

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究	颜金培, 陈立奇, 林奇, 赵淑惠, 李磊, 朱大勇 (2629)
利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征	赵仕伟, 高晓清 (2637)
秋冬季节华北背景地区 PM ₁ 污染特征及来源	张周祥, 张养梅, 张小曳, 王亚强, 沈小静, 孙俊英, 周怀刚 (2647)
杭州市 PM _{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献	吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 杜荣光, 夏俊荣, 齐冰, 刘刚, 李凤英, 杨孟, 盖鑫磊 (2656)
青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布	谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰 (2667)
西安市重污染与清洁天 PM _{2.5} 组分及其活性氧物质对比	王莹, 韩永明, 何世恒, 张婷, 刘随心, 曹军骥 (2679)
黄山 PM ₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源	孟静静, 侯战方, 张二勋, 董杰, 刘晓迪, 邢继钊, 刘加珍 (2688)
泉州市大气 PM _{2.5} 铜系元素组成特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 许文质, 张棕巍 (2698)
西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价	许亚宣, 李小敏, 于华通, 董林艳, 赵玉婷, 姚懿函, 邹广迅, 张新民 (2707)
G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析	张璘, 张祥志, 秦玮, 茅晶晶, 秦艳红, 谢卫平, 史文科, 陈文泰 (2718)
四川省 2005 ~ 2014 年农业源氨排放清单及分布特征	冯小琼, 陈军辉, 姜涛, 钱骏, 叶宏 (2728)
长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单	鲁君, 黄成, 胡馨遥, 杨强, 井宝莉, 夏阳, 卢滨, 唐伟, 楼晨荣, 陶士康, 李莉 (2738)
我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定	张秋秋, 潘申龄, 张昱, 杨敏, 安伟 (2747)
地下水污染风险评价中污染源荷载量化方法的对比分析	赵鹏, 何江涛, 王曼丽, 崔亚丰 (2754)
胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析	张倩, 宋金明, 彭全材, 李学刚, 袁华茂, 李宁, 段雨琴, 曲宝晓, 王启栋 (2763)
桂江流域夏季水-气界面 CO ₂ 脱气的空间变化及其影响因素	张陶, 李建鸿, 蒲俊兵, 吴飞红, 李丽, 袁道先 (2773)
都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险	宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 刘意章, 肖唐付, 赵彦龙, 吴世良 (2784)
太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险	陈政宏, 郭敏, 徐怀洲, 刘丹, 程杰, 李江, 张圣虎, 石利利 (2793)
洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异	李文章, 张莉, 王圣瑞, 肖尚斌, 钱伟斌, 席银, 许可宸, 史玲珑 (2801)
阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征	孙清清, 陈敬安, 王敬富, 杨海全, 计永雪, 兰晨, 王箫 (2810)
北京市水环境中精神活性物质污染特征	张艳, 张婷婷, 陈卫平, 郭昌胜, 花镇东, 张远, 徐建 (2819)
降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响	陈莹, 王昭, 吴亚刚, 赵剑强, 杨文娟 (2828)
CaO ₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用	徐焱, 李大鹏, 韩菲尔, 宋小君, 李鑫, 周婧, 黄勇 (2836)
坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征	鲜青松, 唐翔宇, 朱波 (2843)
微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果	陈友媛, 吴亚东, 孙萍, 吴丹 (2850)
氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性	王彬斌, 林景东, 万顺利, 何锋 (2859)
Pd/Fe ⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺	张环, 傅敏, 魏俊富, 王一冰, 安慧颖, 沈书怡 (2868)
针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响	孔殿超, 周跃飞, 陈天虎, 王进, 李碧 (2875)
污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律	韩慧慧, 缪恒峰, 张雅晶, 陆敏峰, 黄振兴, 阮文权 (2883)
微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水	孙靖云, 范梦婕, 陈英文, 祝社民, 沈树宝 (2893)
水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用	苏文, 陈洁, 张胜鹏, 孔繁翔 (2901)
沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻	蔡小波, 郁强强, 刘锐, 赵远, 陈吕军 (2910)
K ⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能	吴国栋, 于德爽, 李津, 周同, 王晓静 (2917)
包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行	于濛雨, 刘毅, 田玉斌, 石欢, 徐富, 杨宏 (2925)
ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布	李惠娟, 彭聪聪, 陈国燕, 姚倩, 卓杨, 王彬斌 (2931)
厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体	李祥, 林兴, 王凡, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 毕贞, 刘忻, 杨朋兵 (2941)
基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理	林兴, 王凡, 袁砚, 李祥, 黄勇, 袁澄伟 (2947)
基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成	沈庆然, 李田, 曹熠, 潘奥 (2953)
罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响	高景峰, 孙丽欣, 樊晓燕, 潘凯玲, 李定昌 (2961)
不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水	周贵忠, 许硕, 姚倩, 银钗 (2972)
CO ₂ -咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征	王博强, 李晨阳, 卢伟, 樊昊, 张冬至, 汪治, 吕聪, 沈福东 (2978)
油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应	田冬, 高明, 黄容, 吕盛, 徐畅 (2988)
模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响	腾昌运, 沈建国, 王忠, 王行, 李鸿毅, 张志剑 (3000)
秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素	杜璨, 许晨阳, 王强, 张帆, 马武功, 和文祥, 侯琳, 耿增超 (3010)
微生物对汞矿区农田土壤汞甲基化的影响	贾钦, 朱雪梅, 王琪, 傅海辉, 郝亚琼, 何洁, 杨子良 (3020)
施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响	方至萍, 廖敏, 张楠, 吕婷, 黄小斌 (3028)
BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用	刘伟, 孟昭福, 任爽, 李文斌 (3036)
1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比	李芬, 王训, 罗辑, 袁巍, 喻子恒, 商立海 (3045)
铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征	朱光旭, 肖化云, 郭庆军, 张忠义, 杨曦, 孔静 (3054)
膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用	周莉娜, 蔡函臻, 李荣华, 王美净, 赵军超, 王权, 张增强 (3061)
餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比	郭香麟, 左剑恶, 史绪川, 王凯军, 李静 (3070)
我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异	晏卓逸, 岳波, 高红, 李志龙, 黄启飞, 聂小琴, 汪群慧 (3078)
甲烷催化还原 NO _x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化	潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 刘红霞, 何焱, 贺亚飞 (3085)
《环境科学》征稿简则 (2737) 《环境科学》征订启事 (2809) 信息 (2867, 2971, 3027)	

杭州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献

吴丹^{1,2}, 蒯少龙^{1,2}, 杨焕强³, 杜荣光^{3*}, 夏俊荣⁴, 齐冰³, 刘刚^{1,2}, 李凤英^{1,2}, 杨孟^{1,2}, 盖鑫磊^{1,2}

(1. 南京信息工程大学江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室, 南京 210044; 3. 杭州市气象局, 杭州 310051; 4. 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044)

摘要: 对杭州市 2013 年大气 PM_{2.5} 进行采样分析, 探讨了其中水溶性离子的污染特征和消光贡献。杭州市 PM_{2.5} 中总水溶性离子的质量浓度为 37.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 PM_{2.5} 质量浓度的 44.4%, 二次离子 SNA(SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺) 是水溶性离子的主要成分, 共占到水溶性离子的 83.4%。PM_{2.5} 和主要水溶性离子的质量浓度都在冬季最大, 夏季最低, 夏秋季水溶性离子占 PM_{2.5} 的比值明显高于冬春季, 而 SNA 在总水溶性离子中的比例 4 个季节非常接近。燃料燃烧和汽车尾气排放导致的二次离子生成, 对杭州市 PM_{2.5} 贡献最大。SOR 和 NOR 的年平均值分别为 0.27 和 0.15, SO₂ 在大气中的转化率大于 NO_x, SOR 和 NOR 与相对湿度都呈现出明显正相关, 非均相氧化过程对 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的生成具有重要贡献。气溶胶中 [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 的年平均值为 0.63, 主要受到燃煤排放的影响。霾天随着霾污染等级的逐渐加重, PM_{2.5}、水溶性离子和 SNA 的浓度都逐渐增大, SOR 和 NOR 值也不断升高, 霾天稳定的天气条件, 能有效促进污染物的积累和二次转化。PM_{2.5} 和 SNA 的质量浓度与大气消光系数都呈现出明显正相关, 使用 IMPROVE 公式对不同化学组分消光系数的计算结果能够基本反映出气溶胶对大气散射的变化趋势, 其结果显示 SNA 对大气总消光系数的贡献达 60.8%。SNA 的消光系数冬季最高, 夏季最低, 随着霾污染等级的加重, SNA 的消光系数和对总消光的贡献比例也逐步增加。

