

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	王堃, 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)	

泉州市大气 PM_{2.5} 镧系元素组成特征及来源解析

张云峰^{1,2}, 于瑞莲¹, 胡恭任^{1*}, 孙境蔚^{1,2}, 许文质³, 张棕巍¹

(1. 华侨大学环境科学与工程系, 厦门 361021; 2. 泉州师范学院资源与环境科学学院, 泉州 362000; 3. 泉州市环境监察支队, 泉州 362000)

摘要: 2014 年 3 月、4 月和 7 月分别采集了泉州市 5 个采样点共 49 个 PM_{2.5} 样品, 采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定样品镧系元素(Loid)及其他微量金属元素浓度水平. 分析了 PM_{2.5} 镧系元素组成特征和配分模式, 利用 La-Ce-V 三元图和化学质量平衡(CMB)受体模型解析了泉州市大气 PM_{2.5} 污染来源. 结果表明: ① 泉州市大气 PM_{2.5} 总镧系元素 ($\sum$ Loid) 浓度为 2.490 ~ 5.708 ng·m⁻³ (含量 65.682 ~ 126.529 μg·g⁻¹), 轻重镧系元素比值(L/H)为 12.086 ~ 14.319; ② PM_{2.5} 镧系元素配分模式与福建土壤相似, PM_{2.5} 中 Ce 元素表现为正异常, 而 Eu 元素表现为负异常; ③ 城市扬尘、燃煤尘、汽车尾气尘和垃圾焚烧飞灰是泉州市大气 PM_{2.5} 的主要来源, 贡献率分别为 18.9%、10.9%、30.6% 和 30.2%.

关键词: 泉州市; PM_{2.5}; 镧系元素; 来源解析; 化学质量平衡

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2698-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201612105

Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM_{2.5} of Quanzhou

ZHANG Yun-feng^{1,2}, YU Rui-lian¹, HU Gong-ren^{1*}, SUN Jing-wei^{1,2}, XU Wen-zhi³, ZHANG Zong-wei¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China; 2. School of Resources and Environmental Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China; 3. Quanzhou Environmental Supervising Detachment, Quanzhou 362000, China)

Abstract: Samples of PM_{2.5} were collected from 5 sites in Quanzhou in March, April and July, 2014. The concentrations of lanthanoid and other trace metals in the PM_{2.5} were determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The total lanthanoid concentration ($\sum$ Loid), the ratio of light-lanthanoid (L Loid, including, La, Ce, Pr, Nd, Sm and Eu) to heavy-lanthanoid (H Loid, including Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) in PM_{2.5} were 2.490-5.708 ng·m⁻³ (65.682-126.529 μg·g⁻¹) and 12.086-14.319, respectively. The distribution pattern of Loid in PM_{2.5} was also evaluated in this study. All PM_{2.5} samples showed similar distribution pattern with local topsoil. And positive Ce and negative Eu anomalies were observed in PM_{2.5}. La-Ce-V plots and chemical mass balance (CMB) model were used for source identification and apportionment of PM_{2.5} in Quanzhou. The CMB model was used to identify four main sources: urban fugitive dust, coal combustion, vehicle exhaust and waste incineration emission which had a contribution of 18.9%, 10.9%, 30.6% and 30.2%, respectively.

Key words: Quanzhou; PM_{2.5}; lanthanoid; source apportionment; chemical mass balance (CMB)

近年来我国环境质量公报显示, 多数城市空气首要污染物为 PM_{2.5}. 以 PM_{2.5} 为特征污染物的大气污染问题已成为我国当前最突出的环境问题. 研究大气 PM_{2.5} 元素组成特征及来源解析对有效控制 PM_{2.5} 污染具有重要意义.

镧系元素已广泛应用于岩石成因、地壳演化规律等方面研究, 但是针对大气中颗粒物镧系元素分布特征的研究还较少见. 20 世纪 80 年代开始, 国外学者对炼油厂、钢铁厂、火力发电厂、游轮、机动车等大气污染源所排放颗粒物成分进行研究, 认为上述污染源排放的颗粒物具有特殊的镧系元素组成特征^[1~5]. 1986 年我国学者杨冰如等^[6] 分析了天津市大气颗粒中稀土元素的特征, 发现颗粒物的稀

土元素分布模式为主要富集铈族元素, 可能来自煤的飞灰及土壤. 因此, 可利用镧系元素的指纹特征识别颗粒物污染来源. 大气 PM_{2.5} 本质上是不同来源颗粒物的综合体, 这些颗粒物具有各自原污染源的化学组成特征, 例如, 水溶性离子、重金属元素、有机物种等^[7~13]. 由于不同的大气 PM_{2.5} 污染源具有特殊的镧系元素组成特征, 这为解析大气 PM_{2.5} 污染来源提供理论基础.

收稿日期: 2016-12-12; 修订日期: 2017-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21477042, 21377042); 福建省自然科学基金项目(2016J01065, 2015J01600); 福建省中青年骨干教师教育科研项目(JA13273)

作者简介: 张云峰(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: zyfbest@163.com

* 通信作者, E-mail: grhu@hqu.edu.cn

微量元素三元图是研究岩石矿物地球化学特征的常用图解手段, 常用于探讨岩石的分类、演化或成因等问题. 该类图解法近年来已被学者应用于大气颗粒物的来源解析^[4,14~19], 并得到较好的效果. 在大气颗粒物来源定量解析研究中^[20~23], 化学质量平衡(CMB)模型被各国学者广泛采用, 该模型也是美国环保署推荐的大气源解析模型之一. 目前, 应用微量元素三元图和 CMB 模型相结合对大气 PM_{2.5} 来源进行定性定量解析的研究还鲜见报道. 本文研究了 2014 年泉州市春、夏季大气 PM_{2.5} 质量浓度水平及镧系元素组成特征, 并对比分析 PM_{2.5} 及潜在污染源的镧系元素组成特征, 利用 La-Ce-V 三元图和 CMB 模型对大气 PM_{2.5} 来源进行定性和定量解析, 明确泉州市大气 PM_{2.5} 的污染来源, 以期为有效地控制大气 PM_{2.5} 污染提供决策依据.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

1.1.1 PM_{2.5} 样品的采集

选取泉州市城区 5 个 PM_{2.5} 采样点, 其中背景采样点 1 个, 商业居住区采样点 3 个, 居住工业混合区采样点 1 个, 采样点位分布图见图 1.

