

百方知库
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.12
第40卷 第12期

目次(卷终)

研究报告

京津冀秋冬季 PM_{2.5} 污染概况和预报结果评估 朱媛媛,高愈霄,刘冰,王晓彦,朱莉莉,许荣,汪巍,丁俊男,李健军,段小丽(5191)

2016~2017年采暖期华北平原东部 PM_{2.5} 组分特征及来源解析 张逸琴,王杰,高健,徐仲均,车飞,马彤,杨艳,刘素,闫璐璐(5202)

霾不同发展阶段下污染气体和水溶性离子变化特征分析 王振彬,刘安康,卢文,杨晓旻,王红磊,陈魁,夏丽(5213)

上海郊区家庭妇女 PM_{2.5} 重金属组分暴露水平、来源与健康风险 罗燃燃,戴海夏,张蕴晖,乔利平,马英歌,周敏,夏斌,朱清扬,赵迎亚,黄成(5224)

固定污染源可凝结颗粒物测量方法 蒋靖坤,邓建国,王刚,张莹,李妍菁,段雷,郝吉明(5234)

家具企业挥发性有机物排放特征及其环境影响 张嘉妮,曾春玲,刘锐源,姚懿娟,柯云婷,范丽雅,叶代启(5240)

抗生素企业 VOCs 排放清单及影响范围模拟 竹涛,吕怡蓉,边文璟,牛文凤,袁前程,段二红,于洋,林军(5250)

新乡市机动车排放对道路灰尘中重金属与多环芳烃污染的影响 李琦路,吴锦涛,张颖,孙玉静,乔泓钦,张子伟,裴梦园,张孟琼,任明浩(5258)

成都市道路积尘中全氟化合物的污染特征及暴露风险评估 方淑红,朱和祥,叶芝祥,印红玲,孙静(5265)

祁连山北坡中段降水稳定同位素特征及水汽来源分析 张百娟,李宗省,王昱,李永格,吕越敏,袁瑞丰,桂娟(5272)

长江南京段水源水中抗生素的赋存特征与风险评估 封梦娟,张芹,宋宁慧,卜元卿,杨正标,刘艳华,郭瑞昕,陈建秋,张圣虎(5286)

夏秋季混凝剂对复合锰氧化膜去除地表水中氨氮和锰的影响 程丽杰,黄廷林,程亚,张莎莎,阮昭意,卢磊(5294)

浙江省 H 市供水系统消毒副产物及其健康风险评价 刘俊萍,于建全,李青松,马晓雁,杨玉龙,贾佳(5302)

三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征 陈昭宇,李思悦(5309)

川西高原河流水体 CDOM 的光化学降解特性 刘堰杨,孙辉,刘琛,王小沁(5318)

三峡库区典型紫色土小流域径流及氮磷流失特征 曹瑞霞,刘京,邓开开,先宇,王伟,方芳,欧阳文娟,郭劲松(5330)

九龙江流域河流磷输出对土地利用模式及水文状况的响应 黄亚玲,唐莉,黄金良,肖才荣(5340)

不同尺度土地利用方式对鄱阳湖湿地水质的影响 方娜,刘玲玲,游清徽,田娜,吴燕平,阳文静(5348)

太湖草藻型湖区磷赋存特征及其环境意义 耿雪,文帅龙,孙培荣,徐楚天,李大鹏,黄勇(5358)

太湖竺山湾沉积物碳氮磷分布特征与污染评价 方家琪,祁闯,张新厚,韩睿明,黄和笑,王卓森,王国祥(5367)

降雨强度对洱海流域凤羽河氮磷排放的影响 李晓虹,雷秋良,周脚根,张亦涛,李影,胡万里,武淑霞,翟丽梅,王洪媛,刘宏斌(5375)

外源 Ca²⁺ 和 K⁺ 作用下河口区碱蓬水质净化效果和耐盐碱提高机制 吴丹,孙萍,陈广琳,陈友媛,彭昌盛(5384)

泽泻 (*Alisma orientale*) 对全氟化合物的吸收和传输特征-浓度的影响 王团团,李贝贝,王赛,华佩,陈军,应光国(5394)

复合人工湿地中反硝化除磷作用的发生及其稳定性 刘冰,郑煜铭,李清飞,赵承美,魏巍,张凯(5401)

锆、镉和铜改性沸石添加控制底泥磷释放的对比 刘婷,赵钰颖,林建伟,詹艳慧,秦琴(5411)

生物炭结构性质对氨氮的吸附特性影响 陈梅,王芳,张德俐,易维明(5421)

溶解氧对悬浮与附着生长系统短程硝化反应的影响机制 王嗣禹,刘灵婕,王芬,季民(5430)

间歇恒定/梯度曝气对 SNAD 工艺启动的影响 李冬,刘志成,徐贵达,李帅,张杰(5438)

共基质模式下铁盐脱氮反应器的运行性能及微生物学特征 王茹,刘梦瑜,刘冰茵,赵治国,袁林江(5446)

阶梯曝气对城市污水好氧颗粒污泥系统的影响 李冬,魏子清,劳会妹,李帅,张杰(5456)

酵母菌降解胞外聚合物提升剩余活性污泥的脱水性能 俞心怡,向金豪,刘英,龚天翼,张彬辉,吕文洲(5465)

基于 GEE 的 1998~2018 年京津冀土地利用变化对生态系统服务价值的影响 娄佩卿,付波霖,林星辰,闭璐,马瑞雪,唐廷元(5473)

基于 MDS 与 TOPSIS 模型的滨海滩涂围垦区土壤质量评价 解雪峰,濮励杰,朱明,吴涛,许艳(5484)

淹水增加对闽江河口淡水潮汐湿地孔隙水地球化学特征及 CO₂ 和 CH₄ 排放通量的影响 李敬,黄佳芳,罗敏,刘育秀,谭季,朱爱菊,王声钰,仝川(5493)

养殖塘 CH₄ 排放特征及其影响因素 王娇,肖薇,张秀芳,张弥,张文庆,刘强,陈争,董保华,李旭辉(5503)

施肥对高粱地土壤呼吸及其温度敏感性的影响 严俊霞,张媛,焦晓燕(5515)

高硒高镉区土地安全区划方法 王锐,侯宛苓,李雨潼,余涛,陈娟(5524)

不同配比复合材料对农田镉污染土壤的修复效果 陈树兰,许晨阳,耿增超,王强,祝乐,龚园,拓卫卫(5531)

水铝钙石对不同镉污染农田重金属的钝化效果及机制 吴秋梅,刘刚,王慧峰,胡文友,黄标(5540)

狮子山矿区不同土地利用类型对土壤微生物群落多样性的影响 黄健,朱旭炎,陆金,孙雨,赵兴青(5550)

林地转型耕地对东北丘陵区白浆土 *cbbL* 细菌群落丰度和结构的影响 王蕊,吴宪,李刚,修伟明,王丽丽,张贵龙(5561)

粤港澳大湾区场地污染特征、治理修复与环境管理研究专辑

粤港澳大湾区污染场地土壤风险管控制度体系建设与思考 常春英,董敏刚,邓一荣,肖荣波,刘丽丽(5570)

粤港澳大湾区土壤污染问题计量及可视化分析 张宁,张盛,杨海超,张建通(5581)

城市生活垃圾填埋场的物质存量特征及其环境影响:以粤港澳大湾区为例 马仕君,周传斌,杨光,赵志岚,刘懿颀(5593)

粤港澳大湾区丘陵区带某电镀场地重金属污染特征与迁移规律分析 侯文隽,龚星,詹泽波,刘锋,黄子航,杨立宏,林晓琛(5604)

粤港澳大湾区典型化工场地苯系物污染特征及迁移规律 邓一荣,陆海建,董敏刚,程洲,庄长伟,肖荣波,钟音,彭平安(5615)

针铁矿-富里酸复合材料对铅镉污染土壤的钝化修复性能 刘千钧,李想,周阳媚,唐杰鹏,林亲铁,姚琨(5623)

广东大宝山矿区土壤植物体系重金属迁移过程及风险评价 陈洁宜,刘广波,崔金立,肖唐付(5629)

Hydrus-1D 模型在推导基于保护地下水的土壤风险控制值中的应用 林挺,罗飞,朱艳,杨坤,郝秀平(5640)

《环境科学》第 40 卷(2019 年)总目录 (5649)

《环境科学》征订启事(5233) 《环境科学》征稿简则(5285) 信息(5357, 5420, 5429)

2016 ~ 2017 年采暖期华北平原东部 PM_{2.5} 组分特征及来源解析

张逸琴^{1,2}, 王杰^{1,2}, 高健^{2*}, 徐仲均^{1*}, 车飞², 马彤², 杨艳², 刘素³, 闫璐璐⁴

(1. 北京化工大学环境科学与工程系, 北京 100029; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 3. 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206; 4. 首创大气环境科技股份有限公司, 北京 100176)

摘要: 为掌握华北平原东部地区大气细颗粒物(PM_{2.5})的污染特征与来源, 本研究对2016年和2017年这2年采暖期衡水市、沧州市、济南市、德州市、滨州市、淄博市和聊城市的大气细颗粒物、组分特征和来源进行对比分析。结果表明, 2016年和2017年采暖期该区域 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 日均值分别为137.23 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和111.83 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别超过《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)日均二级标准限值1.8倍和1.5倍; 水溶性离子质量浓度分别占 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 的53.32%和47.04%, 二次无机离子(SNA)为主要离子组分; $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值从1.35上升至1.60, 同时 Cl^- 浓度下降, 表明燃煤源贡献降低; 二次有机碳(SOC)在有机碳(OC)中的占比分别为71.63%和55.35%, 说明该区域二次有机碳占比明显降低; 特征元素Fe/Al、Ba/Ni对比分析表明, 2017年采暖期机动车源和扬尘源贡献同比上升; 后向轨迹结果表明, 该区域污染气团主要源于西北方向, 但来源于江苏、安徽等地的污染气团携带的颗粒物浓度最高。

