

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.4

第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态	于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚 (1521)
西安市 PM _{2.5} 中碳质气溶胶污染特征	牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣 (1529)
太原市冬季 PM _{2.5} 化学组分特征与来源解析	刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰 (1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析	闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚 (1545)
珠海市郊区大气 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余 (1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响	金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉 (1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟	高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰 (1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析	孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊 (1585)
2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算	赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀 (1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性	齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰 (1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲 (1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征	高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣 (1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O ₃ 分析	邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰 (1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化	胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超 (1645)
南昌市场尘 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价	于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任 (1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用	樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰 (1664)
现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析	马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌 (1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性	杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新 (1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估	赵秀娟, 李梓铭, 徐敬 (1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用	苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫 (1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析	郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高 (1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应: 以重庆龙凤槽谷地下河系统为例	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠 (1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险	刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民 (1726)
湛江湾沉积物中六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs) 有机氯农药的分布特征与风险评估	彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中 (1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析: 以盐龙湖春季为例	马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳 (1742)
溶解性有机物 (DOM) 与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析 (EEM-PARAFAC)	李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪 (1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析	谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安 (1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律	郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生 (1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征	程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏 (1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征	何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳 (1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险	王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华 (1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价	李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲 (1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味	孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓 (1811)
金属有机框架 MIL-53 (Fe) 可见光催化还原水中 U (VI)	闫增元, 习海玲, 袁立永 (1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异	龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞 (1826)
氢氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能	许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政 (1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果	陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 王洪廷, 陆文静, 金军, 刘颖 (1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生	李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕 (1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制	黄绍福, 叶捷, 周顺桂 (1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性	马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟 (1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉刚 (1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能	周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启 (1885)
异养硝化细菌 <i>Pseudomonas putida</i> YH 的脱氮特性及降解动力学	汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 鄯丹 (1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响	韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良 (1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落	王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳 (1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌耐低温特性的影响	杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand (1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布	王超, 刘清伟, 耿音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔 (1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价	王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪 (1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮 (N ₂ O) 浓度特征及影响因素	田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波 (1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH ₄ 吸收规律	杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋 (1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应	王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹 (1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响	徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣 (1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素	覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥 (1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律	孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青 (1981)
生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与进展	王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏 (1990)
《环境科学》征订启事 (1612)	《环境科学》征稿简则 (1787)
信息 (1663, 1796, 1833)	

郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析

闫广轩¹, 张靖雯¹, 雷豪杰¹, 黄海燕¹, 唐明双¹, 曹治国¹, 李云蓓¹, 樊静¹, 王跃思^{2,3}, 李怀刚⁴

(1. 河南师范大学环境学院, 黄淮水环境污染与防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室, 新乡 453007; 2. 中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理与大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 新乡市环境保护监测站, 新乡 453000)

摘要: 为探究郑州市 PM_{2.5} 的污染水平, 水溶性离子组成特征并进行来源分析, 于2016年四季进行 PM_{2.5} 周年膜采样, 每个季节连续采集 30 d 共采集有效样品 170 个. 分别采用重量法测定 PM_{2.5} 的质量浓度, 离子色谱法测定水溶性离子浓度, 并使用主成分分析法对其进行来源解析. 结果表明, 在采样期间郑州市 PM_{2.5} 年均质量浓度为 150.72 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 季节性特征明显, 冬季最高, 夏季最低, 秋季略高于春季. NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 是郑州 PM_{2.5} 中最主要的无机水溶性离子, 三离子之和占所测 7 种水溶性离子总含量的比例分别为 92.55% (春)、92.94% (夏)、93.06% (秋) 和 93.15% (冬). 阴阳离子电荷当量年均值为 0.886, PM_{2.5} 呈弱碱性. 春、夏季节铵盐的存在形态为 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 秋季铵盐的存在形式可能为 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 , 冬季 NH_4^+ 除上述 3 种存在形式外, 可能还以 NH_4Cl 或其他形式存在. 郑州市大气中存在较强的 SO_2 、 NO_2 二次转化过程, 水溶性离子的主要来源是二次转化过程, 化石燃料和生物质燃烧、矿尘、农业活动以及土壤和建筑尘等.

关键词: 郑州市; PM_{2.5}; 水溶性离子; 季节变化; 源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1545-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201805207

Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou

YAN Guang-xuan¹, ZHANG Jing-wen¹, LEI Hao-jie¹, HUANG Hai-yan¹, TANG Ming-shuang¹, CAO Zhi-guo¹, LI Yun-bei¹, FAN Jing¹, WANG Yue-si^{2,3}, LI Huai-gang⁴

(1. Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, School of Environment, Henan Normal University, Xinxing 453007, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Xinxing Environmental Protection Monitoring Station, Xinxing 453000, China)

Abstract: In order to explore the characteristics of PM_{2.5} concentration and water-soluble inorganic ions in Zhengzhou City, a total of 170 PM_{2.5} samples were collected in the spring, summer, autumn, and winter seasons of 2016, with 30 days continuous sampling during each season. The mass concentration of PM_{2.5} was analyzed gravimetrically, water-soluble inorganic ions were determined by ion chromatography, and principle component analysis was employed for source apportionment. The results showed that the mass concentration of PM_{2.5} was 150.72 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ during the sampling period. The mass concentration was highest in winter and lowest in summer, and that of autumn is higher than that of spring. The ions SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ were the major WSIs found in PM_{2.5}, accounting for 92.55%, 92.94%, 93.06%, and 93.15% of the total amount of the seven ions found in spring, summer, autumn, and winter, respectively. The anion-to-cation ratio was 0.886, which indicated that PM_{2.5} was slightly alkaline in Zhengzhou. Secondary inorganic species, including NH_4^+ , NO_3^- , and SO_4^{2-} were the major components of the water-soluble ions. These ions most likely existed in the form of NH_4NO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ during spring and summer, while they were present as NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4HSO_4 in autumn. In addition to these three forms, NH_4Cl or other forms may exist in winter. Industrial emissions, combustion, secondary transformation, soil, and construction dust were the major sources of the water-soluble ions in PM_{2.5}.