(1) 背景采样点(BG), 位于鲤城区清源街道环山村某民房屋顶(24°56'N, 118°35'E), 采样高度约 7 m, 为城乡结合区, 周边 200 m 范围内无建筑施工场地.

(2) 商业居住区采样点(RD1), 位于鲤城区九一街中国银行办公楼屋顶(24°54'N, 118°35'E), 采样高度约为 9 m, 为中心市区, 周边 200 m 范围内有建筑施工场地.

(3) 商业居住区采样点(RD2), 位于丰泽区丰泽新村某居民楼屋顶(24°54'N, 118°36'E), 采样高度约为 24 m, 为中心市区, 周边 200 m 范围内有多个建筑施工场地.

(4) 商业居住区采样点(RD3), 位于丰泽区城东街道东辅路某民房屋顶(24°55'N, 118°39'E), 采样高度约为 10 m, 为市郊地区, 周边 200 m 范围内有多个建筑施工场地.

(5) 居住工业混合区采样点(ID), 位于泉州经济技术开发区清濛工业园区某企业办公楼屋顶(24°52'N, 118°33'E), 采样高度约为 12 m, 周边 200 m 范围内有若干个建筑施工场地.

采样分春夏两季进行, 其中春季采样时间为 2014 年 3 月 30 日~4 月 1 日共 3 d, 夏季采样时间

为 2014 年 7 月 17 日~21 日、2014 年 7 月 26 日~27 日共 7 d. 每天同步采集 5 个 PM_{2.5} 样品, 每个样品连续采样 23h(08:00~次日 7:00), 共采集 49 个样品(2014 年 7 月 14 日, 九一街采样点仪器故障未能完成采样). 采样仪器为武汉天虹 TH-150 型中流量采样器(带 PM_{2.5} 切割器), 设定采样流量为 100 L·min⁻¹. 采样滤膜为聚丙烯纤维滤膜(PPFs, 直径 90 mm), 采样前后所有滤膜经恒温恒湿平衡 24 h(温度为 25℃, 相对湿度为 50%)后, 于电子天平称重(T-114 型, Sartorius 公司, 德国). 大气 PM_{2.5} 质量浓度测定根据 HJ618-2011《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法》^[24] 要求进行. 所有 PM_{2.5} 样品均用聚乙烯自封袋密封并于 -18℃ 下冷冻保存.

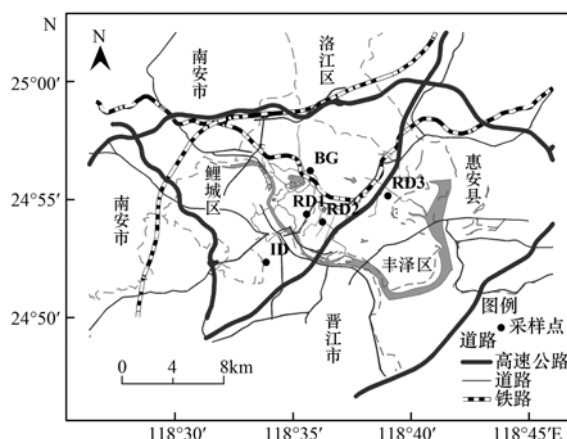


图1 泉州市大气 PM_{2.5} 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling points of PM_{2.5} in Quanzhou

1.1.2 大气 PM_{2.5} 潜在污染源样品的采集

目前针对泉州市大气颗粒物排放清单的研究未见报道. 本研究参照鲁斯唯等^[25] 学者有关福建省大气污染物排放清单的研究结论, 结合泉州市经济发展状况, 并考察泉州区域内企业分布特点, 确定了如下 8 类潜在污染源.

(1) 燃煤尘(TPP) 采集了泉州市某热电厂除尘器飞灰样品 2 个.

(2) 建筑扬尘(CD) 选择在建工程施工场地 19 个, 包括房地产开发和道路建设工程施工场地. 收集在建工程施工场地路面尘样品 19 个.

(3) 水泥样(Cem) 选取市区建筑施工场地在水泥样品 10 个(涉及 8 个品牌).

(4) 水泥厂尘样(CP) 选择某水泥厂破碎、煅烧工序除尘设备飞灰样, 共 2 个样品.

(5) 钢铁尘(SP) 收集某钢铁厂烧结、炼铁和炼钢三个工段除尘设备飞灰样, 共 3 个样品.

(6) 垃圾焚烧飞灰(MSWI) 选择泉州周边地

区垃圾焚烧发电厂 3 个, 采集除尘器内飞灰样, 共 3 个样品。

(7) 隧道路面尘(TD) 采集泉州市坪山隧道和东海隧道路面尘样品, 共 2 个。

(8) 汽车尾气尘(VE) 采集汽油车排气管积灰样品 2 个, 柴油车排气管积灰样品 1 个, 共 3 个样品。

潜在污染源样品采集后装入聚乙烯自封袋密封, 并于 -18°C 下冷冻保存。

1.2 样品分析

1.2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 样品的分析

用瓷剪刀剪取 1/4 片滤膜, 剪碎于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 加入 0.8 mL HNO_3 (MOS 级) 及 1 ~ 2 滴 HF (MOS 级) 溶液, 旋紧盖子后于 130°C 烘箱内加热 5 h, 取出坩埚, 旋松盖子以赶走易挥发有机物; 再次旋紧盖子于 180°C 烘箱内加热 12 h; 冷却后取出坩埚在电热板上蒸干并向坩埚中加入 0.5 mL HNO_3 (MOS 级) 继续蒸至全干; 向坩埚内加入 0.2 mL ($50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) Rh 内标液, 并加入 0.3 mL HNO_3 及 0.1 mL 超纯水, 将坩埚再次置于 140°C 烘箱内加热 5 h, 冷却后用超纯水将溶液定容至 2 mL。用型号为 Elan DRC-e, PerkinElmer 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定镧系元素和微量元素含量。每批样品随机选择一个样品进行 3 次平行实验, 并做一个空白膜平行实验, 所测元素的相对标准偏差均小于 5%。实验过程中所用器皿全部经超纯水洗净后于 10% HNO_3 中浸泡 24 h, 再用超纯水清洗 3 次后烘干、密封保存备用。用 GSS-7 土壤系列标准物质进行全程质量控制, 各元素的回收率均在国家标准参比物质的允许范围内。

