

 方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.3
第40卷 第3期

目次

2014~2017北京市气象条件和人为排放变化对空气质量改善的贡献评估.....尹晓梅,李梓铭,熊亚军,乔林,邱雨露,孙兆彬,寇星霞(1011)

利用多元线性回归方法评估气象条件和控制措施对APEC期间北京空气质量的影响.....李颖若,汪君霞,韩婷婷,王焱,何迪,权维俊,马志强(1024)

京津冀郊区站点秋冬季大气PM_{2.5}来源解析.....王彤,华阳,许庆成,王书肖(1035)

四川省典型工业行业PM_{2.5}成分谱分析.....冯小琼,陈军辉,熊文朋,梅林德,徐雪梅,尹寒梅,范武波,姜涛,钱骏,叶宏(1043)

典型物流城市2016年冬季2次污染过程PM_{2.5}污染特征及来源解析.....赵雪艳,杨文,王静,刘盈盈,白雯宇,徐艳萍,王歆华,白志鹏(1052)

沈阳市采暖期与非采暖期空气PM_{2.5}污染特征及来源分析.....张显,田莎莎,刘盈盈,赵雪艳,余浩,张辉,陈莉,王歆华(1062)

新乡冬季PM_{2.5}中金属元素与水溶性离子年际变化及其来源解析.....闫广轩,雷豪杰,张靖雯,唐明双,张佳羽,曹治国,李云蓓,王跃思,樊静,李虎(1071)

烟台市环境受体PM_{2.5}四季污染特征与来源解析.....刘童,王晓军,陈倩,温杰,黄渤,朱红霞,田瑛泽,冯银厂(1082)

常州市冬季PM_{2.5}中类腐殖质昼夜特征分析.....顾远,李清,黄雯倩,赵竹子,马帅帅,叶招莲(1091)

西北某电子垃圾拆解厂室内外重金属污染特征及暴露风险.....曹红梅,赵留元,穆熙,李尧捷,毛潇萱,黄韬,马建民,高宏(1101)

京津冀一次污染过程的星地同步动态监测分析.....邱昀,李令军,姜磊,王新辉,赵文慧,张立坤,鹿海峰(1111)

中国城市O₃浓度时空变化特征及驱动因素.....黄小刚,赵景波,曹军骥,宋永永(1120)

基于卫星和地面观测的2013年以来我国臭氧时空分布及变化特征.....张倩倩,张兴赢(1132)

舟山市臭氧污染分布特征及来源解析.....王俏丽,董敏丽,李素静,吴成志,王刚,陈必新,李伟,高翔,叶荣民(1143)

中国建筑涂料使用VOCs排放因子及排放清单的建立.....高美平,邵霞,聂磊,王海林,安小栓(1152)

异戊二烯和甲苯二次有机硫踪物的臭氧非均相氧化.....黄亚娟,曹罡,朱荣淑,欧阳峰(1163)

兰州市农牧业源氨排放清单及其时空分布特征.....栗世学,郭文凯,何昕,朱玉凡,陈强(1172)

成都次降水稳定氢氧同位素特征及水汽来源分析.....胡月,刘国东,孟玉川,张文江,夏成城(1179)

基于TBL模型的闽江口围垦养虾塘水-大气界面CO₂扩散通量估算.....张逸飞,杨平,赵光辉,李玲,谭立山,全川(1188)

渤海和北黄海有色溶解有机物(CDOM)的分布特征和季节变化.....刘兆冰,梁文健,秦礼萍,唐建辉(1198)

思林水库荧光溶解性有机质的特征、来源及其转化动力学.....劳心宇,原杰,刘瑜, Khan M. G. Mostofa(1209)

厦门湾海滩微塑料污染特征.....刘启明,梁海涛,锡桂莉,胡欣,葛健(1217)

高分辨率监测下的漓江省里断面生物地球化学特征分析.....王奇岗,肖琼,赵海娟,王健力,郭永丽,张清华(1222)

鲜水河断裂带拉花盆地地下水化学特征及控制因素.....何锦,张幼宽,赵雨晴,韩双宝,刘元晴,张涛(1236)

成都市锦江表层水和沉积物中有机磷酸酯的污染特征.....吴迪,印红玲,李世平,王增武,邓旭,罗怡,罗林(1245)

丹江口库区表层浮游细菌群落组成与PICRUS1功能预测分析.....张菲,田伟,孙峰,陈彦,丁传雨,庞发虎,姚伦广,李玉英,陈兆进(1252)

蓝藻水华对太湖水柱反硝化作用的影响.....刘志迎,许海,詹旭,朱广伟,秦伯强,张运林(1261)

基于微生物生物完整性指数的城市河道生态系统健康评价.....苏瑛,许育新,安文浩,王云龙,何振超,楼颖雯,沈阿林(1270)

生物炭添加对湿地植物菖蒲根系通气组织和根系泌氧的影响.....黄磊,梁根坤,梁岩,罗星,陈玉成(1280)

城市不同材料屋面径流的污染负荷特性.....何湖滨,陈诚,林育青,严晗璐,董建玮,陈求稳(1287)

BiOCl-(NH₄)₃PW₁₂O₄₀复合光催化剂制备及其光催化降解污染物机制.....张文海,吉庆华,兰华春,李静(1295)

微米铁复合生物碳源对地下水中1,2-二氯乙烷的高效去除.....吴乃瑾,宋云,魏文侠,王海见,孙仲平(1302)

鸟粪石天然沸石复合材料对水中铅离子的去除.....邓曼君,王学江,成雪君,景焕平,赵建夫(1310)

Ca/Mg负载改性渣渣生物炭对水中磷的吸附特性.....易蔓,李婷婷,李海红,黄巧,杨金娥,陈玉成,杨志敏(1318)

两种生物炭的制备及其对水溶液中四环素去除的影响因素.....程扬,沈启斌,刘子丹,杨小莹,张太平,廖志钟(1328)

静止和水动力扰动状态下铅改性沸石添加对河道底泥磷迁移转化的影响.....俞阳,林建伟,詹艳慧,何思琪,吴小龙,王艳,赵钰颖,林莹,刘鹏茜(1337)

4种磺胺类药物及乙酰化代谢物在污水处理厂的去除及机制.....王大鹏,张烟,颜昌宙(1347)

以膜分离为主的物化法对城市污水中污染因子的去除特性分析.....徐婷,李勇,朱怡嘉,薛梦婷,汤同欢(1353)

进水氨氮浓度对生物除磷颗粒系统的影响.....李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰(1360)

除磷亚硝化颗粒工艺启动及性能恢复.....李海玲,李冬,张杰,刘博(1367)

CAST工艺高温短程硝化的实现及其除磷性能.....马娟,杨蕊春,俞小军,周猛,陈永志(1375)

不同曝气量和好氧时间下SPNDPR系统处理低C/N城市污水的脱氮除磷性能.....袁梦飞,于德爽,巩秀珍,王晓霞,陈光辉,杜世明,甄建园(1382)

ABR除碳-亚硝化耦合厌氧氨氧化处理城市污水.....李田,曹家炜,谢凤莲,沈耀良,吴鹏,宋吟玲(1390)

室温低氨氮基质单级自养脱氮颗粒污泥启动效能与污泥特性.....谢璐琳,王建芳,钱飞跃,张泽宇,沈耀良,齐泽坤(1396)

不同种泥的厌氧氨氧化反应器的启动及动力学特征.....任君怡,陈林艺,李慧春,秦玉洁,姜雁,王桐屿,周少奇(1405)

降温过程中生物膜CANON反应器的运行特征.....付昆明,廖敏辉,周厚田,付巢,姜婍,仇付国,曹秀芳(1412)

IEM-UF同步分离反硝化系统脱氮特性及种群结构分析.....刘子奇,张岩,马翔山,张博康,曹孟京,陈昌明(1419)

温度对硝化杆菌(Nitrobacter)活性动力学影响.....于雪,孙洪伟,李维维,祁国平,马娟,陈永志,吕心涛(1426)

零价铁和微波预处理组合强化污泥厌氧消化.....牛雨彤,刘吉宝,马爽,李亚明,解立平,魏源送,孟晓山(1431)

牛粪堆肥系统环境因子对抗性基因的影响.....彭磊,王科,谷月,王爱杰(1439)

环境因子对土壤微生物呼吸及其温度敏感性变化特征的影响.....张彦军,郭胜利(1446)

三峡库区典型微生物土壤呼吸及其组分对模拟酸雨的反应.....李一凡,王玉杰,王彬,王云琦(1457)

三峡库区柑橘园施肥量对土壤氮淋失及残留量的影响.....王甜,黄志霖,曾立雄,肖文发,宋文梅(1468)

长期施肥下水稻根际和非根际土壤微生物碳源利用特征.....宁赵,程爱武,唐海明,葛体达,邓扬悟,苏以荣,陈香碧(1475)

不同碳负荷梯度下稻田土壤有机碳矿化特征.....童瑶瑶,王季斐,祝贞科,邓扬悟,陈珊,葛体达,袁红朝,吴金水(1483)

桂林市仙喀斯特湿地水位梯度下不同植物群落土壤有机碳及其组分特征.....徐广平,李艳琼,沈育伊,张德楠,孙英杰,张中峰,周龙武,段春燕(1491)

缙云山4种森林植被土壤团聚体有机碳分布特征.....王富华,吕盛,黄容,高明,王子芳,徐畅(1504)

大气污染对居民健康影响研究进展.....秦耀辰,谢志祥,李阳(1512)

《环境科学》征订启事(1042) 《环境科学》征稿简则(1162) 信息(1208, 1235, 1286)

典型物流城市 2016 年冬季 2 次污染过程 PM_{2.5} 污染特征及来源解析

赵雪艳¹, 杨文¹, 王静¹, 刘盈盈¹, 白雯宇¹, 徐艳萍^{2*}, 王歆华^{1*}, 白志鹏¹

(1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 临沂市环境监测站, 临沂 276000)

