

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



2020

Vol.41 No.11
第41卷 第11期

目次

中国工业源挥发性有机物排放清单	梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 叶代启, 陈来国 (4767)
中国水泥排放清单及分布特征	汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 郭静, 王鹏, 翟文慧, 崔维庚, 汪寿阳, 李时蓓, 董广霞 (4776)
环境空气 PM _{2.5} 化学组分监测数据审核指标的建立: 以长三角地区为例	张哲, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 郭会琴, 王红丽, 楼晟荣, 陶士康, 陈长虹 (4786)
南京江北新区大气颗粒物化学组分的粒径分布特征	张毓秀, 于兴娜, 刘偲嘉, 安俊琳, 张程 (4803)
郑州市 PM _{2.5} 化学组分的季节变化特征及来源解析	张剑飞, 姜楠, 段时光, 孙有昌, 郝祺, 张瑞芹 (4813)
山西大学城 PM _{2.5} 中元素特征、来源及健康风险评估	李雪梅, 牟玲, 田妹, 郑利荣, 李杨勇 (4825)
2000~2019 年中国 PM _{2.5} 时空演化特征	夏晓圣, 汪军红, 宋伟东, 程先富 (4832)
北京地区偏南风 and 偏东风条件下污染特征差异	尹晓梅, 乔林, 朱晓婉, 郭恒, 刘湘雪, 熊亚军 (4844)
基于天气背景天津大气污染输送特征分析	蔡子颖, 杨旭, 韩素芹, 姚青, 刘敬乐 (4855)
基于天气分型的上甸子大气本底站臭氧污染气象条件	吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 朱晓婉, 董璠 (4864)
基于环境空气中 VOCs 在线监测数据精准识别化工园区 VOCs 排放源	孙佳宁, 谢绍东 (4874)
芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析	高亢, 章慧, 刘梦迪, 赵晓宇, 吴婷, 贾其娜 (4885)
密云水库上游白河地表水质对不同空间尺度景观格局特征的响应	张微微, 李晓娜, 王超, 赵春桥, 史瑞双 (4895)
北京密云水库流域水体夏季 DOC 和 DIC 质量浓度及同位素组成初探	陈吉吉, 郭婧, 徐苏士, 陶蕾, 荆红卫 (4905)
2009~2018 年太湖湖泛强度变化及其影响因素	辛华荣, 朱广伟, 王雪松, 李骏, 陆隽 (4914)
雷州半岛岭北地区地下水水文地球化学特征	张宏鑫, 吴亚, 罗炜宇, 陈雯, 刘怀庆 (4924)
基于多环境介质氮素和同位素的滦平盆地地下水硝酸盐来源示踪	孙厚云, 卫晓锋, 贾凤超, 李多杰, 李健, 李霞, 殷志强 (4936)
会仙岩溶湿地水体金属元素分布与健康风险评价	李军, 邹胜章, 梁永平, 林永生, 周长松, 赵一 (4948)
太白山自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征	张文浩, 赵铎霖, 王晓毓, 郝强州, 李喜梅, 高鹏程 (4958)
强降雨对平原河网区入湖河道氮、磷影响	连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海 (4970)
长江流域淡水生态系统内分泌干扰物、药物和个人护理品的风险排序	苏超, 崔严 (4981)
嘉兴市城市河网区多环芳烃污染源解析及生态风险评价	杨延梅, 赵航晨, 孟睿, 何连生, 赵昊, 杜士林, 丁婷婷 (4989)
污水处理厂对漓江桂林市城区河段淡水生物中微塑料累积的影响	谢元汕, 张清科, 张滴杉, 钟山, 刘俊勇, 侯晓映, 王华, 冯静培, 梁祖鸿, 陈舞阳 (4999)
村镇生活污水处理设施抗生素浓度分布规律	卢亚楠, 郭雅妮, 王坤, 陆伟东, 王拓, 柴玉峰, 柳蒙蒙, 钟慧, 陈梅雪, 魏源送 (5008)
冬季小流域水体微生物多样性及影响因素	朱金山, 秦海兰, 孙启耀, 王宝珍, 高润霞, 郭锐利, 李武斌 (5016)
水库热分层沉积物中有机物特性及对好氧反硝化细菌脱氮的影响	王彤, 文刚, 黄廷林, 司凡, 王晨旭, 路林超, 林薇 (5027)
长三角地区 MBBR 泥膜复合污水厂低温季节微生物多样性分析	韩文杰, 吴迪, 周家中, 何强, 阚渝姣 (5037)
类群划分方法对南亚热带水库夏季浮游植物群落与环境响应关系的影响	郭芳, 顾继光, 赵剑, 余华章, 肖利娟 (5050)
基于决策树的城市黑臭水体遥感分级	李玲玲, 李云梅, 吕恒, 徐杰, 杨子谦, 毕顺, 许佳峰 (5060)
纳米零价铁强化微生物电催化-厌氧膜生物组合反应器抗膜污染能力及其调控机制	潘阳, 牛承鑫, 支忠祥, 王建辉, 陆雪琴, 戴金鑫, 甄广印, 孙彤彤, 康娜英 (5073)
温度和基质浓度对厌氧氨氧化工艺中 N ₂ O 释放的影响	王丝可, 于恒, 左剑恶 (5082)
以污泥发酵液与尾水混合液为补给碳源的 A ² /O 污染物去除特性	荣懿, 邵劲博, 于优城, 石炬, 金鹏康 (5089)
不同停曝比对连续流亚硝化颗粒污泥运行的影响	张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清 (5097)
中温厌氧消化与高温厌氧消化对污泥重金属风险及稳定性的影响	田中科, 王芬, 闫钊 (5106)
基于 PMF 模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价	韩琳, 徐夕博 (5114)
再开发利用工业场地土壤重金属含量分布及生态风险	沈城, 刘馥雯, 吴健, 黄沈发, 王敏, 黄波涛 (5125)
有机改性蒙脱土对苯的吸附机制和影响因子	侯静雯, 施维林, 高娟 (5133)
硫酸亚铁和硝酸铁施用对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响	李义纯, 陈勇, 唐明灯, 李林峰, 林晓扬, 王艳红, 许迪豪, 艾绍英 (5143)
叶用油菜和孔雀草间作对植物生长和镉累积的影响	闫秀秀, 徐应明, 王林, 陶雪莹, 孙约兵, 梁学峰 (5151)
重金属固定细菌调控土壤铁氧化物阻控小麦 Cd 吸收效应	王晓宇, 韩辉 (5160)
油-稻轮作模式下修复材料对土壤铜修复的持续性影响	赵颖颖, 李虹川, 胡宏祥, 薛中俊, 刘娜, 吴孟君 (5168)
氮肥使用对北方夏玉米季氨挥发的影响	张薇, 倪邦, 许秀春, 杨轩, 孟凡乔 (5176)
生物炭影响下土壤呼吸温度敏感性及其细菌群落结构的变化	曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 黄洋 (5185)
铜尾矿白羊草重金属含量对叶际和根际真菌群落的影响	贾彤, 郭婷艳, 王瑞宏, 柴宝峰 (5193)
典型水环境微生物源异嗅物研究进展	张海涵, 苗雨甜, 黄廷林, 刘凯文, 刘祥, 黄鑫, 杨尚业, 司凡, 李程遥 (5201)
广告: 国家微生物科学数据中心	(前插)
《环境科学》征订启事 (4785) 《环境科学》征稿简则 (4947) 信息 (5015, 5124, 5132)	