关键词: PM_{2.5}; 水溶性离子; 污染特征; 霾; 消光系数

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2656-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201609043

Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM_{2.5} in Hangzhou

WU Dan^{1,2}, LIN Shao-long^{1,2}, YANG Huan-qiang³, DU Rong-guang^{3*}, XIA Jun-rong⁴, QI Bing³, LIU Gang^{1,2}, LI Feng-ying^{1,2}, YANG Meng^{1,2}, GAI Xin-lei^{1,2}

(1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology (CICAEET), Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 3. Hangzhou Meteorological Bureau, Hangzhou 310051, China; 4. Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation, China Meteorological Administration, Nanjing 210044, China)

Abstract: The pollution characteristics and light extinction contribution of water-soluble ions of PM_{2.5} in Hangzhou were investigated by sampling and laboratory analysis of aerosol samplers in 2013. The water-soluble ions were dominant in PM_{2.5} and the total mass concentration was 37.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, accounting for 44.4% of the PM_{2.5} mass concentration. Water-soluble ions were mainly composed of secondary ions (SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺), which accounted for 83.4% of total ions. The highest mass concentrations of PM_{2.5} and major ions were observed in winter and the lowest in summer. The proportions of water-soluble ions in PM_{2.5} in summer and autumn were obviously higher than those in winter and spring and proportions of secondary ions in water-soluble ions were very close in each season. The contribution was the greatest to PM_{2.5} from secondary ions generation caused by fuel combustion and automobile exhaust. The annual average values of SOR and NOR were 0.27 and 0.15 respectively, the conversion rate of SO₂ in atmosphere was greater than that of NO_x. There was obvious positive correlation between SOR or NOR and humidity which indicated the important contribution of heterogeneous oxidation process to the generation of SO₄²⁻ and NO₃⁻. The annual average of [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] was 0.63, and the aerosol pollution was primarily affected by emissions from coal burning. In haze days, with the increase of haze pollution level, the mass concentrations of PM_{2.5}, water-soluble ions, secondary ions as well as SOR and NOR all increased gradually, and the stable weather condition in haze days could efficiently promote the accumulation and secondary conversion of pollutants. There were obvious positive correlations between mass concentrations of PM_{2.5} and SNA and the atmospheric light extinction coefficient. The IMPROVE

收稿日期: 2016-09-06; 修订日期: 2017-02-21

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK20130998); 国家自然科学基金项目 (41301581, 91544220, 41305118); 浙江省自然科学基金项目 (LY16D010006); 南京信息工程大学基金预研项目 (2014x003); 杭州市社会发展科研专项 (20150533B17)

作者简介: 吴丹 (1983 ~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为大气环境和大气化学, E-mail: wudan_04@163.com

* 通信作者, E-mail: drg2002@sina.com

formula which was used to calculate the light extinction coefficients of different chemical components could efficiently indicate the tendency of aerosol scattering. The extinction contribution of SNA could reach 60.8%. The extinction coefficient of SNA was the highest in winter and lowest in summer, and its value and contribution proportion both increased gradually as the haze pollution level rose.

Key words: $\text{PM}_{2.5}$; water-soluble ions; pollution characteristics; haze; light extinction coefficient

随着我国国民经济的快速发展,大气气溶胶已成为我国大部分地区大气环境的首要污染物^[1],其中细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 由于在空气中停留时间长,且具有较大的比表面积等特点,对大气环境和人体健康都造成了严重危害^[2~4]. $\text{PM}_{2.5}$ 对太阳辐射的消光作用(散射和吸收)是造成大气能见度下降的直接原因,从而会导致霾污染的形成,并对气候系统的辐射强迫造成影响. 水溶性离子作为 $\text{PM}_{2.5}$ 中重要的化学组分,由于其吸湿性,能够直接影响云的形成和寿命并间接影响气候变化,同时其对光的散射是气溶胶消光的重要贡献者,对霾的形成作用很大. 因此,研究 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献,对了解大气气溶胶性质,分析其源汇,评估其对大气环境的影响都有重要意义^[5,6].

目前,国内外学者对不同区域大气气溶胶中水溶性离子的污染特征进行了广泛深入的研究. 二次离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 是大部分地区水溶性离子的主要成分^[7],水溶性离子的污染来源复杂,各离子一般都有不同来源^[8,9],在霾污染发生时,许多研究都发现二次离子的浓度有很大提高^[10,11]. 水溶性离子对光的散射是大气能见度降低,霾污染形成的重要原因,在不同地区对气溶胶中化学组分消光贡献的定量研究结果表明,二次离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 对气溶胶的消光贡献比例很高,一般为 40% ~ 60%,在严重污染过程时,甚至能达到 80% 以上^[12~14].

杭州市作为长三角重要的经济文化中心,特别是 2016 年 G20 峰会的举办,其空气质量问题受到社会各界广泛关注. 杭州大气气溶胶污染状况不容乐观,80 年代以来,大气能见度不断降低,年霾日数达到了 150 d 以上^[15],但目前,对杭州气溶胶中化学组分的研究较少,对水溶性离子污染特征和消光贡献的研究则更少,而已有的研究一般采样时间都比较短^[16]. 本文在对杭州市 2013 年的气溶胶进行采样和实验室分析的基础上,对气溶胶中水溶性离子的浓度水平、污染来源、霾天的污染特征以及消光贡献进行了较为深入全面地研究,以揭示杭州市大气气溶胶中水溶性离子的污染特征及其对能见度的影响,以期政府开展城市大气污染的防治工作

提供一定的科学依据.

1 材料与方法

1.1 气溶胶样品采集和分析

1.1.1 采样地点

观测站点位于杭州市杭州国家基准气候站($30^{\circ}14'N, 120^{\circ}10'E$),海拔高度约为 41.7 m. 该站点南面是钱塘江,一江之隔是大面积的城市建设群;东面以及北面紧邻城市建设群;站点西面山丘环绕,不远处为西湖景区. 监测站点周围无建筑物遮挡,视野开阔,且没有明显的大气污染排放源,监测数据能较好地反映杭州市区大气环境污染状况.

1.1.2 样品采集

于 2012 年 12 月 ~ 2013 年 11 月开展 $\text{PM}_{2.5}$ 样品采集工作,采样仪器为 PQ200 环境精细颗粒物采样器(BGI Ins., USA),采样流量为 $16.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,采样时间为 09:00 至次日 08:50. 采样膜使用直径为 47 mm 的石英滤膜(Whatman QM/A, England). 石英滤膜采样前放置马弗炉中 500°C 烘烤 5 h,去除膜上可能吸附的有机质. 自然冷却后放入恒温恒湿箱(BINDER KBF115, German)平衡 24 h,再用电子天平(Mettler SX3DU, Switzerland, 十万分之一)进行称重,采样后将采样膜放入恒温恒湿箱平衡 24 h 再进行称重,完成后将样品放入冰箱 -18°C 保存至分析. 为了保证采样和称重的准确性,定期对采样器的流量进行校准,称重时,连续称重 3 次,3 次称重差异不能超过 0.02 mg,否则重新称重,取 3 次平均值为最后结果. 监测点对同时有 $\text{PM}_{2.5}$ 膜采样与自动连续监测(Sharp5030, USA)时段的结果对比发现,两者之间的平均相对标准偏差为 11.0%,膜称重结果能够较为准确地反映大气颗粒物污染水平. 设定 1、4、7、10 月为全月采样,其余月份采集 10 d 左右的样品,除去采样期间停电和仪器故障的样品,共获 181 个有效样品. 2012 年 12 月 ~ 2013 年 2 月代表冬季、2013 年 3 ~ 5 月代表春季、2013 年 6 ~ 8 月代表夏季、2013 年 9 ~ 11 月代表秋季.

1.1.3 样品分析方法

使用离子色谱法对气溶胶样品中的水溶性离子进行分析. 取 1/2 样品滤膜,加入去离子水超声萃

取 30 min, 静置 12 h, 用 0.22 μm 孔径过滤头 (Member, 德国) 过滤后进行分析. 使用美国 Dionex 离子色谱仪, 其中阳离子分析仪器型号为 ICS3000, 配备 Ion PacCS16 (5 $\times$ 250 mm) 型分离柱, Ion Pac CG16 (5 $\times$ 50 mm) 型保护柱, CSRS-4 mm 抑制器, 淋洗液为 33 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲烷磺酸; 阴离子分析仪器型号为 ICS2000, 配备 Ion Pac (4 $\times$ 250 mm) 型分离柱, Ion Pac AG11-HC (4 $\times$ 50 mm) 保护柱, ASRS-4 mm 抑制器, 淋洗液为 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液, 流速均为 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 各离子的最低检测限均小于 0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 每批次样品保留 2~3 个空白样, 采用相同的方法处理后, 测定其离子本底含量, 并从实际样品分析结果中扣除.