摘要: 为研究典型物流城市临沂市冬季重污染天气过程中 PM_{2.5} 化学组分特征, 探讨污染成因, 于 2016 年 12 月 ~ 2017 年 1 月在 6 个采样点连续采集 28 d 的 PM_{2.5} 样品, 并对其离子、元素、碳组分进行分析. 采样期间 PM_{2.5} 质量浓度均值 (145.2 ± 87.8) μg·m⁻³, 日均值超标率为 82%; 2 次污染过程中 PM_{2.5} 均值浓度分别为 (187.3 ± 79.8) μg·m⁻³ 和 (205.3 ± 92.0) μg·m⁻³, 为《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 年均二级标准的 5.4 和 5.9 倍. 化学组分质量重构结果显示二次无机离子 (SNA) 是冬季 PM_{2.5} 的主要组分 (所占质量分数为 51.2%), 其次为有机物 OM (23.8%), 再次为矿物尘 MIN (12.7%). 结合污染过程中化学组分的变化趋势和累积速率发现, 第 1 个污染过程中 SNA 和 OM 是引起 PM_{2.5} 浓度增加的原因之一, 第 2 个污染过程中 SNA 是导致污染的主因, 硫氧化率 (SOR)、氮氧化率 (NOR) 和 OC/EC 比值的日均变化趋势进一步验证了该结论. PMF 源解析结果表明, 临沂市冬季大气 PM_{2.5} 的首要源类为二次颗粒物和生物质燃烧混合源 (分担率 50.0%), 其次为燃煤源 (16.8%)、机动车 (12.9%) 和城市扬尘 (10.0%), 再次为工业源 (5.3%) 和土壤尘 (5.0%). 2 次污染过程中二次颗粒物的贡献较之冬季平均有明显增加, 说明不利气象条件下二次颗粒物的生成、累积是导致重污染期形成的主因.

关键词: 重污染; PM_{2.5}; 二次颗粒物; 正矩阵因子分解法 (PMF); 物流城市

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)03-1052-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201806191

Source Apportionment and Pollution Characteristics of PM_{2.5} During the Two Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2016 in a Typical Logistics City

ZHAO Xue-yan¹, YANG Wen¹, WANG Jing¹, LIU Ying-ying¹, BAI Wen-yu¹, XU Yan-ping^{2*}, WANG Xin-hua^{1*}, BAI Zhi-peng¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Linyi Environmental Monitoring Station, Linyi 276000, China)

Abstract: To characterize the chemical composition of PM_{2.5} and the formation of pollution during a heavy pollution episode in the winter in a typical logistics city, PM_{2.5} samples were collected from December 2016 to January 2017 at six sampling sites, and the water-soluble ions, elements, and carbon components were determined. The results showed that the average concentration of PM_{2.5} was (145.2 ± 87.8) μg·m⁻³ during the whole sampling period, of which 82% of daily average concentrations were above class II of the national standards. The average concentrations of PM_{2.5} during the two heavy pollution episodes were (187.3 ± 79.8) and (205.3 ± 92.0) μg·m⁻³, which were 5.4 and 5.9 times, respectively, as high as class II of the national standard. The results of the chemical composition of the PM_{2.5} showed that secondary water-soluble inorganic ions (SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺) were the main components of PM_{2.5} in winter (51.2% of PM_{2.5} mass concentration), followed by organic matter (OM, 23.8%), and mineral dust (12.7%). Combined with the change trend and accumulation rate of chemical components during the pollution episode, we discovered that the increasing of SNA and OM led to PM_{2.5} pollution in the first episode, while the growth of SNA caused the second pollution episode. This was further verified by the synchronous change of SOR, NOR, and the OC/EC ratio. PMF analysis indicated that mixed sources of secondary particulate matter and biomass combustion (50.0%), coal combustion (16.8%), vehicles (12.9%), fugitive dust (10.0%), industry (5.3%) and soil dust (5.0%), were the main sources of PM_{2.5} of Linyi city in the winter. Compared with the average concentration over the whole sampling period, the contribution of secondary particles during the two pollution episodes was significantly increased. This indicates that the formation and accumulation of secondary particulate matter under static and humid meteorological conditions were the main influencing factors during the heavy pollution episodes.

Key words: heavy pollution episode; PM_{2.5}; secondary particulate matter; positive matrix factorization (PMF); logistics city

近年来我国重污染天气频发^[1], 特别是在秋冬季. PM_{2.5} 会对人体健康造成严重危害^[2], 已引起公众的广泛关注. 目前, 国内外对大气重污染的成因、机理及来源开展了较多的研究, 大气重污染的成因主要分外因和内因两个因素, 外因主要指稳定的大气层结、静风、高湿以及异常的气象条件 (如 2013 年超级厄尔尼诺现象) 等不利的气象条件^[3,4],

内因则是指污染源排放的 SO₂、NO_x 等一次前体物向二次颗粒物的快速转化^[5,6]. 京津冀区域已开展

收稿日期: 2018-06-22; 修订日期: 2018-09-06

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项 (201309010, 201409014); 国家科技支撑计划项目 (2013BAK12B08)

作者简介: 赵雪艳 (1988 ~), 女, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为大气颗粒物来源解析, E-mail: zhaoxy@craes.org.cn

* 通信作者, E-mail: ypxu2000@163.com; wangxh@craes.org.cn

了较多针对大气污染过程的研究, Wang 等^[7]的研究发现 2013 年冬北京重污染过程主要是排放的一次污染物在稳定、高湿的气象条件下积累并快速转化为二次颗粒物所致. 天津 2014 年冬季一次典型的重污染过程成因分析发现颗粒物浓度快速增高与水溶性无机离子, 特别是二次离子浓度激增密切相关^[8]. 贾佳等^[9]探讨了京津冀区域 2014~2016 年间 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征, 发现重污染期间 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 质量浓度明显增加, 是导致冬季 PM_{2.5} 浓度迅速上升的主要原因之一, 高韩钰等^[10]针对北京南郊水溶性离子的污染特征研究也得到了同样的结论.

临沂市位于山东省东南部, 是国内典型的物流城市, 2016 年临沂市机动车保有量高达 247 万辆, 其中, 载货汽车 51 万辆, 居山东省首位^[11]. 2016 年临沂市 PM_{2.5} 年均浓度 67 μg·m⁻³, 超过《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 二级标准 0.9 倍, 污染严重. 临沂市重污染天气集中在冬季. 山东省济南市^[12,13]、菏泽市^[14]等地已开展了针对重污染过程的相关研究, 但是临沂市有关大气重污染过程的研究仍然空白, 亟需针对性地探索临沂大气重污染过程中 PM_{2.5} 的污染特征、形成机制和来源, 以便更好地完善大气污染控制措施. 本研究应用手工法采集了 2016 年临沂冬季的 PM_{2.5} 样品, 并对其化学成分进行分析, 通过捕捉到的 2 个污染过程中 PM_{2.5} 及其化学组分的变化特征, 并使用 PMF 模型解析出 PM_{2.5} 的来源, 分析冬季重污染的成因, 以期对临沂市 PM_{2.5} 污染防治提供参考.

1 材料与方法

1.1 采样方法

综合考虑功能区分布、区域主导风向和人口密集程度, 结合现有监测点位, 在临沂大学、兰山区政府、河东区政府、高新区翠湖嘉园、汤庄办事处、经济技术开发区 6 个点位布设采样点, 采样点周围无高大建筑物, 无明显的局地污染源. 于 2016 年 12 月 11 日~2017 年 1 月 9 日连续 28 d 进行 PM_{2.5} 样品采集, 采样时长为 23 h (每天 10:00~翌日 09:00). 采样仪器为 ACAD-1111 颗粒物采样器(青岛恒远公司), 采样流量为 16.7 L·min⁻¹. 每个采样点同时使用石英纤维滤膜和 Teflon 滤膜(美国 Whatman 公司, Φ=47 mm) 采集 PM_{2.5} 样品用于后续不同化学组分分析. 采样前后滤膜使用 AWS-1 型百万分之一自动称重天平系统(德国康姆德润达)恒温恒湿[温度(20±1)℃, 湿度 50%±5%]平衡 24 h 后进行称量. 样品采集后, 每个样品用滤膜

盒独立包装, 密封保存.

1.2 分析方法

取 1/4 石英滤膜, 使用离子色谱法^[15] 分析其中的 Na⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、K⁺、Ca²⁺、F⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 等 9 种水溶性离子, 所用仪器为 DIONEX ICS-1100 型离子色谱(美国 Thermo 公司); 取 1/4 石英滤膜使用热光反射法^[15] 分析 OC、EC 组分, 所用仪器为 DRI Model 2001 A(美国沙漠所); Teflon 滤膜用于 Li、Be、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Rb、Sr、Y、Zr、Mo、Cd、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Sm、W、Tl、Pb、Bi、Th、U 等 39 种元素组分分析, 方法为 ICP-MS 和 ICP-OES^[15], 所用仪器为 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司)和电感耦合等离子光谱仪(美国 Agilent 公司). 每批样品均采取空白样品、质控样品、加标样品、平行测试等质量控制和质量保证措施.

1.3 PMF 模型介绍

正矩阵因子分解法^[16~18] (positive matrix factorization, PMF) 是美国 EPA 推荐的源解析方法, 在国内外得到广泛地应用. PMF 是一个多元受体模型, 基于加权最小平方的方法估计源成分谱及其贡献. 本文采用美国 EPA PMF 5.0 软件对临沂市冬季大气 PM_{2.5} 的来源进行定量解析.

