城市,是正在建设中的沈阳经济区(沈阳都市圈)的核心城市,是以装备制造为主的全国重工业基地之一,工业门类齐全,至2013年为止,规模以上工业企业4000多家.环境监测数据显示,近年来,沈阳大气质量不容乐观,霾天数增加,2013年PM_{2.5}年均浓度及24 h平均百分数浓度均超过了新空气质量二级标准(GB 3095-2012)^[11].以往对沈阳大气质量的研究多停留在大气颗粒物质量浓度的分析,且观测时间较短,缺乏较系统的分析研究^[12,13].为此,本研究在2012年6月至2013年5月对沈阳大气气溶胶进行了为期一年的分级采样,分析了细粒子(空气动力学直径 $\leq 2.1 \mu\text{m}$ 的颗粒物,PM_{2.1})和粗粒子(空气动力学直径 $> 2.1 \mu\text{m}$ 的颗粒物)中水溶性无机盐的浓度水平和季节变化,并在此基础上研究了冬季污染期与清洁期水溶性无机离子的特征,以期对沈阳大气污染防治工作提供科学依据.

1 材料与方法

采样点设置在中国科学院沈阳生态实验站(41.8°N, 123.43°E),位于沈阳市苏家屯区十里河镇,向西3 km是沈大高速,站点周边主要是居民区.采样器为安德森撞击式分级采样器(Andersen 20-800),流速为28.3 L·min⁻¹,9级粒径范围依次为: < 0.43 、 $0.43 \sim 0.65$ 、 $0.65 \sim 1.1$ 、 $1.1 \sim 2.1$ 、 $2.1 \sim 3.3$ 、 $3.3 \sim 4.7$ 、 $4.7 \sim 5.8$ 、 $5.8 \sim 9$ 和 $> 9 \mu\text{m}$.由于Andersen采样器没有2.5 μm 的切割粒径,因此本研究把空气动力学直径2.1 μm 作为粗、细粒子的分界, $D_p \leq 2.1 \mu\text{m}$ 的粒子称为细粒子, $D_p > 2.1 \mu\text{m}$ 的粒子称为粗粒子.从2012年6月至2013年5月,

每2周采样1次,每次采样时间从当日10:00开始,连续采集48 h.采样使用直径为81 mm的石英膜(Munkitell 石英纤维滤膜,瑞典),采集后的膜样品置于冰箱内冷冻避光保存至分析.本研究在冬季、春季和夏季各采集了6组,秋季采集了7组,采集到有效样品25组,2013年第22周由于仪器故障没有到采集样品.

取1/4张采样膜置于PET瓶中,加入25 mL去离子水,恒温超声提取30 min,经0.22 μm 滤膜(天津富集)过滤后,使用5 mL注射器注入至自动进样器的进样管中,将自动进样器(AS-DV)连接ICS-90离子色谱,测定其中阳离子Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和阴离子F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻的含量.进样量为100 μL 时,各离子的最低检测限均小于0.02 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

2 结果与讨论

2.1 水溶性无机离子浓度水平

表1给出了采样期间沈阳大气气溶胶中主要水溶性无机离子质量浓度.从中可知,沈阳细粒子中水溶性无机离子的浓度总和(total water soluble inorganic ions, TWSI)为22.30 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺这3种二次无机离子是细粒子的3种主要成分,三者浓度总和占TWSI的86%.其中含量最高的离子是SO₄²⁻,为9.69 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,占TWSI的43%,尽管浓度水平低于天津、石家庄^[14]、西安^[15]等地,但SO₄²⁻占TWSI的比例与3个城市的比例差值均在5%以内,可见该比例一定程度上反映了SO₄²⁻对北方城市的贡献;沈阳细粒子中含量次高的离子是NH₄⁺,为5.29 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,占TWSI的24%.气溶胶中的NH₄⁺主要来自大气中NH₃的二次转化,沈阳细粒子中较高浓度的NH₄⁺主要与工业和农业活动有关:虽然沈阳大部分工厂已经搬离市区,但是作为重工业城市,沈阳的化石燃料燃烧量较大,而化石燃料燃烧正是大气中NH₄⁺的一个主要来源,此外,使用选择性催化还原法(SCR)进行烟气脱硝以及湿式氨法烟气脱硫的过程中,部分NH₃可能直接进入大气中转化生成NH₄⁺进而增加大气中NH₄⁺的含量^[16,17],这与沈阳细粒子中SO₄²⁻浓度较高一致;其次,采样点与沈阳生态研究所的试验田距离较近,施肥等农业活动也会造成铵盐的挥发,增加大气中的NH₃,进而转化产生NH₄⁺;NO₃⁻是细粒子中含量第三高的离子,浓度水平为4.24 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,占TWSI

的 19%, 略低于 NH_4^+ , 细粒子中的 NO_3^- 主要来自大气中 NO_x 的二次转化, 一定程度上反映了机动车对大气质量的影响, 与此同时, 以重油为主的化石燃料在燃烧中也会贡献一定量的 NO_x . 除了这 3 种主要

离子外, 沈阳细粒子中 Cl^- 和 K^+ 浓度相对高于其他离子, 二者浓度总和占 TWSI 的 8%, 这与沈阳部分地区秸秆燃烧活动有关; 其余离子在细粒子中所占比例较低.