1.2 消光系数的观测和计算

1.2.1 前向散射自动能见度仪

大气组分的消光作用是影响能见度的直接因素, 主要包括气溶胶的散射和吸收及气体的散射和吸收, 其中气溶胶散射的贡献最大. 大气消光系数可以使用积分浊度仪、黑碳仪和光声光谱仪等对散射和吸收系数进行直接测量^[17], 由于本文没有进行相关监测, 而消光系数与大气能见度之间可以通过经典的 Koschmieder 公式[式(1)]进行推算^[18]:

$$b_{\text{ext-V}} = \frac{-\ln(\varepsilon)}{V} \quad (1)$$

式中, V 为水平能见度 (m); $b_{\text{ext-V}}$ 为大气消光系数 (Mm^{-1}), ε 为对比视感阈值, 指能见度观测时, 亮度对比值减小到目标物不能见时的值. 本文大气能见度采用前向散射自动能见度仪 (HY-V35, 北京华云升达) 的观测结果, 其在假设大气均匀分布, 大气消光系数主要由大气气溶胶散射系数贡献的前提下, 通过直接测量一个小的采样容积的散射光强, 根据 Mie 散射理论计算大气的消光系数, 再根据 Koschmieder 公式 (ε 取 = 0.05) 转化为能见度值. 本文根据能见度仪观测结果和 Koschmieder 公式反算得到大气的消光系数.

1.2.2 IMPROVE 公式

大气的消光系数与污染物浓度、大气湿度、气溶胶的化学组成、粒径分布、混合状态等都密切相关. 目前, 主要有 3 种对大气消光系数与不同化学组分质量浓度定量关系的研究方法: 一种是 Mie 理论计算方法, 需要得到气溶胶连续的数浓度和不同化学组分的粒径谱分布情况, 在实际操作中较难实现; 一种是多元线性回归, 在对气溶胶的消光系数和化学组分的质量浓度进行监测的基础上, 进行多元

线性回归, 得到不同化学组分的单位质量消光效率 (单位质量浓度的消光系数), 从而计算出消光系数和贡献; 另一种方法, 则是目前全球应用最广的定量关系式 IMPROVE 公式, 是基于美国 IMPROVE 观测网 180 多个观测站点的颗粒物和能见度的多年观测结果所得到的经验公式, 有 1999 年的旧版和 2007 年的新版^[19,20]. 本文采用 IMPROVE 新版公式, 具体如下:

$$b_{\text{ext}} = b_{\text{ap}} + b_{\text{sp}} + b_{\text{ag}} + b_{\text{sg}} \quad (2)$$

式中, b_{ap} 、 b_{sp} 、 b_{ag} 、 b_{sg} 分别代表气溶胶的吸收、散射系数、气体的吸收和散射系数, 计算过程如下:

$$b_{\text{ap}} = 10 \times [\text{EC}] \quad (3)$$

$$\begin{aligned} b_{\text{sp}} = & 2.2 \times f_s(\text{RH}) \times [\text{Small}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + \\ & 4.8 \times f_L(\text{RH}) \times [\text{Large}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + 2.4 \times \\ & f_s[\text{RH}] \times [\text{Small NH}_4\text{NO}_3] + 5.1 \times f_L(\text{RH}) \times \\ & [\text{Large NH}_4\text{NO}_3] + 2.8 \times [\text{Small OM}] + \\ & 6.1 \times [\text{Large OM}] + 1.7 \times f_{\text{ss}}(\text{RH}) \times [\text{SS}] + \\ & 1 \times [\text{FS}] + 0.6[\text{CM}] \end{aligned} \quad (4)$$

式中, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1.37[\text{SO}_4^{2-}]$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 1.29[\text{NO}_3^-]$, $[\text{OM}]$ (organic matter) = $1.8 \times [\text{OC}]$, 根据它们的质量浓度划分为高、低两档并赋予不同的单位质量散射效率, 是根据 Mie 理论程序对高、低两个质量对数正态分布 (低: $0.2 \mu\text{m} \pm 2.2 \mu\text{m}$, 高: $0.5 \mu\text{m} \pm 1.5 \mu\text{m}$) 的化学物种理论计算得到, 其浓度交界线值皆为 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 计算方法如下:

$$[X]_{\text{Large}} = [X]_{\text{Total}}^2 / 20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$([X]_{\text{Total}} < 20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$$

$$[X]_{\text{Large}} = [X]_{\text{Total}} \quad ([X]_{\text{Total}} \geq 20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$$

$$[X]_{\text{Small}} = [X]_{\text{Total}} - [X]_{\text{Large}} \quad (5)$$

式中, X 分别为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 OM. $[\text{SS}]$ (sea salt) = $1.8 \times [\text{Cl}^-]$, $\text{fine soil} = 2.2[\text{Al}] + 2.49[\text{Si}] + 1.63[\text{Ca}] + 2.42[\text{Fe}] + 1.94[\text{Ti}]$. 由于细粒子中的土壤成分质量浓度和消光贡献比例都很低, 本文在计算时将其忽略^[21~23]. $\text{coarse mass} = \text{PM}_{10} - \text{PM}_{2.5}$, 根据宋晓辉等^[24]对杭州颗粒物粒径分布特征的研究, $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} 的质量浓度比约为 0.66, 使用这一比例关系来估算 coarse mass 值. RH 为大气相对湿度, $f_s(\text{RH})$ 、 $f_L(\text{RH})$ 和 $f_{\text{ss}}(\text{RH})$ 为吸湿增长系数, 取值参见文献^[20]. 气体的吸收主要由 NO_2 引起, $b_{\text{ag}} = 161[\text{NO}_2]$, b_{sg} 为气体的瑞利散射系数, 取值为 10. 散射和吸收系数的单位均为 Mm^{-1} ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、OC、EC、 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; NO_2 单位

$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$; OC 和 EC 的质量浓度为相同采样膜的实验室分析结果; NO_2 为监测站点同步自动连续监测结果。

尽管由于 IMPROVE 观测站点主要分布在郊区和背景地区且其使用的化学组分的消光效率不一定适用于中国,但由于其简单方便,在国内得到了广泛引用,在与实测结果的对比研究中,也显示出了较好的应用效果^[21,23,25,26]。

2 结果与讨论

2.1 水溶性离子质量浓度水平

2.1.1 总体特征

根据采样和实验室分析结果,得到了杭州市 PM_{2.5} 以及其中各种水溶性离子的浓度水平,统计结果见表 1。2013 年杭州市 PM_{2.5} 的年平均质量浓度为 $(84.4 \pm 49.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,以国家环境空气质量 (GB 3095-2012) 日均值二级标准 (PM_{2.5}: $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 对颗粒物浓度进行评估,一共 181 d 的采样日中,超过日均标准的天数比例达到 48.1%,可见杭州市 PM_{2.5} 的污染程度较为严重。PM_{2.5} 中总水溶性离子的年平均质量浓度为 $(37.5 \pm 20.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占 PM_{2.5} 质量浓度的 44.4%,表明水溶性离子是 PM_{2.5} 中重要的化学组分。水溶性离子中各离子的浓度水平高低顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NO}_2^- > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^-$,占总水溶性离子的比例见图 1。从中可以看到,二次离子 SNA (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 是水溶性离子的主要成分,质量浓度分别为 13.8、10.5 和 $7.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,各占总水溶性离子的 36.9%、27.9% 和 18.6%,共占到水溶性离子的 83.4%,这与我国大部分城市气溶胶中水溶性离子的研究结果相一致,同时期北京^[2]、广州^[27]和上海^[28] SNA 分别占 PM_{2.5} 中水溶性离子的 72.3%、74.3% 和 76.9%,杭州 SNA 所占比重均高于这 3 个城市,说明二次转化的贡献很大。杭州 SNA 的质量浓度之和为 $31.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,高于上海 $16.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和广州 $28.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,低于北京 $53.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。除了 SNA,杭州市 Na^+ 和 Cl^- 在 PM_{2.5} 中所占的比重也较高,浓度明显高于北京^[2]、天津^[29]等城市,与广州^[27]、上海^[28]等接近,与杭州靠海较近,受到海洋气溶胶的输送影响有关。

