

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第11期

Vol.38 No.11

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

天津市非道路移动源污染物排放清单开发	张意, Andre Michel, 李东, 张欣, 吴琳, 张衍杰, 马超, 邹超, 毛洪钧 (4447)
基于移动监测和土地利用回归模型的上海市近地面黑碳浓度空间模拟	彭霞, 余倩楠, 龙凌波, 刘敏, 徐茜, 魏宁, 周陶冶 (4454)
鄂东典型工业城市大气 PM ₁₀ 中元素浓度特征和来源分析	占长林, 张家泉, 郑敬茹, 姚瑞珍, 刘红霞, 肖文胜, 刘先利, 曹军骥 (4463)
常州夏秋季 PM _{2.5} 中碳质气溶胶特征及来源	叶招莲, 刘佳澍, 李清, 马帅帅, 许澎 (4469)
徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析	范美益, 曹芳, 张园园, 鲍孟盈, 刘晓妍, 张雯淇, 高嵩, 章炎麟 (4478)
南宁市一次污染过程大气颗粒物理化特性及来源	刘慧琳, 陈志明, 李宏姣, 蒋靖坤, 张强, 黄炯丽, 毛敬英, 梁桂云, 杨俊超, 张达标, 莫招育 (4486)
西安市秋冬季不同空气质量下可培养微生物气溶胶浓度和粒径分布	李婉欣, 路瑞, 谢铮胜, 王金龙, 范春兰, 刘鹏霞, 李彦鹏 (4494)
黄渤海海域秋季营养盐及有色溶解有机物分布特征	唐永, 孙语嫣, 石晓勇, 韩秀荣, 苏荣国 (4501)
华东沿海滩涂区表层沉积物重金属含量特征及风险评价	张明, 鲍征宇, 陈国光, 雍太健, 朱意萍, 梁晓红 (4513)
基于地球化学特性的海州湾海洋牧场沉积物重金属研究	李大鹏, 张硕, 张中发, 罗娜, 魏青青, 张瑞, 黄宏 (4525)
尼洋河流域水化学特征及其控制因素	张涛, 蔡五田, 李颖智, 张智印, 耿婷婷, 边超, 赵森, 蔡月梅 (4537)
南亚热带地区水库夏季铁、锰垂直分布特征	杨思远, 赵剑, 余华章, 彭亮, 肖利娟 (4546)
辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估	张晓娇, 柏杨巍, 张远, 马淑芹, 郭昌胜, 张莉 (4553)
东太湖渔业养殖对沉积物营养盐的影响	何肖微, 储瑜, 曾巾, 赵大勇, 陆建明, 曹萍, 吴庆龙 (4562)
浑太河不同水生态区营养盐对底栖硅藻的影响及阈值	张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 臧小苗, 张晓娇 (4570)
水环境条件对三峡库区消落带狗牙根根磷养分淹水浸泡释放的影响	肖丽微, 朱波 (4580)
野鸭湖湿地芦苇根际微生物多样性与磷素形态关系	滕泽栋, 李敏, 朱静, 宋明阳 (4589)
人为扰动背景下城市边缘溪流底质硝化-反硝化潜力分析	李如忠, 郑侠, 高苏蒂, 叶舟 (4598)
不同扰动下外源磷在形态磷间的分布规律	蔡顺智, 李大鹏, 唐鑫煜, 李浩冉, 朱伟, 黄勇 (4607)
伊乐藻-高效脱氮微生物协同作用对污染水体氮素脱除机制的影响	王浩, 李正魁, 张一品, 丁帮璟 (4617)
零价铁活化过硫酸钠去除废水中的砷(V)	周孜迈, 邓文娜, 杨艺琳, 孙艳秋, 王悦, 柳听义, 王中良 (4623)
nZVI/AC 复合材料对水中锑的去除	蒋婷, 鲍玥, 李威, 方荣业, 史惠祥 (4632)
流态对生物添加强化硝化效果的影响	于莉芳, 杜倩倩, 张茹, 杨秀玲, 李初, 渭思思, 冯云堂 (4641)
温度对 SBR 生物脱氮效能及胞外聚合物的影响	孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (4648)
温度对间歇曝气 SBR 短程硝化及硝化活性的影响	刘宏, 彭永臻, 卢炯元, 李慧, 南彦斌, 王瑾, 陈永志 (4656)
不同诱导模式下 CAST 工艺的亚硝酸盐型反硝化除磷能力	马娟, 王谨, 俞小军, 张伟, 魏雪芬, 陈永志, 田文清 (4664)
污水处理厂 CANON 工艺小试	李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (4673)
SBR 加载不同粒径磁性活性炭对其污泥颗粒化进程的影响机制	信欣, 管蕾, 郭俊元, 刘洁, 冯梅, 余婷婷 (4679)
常温下厌氧氨氧化污泥的储存及活性恢复	黄佳路, 王小龙, 高大文 (4687)
同步脱氮除磷好氧颗粒污泥培养过程微生物群落变化	高景峰, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲, 张丽芳, 张树军, 高永青, 张帅 (4696)
硫酸盐和 Fe(II) EDTA-NO ₃ /Fe(III) EDTA 厌氧还原过程特性及微生物群落分析	张玉, 万方, 周集体 (4706)
SBR 系统外加磁场对微生物群落多样性和处理效果的影响	耿淑英, 付伟章, 王静, 郑书联 (4715)
安徽某铁矿排土场废矿石中产酸微生物群落	杜泽瑞, 郝春博, 裴理鑫, 卫朋飞, 张鑫, 鲁艳春 (4725)
典型集雨人饮地区窖水微生物群落多样性及差异解析	杨浩, 张国珍, 杨晓妮, 武福平, 赵炜, 张洪伟, 张翔 (4733)
表层沉积物中 6:2 氟调醇生物降解对细菌群落结构的影响	王丹, 侯珍, 张琪, 周莹, 卢晓霞 (4747)
外源环烷酸在土壤中的降解过程及对微生物群落结构的影响	刘艳秋, 赵嫣然, 刘梦娇, 樊灏, 黄艺 (4756)
1 株异养硝化-好氧反硝化细菌 DK1 的分离鉴定及其脱氮特性	牟东阳, 靳鹏飞, 彭永臻, 李夕耀, 张琼, 何建中 (4763)
重庆缙云山 4 种典型植被覆盖下汞的释放通量及影响因素	杨光, 孙涛, 安思危, 马明 (4774)
模拟氮沉降对闽江口淡水感潮沼泽湿地 CO ₂ 、CH ₄ 排放通量的短期影响	李冬冬, 仝川, 谭立山, 陈坤龙, 孙东耀, 黄佳芳 (4782)
地膜覆盖对稻-油轮作农田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	石将来, 郝庆菊, 冯迪, 张凯莉, 石孝均, 江长胜 (4790)
西安市公园土壤多环芳烃污染特征、来源及风险评价	周燕, 卢新卫 (4800)
不同沙生灌木下土壤颗粒及重金属空间分布特征	代豫杰, 郭建英, 董智, 李锦荣, 李红丽 (4809)
不同水分梯度下 UV-B 辐射对 2 个稻田土壤碳氮转化的影响	蒋梦蝶, 王秋敏, 徐鹏, 周维, 郭磊, 胡荣桂 (4819)
喀斯特灌丛土壤丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响因子	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧, 胡亚军 (4828)
生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果	段然, 胡红青, 付庆灵, 寇长林 (4836)
反复冻融与高温老化对神污染土壤固化稳定化效果的影响	杨洁, 钱赵秋, 王旌 (4844)
皂角苷和柠檬酸联合对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除及其稳定性特征	叶涛, 黄丽, 张克强, 张斌, 常红, 刘智杰, 杜连柱 (4850)
针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性	王锐, 朱朝菊, 向文军, 方敦, 杨小洪, 吴少尉, 魏世勇 (4860)
塑胶跑道中有机磷酸酯的含量及健康风险	印红玲, 刘琴, 廖林群, 王震, 罗怡, 邓旭, 丁凌刚, 唐铭 (4868)
农业废物堆肥中理化参数对 GH6 家族基因影响	陈耀宁, 苟宇, 黎媛萍, 伍艳馨, 陈艳容, 李辉, 刘耀, 汪元南, 张道利, 朱福造, 曾光明 (4874)
F/M 及 HRT 对果蔬垃圾厌氧发酵产氢的影响	李标, 孔晓英, 李连华, 袁振宏, 孙永明, 吕鹏梅 (4882)
环境模型中敏感性分析方法评述	陈卫平, 涂宏志, 彭驰, 侯鹰 (4889)
《环境科学》征稿简则 (4462) 《环境科学》征订启事 (4672) 信息 (4647, 4705, 4789)	

徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析

范美益¹, 曹芳^{1*}, 张园园¹, 鲍孟盈¹, 刘晓妍¹, 张雯淇¹, 高嵩², 章炎麟¹

(1. 南京信息工程大学大气环境中心, 南京 210044; 2. 江苏省电力公司电力科学研究院, 南京 210000)

摘要: 本研究于2015年12月至2016年2月在徐州市城区采集大气细颗粒物PM_{2.5}样品共32套, 使用离子色谱法分析了颗粒物中的F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、K⁺和Ca²⁺的质量浓度。观测期间, 徐州市冬季PM_{2.5}的平均质量浓度为(164.8 ± 77.3) μg·m⁻³, 9种水溶性离子总质量浓度为(67.5 ± 36.1) μg·m⁻³, 占PM_{2.5}的40.9%, 各离子浓度高低顺序为NO₃⁻ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺ > Mg²⁺ > F⁻, 其中NH₄⁺、NO₃⁻和SO₄²⁻是最主要的水溶性离子。清洁大气、轻度霾和重度霾时期PM_{2.5}中总水溶性无机离子(WSIIs)质量浓度分别为(12.8 ± 8.8)、(59.0 ± 22.8)、(86.3 ± 36.0) μg·m⁻³, SNA分别占WSIIs的86.4%、82.8%和78.9%。NH₄⁺、NO₃⁻和SO₄²⁻三者之间相关性显著, 在PM_{2.5}中的结合方式为(NH₄)₂SO₄和NH₄NO₃。徐州市PM_{2.5}中水溶性离子的主要来源为二次转化、生物质燃烧、化石燃料燃烧和矿物粉尘等。

关键词: 徐州市; PM_{2.5}; 水溶性无机离子; 霾; 来源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)11-4478-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201703178

Characteristics and Sources of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter During Winter in Xuzhou

FAN Mei-yi¹, CAO Fang^{1*}, ZHANG Yuan-yuan¹, BAO Meng-ying¹, LIU Xiao-yan¹, ZHANG Wen-qi¹, GAO Song², ZHANG Yan-lin¹

(1. Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Electric Power Company Research Institute, Nanjing 210000, China)

Abstract: A total of 32 daily PM_{2.5} samples were collected from December 2016 to February 2017 in the urban area of Xuzhou city. Water-soluble inorganic ions (WSIIs), including F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, K⁺ and Ca²⁺, were determined by ion chromatography. The average mass concentration of PM_{2.5} was (164.8 ± 77.3) μg·m⁻³ and the average total mass concentration of the nine ions was (67.5 ± 36.1) μg·m⁻³, the contribution of the WSIIs to the PM_{2.5} was more than 40.9%. The order of the concentrations of individual ions was NO₃⁻ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺ > Mg²⁺ > F⁻. NH₄⁺, NO₃⁻, and SO₄²⁻ (SNA) were the major components of the water-soluble ions in the PM_{2.5} measurement. The average mass concentration of WSIIs in clean air, mild haze, and severe haze was (12.8 ± 8.8), (59.0 ± 22.8) and (86.3 ± 36.0) μg·m⁻³, respectively. The contribution of SNA to WSIIs was 86.4%, 82.8%, and 78.9%, respectively. The correlation between each component of SNA with each other was significant. NH₄⁺, NO₃⁻, and SO₄²⁻ were in the form of (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃. Secondary formation, biomass burning, fossil fuel combustion, and dust were the major sources of the water-soluble ions in PM_{2.5}.

Key words: Xuzhou; PM_{2.5}; water soluble inorganic ions; haze; source

大气中的细颗粒物(空气动力学直径≤2.5 μm, PM_{2.5})粒径小、比表面积大、活性强,容易携带大量有毒有害物质并且在大气中停留时间长、输送距离远,经由呼吸道进入肺部深处及血液循环系统对人体健康产生巨大危害^[1]。PM_{2.5}不仅对人体健康的危害严重,同时导致大气能见度下降、光化学烟雾等现象,是影响大气环境质量的重要因素。

水溶性无机离子包括Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NH₄⁺、F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等,是PM_{2.5}中的主要化学组分。目前针对大气细颗粒物中水溶性无机离子的研究大多集中在发达地区(长江三角洲、珠江

三角洲、京津冀等地)和省会城市(北京、广州、南京、成都、西安、郑州等地),有研究表明大气颗粒物中二次水溶性离子占主导作用^[2],秸秆燃烧对大气颗粒物中的K⁺质量浓度有很大贡献^[3],灰霾天气PM_{2.5}的酸性比正常天气强^[4],并且外来气团的传输对本地灰霾天气有很大的影响^[5]。全国各

收稿日期: 2017-03-15; 修订日期: 2017-06-01

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(41603104); 国家自然科学基金重大研究计划培育项目(91644103)

作者简介: 范美益(1993~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气环境, E-mail: 20151212166@nuist.edu.cn

* 通信作者, E-mail: caofangle@163.com

地的水溶性无机离子浓度水平有所差别^[6-9],其中城市地区的各水溶性无机离子组分的浓度水平普遍高于农村地区和沿海地区, NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等二次离子的浓度水平在城市明显高于沿海地区,表征海盐的 Na^+ 、 Cl^- 等离子的浓度在沿海地区高于内陆地区,说明人类活动对 $\text{PM}_{2.5}$ 及其组分有很大影响。

徐州位于江苏北部,冬季实行供暖产生大量煤烟污染物,同时汽车尾气对空气质量也有很大的影响。目前对于徐州市大气气溶胶污染特征的研究为之甚少,本文将针对徐州市冬季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子污染特性和来源进行研究,以期改善徐州空气质量提出切实有效的对策,预防霾频繁发生提供有力依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于徐州市云龙区电力公司检修分公司徐州运营分部七楼楼顶(N 34°19', E 117°26'),采样时期为2015年12月至2016年2月。用流量为 $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的KC-1000采样器采集 $\text{PM}_{2.5}$ 样品共32个,采样时间为每天早上08:00至次日07:30,采样时长为23.5 h。