Key words: Zhengzhou; PM_{2.5}; water-soluble ions; seasonal variation; source identification

近年来, 大气细颗粒物污染一直是城市环境的首要控制对象. 有研究表明, PM_{2.5} 中成分复杂, 包含地壳元素, 各种微量元素, 水溶性离子, 有机碳和无机碳等^[1,2], 其中水溶性无机离子为主要成分,

收稿日期: 2018-05-24; 修订日期: 2018-10-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41807328, 51508167); 河南省高等学校重点科研项目 (15B530002); 河南师范大学青年科学基金资助项目 (5101219279005)

作者简介: 闫广轩 (1983 ~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为大气环境与气候变化, E-mail: xuanxuaneeec@163.com

其含量一般在 20% ~ 60%^[3~6], 最高可达 80% 以上^[7], 它们不仅会通过影响降雨的酸碱度以及大气的消光系数进而影响气候环境^[8], 而且还会损害人们呼吸系统和心血管系统^[9,10], 严重影响人们的身体健康, 所以研究 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的组成对客观认识 $\text{PM}_{2.5}$ 的污染特征及其环境效应具有重要的现实意义。

由于地理位置, 污染物排放源的不同, $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的浓度水平和来源也存在很多差异^[11]。例如: 西安春季沙尘暴发生期 Ca^{2+} 浓度可高达 $10 \sim 20 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 夏季大规模的秸秆焚烧事件会导致 K^+ 和 Cl^- 浓度升高^[12]。北京在 2012 年 10 月和 2013 年 3 月, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值出现两个最大高峰, 分别为 1.7 和 1.5, 表明机动车等流动源对北京市 $\text{PM}_{2.5}$ 有很大贡献^[13]; 苏州二次污染源突出, 主成分分析法得到燃烧源和二次过程对苏州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的贡献率为 48.69%^[14]。这些研究结果表明, 不同地区的水溶性盐离子成分的显著差异对其污染来源具有重要的指示作用, 从而能够为 $\text{PM}_{2.5}$ 的减控提供科学依据。

郑州市是中原城市群核心, 经济发展迅速使其大气污染现状日益突出, 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的相关研究越来越重视, Geng 等^[15]在 2010 年对郑州市区 $\text{PM}_{2.5}$ 的研究中发现 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度明显高于北京、广州等一线发达城市。杨书申等^[16]在对郑州市 2014 年 10 月一次严重的灰霾天气过程的研究中发现 K^+ ($5.27 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)、 NH_4^+ ($36.33 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)、 Cl^- ($12.43 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 质量浓度明显升高, 与当地秸秆焚烧影响密切。鉴于目前对郑州市大气细颗粒物全年的研究较少, 本文通过采集郑州市 2016 年 4 个季节的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品共 170 个, 分析测定得到不同季节下郑州 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平和水溶性离子组成成分、变化规律, 主成分分析法研究郑州地区主要污染来源, 以期降低郑州地区 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度, 改善空气质量提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样地点位于郑州, 地处华北平原南部, 河南省中部偏北, 黄河下游, 北临黄河, 西依嵩山, 东南为广阔的黄淮平原, 属北温带大陆性季风气候, 冷暖适中、四季分明。采样具体地点设置在华北水利水电大学花园校区的环境工程实验中心楼顶 (34.81°N , 113.67°E), 周围没有高建筑物遮挡采样, 能够代表郑州 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均污染现状。选取

2016 年 4 月 1 ~ 30 日、2016 年 6 月 15 日 ~ 7 月 17 日、2016 年 9 月 19 日 ~ 10 月 20 日、2016 年 12 月 13 日 ~ 2017 年 1 月 13 日分别为春夏秋冬四个季节的观测期, 期间避开雷雨天气。采样仪器为武汉天虹 TH-150C 系列智能中流量大气采样器, 设定流量为 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 每次采样前, 要对 $\text{PM}_{2.5}$ 采样泵的流量进行标定, 并做好记录工作, 以免因流量误差影响样品浓度的准确性。根据污染情况清洗、更换采样器的切割头, 一般至少 5 d 清洗一次, 污染严重时适当增加清洗次数。将样品采集到石英纤维滤膜上 (直径为 90 mm, 有效采样直径为 80 mm)。一次采样期为 30 d 左右, 早晚各采样一次, 采样时间持续 11.5 h [08:00 ~ 19:30 和 20:00 ~ 07:30 (次日)], 采样人员在采样时佩戴一次性手套, 防止样品污染, 同时记录相关数据 (天气状况, 大气压强, 温度等), 滤膜采集及运输过程严格遵循文献^[17]的规范执行。

1.2 样品分析

1.2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 质量分析

采样膜在使用前先放置于马弗炉中 400°C 下焙烧 4 ~ 5 h, 除去表面的有机物质及某些无机物质, 避免对后续采样成分的分析造成干扰。称量前后把滤膜置于恒温恒湿箱 (温度 $20 \sim 25^\circ\text{C}$, 相对湿度 50%) 中平衡 24h, 使用精度为十万分之一的电子天平 (梅特勒-托利多 MS105) 进行称重并保证最近两次称量误差不能超过 0.10 mg, 然后置于洁净干燥的膜盒中保存。未采样的膜称重后置于冰箱保鲜层在 4°C 条件下存放, 采过样的膜放于冰箱的冷冻层在 -20°C 的条件下保存至分析。测量采样前后石英膜质量的净增加量即为颗粒物的质量, 颗粒物质量除以采样标况体积即可得到大气中颗粒物的质量浓度。