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 浓度水平与气态污染物及气象条件的关系

采样期间共获得有效样品 98 个, 图 1(a) 中为临沂市 2016 年 12 月 11 日~2017 年 1 月 9 日期间 6 个站点 PM_{2.5} 日均浓度, 可以看出临沂 6 站点 PM_{2.5} 质量浓度变化趋势基本一致, 呈现区域性污染特征. 采样期间, PM_{2.5} 日均浓度范围在 30.8~401.7 μg·m⁻³, 全市平均值为 (145.2±87.8) μg·m⁻³, 采样 28 d 中有 23 d 全市 PM_{2.5} 质量浓度均值超过《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 日均浓度二级标准 (75 μg·m⁻³), 可以看出, 临沂市冬季 PM_{2.5} 污染严重, 可能一方面与临沂冬季取暖供暖锅炉运行污染物排放量增加有关, 另一方面与冬季不利气象条件有关. 采样期间临沂全市气态污染物 SO₂、NO₂、CO 的日均浓度变化趋势与 PM_{2.5} 大体一致[图 1(b)], 采样期间, SO₂、NO₂、CO 平均浓度分别为 (35.2±13.1) μg·m⁻³、(61.5±20.9) μg·m⁻³ 和 (1.9±0.8) mg·m⁻³, 其中 NO₂ 浓度高出《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 中 NO₂ 年均二级标准 (40 μg·m⁻³) 限值 0.5 倍. 近年来随着能

源结构调整和脱硫设施的安装 SO_2 浓度有大幅下降, NO_2 仍然超标主要与临沂市物流城市这一特点有关, 临沂市机动车保有量日益增多, 2016 年柴油

车保有量位居山东省第一位, 临沂市 2016 年环境统计数据显示临沂市 NO_x 排放量中有 44.9% 来自于机动车尾气的贡献。

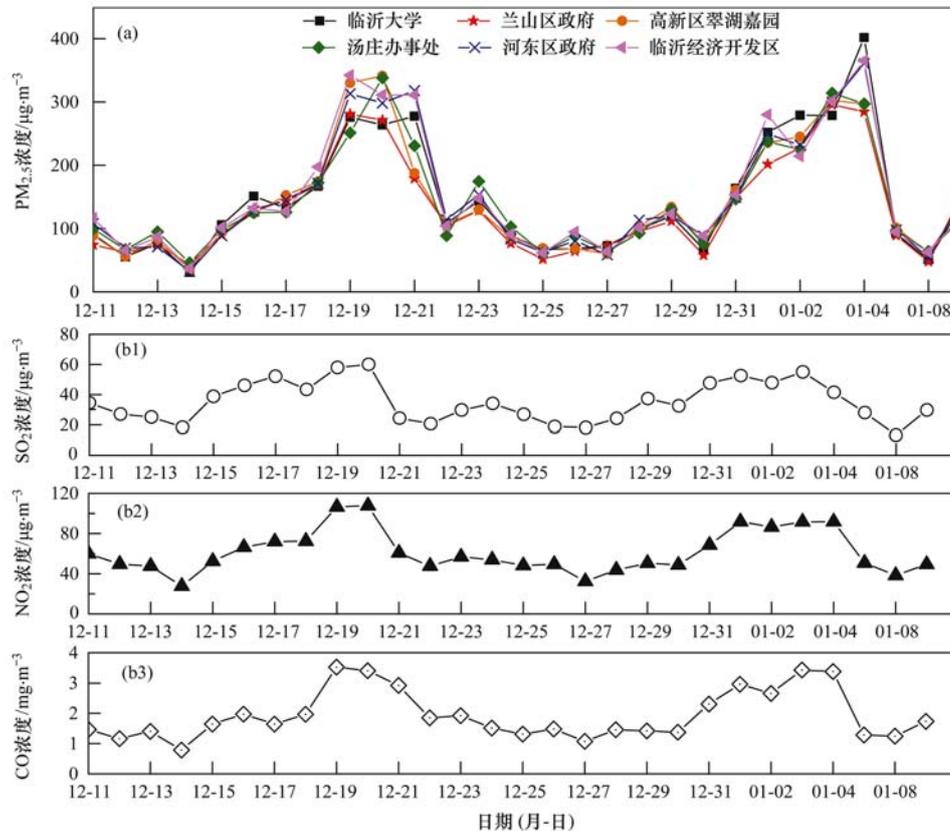


图 1 采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 及气态前体物浓度的时间序列

Fig. 1 Time series of $\text{PM}_{2.5}$ and pollutants concentrations during sampling periods

从 $\text{PM}_{2.5}$ 日均浓度时间变化趋势来看, 采样期间临沂市 $\text{PM}_{2.5}$ 分别在 2016 年 12 月 15 ~ 22 日和 2016 年 12 月 30 日 ~ 2017 年 1 月 7 日期间出现 2 个明显的污染过程, 本次污染过程中, SO_2 、 NO_2 和 CO 与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的变化趋势基本一致. 使用 Pearson 双侧相关性分析法发现 SO_2 、 NO_2 、 CO 浓度均与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度显著相关 (R 依次为 0.739、0.914、0.978), 说明它们具有共同的来源, SO_2 、 NO_2 和 CO 主要来自燃煤、移动源、工业排放, 说明冬季临沂市 $\text{PM}_{2.5}$ 主要受到燃煤源、移动源和工业源排放的影响. 第 1 个污染过程中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度均值为 $(187.3 \pm 79.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 各站点最大值出现在 12 月 19 日或 20 日或 21 日 $(277.3 \sim 342.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$; 第 2 个污染过程中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度均值为 $(205.3 \pm 92.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最大值出现在 1 月 3 日或 4 日 $(296.0 \sim 401.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$.

采样期间日均风速在 $0.8 \sim 2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间, 风速较小; 风向在 $120^\circ \sim 240^\circ$ 之间变化, 无主导风向, 扩散条件较差 (图 2). 第一个污染过程期间 12 月 17 ~ 19 日风速逐渐减小, 12 月 19 日风速降至最

低, 随后逐日上升; 第二个污染过程期间 12 月 30 日 ~ 1 月 3 日风速逐日降低, 随后上升. 采样期间风速较小, 空气水平扩散能力较差^[19], 随风速的减小, 颗粒物浓度在逐渐上升. 此外, 采样期间日均气温较低 ($1 \sim 7^\circ\text{C}$), 相对湿度较高 ($50\% \sim 93\%$) (图 2), Cheng 等^[20]的研究表明, 湿度较高时利于二次颗粒物的形成. 污染过程期间 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度与气象数据相关性分析显示, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度与风速及气温显著性相关 (Pearson 双侧相关性分析法, R 分别为 0.679、0.707), 与相对湿度相关性较差. 结合气象条件分析临沂市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 污染主要可能是低温供暖锅炉运行, 一次污染物排放量剧增, 加上不利气象条件 (低风速) 造成的污染累积所致.

2.2 冬季及重污染过程 $\text{PM}_{2.5}$ 质量重构结果分析

质量重构可以对不同组分分析方法的结果进行一致性检验和评估, 同时也可以根据不同成分化合物的占比来定性判断大气颗粒物的来源. 表 1 中给出了冬季采样期间临沂市 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组分质量重构结果. 其中矿物尘 (MIN) 为地壳元素氧化物质量浓度之和^[21], $\text{MIN} = 1.89\text{Al} + 2.14\text{Si} + 1.21\text{K} +$

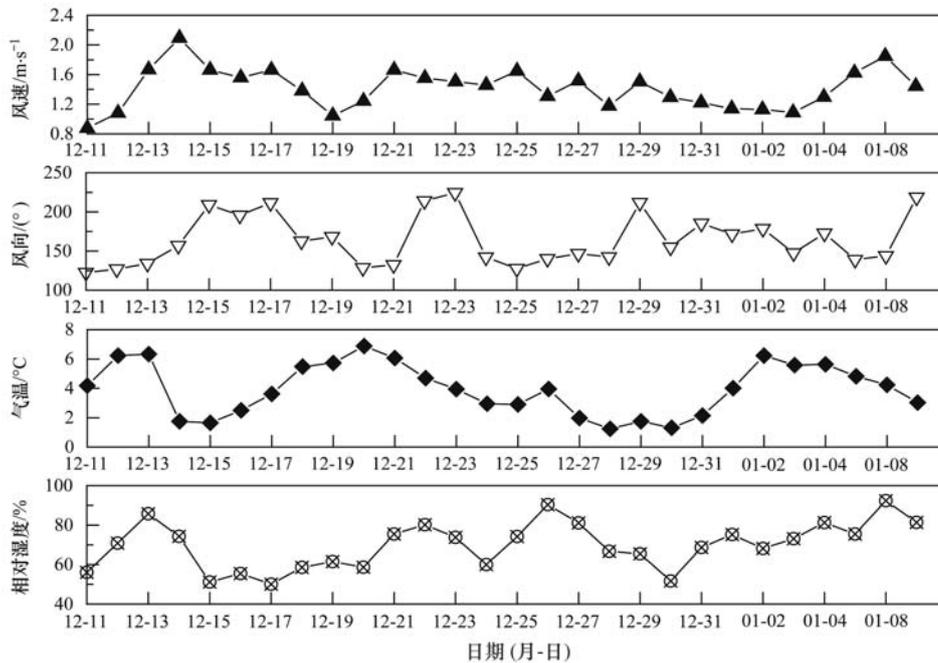


图 2 采样期间气象条件

Fig. 2 Time series of meteorological conditions during sampling periods

1. 4Ca + 1. 66Mg + 1. 7Ti + 1. 43Fe; 微量元素(TE)为除地壳元素和海盐元素以外的其他微量元素质量浓度之和; 有机物(OM)由 OC 乘以一个系数转化

而来, 本文取 $OM = 1. 6OC$ ^[22]; EC、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 为直接分析测量而来; 其他则为 F^- 、 Cl^- 、结晶水、其他未检测组分及测量误差^[23].