2.1.2 季节变化特征

对杭州市不同季节气溶胶及其水溶性离子的污染特征进行分析,从表 1 可以看到,PM_{2.5} 和主要水溶性离子的浓度都在冬季最大,夏季最低。冬季气

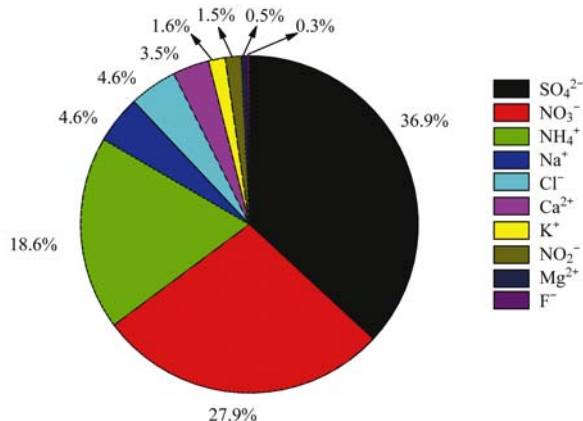


图 1 杭州市 PM_{2.5} 中各水溶性离子的质量分数

Fig. 1 Percentages of water-soluble ions in PM_{2.5} in Hangzhou

温低,大气层结稳定,边界层高度低,且降水稀少,不利于污染物的扩散和清除,导致大气污染最为严重;而夏季气温高,大气对流强烈,且降水频繁,对大气中气态及颗粒污染物都起到了稀释和清除的作用。图 2 进一步给出了离子的季节分布及其比例的变化特征,冬季虽然水溶性离子的浓度最高,但其占 PM_{2.5} 质量浓度的比值并不高,夏秋季水溶性离子所占比值明显高于冬春季,其中,春季最低。PM_{2.5} 的化学成分,除了水溶性离子,还有其它一些如碳质气溶胶、金属元素、地壳元素等,对样品中有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 的分析结果发现,它们在 PM_{2.5} 中所占比例与水溶性离子季节变化一致,推测可能是因为冬季少雨,而春季干燥大风,使土壤来源气溶胶的含量增加,从表 1 可以看到冬春季土壤扬尘的标识元素钙离子的浓度是较高的,而土壤来源的气溶胶含有大量水不溶性成分及地壳元素,从而降低了水溶性离子在 PM_{2.5} 中的比例。夏秋季水溶性离子较高的比例,还与 Na^+ 和 K^+ 的浓度增加有关,杭州地处亚热带季风气候区,夏秋季受到东南面海洋气溶胶的输送以及周边区域秸秆焚烧的影响。一般来说,夏季高温高湿,光照强烈,有利于气态污染物 SO_2 和 NO_x 通过光化学反应氧化生成 HNO_3 或 H_2SO_4 ,并与碱性气体 NH_3 结合生成 SNA,但从图 2 来看,杭州市 SNA 在夏季占总水溶性离子的比例并没有出现高值,4 个季节非常接近,夏季甚至最低,说明杭州在 4 个季节都存在 SO_2 和 NO_x 的二次转化,而夏季最低的比值,可能与气象条件对前体物的清除以及高温条件下 NH_4NO_3 的分解有关,从表 1 可以看到,夏季 NO_3^- 浓度相比其它季节有大幅度的降低。相比 Na^+ ,冬季 Cl^- 浓度有明显上升,冬季 Cl^-/Na^+ 峰值可达 7.8,远高于海洋中 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ =$

表 1 杭州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的浓度水平/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	冬	春	夏	秋	年平均
SO ₄ ²⁻	19.5 ± 4.8	12.7 ± 4.3	8.9 ± 7.0	14.2 ± 6.4	13.8 ± 4.4
NO ₃ ⁻	17.3 ± 7.9	10.1 ± 5.5	3.3 ± 7.1	11.1 ± 6.8	10.5 ± 5.7
NH ₄ ⁺	12.4 ± 4.9	6.8 ± 3.3	3.0 ± 2.7	5.7 ± 2.6	7.0 ± 3.9
Cl ⁻	3.3 ± 1.9	1.1 ± 0.6	0.8 ± 0.8	1.7 ± 0.8	1.7 ± 1.1
Na ⁺	1.7 ± 0.8	1.5 ± 0.3	1.7 ± 0.6	2.0 ± 0.3	1.7 ± 0.2
Ca ²⁺	1.5 ± 0.5	1.4 ± 0.2	1.1 ± 0.3	1.1 ± 0.2	1.3 ± 0.2
K ⁺	0.6 ± 0.3	0.2 ± 0.2	0.6 ± 0.3	1.0 ± 0.5	0.6 ± 0.3
NO ₂ ⁻	0.7 ± 0.4	1.4 ± 0.6	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.6 ± 0.6
Mg ²⁺	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.04	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.0
F ⁻	0.03 ± 0.02	0.01 ± 0.02	0.23 ± 0.19	0.19 ± 0.13	0.12 ± 0.11
∑ ¹⁾	57.1 ± 17.3	35.4 ± 13.0	20.1 ± 17.4	37.4 ± 16.0	37.5 ± 15.2
PM _{2.5}	140.8 ± 49.1	88.7 ± 32.9	38.6 ± 23.9	69.4 ± 28.9	84.4 ± 49.2

1) 所有水溶性离子的浓度之和

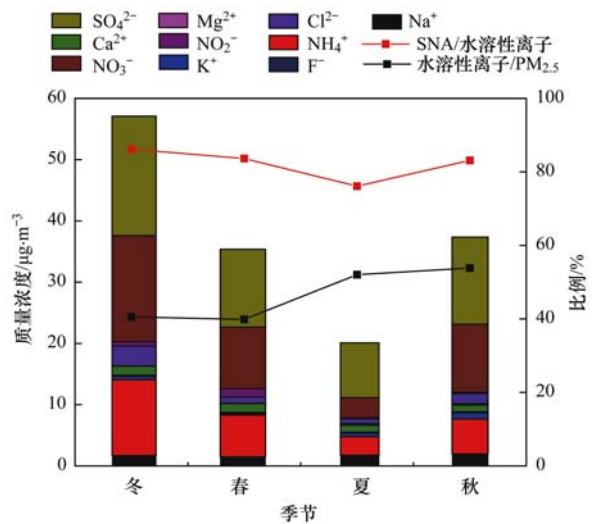


图 2 不同季节气溶胶和水溶性离子污染特征变化
Fig. 2 Pollution characteristics of PM_{2.5} and water-soluble ions in different seasons

1. 165^[30] 的比值,也高于其它 3 个季节的 Cl⁻/Na⁺,体现了冬季煤炭燃烧对大气中 Cl⁻ 的贡献。

2.2 水溶性离子的来源解析

2.2.1 水溶性离子的相关性分析

为了解杭州市大气 PM_{2.5} 中各水溶性离子相互间的潜在联系,初步推断其存在形式和来源,对 PM_{2.5} 及其水溶性离子组分进行全年相关分析(由于水溶性离子 F⁻、Mg²⁺ 和 NO₂⁻ 的浓度很低,为避免实验室分析误差对结果的影响,没有考虑在内),其结果见表 2。从中可以看到,二次离子 SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 之间的相关系数最高,均达到了 0.85 以上,与 PM_{2.5} 的相关关系也非常高,反映了他们共同的二次来源及其对颗粒物化学组分的贡献。与 SNA 和 PM_{2.5} 也存在明显相关的是 Cl⁻,说明杭州市 PM_{2.5} 中

的 Cl⁻ 主要是与 NH₄⁺ 结合,以氯化铵的形式存在; Cl⁻ 与 Na⁺ 的全年相关系数虽不高,但夏季其相关系数能达到 0.75,与夏季海洋源的贡献增大有关;冬季 Cl⁻ 与 Na⁺ 的相关系数很低,仅为 0.12,主要受到冬季燃煤对 Cl⁻ 贡献的影响。另外,Cl⁻ 和 K⁺ 也存在较高相关性,K⁺ 一般作为生物质燃烧的指示剂,长三角地区的秸秆焚烧一般集中在 5 月下旬到 6 月上旬的水稻收割季节和十月下旬到十一月上旬的小麦收割季节^[19],杭州市 K⁺ 浓度在这两个时间段表现出明显升高(图略),证实了秸秆焚烧对杭州市颗粒物污染的影响,而秸秆焚烧过程中,Cl⁻ 也是重要的排放离子,秸秆焚烧过程中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的排放使其和 K⁺ 也有一定的相关性^[31]。在所有的离子中,只有 Na⁺ 与 PM_{2.5} 呈现出负相关,这可能是由于海洋来源的气团比较洁净,对大气污染能起到一定的稀释作用。Ca²⁺ 作为土壤和建筑扬尘的标识元素,与 Na⁺ 也呈现较好的相关性,说明钠还受到土壤排放的影响,而 Ca²⁺ 除了 K⁺,与其它离子都呈现出较好的正相关,应该都与土壤扬尘的贡献有关。总的来看,燃料燃烧和汽车尾气排放导致的二次离子生成,对杭州市 PM_{2.5} 贡献最大,而海洋、土壤和秸秆焚烧对 PM_{2.5} 都有一定的贡献。