1.2.2 水溶性盐的浸提及测定

用打孔器 (16 mm) 分取一定面积的样品滤膜, 加入约 50 mL 超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 25°C) 于 50 mL 聚乙烯容量瓶 (PET), 用去离子水于 100 Hz 条件下超声提取 30 min。提取液经 $0.22 \mu\text{m}$ 水性微孔滤膜过滤后利用离子色谱仪 (Dionex ICS-1100, 美国) 检测水溶性盐中阳离子和阴离子的含量。各离子 (Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 检出限为: 0.002、0.007、0.005、0.004、0.009、0.005、0.01、0.03、0.024 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。由于有些水溶性离子浓度低于检出限以及采样和实验数据中存在异常值, 本文只用了 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 共 7 种离子, 标准曲线的 R^2 均在 0.99 以上, 线性良好。同时对空白膜进行

相同处理做空白对照,测定离子本底含量,以消除实验误差。阳离子检测:采用 CS12A 分离柱, CSRS 抑制器,淋洗液为 $22 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基磺酸溶液,流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;阴离子检测:采用 AS14A 分离柱, ASRS 抑制器,淋洗液为 $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 混合溶液,流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品检测过程中,质量保证与质量控制严格按照实验室监测相关技术规范执行,每次样品分析时,取 10% 的样品进行加标回收率的测定,所加量为原物质质量的 0.5 ~ 2 倍,且样品中元素的加标回收率应在 80% ~ 120% 之间。每次开机测定需重新配制标准溶液并做标准曲线,每 30 个样品间插入一个标准溶液来校验仪器性能,以确保实验数据的准确性。

1.3 研究方法

用 SPSS 15.0 软件对采集样品中水溶性离子成分数据进行相关性分析。原始变量选取 $\text{PM}_{2.5}$ 中 7 种水溶性离子,采用主成分分析法和最大方差法进行计算,对样品成分数据进行因子分析。

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平和季节性特征

郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度四季动态变化如图 1, 2016 年郑州市年均值 $150.72 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 从中可知 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度呈现明显的季节性特征, 冬季最高 ($224.93 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 夏季最低且波动小 ($83.80 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 秋季 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度均值 ($166.01 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 比春季 ($112.48 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 高 47.6%。与春季和夏季相比, 秋季和冬季在 2016 年 10 月 2 日、2016 年 10 月 18 日、2016 年 12 月 17 ~ 20 日和 2016 年 12 月 28 日 ~ 2017 年 1 月 3 日出现了重度霾污染, 导致两个

季节 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度严重超标。虽然年均质量浓度比 2010 年下降了 13.87%^[15], 但仍然是我国 $\text{PM}_{2.5}$ 年均一级标准浓度限值 ($35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 的 4.3 倍。除春、夏两季中 4 月 22 ~ 24 日、4 月 30 日、6 月 16 ~ 17 日、6 月 20 日、6 月 24 日和 6 月 27 ~ 29 日 $\text{PM}_{2.5}$ 的 24 h 日均浓度在中国环境空气质量二级标准浓度限值 ($75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 以内, 其余均超过中国环境空气质量二级标准浓度限值, 超标率分别为 77.78% (春)、59.09% (夏)、100% (秋) 和 100% (冬)。与同年北京、石家庄和唐山的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度相比 (表 1), 郑州市四季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度均明显高于其他 3 个城市。其中, 郑州冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 污染尤为突出, 其质量浓度是北京的 3.3 倍, 唐山的 2.5 倍, 石家庄的 1.6 倍。可见郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 的减控依然面临严峻挑战。

郑州市位于我国中部, 工业化程度高, 人口数量大, 交通发达, 煤炭为其主要能源。许多功能区布局不合理, 一些工业园区和污染严重的电厂均设置在市区的上风向, 导致环境空气质量恶化^[19]。郑州冬季供暖增大了大气颗粒物浓度, 而且冬季静小风天气频繁, 太阳辐射弱, 有利于污染物积累和二次气溶胶形成, 逆温天气时常在冬季发生且持续时间长, 不利于 $\text{PM}_{2.5}$ 的有效扩散。郑州夏季多雨, 降雨量大, 且常伴随大风天气, 可携带部分颗粒物沉降到地面, 夏季太阳辐射强, 温度高, 使空气对流与湍流加强, 不易形成逆温天气, 使 $\text{PM}_{2.5}$ 得到有效扩散, 因此夏季的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度较低, 与前人研究的结果一致^[20,21]。