关键词: 华北平原东部; PM_{2.5}; 采暖期; 组分特征; 来源

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)12-5202-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201904076

Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM_{2.5} During the Heating Period of 2016-2017 in the Eastern Part of the North China Plain

ZHANG Yi-qin^{1,2}, WANG Jie^{1,2}, GAO Jian^{2*}, XU Zhong-jun^{1*}, CHE Fei², MA Tong², YANG Yan², LIU Su³, YAN Lu-lu⁴

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 4. Beijing Capital Air Environmental Science & Technology Co., Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: To study the composition characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in the eastern part of the North China Plain, manual samples during the two-year heating period of 2016 and 2017 were collected in seven cities, including Hengshui, Cangzhou, Ji'nan, Dezhou, Binzhou, Zibo, and Liaocheng. The results showed that the average values of $\rho(\text{PM}_{2.5})$ during the observation periods were 137.23 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 111.83 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively, which exceeded the daily average secondary standard limit of GB 3095-2012 "Environmental Air Quality Standard" by 1.8 and 1.5 times, respectively. The mean mass of water-soluble ions accounted for 53.32% and 47.04% of $\rho(\text{PM}_{2.5})$, respectively, of which SNA (NO_3^- , SO_4^{2-} , and NH_4^+) were the main ions. During the 2016 and 2017 observation periods, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ increased from 1.35 to 1.60, while the concentration of Cl^- decreased, indicating a decrease in the impact of coal burning. The proportions of secondary organic carbon (SOC) in organic carbon (OC) were 71.63% and 55.35%, respectively, indicating the source of secondary organic carbon had decreased. Analysis of characteristic elements Fe/Al and Ba/Ni showed that dust sources and vehicle sources had increased significantly. The backward trajectories of air mass results showed that the polluted air mass mainly came from the northwest direction during the observation period. However, the PM_{2.5} concentration was highest when the air mass came from the Anhui and Jiangsu provinces.

Key words: eastern part of North China Plain; PM_{2.5}; heating period; composition characteristics; source apportionment

近年来,我国华北平原秋冬季大气重污染天气频发,备受社会关注^[1]. 细颗粒物 PM_{2.5}是影响我国城市大气质量的首要污染物^[2],也是秋冬季重污染过程的主要影响因素. 有研究表明,由于采暖期间我国北方供暖多依靠煤炭^[3],加之不利的气象条件(如逆温天气、稳定的大气层结和高相对湿度等^[4]),使得我国北方城市大气污染在冬季更为严

重^[5],采暖期尤甚^[6].

大气污染往往呈现区域特征^[7],目前我国颗粒

收稿日期: 2019-04-09; 修订日期: 2019-06-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(91544226)

作者简介: 张逸琴(1996~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气环境综合观测, E-mail: zyzq365016837@163.com

* 通信作者, E-mail: xuzj@mail.buct.edu.cn; gaojian@craes.org.cn

物研究主要针对京津冀、长三角、珠三角和汾渭平原地区,而针对华北平原东部的研究相对较少.有研究表明,我国北部地区 PM_{2.5} 污染最严重的省份为河北和山东^[8]. Wang 等^[9]对京津冀地区及周边颗粒物污染进行多省市同时段研究,结果表明河北南部及山东 PM_{2.5} 浓度最高. Cai 等^[10]对我国东部冬季 PM_{2.5} 进行研究,结果表明河北西南部和山东西部 PM_{2.5} 平均浓度远超长三角地区,污染严重. Yuan 等^[11]研究了污染期间不同省份对黄河流域颗粒物浓度影响,结果表明河北和山东贡献最大.

以往针对华北地区东部的研究多是针对单一城市或者某个时段内 PM_{2.5} 污染特征进行的分析,如文献^[12~14]分别对济南、淄博和聊城某一时段 PM_{2.5} 及其组分特征进行研究,缺乏区域内多城市同期污染特征分析,以及不同时段污染特征对比.与以往研究不同,本研究重点针对该区域河北和山东多城市开展,包含的城市有衡水、沧州、济南、聊城、德州、滨州和淄博,并对该区域 2016 年和 2017 年 2 年采暖期 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 、化学组分污染特征以及来源情况开展对比分析,通过评估各类污染源在这两年中的变化,以期为该区域大气污染防治工作提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样站点介绍

在生态环境部支持下,京津冀及周边综合立体观测数据共享平台 (<http://123.127.175.60:8765/siteui/index>) 自 2016 年 11 月开始运行,旨在通过手工和自动监测颗粒物化学组分,进一步明确“2+26 城市”颗粒物污染成因及来源.本研究采样点位于衡水市、沧州市、济南市、德州市、滨州市、淄博市和聊城市国控点.本研究共设置 7 个采样点(见图 1),分别为济南市监测站、淄博新区、聊城监控中心、德州夏津白马湖镇广场、滨州环境保护局、衡水环境保护局和沧州职业技术学院,均位于各采样点楼顶平台或空地,周围没有明显障碍物和明显污染源,采集样品可以代表周边一定区域内大气颗粒物污染的平均状况.

1.2 样品采集及分析

1.2.1 PM_{2.5} 样品采集及分析

各城市站点 PM_{2.5} 样品采集均使用四通道仪器,流量为 16.7 L·min⁻¹,采样滤膜使用石英膜和聚丙烯膜,滤膜直径为 47 mm.采样完成后将样品置于冰箱于 -4℃ 保存.采样时段为 2016 年 11 月 15 日~2017 年 3 月 15 日、2017 年 11 月 15 日~2018 年 3 月 15 日,采样时间为每日当天早上 09:00~次日 08:00,每个样品采样时长为 23 h(特殊天气除外,视污染程度

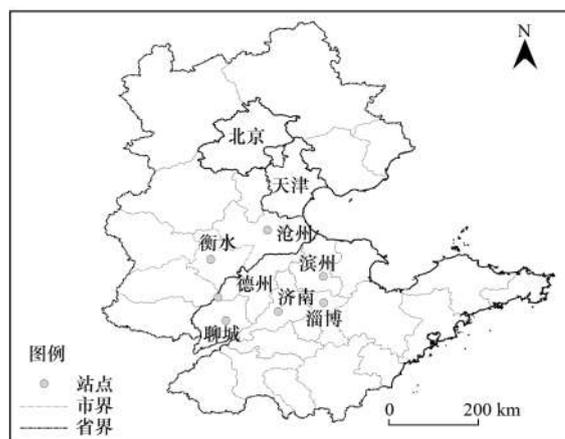


图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sample sites

而定).采样人员定期对采样仪器进行流量校准、采样头清洗、气密性检查等维护与质控工作.

膜样品称量与分析:滤膜称重按照《环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定重量法》(HJ 618-2011)和《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656-2013)进行.

组分分析方法:水溶性离子使用离子色谱法进行分析^[15].分析项目包括 9 种水溶性离子组分:Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、F⁻、Cl⁻、NO₃⁻和 SO₄²⁻.碳组分使用热-光法进行分析^[16],其中 DIR Model 碳分析仪原理为热光反射法,Sunset Laboratory 碳分析仪原理为热光折射法,同时使用 IMPROVE 协议时该两种仪器结果可进行比较^[5].无机元素使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行分析^[17],测定元素为 Ti、Mn、Fe、Cu、Zn、Pb、Al、S、P、Si、Ni 和 Ba. Gao 等^[18]在研究中详细介绍了不同型号电感耦合等离子体质谱仪的外部校准方法.

各城市 PM_{2.5} 组分分析仪器、具体仪器及检出限介绍见表 1.

1.2.2 质量控制与质量保证

两次采样时段均采集 2 个现场空白样和 2 个平行样品及以上,平行样数量占比 ≥ 10%.水溶性离子每批次样品至少分析 2 个实验室空白,实验室空白测定结果应低于方法测定下限,2 个空白平行样测定值的相对偏差 ≤ 20%;OC、EC 每批样品至少做 1 个实验室空白试样,其测定结果应低于方法检出限;无机元素每批样品至少分析 2 个空白滤膜,其目标元素的测定值应小于方法测定下限.全程序空白要求每批次颗粒物滤膜样品的全程序空白样品与该批次样品同时测定,全程序空白测定结果低于方法测定下限.

1.3 其它数据来源

本文所用到的各城市站点手工 PM_{2.5}、各组分

表 1 各城市 PM_{2.5}组分分析仪器Table 1 PM_{2.5} component analysis methods in each city

城市	组分	仪器名称	文献
沧州	离子	Dionex ICS-900 型离子色谱仪	[15]
	碳	Sunset Laboratory 碳分析仪	[16]
	元素	Agilent 7800 型电感耦合等离子体质谱仪	[17]
衡水	离子	Dionex ICS 2000 型离子色谱仪	[19]
	碳	Sunset Laboratory 碳分析仪	[16]
	元素	Agilent 7500C 型电感耦合等离子体质谱仪	[17]
滨州	离子	Thermo ICS-2000 型离子色谱仪	[20]
	碳	DIR Model 2001A 型碳分析仪	[21]
	元素	Thermo ICP-MS 型电感耦合等离子体质谱仪	[22]
德州	离子	Metrohm 940 型离子色谱仪	[23]
	碳	DIR Model 2001A 型碳分析仪	[21]
	元素	Panalytical Epsilon 5 型分析仪	[24]
淄博	离子	Dionex ICS-120 型离子色谱仪	[15]
	碳	DIR Model 2001A 型碳分析仪	[21]
	元素	Agilent 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪	[17]
济南	离子	Dionex ICS-900 型离子色谱仪	[15]
	碳	DIR Model 2001A 型碳分析仪	[21]
	元素	Thermo ICP-MS 型电感耦合等离子体质谱仪	[22]
聊城	离子	Metrohm 882 型离子色谱仪、Dionex ICS-900 型离子色谱仪	[15,23]
	碳	Sunset Laboratory 碳分析仪	[16]
	元素	Agilent 7700x 型电感耦合等离子体质谱仪、PE 8300 型电感耦合等离子体发射光谱仪	[17,25]

质量浓度以及气象数据均来自于京津冀及周边综合立体观测数据共享平台;采暖期气态污染物(NO₂、SO₂和O₃)来源于大气环境科学综合数据采集与共享平台中的国控站点数据(<http://106.38.83.12:9002/ahpcp/login/index.html>).