1.2 分析方法

使用微电子天平(BSA124S,德国sartorius)称重采样前后滤膜质量,通过采样体积计算得出 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度。使用离子色谱对采集的石英滤膜样品中的水溶性无机离子组分进行分析。前处理方法为:使用18 mm打孔器在滤膜上切两次后加入30 mL超纯水(Milli-Q Reference,美国)超声振荡30 min,后用 $0.22 \mu\text{m}$ 水相针式滤器过滤液体样品到进样管中待测。分析仪器为离子色谱(ICS 5000+, Thermo Scientific),阳离子淋洗液为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ MSA溶液;阴离子使用 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液和超纯水进行梯度淋洗。分析项目为 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等9种水溶性无机离子的质量浓度。

1.3 质量控制

为去除滤膜中有机杂质对分析的影响,采样前将石英膜放入马弗炉内进行灼烧(温度为 450°C ,时长为6 h),样品采集前后均放入干燥皿平衡72 h后再进行称重。在不开仪器的条件下收集1张空白膜样品作为野外空白样品。滤膜在恒温恒湿的天平室中称重(精确到0.1 mg,采样后滤膜两次称重误差

小于 0.5 mg)。水溶性离子浓度测定后均进行空白校正,扣除采样、操作过程带入的污染,即样品值减去空白值。测标准样品(浓度为0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),制作标准曲线时保证各种离子的峰面积与浓度之间的相关系数在99.9%以上,标准曲线满足要求后进行测样。

2 结果与讨论

2.1 数据有效性分析

大气颗粒物的酸碱性对降水的pH值有重要影响,能够引起降水的酸化,也能中和酸性降水^[10]。有研究表明, SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等阴离子可以增加颗粒物的酸性, NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 等阳离子可以增加颗粒物的碱性^[11]。根据阴阳离子电荷平衡可以检验采样数据的有效性和可靠性。阴、阳离子的电荷当量计算公式如下:

$$\text{CE} = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{\text{K}^+}{39.1} + \frac{2 \cdot \text{Mg}^{2+}}{24.3} + \frac{2 \cdot \text{Ca}^{2+}}{40} \quad (1)$$

$$\text{AE} = \frac{\text{Cl}^-}{35.45} + \frac{2 \cdot \text{SO}_4^{2-}}{96} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{F}^-}{19} \quad (2)$$

根据(1)、(2)公式得出,本文测得的阴阳离子相关系数公式为 $y = 1.02x + 0.11$, $R^2 = 0.96$ 。CE/AE值在处于表征离子平衡的0.9~1.1之间^[12],水溶性无机离子总体呈中性。阴阳离子相关性较高(0.96),说明离子数据具有有效性和可靠性,所分析的离子能够代表 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要的水溶性无机离子组分,没有重要的离子遗漏。清洁大气、轻度霾和重度霾期间CE/AE比值分别为0.99、0.88和0.93, R^2 分别为0.99、0.84和0.95,表明霾发生时大气颗粒物的碱性增加。但是本研究未测 HCO_3^- 等阴离子,可能低估颗粒物的酸性。

2.2 徐州冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 及无机离子浓度水平

观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的平均值为 $(164.8 \pm 77.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,是我国《环境空气质量标准(GB 3095-2012)》二级日均值标准 $75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的2.2倍,高于南京(1.4倍)和常州(1.5倍),与苏州(2.3倍)^[13]相近。总水溶性无机离子质量浓度平均值为 $(67.5 \pm 36.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,占 $\text{PM}_{2.5}$ 的40.9%,与国内其他城市(北京:36.7%,石家庄:38.7%^[4],厦门:24.4%^[14],郑州:66.1%^[15])相比,徐州 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子处于较高水平。各离子质量浓度高低顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^-$,其中 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的平均质

量浓度分别为 (13.2 ± 8.3) 、 (22.5 ± 12.7) 、 (17.5 ± 12.1) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占总离子质量浓度的 19.5%、33.3%、25.9% 和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 8.0%、17.1%、10.6%, 说明二次无机离子是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组成部分. 本研究测得的水溶性无机离子与其他城市或地区研究结果对比如表 1 所示, 徐州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中各水溶性离子的浓度高于苏州^[6]、厦门^[14]、台湾^[16]、南京^[17], 其中二次离子 NH_4^+ 、 NO_3^- 和

SO_4^{2-} 质量浓度与 Ming 等^[18] 对上海的研究相近. 由图 1 看出, $\text{PM}_{2.5}$ 与无机离子浓度变化趋势基本一致, 在采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 及各离子质量浓度变化幅度有明显的上升和下降趋势, 随着污染逐渐加重, $\text{PM}_{2.5}$ 中各无机离子有不同程度的增加. 在不同的污染程度下, 水溶性无机离子的组成也存在差异. 因此, 本文将探讨不同污染程度下 $\text{PM}_{2.5}$ 中各离子浓度特征.

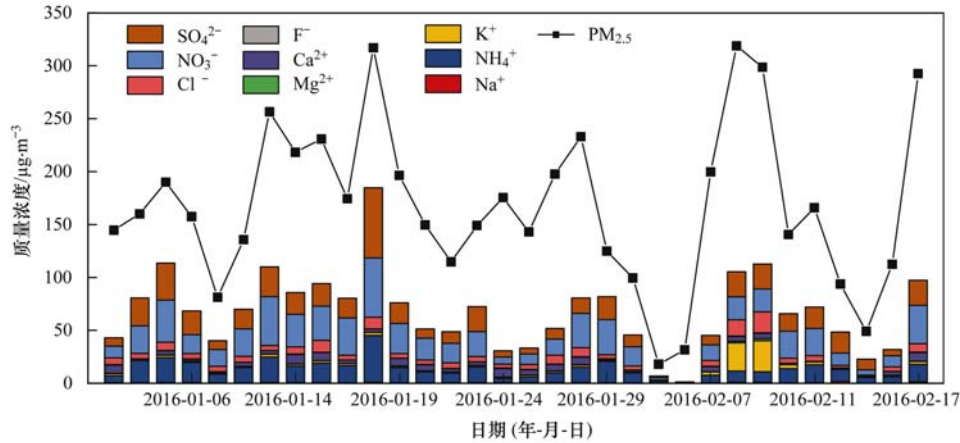


图 1 $\text{PM}_{2.5}$ 及各离子变化特征
Fig. 1 Daily variation of $\text{PM}_{2.5}$ and WSII mass concentrations

表 1 徐州与其他城市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 及离子质量浓度水平对比/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Mean mass concentration of $\text{PM}_{2.5}$ and water-soluble ions in different cities/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$													
城市或地区	时间	样品数	$\text{PM}_{2.5}$	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$
徐州(本研究)	2015-12~2016-02	32	164.8	0.59	13.16	3.34	0.25	3.78	0.20	6.01	22.50	17.52	1.37
苏州 ^[6]	2015-12	21	99.37	1.61	12.53	0.94	0.10	0.38	0.19	3.74	23.19	15.06	1.54
厦门 ^[14]	2014-12	62	77.8	0.19	4.29	0.50	0.03	0.38	0.07	1.47	5.49	3.94	~1.4
台湾 ^[16]	2015-01	30	36.1	0.79	4.54	0.41	0.59	0.95	—	0.96	4.82	4.22	—
上海 ^[18]	2013-12~2014-02	28	138	— ¹⁾	12.6	—	—	—	—	4.98	29.1	19.5	1.42
南京 ^[17]	2014-08~2014-09	1 h	55.1	—	9.02	—	—	0.45	—	—	12.12	16.54	0.74

1) 不存在相应数据

2.3 不同霾程度下 $\text{PM}_{2.5}$ 中各离子浓度水平特征

根据文献[19]制订的标准, 将采样期间的大气污染程度分为 3 种情况(排除降水、沙尘暴、吹雪等天气现象造成的视程障碍): ①清洁大气: 日均能见度 $> 10\text{ km}$ 且日均值相对湿度(RH) $< 90\%$; ②轻度霾: 日均能见度为 $5\sim 10\text{ km}$ 且日均相对湿度(RH) $\leq 80\%$ 或日均相对湿度(RH)为 $80\%\sim 95\%$ 且 $\text{PM}_{2.5} > 75\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; ③重度霾: 日均能见度为 $< 5\text{ km}$. 通过表 2 可以看出, 采样期间大部分为霾污染天气, 其中出现重度霾的天数为 15 d, $\text{PM}_{2.5}$ 平均质量浓度为 $(228.4 \pm 55.5)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 出现轻度霾的天数为 14 d, $\text{PM}_{2.5}$ 平均质量浓度为 $(124.9 \pm 22.5)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 清洁天气 $\text{PM}_{2.5}$ 平均质量浓度为 $(32.8 \pm$

$15.5)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 重度霾期间 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度平均值大约是清洁大气期间的 6.96 倍, 轻度灰霾期间 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度平均值是清洁大气期间的 3.81 倍.