2.2 水溶性离子浓度水平特征

2.2.1 水溶性离子季节变化特征

采样期间, 7 种水溶性离子年均质量浓度为

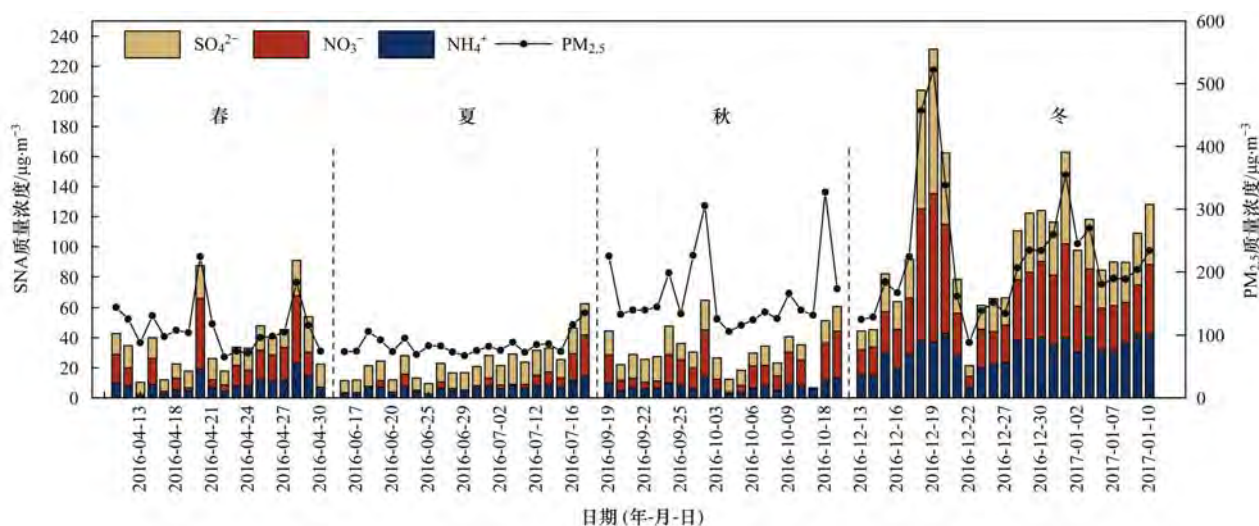


图 1 郑州市四季采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 和 SNA 的季节变化特征

Fig. 1 Seasonal variation in the characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ and SNA during the four seasonal sampling periods in Zhengzhou

表 1 2016 年郑州与华北主要城市 PM_{2.5}日均值

Table 1 Daily average of PM_{2.5} in Zhengzhou and major cities in north China in 2016

城市	PM _{2.5} 日均质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$				
	春	夏	秋	冬	全年
郑州(本研究)	112.5 $\pm$ 39.0	83.8 $\pm$ 16.4	166.0 $\pm$ 59.7	224.9 $\pm$ 99.7	150.7 $\pm$ 85.4
北京 ^[18]	73.4	49.2	87.6	67.4	69.4
石家庄 ^[18]	65.1	60.5	111.8	140.2	94.4
唐山 ^[18]	70.3	64.5	74.8	89.1	74.7

54.20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 各离子浓度水平由高到低分别是 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ (表 2). 春、夏、秋和冬季水溶性离子总和的浓度分别为 41.67、27.38、37.27 和 110.48 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季水溶性离子总浓度最高, 夏季最低, 春季略高于秋季. 与王佳等^[22]对 2009 年 10 月至 2010 年 8 月期间郑州市 PM_{2.5}的水溶性离子研究结果进行对比, 发现春季的水溶性离子总量相差不大, 夏季和秋季的水溶性离子总浓度分别降低了 98.31% 和 96.40%, 冬季 PM_{2.5}中水溶性离子的总浓度相比 2009 年增加了一倍. 其中, K^+ 、 Ca^{2+} 和 Cl^- 的质量浓度与 2009 年相比均下降一半左右, Mg^{2+} 质量浓度差别不大, 这主要与郑州近年来整治秸秆焚烧, 以及郑州和周边地区为应对气候变化加强植树造林活动密切相关. 春季 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度 2009 年与 2016 年相比变化不大, 夏季和秋季其浓度都有明显的下降, 冬季 3 种离子浓度增长为 2009 年的 1 倍左右. NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} (三者称 SNA) 是 PM_{2.5}中主要的 3 种水溶性离子, 郑州市 SNA 质量浓度年均值明显高于我国一线城市 (表 3), SNA 占所测 7 种水溶性离子总含量的比例分别

为 92.55% (春)、92.94% (夏)、93.06% (秋) 和 93.15% (冬); SNA 占 PM_{2.5}的比例在春、夏、秋和冬分别为 34.3%、30.4%、20.9% 和 45.7%, 与表 3 中同年城市相比, 春季水溶性离子占比相较唐山高出 22.5%; 夏季郑州水溶性离子占 PM_{2.5}比例最低; 秋季水溶性离子占 PM_{2.5}比例略低, 是北京的一半左右; 冬季略高于石家庄和唐山. NO_3^- 浓度冬季高, 春、秋次之, 夏季最低. NO_3^- 浓度变化与温度有关, 夏季高温不利于 NO_3^- 以颗粒物的形式存在, 冬季有利于 NO_3^- 颗粒态积累. SO_4^{2-} 浓度冬季最高, 其余季节相差不大. 冬季燃煤供暖导致 SO_4^{2-} 气态前体物 SO_2 排放量增加, 且冬季天气条件不适合污染物扩散从而导致 SO_4^{2-} 浓度升高. NH_4^+ 和 K^+ 浓度季节变化趋势一致, 均为冬季最高, 春秋略高于夏季. 这是由于 NH_4^+ 和 K^+ 与农业活动有关, 导致春、秋季节高于夏季.

2.2.2 阴阳离子电荷平衡

有研究表明, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 等阴离子可增加颗粒物的酸性; NH_4^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 K^+ 等阳离子可增加颗粒物的碱性^[25]. 降水的 pH

表 2 PM_{2.5}中水溶性离子组分的季节变化/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Seasonal variation in the water-soluble ion components in PM_{2.5}/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

分析组分	春季	夏季	秋季	冬季	全年
NO_3^-	15.24	5.86	14.10	38.80	18.50
SO_4^{2-}	13.98	12.90	13.01	33.05	18.23
NH_4^+	9.34	6.69	7.58	31.06	13.67
Cl^-	0.77	0.33	1.13	4.32	1.64
K^+	0.73	0.42	0.79	1.69	0.90
Mg^{2+}	0.13	0.04	0.06	0.07	0.08
Ca^{2+}	1.48	1.14	0.60	1.49	1.18

表 3 国内部分城市 PM_{2.5}中水溶性离子浓度分布/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 3 Concentration distribution of water soluble ions in some cities in China/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