2 结果与讨论

2.1 空气质量变化

本次观测期间各城市的PM_{2.5}变化情况、空气质量参数以及气象要素在表2中体现.2016年和2017年采暖期观测区域整体PM_{2.5}的均值分别为137.23 μg·m⁻³和111.83 μg·m⁻³,分别超过《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)日均值二级标准限值(75 μg·m⁻³)1.8倍和1.5倍,超过一级标准限值(35 μg·m⁻³)的3.9倍和3.2倍.整体来看,2017年采暖期PM_{2.5}浓度要低于2016年同期,但是超标情况仍较为严重.与国内其他区域冬季PM_{2.5}质量浓度相比,该区域PM_{2.5}浓度高于京津冀地区^[26](95 μg·m⁻³,2015),低于华北平原整体区域^[27](152 μg·m⁻³,2015)和长江三角洲地区^[28](181 μg·m⁻³,2015).各城市2017年采暖期PM_{2.5}浓度表现出一致的下降特征,沧州(29.96%)、淄博(27.18%)和衡水(24.68%)降幅较大,区域中心的济南(9.91%)和德州(7.31%)两市降幅较小,位于区域整体水平之下.

各城市两年观测期间ρ(SO₂)、ρ(NO₂)以及

ρ(O₃)变化如表2所示.整体上2016年和2017年采暖期ρ(SO₂)、ρ(NO₂)分别为51.00 μg·m⁻³、63.03 μg·m⁻³和29.67 μg·m⁻³、52.77 μg·m⁻³.SO₂主要来自于燃煤和工业排放,NO₂主要来自机动车和化石燃料燃烧^[29],ρ(SO₂)和ρ(NO₂)分别下降了41.82%和16.28%,说明2017年采暖期该地区化石燃料、机动车尾气和工业污染排放可能有所减少.气象条件方面,由表2可以看出,相比于2016年同期,2017年采暖期该区域较高的风速更有利于污染物扩散.与其他城市相比,济南和德州2017年采暖期相对湿度较低而风速较高,扩散条件良好的情况下PM_{2.5}降幅最小,该现象是下文讨论的重点之一.

2.2 区域组分变化特征

相比于2016年采暖期,2017年同期各城市主要组分均表示出一致的变化特征(同升同降),因此本节重点讨论区域变化特征.观测期间PM_{2.5}的主要组分水溶性离子、碳组分、主要元素分析结果如表3所示.两年观测期间,水溶性离子、碳组分以及主要元素在PM_{2.5}中的平均浓度分别73.18、30.53和5.23 μg·m⁻³以及55.90、23.66和4.86 μg·m⁻³;占比分别为53.32%、22.25%和3.81%以及47.04%、19.91%和4.09%.从组分构成来看,两年采暖期组分发生明显变化,其中2016年颗粒物中OC为最大浓度组分,2017年大幅降低33.64%后转为第二大组分,NO₃⁻浓度虽有下降,但相对降幅较低,成为2017年颗粒物中浓度最大的组分.

表 2 两年采暖期各城市 PM_{2.5}、空气质量参数及气象条件变化Table 2 PM_{2.5}, air quality parameters, and meteorology in cities during the two-year heating period

项目	沧州		淄博		衡水		聊城		滨州		德州		济南	
	2016 年	2017 年												
PM _{2.5} /μg·m ⁻³	140.28	98.25	151.49	110.32	145.36	109.47	144.22	117.18	125.15	101.87	152.65	137.52	120.26	111.46
SO ₂ /μg·m ⁻³	60.79	37.19	67.01	36.70	34.93	23.08	36.24	19.11	65.43	37.76	36.45	24.42	56.14	29.41
NO ₂ /μg·m ⁻³	70.01	53.59	52.53	51.48	70.16	48.22	72.06	47.46	62.76	56.96	54.18	53.73	59.51	57.99
O ₃ /μg·m ⁻³	23.65	37.6	29.17	37.25	24.84	40.87	36.65	41.14	27.61	37.48	30.00	36.70	38.74	51.73
气温/°C	1.83	-0.11	3.68	1.40	2.41	1.25	3.73	1.93	3.12	0.45	4.08	1.84	4.97	3.09
相对湿度/%	59.56	51.07	61.34	50.60	61.94	46.93	63.21	52.39	61.74	52.40	56.96	46.27	52.40	42.67
风速/m·s ⁻¹	1.99	2.2	1.89	2.12	1.33	1.56	1.32	1.77	1.97	2.05	1.81	1.96	2.22	2.47
能见度/km	8.29	10.00	15.36	13.88	6.51	10.03	9.47	12.25	14.36	21.15	10.07	12.65	17.33	23.53

表 3 两年采暖期整体组分变化对比

Table 3 Comparison of overall composition changes during the two-year heating period

类型	组分	2016 年 整体均值	2017 年 整体均值	变幅/%
水溶性离子/μg·m ⁻³	Cl ⁻	5.75	4.61	-19.74
	NO ₃ ⁻	26.42	21.46	-18.76
	SO ₄ ²⁻	21.63	13.46	-37.79
	Na ⁺	1.52	0.58	-61.74
	NH ₄ ⁺	14.69	11.56	-21.32
	K ⁺	1.86	1.82	-1.76
	Mg ²⁺	0.13	0.35	178.62
碳组分/μg·m ⁻³	Ca ²⁺	0.85	1.77	109.34
	F ⁻	0.34	0.28	-18.94
	OC	26.51	17.59	-33.64
	EC	4.02	6.07	50.99
	Ti	0.03	0.08	161.88
	Mn	0.06	0.06	4.74
	Fe	0.63	0.94	49.42
	Cu	0.03	0.03	12.51
	Zn	0.24	0.18	-24.86
	主要元素/μg·m ⁻³	Pb	0.08	0.11
Al		0.26	0.50	88.83
S		3.22	1.57	-51.11
P		0.02	0.03	16.44
Si		0.60	1.06	77.02
Ni		0.01	0.03	200.00
Ba		0.04	0.26	599.10

2016 年和 2017 年采暖期该区域 OC 和 EC 的平均浓度分别为 26.51 μg·m⁻³、4.02 μg·m⁻³ 和 17.59 μg·m⁻³、6.07 μg·m⁻³。OC 主要来源于燃煤、机动车尾气和生物质燃烧^[30], 冬季 S 主要来自于煤的燃烧^[31], OC 与 S 协同下降的现象, 表明 2017 年采暖期燃煤源贡献同比下降。以往研究表明, 城市 EC 主要来源于机动车尾气^[32], EC 浓度上升了 50.99%, 说明该区域机动车源贡献同比上升。

PM_{2.5} 中 SNA 在两年采暖期浓度均值分别为 62.74 μg·m⁻³ 和 46.48 μg·m⁻³, 占比分别为 45.72% 和 39.10%, SNA 是两年 PM_{2.5} 中水溶性离子的主要组成部分。SNA 主要来自气态前体物的二次转化^[33], 也是导致区域大气复合污染的重要物种

之一^[34], 2017 年采暖期该组分平均浓度和占比有所下降, 说明观测期间华北平原东部地区受二次无机源影响可能减少。

2017 年采暖期扬尘组分 Mg²⁺、Ca²⁺^[35,36] 与地壳元素 Ti、Fe、Al、Si^[37] 浓度同比上升明显, 说明 2017 年采暖期扬尘源的贡献较 2016 年可能增大。

2.3 各城市主要组分变化特征

2.3.1 硫氮比值特征

为进一步探究 2017 年采暖期最大浓度组分 NO₃⁻ 的变化情况, 对本次观测期间各城市主要离子 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 比值特征进行分析。通常, NO₃⁻/SO₄²⁻ 用来表示移动源和燃煤源的特征^[38], 但是随着城区周边布局工业企业, 工业源也是 NO₃⁻ 主要来源之一^[39]。图 2 显示出两年观测期间各城市 SO₄²⁻ 与 NO₃⁻ 浓度变幅, 从图中可以看出各城市 NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 表现出一致的下降幅度, 且 SO₄²⁻ 均比 NO₃⁻ 降幅更大。济南和德州 NO₃⁻ 浓度与其他城市相比下降幅度较小, 济南几乎未发生变化, 该现象与前文 PM_{2.5} 和 NO₂ 浓度降幅较小现象一致。两年采暖期 NO₃⁻/SO₄²⁻ 整体均值分别为 1.35 和 1.60, 说明该区域主要受机动车和工业源影响较大, 并且 2017 年采暖期影响较 2016 年同期更大。该比值与京津冀地区 (1.30 ~ 1.70, 2014 年)^[18]、长江三角洲地区 (0.90 ~ 1.46, 2015 年)^[28] 特征一致, 说明近年来随着机动车数量的增加以及工业发展, 工业燃煤、民用散煤等管控措施见成效, 燃煤源贡献降低。济南和德州较小的 NO₃⁻ 浓度变化说明机动车源和工业源仍是该两市细颗粒物的主要污染源之一。