表 1 临沂市冬季 PM_{2.5} 化学组分质量重构Table 1 Chemical mass closure of PM_{2.5} in the winter for Linyi City

项目	MIN	TE	OM	EC	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	其他
质量浓度/ $\mu g \cdot m^{-3}$	$16. 4 \pm 8. 1$	$0. 6 \pm 0. 3$	$33. 7 \pm 20. 6$	$9. 3 \pm 4. 9$	$24. 4 \pm 15. 3$	$32. 6 \pm 24. 0$	$20. 0 \pm 11. 3$	$8. 2 \pm 10. 3$
所占质量分数/%	$12. 7 \pm 4. 5$	$0. 5 \pm 0. 2$	$23. 8 \pm 5. 3$	$6. 7 \pm 1. 2$	$16. 7 \pm 3. 5$	$20. 5 \pm 4. 9$	$14. 0 \pm 1. 9$	$5. 2 \pm 5. 2$

从表 1 中可以看出, 临沂市冬季 PM_{2.5} 的主要组分为二次无机离子(SNA), $SNA(SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^+)$ 质量浓度为 $77. 0 \mu g \cdot m^{-3}$, 占 PM_{2.5} 的质量分数为 51. 2%, 其中 NO_3^- 的浓度高于 SO_4^{2-} , 这一现象与日益增加的机动车保有量及近年来节能减排措施的大力实施有关, 与苏州市^[24]、长三角^[25] 的水溶性离子的分布规律相同; 此外, OM 所占的质量分数也较高(23. 8%), 再次为 MIN(12. 7%) 和 EC(6. 7%). 从化学组成来看临沂市冬季大气二次污染严重, SNA 主要由其前体物 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 转化而来, 其中, SO_2 主要来自燃煤和工业排放, NO_x 主要来自机动车和工业排放, OM 主要来自化石燃料燃烧的直接排放以及 VOCs 等前体物的二次转化, 因此定性判断临沂市冬季 PM_{2.5} 主要来自燃煤、机动车尾气和工业排放.

从采样期间 PM_{2.5} 化学组分的时间序列图(图 3)可以看出, PM_{2.5} 与各化学组分浓度变化趋势基本一致, 随着污染逐渐加重, PM_{2.5} 中各化学组分质量浓度均有不同程度地增加, 但在不同的污染水平

下, 化学组分的质量分数存在差异(图 4). 在第 1 个污染过程(2016 年 12 月 15 ~ 22 日)中, OM 是浓度最高的组分, 最高浓度出现在 12 月 19 日, 高达 $95. 8 \mu g \cdot m^{-3}$, 是冬季平均浓度的 2. 8 倍, OM 占 PM_{2.5} 的质量分数也呈现先增加后下降的趋势, 在 12 月 19 日最高(32. 1%); NO_3^- 浓度也是呈现先上升后下降的趋势, 于 12 月 20 日达到峰值($84. 3 \mu g \cdot m^{-3}$), 为冬季平均浓度的 2. 6 倍, NO_3^- 所占质量分数由 12 月 15 日的 16. 8% 上升至 12 月 16 日的 27. 1%, 12 月 19 日明显下降(17. 1%), 12 月 20 日又迅速上升(27. 8%); SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的浓度均呈先上升后下降的趋势, SO_4^{2-} 浓度在 12 月 21 日达到峰值($54. 0 \mu g \cdot m^{-3}$), NH_4^+ 于 12 月 20 日达到峰值($42. 5 \mu g \cdot m^{-3}$), 分别为冬季平均浓度的 2. 2 倍和 2. 1 倍, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的质量分数在 12 月 19 ~ 22 日期间呈逐渐增加的趋势, 在 12 月 22 日占比最高, 分别为 21. 0% 和 18. 0%; MIN 的浓度于 12 月 21 日达到峰值($31. 7 \mu g \cdot m^{-3}$), 其质量分数呈先减小后上升的趋势. OM 与 SNA 质量浓度和质量分数

增加出现在 $PM_{2.5}$ 浓度峰值期间, 说明 OM 与 SNA 浓度的剧增是造成本次污染过程的主要原因之一. 定义累积速率为相邻两天的质量浓度比, 结合累积速率(表 2)来看, $PM_{2.5}$ 浓度快速增加的采样日(12月14~15日和12月18~19日)OM、EC的累积速率较大, 均明显超过 $PM_{2.5}$ 的累积速率, 说明 $PM_{2.5}$ 浓度快速增长主要是化石燃料燃烧及有机物二次转化所致; $PM_{2.5}$ 浓度累积阶段(12月15~16日、12月19~20日)二次无机离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+)累积速率较快且均超过 $PM_{2.5}$ 的累积速率, 说明 $PM_{2.5}$ 浓度累积阶段主要是二次无机离子的转化生成所致. 此外, 可以看出12月14~15日, OM、EC以及SNA的浓度累积速率明显超过其他采样日, 结合气象条件来看, 12月15日风速小于12月14日, 12月15日OM、EC以及SNA浓度的迅速上升一方面与污染物累积有关, 一方面与前体物的二次转化有关.

在第2个污染过程(2016年12月30日~2017年1月7日)中, 各化学组分质量浓度均呈先升高

后下降的趋势(图3). 其中, NO_3^- 的浓度最高, 于1月4日达到峰值($81.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 是冬季平均浓度的2.5倍; OM最高浓度出现在1月3日($66.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、MIN均在1月4日出现浓度峰值, 分别为 56.9 、 43.0 和 $37.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. NO_3^- 占 $PM_{2.5}$ 的质量分数呈先上升后下降的趋势, 在1月2日的质量分数最高(27.2%); SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 质量分数变化趋势与 NO_3^- 相同, 均在1月3日最高, 分别为18.8%和14.2%; OM、MIN的质量分数在12月30日最高, 分别为26.8%和16.9%, 随后呈先下降后上升的趋势. 从累积速率来看, $PM_{2.5}$ 浓度迅速增加期间(12月31日~1月2日), NO_3^- 的累积速率均超过 $PM_{2.5}$, 此外, SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的累积速率也较高, 说明此次污染过程主要是由SNA浓度迅速增加导致的; 此外, 可以看出12月30~31日, SNA的累积速率明显高于其他采样日, 12月31日较之12月30日, 日均风速水平相当, 湿度有明显上升(52%上升到69%), 分析该采样日SNA累积速率上升可能是相对湿度增加所致.

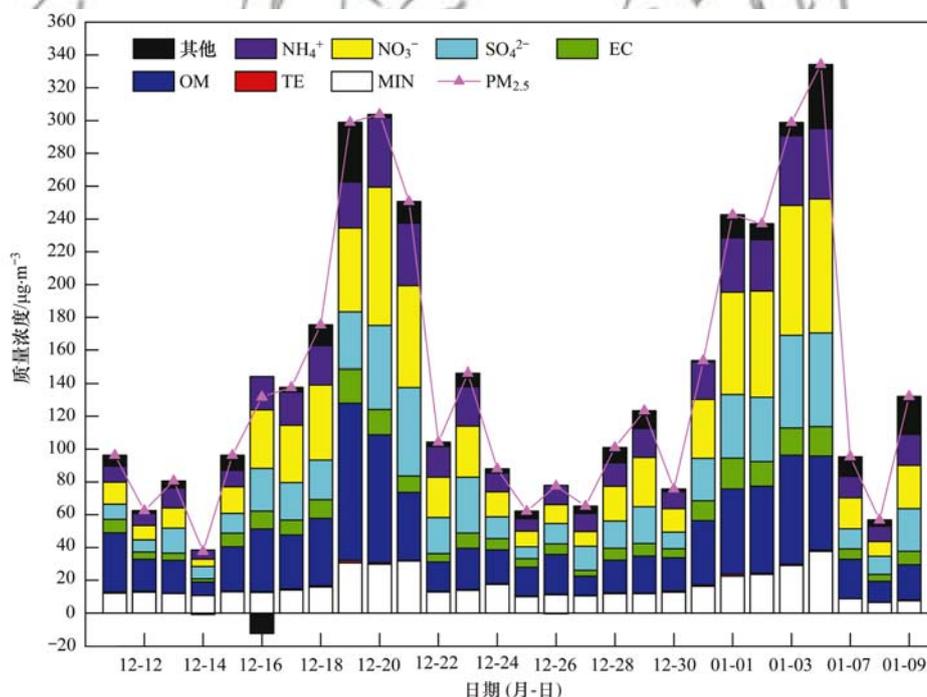


图3 采样期间 $PM_{2.5}$ 化学组分质量浓度时间序列

Fig. 3 Time series of the mass concentration of chemical components of $PM_{2.5}$ during the sampling periods

2.3 重污染期间 SOR、NOR 及 OC/EC 变化趋势分析

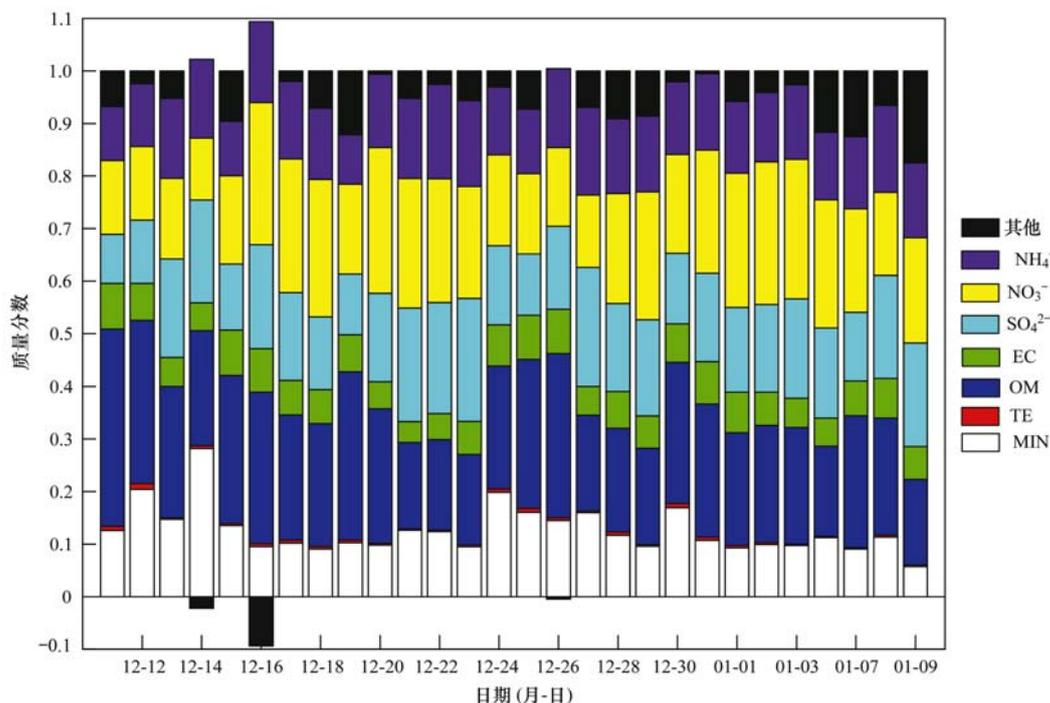
2个污染过程中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 质量浓度峰值均是冬季平均浓度的2倍以上, SNA是导致2次污染过程的主要原因之一, 其中 SO_4^{2-} 主要来自燃煤排放的 SO_2 经均相或非均相反应的氧化过程, 如 SO_2 与 $\cdot OH$ 发生的均相反应, SO_2 与 H_2O 或 O_3