1.2.2 潜在污染源样品的分析

潜在污染源样品过 200 目尼龙筛后用聚乙烯塑封袋密封, 送至核工业北京地质研究院分析测试研究中心进行分析测定。分析测定方法详见文献[26]。

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度分布特征

泉州市春、夏季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化范围分别为 $35.2 \sim 103.4\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (平均值为 $60.0\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 $16.0 \sim 83.5\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (平均值为 $41.3\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 最大值出现在 2014 年 3 月 30 日 RD1 采样点, $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度值为 $103.4\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。此外, 2014 年 3 月 30 日, RD1 和 RD3 采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 出现

超标, 超标倍数分别为 0.38 倍和 0.12 倍; 2014 年 7 月 26 日, ID 采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 超标, 超标倍数为 0.11 倍。采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 达标率为 94%。泉州市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度分布特征见图 2。各采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 日均质量浓度变化没有明显规律。RD1 采样点春季样品浓度高于其他采样点, 而夏季样品中, ID 采样点的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度最高。

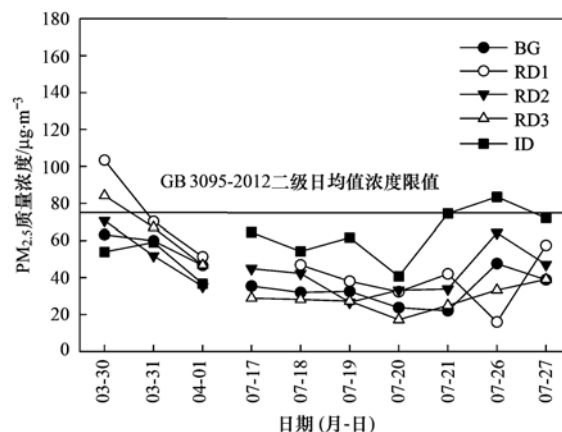


图 2 2014 年泉州市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化特征

Fig. 2 Variations of $\text{PM}_{2.5}$ concentration in Quanzhou during the sampling period in 2014

2.2 镧系元素分布特征

大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中镧系元素浓度 (含量) 分布特征见表 1。研究区域内各采样点大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中总镧系元素 ($\sum \text{Loid}$) 平均浓度 (含量) 变化范围为 $2.490 \sim 5.708\ \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ($65.682 \sim 126.529\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 而所有 $\text{PM}_{2.5}$ 样品 $\sum \text{Loid}$ 平均浓度 (含量) 为 $4.242\ \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ($95.863\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。根据地球化学理论, 镧系元素可分为轻镧系元素 (L Loid: La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu) 和重镧系元素 (H Loid: Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu) 2 类。表 1 中 5 个采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 轻重镧系元素比值 (L/H) 均值介于 $12.086 \sim 14.319$ 之间, 呈现轻镧系元素富集的特点, 其中 BG 采样点 L/H 最大 (14.319)。研究报道显示, 天津、北京、上海和武汉等^[6,13,14,27,28] 城市大气颗粒物 L/H 值均大于 1, 表明城市大气颗粒物具有轻镧系元素富集的普遍特征。通常上地壳样品中各镧系元素分布符合自然界中元素分布的偶数规则 (奥多-哈尔金斯定律), 即原子序数为偶数的元素浓度高于与其相邻 2 个奇数元素。但本研究中, $\text{PM}_{2.5}$ 样品的 14 个镧系元素的浓度高低顺序并不完全符合奥多-哈尔金斯定律, Moreno 等^[29] 认为, 这一现象说明了颗粒物中的镧系元素除了来自“自然源”外, 还存在“人为源”影响。

表 1 PM_{2.5} 镧系元素含量分布特征¹⁾Table 1 Concentrations of lanthanoid in PM_{2.5} samples

项目	BG (<i>n</i> = 10)		RD1 (<i>n</i> = 9)		RD2 (<i>n</i> = 10)		RD3 (<i>n</i> = 10)		ID (<i>n</i> = 10)	
	浓度/ng·m ⁻³	含量/μg·g ⁻¹	浓度/ng·m ⁻³	含量/μg·g ⁻¹	浓度/ng·m ⁻³	含量/μg·g ⁻¹	浓度/ng·m ⁻³	含量/μg·g ⁻¹	浓度/ng·m ⁻³	含量/μg·g ⁻¹
La	0.679(0.271)	18.093(6.567)	1.292(0.428)	31.252(19.547)	1.217(0.574)	28.59(15.709)	0.82(0.265)	24.43(10.736)	1.38(0.724)	22.415(9.157)
Ce	1.136(0.537)	29.706(10.821)	2.389(0.826)	58.674(40.762)	2.189(1.024)	51.141(27.132)	1.454(0.489)	43.117(18.449)	2.517(1.361)	40.710(17.548)
Pr	0.097(0.057)	2.591(1.246)	0.217(0.087)	5.480(4.261)	0.207(0.119)	4.864(3.092)	0.129(0.053)	3.913(1.989)	0.243(0.168)	3.828(2.141)
Nd	0.319(0.185)	8.460(4.018)	0.687(0.277)	17.415(13.649)	0.683(0.399)	16.011(10.362)	0.420(0.186)	12.875(6.872)	0.808(0.556)	12.716(7.165)
Sm	0.060(0.037)	1.554(0.756)	0.129(0.052)	3.287(2.655)	0.129(0.077)	3.030(1.945)	0.077(0.034)	2.333(1.248)	0.155(0.105)	2.436(1.339)
Eu	0.010(0.006)	0.258(0.132)	0.023(0.01)	0.592(0.491)	0.025(0.015)	0.594(0.395)	0.014(0.007)	0.414(0.227)	0.026(0.018)	0.407(0.234)
Gd	0.051(0.032)	1.348(0.696)	0.118(0.048)	3.024(2.549)	0.104(0.066)	2.428(1.621)	0.067(0.030)	2.050(1.130)	0.137(0.093)	2.155(1.216)
Tb	0.009(0.006)	0.229(0.113)	0.020(0.008)	0.533(0.468)	0.019(0.011)	0.443(0.282)	0.012(0.005)	0.376(0.218)	0.023(0.015)	0.352(0.197)
Dy	0.047(0.030)	1.239(0.614)	0.100(0.047)	2.539(2.143)	0.097(0.057)	2.258(1.400)	0.060(0.028)	1.813(0.998)	0.121(0.089)	1.876(1.109)
Ho	0.010(0.006)	0.270(0.138)	0.020(0.008)	0.521(0.466)	0.020(0.012)	0.457(0.287)	0.012(0.006)	0.357(0.186)	0.025(0.018)	0.383(0.227)
Er	0.029(0.019)	0.747(0.399)	0.060(0.027)	1.539(1.361)	0.057(0.033)	1.324(0.830)	0.037(0.016)	1.110(0.556)	0.076(0.054)	1.182(0.691)
Tm	0.005(0.005)	0.121(0.110)	0.008(0.004)	0.198(0.183)	0.007(0.005)	0.166(0.127)	0.008(0.007)	0.263(0.275)	0.022(0.024)	0.331(0.295)
Yb	0.035(0.035)	0.944(0.882)	0.049(0.028)	1.254(1.168)	0.047(0.032)	1.097(0.815)	0.057(0.060)	1.953(2.175)	0.164(0.185)	2.485(2.327)
Lu	0.005(0.003)	0.122(0.06)	0.009(0.004)	0.221(0.182)	0.009(0.005)	0.207(0.137)	0.006(0.002)	0.166(0.082)	0.011(0.008)	0.173(0.099)
δCe *	1.103(0.162)		1.112(0.0881)		1.109(0.153)		1.104(0.104)		1.134(0.168)	
δEu *	0.898(0.109)		0.938(0.0776)		0.934(0.113)		0.934(0.059)		0.915(0.128)	
L Loid	1.597(1.174)	60.663(22.800)	3.958(3.645)	116.701(81.266)	3.219(2.176)	104.229(58.539)	1.889(1.737)	87.083(39.289)	4.909(3.730)	82.512(37.377)
H Loid	0.131(0.111)	5.02(2.545)	0.318(0.333)	9.829(8.504)	0.261(0.209)	8.380(5.474)	0.156(0.143)	8.089(5.342)	0.574(0.562)	8.936(5.372)
L/H *	14.319(5.384)		13.258(2.697)		14.176(4.395)		12.887(4.333)		12.086(6.937)	
Σ Loid	2.490(1.191)	65.682(25.196)	5.120(1.835)	126.529(89.739)	4.810(2.420)	112.609(63.957)	3.172(1.142)	95.172(44.345)	5.708(3.350)	91.447(42.114)