地点	年份	样品数	PM _{2.5}	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+
本研究	2016~2017	180	150.72	18.23	18.50	13.67
北京 ^[18]	2016	/	69.40	9.97	10.45	7.65
石家庄 ^[18]	2016	/	94.40	11.18	14.83	8.43
唐山 ^[18]	2016	/	74.67	9.83	10.40	7.70
上海 ^[23]	2011~2013	/	47.00	10.23	9.21	6.04
苏州 ^[14]	2015	87	74.26	14.45	15.19	9.78
广州 ^[24]	2013~2014	130	66.20	12.60	6.58	4.52

值很大程度上会受到大气颗粒物的酸碱性的影响,不但会导致降水酸化,也能对区域降水的酸性起到中和与降低的作用. 可用离子平衡评价大气颗粒物的酸碱中和程度^[26]. 因此本研究利用公式(1)和公式(2),通过阴离子/阳离子的比值来确定颗粒物的酸碱性. 若比值小于1,则PM_{2.5}呈碱性,比值大于1,则PM_{2.5}呈酸性.

$$\sum \text{阴} = \frac{\rho(\text{Cl}^-)}{35.5} + \frac{\rho(\text{NO}_3^-)}{62} + \frac{\rho(\text{SO}_4^{2-})}{48} + \frac{\rho(\text{F}^-)}{19} \quad (1)$$

$$\sum \text{阳} = \frac{\rho(\text{NH}_4^+)}{18} + \frac{\rho(\text{Mg}^{2+})}{12} + \frac{\rho(\text{K}^+)}{39} + \frac{\rho(\text{Ca}^{2+})}{20} + \frac{\rho(\text{Na}^+)}{23} \quad (2)$$

式中, ρ 表示各离子质量浓度, 单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

在本研究中, 全年 $\sum \text{阴} / \sum \text{阳}$ 的值为 0.886, 颗粒物呈碱性, 而北京^[14]、苏州^[15] 均呈酸性. 图 2 表明了郑州市全年水溶性阴、阳离子电荷平衡关系, 阴、阳离子相关系数 $R^2 = 0.894$, 回归方程的斜率为 1.39, 根据电性原理, 如果 PM_{2.5} 中所有离子均被检测出来, $\sum \text{阴}$ 与 $\sum \text{阳}$ 回归方程的斜率应等于 1, 由此说明郑州市阴离子电荷浓度比阳离子低, 有一定的阴离子亏损, 可能是存在未检测出的 CO_3^{2-} 造成.

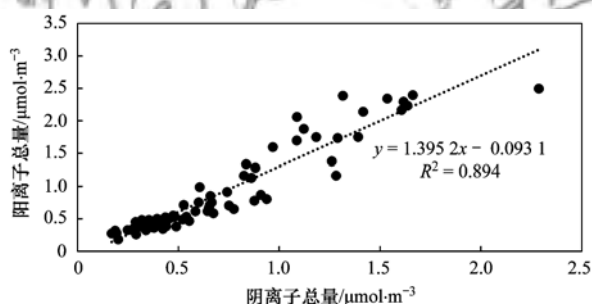


图 2 全年水溶性阴阳离子电荷平衡关系

Fig. 2 Plot of the cation concentration vs. the anion concentration for the whole year

2.3 水溶性离子来源分析

2.3.1 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与其气态前体物的转化

用 SOR(硫氧化率)和 NOR(氮氧化率)表征气态前体物 SO_2 、 NO_2 向 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的转化程度^[27], 计算公式如下:

$$\text{SOR} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{SO}_2)} \quad (3)$$

$$\text{NOR} = \frac{c(\text{NO}_3^-)}{c(\text{NO}_3^-) + c(\text{NO}_2)} \quad (4)$$

式中, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $c(\text{NO}_3^-)$ 分别表示大气中水溶性硫酸根离子和硝酸根离子的质量浓度, 单位为

$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. $c(\text{SO}_2)$ 和 $c(\text{NO}_2)$ 分别表示大气中二氧化硫和二氧化氮的质量浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

本研究中郑州市四季 SOR 和 NOR 分布情况如图 3 所示, SOR 年均值为 0.41, 季节变化特征为夏、冬较高, 秋季次之, 春季最低, 各季节 SOR 值均大于 0.10, 表明存在 SO_2 到 SO_4^{2-} 的二次转化过程. 夏季较高的 SOR 值表明夏季高温高湿 ($\text{RH} = 68\%$)、具有强氧化性的天气条件有利于 SO_4^{2-} 的生成. NOR 年均值为 0.20, 小于 SOR. NOR 季节变化特征为冬季最高, 春、秋次之, 夏季最低. 夏季 NOR 值低的原因可能是夏季光化学反应强、温度高, 有利于 HNO_3 向 NO_2 转化^[15], 导致 NO_3^- 降低, NO_2 升高. 冬季湿度高 ($\text{RH} = 77\%$), 风速小 ($1.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) 是 SO_2 、 NO_2 氧化速率提高的重要条件. 本研究中 SOR、NOR 均较高, 这说明郑州市 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 不单是由一次污染排放造成的, 而是大气中存在较强的 SO_2 、 NO_2 二次转化过程. 特别是冬季, 燃煤供暖, 机动车等产生的大量 SO_2 、 NO_2 转化为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 使 SNA 浓度升高, 加重灰霾污染, 且污染物不易扩散, 从而导致冬季出现持续性重度灰霾天气.