南京江北新区大气颗粒物化学组分的粒径分布特征

张毓秀, 于兴娜*, 刘偲嘉, 安俊琳, 张程

(南京信息工程大学气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044)

摘要: 为探究南京江北新区大气颗粒物化学组分的污染特征, 于 2013 ~ 2014 年进行了分级颗粒物样品的采集, 开展了颗粒物化学组分的粒径分布和季节变化研究. 结果表明, 细粒径段的 9 种水溶性离子总浓度在秋冬季高于春夏季, 而粗粒径段冬季最高. 冬季颗粒物中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 在粗粒径段最低; 春、夏和秋季其粒径分布趋势一致. 水溶性离子均呈双峰型分布, 4 个季节的 NO_3^- 均在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 出现峰值; 夏秋季细粒径段的 SO_4^{2-} 于 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 出现峰值, 冬季峰值位置向更粗粒子的方向移动; 而 Na^+ 和 Cl^- 主要存在于粗粒子中. 由阴阳离子电荷当量表明, 大气粗、细粒子分别呈碱性和弱碱性. 有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 主要存在于细粒径段, 均呈双峰型分布; 秋冬季细粒径段中的二次有机碳 (SOC) 远高于春夏季. 由比值判断法进一步表明, 南京江北新区颗粒物中的碳质组分主要来源于燃煤和生物质燃烧排放、机动车尾气排放等.