$\text{PM}_{2.5}$ 中各水溶性无机离子的平均质量浓度随污染程度增强而增大. 观测期间除二次离子 SNA (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+) 外, Cl^- 和 Ca^{2+} 这 2 种离子浓度也较高, 是 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子的主要组分. 水溶性无机离子在不同污染程度下的质量浓度(WSIIs)如表 2 所示, 清洁大气、轻度霾、重度霾天气下 WSIIs 分别为 (12.8 ± 8.8) 、 (59.0 ± 22.8) 和 $(86.3 \pm 36.0)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的变化特征一致; 3 种污染程度下 SNA 分别占 WSIIs 浓度的 86.4%、82.8% 和 78.9%. WSIIs/ $\text{PM}_{2.5}$ 比值在清洁

大气、轻度霾和重度霾期间分别为 0.37、0.48 和 0.37,说明灰霾发生时,水溶性无机离子对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献比值随污染程度增加降低.

另外,本文对不同污染程度 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的浓度及相应期间各离子浓度占总水溶性无机离子质量浓度的百分比进行分析(图 2). 图 2(a) 表明,污染程度越严重,总离子浓度明显增加, Cl^- 、 NO_3^- 、

K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 浓度有明显增加. 从各离子占总离子浓度的百分比情况[图 2(b)] 来看,随污染程度增加, Cl^- 和 NO_3^- 浓度所占比例有明显增加,相反 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 浓度占总离子质量浓度的百分比在高浓度 $\text{PM}_{2.5}$ 中呈下降趋势,说明在严重污染期 NO_3^- 和 Cl^- 的快速增长对 $\text{PM}_{2.5}$ 的形成有较大的贡献.

表 2 清洁大气、轻度霾及重度霾期间 $\text{PM}_{2.5}$ 及各离子质量浓度水平¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Mass concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ and water-soluble ions/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$				
项目	总体采样期间	清洁大气	轻度霾	重度霾
样品数	32	3	14	15
$\text{PM}_{2.5}$	164.8 ± 77.3	32.8 ± 15.5	124.9 ± 22.5	228.4 ± 55.5
Na^+	0.59 ± 0.32	0.08 ± 0.07	0.58 ± 0.32	0.70 ± 0.24
NH_4^+	13.16 ± 8.34	2.47 ± 2.57	12.37 ± 5.82	16.03 ± 9.37
K^+	3.34 ± 6.54	0.28 ± 0.22	1.57 ± 0.76	5.59 ± 9.14
Mg^{2+}	0.25 ± 0.42	0.03 ± 0.02	0.12 ± 0.08	0.41 ± 0.57
Ca^{2+}	3.78 ± 2.73	0.50 ± 0.24	2.90 ± 2.21	5.24 ± 2.57
F^-	0.20 ± 0.16	0.02 ± 0.03	0.16 ± 0.13	0.27 ± 0.17
Cl^-	6.01 ± 3.98	0.51 ± 0.36	4.90 ± 1.28	8.15 ± 4.57
NO_3^-	22.50 ± 12.69	2.67 ± 2.40	20.73 ± 8.87	28.11 ± 12.72
SO_4^{2-}	17.52 ± 12.09	4.57 ± 4.71	15.69 ± 8.86	21.81 ± 13.74
$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	1.37 ± 0.49	0.79 ± 0.77	1.49 ± 0.45	1.39 ± 0.41
WSIIs	67.50 ± 36.08	12.80 ± 8.76	59.03 ± 22.82	86.34 ± 35.98
WSIIs/ $\text{PM}_{2.5}$	0.42 ± 0.15	0.37 ± 0.09	0.48 ± 0.19	0.37 ± 0.10

1) 数据为平均值 $\pm$ 标准差

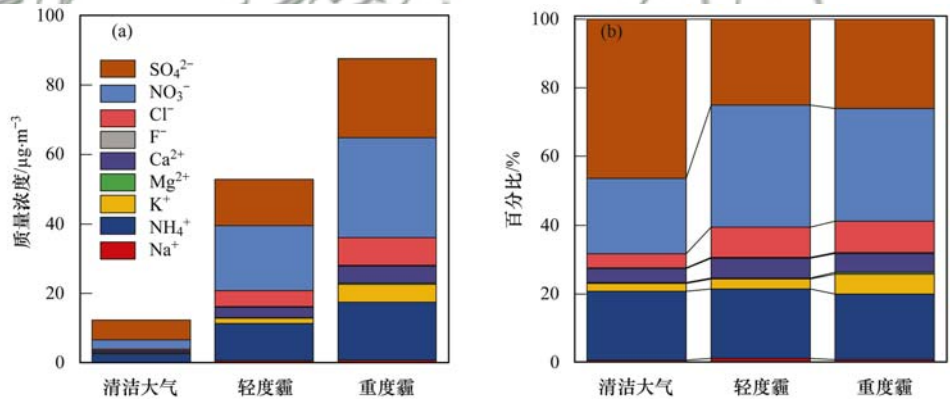


图 2 3 种不同污染条件下 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子质量浓度和相应时期各离子质量浓度占总离子质量浓度的百分比

Fig. 2 Accumulation of water-soluble ions and their contribution to WSIIs in clear air, mild haze, and severe haze

2.4 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子组分来源分析

2.4.1 相关性分析

通过分析离子间的相关性,可以对其在气溶胶中的结合方式进行初步探讨^[20]. Cl^- 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 K^+ 是霾期间水溶性离子的主要组分,本文着重分析这几种离子的存在形式,结果如表 3 所示. 霾期间 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 都有很好的相关性,相关系数为 0.94 和 0.89,可以推断 3 种二次离子在大气中的存在形式可能为

NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 . 计算得出 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 浓度比值为 4.12, NH_4^+ 与 NO_3^- 浓度比值为 1.86,表明 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 结合方式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 ,不存在 NH_4HSO_4 . K^+ 与 Cl^- 的相关系数为 0.85,说明这两种离子具有一定的同源性,生物质燃烧、化石燃料和矿物粉尘都是 K^+ 和 Cl^- 的排放源, Cl^- 还可以来自海盐. 但徐州属于内陆城市,基本不受海盐离子的影响,而徐州冬季采暖会燃烧大量化石燃料,排放较高

浓度的 Cl^- 和 K^+ . K^+ 与 Ca^{2+} 的相关性仅为 0.08, 说明 K^+ 来自矿物粉尘的可能性很小. 因此, 霾期间 K^+ 和 Cl^- 可能更多地受到生物质燃烧和化石燃料的影响.