2.2.2 SOR 和 NOR 的变化

从杭州市气溶胶中水溶性离子的浓度水平和相关性分析可以看到,二次离子 SNA 对气溶胶污染的贡献非常大,为了反映 SO₂ 和 NO_x 的氧化程度,对 SNA 的二次转化过程进行分析,使用 SOR 和 NOR 来对其进行定量表示,其计算公式如下: SOR = SO₄²⁻/(SO₄²⁻ + SO₂), NOR = NO₃⁻/(NO₃⁻ + NO₂),式中污染物都使用量浓度,较高的 SOR、NOR 值表示

大气中存在明显的二次转化过程,通常用 0.1 作为一次排放和二次转化的分界值^[32]. 杭州市 SOR 和 NOR 的计算结果如图 3, SOR 和 NOR 的年平均值为 0.27 和 0.15,说明二次转化明显,各个月份 SOR 值均大于 NOR,说明杭州市 SO₂ 在大气中的转化率大于 NO_x. 在一些月份,如夏季的 7、8 月,NOR 值分别仅为 0.03 和 0.05,其对应的 NO₃⁻ 浓度也只

有 1.3 μg·m⁻³左右,夏季 NH₄NO₃ 在高温条件下的分解是重要原因^[2]. 总的来看,NOR 呈现出夏季最低,冬季最高的季节变化特征,而 SOR 也表现出相同的季节变化,实际上,图 3 中 SOR 和 NOR 的月变化有很大的相似性,但 (NH₄)₂SO₄ 夏季并不易分解^[29],因此本研究对 SOR 在夏季最低的原因进行了进一步分析.

表 2 PM_{2.5} 中水溶性离子的相关性分析

Table 2 Correlation analysis of water-soluble ions in PM_{2.5}

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PM _{2.5}
Na ⁺	1							
NH ₄ ⁺	-0.05	1						
K ⁺	0.41 **	0.18 *	1					
Ca ²⁺	0.34 **	0.26 **	-0.10	1				
Cl ⁻	0.29 **	0.65 **	0.34 **	0.28 **	1			
NO ₃ ⁻	0.03	0.92 **	0.32 **	0.22 **	0.59 **	1		
SO ₄ ²⁻	0.17 *	0.86 **	0.39 **	0.31 **	0.52 **	0.86 **	1	
PM _{2.5}	0.03	0.95 **	0.20 **	0.38 **	0.67 **	0.87 **	0.81 **	1

1) ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关,* 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

SO₂ 在大气中的氧化过程,主要有与 OH 自由基的气相氧化和在云水或气溶胶含水表面层的非均相氧化(H₂O₂、O₃ 和催化氧化等);NO_x 的氧化则主要有白天与 OH 自由基和 O₃ 的气相氧化和夜间 N₂O₅ 的液相氧化^[33,34],氧化生成物在气态和气溶胶态之间还会继续分配和转化. Sun 等^[10]在北京对气溶胶污染的研究发现,气相氧化过程由于受光照影响,与温度明显相关,而非均相氧化过程则受湿度的影响很大,在湿度大于 50% 时,SOR 和 NOR 随着湿度的增大显著升高^[35,36]. 本研究分析了 SOR 和 NOR 与采样期间气象要素的关系(图 4),发现 SOR 和 NOR 与相对湿度存在明显的正相关,图 3 中 SOR 和 NOR 的月均值也与相对湿度呈现出较为一致的变化特征,但 SOR 与温度的相关性较低,说明气相氧化过程影响较小,NOR 则与温度存在明显负相关,可能与温度对 NH₄NO₃ 的存在形态影响有关. 杭州市由于其所处的地理位置,湿度常年较高,从 SOR 和 NOR 与湿度的关系可以推断,非均相氧化过程对反应性气体的二次转化有重要贡献. 在其它年份,杭州市基本都是夏季湿度高,冬季湿度低,但 2013 年夏季相对湿度异常偏低,明显低于近 30 年的平均水平,这可能是导致夏季 SOR 偏低的重要原因,而冬季则异常偏高,使 SOR 和 NOR 冬季最高,另外,冬季大气层结稳定,边界层高度低,降水少,污染物易于积聚累积,对 SOR 和 NOR 在冬季出现最

高值应该也有一定贡献. 而 2013 年相对湿度的异常变化,其原因需要进一步分析.

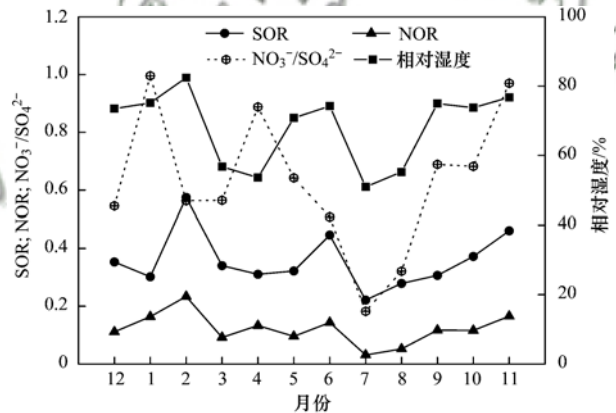


图 3 SOR, NOR, [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 及相对湿度的月变化特征

Fig. 3 Monthly variations of SOR, NOR, [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] and relative humidity

2.2.3 NO₃⁻/SO₄²⁻ 的变化

大气颗粒物中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的质量比 ([NO₃⁻]/[SO₄²⁻]) 可以用来反映移动源(如机动车)和固定源(如燃煤)对大气污染的贡献. 若[NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 的比值较低,说明 SO₂ 和 NO_x 主要来自于煤的燃烧;反之,则说明机动车排放的贡献大于燃煤. 在发达国家,大气污染物主要来自于汽车尾气排放,[NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 一般大于 1,而我国大部分地区都小于 1^[37]. 杭州市大气气溶胶中[NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 的变化如图 3,在各个

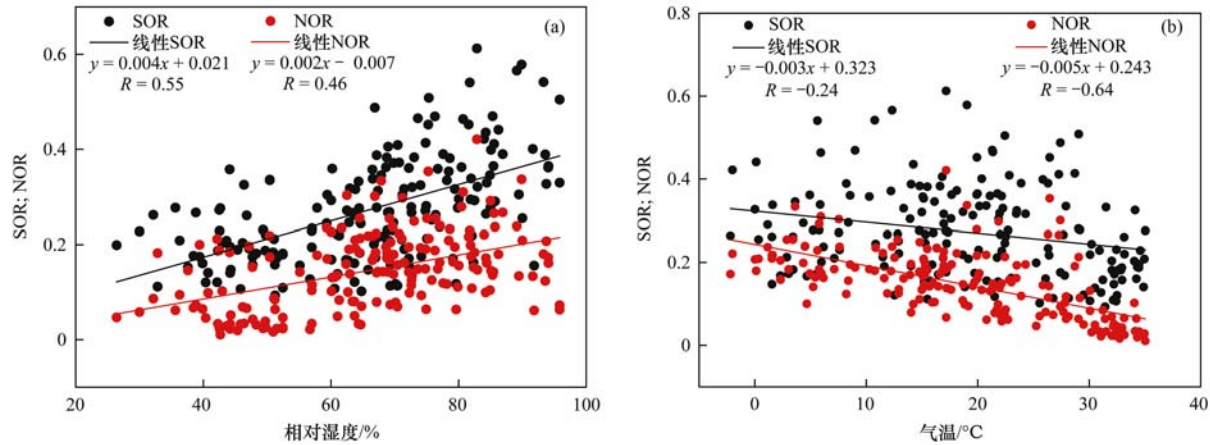


图4 SOR和NOR与相对湿度和气温的相关关系

Fig. 4 Correlation between SOR&NOR and relative humidity and temperature

月份, $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的值几乎都小于 1, 年平均值为 0.63, 说明杭州市的大气污染主要受到燃煤排放的影响. 对比 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 SOR 和 NOR 的变化可以发现, 当 SOR 减小而 NOR 增加, 或 NOR 增长较大时, $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的值会较高, 例如 1 月份, $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 值达到了 1.0; 在夏季, 特别是 7、8 月, $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值达到最低, 与夏季 NH_4NO_3 的分解导致 NO_3^- 浓度显著降低有关.