1) 数据表示为平均值(标准差), L/H 为轻镧系元素(L Loid; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu)和重镧系元素(H Loid; Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)的比值; * 为无量纲值

表 1 显示, 各采样点 $\sum \text{Loid}$ 浓度值由低到高顺序为: BG < RD3 < RD2 < RD1 < ID, 而 $\sum \text{Loid}$ 含量值由低到高顺序为: BG < ID < RD3 < RD2 < RD1. BG 采样点 $\text{PM}_{2.5}$ 样品的 $\sum \text{Loid}$ 浓度(含量)值明显低于其他 4 个采样点, 这说明 BG 采样点易受某些低镧系元素含量源的影响或者其他 4 个采样点易受某些高镧系元素含量源的影响. 此外, 春季样品和夏季样品 $\sum \text{Loid}$ 浓度(含量)水平也存在差异. 春、夏季样品 $\sum \text{Loid}$ 浓度(含量)平均值分别为 $3.135 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ($50.601 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 $4.731 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ($118.496 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 夏季 $\sum \text{Loid}$ 浓度(含量)值明显高于春季.

为进一步探讨泉州大气 $\text{PM}_{2.5}$ 镧系元素可能来源, 本研究分析了泉州市区周边大气 $\text{PM}_{2.5}$ 潜在污染源和福建土壤(soil)^[30] 样品镧系元素分布特征, 结果见表 2. 从中可以看出, 各潜在污染源样品 $\sum \text{Loid}$ 含量存在较大差异, 根据源样品 $\sum \text{Loid}$ 含量高低可大致把潜在污染源分为两类: ①高 $\sum \text{Loid}$ 含量源, 包括 TPP、CD、TD 和 soil, 主要是城市扬尘(建筑施工场地扬尘、隧道路面尘)和土壤扬尘, 这类源的镧系元素组成特征与壳源物质接近; ②低 $\sum \text{Loid}$ 含量源, 包括 Cem、CP、SP、MSWI 和 VE 这 5 个源, 主要是工业排放源和汽车尾气源. 因此, RD1、RD2、RD3 和 ID 这 4 个采样点的 $\sum \text{Loid}$ 浓度(含量)值高于 BG 采样点的原因可能与周边建筑施工场地扬尘和土壤扬尘有关.

表 2 潜在污染源和福建土壤镧系元素含量特征¹⁾

Table 2 Concentrations of lanthanoid in potential pollution sources and local topsoil

污染源	$\sum \text{Loid} / \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	L/H	δCe	δEu
TPP	191.965	6.630	0.889	0.626
CD	224.078	9.307	0.966	0.544
Cem	102.952	7.828	0.955	0.641
CP	64.913	8.389	0.958	0.756
SP	51.581	8.005	0.889	0.727
MSWI	78.127	10.153	1.075	0.964
TD	200.307	10.057	1.026	0.609
VE	53.016	10.395	1.250	0.800
soil	198.370	10.245	1.105	0.653

1) 数据表示为平均值; L/H 为轻重镧系元素比值

根据采样期间现场踏勘调查, 除 BG 采样点外, 其他采样点周边均有在建工程施工场地. 因此, 建

筑施工场地扬尘、路面扬尘和土壤扬尘可能是造成 $\text{PM}_{2.5}$ 样品高镧系元素浓度(含量)的原因, 也是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要来源之一. 此外, 本研究中夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 样品 $\sum \text{Loid}$ 浓度(含量)值高于春季样品, 这可能与采样期间的风速有关. 较高的风速会导致地面扬尘的增加, 进而增加 $\text{PM}_{2.5}$ 中扬尘的成分比重, 从而导致 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\sum \text{Loid}$ 值升高. 图 3 是采样期间样品 $\sum \text{Loid}$ 平均含量和平均风速变化. 从中可知样品 $\sum \text{Loid}$ 平均含量值与平均风速在采样期间的变化趋势较为一致, 这说明了大风引起的扬尘对 $\text{PM}_{2.5}$ 样品 $\sum \text{Loid}$ 浓度(含量)具有明显的影响.