发生的非均相反应^[26,27]; NO_2 则主要来自机动车尾气排放, 可通过均相和非均相反应形成 NO_3^- ^[28]. 硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)可用来指示大气二次转化的程度^[29]:

$$SOR = c(SO_4^{2-}) / [c(SO_4^{2-}) + c(SO_2)]$$

$$NOR = c(NO_3^-) / [c(NO_3^-) + c(NO_2)]$$

式中, $c(SO_4^{2-})$ 、 $c(SO_2)$ 、 $c(NO_3^-)$ 、 $c(NO_2)$ 分别表

图 4 采样期间 PM_{2.5} 化学组分质量分数时间序列Fig. 4 Time series of the mass percentage of chemical components of PM_{2.5} during the sampling periods表 2 冬季 2 个污染过程 PM_{2.5} 中化学组分的累积速率Table 2 Accumulation rate of chemical components of PM_{2.5} during the two episodes

日期(月-日)	PM _{2.5}	MIN	TE	OM	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
12-14 ~ 12-15	2.6	1.2	1.7	3.2	4.0	1.6	3.6	2.4
12-15 ~ 12-16	1.4	1.0	2.2	1.4	1.3	1.9	1.7	1.8
12-16 ~ 12-17	1.0	1.1	1.1	0.9	0.8	0.9	1.2	1.0
12-17 ~ 12-18	1.3	1.2	1.1	1.3	1.3	1.2	1.5	1.3
12-18 ~ 12-19	1.7	2.0	1.8	2.4	1.9	1.5	1.1	1.2
12-19 ~ 12-20	1.0	1.0	0.7	0.8	0.7	1.4	1.5	1.5
12-20 ~ 12-21	0.8	1.1	0.6	0.5	0.7	1.1	0.8	0.9
12-21 ~ 12-22	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5
12-29 ~ 12-30	0.6	1.1	1.6	0.9	0.7	0.5	0.5	0.6
12-30 ~ 12-31	2.0	1.2	1.6	1.9	2.2	2.5	2.5	2.1
12-31 ~ 01-01	1.6	1.4	1.1	1.4	1.5	1.5	1.7	1.5
01-01 ~ 01-02	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	1.0	1.1	0.9
01-02 ~ 01-03	1.3	1.3	0.8	1.3	1.1	1.4	1.2	1.4
01-03 ~ 01-04	1.1	1.2	1.2	0.8	1.1	1.0	1.0	1.0
01-04 ~ 01-07	0.3	0.2	0.3	0.4	0.4	0.2	0.2	0.3

示 SO₄²⁻、SO₂、NO₃⁻、NO₂ 的量浓度. SOR 和 NOR 越高, 表示气态污染物的氧化程度越高, 气-粒转化程度越高. 此外, 第 1 个污染过程中 OM 也是导致 PM_{2.5} 浓度剧增的原因之一, OC/EC 比值可以用于示踪碳质气溶胶排放源及二次有机碳(SOC)的形成^[30], 当 OC/EC 值大于 2 时一般认为存在 SOC 生成^[31]. 图 5 中给出了采样期间 SOR、NOR 和 OC/EC 比值的时间序列, 从图中可以看出 SOR 和 NOR 随时间变化趋势与 PM_{2.5} 基本一致, 第一个污染过程中, SOR 和 NOR 均在 12 月 21 日最大, 第二个污染过程中, SOR 和 NOR 均在 1 月 4 日最高, 进一步

验证了二次无机粒子转化是 2 次污染过程形成的主要来源之一. 2 个污染过程中临沂市空气相对湿度较大(61% 和 71%) 利于 SO₂ 液相反应形成 SO₄²⁻, 同时较低的气温也有利于 NH₄NO₃ 颗粒的积累, 低风速抑制了大气污染物的扩散, 造成持续性的污染累积.

此外, 第 1 个污染过程中, OC/EC 值均 > 2, 与 PM_{2.5} 浓度变化趋势基本一致, 在 12 月 20 日达到峰值, 说明第 1 个污染过程可能存在二次有机碳的转化; 第 2 个污染过程中 OC/EC 值小于第 1 个污染过程, 且部分采样日 OC/EC 值 < 2. OC 与 EC 的相

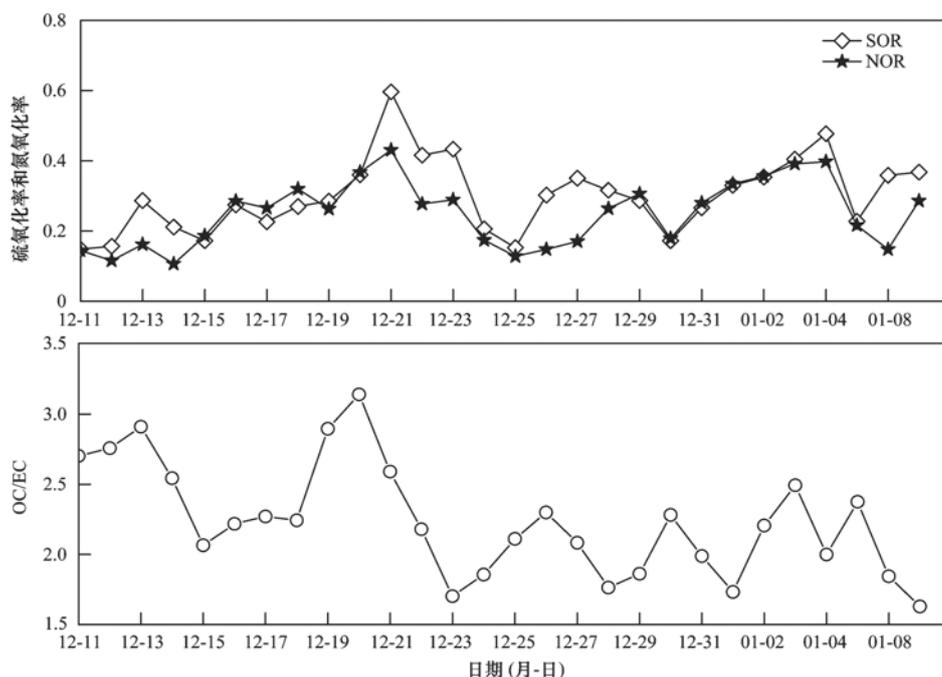


图5 采样期间SOR、NOR和OC/EC比值的时间序列

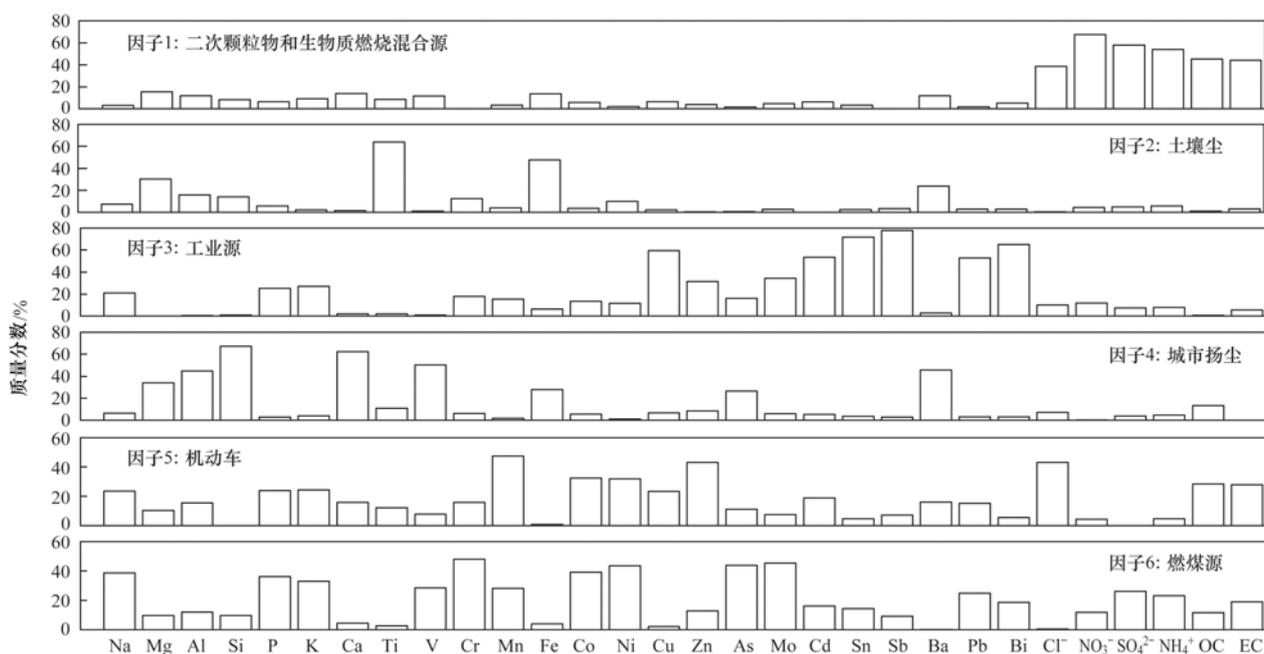
Fig. 5 Time series of SOR, NOR and OC/EC ratio during the sampling periods

关性分析可以用来判别二者来源的一致性^[32],第1个污染过程中OC、EC的相关性较差(相关系数为0.449),说明OC和EC拥有不同的来源,进一步验证了第1个污染过程中存在SOC生成^[33];第2个污染过程中OC、EC的相关性虽然好于第1个污染过程,但其相关性系数仍然较低(0.542),说明第2个污染过程中也存在SOC生成。