表 3 霾期间主要水溶性离子的相关系数矩阵¹⁾

Table 3 Matrix of Correlation coefficients between the main water-soluble ions in the PM _{2.5} measurement during a haze period						
	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
NH_4^+	1					
K^+	-0.11	1				
Ca^{2+}	-0.23	0.08	1			
Cl^-	0.17	0.85**	0.29	1		
NO_3^-	0.89**	-0.02	-0.02	0.24	1	
SO_4^{2-}	0.94**	0.14	-0.19	0.37*	0.82**	1

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

2.4.2 SNA 三角图分布特征

SNA(NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^-) 是水溶性离子的主要组分, 本研究使用这 3 种离子的物质的量浓度绘制 SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+ 三角图, 结果如图 3. 清洁大气的样品分布在 SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+ 三角图的底部, NH_4^+ 所占百分比(质量分数)变化范围 63.2% ~ 68.6%, 平均值为 66.8%; NO_3^- 所占百分比范围 19.5% ~ 26.7%, 平均值为 24.2%; $\text{SO}_4^{2-}/2$ 所占百分比范围 5.0% ~ 11.8%, 平均值为 8.9%. NH_4^+ 和 NO_3^- 是清洁大气的主要离子, 主要以 NH_4NO_3 形式存在, 较少比例以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 存在. 轻度霾和重度霾时期 NH_4^+ 所占百分比变化范围分别为 58.8% ~ 68.8% 和 54.0% ~ 72.4%, 平均值分别为 62.0% 和 60.4%; NO_3^- 所占百分比范围分别为 20.2% ~ 35.4% 和 19.7% ~ 37.1%, 平均值为 30.9% 和 31.9%; $\text{SO}_4^{2-}/2$ 所占百分比范围分别为 4.7% ~ 10.9% 和 5.3% ~ 11.6%, 平均值为 7.0% 和 7.7%. 轻度霾和重度霾时期 3 种离子所占比例差别不大, NH_4^+ 和 $\text{SO}_4^{2-}/2$ 所占比例小于清洁大气, 而 NO_3^- 所占比例大于清洁大气, 两种不同霾程度下 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的存在形式与清洁大气时一致.

霾期间 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关系数为 0.82, 说明这两种离子在冬季的来源相似. 大气颗粒物中的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值可以用于比较固定源(如燃煤)和移动源(如机动车尾气)对大气中氮和硫的贡献量大小^[21]. 若 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值较高, 说明机动车排放对 SO_2 和 NO_x 的贡献大于燃煤; 反之说明燃煤对于 SO_2 和 NO_x 的贡献大于机动车^[22,23]. 发达国家大气污染物主要来自汽车尾气排放, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值一般大于 1. 我国大部分地区一般为 0.3 ~ 0.5^[24], 随着近年来城市机动车数量的迅速增加, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值也在不断增大. 本研究中, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值在

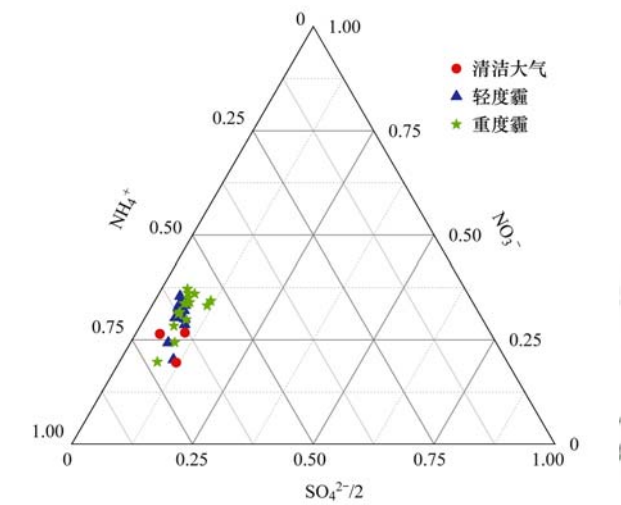


图 3 SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+ 三角图解
Fig. 3 Triangle diagram of SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+

霾发生时期(轻度霾:1.49, 重度霾:1.39)明显大于清洁大气时期(0.79), 说明与清洁期相比, 霾发生时期机动车尾气排放对水溶性组分的贡献明显大于燃煤排放. 根据表 1, 徐州冬季的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值(1.37)低于苏州(1.54)^[6]、上海(1.42)^[18], 高于南京(0.76)^[17]、乌鲁木齐(0.41)^[25]、天津(0.81)^[26], 与厦门^[14]相近, 说明目前机动车排放是徐州霾时期大气污染物的主要来源.

2.4.3 主成分分析

为了进一步了解各种污染源对 $\text{PM}_{2.5}$ 中各水溶性离子组分的贡献, 本研究使用 SPSS 19.0 对观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子进行主成分分析^[27], 主成分正交旋转因子荷载矩阵如表 4 所示. 3 个主成分因子共解释了水溶性无机离子来源的 96.33% (即“初始方差百分比”). 因子 1 解释了 47.45% 的变量, 其中 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的作用显著, 3 种离子主要来源于二次转化, NH_4^+ 来自粪便和化肥厂排放, NO_3^- 来自机动车尾气排放, SO_4^{2-} 来自燃煤排

放. 因子 2 中 K^+ 和 Cl^- 作用显著, 解释了离子来源的 30.70%, K^+ 和 Cl^- 来源于化石燃料和生物质燃烧, 因子 3 中 Ca^{2+} 作用显著, 污染来自土壤建筑扬尘.

表 4 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子组分的正交旋转因子荷载矩阵

Table 4 Varimax rotated factor loading matrix for water-soluble ions in $PM_{2.5}$			
项目	因子 1	因子 2	因子 3
NH_4^+	0.99	-0.01	-0.02
K^+	-0.03	0.98	0.02
Ca^{2+}	0.02	0.13	0.99
Cl^-	0.29	0.89	0.28
NO_3^-	0.94	0.05	0.17
SO_4^{2-}	0.94	0.24	-0.07
累积百分比/%	47.45	78.15	96.33
污染源	二次污染源	生物质燃烧、化石燃料	矿物扬尘

2.4.4 后向轨迹分析

$PM_{2.5}$ 及水溶性离子变化特征不仅受本地污染源的影响, 也受外来气团输送的影响^[27]. 仅仅从本地污染源排放的角度不能完全解释 $PM_{2.5}$ 和其水溶性无机离子的变化特征, 外来气流的输送会加重大

气污染^[25]. 本研究利用拉格朗日后向轨迹模型 (HYSPLIT-4), 结合美国国家海洋和大气管理局的 GDAS (全球同化数据) 资料. 分析霾时期到达徐州的气团运动轨迹, 进一步追踪污染物的来源.

图 4 为霾时期 500 m 高度处 48 h 气团后向轨迹图 (轻度霾和重度霾均采用当地时间上午 06:00 的数据, 共 29 条轨迹). 共分为 3 个聚类, 分别代表 3 个气团方向. 聚类 1 占 43.5%, $PM_{2.5}$ 平均值为 $172.9 \mu g \cdot m^{-3}$, 来自北偏东方向, 起源于唐山途经渤海、淄博, 最后到达徐州; 聚类 2 占 34.8%, $PM_{2.5}$ 平均值为 $209.8 \mu g \cdot m^{-3}$, 来自西北方向, 从蒙古国出发, 穿过内蒙古、山西省, 最后途经河南省到达徐州, 经过的距离比较长; 聚类 3 占 21.7%, $PM_{2.5}$ 平均值为 $201.9 \mu g \cdot m^{-3}$, 来自南部, 起源于湖北武汉, 经过安徽合肥到达徐州. 3 个聚类均属于中长距离传输, 在传输过程中来自各地的污染物 (SO_2 和 NO_x 等) 有充分的时间进行二次反应生成硫酸盐和硝酸盐, 并且北方冬季会有大量生物质燃烧, 产生的 K^+ 、 Cl^- 等可能随气团到达徐州.