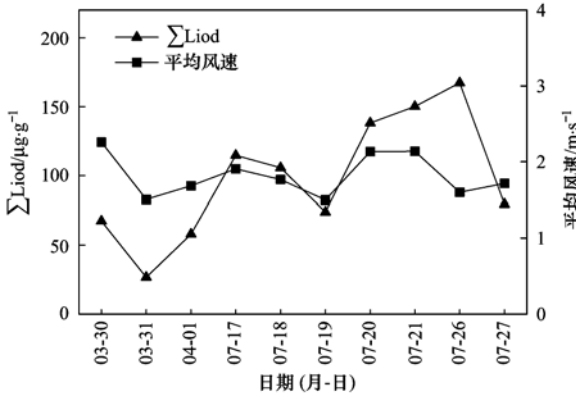


图 3 2014 年采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 的 $\sum \text{Loid}$ 含量、平均风速变化
Fig. 3 Variation of mean wind speed and $\sum \text{Loid}$ concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ during the sampling period in 2014

2.3 镧系元素配分模式及 Ce、Eu 异常

为进一步研究 $\text{PM}_{2.5}$ 中镧系元素分布特征, 本研究将 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中镧系元素分析值除以球粒陨石中对应镧系元素平均值^[31] 进行标准化处理并绘图, 结果见图 4. 从中可知, 5 个采样点大多数样品的镧系元素配分曲线变化趋势较为一致, 呈现如下特点: ①样品的配分曲线呈向右倾斜趋势, 表现出典型的轻镧系元素富集特征; ② $\text{PM}_{2.5}$ 样品配分曲线与福建土壤(soil)相似, 说明土壤等自然源对泉州大气 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的影响不可忽视; ③春季样品曲线位于夏季样品下方, 即夏季样品 $\sum \text{Loid}$ 值大于春季样品; ④所有曲线在元素 Eu 处出现明显的负峰, 存在 Eu 负异常; ⑤少数样品(3 月 31 日和 4 月 1 日)的配分曲线在 Tm 和 Yb 两个元素处出现负峰, 这可能是在该采样时段内有某类特殊污染源在短时间内进入大气环境所致, 具体原因有待进一步研究.

δCe 和 δEu 称为异常系数, 是微量元素地球化

学研究中的重要参数,能够很灵敏地反映某体系内的地球化学状态. Eu 通常呈正三价,但在还原条件下, Eu^{3+} 可还原成 Eu^{2+} , 此时其性质与其他正三价镧系元素不同而发生分离, 出现 Eu 异常. Ce 除了呈正三价外, 在氧化环境中可变为 Ce^{4+} , 其在弱酸性条件下发生水解而停留于原地, 产生 Ce 异常^[32]. δCe 和 δEu 可采用以下公式计算^[33]:

$$\delta\text{Ce} = \frac{\text{Ce}_N}{\sqrt{\text{La}_N \cdot \text{Pr}_N}} \quad (1)$$

$$\delta\text{Eu} = \frac{\text{Eu}_N}{\sqrt{\text{Sm}_N \cdot \text{Gd}_N}} \quad (2)$$

式中, Ce_N 、 Eu_N 、 La_N 、 Pr_N 、 Sm_N 和 Gd_N 为对应镧系元素球粒陨石标准化值. PM_{2.5} 及潜在污染源 δCe 和 δEu 计算结果见表 1 和表 2. 结果显示, 各采样点

PM_{2.5} 样品 δCe 均值为 1.103 ~ 1.134, δEu 均值为 0.898 ~ 0.938, 因此, 可认为泉州市大气 PM_{2.5} 中 Ce 元素表现为正异常, 而 Eu 元素表现为负异常.

潜在污染源样品(包括土壤样品)中, 隧道路面尘和汽车尾气尘 Ce 呈现正异常, 特别是汽车尾气尘 δCe 达 1.250, 表现出强正异常特征. 其他潜在污染源样品 δCe 均小于 1, 为负异常. 热电厂飞灰和钢铁厂飞灰样品 δCe 值最低(0.889). 各潜在污染源样品的 δEu 值在 0.544 ~ 0.800 之间, 水泥厂飞灰样品 δEu 值最低, 为 0.544. 总体看来, PM_{2.5} 样品 δCe 值大致介于各潜在污染源样品之间, 说明除自然源外(土壤扬尘), 工业排放源、建筑扬尘和水泥尘等人为源也是泉州大气 PM_{2.5} 的重要来源. 而 PM_{2.5} 的 Eu 亏损程度却明显大于潜在污染源.

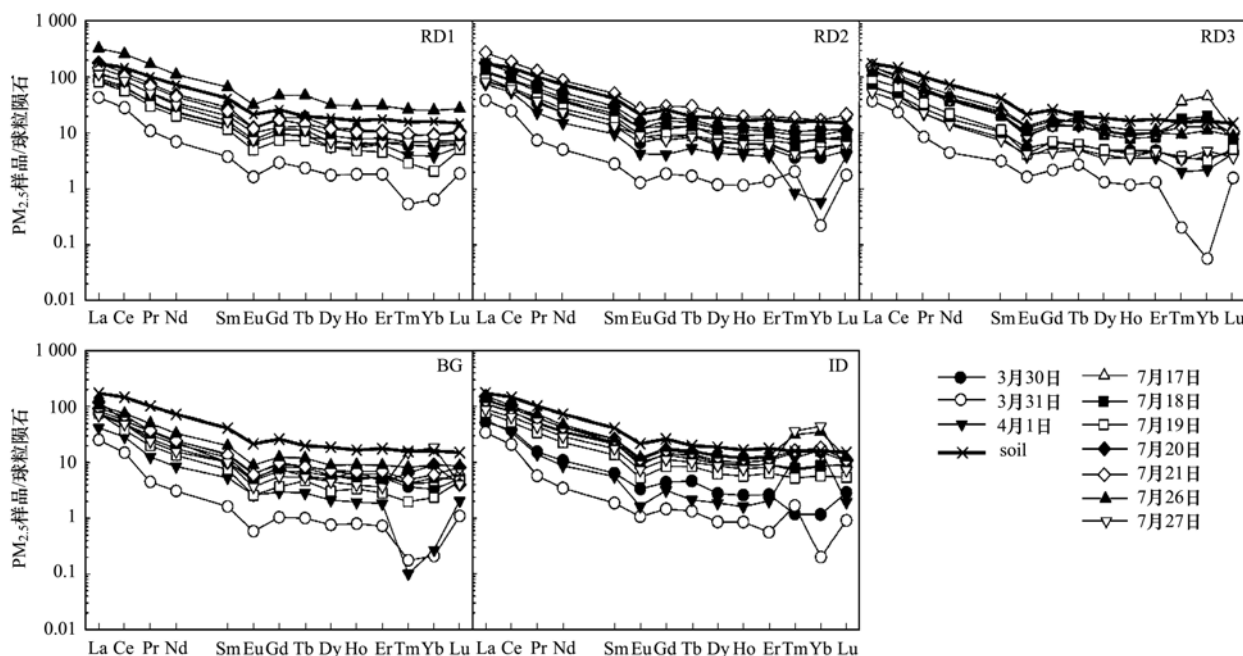


图 4 PM_{2.5} 中镧系元素的球粒陨石标准化配分模式

Fig. 4 Distribution patterns of lanthanoid in PM_{2.5} collected in Quanzhou and normalized with chondrite

2.4 泉州市大气 PM_{2.5} 来源解析

2.4.1 La-Ce-V 三元图定性识别 PM_{2.5} 排放源

大气颗粒物源解析中常用 La-Ce-Sm、La-Ce-V 和 Cd-La-Mo 等三元关系图对颗粒物来源进行分析识别. 本研究分析了泉州市大气 PM_{2.5} 和潜在污染源 La-Ce-V 三元图, 如图 5 所示.