图 2 也反映出两年观测期间各城市 NO₃⁻/SO₄²⁻ 与 Cl⁻ 浓度的变化情况。通常 Cl⁻ 可以作为燃煤排放的特征组分^[40], 与 Cl⁻ 浓度对比更能直观地反映出燃煤源的变化。整体来看, 各城市 2017 年采暖期 Cl⁻ 浓度均降低, NO₃⁻/SO₄²⁻ 均上升, 说明该区域燃煤源贡献下降明显。城市对比来看, 滨州、沧州和衡水 NO₃⁻/SO₄²⁻ 上升幅度较

小;聊城、济南、德州和淄博 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 变化明显,济南 2017 年采暖期该比值上升了 29.92%。淄博、聊城、滨州和沧州 Cl^- 浓度降幅较大;而

德州、衡水和济南 Cl^- 浓度降幅较小。因此,济南和德州在该区域各城市中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度下降幅度最小,可能与燃煤源降幅较小有关。

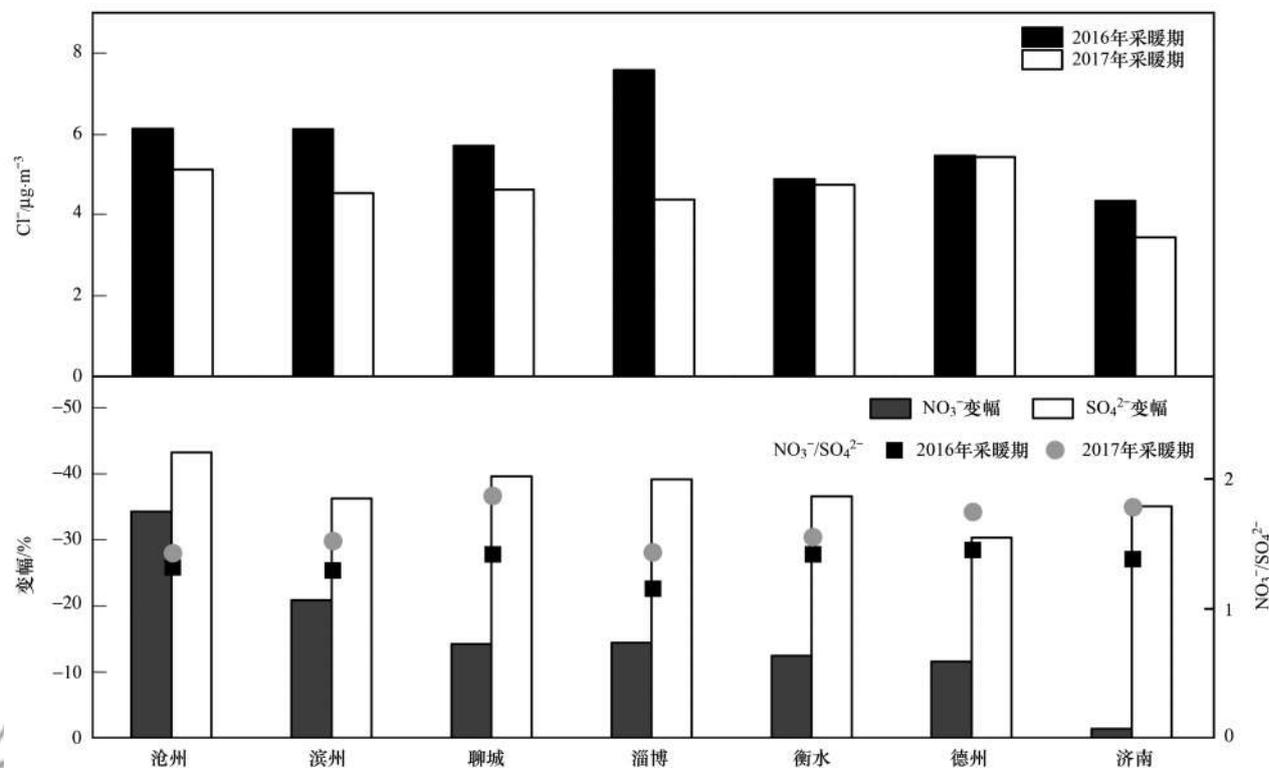


图2 两年采暖期各城市 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 与 Cl^- 浓度关系

Fig. 2 Relationship between $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ and Cl^- concentration in each city during the two-year heating period

2.3.2 OC、EC 相关性及其比值特征

为进一步探究影响 OC、EC 两年浓度变化的污染源,本研究对 OC、EC 相关性及其比值特征进行分析。通常,EC 被认为来源一次排放^[30],OC 来源既包括一次排放也包括二次转化,二次生成的 OC 主要通过气态碳氢化合物经过光化学反应等途径产生。采暖期煤炭和生物质的燃烧,会增加 OC 和 EC 的排放^[41]。OC 和 EC 的相关性研究可以用来初步判定二者来源的一致性和稳定性^[42]。图 3 给出了各城市两年采暖期 OC 和 EC 的线性关系,两年采暖期 R^2 范围分别为 0.04 ~ 0.53 和 0.29 ~ 0.60。大部分城市 2017 年 R^2 较 2016 年有大幅度增加。OC 和 EC 较高的相关性系数,表明它们很可能来自相同的源(比如燃煤源和机动车源),而 2016 年较低的 R^2 表明来源较复杂^[43]。济南市两年采暖期 R^2 均较高,说明该市 OC 和 EC 来源较为一致。

OC/EC 经常被用来评估研究区域内碳质气溶胶情况^[42]。如表 4 所示,2017 年采暖期各城市 OC 均同比下降而 EC 均上升,OC/EC 均下降,变化情况一致。各城市 OC、EC 浓度变幅不同,具体可分为两类:衡水、沧州、淄博和滨州 OC 降幅较大而 EC 升幅较小、OC/EC 降幅较大;聊城、德州和济南 EC

升幅较大而 OC 降幅偏小、OC/EC 降幅较小。EC 浓度的大幅度上升说明济南和德州 2017 年采暖期机动车源贡献增大。整体上两年 OC/EC 均值分别为 7.92 和 3.53,与京津冀地区(5.30, 2014 年)^[18]以及长江三角洲地区(4.16, 2015 年)^[28]结果接近。有研究表明,机动车源、燃煤源和生物质源的 OC/EC 比值分别为 2.5 ~ 5.0、5.0 ~ 10.5、3.8 ~ 13.2^[18,30],表明燃煤源和生物质源是 2016 年采暖期碳质气溶胶的主要来源,2017 年采暖期主要源为机动车源。有研究认为^[42],当 OC/EC 大于 2 时,指示有 SOC(二次有机气溶胶)生成。

关于 SOC 的计算,Castro 等^[44]提出以下计算 SOC 的经验公式:

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min} \quad (1)$$

式中, SOC 为二次有机碳, OC 为有机碳, $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为所观测到的 OC/EC 最小值。目前该算法一般适用于污染源种类和污染源排放量相对稳定的情况,但实际中难以避免二次有机物的干扰而影响计算结果^[45]。为减小计算误差,本研究对 OC/EC 比值大小进行排序后,选取比值最小的前 5% 所对应的 OC 和 EC 做相关性分析,取其斜率作为 OC/

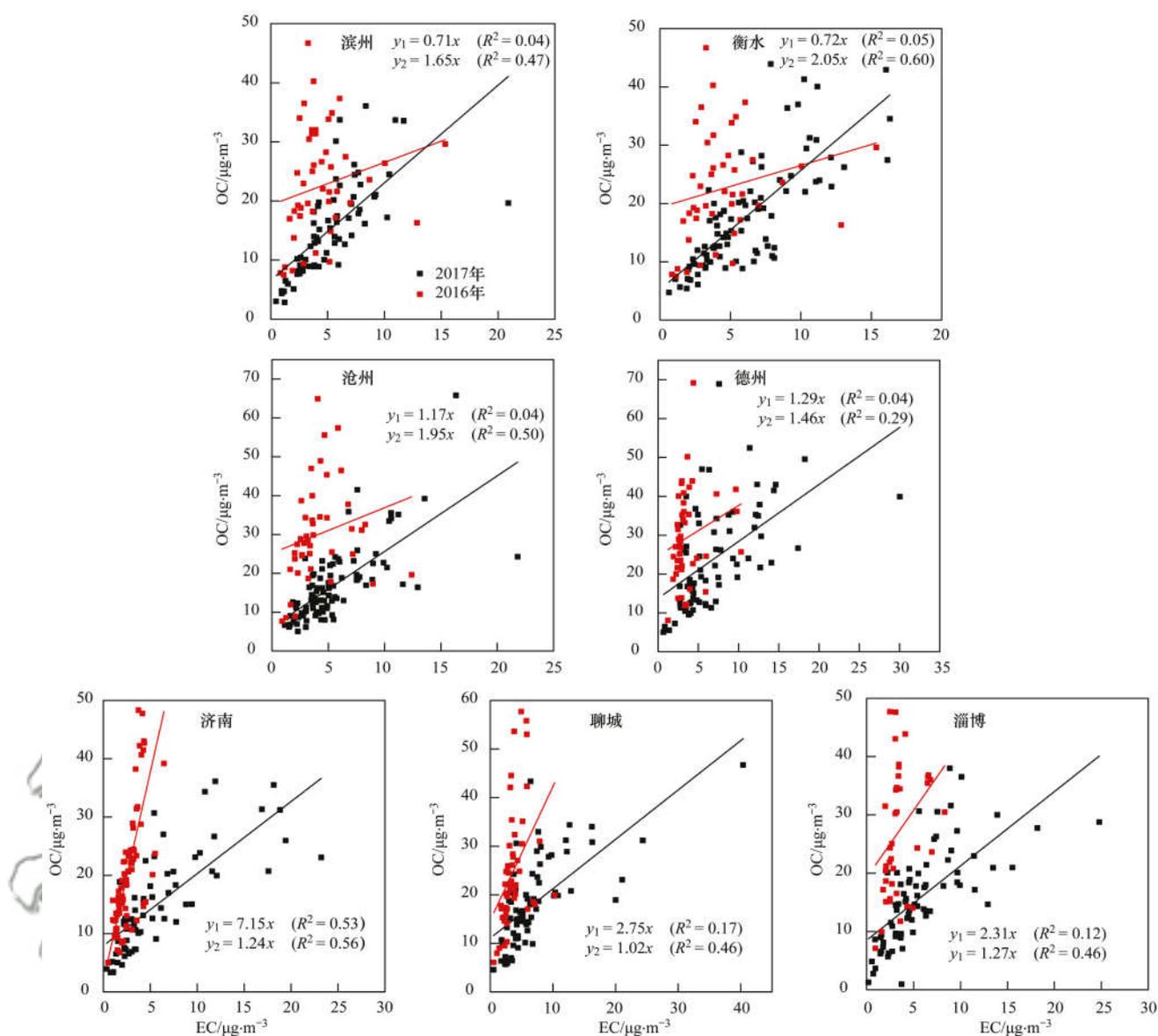


图3 两年采暖期各城市 OC 和 EC 的相关性

Fig. 3 Correlation between OC and EC in each city during the two-year heating period

EC 最小比值^[46].