2.4 冬季及重污染过程中PM_{2.5}的来源解析

将在临沂6个站点获得的共98个有效样品的

PM_{2.5}及化学组分质量浓度数据纳入EPA PMF 5.0模型进行计算,考虑到一些微量元素(如Li、Be、Sc、Rb、Sr、Y、Zr、Cs、La、Ce、Sm、W、Tl、Th、U等)质量浓度过小,在计算时将其信噪比(S/N)设置为bad,以降低模型的不确定度.选择5~8个因子数进行多次优化计算,最终根据实测值和拟合值的相关系数以及 $Q_{\text{true}}/Q_{\text{exp}}$ 值选择6个因子的结果作为最终结果,PM_{2.5}拟合值与实测值相关性系数达到了0.958,图6中给出了PMF解析结果的因子谱图。

图6 临沂市冬季PM_{2.5}因子谱图Fig. 6 Source profiles of PM_{2.5} in winter in Linyi City resolved by PMF

因子 1 中 NO_3^- (67.7%)、 SO_4^{2-} (57.8%)、 NH_4^+ (54.0%)、OC (45.3%)、EC (44.0%)、 Cl^- (38.6%) 的质量分数较高, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 主要来自二次颗粒物, OC 可能来自化石燃料的燃烧或者前体物的二次转化, EC 则为化石燃料的不完全燃烧产物, Cl^- 可能来自生物质燃烧, 因此判断该因子为二次颗粒物和生物质燃烧的混合源; 因子 2 中 Ti (63.8%)、Fe (47.6%)、Mg (30.3%)、Al (15.7%) 和 Si (14.0%) 质量分数较高, Ti、Fe、Mg、Al、Si 为地壳元素, 主要来自土壤尘的贡献^[34], 判断该因子为土壤尘; 因子 3 中 Sb (77.7%)、Sn (71.8%)、Bi (65.0%)、Cu (59.5%)、Cd (53.4%) 质量分数较高, 其中 Sb 可能来自燃煤排放, Sn 来自交通排放, Bi 主要源于玻璃、陶瓷和橡胶等工业生产^[15], Cd 来源较为广泛, 包括燃煤、石油燃烧、工业废气、垃圾焚烧和机动车^[35], 综合判断因子 3 为工业源; 因子 4 中 Si (67.2%)、Ca (62.3%)、Al (44.7%) 的质量分数较高, Si 主要来自土壤、城市扬尘, Ca 主要来自建筑扬尘, 判断该因子为城市扬尘^[36]; 因子 5 中的主要组分为 Mn (47.4%)、Zn (43.1%)、OC (28.3%)、EC (27.9%), Mn、Zn 可能来自刹车片磨损^[37], OC、EC 则主要为化石燃料的燃烧, 随车采样法采集的机动车尾气样品的源谱显示机动车尾

气中碳组分占比较高^[38], 因此判断因子 5 为机动车源; 因子 6 中主要组分为 Cr (48.0%)、Mo (45.4%)、As (43.9%), 此外, Na、P、 SO_4^{2-} 也有一定的占比, 化石燃料燃烧是 Cr 的重要来源之一^[39], 冬季 Mo 主要来自燃烧排放, As 是燃煤的标志组分之一^[40], 因此判断该因子为燃煤源. 综上, 临沂市冬季 PM_{2.5} 的首要贡献源为二次颗粒物和生物质燃烧混合源 (50.0%), 其次为燃煤源 (16.8%), 再次为机动车 (12.9%) 和城市扬尘 (10.0%), 工业源 (5.3%) 和土壤尘 (5.0%) 的一次贡献相对较低.

从采样期间各类污染源贡献浓度的时间序列 (图 7) 可以看出, 二次颗粒物和生物质燃烧混合源为 PM_{2.5} 第一大贡献源, 污染过程期间, 二次颗粒物和生物质燃烧混合源贡献浓度明显增加, 2 次污染过程中其贡献浓度依次为 $90.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $118.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 较之冬季平均分别增加了 $22.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $50.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分担率较之冬季平均分别增加了 1.7% 和 8.9%; 此外, 第一个污染过程中机动车尾气的贡献浓度和分担率较之冬季平均分别增加了 $7.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1.4%; 可见二次颗粒物是导致临沂市 2 次污染过程的主因, 二次颗粒物主要来自前体物 SO_2 、 NO_x 的转化, 因此冬季重污染发生时也要注重控制燃煤、机动车等一次源的排放.

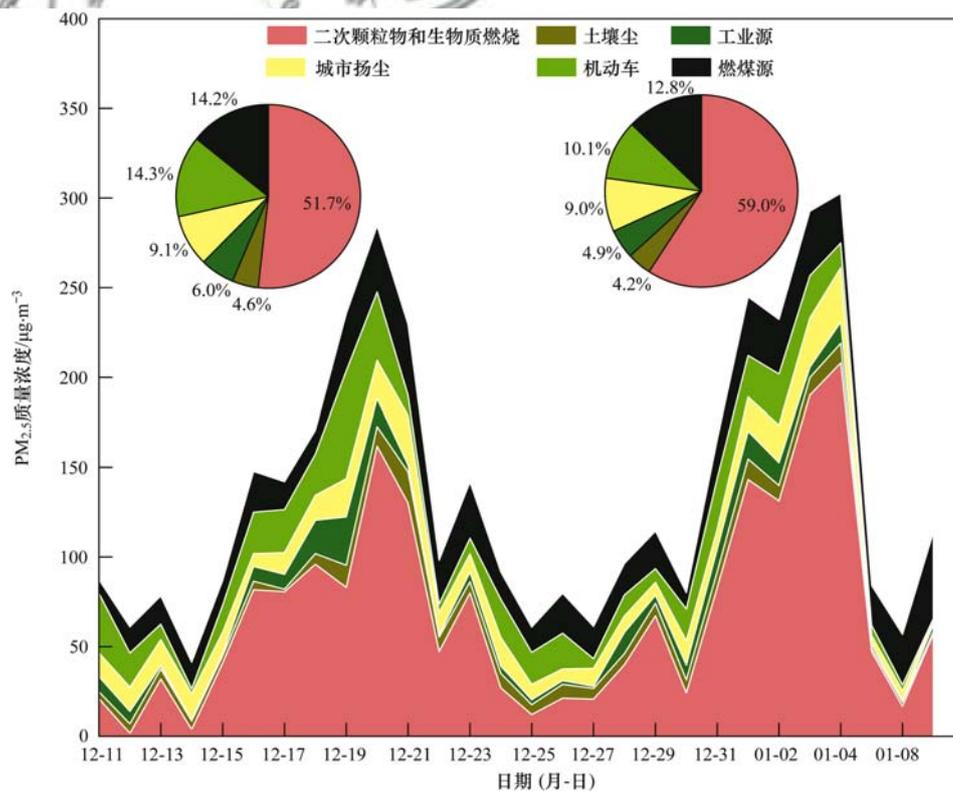


图 7 临沂市冬季 PM_{2.5} 源贡献的时间序列

Fig. 7 Time series of sources contributions for PM_{2.5} in winter for Linyi City

3 结论

(1)临沂市 2016 年冬季 PM_{2.5} 超标严重(日均值超标率高达 82%), 采样期间观测到 2 个污染过程 PM_{2.5} 的浓度均值分别是国家年均二级标准的 5.4 和 5.9 倍. 采样期间 PM_{2.5} 与 SO₂、NO₂ 和 CO 浓度显著相关, PM_{2.5} 与风速及气温也显著性相关, 说明冬季 PM_{2.5} 污染一方面与燃煤供暖锅炉排放的污染物有关, 一方面与不利气象导致的污染累积有关.

(2)二次无机离子 SNA 是冬季 PM_{2.5} 的主要组分, 占到了 PM_{2.5} 质量浓度的 51.2%, 其次为 OM (23.8%), 再次为 MIN (12.7%), 说明冬季 PM_{2.5} 主要来自燃煤、机动车尾气和工业排放.

(3)重污染过程中, PM_{2.5} 及其化学组分的浓度均呈现出显著的增加. 第 1 个污染过程中 OM 和 SNA 是造成 PM_{2.5} 污染加重的主因, 第 2 个污染过程中 SNA 是引起 PM_{2.5} 浓度增加的主因. 结合 SOR、NOR 和 OC/EC 比值的日均变化趋势进一步验证了重污染期间二次转化程度更高, 二次颗粒物生成是引起污染的主因之一.

(4)PMF 解析结果显示, 二次颗粒物和生物质燃烧混合源是临沂市冬季 PM_{2.5} 的首要源类, 分担率为 50.0%, 其次为燃煤源(分担率为 16.8%), 再次为机动车(12.9%)和城市扬尘(10.0%), 工业源(5.3%)和土壤尘(5.0%)的贡献相对较小.

(5)重污染过程中二次颗粒物和生物质燃烧混合源的贡献明显增加, 2 次污染过程中其贡献浓度较之冬季平均分别增加了 22.8 μg·m⁻³ 和 50.8 μg·m⁻³, 分担率较之冬季平均分别增加了 1.7% 和 8.9%, 重污染期间存在显著的二次转化以及二次粒子的累积过程.

致谢:感谢临沂市环境保护局和临沂市环境监测站的工作人员为本研究提供的大力帮助.