图 5(a) 为潜在污染源 La-Ce-V 三元图, 其中污染源⑨为炼油厂排放源(FCC), 相关元素数据引用自 Kulkarni 等^[34,35] 的相关报道, 其研究结论显示, 炼油厂裂解催化工艺中使用的催化剂当中稀土元素(REE)浓度很高, 稀土元素可作为炼油厂示踪元

素. 目前, 泉州地区有两个石化工业园区, 分别是位于泉港区的泉港石化工业园区(距离泉州中心市区直线距离约 42 km)以及惠安县的泉惠石化园区(距离泉州中心市区直线距离约 33 km). 因此, 炼油厂排放对泉州大气 PM_{2.5} 的影响也不可忽视. 图 5(b) 为泉州市大气 PM_{2.5} La-Ce-V 三元图, 从中可看出, PM_{2.5} 样品点分布在其中一条带状区域内, 由 V 端向 La-Ce 连线端延伸(虚线区域), 多数样品趋于 La-Ce 连线端. 而春季样品和夏季样品分布并没有明显的规律. 此外, 各采样点样品分布也没有明显规律, 这与泉州市区面积相对较小, 采样点相对集

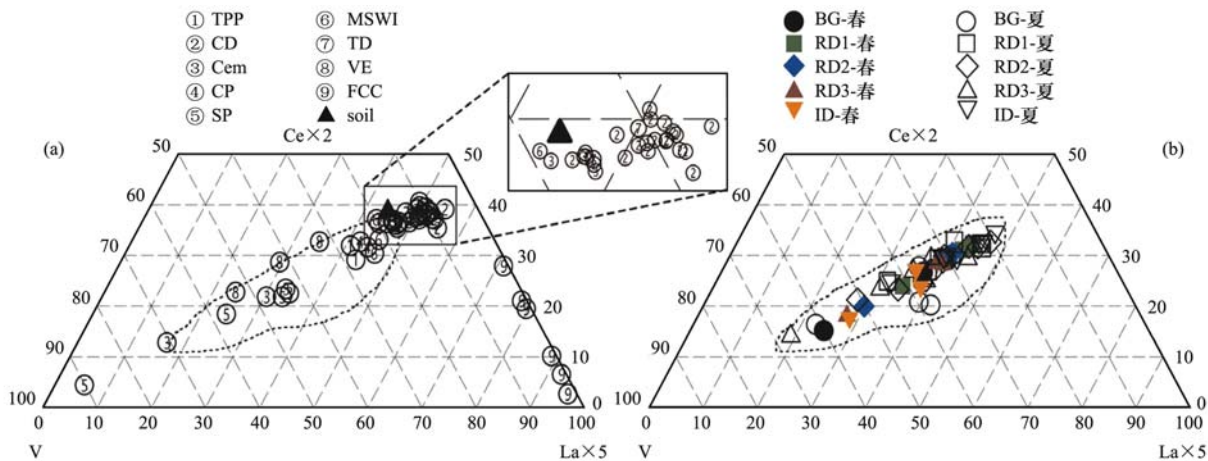


图 5 潜在污染源及 PM_{2.5} La-Ce-V 三元图

Fig. 5 Three-component La-Ce-V plot for potential sources and PM_{2.5}

中有关. 图 5(a)中,多数污染源样品点落入或靠近 PM_{2.5}分布区域. 其中,水泥尘(Cem)和建筑扬尘(CD)样品集中分布在靠近 La-Ce 连线端,且与福建土壤样品(soil)相近,并与多数 PM_{2.5}较为靠近,说明建筑施工活动(产生建筑扬尘和水泥尘)对 PM_{2.5}有明显影响. 而炼油厂(FCC)样品点则远离 PM_{2.5}分布区,主要集中在 La-Ce 连线上并靠近 La 端,说明其具有较大的 La/Ce 比值. 热电厂燃煤飞灰(TPP)、汽车尾气尘(VE)和垃圾焚烧飞灰(MSWI)样品点均落入 PM_{2.5}分布区,可见这三类污染源对 PM_{2.5}的贡献比较显著. 钢铁尘(SP)样品点分布较为分散,部分落入 PM_{2.5}分布区,而部分在区外,由于钢铁尘采样点位于泉州市安溪县,距离泉州市区较远(直线距离约 70km),其对泉州市大气 PM_{2.5}的影响可能不大.

综上所述,泉州市大气 PM_{2.5}的可能来源归纳为五大类:①城市扬尘,包括建筑扬尘、水泥尘和土壤扬尘;②燃煤尘,主要是燃煤电厂飞灰和工业

燃煤锅炉飞灰;③汽车尾气尘;④垃圾焚烧飞灰;⑤炼油厂废气. 为进一步明确各潜在污染源的贡献率,本研究采用 CMB 受体模型对各潜在污染源的贡献率进行拟合计算.

2.4.2 CMB 模型定量解析 PM_{2.5}来源

CMB 模型是美国环境保护署(USEPA)推荐的一个大气颗粒物源解析模型. 本研究采用 USEPA CMB8.2 软件拟合运算得出各源贡献率.

根据前面分析结果,选择城市扬尘、燃煤尘、汽车尾气尘、垃圾焚烧飞灰和炼油厂废气等 5 类潜在污染源进行拟合,拟合元素为:Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Sm 和 Pb,共计 13 个元素. PM_{2.5}输入数据采用所有样品平均值. 通过 CMB 8.2 拟合运算得出各源贡献率如下:城市扬尘贡献率为 18.9%;燃煤尘贡献率为 10.9%;汽车尾气尘贡献率为 30.6%;垃圾焚烧飞灰贡献率为 30.2%;炼油厂排放源贡献率为 0.1%;未知源贡献率为 9.3%,拟合参数见表 3.