2.3 霾天水溶性离子的污染特征变化

霾是目前我国由气溶胶污染所引起的重要环境问题, 杭州市的霾污染非常严重. 关于霾的判定标准至今没有统一论, 根据 2010 年发布的《中华人民共和国气象行业标准——霾的观测和预报等级》(QX/T 113-2010) 规定, 将能见度小于 10 km, 湿度

小于 80% 的天气定义为霾天, 相对湿度为 80% ~ 95% 时, 根据 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度进一步判识. 根据能见度的大小, 又可将霾天进一步分为轻微、轻度、中度和重度这 4 个等级. 为避免早晨辐射雾、接地逆温的影响, 以每天 14:00 的能见度和湿度进行判定, 本文采样日判定为霾天的有 92 d, 非霾天 86 d, 霾发生概率达 50.8%, 具体的分级和气溶胶的浓度情况见表 3. 从中可以看出非霾天气溶胶的污染最轻, SOR 和 NOR 的值也最小, 随着霾污染的逐渐加重, $\text{PM}_{2.5}$ 和水溶性离子的浓度也逐渐增加, 到重度霾天时, 已增加了 3~4 倍. SNA 的浓度也在逐渐增大, 在水溶性离子中所占比例非霾天时为 76.1%, 重度霾天时已达 89.1%. SOR 和 NOR 值也不断升高, 说明霾天稳定的天气条件, 能有效促进污染物的积累和二次转化.

表3 不同等级霾天水溶性离子浓度及 SOR、NOR 的变化

Table 3 Changes of water-soluble ions concentrations and SOR, NOR in haze days

类型	霾等级	区分标准 ¹⁾	天数/d (比例/%)	$\text{PM}_{2.5}$ 浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	SNA/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$			总水溶性离子 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	SOR	NOR
					NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}			
非霾天		$V > 10.0$ 或 $80\% < R < 95\%$, $\text{PM}_{2.5} < 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	86 (47.5)	49.8 ± 25.3	3.5 ± 2.0	4.5 ± 4.2	8.9 ± 3.8	22.2 ± 10.2	0.24	0.09
霾天	轻微	$5.0 \leq V < 10.0$	42 (23.2)	101.1 ± 36.8	8.1 ± 3.1	13.5 ± 5.7	16.4 ± 4.7	44.9 ± 13.1	0.29	0.18
	轻度	$3.0 \leq V < 5.0$	20 (11.1)	116.0 ± 44.0	10.2 ± 3.6	15.5 ± 6.8	18.1 ± 4.5	50.3 ± 13.9	0.29	0.19
	中度	$2.0 \leq V < 3.0$	14 (7.7)	122.4 ± 57.9	11.1 ± 5.3	17.6 ± 8.2	19.6 ± 5.6	56.4 ± 19.2	0.32	0.22
	重度	$V < 2.0$	16 (8.8)	139.2 ± 46.3	13.5 ± 4.5	21.6 ± 7.9	23.1 ± 6.3	65.3 ± 17.6	0.33	0.23

1) R 为相对湿度(%), V 为能见度(km), 下同

2.4 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的消光贡献

2.4.1 $\text{PM}_{2.5}$ 和 SNA 对大气消光的影响

大气消光主要受细粒子影响, 而水溶性离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 又是其中重要的贡献者. 图 5 给出了杭州市 $\text{PM}_{2.5}$ 及其中的 SNA 与根据能见度计

算得到的大气消光系数 $b_{\text{ext-V}}$ 的关系, 从中可以看到, $\text{PM}_{2.5}$ 和 SNA 的质量浓度与 $b_{\text{ext-V}}$ 都呈现出明显的正相关, 相关系数都达到了 0.9 以上; 说明 $\text{PM}_{2.5}$ 和其中 SNA 质量浓度的增大对消光系数的增加和能见度的降低起着至关重要的作用.

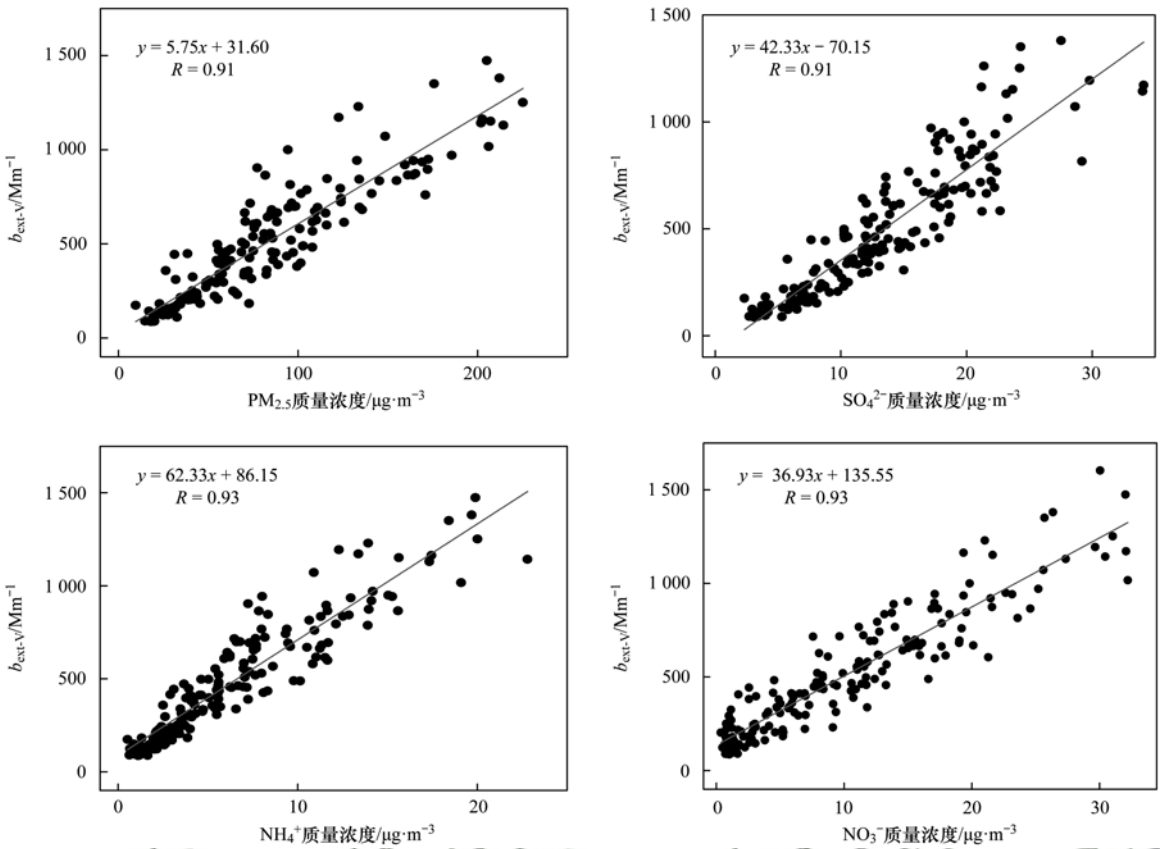


图5 PM_{2.5}及SNA质量浓度与消光系数相关性分析

Fig. 5 Correlation analysis between mass concentrations of PM_{2.5}, SNA and light extinction coefficient

2.4.2 SNA 的消光贡献

使用 IMPROVE 公式对杭州市的大气消光系数进行计算并与以能见度推算的消光系数 $b_{\text{ext-v}}$ 进行比较,由于前向散射仪以气溶胶的散射代表总的大气消光,因此将 IMPROVE 公式计算的气溶胶散射系数 b_{sp} 与 $b_{\text{ext-v}}$ 进行比较,如图 6. b_{sp} 和 $b_{\text{ext-v}}$ 的平均值分别为 432.4 Mm⁻¹ 和 557.1 Mm⁻¹,IMPROVE 公式对气溶胶的消光有所低估,平均低估 21.5%,但两者之间的相关系数高达 0.97,说明 IMPROVE 公式基本能够反映出气溶胶散射的变化趋势,其产生差异的原因可能主要有:①我国大气污染明显高于美国,IMPROVE 公式中化学组分的消光效率参数设置可能偏低;②化学组分的实际吸湿增长情况特别是有机物中水溶性组分的吸湿增长会产生影响;③气溶胶中一些未观测的金属元素、非水溶性物质以及体积较大的颗粒物的消光也会有一定的贡献.在杭州市气溶胶化学组分消光贡献的定量研究上,仍需要做进一步的工作以得到适合杭州本地的化学组分质量消光效率及吸湿增长曲线,以便更准确地描述气溶胶的消光特性.