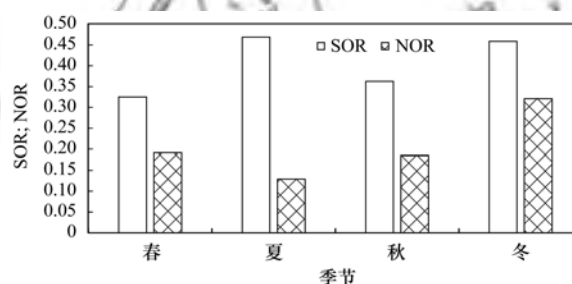


图 3 四季 SOR 和 NOR 分布情况

Fig. 3 Seasonal distributions of SOR and NOR for each of the four seasons

2.3.2 离子相关性分析与铵盐的存在形式

对 PM_{2.5} 和水溶性离子进行相关性分析, 结果见表 4. Cl^- 与 K^+ 的相关性较高, 相关系数为 0.774, 说明二者具有一定同源性. Cl^- 与 K^+ 的主要来源有生物质燃烧、矿物粉尘、化石燃料燃烧, Cl^- 还可来自海盐, 但郑州地处中原, 受海盐离子影响小; K^+ 和 Ca^{2+} 有一定相关性, 但相关性系数较低, 表明矿物粉尘不是 K^+ 的主要来源, 但也对 K^+ 浓度水平有一定影响; 郑州冬季燃煤供暖会产生大量 Cl^- 与 K^+ ; Cl^- 与 NH_4^+ 的相关系数为 0.752, 说明 Cl^- 浓度除受化石燃料燃烧影响外, 还与生物质燃烧, 农业活动有关. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 之间的相关性较强, 表明二者具有相似来源, 采样地周边建筑灰尘和公路扬尘可能是其主要来源.

NH_4^+ 和 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的相关性比较高, 相关性系数 R^2 分别为 0.911、0.873 和 0.752; 说明大气中的铵盐可能以 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 以及 NH_4Cl 这 4 种形式存在, 由于 Cl^- 的质量浓度与 SNA 相比较小, 因此该讨论忽略 NH_4Cl 的存在. 假设郑州市铵盐的存在形态为 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 这 3 种, NH_4^+ 与 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 的浓度的比值在春、夏、秋和冬这 4 个季节分别为 1.33、1.62、1.16 和 1.78; 这表明 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要被 NH_4^+ 中和. 如果 NH_4^+ 可以完全中和 SO_4^{2-} , 则铵盐的存在形式为 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4^+ 计算公式为式(5); 如果 NH_4^+ 不能完全中和 SO_4^{2-} , 则铵盐的存在形式为 NH_4NO_3 和 NH_4HSO_4 , NH_4^+ 计算公式为式(6). 将两个公式的计算值与 NH_4^+ 的实际值比较, 即可得到铵盐的存在形式.

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{c(\text{NO}_3^-) \times 18}{62} + \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \times 18 \times 2}{96}$$

(5)

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{c(\text{NO}_3^-) \times 18}{62} + \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \times 18}{97}$$

(6)

式中, c 表示各离子质量浓度, 单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

图 4 分别为春、夏、秋和冬四季 NH_4^+ 实际测量值与计算值的散点图, 其中的 1:1 线代表 NH_4^+ 的实测值与计算值相等. 若计算值位于此线下方, 表明计算值被低估; 若计算值位于此线上, 说明计算值与实际值较吻合, 离线越近, 表明越接近实测值. 在春、夏季中[图 4(a)和图 4(b)], SO_4^{2-} 完全被中和的散点更接近 1:1 线, 表明春、夏季节铵盐的存在形态为 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. 秋季的两种计算值的点分布在 1:1 线两侧, 则铵盐的存在形式可能为 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 这 3 种, 与上述推测一致. 冬季两种计算值的点均在 1:1 线下方, 说明除了以上 3 种, 铵盐还有其他存在形式, 可能因为冬季的 Cl^- 是其他季节的 4 倍, 浓度较高, 所以此时不能忽略 NH_4Cl 的存在.

2.3.3 主成分分析

本研究采用主成分分析法 (PCA), 用 SPSS 15.0 软件对郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中的水溶性离子组分进行来源分析. 主成分分析法可以从大量的质量浓度数据中提取出少数几个潜在因子 (主成分) 以便于解释被测变量之间的关系, 在多元统计中被广泛应用^[28]. Kaiser-Meyer-Olkin (KMO), 是检验统计量是否适合作因子分析的指标, 本研究的 KMO 值为 0.769 > 0.5, 表明适用主成分分析. 表 5 为郑州市

表 4 水溶性离子与 $\text{PM}_{2.5}$ 的 Spearman 相关系数¹⁾

Table 4 Spearman correlations of $\text{PM}_{2.5}$ and the water-soluble ions

	$\text{PM}_{2.5}$	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
$\text{PM}_{2.5}$	1							
NH_4^+	0.737 **	1						
K^+	0.780 **	0.677 **	1					
Mg^{2+}	-0.250 *	-0.387 **	-0.008	1				
Ca^{2+}	-0.509 **	-0.473 **	0.333 **	0.565 **	1			
Cl^-	0.805 **	0.752 **	0.774 **	-0.196	-0.452 **	1		
NO_3^-	0.838 **	0.911 **	0.730 **	-0.281 **	-0.463 **	0.853 **	1	
SO_4^{2-}	0.691 **	0.873 **	0.597 **	-0.414 **	-0.443 **	0.620 **	0.772 **	1