表 3 CMB 模型拟合参数

Table 3 Fitting statistics of CMB model

项目	回归系数(R^2)	残差平方和(χ^2)	质量分数/%	自由度(DF)	T 统计
参数	0.96	2.98	90.7	8	0.8~7.8

CMB 模型拟合结果显示:①汽车尾气排放已成为泉州市大气 PM_{2.5}的首要来源,国内主要城市的相关报道也证实了汽车尾气排放对大气颗粒物浓度具有较大的影响^[36~38]. ②垃圾焚烧飞灰贡献率达到 30.2%,与汽车尾气、城市扬尘、燃煤尘一起构成泉州市大气 PM_{2.5}的主要来源. 这可能与泉州市近年来加快垃圾焚烧发电厂建设有关. 由于土地资

源紧缺,且传统垃圾填埋场选址条件要求苛刻,垃圾焚烧发电成为泉州市乃至全国今后垃圾无害化处理的优先发展技术. 因此,垃圾焚烧发电厂运营带来的大气污染问题应得到足够的重视. ③城市扬尘贡献率为 18.9%,这与泉州市大力开展城市建设关系密切. 采样期间泉州中心城区建筑施工场地(主要是房地产开发和道路建设工程)数量就多达几十

个, 因此城市扬尘成为贡献占比较高的一个因子。

④泉州市燃煤尘贡献率为 10.9%, 占比不高, 这主要得益于泉州市“十二五”期间大力推行的燃煤锅炉节能环保综合提升工程。目前泉州市对新建燃煤锅炉实行严格准入制度, 新建燃煤锅炉受到限制, 同时加大力度对现有燃煤锅炉进行升级改造, 鼓励企业使用天然气等清洁能源。可以预见, 在未来几年燃煤尘对泉州市大气 PM_{2.5} 的贡献率将会进一步降低。⑤炼油厂排放对大气 PM_{2.5} 的影响很小, 主要原因是目前泉州市仅有两个石化工业园区, 且距离泉州市区距离较远。需要注意的是本次计算的贡献率仅考虑一次颗粒物的贡献, 不包括二次颗粒物贡献值。因此, 各潜在污染源实际的贡献率可能会更低。

3 结论

(1) 泉州市大气 PM_{2.5} 质量浓度分析结果显示, 春季为 35.2 ~ 103.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季为 16.0 ~ 83.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, PM_{2.5} 达标率为 94%。

(2) PM_{2.5} 总镧系元素浓度 (含量) 平均值为 4.242 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (95.863 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 轻重镧系元素比值(L/H) 范围为 12.086 ~ 14.319, 呈现轻镧系元素富集特征。PM_{2.5} 镧系元素配分曲线与福建土壤相似, 而 PM_{2.5} 样品 δCe 值大致介于各潜在污染源样品之间, 表明泉州市大气 PM_{2.5} 受自然源和人为源共同影响。

(3) La-Ce-V 三元图和 CMB 模型分析结果显示, 泉州市大气 PM_{2.5} 主要来自城市扬尘、燃煤尘、汽车尾气尘和垃圾焚烧飞灰等四类污染源, 各源对 PM_{2.5} 质量浓度贡献率分别为: 18.9%、10.9%、30.6% 和 30.2%。值得关注的是除了汽车尾气尘外, 垃圾焚烧发电厂颗粒物排放对大气 PM_{2.5} 具有较大的贡献值, 垃圾焚烧发电厂应作为今后泉州市大气 PM_{2.5} 污染源控制的重点。

参考文献:

- [1] Olmez I, Gordon G E. Rare earths: atmospheric signatures for oil-fired power plants and refineries[J]. Science, 1985, **229** (4717): 966-968.
- [2] Geagea M L, Stille P, Millet M, et al. REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions[J]. Science of the Total Environment, 2007, **373**(1): 404-419.
- [3] Moreno T, Querol X, Alastuey A, et al. Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using lanthanoid- and vanadium-bearing aerosols [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(34): 7851-7861.
- [4] Celo V, Dabek-Zlotorzynska E, McCurdy M. Chemical characterization of exhaust emissions from selected Canadian marine vessels: the case of trace metals and lanthanoids[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(8): 5220-5226.
- [5] Sánchez-Rodas D, Alsiofi L, Sánchez de la Campa A M, et al. Antimony speciation as geochemical tracer for anthropogenic emissions of atmospheric particulate matter [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **324**: 213-220.
- [6] 陈冰如, 杨绍晋, 杨亦男, 等. 天津市大气颗粒物中稀土元素的特征[J]. 环境化学, 1986, **5**(3): 58-62.
Chen R B, Yang S J, Yang Y N, et al. Characteristics of rare-earth elements in the atmospheric particulate in Tianjin [J]. Environmental Chemistry, 1986, **5**(3): 58-62.
- [7] 程念亮, 李云婷, 张大伟, 等. 2014 年 APEC 期间北京市空气质量改善分析[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 66-73.
Cheng N L, Li Y T, Zhang D W, et al. Improvement of air quality during APEC in Beijing in 2014 [J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 66-73.
- [8] 王晓琦, 周颖, 程水源, 等. 典型城市冬季 PM_{2.5} 水溶性离子污染特征与传输规律研究[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(8): 2289-2296.
Wang X Q, Zhou Y, Cheng S Y, et al. Characterization and regional transmission impact of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter in typical cities[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(8): 2289-2296.
- [9] 陈刚, 刘佳媛, 皇甫延琦, 等. 合肥城区 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 季节污染特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(7): 1938-1946.
Chen G, Liu J Y, Huangfu Y Q, et al. Seasonal variations and source apportionment of ambient PM₁₀ and PM_{2.5} at urban area of Hefei, China[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(7): 1938-1946.
- [10] Gao Y, Guo X Y, Ji H B, et al. Potential threat of heavy metals and PAHs in PM_{2.5} in different urban functional areas of Beijing [J]. Atmospheric Research, 2016, **178-179**: 6-16.
- [11] Pei B, Wang X L, Zhang Y H, et al. Emissions and source profiles of PM_{2.5} for coal-fired boilers in the Shanghai megacity, China[J]. Atmospheric Pollution Research, 2016, **7**(4): 577-584.
- [12] Tian Y Z, Shi G L, Huangfu Y Q, et al. Seasonal and regional variations of source contributions for PM₁₀ and PM_{2.5} in urban environment[J]. Science of the Total Environment, 2016, **557-558**: 697-704.
- [13] 成海容, 王祖武, 冯家良, 等. 武汉市城区大气 PM_{2.5} 的碳组分与源解析[J]. 生态环境学报, 2012, **21**(9): 1574-1579.
Cheng H R, Wang Z W, Feng J L, et al. Carbonaceous species composition and source apportionment of PM_{2.5} in urban atmosphere of Wuhan[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, **21**(9): 1574-1579.
- [14] 钱鹏, 郑祥民, 周立旻. 沙尘暴期间上海市大气颗粒物元素地球化学特征及其物源示踪意义[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 2010-2017.
Qian P, Zheng X M, Zhou L M. Geochemical characteristics and sources of atmospheric particulates in shanghai during dust storm event[J]. Environmental Science, 2013, **34**(5): 2010-2017.
- [15] Yang T, Han G L, Li F S, et al. Natural and anthropogenic sources of atmospheric dust at a remote forest area in Guizhou