表 1 沈阳细粒子和粗粒子中水溶性无机离子浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Concentrations of water-soluble inorganic ions in fine and coarse particles in Shenyang/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	总和	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	F^-
细粒子	22.30	9.69	4.24	5.29	1.22	0.83	0.11	0.21	0.63	0.09
粗粒子	14.29	2.95	1.95	0.64	0.64	7.20	0.29	0.24	0.14	0.25
细粒子/TSP	60.95	76.68	68.47	89.28	65.55	10.29	28.25	46.46	81.99	25.65

沈阳粗粒子中 TWSI 浓度低于细粒子, 仅为 $14.29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中含量最高的离子为 Ca^{2+} , 浓度水平高达 TWSI 的 50%. 沈阳地处北方, 湿度较低, 沙尘暴、尘土、道路扬尘、建筑扬尘、农田耕作引起的土壤扬尘等都会增加大气中沙尘的含量^[18,19], 尤其在风速大、刮风天数多的春秋季节. 与细粒子相比, 粗粒子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的比例显著降低, 分别占 TWSI 的 21%、14%、4%. 但是相对于细粒子, 粗粒子中 NO_3^- 的含量显著高于 NH_4^+ , 这与 NO_3^- 的来源较多有关, 后文季节分析部分再详细说明. 沈阳粗粒子中 Cl^- 和 K^+ 的浓度水平和比例明显低于细粒子, 二者浓度分别仅占细粒子中两者浓度的 50% 和 20%, 这说明沈阳大气中的 Cl^- 和 K^+ 主要由燃烧活动产生, 受风沙影响较小. 粗粒子中 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 F^- 的浓度水平相近, 分别占 TWSI 的 2%.

通常, 水溶性无机离子占细粒子质量浓度的 30%~50%^[9,14], 按照 40% 比例计算, 本研究观测时段沈阳 $\text{PM}_{2.5}$ 的年均浓度是 $55.75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 远低于马雁军等^[12] 2006~2007 年关于 $\text{PM}_{2.5}$ 的观测结果, 可见近些年沈阳市大气环境有了明显的改善. 但是对照 2016 年 1 月 1 日起即将在全国开始实施的环境空气质量标准 (GB 3095-2012), 仅 8 种水溶性无机离子浓度总和就已经接近 $\text{PM}_{2.5}$ 的年均浓度限值 ($35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 这说明沈阳大气质量还有待进一步改善, 应加紧细粒子的污染治理.

沈阳大气细粒子中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ (质量浓度比) 为 3.28, 可见固定源仍然是沈阳大气污染的主要来源, 这与沈阳属于工业型城市有关. 作为细粒子中阳离子的主要成分, 沈阳细粒子中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的浓度比在 1.87~5.23 之间, 其中 21/25 个样品中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的浓度比均大于 2, 这说明沈阳细粒子中的 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在, 此

外还有少量的 NH_4HSO_4 和 NH_4Cl .

2.2 水溶性无机离子季节变化

沈阳细粒子中水溶性无机离子季节变化明显 (图 1), 春、夏、秋、冬这 4 个季节 TWSI 的浓度分别为 22.25、17.46、15.08 和 $39.04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 除了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 外, 其他离子的季节高值均出现在冬季. SO_4^{2-} 在冬季达到了 $16.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 远高于其他季节, 次高值出现在夏季, 为 $9.94 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 春、秋季浓度较低. 细粒子中的 SO_4^{2-} 主要是由燃煤活动产生的 SO_2 经均相和非均相化学反应生成, 因此燃煤活动是 SO_4^{2-} 季节变化的主要原因^[20,21]; 此外, 温度、湿度、风速等气象条件也会对 SO_4^{2-} 的生成和积累产生影响. 沈阳冬季严寒, 化石燃料燃烧量大, 加上冬季易发生逆温现象^[22], 因此冬季 SO_4^{2-} 远高于其他季节. 夏季炎热, 光化学反应强烈, 氧化剂浓度高, 也十分利于 SO_4^{2-} 的生成^[23], 加上夏季采样期间的平均风速均值仅为 $1.9 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 低于其他季节, 不利于 SO_4^{2-} 的扩散, 二者综合造成了 SO_4^{2-} 的积累. 沈阳春、秋季风速较大, 大气水平和垂直输送条件都较好, 十分利于污染物的扩散, 因此 SO_4^{2-} 的浓度较低. 细粒子中 NO_3^- 、 NH_4^+ 的季节变化显著, 但与 SO_4^{2-} 不同, 表现为冬、春季高于夏、秋季, 这是因为两种离子的浓度水平受生成量和分解量的双重影响. 化石燃料燃烧是两种离子的主要来源, 由于冬季燃烧量大, 加上冬季利于污染物的累积, 因此冬季浓度显著高于其他季节, 而沈阳的春季前期仍然是采暖期, 因此大气中 NO_3^- 、 NH_4^+ 的浓度也较高; 而大气中 NO_3^- 、 NH_4^+ 受温度影响很大, 当温度较高时, 两种物质会发生分解^[24,25], 沈阳夏、秋季温度较高, 因此十分不利于 NO_3^- 、 NH_4^+ 的稳定存在, 故两种离子的浓度会降低.

细粒子中 Cl^- 的季节变化为冬 > 春 > 秋 > 夏.

细粒子中的 Cl^- 主要来自化石燃料燃烧、生物质燃烧以及海盐,基于来源分析,冬、春季节的化石燃料燃烧造成了 Cl^- 的高值,加上冬季部分分散用户秸秆燃烧取暖也会产生 Cl^- ,且观测数据显示,生物质燃烧的另一个主要产物 K^+ 的季节高值也出现在冬季;沈阳农村冬季分散取暖多采用生物质燃烧的方式,这就向大气中排放大量的 Cl^- 和 K^+ 。此外,

在秋季收割后,农民也会在田间燃烧部分作物秸秆,从而向大气中排放 K^+ ,因此, K^+ 在冬季的浓度最高,秋季次之,春、夏季较低。煤炭燃烧是细粒子中 Na^+ 的一个主要来源,因此冬季 Na^+ 浓度较高,而其他3个季节较低。细粒子中的 Ca^{2+} - Mg^{2+} 浓度较低,主要来自扬尘,季节高值主要出现在春、秋季节,这在粗粒子中会具体阐述。