本次观测实验计算得出区域两年采暖期 SOC 的平均浓度分别为 $20.05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $10.05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占气溶胶颗粒的 16.45% 和 8.42%, SOC 是该区域气溶胶的重要组成部分. 2017 年采暖期各城市 SOC 变化一致均下降, 其中沧州、衡水、滨州和聊城下降幅度较大, 济南和德州下降幅度较小. 两年采暖期 SOC/OC 整体高达 71.63% 和 55.35%, 与京津冀地区 (27.5% ~ 46.2%, 2012 年)^[30] 相比大幅度上升, 可能与一次有机气体的大量排放、在相对湿度较高的条件下二次转化较高有关. 2017 年采暖期区域 POC 浓度较 2016 年同期有所上升, 滨州、沧州、衡水、聊城和淄博 POC 浓度呈上升变化, 只有德州和济南呈下降变化. 可见, 控制碳组分的一次排放来源, 如燃煤、生物质燃烧、机动车尾气排放

等是控制该区域控制 PM_{2.5} 的关键. 济南和德州 SOC/OC 上升而 POC 浓度下降说明降低该两市二次有机转化是控制 PM_{2.5} 浓度的关键之一.

2.3.3 特征元素富集及比值分析

为进一步探究观测期间两年各城市金属元素对应污染源的变化情况, 本研究对各城市 PM_{2.5} 中金属元素的富集因子 (enrichment factor, EF) 进行计算, 以 Al 作为参比元素^[43], 结果见表 5. EF 的计算结果显示, 与 2016 年采暖期结果相比, 该区域 2017 年同期 Cu、Zn、Pb 的 EF 值上有所下降, 而大部分城市 Ni 和 Ba 的 EF 值均有所上升受人为源影响严重.

基于两年采暖期各城市富集因子结果, 本研究对 EF 值上升特征元素进行分析, 如图 4 所示. 其中 7 个城市 2017 年采暖期 Fe 和 Al 平均浓度同比上升. Fe 和 Al 是典型地壳元素, 是扬尘源的标识组

表 4 两年采暖期各城市二次气溶胶污染特征

Table 4 Characteristics of secondary aerosol pollution in cities during the two-year heating period

城市	OC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		EC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		OC/EC		SOC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		(SOC/OC)/%		POC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	
	2016年	2017年	2016年	2017年	2016年	2017年	2016年	2017年	2016年	2017年	2016年	2017年
衡水	33.31	17.73	5.76	6.12	8.51	3.20	28.68	11.01	86.19	61.12	4.63	6.72
滨州	22.56	15.30	4.50	5.29	6.22	3.76	14.96	3.34	63.17	21.24	7.60	11.96
沧州	30.00	16.90	4.12	5.51	8.44	3.38	25.11	11.50	81.79	66.90	4.89	5.39
淄博	25.43	15.93	3.55	5.82	8.28	3.46	19.28	8.39	70.57	48.61	6.15	7.54
德州	29.47	24.04	3.69	7.02	9.09	4.13	19.06	16.64	60.26	67.61	10.41	7.40
聊城	24.79	18.22	3.65	7.04	7.32	3.20	20.14	9.35	79.44	52.30	4.65	8.87
济南	19.97	15.00	2.89	5.71	7.56	3.58	13.11	10.13	60.00	69.70	6.86	4.87
总和	26.51	17.59	4.02	6.07	7.92	3.53	20.05	10.05	71.63	55.35	6.46	7.54

表 5 观测期间各城市金属元素两年富集因子

Table 5 Two-year enrichment factor for metal elements in each city during observation

重金属	滨州		沧州		德州		衡水		济南		聊城		淄博	
	2016年	2017年												
Ti	2	2	1	5	2	2	2	4	2	2	2	2	3	3
Mn	2	1	3	2	3	1	4	1	2	1	3	1	2	2
Fe	5	4	4	8	6	3	4	6	7	4	6	3	5	4
Cu	258	126	349	430	275	131	426	277	434	124	306	135	235	225
Zn	1017	373	632	666	869	229	710	427	967	252	1162	231	922	573
Pb	998	684	797	608	980	513	895	535	1124	580	1120	566	828	730
Ni	41	122	27	278	22	18	78	177	211	90	43	39	40	69
Ba	10	117	20	72	17	79	14	52	56	36	15	63	12	87

分^[47],说明该地区 2017 年采暖期扬尘源贡献同比上升. 济南和德州 Fe 和 Al 浓度升幅较大,扬尘源上升特征明显. Ba 和 Ni 主要来源于人为排放,2017 年采暖期各城市 Ni 和 Ba 平均浓度均有所上升. Ni 主要来自机动车的燃烧排放^[48],Ba 可以作为机动车刹车磨损指示踪物^[49]. 各城市 Ba 和 Ni 浓度均有显著地上升,与前文 EC 浓度上升现象一致,说明 2017 年采暖期机动车源贡献同比上升. 济南和德州 Ba 和 Ni 浓度特征增幅明显,说明 2017 年采暖期该两市机动车源贡献显著.

2.4 区域传输影响

颗粒物的浓度不仅受本地污染的影响,也会受到外来气团传输影响. 本研究采用 HYSPLIT 对两年观测期间各城市的气团来源和后向轨迹进行聚类分析,各城市观测期间 50 m 高度处 72 h 后向轨迹结果如图 5 和图 6 所示. 聚类结果表明,两年采暖期到达该区域的气团主要来自于 4 个方向,分别为西北方向、南部方向、东部渤海方向以及西南方向,如表 6 所示.

整体上看,各城市 2017 年采暖期到达该区域的

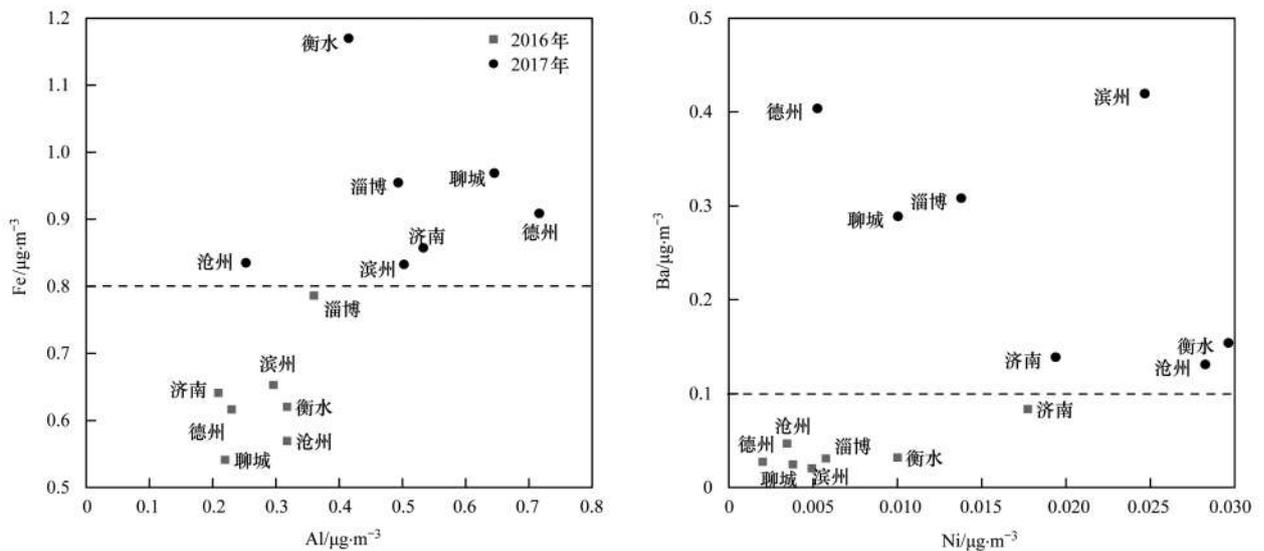


图 4 两年采暖期特征元素比值分析

Fig. 4 Analysis of the ratio of characteristic elements during the two-year heating period