- karst region, southwest China[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2016, **16**(2): 159-163.
- [16] Zheng X X, Guo X Y, Zhao W J, *et al.* Spatial variation and provenance of atmospheric trace elemental deposition in Beijing[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2016, **7**(2): 260-267.
- [17] Wang L Q, Liang T, Zhang Q, *et al.* Rare earth element components in atmospheric particulates in the Bayan Obo mine region[J]. *Environmental Research*, 2014, **131**: 64-70.
- [18] 张棕巍, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 泉州市大气降尘中稀土元素地球化学特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(12): 4504-4513.
- Zhang Z W, Yu R L, Hu G R, *et al.* Geochemical characteristics and source apportionment of rare earth elements in the dustfall of Quanzhou City[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4504-4513.
- [19] Moreno T, Querol X, Alastuey A, *et al.* Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(20): 4569-4579.
- [20] 张灿, 周志恩, 翟崇治, 等. 基于重庆本地碳成分谱的 PM_{2.5} 碳组分来源分析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(3): 810-819.
- Zhang C, Zhou Z E, Zhai C Z, *et al.* Carbon source apportionment of PM_{2.5} in Chongqing based on local carbon profiles[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(3): 810-819.
- [21] Contini D, Cesari D, Conte M, *et al.* Application of PMF and CMB receptor models for the evaluation of the contribution of a large coal-fired power plant to PM₁₀ concentrations[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **560-561**: 131-140.
- [22] Wang J, Zhang Y F, Feng Y C, *et al.* Characterization and source apportionment of aerosol light extinction with a coupled model of CMB-IMPROVE in Hangzhou, Yangtze River Delta of China[J]. *Atmospheric Research*, 2016, **178-179**: 570-579.
- [23] Peng X, Shi G L, Zheng J, *et al.* Influence of quarry mining dust on PM_{2.5} in a city adjacent to a limestone quarry: seasonal characteristics and source contributions[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **550**: 940-949.
- [24] HJ 618-2011, 环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法[S].
HJ 618-2011, Determination of atmospheric particles PM₁₀ and PM_{2.5} in ambient air by gravimetric method[S].
- [25] 鲁斯唯, 胡清华, 吴水平, 等. 海峡西岸经济区大气污染物排放清单的初步估算[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(10): 2624-2634.
- Lu S W, Hu Q H, Wu S P, *et al.* Establishment of air pollutant emission inventory in the West Coast of Taiwan Strait[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(10): 2624-2634.
- [26] 何海星, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 厦门西港近岸沉积物重金属污染历史及源解析[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(4): 1045-1051.
- He H X, Yu R L, Hu G R, *et al.* Pollution history and source of heavy metals in coastal sediments from Xiamen Western Bay[J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(4): 1045-1051.
- [27] Yang T, Han G L, Wu Q X, *et al.* Use of rare earth element patterns to trace the provenance of the atmospheric dust near Beijing, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, **68**(3): 871-879.
- [28] 张帆, 成海容, 王祖武, 等. 武汉大气 PM_{2.5} 中稀土元素的组成特征和来源分析[J]. *环境科学与技术*, 2014, **37**(2): 69-73.
- Zhang F, Cheng H R, Wang Z W, *et al.* Composition characteristics and sources analysis of rare earth elements in PM_{2.5} in Wuhan City[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(2): 69-73.
- [29] Moreno T, Querol X, Alastuey A, *et al.* Lanthanoid geochemistry of urban atmospheric particulate matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(17): 6502-6507.
- [30] 陈振金, 陈春秀, 刘用清, 等. 福建省土壤环境背景值研究[J]. *环境科学*, 1992, **13**(4): 70-75.
- Chen Z J, Chen C X, Liu Y Q, *et al.* Study on soil environmental background values in Fujian province[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1992, **13**(4): 70-75.
- [31] McDonough W F, Sun S S. The composition of the Earth[J]. *Chemical Geology*, 1995, **120**(3-4): 223-253.
- [32] 陈德潜, 陈刚. 实用稀土元素地球化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.
- [33] 赵志根, 高良敏. δEu 、 δCe 计算方法的标准化问题[J]. 标准化报道, 1998, **19**(5): 23-25.
- Zhao Z G, Gao L M. Discussion about standardization of methods to calculate δEu 、 δCe [J]. *Reporting of Standardization*, 1998, **19**(5): 23-25.
- [34] Kulkarni P, Chellam S, Fraser M P. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(3): 508-520.
- [35] Kulkarni P, Chellam S, Fraser M P. Tracking petroleum refinery emission events using lanthanum and lanthanides as elemental markers for PM_{2.5}[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(19): 6748-6754.
- [36] 陈璞珑, 王体健, 胡忻, 等. 南京市细颗粒物来源解析研究[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2015, **51**(3): 524-534.
- Chen P L, Wang T J, Hu X, *et al.* A study of chemical mass balance source apportionment of fine particulate matter in Nanjing[J]. *Journal of Nanjing University(Natural Sciences)*, 2015, **51**(3): 524-534.
- [37] Gao J, Peng X, Chen G, *et al.* Insights into the chemical characterization and sources of PM_{2.5} in Beijing at a 1-H time resolution[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **542**: 162-171.
- [38] Geng N B, Wang J, Xu Y F, *et al.* PM_{2.5} in an industrial district of Zhengzhou, China: chemical composition and source apportionment[J]. *Particuology*, 2013, **11**(1): 99-109.

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)