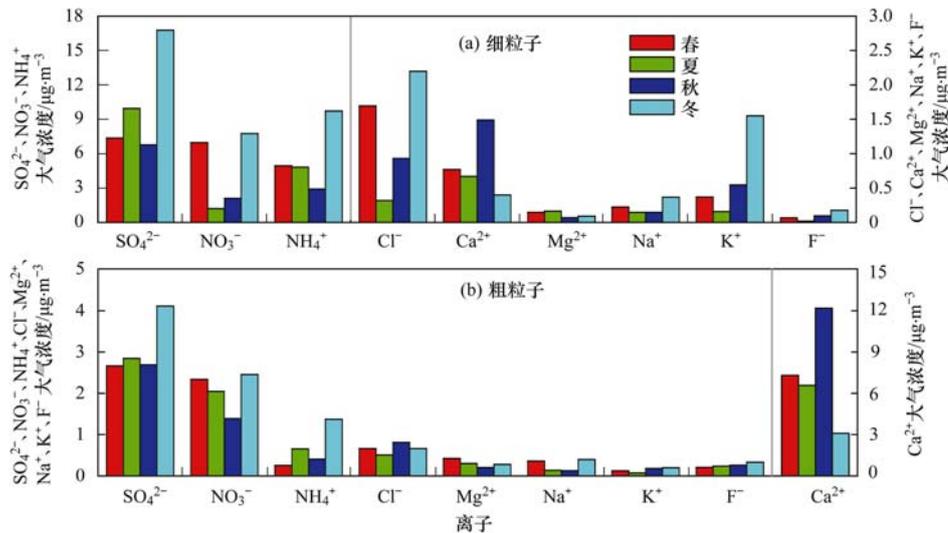


图1 沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的季节变化

Fig. 1 Seasonal variations of water-soluble inorganic ions in atmospheric aerosols in Shenyang

与细粒子相比,沈阳粗粒子中水溶性无机离子季节变化相对较小,TWSI在春、夏、秋、冬这4个季节的浓度分别为14.33、13.38、18.25和12.91 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其中含量最高的 Ca^{2+} 的高值出现在秋季,最低值出现在冬季,春、夏季浓度居中,这主要是因为沈阳秋季刮风天数多,且风速较大,湿度低,加上秋季周边田间农作物收割对土壤的扰动,这些因素直接增加了大气中扬尘量,从而增加了秋季粗粒子中 Ca^{2+} 的含量;而冬季沈阳降雪多,对粗粒子有一定的清除作用,更重要的是地面多被积雪覆盖,加上建筑工地停工,这些都直接减少了扬尘,从而大大降低了大气中 Ca^{2+} 的浓度水平。与细粒子相似,粗粒子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 这3种二次离子的季节高值也都出现在冬季,分析这主要仍是受采暖期化石燃料燃烧的影响。除了冬季的高值外, SO_4^{2-} 在其他3个季节浓度相当,分析这可能是因为除冬季外,其他3个季节的工业活动产生和转化生成的 SO_4^{2-} 量较为相近。 NO_3^- 的季节变化为冬 > 春 > 夏 > 秋,大气中 NO_x 转化的 HNO_3 还可以和海盐以及土壤粒子结合发生反应,生成 NaNO_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,存在于粗粒子中^[24,25]。春季 NO_3^- 的高值可能是因为肥料的

残留,尘土中含有一定量的 NO_3^- ,加上春季部分取暖活动,增加了大气中 NO_3^- 的浓度,而夏、秋季节的高温对 HNO_3 的气固分配产生了一定的影响。 NH_4^+ 的浓度在冬、夏季节浓度较高,春、秋季节较低,分析与细粒子情况相似,主要是冬季采暖期化石燃料燃烧以及夏季动植物腐烂产生前体物 NH_3 的量较多所致。 Cl^- 、 K^+ 、 F^- 的季节变化较小,其中 Cl^- 在秋季的浓度略高一些, K^+ 、 F^- 的浓度在冬季略高一些。粗粒子中 Mg^{2+} 和 Na^+ 的浓度高值主要出现在春季,秋季浓度较低。

2.3 冬季污染期与清洁期水溶性无机离子特征分析

从上面的分析可以看出,沈阳冬季大气气溶胶中水溶性无机离子浓度水平较大,极易出现重污染现象。在本研究观测时段中,TWSI浓度的最高值出现在冬季2013年1月21~23日,细粒子中TWSI的浓度达到了80.88 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,采样期间能见度小于3 km,是一个霾污染天^[26,27]。同在冬季采样期间,2013年2月18~20日细粒子中TWSI浓度仅为12.09 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,是冬季采样期的最低值。为研究霾污染天无机离子的化学特性,将2013年1月21~23日和2013年2月18~20日作为霾污染期和清洁期

的例子,比较分析两个样品中气溶胶的化学特性,以期获得冬季大气气溶胶污染的主要特性与成因。

2.3.1 离子构成比较

两次采样期间水溶性无机离子的构成比例存在较大的差别。清洁期细粒子中水溶性无机离子的构成较复杂(图2),其中含量最高的离子是 SO_4^{2-} ,比例为32%,其次是 NO_3^- 和 NH_4^+ ,三者浓度总和占TWSI的80%。除了3种二次无机离子外,清洁期 Cl^- 的含量较高,为10%,可能是因为冬季除雪剂中 Cl^- 挥发所致。沈阳冬季降雪后在交通路段多采用除雪剂进行清除,而 Cl^- 正是除雪剂的一种主要成分^[28]。除了这4种离子外, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 F^- 占TWSI的10%。与清洁期相比,污染期含量最高的离子仍然为 SO_4^{2-} ,但比例显著高于清洁期,占TWSI的49%,其次是 NH_4^+ 和 NO_3^- ,分别占26%和19%,值得注意的是,污染期 NH_4^+ 的含量高于 NO_3^- ,这在其他地区污染期间也观测到了相同的结