参考文献:

- [1] Huang W Q, Fan H B, Qiu Y F, *et al.* Application of fault tree approach for the causation mechanism of urban haze in Beijing—Considering the risk events related with exhausts of coal combustion[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **544**: 1128-1135.
- [2] Cao R, Zhang H J, Geng N B, *et al.* Diurnal variations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during three sequent winter haze episodes in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **625**: 1486-1493.
- [3] Liu T T, Gong S L, He J J, *et al.* Attributions of meteorological and emission factors to the 2015 winter severe haze pollution episodes in China's Jing-Jin-Ji area[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(4): 2971-2980.
- [4] Zhou M G, He G J, Fan M Y, *et al.* Smog episodes, fine particulate pollution and mortality in China[J]. *Environmental Research*, 2015, **136**: 396-404.
- [5] Qin Y M, Li Y J, Wang H, *et al.* Particulate matter (PM) episodes at a suburban site in Hong Kong: evolution of PM characteristics and role of photochemistry in secondary aerosol formation[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(22): 14131-14145.
- [6] Zhang R, Sun X S, Shi A J, *et al.* Secondary inorganic aerosols formation during haze episodes at an urban site in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **177**: 275-282.
- [7] Wang Y H, Liu Z R, Zhang J K, *et al.* Aerosol physicochemical properties and implications for visibility during an intense haze episode during winter in Beijing[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(6): 3205-3215.
- [8] 姚青, 刘子锐, 韩素芹, 等. 天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 4958-4967.
- [9] Yao Q, Liu Z R, Han S Q, *et al.* Characteristics of the size distribution of water-soluble ions during a heavy pollution episode in the winter in Tianjin[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 4958-4967.
- [9] 贾佳, 韩力慧, 程水源, 等. 京津冀区域 PM_{2.5} 及二次无机组分污染特征研究[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(3): 801-811.
- [10] Jia J, Han L H, Cheng S Y, *et al.* Pollution characteristic of PM_{2.5} and secondary inorganic ions in Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(3): 801-811.
- [10] 高韩钰, 魏静, 王跃思. 北京南郊区 PM_{2.5} 中水溶性无机盐季节变化及来源分析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 1987-1993.
- [11] Gao H Y, Wei J, Wang Y S. Seasonal variation and source analysis of water-soluble inorganic salts in PM_{2.5} in the southern suburbs of Beijing[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 1987-1993.
- [11] 临沂市统计局. 临沂统计年鉴 2017[M]. 临沂: 临沂统计局, 2017.
- [12] Li Y X, Wang Y, Li Y, *et al.* Characteristics and potential sources of atmospheric particulate mercury in Jinan, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **574**: 1424-1431.
- [13] Sun Y W, Zhou X H, Wang W X. Aerosol size distributions during haze episodes in winter in Jinan, China[J]. *Particuology*, 2016, **28**: 77-85.
- [14] 刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 等. 菏泽市 PM_{2.5} 碳组分季节变化特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 4943-4950.
- [14] Liu Z J, Wu J H, Zhang Y F, *et al.* Seasonal variation of carbon fractions in PM_{2.5} in Heze[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 4943-4950.
- [15] 赵雪艳, 谷超, 杨焕明, 等. 新疆奎独乌区域冬季大气重污染过程 PM_{2.5} 组成特征及来源解析[J]. *环境科学研究*, 2017, **30**(10): 1515-1523.
- [15] Zhao X Y, Gu C, Yang H M, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during a winter air pollution episode in the Kui-Du-Wu area of Xinjiang Uygur autonomous region [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30**(10): 1515-1523.
- [16] Liu B S, Yang J M, Yuan J, *et al.* Source apportionment of atmospheric pollutants based on the online data by using PMF and ME2 models at a megacity, China[J]. *Atmospheric Research*, 2017, **185**: 22-31.
- [17] Masiol M, Hopke P K, Felton H D, *et al.* Source apportionment of PM_{2.5} chemically speciated mass and particle number concentrations in New York city[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **148**: 215-229.
- [18] Brown S G, Eberly S, Paatero P, *et al.* Methods for estimating

- uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **518-519**: 626-635.
- [19] Bei N F, Xiao B, Meng N, *et al.* Critical role of meteorological conditions in a persistent haze episode in the Guanzhong basin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **550**: 273-284.
- [20] Cheng Y F, Zheng G J, Wei C, *et al.* Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China [J]. *Science Advances*, 2016, **2** (12): e1601530.
- [21] 赵雪艳, 王歆华, 褚彦辛, 等. 忻州市大气 PM_{2.5} 的化学组成质量平衡特征及来源解析 [J]. *环境工程学报*, 2017, **11** (8): 4660-4668.
- Zhao X Y, Wang X H, Chu Y X, *et al.* Characterization of chemical composition mass balance and source appointment of ambient PM_{2.5} in Xinzhou city [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, **11** (8): 4660-4668.
- [22] Jiang N, Li Q, Su F C, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} between heavily polluted days and other days in Zhengzhou, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **66**: 188-198.
- [23] Perrino C, Catrambone M, Farao C, *et al.* Assessing the contribution of water to the mass closure of PM₁₀ [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **140**: 555-564.
- [24] 王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市 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.
- [25] 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.
- [26] 范美益, 曹芳, 张园园, 等. 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 [J]. *环境科学*, 2017, **38** (11): 4478-4485.
- Fan M Y, Cao F, Zhang Y Y, *et al.* Characteristics and sources of water soluble inorganic ions in fine particulate matter during winter in Xuzhou [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (11): 4478-4485.
- [27] 蒋琳, 朱彬, 王红磊, 等. 霾与轻雾天气下水溶性离子的组分特征——冬季长江三角洲地区一次污染过程分析 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (10): 3601-3610.
- Jiang L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics of water-soluble ions in the haze and mist days in winter in Yangtze River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37** (10): 3601-3610.
- [28] Yang X W, Cheng S Y, Li J B, *et al.* Characterization of chemical composition in PM_{2.5} in Beijing before, during, and after a Large-Scale International Event [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, **17** (4): 896-907.
- [29] 陶月乐, 李亲凯, 张俊, 等. 成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征 [J]. *环境科学*, 2017, **38** (10): 4034-4043.
- Tao Y L, Li Q K, Zhang J, *et al.* Seasonal variations in particle size distribution and water-soluble ion composition of atmospheric particles in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (10): 4034-4043.
- [30] 王占山, 李云婷, 孙峰, 等. 2015 年 1 月下旬北京市大气污染过程成因分析 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36** (7): 2324-2331.
- Wang Z S, Li Y T, Sun F, *et al.* Formation mechanism of air pollution episodes in Beijing in late January 2015 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36** (7): 2324-2331.
- [31] 沙丹丹, 王红磊, 朱彬, 等. 冬季 PM_{2.5} 中含碳气溶胶的污染特征——长江三角洲地区一次区域重污染过程分析 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (10): 3611-3622.
- Sha D D, Wang H L, Zhu B, *et al.* Pollution characteristics of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} during a regional heavy air pollution episode in winter in the Yangtze River Delta [J]. *Environmental Science*, 2017, **37** (10): 3611-3622.
- [32] 刘玥晨, 吴志军, 胡敏. 二次有机气溶胶相态的研究现状与展望 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (5): 1637-1645.
- Liu Y C, Wu Z J, Hu M. Advances in the phase state of secondary organic aerosol [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37** (5): 1637-1645.
- [33] 康晖, 朱彬, 王红磊, 等. 长三角典型站点冬季大气 PM_{2.5} 中 OC、EC 污染特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39** (3): 961-971.
- Kang H, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characterization and variation of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in PM_{2.5} during the winter in the Yangtze river delta region, China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (3): 961-971.
- [34] 元洁, 刘保双, 程渊, 等. 2017 年 1 月天津市 PM_{2.5} 化学组分特征及高时间分辨率来源解析研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, **38** (3): 1090-1101.
- Yuan J, Liu B S, Cheng Y, *et al.* Study on characteristics of PM_{2.5} and chemical components and source apportionment of high temporal resolution in January 2017 in Tianjin urban area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38** (3): 1090-1101.
- [35] 仇帅, 张爱滨, 刘明. 青岛大气总悬浮颗粒物中微量元素的含量特征及其来源解析 [J]. *环境科学学报*, 2015, **35** (6): 1667-1675.
- Qiu S, Zhang A B, Liu M. Concentrations and origins of trace elements in the atmospheric total suspended particulates in Qingdao, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35** (6): 1667-1675.
- [36] 占长林, 张家泉, 郑敬茹, 等. 鄂东典型工业城市大气 PM₁₀ 中元素浓度特征和来源分析 [J]. *环境科学*, 2017, **38** (11): 4463-4468.
- Zhan C L, Zhang J Q, Zheng J R, *et al.* Characteristics and sources of elements of a PM₁₀ measurements from a typical industrial city in eastern Hubei province [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (11): 4463-4468.
- [37] Yao L, Yang L X, Yuan Q, *et al.* Sources apportionment of PM_{2.5} in a background site in the North China Plain [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 590-598.
- [38] Liu Y Y, Zhang W J, Yang W, *et al.* Chemical compositions of PM_{2.5} emitted from diesel trucks and construction equipment [J]. *Aerosol Science and Engineering*, 2018, **2** (2): 51-60.
- [39] 郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 等. 山西省武乡县城大气 PM_{2.5} 痕量重金属的生态和健康风险分析 [J]. *环境科学*, 2018, **39** (3): 1004-1013.
- Guo Z X, Geng H, Zhang J H, *et al.* Ecological and health risks of trace heavy metals in atmospheric PM_{2.5} collected in Wuxiang town, Shanxi province [J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (3): 1004-1013.
- [40] Tan J H, Zhang L M, Zhou X M, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Lanzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **601-602**: 1743-1752.