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

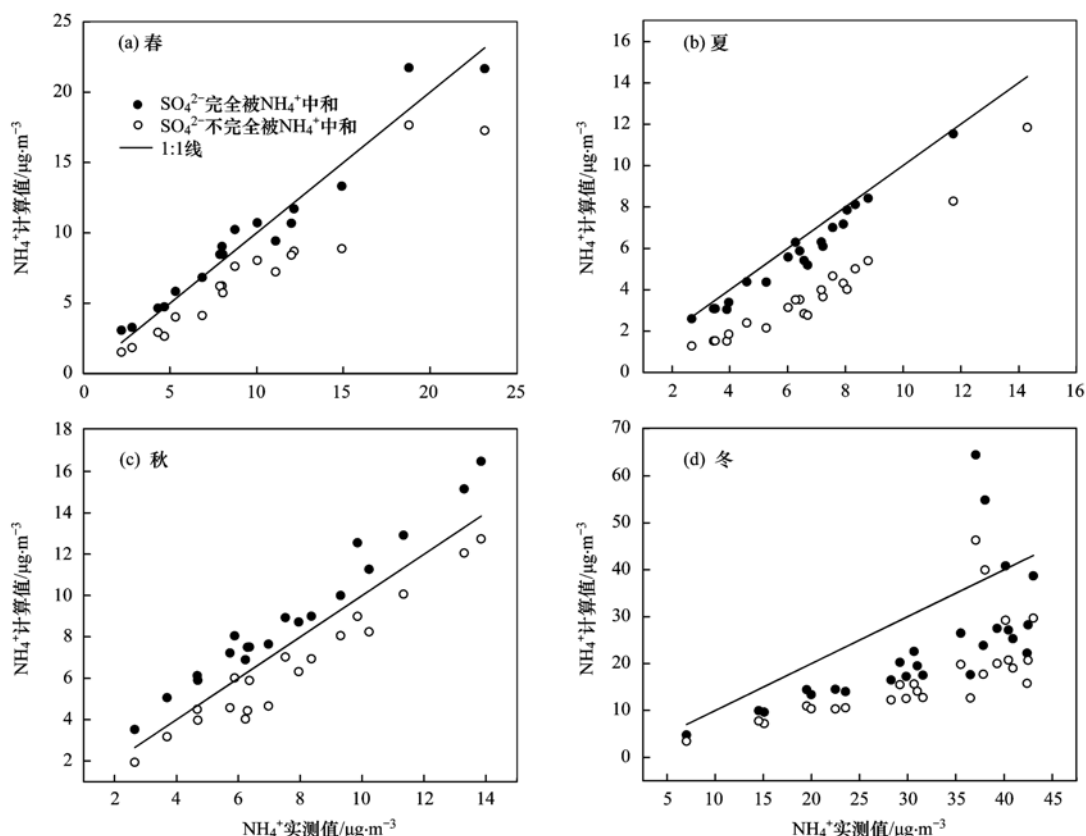
表 5 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的正交旋转后因子载荷矩阵¹⁾

Table 5 Varimax rotated factor loading matrix for the water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$

离子组分	因子 1	因子 2
NH_4^+	0.968	-0.022
K^+	0.919	0.172
Mg^{2+}	-0.057	0.909
Ca^{2+}	0.052	0.881
Cl^-	0.929	0.035
NO_3^-	0.915	-0.054
SO_4^{2-}	0.939	-0.127
贡献率/%	62.45	23.62
特征值	4.371	1.653

1) 黑体字表示载荷值大于 0.6

大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的旋转后因子载荷矩阵. 两个因子解释了离子来源的 86.07%. 其中, 主成分 1 因子载荷较大的离子有 NH_4^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} . NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的主要来源是二次转化; 文中 2.3.2 节讨论了 Cl^- 和 K^+ 在郑州的主要来源是化石燃料和生物质燃烧, 矿物粉尘和农业活动对其也有一定影响. 即因子 1 主要指向二次转化、燃烧源、矿物粉尘和农业活动. 因子 2 中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 作用显著, 因此因子 2 主要指向土壤和建筑尘.

图4 NH_4^+ 计算值与实际值散点图Fig. 4 Scatter plots of the calculated and measured values of NH_4^+

3 结论

(1) 采样期间, 郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 年均质量浓度为 $150.72 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 且具有明显的季节变化特征, 即夏季浓度最低, 冬季浓度最高, 秋季浓度比春季高, 四季较高的超标率(77.78%、59.09%、100%、100%)表明郑州市细颗粒物污染严重。

(2) 观测期间, 郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 7 种水溶性离子平均质量浓度为 $54.20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 各离子浓度水平由高到低分别是 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$. NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} (简称 SNA) 是郑州 $\text{PM}_{2.5}$ 中最主要的无机水溶性离子, 与往年研究相比, 2016 年冬季 SNA 浓度水平明显升高。

(3) 郑州市阴阳离子电荷当量年均值为 0.886, 颗粒物呈弱碱性。

(4) 观测期间, 春、夏季节铵盐的存在形态为 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 秋季铵盐的存在形式可能为 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 这 3 种, 冬季 NH_4^+ 除上述 3 种存在形式外, 可能还以 NH_4Cl 或其他形式存在。

(5) 郑州市大气中存在较强的 SO_2 、 NO_2 二次转化过程, 水溶性离子的主要来源是二次转化过程、化石燃料和生物质燃烧、矿尘、农业活动以及

土壤和建筑尘等。

参考文献:

- [1] Ho K F, Lee S C, Chan C K, *et al.* Characterization of chemical species in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(1): 31-39.
- [2] Calvo A I, Alves C, Castro A, *et al.* Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues [J]. *Atmospheric Research*, 2013, **120-121**: 1-28.
- [3] Li T C, Yuan C S, Huang H C, *et al.* Clustered long-range transport routes and potential sources of $\text{PM}_{2.5}$ and their chemical characteristics around the Taiwan Strait [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **148**: 152-166.
- [4] Huang T, Chen J, Zhao W T, *et al.* Seasonal variations and correlation analysis of water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Wuhan, 2013 [J]. *Atmosphere*, 2016, **7**(4): 49.
- [5] 王新, 聂燕, 陈红, 等. 兰州城区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(5): 1619-1628.
Wang X, Nie Y, Chen H, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ in Lanzhou city [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(5): 1619-1628.
- [6] 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.
- [7] Liu P F, Zhang C L, Mu Y J, *et al.* The possible contribution of the periodic emissions from farmers' activities in the North China Plain to atmospheric water-soluble ions in Beijing [J].

- Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16** (15): 10097-10109.
- [8] 郭送军, 谭吉华, 段青春, 等. 广州市灰霾期大气 PM_{10} 中水溶性离子特征[J]. 环境科学与技术, 2012, **35**(11): 83-86.
- Guo S J, Tan J H, Duan J C, *et al.* Characteristics of water soluble ions in atmospheric PM_{10} during haze periods in Guangzhou[J]. Environmental Science & Technology, 2012, **35** (11): 83-86.
- [9] 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.
- [10] 殷永文, 程金平, 段玉森, 等. 上海市霾期间 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 污染与呼吸科、儿呼吸科门诊人数的相关分析[J]. 环境科学, 2011, **32**(7): 1894-1898.
- Yin Y W, Cheng J P, Duan Y S, *et al.* Correlation analysis between the $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} which were taken in the hazy day and the number of outpatient about breathing sections, breathing sections of pediatrics in Shanghai[J]. Environmental Science, 2011, **32**(7): 1894-1898.
- [11] Yao X H, Chan C K, Fang M, *et al.* The water-soluble ionic composition of $\text{PM}_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(26): 4223-4234.
- [12] Zhang T, Cao J J, Tie X X, *et al.* Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources[J]. Atmospheric Research, 2011, **102** (1-2): 110-119.
- [13] 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 等. 2012~2013 年间北京市 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing during 2012-2013[J]. Environmental Science, 2015, **36**(3): 768-773.
- [14] 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.
- [15] Geng N B, Wang J, Xu Y F, *et al.* $\text{PM}_{2.5}$ in an industrial district of Zhengzhou, China: chemical composition and source apportionment[J]. Particulology, 2013, **11**(1): 99-109.
- [16] 杨书申, 宋晓焱, 郑明凯, 等. 郑州市灰霾天气过程 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ in the process of a severe haze episode in Zhengzhou[J]. Journal of Safety and Environment, 2016, **16**(6): 348-353.
- [17] HJ 656-2013, 环境空气颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 手工监测方法(重量法)技术规范[S].
- [18] 贾佳, 韩力慧, 程水源, 等. 京津冀区域 $\text{PM}_{2.5}$ 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.
- Jia J, Han L H, Cheng S Y, *et al.* Pollution characteristic of $\text{PM}_{2.5}$ and secondary inorganic ions in Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(3): 801-811.
- [19] 李凤菊, 邵龙义, 杨书申, 等. 郑州大气 PM_{10} 的形貌特征及生物活性研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(9): 2654-2658.
- Li F J, Shao L Y, Yang S S, *et al.* Morphology and bioreactivity of PM_{10} in air of Zhengzhou[J]. Environmental Science, 2008, **29**(9): 2654-2658.
- [20] 郭家瑜, 张英杰, 郑海涛, 等. 北京 2015 年大气细颗粒物的空间分布特征及变化规律[J]. 环境科学学报, 2017, **37** (7): 2409-2419.
- Guo J Y, Zhang Y J, Zheng H T, *et al.* Characteristics of spatial distribution and variations of atmospheric fine particles in Beijing in 2015[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37** (7): 2409-2419.
- [21] 吕佳莉, 李萌, 解静芳, 等. 太原城区 $\text{PM}_{2.5}$ 重金属元素季节变化及形态分析[J]. 环境科学与技术, 2016, **39**(4): 126-131.
- Lyu J L, Li M, Xie J F, *et al.* Seasonal variation and chemical speciation analysis of heavy metal pollution in $\text{PM}_{2.5}$ from urban area of Taiyuan[J]. Environmental Science & Technology, 2016, **39**(4): 126-131.
- [22] 王佳, 李晓, 吴瑞杰, 等. 郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子的污染特征[J]. 郑州大学学报(理学版), 2014, **46** (4): 81-87.
- Wang J, Li X, Wu R J, *et al.* Pollution characteristics of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} in Zhengzhou[J]. Journal of Zhengzhou University (Natural Science Edition), 2014, **46**(4): 81-87.
- [23] Wang H L, Qiao L P, Lou S R, *et al.* Chemical composition of $\text{PM}_{2.5}$ and meteorological impact among three years in urban Shanghai, China[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, **112**: 1302-1311.
- [24] 吴耕晨. 广州大气气溶胶水溶性组分分布特征的研究[D]. 广州: 暨南大学, 2015.
- Wu G C. Analysis of distribution characteristics for water soluble content in aerosol in Guangzhou[D]. Guangzhou: Jinan University, 2015.
- [25] Xu L L, Chen X Q, Chen J S, *et al.* Seasonal variations and chemical compositions of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol in the urban area of Fuzhou, China[J]. Atmospheric Research, 2012, **104-105**: 264-272.
- [26] 冯加良, 胡小玲, 管晶晶, 等. 上海市大气细颗粒物的酸度及其与组成的关系[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2010, **16**(5): 431-436.
- Feng J L, Hu X L, Guan J J, *et al.* Acidity of $\text{PM}_{2.5}$ in Shanghai and its correlation with chemical composition of the particles[J]. Journal of Shanghai University (Natural Science), 2010, **16** (5): 431-436.
- [27] Shon Z H, Ghosh S, Kim K H, *et al.* Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle[J]. Atmospheric Research, 2013, **132-133**: 309-321.
- [28] Han Y M, Du P X, Cao J J, *et al.* Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China[J]. Science of the Total Environment, 2006, **355**(1-3): 176-186.

CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)