果。污染期细粒子中离子的构成比较单一,仅3种二次离子的浓度总和就占TWSI的94%,其他离子比例很低,可见二次离子是污染期的主要成分,化石燃料燃烧是造成污染的主要原因。

清洁期粗粒子中含量最高的离子是 Ca^{2+} ,占TWSI的29%,可见一次来源的扬尘是清洁期大气的主要贡献者;其次是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ,两种离子分别占24%;除了3种主要离子外,其他6种离子浓度总和占TWSI的23%。污染期粗粒子中二次无机离子的比例比清洁期有所增加, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 成为含量最高的两种离子,分别占TWSI的34%和22%, Ca^{2+} 成为含量第三高的离子,比例由清洁期的29%下降为15%, NH_4^+ 是第四高的离子,比例由清洁期的3%上升为14%。由此可见,在冬季污染期,化石燃料燃烧对粗粒子的贡献同样很大。除了4种主要离子外,其他5种离子共占TWSI的15%,各离子所占比例差别较小。

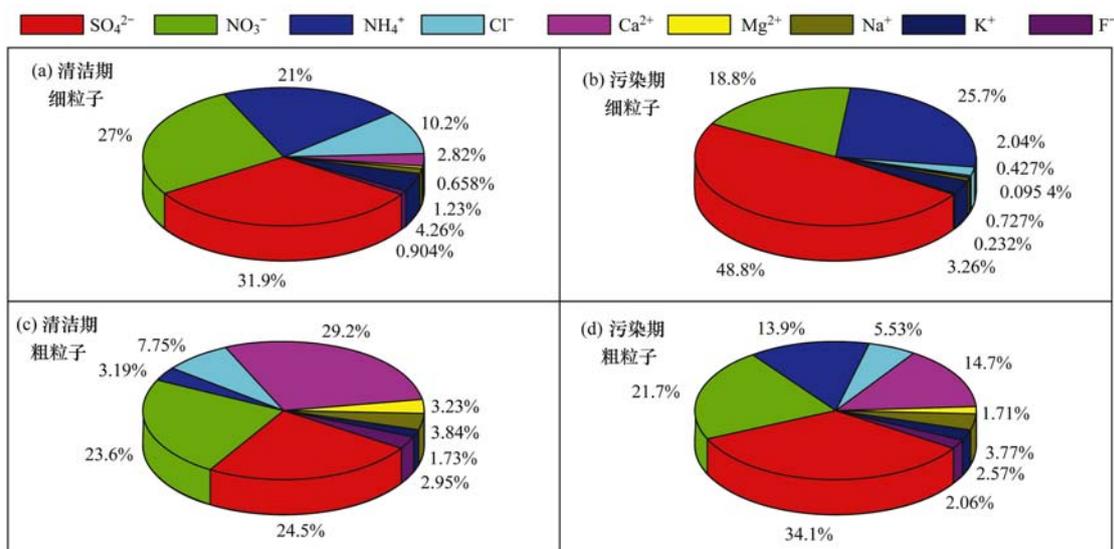


图2 冬季清洁期和污染期细粒子和粗粒子中水溶性无机离子构成比例

Fig. 2 Percentages of water-soluble inorganic ions in fine and coarse particles during clean days and pollution days in winter

2.3.2 粒径分布比较

粒径分布是气溶胶的重要特性,决定了它们在大气中的寿命,气溶胶化学组分的粒径谱可以提供气溶胶来源的重要信息^[1]。本研究对清洁期和污染期气溶胶的粒径分布特点进行了比较分析(图3)。总体而言,清洁期离子在细粒径段的峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 粒径处,污染期出现在 $0.43 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 处,其中3种二次离子的峰值均出现在 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 处,而在粗粒径段无论是清洁期还是污染期峰值均出现在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 处。

清洁期 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的主峰都出现在

$0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 处,这部分离子主要是大气中的 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 经气相转化生成,且生成后比较稳定,没有发生模态转移;除了在细粒径段的主峰外,3种离子在粗粒径段也出现了峰值,其中 NO_3^- 在粗粒径段还出现了两个峰值,由此可见,在清洁期,除了在细粒径外,3种二次离子在粗粒径段也有一定的分布。污染期 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 在细粒径段的分布比例显著增加,其中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 近似呈现单峰分布, NO_3^- 在粗粒径段出现了一个小峰。与清洁期相比,3种离子在细粒径段的峰值由 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 处转移至 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 处,3种离

子出现了由凝结模态向液滴模态转移的现象,这主要是因为污染期大气湿度较高(污染期:RH = 77.7%,清洁期 RH = 49.3%),生成的大气粒子极易发生吸湿增长. 加上污染期二次离子浓度水平高,这些离子可以与非降水的云滴、雾滴结合,导致粒径增加,以往在北京^[29]、阜康^[30]等重污染期湿度较高的情况下也观测到了二次离子粒径增加的现象.

清洁期的 Cl⁻ 和 K⁺ 粒径分布相似,分别在 0.43 ~ 0.65 μm 和 4.7 ~ 5.8 μm 粒径段出现了峰值,且细粒径段的峰值显著高于粗粒径段. 污染期这两种

离子呈细粒径段为主的双峰分布,但细粒径段的峰值分别出现在 0.65 ~ 2.1 μm 和 0.65 ~ 1.1 μm 处,分析这与二次离子相似,可能也是由于吸湿增长所致. 清洁期的 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、F⁻ 主要在 0.43 ~ 0.65 μm 以及 4.7 ~ 5.8 μm 粒径段出现峰值,以粗粒径段的分布为主,其中 Mg²⁺ 和 Na⁺ 还在 2.1 ~ 3.3 出现了小峰. 污染期的 Ca²⁺、Mg²⁺ 呈现粗粒径段为主的近似单峰分布,而 Na⁺ 和 F⁻ 呈现双峰分布,两种离子在细粒径段也出现了小峰,尤其是 Na⁺,峰值出现在 0.65 ~ 1.1 μm 处,可能是燃煤过程中产生的 Na⁺ 也发生吸湿增长所致.