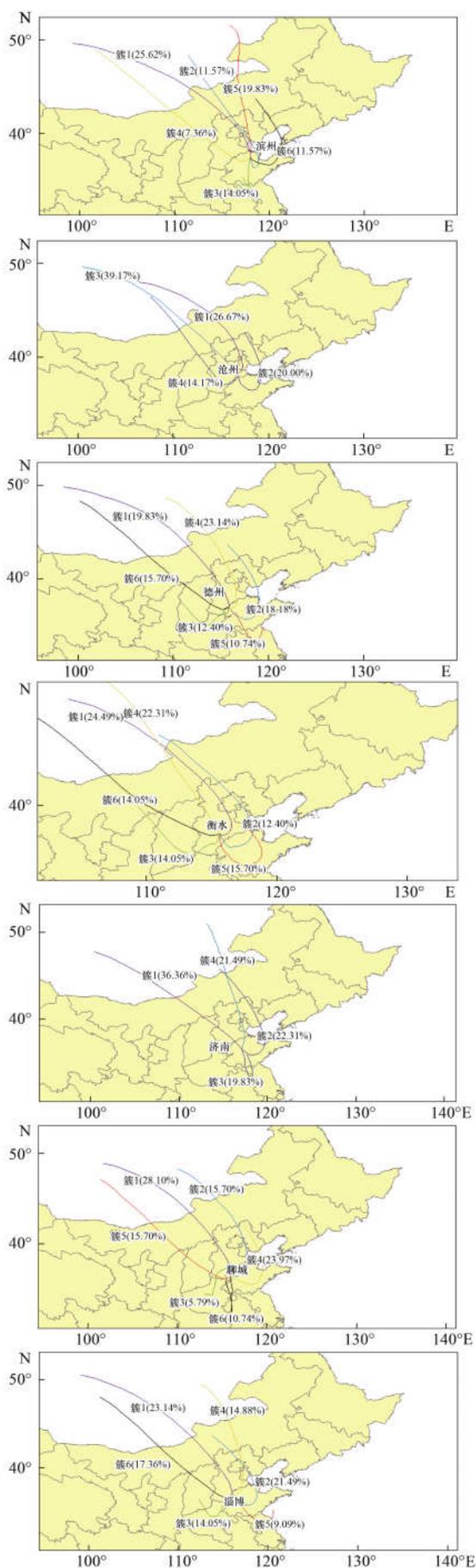


图 5 2016 年采暖期 7 个城市 72 h 后向轨迹聚类
Fig. 5 The 72 h backward trajectory of each city during the 2016 heating period

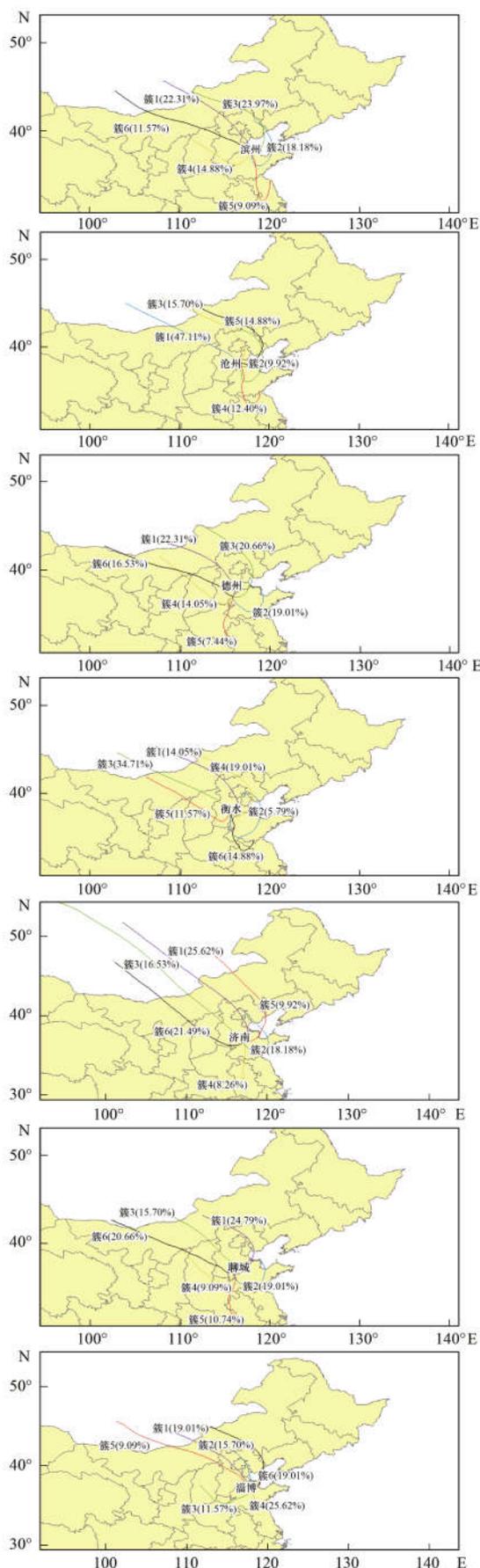


图 6 2017 年采暖期 7 个城市 72 h 后向轨迹聚类
Fig. 6 The 72 h backward trajectory of each city during the 2017 heating period

表 6 两年采暖期各城市后向轨迹聚类统计¹⁾

Table 6 Backward trajectory statistics of each city during the two-year heating period

方向	具体方向	滨州		沧州		德州		衡水	
		2016 年	2017 年						
西北方向	北部方向	114.26(5)	96.24(3)	153.14(1)	103.09(3)	175.12(4)	133.02(3)		130.59(4)
	北偏西方向	155.74(2)	121.69(6)	177.01(3)	72.57(5)	75.06(1)	120.00(1)	167.74(1)	125.36(1)
	西北方向	75.26(1)	99.38(1)			113.07(6)	98.54(6)	87.17(4)	158.79(5)
	西偏北方向	138.42(4)	95.24(4)	102.74(4)	94.27(1)	157.65(3)	161.04(4)	131.41(6)	127.51(3)
南部方向	南部方向	129.39(3)	100.48(5)		125.01(4)	190.66(5)	168.56(5)	191.10(5)	161.83(6)
东部方向	东部方向	136.00(6)	90.44(2)	166.48(2)	113.44(2)	173.99(2)	145.00(2)	160.87(2)	119.51(2)
西偏南方向	西偏南方向							129.86(3)	
方向	具体方向	济南		聊城		淄博			
		2016 年	2017 年	2016 年	2017 年	2016 年	2017 年		
西北方向	北部方向		113.41(5)						127.53(2)
	北偏西方向	95.73(4)	86.61(1)	137.90(2)	109.55(1)	154.79(4)			102.93(5)
	西北方向	111.4(1)	91.46(3)	101.35(1)	107.07(3)	92.29(1)			79.38(1)
	西偏北方向		116.81(6)	124.44(5)	117.26(4)	123.45(6)			111.17(6)
南部方向	南部方向	146.31(3)	136.93(4)	217.84(6)	139.67(5)	162.29(5)			120.95(4)
东部方向	东部方向	129.82(2)	110.98(2)	159.46(4)	125.02(2)	145.73(2)			
西偏南方向	西偏南方向			139.70(3)		238.45(3)			149.83(3)

1) 括号外数据为气团传输 $PM_{2.5}$ 浓度 (单位: $\mu g \cdot m^{-3}$), 括号内数据为聚类轨迹, 如“114.26(5)”表示轨迹 5 携带的 $PM_{2.5}$ 浓度为 $114.26 \mu g \cdot m^{-3}$

气团 $\rho(PM_{2.5})$ 比 2016 年同期普遍降低, 其中沧州、聊城和淄博降幅明显. 两年采暖期该区域气团表现出如下特征: 其中衡水、德州、济南和聊城途经蒙古国、内蒙古及河北等地的西北气团轨迹较长, 风速较大, 相对清洁, 而途经山东中部、江苏和安徽的南部气团传输轨迹短, $\rho(PM_{2.5})$ 较高, 江苏和安徽省工业污染以及生物质燃烧较为严重^[50], 说明该 4 市两年采暖期受本地及周边省市影响较大; 滨州和淄博采暖期 $\rho(PM_{2.5})$ 贡献最大的气团方向分别为北偏西方向和西偏南方向; 沧州 $\rho(PM_{2.5})$ 贡献最大的气团由 2016 年采暖期北偏西方向转变为 2017 年采暖期南部方向. 总体上, 该区域气团传输受本地及周边省市影响较大, 因此实现区域联防联控是接下来工作的重点.

3 结论

(1) 2016 年和 2017 年采暖期观测期间, 华北平原东部地区 $PM_{2.5}$ 日均浓度分别为 $137.23 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $111.83 \mu g \cdot m^{-3}$, 超标情况较为严重; NO_2 、 SO_2 质量浓度均呈降低趋势.

(2) 两年采暖期区域整体组分发生明显变化, 2016 年采暖期颗粒物中 OC 为最大浓度组分, 2017 年大幅降低后转为第二大组分, NO_3^- 浓度降幅较低, 成为 2017 年颗粒物中浓度最大的组分. OC 和 SO_4^{2-} 浓度下降而 EC 浓度上升, 表明 2017 年采暖期燃煤源贡献同比下降而机动车源贡献上升.

(3) 两年采暖期 NO_3^-/SO_4^{2-} 整体均值分别为

1.35 和 1.60, 说明该区域采暖期主要受机动车和工业源影响变大, 同时 Cl^- 浓度下降, 说明 2017 年采暖期燃煤源贡献同比降低. 两年采暖期 OC/EC 均值分别为 7.92 和 3.53, 表明燃煤源和生物质源是 2016 年采暖期碳质气溶胶的主要来源, 2017 年采暖期主要源为机动车源. SOC 在 OC 中的占比分别为 71.6% 和 55.3%, 说明该区域二次有机碳占比明显降低

(4) 富集因子结果表明, 与 2016 年采暖期结果相比, 2017 年同期大部分城市 Ni 和 Ba 的 EF 值均有所上升受人为源影响增加. 同时, Fe 和 Al、Ba 和 Ni 浓度均有所上升, 说明该区域 2017 年扬尘源及机动车源贡献均增大.

(5) 与 2016 年采暖期相比, 济南和德州 2017 年同期 $PM_{2.5}$ 浓度在观测区域降幅最小, 与其较低的燃煤源和工业源降幅、较高的机动车源和扬尘源增幅有关. 同时, 该两市 $PM_{2.5}$ 浓度受山东省本地以及江苏、安徽等的污染气团传输影响较大.