根据 IMPROVE 公式对不同组分对大气的总体

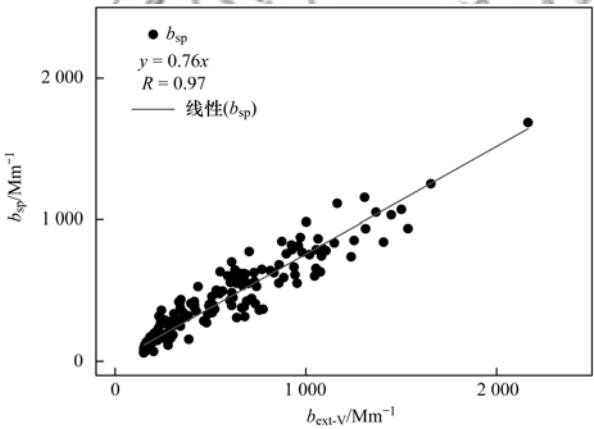


图6 b_{sp} 与 $b_{\text{ext-v}}$ 的相关性分析

Fig. 6 Correlation analysis between b_{sp} and $b_{\text{ext-v}}$

消光贡献进行计算,结果如图 7,从中可以看到,气溶胶的散射是大气消光的主要贡献者,而气体的吸收和散射贡献比例很低,只有约 5%. 气溶胶散射的主要消光成分分别是 (NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃ 和 OM,消光贡献分别为 34.7%、26.1% 和 20.9%,SNA 对消光的贡献一共达到 60.8%,其它化学组分 EC 的贡献为 6.9%,其余的都不足 5%. IMPROVE 公式中海盐的质量浓度以 Cl⁻ 浓度为计算基础,但从

2.2.1 节的分析可以看到,杭州市气溶胶中 Cl^- 浓度并不仅仅来自于海盐,由于其贡献比例很低,在这里不做更多探讨. 消光贡献计算结果说明要改善杭州市的大气能见度,需要大力控制燃煤和汽车尾气的排放,以减少气溶胶中 SNA 的浓度.

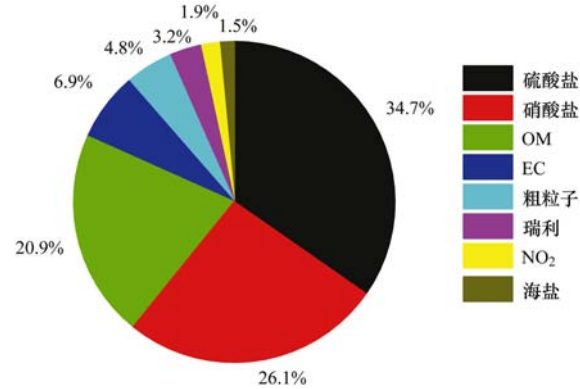


图 7 b_{ext} 中各组分消光所占比重

Fig. 7 Light extinction contributions of each component to b_{ext}

2.4.3 SNA 消光系数的变化

对消光系数的时间变化特征进行分析, b_{ext} 在冬

季消光值最高 ($899.7 \text{ Mm}^{-1} \pm 335.6 \text{ Mm}^{-1}$), 春秋季次之 (春: $451.5 \text{ Mm}^{-1} \pm 184.4 \text{ Mm}^{-1}$; 秋: $554.3 \text{ Mm}^{-1} \pm 291.9 \text{ Mm}^{-1}$), 夏季最低 ($225.7 \text{ Mm}^{-1} \pm 200.3 \text{ Mm}^{-1}$). 图 8 为采样期间杭州气溶胶中最重要消光成分 SNA 消光系数随时间的分布情况. 从中可以看到, SNA 的消光系数在污染最严重的冬季最高, 夏季最低, 在 7、8 月基本都在 100 Mm^{-1} 以下. 其中的峰值基本对应着严重的霾污染过程, 例如 1 月 5 日和 11 月 2 日的重度霾污染过程, SNA 的消光系数分别为 1390.1 Mm^{-1} 和 1316.1 Mm^{-1} . 不同等级霾天 SNA 的消光变化如表 4, 从中可以看到, 随着霾等级的增加, b_{ext} 和 SNA 的消光系数都不断增加, SNA 对大气消光的贡献比例也逐步升高, 这一方面与表 3 中 SNA 的浓度和质量比例在霾污染加重时的增加有关, 另一方面, 也与大气相对湿度的变化有关, 霾污染加重时, 大气湿度是不断增加的 (表 4). 这些结果说明霾污染的加重和能见度的不断降低与 SO_2 和 NO_x 的二次转化增强, 质量浓度和消光贡献的增加密切相关.

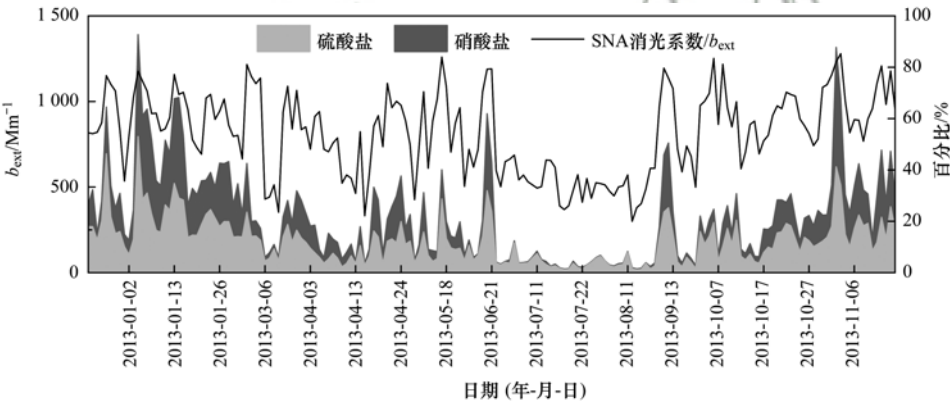


图 8 SNA 消光系数及其占 b_{ext} 比例的时间变化

Fig. 8 Temporal variations of light extinction coefficient of SNA and the percentage of SNA extinction coefficient in b_{ext}

表 4 不同等级霾天 SNA 的消光系数和贡献比例变化

Table 4 Light extinction coefficient and distribution of SNA in haze day with different grades

霾等级	区分标准	相对湿度/%	(NH_4) $_2$ SO $_4$ 消光系数/ Mm^{-1}	NH_4NO_3 消光系数/ Mm^{-1}	SNA 消光系数/ Mm^{-1}	$b_{\text{ext}}/\text{Mm}^{-1}$	SNA 消光贡献比例/%
非霾	$V > 10.0$ 或 $80\% < R < 95\%$, $\text{PM}_{2.5} < 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	42.2 ± 19.7	93.7 ± 71.4	46.7 ± 63.9	140.4 ± 126.6	285.2 ± 173.2	44.2 ± 14.4
轻微	$5.0 \leq V < 10.0$	47.3 ± 16.3	204.9 ± 68.8	160.5 ± 77.2	365.5 ± 131.8	619.5 ± 200.4	58.5 ± 11.3
轻度	$3.0 \leq V < 5.0$	56.0 ± 11.8	243.0 ± 69.3	198.6 ± 84.2	441.6 ± 133.3	697.2 ± 193.9	63.6 ± 10.0
中度	$2.0 \leq V < 3.0$	67.8 ± 14.4	298.8 ± 111.8	265.3 ± 159.1	564.1 ± 262.6	859.7 ± 365.7	65.4 ± 10.7
重度	$V < 2.0$	77.0 ± 12.2	437.6 ± 165.0	389.8 ± 154.2	827.4 ± 291.2	1136.4 ± 335.0	72.0 ± 7.1

3 结论

(1) 水溶性离子是杭州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中重要的化学

组分, 二次离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 是水溶性离子的主要成分. $\text{PM}_{2.5}$ 和主要水溶性离子的浓度都在冬季最高, 夏季最低, 夏秋季水溶性离子占 $\text{PM}_{2.5}$

的比值明显高于冬春季, SNA 在总水溶性离子中占的比例 4 个季节非常接近, 四季都存在 SO₂ 和 NO_x 的二次转化。

(2) 燃料燃烧和汽车尾气排放导致的二次离子生成, 对杭州市 PM_{2.5} 贡献最大。SO₂ 在大气中的转化率大于 NO_x, SOR 和 NOR 与相对湿度都呈现出明显正相关, 非均相氧化过程对 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的生成具有重要贡献。气溶胶中 [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 的年平均值为 0.63, 气溶胶污染主要受到燃煤排放的影响。

(3) 不同天气条件下, 杭州市气溶胶污染存在明显差异, 非霾天污染最轻, 霾天随着霾污染等级的加重, PM_{2.5} 和水溶性离子的浓度不断增加, SNA 的浓度也逐渐增大, 在水溶性离子中所占比例也在增加, SOR 和 NOR 值也不断升高, 霾天稳定的天气条件, 能有效促进污染物的积累和二次转化。

(4) 杭州市 PM_{2.5} 和 SNA 的质量浓度与消光系数都呈现出明显正相关, IMPROVE 公式对气溶胶的消光有所低估, 但基本能够反映出气溶胶对大气散射的变化趋势, SNA 对消光的贡献一共达到 60.8%。SNA 的消光系数冬季最高, 夏季最低, 随着霾污染等级的加重, SNA 的消光系数和贡献比例也逐步增加。

致谢: 感谢南京信息工程大学大气物理学院朱彬、安俊琳和王红磊老师及环境科学研究院张海鸥和孔春霞老师在采样和实验室分析中给予的指导和帮助, 对其他参与课题组实验分析工作的同学们表示感谢!