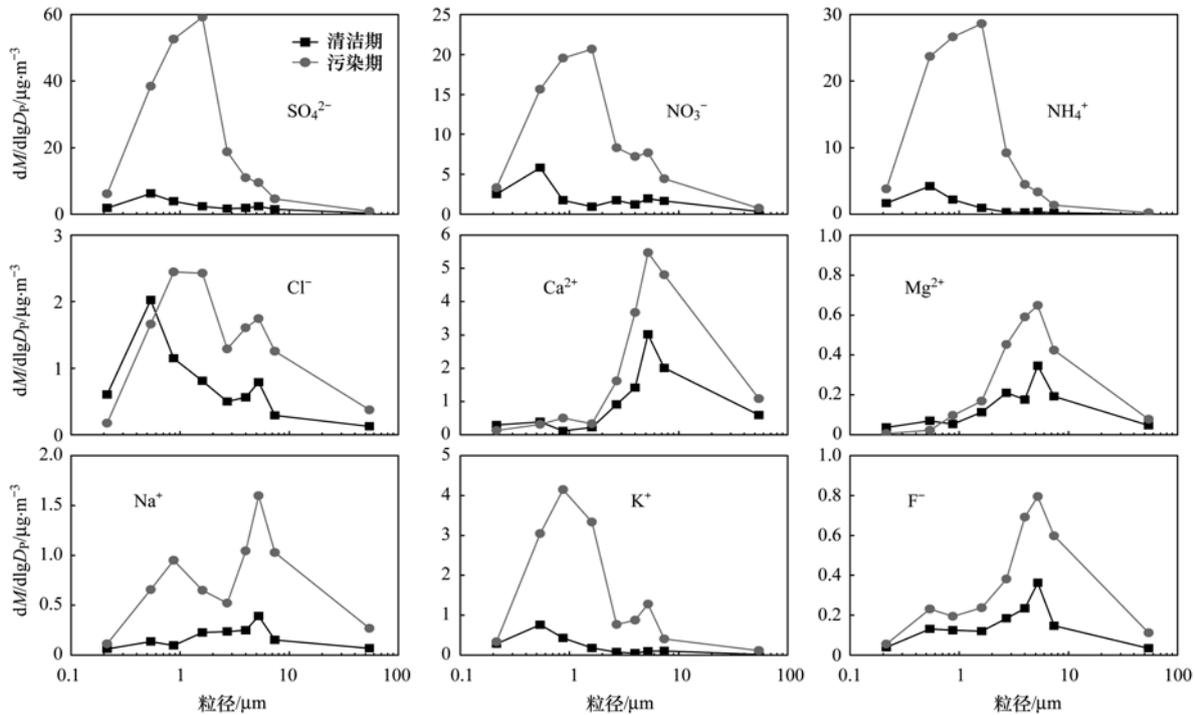


图3 冬季清洁期和污染期水溶性无机离子的粒径分布

Fig. 3 Mass size distributions of water-soluble inorganic ions during clean days and pollution days in winter

2.3.3 采样期间气团后向轨迹分析比较

为了分析气团对大气质量的影响^[31],本研究使用 HYSPLIT 轨迹模式对清洁期和污染期的气团来源做了分析. 气象数据来自 GDAS(全球资料同化系统);模式的开始时间分别选择为2013年2月20日和2013年1月23日的02:00(世界时,相当于北京时间10:00,即采样结束时间),模式运行时间为向后延伸48h,即采样时段内大气的主要来向,运行高度为500m,计算时间为每次6h,共计8条轨迹.

如图4所示,2013年2月20日的模式运行结果显示,在后向延伸的48h内,影响本次采样的气团主要来自西北方向,气团主要生成在53°N,105°E左右,且这些气团产生和输送都在2000m左右的高

空,由此判知,此次采样期间的气团主要来自贝加尔湖附近生成的清洁气团,这些气团生成于远距离的清洁区域,加上边界层以上的高空传输,主要给采样点带来清洁大气,利于大气质量的改善,产生清洁期. 2013年1月23日的模式运行结果显示,该次采样期间所有气团均来自我国东北境内的短距离输送,其中5组气团产生在我国大兴安岭附近,经哈尔滨、长春、铁岭、鞍山、本溪等地到达采样点,这些气团在生成后所经地区都是东北区域的主要工业城市,加上气团运行高度较低,会将这些区域的污染物带至采样点,影响采样期间的大气质量. 另外,还有3组气团在我国辽宁和吉林相接地段生成,气团生成后在边界层内向北在吉林省盘旋,经过了长春、