(6) 后向气流轨迹结果显示, 两年观测期间该区域污染气团主要来源于西北方向, 但来源于本地及安徽、江苏等周边省市的污染气团影响大, 颗粒物浓度最高.

参考文献:

- [1] Shen R R, Liu Z R, Liu Y S, et al. Typical polar organic aerosol tracers in $PM_{2.5}$ over the North China Plain: spatial distribution, seasonal variations, contribution and sources[J]. Chemosphere, 2018, 209: 758-766.
- [2] He K B, Yang F M, Ma Y L, et al. The characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35

- (29): 4959-4970.
- [3] Liao J W, Zimmermann Jin A, Chafe Z A, *et al.* The impact of household cooking and heating with solid fuels on ambient PM_{2.5} in peri-urban Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **165**: 62-72.
- [4] 郑子龙, 张凯, 陈义珍, 等. 北京一次混合型重污染过程大气颗粒物元素组分分析[J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(11): 1219-1226.
Zheng Z L, Zhang K, Chen Y Z, *et al.* Study on elements in aerosols during a mixed serious pollution episode in Beijing[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(11): 1219-1226.
- [5] Tao J, Zhang L M, Cao J J, *et al.* A review of current knowledge concerning PM_{2.5} chemical composition, aerosol optical properties and their relationships across China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(15): 9485-9518.
- [6] Hua Y, Cheng Z, Wang S X, *et al.* Characteristics and source apportionment of PM_{2.5} during a fall heavy haze episode in the Yangtze River Delta of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**: 380-391.
- [7] 任阵海, 万本太, 苏福庆, 等. 当前我国大气环境质量的几个特征[J]. *环境科学研究*, 2004, **17**(1): 1-6.
Ren Z H, Wan B T, Su F Q, *et al.* Several characteristics of atmospheric environmental quality in China at present [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, **17**(1): 1-6.
- [8] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(1): 1-42.
- [9] Wang Z F, Li J, Wang Z, *et al.* Modeling study of regional severe hazes over mid-eastern China in January 2013 and its implications on pollution prevention and control [J]. *Science China Earth Sciences*, 2014, **57**(1): 3-13.
- [10] Cai Z, Jiang F, Chen J M, *et al.* Weather condition dominates regional PM_{2.5} pollutions in the eastern coastal provinces of China during winter[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, **18**(4): 969-980.
- [11] Yuan Q, Li W J, Zhou S Z, *et al.* Integrated evaluation of aerosols during haze-fog episodes at one regional background site in North China Plain [J]. *Atmospheric Research*, 2015, **156**: 102-110.
- [12] Cheng S H, Yang L X, Zhou X H, *et al.* Evaluating PM_{2.5} ionic components and source apportionment in Jinan, China from 2004 to 2008 using trajectory statistical methods [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(6): 1662-1671.
- [13] Li H, Ma Y L, Duan F K, *et al.* Typical winter haze pollution in Zibo, an industrial city in China; characteristics, secondary formation, and regional contribution [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **229**: 339-349.
- [14] 张敬巧, 王淑兰, 罗达通, 等. 聊城市冬季 PM_{2.5} 及水溶性离子污染特征及来源分析[J]. *环境科学研究*, 2018, **31**(10): 1712-1718.
Zhang J Q, Wang S L, Luo D T, *et al.* Characterization and source analysis of PM_{2.5} and water-soluble ions during winter in Liaocheng city[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(10): 1712-1718.
- [15] Wang X L, Chow J C, Kohl S D, *et al.* Characterization of PM_{2.5} and PM₁₀ fugitive dust source profiles in the Athabasca oil sands region [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2015, **65**(12): 1421-1433.
- [16] Gao J, Peng X, Chen G, *et al.* Insights into the chemical characterization and sources of PM_{2.5} in Beijing at a 1-h time resolution[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **542**: 162-171.
- [17] Pan Y P, Wang Y S, Sun Y, *et al.* Size-resolved aerosol trace elements at a rural mountainous site in northern China; importance of regional transport [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **461-462**: 761-771.
- [18] Gao J J, Wang K, Wang Y, *et al.* Temporal-spatial characteristics and source apportionment of PM_{2.5} as well as its associated chemical species in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **233**: 714-724.
- [19] Wang Z S, Li Y T, Chen T, *et al.* Changes in atmospheric composition during the 2014 APEC conference in Beijing[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2015, **120**(24): 12695-12707.
- [20] Chow J C, Watson J G. Enhanced ion chromatographic speciation of water-soluble PM_{2.5} to improve aerosol source apportionment [J]. *Aerosol Science and Engineering*, 2017, **1**(1): 7-24.
- [21] Lang J L, Zhang Y Y, Zhou Y, *et al.* Trends of PM_{2.5} and chemical composition in Beijing, 2000-2015 [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, **17**(2): 412-425.
- [22] Li Y T, Guo W, Wu Z W, *et al.* Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide co-precipitation [J]. *Microchemical Journal*, 2016, **126**: 194-199.
- [23] Kundu S, Kawamura K, Andreae T W, *et al.* Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2010, **41**(1): 118-133.
- [24] Lai C H, Yan T Y. Characteristics and aerosol size distributions of metal-containing paint particles at a spray-painting workplace [J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(14): 113754-113761.
- [25] Choung S, Oh J, Han W S, *et al.* Comparison of physicochemical properties between fine (PM_{2.5}) and coarse airborne particles at cold season in Korea [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **541**: 1132-1138.
- [26] Zheng H T, Liu J G, Tang X, *et al.* Improvement of the real-time PM_{2.5} forecast over the Beijing-Tianjin-Hebei region using an optimal interpolation data assimilation method [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, **18**(5): 1305-1316.
- [27] 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.
- [28] Du W J, Zhang Y R, Chen Y T, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} during spring and winter in the Yangtze River Delta, China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, **17**(9): 2165-2180.
- [29] Mutalib S N S A, Juahir H, Azid A, *et al.* Spatial and temporal air quality pattern recognition using environmetric techniques: a case study in Malaysia [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, **15**(9): 1717-1728.
- [30] Wang G, Cheng S Y, Li J B, *et al.* Source apportionment and seasonal variation of PM_{2.5} carbonaceous aerosol in the Beijing-Tianjin-Hebei region of China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, **187**(3): 143.
- [31] Chen S L, Guo Z Y, Guo Z B, *et al.* Sulfur isotopic fractionation and its implication: sulfate formation in PM_{2.5} and coal combustion under different conditions [J]. *Atmospheric Research*, 2017, **194**: 142-149.
- [32] Lin P, Engling G, Yu J Z. HULIS in emissions of fresh rice straw burning and in ambient aerosols in the Pearl River Delta

- region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2010, **10**(3): 7185-7214.
- [33] Pathak R K, Wu W S, Wang T. Summertime PM_{2.5} ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(5): 1711-1722.
- [34] 贺克斌, 杨复沫, 段凤魁, 等. 大气颗粒物与区域复合污染 [M]. 北京: 科学出版社, 2011. 234-236.
- [35] Liu J, Wu D, Fan S J, *et al.* A one-year, on-line, multi-site observational study on water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} over the Pearl River Delta region, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **601-602**: 1720-1732.
- [36] Liu B S, Song N, Dai Q L, *et al.* Chemical composition and source apportionment of ambient PM_{2.5} during the non-heating period in Taian, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **170**: 23-33.
- [37] Tao J, Zhang L M, Engling G, *et al.* Chemical composition of PM_{2.5} in an urban environment in Chengdu, China: importance of springtime dust storms and biomass burning [J]. *Atmospheric Research*, 2013, **122**: 270-283.
- [38] Han B, Zhang R, Yang W, *et al.* Heavy air pollution episodes in Beijing during January 2013: inorganic ion chemistry and source analysis using highly time-resolved measurements in an urban site [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2015, **15**(7): 11111-11141.
- [39] 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.
- 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.
- [40] Feng J L, Yu H, Su X F, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during Chinese Spring Festival at Xinxiang, a heavily polluted city in North China: fireworks and health risks [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **182**: 176-188.
- [41] Li Y C, Yu J Z, Ho S S H, *et al.* Chemical characteristics of PM_{2.5} and organic aerosol source analysis during cold front episodes in Hong Kong, China [J]. *Atmospheric Research*, 2012, **118**: 41-51.
- [42] 田鹏山, 曹军骥, 韩永明, 等. 关中地区冬季 PM_{2.5} 中碳气溶胶的污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 427-433.
- Tian P S, Cao J J, Han Y M, *et al.* Pollution characteristics and sources of carbonaceous aerosol in PM_{2.5} during winter in Guanzhong area [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 427-433.
- [43] Tao J, Gao J, Zhang L, *et al.* PM_{2.5} pollution in a megacity of southwest China: source apportionment and implication [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(16): 8679-8699.
- [44] Castro L M, Pio C A, Harrison R M, *et al.* Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(17): 2771-2781.
- [45] 沈如琴. 我国大气二次有机气溶胶分布与来源的初步研究 [D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2015. 14-17.
- [46] 刘素, 马彤, 杨艳, 等. 太原市冬季 PM_{2.5} 化学组分特征与来源解析 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1537-1544.
- Liu S, Ma T, Yang Y, *et al.* Chemical composition characteristics and source apportionment of PM_{2.5} during winter in Taiyuan [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1537-1544.
- [47] 乔宝文, 刘子锐, 胡波, 等. 北京冬季 PM_{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 876-883.
- Qiao B W, Liu Z R, Hu B, *et al.* Concentration characteristics and sources of trace metals in PM_{2.5} during wintertime in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 876-883.
- [48] Wang J, Hu Z M, Chen Y Y, *et al.* Contamination characteristics and possible sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **68**: 221-229.
- [49] Lin Y C, Tsai C J, Wu Y C, *et al.* Characteristics of trace metals in traffic-derived particles in Hsuehshan tunnel, Taiwan: size distribution, potential source, and fingerprinting metal ratio [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(8): 4117-4130.
- [50] Li L L, Tan Q W, Zhang Y H, *et al.* Characteristics and source apportionment of PM_{2.5} during persistent extreme haze events in Chengdu, southwest China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **230**: 718-729.