参考文献:

- [1] Zhang Y L, Cao F. Fine particulate matter (PM_{2.5}) in China at a city level[J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 14884.
- [2] Chen J, Qiu S S, Shang J, *et al.* Impact of relative humidity and water soluble constituents of PM_{2.5} on visibility impairment in Beijing, China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, **14** (1): 260-268.
- [3] Yang L X, Cheng S H, Wang X F, *et al.* Source identification and health impact of PM_{2.5} in a heavily polluted urban atmosphere in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **75**: 265-269.
- [4] Fang Y, Naik V, Horowitz L W, *et al.* Air pollution and associated human mortality: the role of air pollutant emissions, climate change and methane concentration increases from the preindustrial period to present[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(3): 1377-1394.
- [5] Tao J, Zhang L M, Ho K, *et al.* Impact of PM_{2.5} chemical compositions on aerosol light scattering in Guangzhou-the largest megacity in South China[J]. *Atmospheric Research*, 2014, **135-136**: 48-58.
- [6] Szopa S, Balkanski Y, Schulz M, *et al.* Aerosol and ozone changes as forcing for climate evolution between 1850 and 2100 [J]. *Climate Dynamics*, 2013, **40**(9-10): 2223-2250.
- [7] Cheng M C, You C F, Cao J J, *et al.* Spatial and seasonal variability of water-soluble ions in PM_{2.5} aerosols in 14 major cities in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **60**: 182-192.
- [8] Chen W H, Wang X M, Cohen J B, *et al.* Properties of aerosols and formation mechanisms over southern China during the monsoon season[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(20): 13271-13289.
- [9] Han X K, Guo Q J, Liu C Q, *et al.* Effect of the pollution control measures on PM_{2.5} during the 2015 China Victory Day Parade: implication from water-soluble ions and sulfur isotope [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **218**: 230-241.
- [10] Sun Y L, Jiang Q, Wang Z F, *et al.* Investigation of the sources and evolution processes of severe haze pollution in Beijing in January 2013 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, **119**(7): 4380-4398.
- [11] 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.
- [12] Tao J, Zhang L M, Gao J, *et al.* Aerosol chemical composition and light scattering during a winter season in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **110**: 36-44.
- [13] Fu X X, Wang X M, Hu Q H, *et al.* Changes in visibility with PM_{2.5} composition and relative humidity at a background site in the Pearl River Delta region [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **40**: 10-19.
- [14] Han T T, Qiao L P, Zhou M, *et al.* Chemical and optical properties of aerosols and their interrelationship in winter in the megacity Shanghai of China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **27**: 59-69.
- [15] 杜荣光, 齐冰, 洪盛茂, 等. 杭州地区霾日指标构建及应用初步研究[J]. *环境污染与防治*, 2014, **36**(3): 40-45, 51. Du R G, Qi B, Hong S M, *et al.* Preliminary study on construction and application of haze days identification index in Hangzhou Area[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2014, **36**(3): 40-45, 51.
- [16] 王琼, 毕晓辉, 张裕芬, 等. 杭州市大气颗粒物消光组分的粒径分布特征研究[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(1): 10-16. Wang Q, Bi X H, Zhang Y F, *et al.* Size distributions of extinction components in Hangzhou atmospheric particles [J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(1): 10-16.
- [17] 韦莲芳, 杨复沫, 谭吉华, 等. 大气气溶胶消光性质的研究进展[J]. *环境化学*, 2014, **33**(5): 705-715. Wei L F, Yang F M, Tan J H, *et al.* Research progress on aerosol extinction properties [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, **33**(5): 705-715.
- [18] 程真. 长三角城市群灰霾污染与颗粒物理化性质的关系 [D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [19] Sisler J F, Malm W C. Interpretation of trends of PM_{2.5} and reconstructed visibility from the IMPROVE network [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, **50**(5): 775-789.
- [20] Pitchford M, Malm W, Schichtel B, *et al.* Revised algorithm for estimating light extinction from IMPROVE particle speciation data

- [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2007, **57**(11): 1326-1336.
- [21] Li X H, He K B, Li C C, *et al.* PM_{2.5} mass, chemical composition, and light extinction before and during the 2008 Beijing Olympics [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, **118**(21): 12158-12167.
- [22] Tao J, Gao J, Zhang L, *et al.* PM_{2.5} pollution in a megacity of southwest China: source apportionment and implication [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(4): 8679-8699.
- [23] Wang H B, Shi G M, Tian M, *et al.* Aerosol optical properties and chemical composition apportionment in Sichuan Basin, China [J]. Science of the Total Environment, 2017, **577**: 245-257.
- [24] 宋晓晖, 毕晓辉, 吴建会, 等. 杭州市空气颗粒物污染特征及变化规律研究[J]. 环境污染与防治, 2012, **34**(7): 60-63.
- Song X H, Bi X H, Wu J H, *et al.* Study on the characters and variation of ambient particulate matter pollution in Hangzhou[J]. Environmental Pollution & Control, 2012, **34**(7): 60-63.
- [25] Lin Y F, Huang K, Zhuang G S, *et al.* A multi-year evolution of aerosol chemistry impacting visibility and haze formation over an Eastern Asia megacity, Shanghai[J]. Atmospheric Environment, 2014, **92**: 76-86.
- [26] Deng J J, Zhang Y R, Hong Y W, *et al.* Optical properties of PM_{2.5} and the impacts of chemical compositions in the coastal city Xiamen in China[J]. Science of the Total Environment, 2016, **557-558**: 665-675.
- [27] 陶俊, 柴发合, 高健, 等. 16 届亚运会期间广州城区 PM_{2.5} 化学组分特征及其对霾天气的影响[J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 409-415.
- Tao J, Chai F H, Gao J, *et al.* Characterization of chemical compositions in PM_{2.5} and its impact on hazy weather during 16th Asian games in Guangzhou[J]. Environmental Science, 2013, **34**(2): 409-415.
- [28] 杜欢欢. 上海大气气溶胶化学特征及其对灰霾形成影响[D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- [29] 刀谓, 张霖琳, 王超, 等. 京津冀冬季与夏季 PM_{2.5}/PM₁₀ 及其水溶性离子组分区域性污染特征分析[J]. 环境化学, 2015, **34**(1): 60-69.
- Dao X, Zhang L L, Wang C, *et al.* Characteristics of mass and ionic compounds of atmospheric particles in winter and summer of Beijing-Tianjin-Hebei area, China [J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(1): 60-69.
- [30] 薛国强, 朱彬, 王红磊. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1633-1643.
- Xue G Q, Zhu B, Wang H L. Size distribution and source apportionment of soluble ions in aerosol in Nanjing [J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1633-1643.
- [31] 洪蕾, 刘刚, 杨孟, 等. 稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 25-33.
- Hong L, Liu G, Yang M, *et al.* Composition of organic carbon/elemental carbon and water-soluble ions in rice straw burning [J]. Environmental Science, 2015, **36**(1): 25-33.
- [32] 段卿. 南京北郊大气气溶胶化学组分特征分析[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2015.
- [33] Tian M, Wang H B, Chen Y, *et al.* Characteristics of aerosol pollution during heavy haze events in Suzhou, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(11): 7357-7371.
- [34] 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.
- [35] Liu X G, Sun K, Qu Y, *et al.* Secondary formation of sulfate and nitrate during a haze episode in megacity Beijing, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2015, **15**(6S): 2246-2257.
- [36] Sun Y L, Wang Z F, Fu P Q, *et al.* The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2013, **77**: 927-934.
- [37] Qiu X H, Duan L, Gao J, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Lanzhou, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, **40**: 75-83.

CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period ...	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir ...	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)