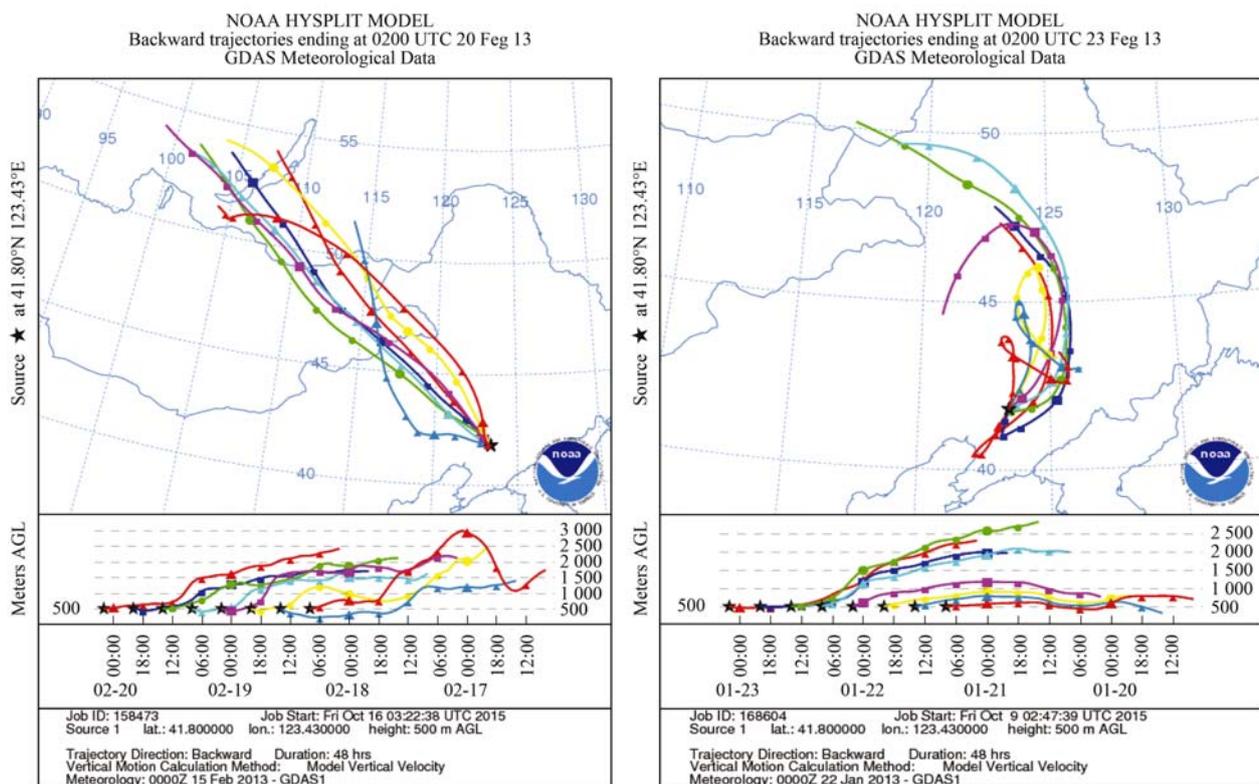


图4 冬季清洁期和污染期采样期间大气后向轨迹分析

Fig. 4 Backward trajectories of air masses arriving in Shenyang during clean days and pollution days in winter

吉林、铁岭等城市后达到沈阳,因此这3组气团会携带并积累生成大量的污染物至采样点,是造成采样期大气污染的主要原因.综合以上分析,生成于贝加尔湖附近的高空远距离输送气团利于大气质量的改善,产生清洁期;而在我国东北地区低空运行的短距离输送气团会将所经区域的污染物带至采样点,影响采样点的大气质量,造成污染.

3 结论

(1) 沈阳细粒子中水溶性无机离子以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 二次无机离子为主;细粒子中 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在.粗粒子中离子浓度低于细粒子,含量最高的离子为 Ca^{2+} ,二次离子的比例显著降低.固定源仍然是沈阳大气污染的主要来源.

(2) 沈阳细粒子中水溶性无机离子季节变化明显,除了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 外,其他离子的季节高值均出现在冬季.化石燃料燃烧和光化学反应引起了冬、夏季 SO_4^{2-} 的高值;受温度与来源的影响,夏、秋季 NO_3^- 、 NH_4^+ 的浓度较低.粗粒子中 Ca^{2+} 的高值出现在秋季,而 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的季节高值仍出现在冬季.

(3) 冬季清洁期和污染期水溶性无机离子的特征存在一定的差别:污染期细粒子中二次离子占水溶性无机离子浓度总和的比例显著高于清洁期;清洁期粗粒子中含量最高的离子是 Ca^{2+} ,而污染期 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 比例较高, Ca^{2+} 仅为第三高离子.相比于清洁期,污染期3种二次离子在细粒径段的比例显著增加,且出现了由凝结模态向液滴模态转移的现象.采样期间后向轨迹分析显示,经高空远距离输送至采样点的清洁气团利于大气质量的改善,而低空短距离输送气团将所经区域的污染物输送至采样点造成大气污染.

致谢:感谢中国科学院沈阳应用生态研究所董丹、孔双对采样工作的帮助.

参考文献:

- [1] Calvo A I, Alves C, Castro A, *et al.* Research on aerosol sources and chemical composition: past, current and emerging issues [J]. *Atmospheric Research*, 2013, **120-121**: 1-28.
- [2] Charlson R J, Schwartz S E, Hales J M, *et al.* Climate forcing by anthropogenic aerosols [J]. *Science*, 1992, **255** (5043): 423-430.
- [3] Wilson R, Spengler J D. *Particles in our air: concentrations and health effects* [M]. Cambridge, MA: Harvard University Press, 1996.
- [4] Xin J Y, Wang Y S, Pan Y P, *et al.* The campaign on