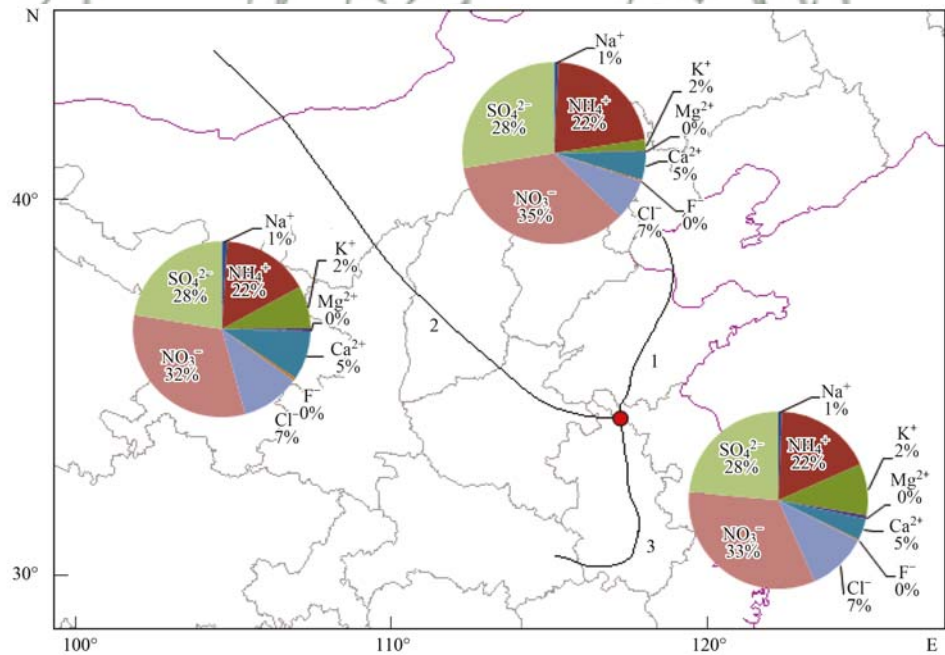


图 4 霾时期 48 h 后向轨迹图及水溶性离子质量百分比分布

Fig. 4 The 48 h backward trajectories of air mass arriving Xuzhou and the mass percentage of water-soluble ions associated with three air mass trajectory clusters

3 结论

(1) 徐州冬季总水溶性无机离子质量浓度平均值为 $(67.5 \pm 36.1) \mu g \cdot m^{-3}$, 占 $PM_{2.5}$ 的 40.9%, 其

中 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 是水溶性离子的主要组分. 随污染程度的增加, 各离子浓度增大, Cl^- 和 NO_3^- 浓度占总离子质量浓度比例有明显增加, 相反 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 浓度所占比例在高浓度 $PM_{2.5}$ 中呈下降

趋势.

(2) 霾期间 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值(轻度霾:1.49, 重度霾:1.39)明显大于清洁大气时期(0.79),说明霾发生期间机动车排放对 SO_2 和 NO_x 的贡献大于燃煤.

(3) 通过相关性分析和三角图分析得出,霾期间 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 三者的结合方式为 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 主要以 NH_4NO_3 形式存在. 主成分分析结果表明,霾期间主要污染物为 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 来源是二次转化. K^+ 、 Cl^- 和 Ca^{2+} 也有贡献, 来源为生物质燃烧、化石燃料和矿物扬尘.

(4) 根据后向轨迹模型,霾期间气团主要从东北、西北和南方经过中长距离传输到达徐州,传输过程中 SO_2 和 NO_x 转化为 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 并携带生物质燃烧产物 K^+ 、 Cl^- 到达徐州.

参考文献:

- [1] 郭新彪, 魏红英. 大气 $\text{PM}_{2.5}$ 对健康影响的研究进展[J]. 科学通报, 2013, 58(13): 1171-1177.
Guo X B, Wei H Y. Progress on the health effects of ambient $\text{PM}_{2.5}$ pollution[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(13): 1171-1177.
- [2] 刀谓, 张霖琳, 王超, 等. 京津冀冬季与夏季 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 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.
- [3] 唐喜斌, 黄成, 楼晟荣, 等. 长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究[J]. 环境科学, 2014, 35(5): 1623-1632.
Tang X B, Huang C, Lou S R, et al. Emission factors and PM chemical composition study of biomass burning in the Yangtze River Delta Region[J]. Environmental Science, 2014, 35(5): 1623-1632.
- [4] 王晓琦, 周颖, 程水源, 等. 典型城市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ during winter in typical cities[J]. China Environmental Science, 2016, 36(8): 2289-2296.
- [5] 张礁石, 陆亦怀, 桂华侨, 等. APEC 会议前后北京地区 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征及气象影响因素[J]. 环境科学研究, 2016, 29(5): 646-653.
Zhang J S, Lu Y H, Gui H Q, et al. Variations of $\text{PM}_{2.5}$ pollution and related meteorological factors before and after the 2014 APEC conference in Beijing [J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(5): 646-653.
- [6] 王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的季节变化及来源分析[J]. 环境科学, 2016, 37(12): 4482-4489.
Wang N F, Chen Y, Hao Q J, et al. Seasonal variation and source analysis of the water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Suzhou[J]. Environmental Science, 2016, 37(12): 4482-4489.
- [7] 王璐, 刘子锐, 温天雪, 等. 海南三亚大气颗粒物中水溶性无机离子浓度及其粒径分布特征[J]. 环境科学, 2017, 38(4): 1298-1306.
Wang L, Liu Z R, Wen T X, et al. Characteristics of the size distribution of water soluble inorganic ions in Sanya, Hainan[J]. Environmental Science, 2017, 38(4): 1298-1306.
- [8] 王璐, 温天雪, 苗红妍, 等. 太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3249-3257.
Wang L, Wen T X, Miao H Y, et al. Concentrations and size distributions of water-soluble inorganic ions in aerosol particles in Taiyuan, Shanxi[J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3249-3257.
- [9] 孟琛琛, 王丽涛, 张芬芬, 等. 邯郸市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子污染特征及来源解析[J]. 环境科学学报, 2015, 35(11): 3443-3451.
Meng C C, Wang L T, Zhang F F, et al. Pollution characteristics and source apportionment of water soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Handan City [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(11): 3443-3451.
- [10] 李英红. 兰州市大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)化学成分污染特征及来源分析[D]. 兰州: 兰州大学, 2015.
Li Y H. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric fine particles in Lanzhou city [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2015.
- [11] 韩艳妮. 农村大气气溶胶化学组成、粒径分布与吸湿性能研究[D]. 西安: 中国科学院研究生院(地球环境研究所), 2016.
Han Y N. Composition, size distribution and hygroscopicity of atmospheric aerosol in rural areas [D]. Xi'an: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Earth Environment), 2016.
- [12] 王曼婷, 朱彬, 王红磊, 等. 长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征[J]. 环境科学, 2015, 36(7): 2337-2345.
Wang M T, Zhu B, Wang H L, et al. Composition and regional characteristics of atmosphere aerosol and its water soluble ions over the Yangtze River delta region in a winter haze period[J]. Environmental Science, 2015, 36(7): 2337-2345.
- [13] 汤莉莉, 汤蕾, 花艳, 等. 苏南三市秋冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子和元素特征及源解析[J]. 大气科学学报, 2015, 38(5): 686-693.
Tang L L, Tang L, Hua Y, et al. Characteristics and source apportionment of water-soluble ions and elements in $\text{PM}_{2.5}$ in three cities of South Jiangsu in autumn and winter [J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2015, 38(5): 686-693.
- [14] 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2016, 36(7): 1947-1954.
Zhang Z W, Hu G R, Yu R L, et al. Characteristics and sources apportionment of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ of Xiamen City, China[J]. China Environmental Science, 2016, 36(7): 1947-1954.