CONTENTS

Contribution Assessment of Meteorology Conditions and Emission Change for Air Quality Improvement in Beijing During 2014-2017	YIN Xiao-mei, LI Zi-ming, XIONG Ya-jun, <i>et al.</i>	(1011)
Using Multiple Linear Regression Method to Evaluate the Impact of Meteorological Conditions and Control Measures on Air Quality in Beijing During APEC 2014	LI Ying-ruo, WANG Jun-xia, HAN Ting-ling, <i>et al.</i>	(1024)
Source Apportionment of PM _{2.5} in Suburban Area of Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter	WANG Tong, HUA Yang, XU Qing-cheng, <i>et al.</i>	(1035)
Fine Particulate Matter Source Profile of Typical Industries in Sichuan Province	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, XIONG Wen-peng, <i>et al.</i>	(1043)
Source Apportionment and Pollution Characteristics of PM _{2.5} During the Two Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2016 in a Typical Logistics City	ZHAO Xue-yan, YANG Wen, WANG Jing, <i>et al.</i>	(1052)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Heating and Non-heating Periods in Shenyang	ZHANG Xian, TIAN Sha-sha, LIU Ying-ying, <i>et al.</i>	(1062)
Interannual Variation of Metal Elements and Water-Soluble Ions in PM _{2.5} During Wintertime in Xinxiang and Their Source Apportionment	YAN Guang-xuan, LEI Hao-jie, ZHANG Jing-wen, <i>et al.</i>	(1071)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Ambient PM _{2.5} During Four Seasons in Yantai City	LIU Tong, WANG Xiao-jun, CHEN Qian, <i>et al.</i>	(1082)
Day-night Characteristics of Humic-like Substances in PM _{2.5} During Winter in Changzhou	GU Yuan, LI Qing, HUANG Wen-qian, <i>et al.</i>	(1091)
Pollution Characteristics and Occupational Exposure Risk of Heavy Metals in Indoor and Outdoor Ambient Particles at a Scaled Electronic Waste Dismantling Plant, Northwest China	CAO Hong-mei, ZHAO Liu-yuan, MU Xi, <i>et al.</i>	(1101)
Analysis of a Pollution Process in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Satellite and Surface Observations	QIU Yun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i>	(1111)
Spatial-temporal Variation of Ozone Concentration and Its Driving Factors in China	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1120)
Ozone Spatial-temporal Distribution and Trend over China Since 2013: Insight from Satellite and Surface Observation	ZHANG Qian-qian, ZHANG Xing-ying	(1132)
Characteristics of Ozone Pollution Distribution and Source Apportionment in Zhoushan	WANG Qiao-li, DONG Min-li, LI Su-jing, <i>et al.</i>	(1143)
Establishment of VOCs Emissions Factor and Emissions Inventory from Using of Architectural Coatings in China	GAO Mei-ping, SHAO Xia, NIE Lei, <i>et al.</i>	(1152)
Heterogeneous Oxidation of Secondary Organic Tracers of Isoprene and Toluene by Ozone	HUANG Ya-juan, CAO Gang, ZHU Rong-shu, <i>et al.</i>	(1163)
Inventory and Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emission from Agriculture and Animal Husbandry in Lanzhou City	LI Shi-xue, GUO Wen-kai, HE Xin, <i>et al.</i>	(1172)
Analysis of Stable Hydrogen and Oxygen Isotope Characteristics and Vapor Sources of Event-based Precipitation in Chengdu	HU Yue, LIU Guo-dong, MENG Yu-chuan, <i>et al.</i>	(1179)
Diffusive CO ₂ Flux Across the Water-air Interface of Reclaimed Shrimp Ponds in the Minjiang River Estuary Based on the TBL Model	ZHANG Yi-fei, YANG Ping, ZHAO Guang-hui, <i>et al.</i>	(1188)
Distribution and Seasonal Variations of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the Bohai Sea and the North Yellow Sea	LIU Zhao-bing, LIANG Wen-jian, QIN Li-ping, <i>et al.</i>	(1198)
Sources, Characteristics and Transformation Dynamics of Fluorescent Dissolved Organic Matter in the Silin Reservoir	LAO Xin-yu, YUAN Jie, LIU Yu, <i>et al.</i>	(1209)
Microplastic Pollution of the Beaches in Xiamen Bay, China	LIU Qi-ming, LIANG Hai-tao, XI Gui-li, <i>et al.</i>	(1217)
Biogeochemical Characteristics in Shengli Site of Lijiang River Under the High Resolution Monitoring	WANG Qi-gang, XIAO Qiong, ZHAO Hai-juan, <i>et al.</i>	(1222)
Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of Groundwater in the Xialatuo Basin Section of the Xianshui River	HE Jin, ZHANG You-kuan, ZHAO Yu-qing, <i>et al.</i>	(1236)
Pollution Characteristics of OPEs in the Surface Water and Sediment of the Jinjiang River in Chengdu City	WU Di, YIN Hong-ling, LI Shi-ping, <i>et al.</i>	(1245)
Community Structure and Predictive Functional Analysis of Surface Water Bacterioplankton in the Danjiangkou Reservoir	ZHANG Fei, TIAN Wei, SUN Feng, <i>et al.</i>	(1252)
Influence of Cyanobacterial Blooms on Denitrification Rate in Shallow Lake Taihu, China	LIU Zhi-ying, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i>	(1261)
Assessment of Ecosystem Health of an Urban River Based on the Microbe Index of Biotic Integrity (M-IBI)	SU Yao, XU Yu-xin, AN Wen-hao, <i>et al.</i>	(1270)
Influences of Biochar Application on Root Aerenchyma and Radial Oxygen Loss of <i>Acorus calamus</i> in Relation to Subsurface Flow in a Constructed Wetland	HUANG Lei, LIANG Yin-kun, LIANG Yan, <i>et al.</i>	(1280)
Pollution Load Characteristics of Runoff from Urban Roofs of Different Materials	HE Hu-bin, CHEN Cheng, LIN Yu-qing, <i>et al.</i>	(1287)
Preparation of BiOCl-(NH ₄) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ Photocatalyst and a Mechanism for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i>	(1295)
High Efficiency Removal of 1,2-Dichloroethane from Groundwater by Microscale Zero-valent Iron Combined with Biological Carbon Source	WU Nai-jin, SONG Yun, WEI Wen-xia, <i>et al.</i>	(1302)
Removal of Lead Ions from Water by Struvite Natural Zeolite Composite	DEND Man-jun, WANG Xue-jiang, CHENG Xue-jun, <i>et al.</i>	(1310)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution By Ca/Mg-Loaded Biogas Residue Biochar	YI Man, LI Ting-ting, LI Hai-hong, <i>et al.</i>	(1318)
Preparation of Two Kinds of Biochar and the Factors Influencing Tetracycline Removal from Aqueous Solution	CHENG Yang, SHEN Qi-bin, LIU Zi-dan, <i>et al.</i>	(1328)
Effect of Zirconium-Modified Zeolite Addition on Migration and Transformation of Phosphorus in River Sediments Under Static and Hydrodynamic Disturbance Conditions	YU Yang, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1337)
Removal Efficiencies and Mechanism Research on Four Sulfonamides and Their Acetyl Metabolites in a Wastewater Treatment Plant	WANG Da-peng, ZHANG Xian, YAN Chang-zhou	(1347)
Assessing Performance of Pollutant Removal from Municipal Wastewater by Physical and Chemical Methods Based on Membranes	XU Ting, LI Yong, ZHU Yi-jia, <i>et al.</i>	(1353)
Effect of Influent Ammonia Concentration on a Biological Phosphorus Removal Granules System	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i>	(1360)
Start-up and Performance Recovery of Granular Sludge for Phosphorus Removal and Nitrification	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1367)
Realization of Short-cut Nitrification in a CAST Process at High Temperature and Its Phosphorus Removal Performance	MA Juan, YANG Rui-chun, YU Xiao-jun, <i>et al.</i>	(1375)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Low C/N Municipal Wastewater Treated by a SPNDR System with Different Aeration and Aerobic Times	YUAN Meng-fei, YU De-shuang, GONG Xiu-zhen, <i>et al.</i>	(1382)
ABR Decarbonization-Nitrosation Coupled with ANAMMOX to Treat Municipal Wastewater	LI Tian, CAO Jia-wei, XIE Feng-lian, <i>et al.</i>	(1390)
Start-up Performance and Sludge Characteristics of Single-stage Autotrophic Nitrogen Removal System with Granular Sludge at Low Ammonia Nitrogen Concentration at Room Temperature	XIE Lu-lin, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i>	(1396)
ANAMMOX Reactor with Two Kinds of Inoculated Sludge: Start-up and Kinetics Characteristics	REN Jun-yi, CHEN Lin-yi, LI Hui-chun, <i>et al.</i>	(1405)
Operation Characteristics of the Biofilm CANON Reactor During the Temperature Reduction Process	FU Kun-ming, LIAO Min-hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i>	(1412)
Nitrogen Removal Characteristics and Analysis of Microbial Community Structure in an IEM-UF Simultaneous Separation and Denitrification System	LIU Zi-qi, ZHANG Yan, MA Xiang-shan, <i>et al.</i>	(1419)
Effect of Temperature on the Activity Kinetics of <i>Nitrobacter</i>	YU Xue, SUN Hong-wei, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(1426)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge Based on Microwave Pretreatment Combined with Zero Valent Iron	NIU Yu-tong, LIU Ji-bao, MA Shuang, <i>et al.</i>	(1431)
Effects of Environmental Factors on Tetracyclines and Macrolides Resistance Genes in Cattle Manure Composting Systems	PENG Jing, WANG Ke, GU Yue, <i>et al.</i>	(1439)
Effect of Environmental Factors on Variation Characteristics of Soil Microbial Respiration and Its Temperature Sensitivity	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li	(1446)
Response of Soil Respiration and Its Components to Simulated Acid Rain in a Typical Forest Stand in the Three Gorges Reservoir Area	LI Yi-fan, WANG Yu-jie, WANG Bin, <i>et al.</i>	(1457)
Effects of Fertilization on the Nitrogen Residual Amounts and Leaching from Citrus Orchard Soil in the Three Gorges Reservoir Area	WANG Tian, HUANG Zhi-lin, ZENG Li-xiong, <i>et al.</i>	(1468)
Microbial Carbon Source Metabolic Profile in Rice Rhizosphere and Non-rhizosphere Soils with Different Long-term Fertilization Management	NING Zhao, CHENG Ai-wu, TANG Hai-ming, <i>et al.</i>	(1475)
Characterization of Soil Organic Carbon Mineralization Under Different Gradient Carbon Loading in Paddy Soil	TONG Yao-yao, WANG Ji-fei, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i>	(1483)
Soil Organic Carbon Distribution and Components in Different Plant Communities Along a Water Table Gradient in the Huixian Karst Wetland in Guilin	XU Guang-ping, LI Yan-qiong, SHEN Yu-yi, <i>et al.</i>	(1491)
Distribution of Organic Carbon in Soil Aggregates from Four Kinds of Forest Vegetation on Jinyun Mountain	WANG Fu-hua, LÜ Sheng, HUANG Rong, <i>et al.</i>	(1504)
Review of Research on the Impacts of Atmospheric Pollution on the Health of Residents	QIN Yao-chen, XIE Zhi-xiang, LI Yang	(1512)