- atmospheric aerosol research network of China: CARE-China [J]. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2015, **96**(7): 1137-1155.
- [5] Lin C C, Fang G C, Liu S L, *et al.* Review of atmospheric particulate mass and soluble ions concentrations from Korea, China, Spain, Italy, and Japan During 2000- 2010 [J]. *Environmental Forensics*, 2011, **12**(2): 124-133.
- [6] Che H Z, Zhang X Y, Li Y, *et al.* Haze trends over the capital cities of 31 provinces in China, 1981-2005[J]. *Theoretical and Applied Climatology*, 2009, **97**(3-4): 235-242.
- [7] 石广玉, 王标, 张华, 等. 大气气溶胶的辐射与气候效应[J]. *大气科学*, 2008, **32**(4): 826-840.
- [8] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(1): 1-42.
- [9] Quan J, Liu Q, Li X, *et al.* Effect of heterogeneous aqueous reactions on the secondary formation of inorganic aerosols during haze events [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **122**: 306-312.
- [10] Tao J, Zhang L M, Engling G, *et al.* Chemical composition of PM_{2.5} in an urban environment in Chengdu, China; importance of springtime dust storms and biomass burning[J]. *Atmospheric Research*, 2013, **122**: 270-283.
- [11] 辽宁省环境保护厅. 辽宁省环境状况公报(2013 年)[R]. 沈阳: 辽宁省环境保护厅, 2014.
- [12] 马雁军, 王江山, 王扬锋, 等. 辽宁中部城市群可吸入颗粒物 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的污染特征研究[J]. *气象与环境学报*, 2008, **24**(5): 11-15.
- [13] 洪也, 杨婷, 王喜全, 等. 辽宁中部城市群灰霾污染的外来影响[J]. *气候与环境研究*, 2015, **20**(6): 675-684.
- [14] 赵普生, 张小玲, 孟伟, 等. 京津冀区域气溶胶中无机水溶性离子污染特征分析[J]. *环境科学*, 2011, **32**(6): 1546-1549.
- [15] 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.
- [16] 毛剑宏. 大型电站锅炉 SCR 烟气脱硝系统关键技术研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [17] 郭少鹏. 湿式氨法烟气脱硫及结合臭氧氧化实现同时脱硫脱硝的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Eatough D J, Caka F M, Farber R J. The conversion of SO₂ to sulfate in the atmosphere[J]. *Israel Journal of Chemistry*, 1994, **34**(3-4): 301-314.
- [21] 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.
- [22] 张云海, 王扬锋, 洪也, 等. 冬季典型灰霾天气过程的特征分析[J]. *安徽农业科学*, 2010, **38**(15): 8016-8017, 8124.
- [23] 张远航, 邵可声, 唐孝炎, 等. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1998, **34**(2-3): 392-400.
- [24] 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.
- [25] Zhuang H, Chan C K, Fang M, *et al.* Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(26): 4223-4233.
- [26] 吴兑, 吴晓京, 朱小祥. 雾和霾[M]. 北京: 气象出版社, 2009.
- [27] Huang R J, Zhang Y L, Bozzett C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [28] 严霞, 李法云, 刘桐武, 等. 化学融雪剂对生态环境的影响[J]. *生态学杂志*, 2008, **27**(12): 2209-2214.
- [29] 常清, 杨复沫, 李兴华, 等. 北京冬季雾霾天气下颗粒物及其化学组分的粒径分布特征研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(2): 363-370.
- [30] 苗红妍, 温天雪, 王跃思, 等. 阜康大气气溶胶中水溶性无机离子粒径分布特征研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(6): 2045-2051.
- [31] 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.