- [15] 杨书申, 宋晓焱, 郑明凯, 等. 郑州市灰霾天气过程 $PM_{2.5}$ 水溶性无机离子污染分析[J]. 安全与环境学报, 2016, **16**(6): 348-353.
Yang S S, Song X Y, Zheng M K, *et al.* Characteristic features of the water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ in the process of a severe haze episode in Zhengzhou[J]. Journal of Safety and Environment, 2016, **16**(6): 348-353.
- [16] Hsu C Y, Chiang H C, Chen M J, *et al.* Ambient $PM_{2.5}$ in the residential area near industrial complexes: spatiotemporal variation, source apportionment, and health impact[J]. Science of the Total Environment, 2017, **590-591**: 204-214.
- [17] Zhou D R, Li B, Huang X, *et al.* The impacts of emission control and regional transport on $PM_{2.5}$ ions and carbon components in Nanjing during the 2014 Nanjing youth Olympic Games[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2017, **17**(3): 730-740.
- [18] Ming L L, Jin L, Li J, *et al.* $PM_{2.5}$ in the Yangtze River Delta, China: chemical compositions, seasonal variations, and regional pollution events[J]. Environmental Pollution, 2017, **223**: 200-212.
- [19] 刘晓慧, 朱彬, 高晋徽, 等. 长江三角洲地区霾判别方法的对比分析[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3239-3246.
Liu X H, Zhu B, Gao J H, *et al.* Comparative analysis methods of haze distinction over Yangtze River delta region [J]. Environmental Science, 2014, **35**(9): 3239-3246.
- [20] 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 等. 2012~2013 年间北京市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 768-773.
Yang D Y, Liu B X, Zhang D W, *et al.* Correlation, seasonal and temporal variation of water-soluble ions of $PM_{2.5}$ in Beijing during 2012-2013[J]. Environmental Science, 2015, **36**(3): 768-773.
- [21] 林瑜, 叶芝祥, 杨怀金, 等. 成都市西南郊区春季大气 $PM_{2.5}$ 的污染水平及来源解析[J]. 环境科学, 2016, **37**(5): 1629-1638.
Lin Y, Ye Z X, Yang H J, *et al.* Pollution level and source apportionment of atmospheric particles $PM_{2.5}$ in Southwest Suburb of Chengdu in spring [J]. Environmental Science, 2016, **37**(5): 1629-1638.
- [22] 钱文惟, 朱彬, 王红磊, 等. 使用 RCFP-IC 对南京市不同污染状况下 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的观测分析[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(10): 3300-3308.
Qian W W, Zhu B, Wang H L, *et al.* Observational analysis of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ by using RCFP-IC under various conditions of air pollution in Nanjing [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(10): 3300-3308.
- [23] Cheng H R, Gong W, Wang Z W, *et al.* Ionic composition of submicron particles ($PM_{1.0}$) during the long-lasting haze period in January 2013 in Wuhan, central China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, **26**(4): 810-817.
- [24] 郭照冰, 包春晓, 陈天蕾. 北京奥运期间气溶胶中水溶性无机离子浓度特征及来源解析[J]. 大气科学学报, 2011, **34**(6): 683-687.
Guo Z B, Bao C X, Chen T L. Mass concentration characteristics and source apportionment of water-soluble inorganic ions in aerosol in Beijing during 2008 Beijing Olympic Games [J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2011, **34**(6): 683-687.
- [25] 赵克蕾, 刘新春, 陆辉, 等. 乌鲁木齐冬季大气细颗粒物水溶性离子特征及来源[J]. 中国沙漠, 2015, **35**(3): 707-714.
Zhao K L, Liu X C, Lu H, *et al.* Characteristics and sources of water-soluble ions of $PM_{2.5}$ in winter in Urumqi [J]. Journal of Desert Research, 2015, **35**(3): 707-714.
- [26] 姚青, 韩素芹, 蔡子颖. 2011 年冬季天津 $PM_{2.5}$ 及其二次组分的污染特征分析[J]. 环境化学, 2013, **32**(2): 313-318.
Yao Q, Han S Q, Cai Z Y. Pollution characteristics of $PM_{2.5}$ and secondary components in the winter in Tianjin [J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(2): 313-318.
- [27] 李皓, 樊曙先, 张悦, 等. 南京市市区郊区大气 PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的分布特征及影响因素[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(1): 60-68.
Li H, Fan S X, Zhang Y, *et al.* Characteristics and influence factors of PAHs in PM_{10} and $PM_{2.5}$ in urban and suburban Nanjing, China [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(1): 60-68.