CONTENTS

Concentration Characteristics and Assessment of Model-Predicted Results of PM _{2.5} in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, LIU Bing, <i>et al.</i> (5191)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During the Heating Period of 2016-2017 in the Eastern Part of the North China Plain	ZHANG Yi-qin, WANG Jie, GAO Jian, <i>et al.</i> (5202)
Change in Characteristics of Pollution Gas and Water-soluble Ions at Different Development Stages of Haze	WANG Zhen-bin, LIU An-kang, LU Wen, <i>et al.</i> (5213)
Exposure Levels, Sources, and Health Risks of Heavy Metal Components of PM _{2.5} in Housewives in Rural Shanghai	LUO Ran-ran, DAI Hai-xia, ZHANG Yun-hui, <i>et al.</i> (5224)
Measuring the Condensable Particle Matter from a Stationary Source	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, WANG Gang, <i>et al.</i> (5234)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics of Furniture Manufacturing Enterprises and the Influence on the Atmospheric Environment	ZHANG Jia-mi, ZENG Chun-ling, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (5240)
VOCs Emission Inventory and Impact Range Simulation of Antibiotic Enterprises	ZHU Tao, LÜ Yi-rong, BIAN Wen-jing, <i>et al.</i> (5250)
Effects of Vehicle Emissions on Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution in Road Dust in Xinxiang	LI Qi-lu, WU Jin-tao, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5258)
Pollution Characteristics and Exposure Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Road Dust, Chengde	FANG Shu-hong, ZHU He-xiang, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (5265)
Characteristics of Stable Isotopes and Analysis of Water Vapor Sources of Precipitation at the Northern Slope of the Qilian Mountains	ZHANG Bai-juan, LI Zong-xing, WANG Yu, <i>et al.</i> (5272)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Source Water of the Nanjing Reach of the Yangtze River	FENG Meng-juan, ZHANG Qin, SONG Ning-hui, <i>et al.</i> (5286)
Effects of Different Coagulants on Co-manganese Oxides Filter Media for Removing Ammonium and Manganese from Surface Water in Summer and Autumn	CHENG Li-jie, HUNAG Ting-lin, CHENG Ya, <i>et al.</i> (5294)
Disinfection By-products and the Relevant Health Risk in the Water Supply System in H City of Zhejiang Province	LIU Jun-ping, YU Jian-quan, LI Qing-song, <i>et al.</i> (5302)
Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter in Rivers of the Three Gorges Reservoir Area Under the Background of Urbanization	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue (5309)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Natural Rivers of Western Sichuan Plateau	LIU Yan-yang, SUN Hui, LIU Chen, <i>et al.</i> (5318)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses and Runoff in a Typical Purple Soil Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	CAO Rui-xia, LIU Jing, DENG Kai-kai, <i>et al.</i> (5330)
Responses of Riverine Phosphorus Exports to Land Use and Hydrological Regime in the Jiulong River Watershed	HUANG Ya-ling, TANG Li, HUANG Jin-liang, <i>et al.</i> (5340)
Effects of Land Use Types at Different Spatial Scales on Water Quality in Poyang Lake Wetland	FANG Na, LIU Ling-ling, YOU Qing-hui, <i>et al.</i> (5348)
Environmental Significance of Phosphorus Fractions of Phytoplankton-and Macrophyte-Dominated Zones in Taihu Lake	GENG Xue, WEN Shuai-long, SUN Pei-rong, <i>et al.</i> (5358)
Spatial Distribution and Pollution Evaluation of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Sediments of Zhushan Bay at Taihu Lake	FANG Jia-qi, QI Chuang, ZHANG Xin-hou, <i>et al.</i> (5367)
Effect of Rainfall Intensity on the Content of Nitrogen and Phosphorus Components in Plateau Areas: A Case Study of the Fengyu River Watershed	LI Xiao-hong, LEI Qiu-liang, ZHOU Jiao-gen, <i>et al.</i> (5375)
Water Purification Effect and Saline-alkali Tolerance Improvement Mechanism of <i>Suaeda salsa</i> in the Estuary Area	WU Dan, SUN Ping, CHEN Guang-lin, <i>et al.</i> (5384)
Concentration-dependent Accumulation and Translocation of PFASs by Wetland Plant <i>Alisma orientale</i>	WANG Tuan-tuan, LI Bei-bei, WANG Sai, <i>et al.</i> (5394)
Occurrence of Denitrifying Dephosphatation in a Hybrid Constructed Wetland System and Its Stability	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, LI Qing-fei, <i>et al.</i> (5401)
Comparison of the Control of Sedimentary Phosphorus Release Using Zirconium-, Lanthanum-, and Lanthanum/Zirconium-Modified Zeolites as Sediment Amendments	LIU Ting, ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5411)
Effect of Biochar Structure on Adsorption Characteristics of Ammonia Nitrogen	CHEN Mei, WANG Fang, ZHANG De-li, <i>et al.</i> (5421)
Effect of Dissolved Oxygen on Partial Nitrification of Suspended and Attached Growth Systems	WANG Si-yu, LIU Ling-jie, WANG Fen, <i>et al.</i> (5430)
Effects of Different Intermittent Aeration Strategies on the Start-up of SNAD Process	LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, <i>et al.</i> (5438)
Operational Performance and Microbiological Characteristics of an Iron-Salt Denitrification Reactor in Co-substrate Mode	WANG Ru, LIU Meng-yu, LIU Bing-yin, <i>et al.</i> (5446)
Effect of Step Aeration on a Municipal Sewage Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WEI Zi-qing, LAO Hui-mei, <i>et al.</i> (5456)
Improvement of the Dewaterability of Excess Activated Sludge with Mixed Yeasts by Degrading Extracellular Polymeric Substances	YU Xin-yi, XIANG Jin-hao, LIU Ying, <i>et al.</i> (5465)
Influence of Land Use Change on Ecosystem Service Value Based on GEE in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from 1998 to 2018	LOU Pei-qing, FU Bo-lin, LIN Xing-chen, <i>et al.</i> (5473)
Assessment of Soil Quality in Coastal Tidal Flat Reclamation Areas Based on MDS-TOPSIS Model	XIE Xue-feng, PU Li-jie, ZHU Ming, <i>et al.</i> (5484)
Effect of Increasing Tidewater Inundation on Porewater Geochemistries and CO ₂ and CH ₄ Effluxes in the Tidal Freshwater Marshes of the Minjiang River Estuary, Southeast China	LI Jing, HUANG Jia-fang, LUO Min, <i>et al.</i> (5493)
Methane Emission Characteristics and Its Influencing Factors over Aquaculture Ponds	WANG Jiao, XIAO Wei, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (5503)
Effect of Fertilization on Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in a Sorghum Field	YAN Jun-xia, ZHANG Yuan, JIAO Xiao-yan (5515)
Land Safety Zoning Method in High-Selenium and High-Cadmium Areas	WANG Rui, HOU Wan-ling, LI Yu-tong, <i>et al.</i> (5524)
Remediation Effects of Different Composite Materials on Cadmium-Contaminated Farmland Soil	CHEN Shu-lan, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (5531)
Hydrocalumite Passivation Effect and Mechanism on Heavy Metals in Different Cd-Contaminated Farmland Soils	WU Qiu-mei, LIU Gang, WANG Hui-feng, <i>et al.</i> (5540)
Effects of Different Land Use Types on Microbial Community Diversity in the Shizishan Mining Area	HUANG Jian, ZHU Xu-yan, LU Jin, <i>et al.</i> (5550)
Effects of Conversion of Forest to Arable Land on the Abundance and Structure of the <i>cblL</i> -Harboring Bacterial Community in Albic Soil of the Hilly Region of Northeast China	WANG Rui, WU Xian, LI Gang, <i>et al.</i> (5561)
Thoughts on and Construction of a Risk Management and Control System for Contaminated Sites in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	CHANG Chun-ying, DONG Min-gang, DENG Yi-rong, <i>et al.</i> (5570)
Visualized Quantitative Research of Soil Pollution in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	ZHANG Ning, ZHANG Sheng, YANG Hai-chao, <i>et al.</i> (5581)
Characteristics and Environmental Impacts of Materials Stored in Municipal Solid Waste Landfills: A Case Study of the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	MA Shi-jun, ZHOU Chuan-bin, YANG Guang, <i>et al.</i> (5593)
Heavy Metal Contamination and Migration in Correspondence of an Electroplating Site on the Hilly Lands of the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, China	HOU Wen-juan, GONG Xing, ZHAN Ze-bo, <i>et al.</i> (5604)
Pollution Characteristics and Migration of BTEX at a Chemical Contaminated Site in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DENG Yi-rong, LU Hai-jian, DONG Min-gang, <i>et al.</i> (5615)
Immobilization Impact of Goethite-Fulvic Acid Composites on Pb-Cd Contaminated Soil	LIU Qian-jun, LI Xiang, ZHOU Yang-mei, <i>et al.</i> (5623)
Mobilization of Heavy Metals in a Soil-Plant System and Risk Assessment in the Dabaoshan Mine Area, Guangdong Province, China	CHEN Jie-yi, LIU Guang-bo, CUI Jin-li, <i>et al.</i> (5629)
Calculation of the Soil Risk Control Value through a Hydrus-1D Model for Groundwater Protection	LIN Ting, LUO Fei, ZHU Yan, <i>et al.</i> (5640)
INDEX HUANJING KEXUE CONTENTS 2019, Vol. 40	(5659)