CONTENTS

Application of a Two-stage Virtual Impactor in Measuring of PM ₁₀ and PM _{2.5} Emissions from Stationary Sources	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2003)
Hygroscopic Properties and Closure of Aerosol Chemical Composition in Mt. Huang in Summer	CHEN Hui, YANG Su-ying, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (2008)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Lu, <i>et al.</i> (2017)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in Dry Deposition in the Summer and Autumn of Nanjing	QIN Yang, ZHU Bin, ZOU Jia-nan, <i>et al.</i> (2025)
Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Size-segregated Particulate Matters in Taiyuan	CAO Run-fang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (2034)
Characteristics of Ozone over Standard and Its Relationships with Meteorological Conditions in Beijing City in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2041)
Chemical Composition of Alkanes and Organic Acids in Vehicle Exhaust	YUAN Jia-wen, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (2052)
Effect of DOC/CCRT Aging on Gaseous Emission Characteristics of an In-used Diesel Engine Bus	LOU Di-ming, HE Nan, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (2059)
Studies of Dynamic Adsorption Behavior of VOCs on Biochar Modified by Ultraviolet Irradiation	LI Qiao, YONG Yi, DING Wen-chuan, <i>et al.</i> (2065)
Absorption Spectral Characteristic Dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake in Inland of Three Gorges Reservoir Areas: Implications for Hg Species in Waters	JIANG Tao, LU Song, WANG Qi-lei, <i>et al.</i> (2073)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Waters of Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Areas	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2082)
High-resolution Variations of Oxygen and Hydrogen Isotopes of Precipitation and Feedback from Cave Water: An Example of Jiguan Cave, Henan	SUN Zhe, YANG Yan, ZHANG Ping, <i>et al.</i> (2093)
Spatial Response of River Water Quality to Watershed Land Use Type and Pattern Under Different Rainfall Intensities	Ji Xiang, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2101)
Determination of Background Value and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Danjiangkou Reservoir	ZHAO Li, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (2113)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Sediments and Soils from the Dishui Lake and Its River System	WANG Xue-ping, HUANG Xing, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (2121)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Water Source Areas of Guangdong and Guangxi	YANG Yu-xiang, LIU Xin-yu, ZHAN Zhi-wei, <i>et al.</i> (2131)
Responses of Nutrients and Chlorophyll a to Water Level Fluctuations in Poyang Lake	LIU Xia, LIU Bao-gui, CHEN Yu-wei, <i>et al.</i> (2141)
Influence of Periodic Temperature Disturbance on the Succession of Algal Community Structure	GONG Dan-dan, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (2149)
Effects of Bromate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Water Bloom on the Nitrogen Transformation and the Relevant Bacteria	LI Jie, ZHANG Si-fan, XIAO Lin (2164)
Effect of Carbon and Nitrogen Forms on Decomposition of Organic Matter in Sediments from Urban Polluted River	TANG Qian, LIU Bo, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (2171)
Interfacial Property of Amphiphilic Copolymer Blending PVDF UF Membrane and Protein Anti-fouling	MENG Xiao-rong, LU Bing-xue, FU Dong-hui, <i>et al.</i> (2179)
Adsorption of Hg(II) in Water by Sulfhydryl-Modified Sepiolite	XIE Jing-ru, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2187)
Adsorption Behavior of Low Concentration Phosphorus from Water onto Modified Reed Biochar	TANG Deng-yong, HUANG Yue, XU Rui-chen, HU Jie-li, <i>et al.</i> (2195)
Adsorption Characteristics of 2,4-D on UiO-66 from Wastewater	REN Tian-hao, YANG Zhi-lin, GUO Lin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism and Surface Fractal Characteristics for the Adsorption of <i>p</i> -nitrophenol on Water-quenched Blast Furnace Slag	WANG Zhe, HUANG Guo-he, AN Chun-jiang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption Characteristics for Humic Acid by Binary Systems Containing Kaolinite and Goethite	NIU Peng-ju, WEI Shi-yong, FANG Dun, <i>et al.</i> (2220)
Effects of Sulfur/sponge Iron Ratio for Deep Denitrification and Phosphorus Removal of Reclaimed Water	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2229)
Effect of Element Sulfur Particle Size and Type of the Reactor on Start-up of Sulfur-based Autotrophic Denitrification Reactor	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (2235)
Influencing Mechanism of Titanium Salt Coagulant Chemical Conditioning on the Physical and Chemical Properties of Activated Sludge Floes	WANG Cai-xia, ZHANG Wei-jun, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (2243)
Distribution Characteristics of Methanogens in Urban Sewer System	SUN Guang-xi, JIN Peng-kang, SONG Ji-na, <i>et al.</i> (2252)
Long-term Performance and Bacterial Community Composition Analysis of AGS-SBR Treating the Low COD/N Sewage at Low DO Concentration Condition	XIN Xin, GUAN Lei, YAO Yi-duo, <i>et al.</i> (2259)
Optimization for <i>Microthrix parvicella</i> Quantitative Processing of Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization (FISH)	WANG Run-fang, ZHANG Hong, WANG Qin, <i>et al.</i> (2266)
Influence of Carbonization Temperature on Bacterial Community of the Biological Carbon Electrode Based on High-throughput Sequencing Technology	WU Yi-cheng, HE Guang-hua, ZHENG Yue, <i>et al.</i> (2271)
Isolation, Identification and Characteristics of a <i>Rhodospseudomonas</i> with High Ammonia-nitrogen Removal Efficiency	HUANG Xue-jiao, YANG Chong, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (2276)
Variation Characteristics of Inorganic Phosphorus in Purple Soil Profile Under Different Conservation Tillage Treatments	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2284)
Effect of Different Organic Materials on Nitrogen Mineralization in Two Purple Soils	ZHANG Ming-hao, LU Ji-wen, ZHAO Xiu-lan (2291)
Impacts of Biochar and Straw Application on Soil Organic Carbon Transformation	ZHANG Ting, WANG Xu-dong, PANG Meng-wen, <i>et al.</i> (2298)
Tracing Sources of Heavy Metals in the Soil Profiles of Drylands by Multivariate Statistical Analysis and Lead Isotope	SUN Jing-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2304)
Landscape Patterns Characteristics of Soil Heavy Metal Pollution in a Town of Southern Jiangsu	CHEN Xin, PAN Jian-jun, WANG Wen-yong, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Soil of Different Functional Areas in Luoyang	LIU Ya-na, ZHU Shu-fa, WEI Xue-feng, <i>et al.</i> (2322)
Evaluation on Heavy Metal Pollution and Its Risk in Soils from Vegetable Bases of Hangzhou	GONG Meng-dan, ZHU Wei-qin, GU Yan-qing, <i>et al.</i> (2329)
Fluorescence Spectroscopic Characteristics and Cu ²⁺ -complexing Ability of Soil Dissolved Organic Matter	TIAN Yu, WANG Xue-dong, CHEN Xiao-lin, <i>et al.</i> (2338)
Effect of Stabilizer Addition on Soil Arsenic Speciation and Investigation of Its Mechanism	CHEN Zhi-liang, ZHAO Shu-hua, ZHONG Song-xiong, <i>et al.</i> (2345)
Effects of Human Gut Microbiota on Bioaccessibility of Soil Cd, Cr and Ni Using SHIME Model	YIN Nai-yi, DU Hui-li, ZHANG Zhen-nan, <i>et al.</i> (2353)
Photosynthetic Characteristics and Ozone Dose-response Relationships for Different Genotypes of Poplar	XIN Yue, GAO Feng, FENG Zhao-zhong (2359)
Effects of Pyrene on Low Molecule Weight Organic Compounds in the Root Exudates of Five Species of <i>Festuca</i>	PAN Sheng-wang, YUAN Xin, LIU Can, <i>et al.</i> (2368)
N% and S% in Leaves of Vascular Plants <i>Cinnamomum camphora</i> and <i>Pinus massoniana</i> Lamb. for Indicating the Spatial Variation of Atmospheric Nitrogen and Sulfur Deposition	XU Yu, XIAO Hua-yun, ZHENG Neng-jian, <i>et al.</i> (2376)
Temporal and Spatial Dynamics of Greenhouse Gas Emissions and Its Controlling Factors in a Coastal Saline Wetland in North Jiangsu	XU Xin-wanghao, ZOU Xin-qing, LIU Jing-ru (2383)
Preparation of Visible-light-induced g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ Photocatalysts for the Efficient Degradation of Methyl Orange	ZHANG Zhi-bei, LI Xiao-ming, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2393)
Estimation of Co-benefits from Pollution Emission Reduction by Eliminating Backward Production Capacities in Hainan Province	GENG Jing, REN Bing-nan, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (2401)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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6月15日 第37卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 6 Jun. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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