CONTENTS

Development of a Non-Road Mobile Source Emissions Inventory for Tianjin	ZHANG Yi, Andre Michel, LI Dong, <i>et al.</i> (4447)
Spatial Simulation of Black Carbon Concentrations Based on a Land Use Regression Model and Mobile Monitoring over Shanghai, China	PENG Xia, SHE Qian-nan, LONG Ling-bo, <i>et al.</i> (4454)
Characteristics and Sources of Elements of a PM ₁₀ Measurements from a Typical Industrial City in Eastern Hubei Province	ZHAN Chang-lin, ZHANG Jia-quan, ZHENG Jing-ru, <i>et al.</i> (4463)
Characteristics and Source Identification of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} Measurements During Summer and Fall in Changzhou	YE Zhao-lian, LIU Jia-shu, LI Qing, <i>et al.</i> (4469)
Characteristics and Sources of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter During Winter in Xuzhou	FAN Mei-yi, CAO Fang, ZHANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (4478)
Physicochemical Properties and Sources of Atmospheric Particulate Matter During Pollution Monitoring in Nanning, China	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, LI Hong-jiao, <i>et al.</i> (4486)
Concentration and Size Distribution Characteristics of Culturable Bioaerosols at Various Air Quality Levels During Fall and Winter in Xi'an, China	LI Wan-xin, LU Rui, XIE Zheng-sheng, <i>et al.</i> (4494)
Distribution Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter and Nutrients from the Yellow Sea and Bohai Sea in Autumn	TANG Yong, SUN Yu-yan, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (4501)
Characteristics and Risks of Heavy Metals Content in Surface Sediment of Tidal Flat Areas in Eastern China	ZHANG Ming, BAO Zhen-yu, CHEN Guo-guang, <i>et al.</i> (4513)
Heavy Metals in Sediments from the Haizhou Bay Marine Ranching Based on Geochemical Characteristics	LI Da-peng, ZHANG Shuo, ZHANG Zhong-fa, <i>et al.</i> (4525)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Water of the Niyang River Basin	ZHANG Tao, CAI Wu-tian, LI Ying-zhi, <i>et al.</i> (4537)
Vertical Distribution Characteristics of Fe and Mn in Subtropical Reservoirs During Summer	YANG Si-yuan, ZHAO Jian, YU Hua-zhang, <i>et al.</i> (4546)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water in the Liaohe River Basin, China	ZHANG Xiao-jiao, BAI Yang-wei, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4553)
Effects of Optimized Fish Farming on the Sediment Nutrients of Eastern Lake Taihu	HE Xiao-wei, CHU Yu, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4562)
Responses of the Benthic Diatom Community to Nutrients and the Identification of Nutrient Thresholds in Three Aquatic Ecoregions of the Huntai River, Northeast China	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4570)
Impacts of Environmental Conditions on the Soaking Release of Nitrogen and Phosphorus from <i>Cynodon dactylon</i> (Linn.) Pers. in the Water-level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	XIAO Li-wei, ZHU Bo (4580)
Effects of Soil Microbial Diversity on the Phosphate Fraction in the Rhizosphere of <i>Phragmites communis</i> in the Yeyahu Wetland in Beijing, China	TENG Ze-dong, LI Min, ZHU Jing, <i>et al.</i> (4589)
Nitrification and Denitrification Potential of Benthic Sediments in a Suburban Stream under Intense Human Disturbance Scenarios	LI Ru-zhong, ZHENG Xia, GAO Su-di, <i>et al.</i> (4598)
Distribution of External Phosphorus in the Sedimentary Phosphorus forms Under Different Disturbances	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, TANG Xin-yu, <i>et al.</i> (4607)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on the Mechanism of Nitrogen Removal in Polluted River Water	WANG Hao, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (4617)
Zero-Valent Iron (ZVI) Activation of Persulfate (PS) for Oxidation of Arsenic (V) Form Aqueous Solutions	ZHOU Zi-mai, DENG Wen-na, YANG Yi-lin, <i>et al.</i> (4623)
Removal of Antimony from Water by Nano Zero-Valent Iron/Activated Carbon Composites	JIANG Ting, BAO Yue, LI Wei, <i>et al.</i> (4632)
Effect of the Flow Patterns of Main-stream Reactors on the Efficiency of Nitrification Enhancement with Bioaugmentation	YU Li-fang, DU Qian-qian, ZHANG Ru, <i>et al.</i> (4641)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance and the Extracellular Polymeric Substance (EPS) in a Sequencing Batch Reactor (SBR)	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (4648)
Effects of Temperature on Shortcut Nitrification and Nitrification Activity of Nitrification in an Intermittent Aeration Sequencing Batch Reactor	LIU Hong, PENG Yong-zhen, LU Jiong-yuan, <i>et al.</i> (4656)
Nitrite Type Denitrifying Phosphorus Removal Capacity of Cycle Activated Sludge Technology Processes Under Different Inducing Patterns	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (4664)
Laboratory-scale CANON Processes Applied to Wastewater Treatment Plants	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (4673)
Effects of Magnetic Activated Carbon with Different Particle Sizes on Sludge Granulation in a SBR System	XIN Xin, GUAN Lei, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (4679)
Storage and Reactivation of Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) Sludge at Room Temperature	HUANG Jia-lu, WANG Xiao-long, GAO Da-wen (4687)
Microbial Population Dynamics During Sludge Granulation in a Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal System	GAO Jing-feng, WANG Shi-jie, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (4696)
Anaerobic Reduction Process Characteristics and Microbial Community Analysis for Sulfate and Fe(II) EDTA-NO ₃ /Fe(III) EDTA	ZHANG Yu, WAN Fang, ZHOU Ji-ti (4706)
Treatment Efficiency and Microbial Community Diversity in a Magnetic Field Enhanced Sequencing Batch Reactor (SBR)	GENG Shu-ying, FU Wei-zhang, WANG Jing, <i>et al.</i> (4715)
Molecular Research of Acid-Generating Microbial Communities in Abandoned Ores in the Waste Dump of an Iron Mine in Anhui Province	DU Ze-rui, HAO Chun-bo, PEI Li-xin, <i>et al.</i> (4725)
Microbial Community Diversity and Differences in Cellar water of Typical Rainwater Harvesting Area	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (4733)
Impact of the Biodegradation of 6:2 Fluorotelomer Alcohol on the Bacterial Community Structure of Surface Sediment	WANG Dan, HOU Zhen, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4747)
Degradation Process of Exogenous Naphthenic Acids and Their Effects on Microbial Community Structure in Soil	LIU Yan-qiu, ZHAO Yan-ran, LIU Meng-jiao, <i>et al.</i> (4756)
Identification and Nitrogen Removal Characteristics of the Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterial Strain DK1	MU Dong-yang, JIN Peng-fei, PENG Yong-zhen, <i>et al.</i> (4763)
Mercury Release Flux and Its Influencing Factors Under Four Typical Vegetation Covers at Jinyun Mountain, Chongqing	YANG Guang, SUN Tao, AN Si-wei, <i>et al.</i> (4774)
Short-term Effects of Nitrogen Deposition on CO ₂ and CH ₄ Fluxes from Wetlands in the Minjiang River Estuary	LI Dong-dong, TONG Chuan, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (4782)
Effects of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from a Rice-Rapeseed Crop Rotation	SHI Jiang-lai, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> (4790)
Assessment of Pollution, Sources, and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil from Urban Parks in Xi'an City, China	ZHOU Yan, LU Xin-wei (4800)
Spatial Distribution of Soil Particles and Heavy Metals Under Different Psammophilic Shrubs in the Ulan Buh Desert	DAI Yu-jie, GUO Jian-ying, DONG Zhi, <i>et al.</i> (4809)
Effects of UV-B Radiation on Soil Carbon and Nitrogen Transformation under Different Soil Moisture Contents from Two Paddy Fields	JIANG Meng-die, WANG Qiu-min, XU Peng, <i>et al.</i> (4819)
Various effects on the Abundance and Composition of Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Soils in Karst Shrub Ecosystems	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (4828)
Remediation of Cd/Ni Contaminated Soil by Biochar and Oxalic Acid Activated Phosphate Rock	DUAN Ran, HU Hong-qing, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (4836)
Effects of Repeated Freezing and Thawing and High Temperature Aging on the Solidification and Stabilization of Arsenic Contaminated Soil	YANG Jie, QIAN Zhao-qiu, WANG Jing (4844)
Evaluation of the Combined Removal of Heavy Metals by Saponin and Citric Acid from Municipal Sewage Sludges and Metal Stability Features	YE Tao, HUANG Li, ZHANG Ke-qiang, <i>et al.</i> (4850)
Interactions between Goethite and Humic Acid and the Stability of Goethite-Humic Acid Complex	WANG Rui, ZHU Chao-ju, XIANG Wen-jun, <i>et al.</i> (4860)
Contents and Health Risks of Organic Phosphorus Esters in Plastic Runway Products	YIN Hong-ling, LIU Qin, LIAO Lin-qun, <i>et al.</i> (4868)
Effects on Physico-chemical Parameters of Glycoside Hydrolase Family 6 Genes During Composting of Agricultural Waste	CHEN Yao-ning, GOU Yu, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4874)
Effect of the Food to Mass Ratio and Hydraulic Retention Time on Hydrogen Production from Fruit and Vegetable Waste	LI Biao, KONG Xiao-ying, LI Lian-hua, <i>et al.</i> (4882)
Comment on Sensitivity Analysis Methods for Environmental Models	CHEN Wei-ping, TU Hong-zhi, PENG Chi, <i>et al.</i> (4889)