关键词: 颗粒物; 水溶性离子; 有机碳 (OC); 元素碳 (EC); 粒径分布; 季节变化

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)11-4803-10 DOI: 10.13227/j.hjks.202004213

Size Distribution of Particulate Chemical Components in Nanjing Jiangbei New Area

ZHANG Yu-xiu, YU Xing-na*, LIU Si-jia, AN Jun-lin, ZHANG Cheng

(Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Collaborative Innovation Center on Forecasting and Evaluation of Meteorological Disasters, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: In order to explore the pollution characteristics of the chemical components of atmospheric particulate matter in Nanjing Jiangbei New Area, size-resolved samples were collected from 2013 to 2014. The size distribution and seasonal variation of the chemical components of the particles were studied. The results showed that the total concentration of nine water-soluble ions in fine particles was higher in autumn and winter than in spring and summer, while the concentration of coarse particles was highest in winter. The ratio of $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ for the fine particles in winter was slightly higher than in the other three seasons, and lowest in the coarse particles. The trend of particle size distribution in spring, summer and autumn was consistent. The distribution of water-soluble ions was bimodal, and NO_3^- peaked at $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ in all four seasons. The peak radius of SO_4^{2-} in the fine particles in summer and autumn was $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$, and the peak value in winter moved towards the coarser particles, while Na^+ and Cl^- mainly existed in the coarse particles. The charge equivalent of anion and anion indicated that the coarse and fine particles were alkaline and weakly alkaline, respectively. Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) mainly existed in the fine particles, with a bimodal distribution. The secondary organic carbon (SOC) in the fine particles in autumn and winter was significantly higher than in spring and summer. The ratio method further indicated that the carbonaceous component of the particulate matter in Nanjing Jiangbei New Area is mainly from the emissions of coal and biomass combustion, and vehicle exhaust.

Key words: particulate matter; water-soluble ions; organic carbon (OC); elemental carbon (EC); particle size distribution; seasonal variation

近年来,随着城市化和工业化进程的加速,大气颗粒物污染已成为我国以京津冀^[1~4]、长三角^[5,6]、珠三角^[7,8]和汾渭平原^[9~11]等为代表的城市群的主要污染问题之一. 大气颗粒物悬浮在空气中,可直接参与大气化学中的多相反应,或携带大气中的重金属及有毒有害物质并为其物理化学反应提供活性表面,严重污染环境空气质量. 水溶性离子作为大气颗粒物的重要组分,能够直接或间接干预全球气候变化,影响能见度^[12]、大气降水和云雾水以及地球-大气辐射能量平衡^[13]; 颗粒物中的有机碳 (organic carbon, OC) 包含多环芳香烃和醛酮类羧基化合物等多种有害成分,而元素碳 (elemental carbon, EC) 是不完全燃烧过程中产生的一次污染物,对气溶胶的

强迫辐射有重要影响^[14~16].

目前国内已有不少学者针对颗粒物中水溶性离子的粒径分布进行了研究,如王璐等^[17]分析了太原地区 $\text{PM}_{1.1}$ 、 $\text{PM}_{2.1}$ 和 PM_9 中各水溶性离子的季节变化,发现各粒径段中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 均为冬夏季高、春秋季节低, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 则均为春季最高、夏季最低. 李彦沛等^[18]的研究发现重庆北碚城区 SNA 呈明显的单峰型分布,且气温会影响二次离子的生成,相对

收稿日期: 2020-04-25; 修订日期: 2020-05-31

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC0214604); 国家自然科学基金项目 (41775154); 江苏省“六大人才高峰”项目 (JNHB-057)

作者简介: 张毓秀 (1998 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气物理学与大气环境, E-mail: 741417265@qq.com

* 通信作者, E-mail: xnyu@nuist.edu.cn

湿度和风速的影响则不显著. 张胜华等^[19]的研究认为, 上海夏季颗粒物中 SO_4^{2-} 的生成以气相/非均相反应为主, 而冬季以云过程为主. 由于不同地区大气颗粒物化学组分的粒径分布受气候条件、人类活动和污染源分布影响, 存在显著的时空差异. 南京作为长三角城市群重要的中心城市之一, 虽已长期开展大气污染防治工作, 但空气质量不容乐观. 根据南京市环境状况公报^[20], 2013 年仅 12 月期间最高已达六级严重污染, 同时 2014 年环境空气质量达标率仅为 52.1%. 因此, 南京市严峻的大气污染情况值得更多地深入研究. 如高丽波等^[21]选取南京仙林、鼓楼和草场门这 3 个地点, 对比分析了夏季颗粒物和可溶性离子的变化特征和相关性; 师远哲等^[22]在南京青奥会期间采样, 研究不同天气条件下可溶性离子粒径分布; 郑龙飞^[23]则分别从气象和化学角度探讨了南京地区冬季和春季的灰霾形成机制. 以上研究均侧重于可溶性离子, 缺少对碳质气溶胶的同时讨论, 且采样时间较短, 这对采样期间空气污染情况的把控有失全面性和客观性. 虽郭安可等^[24]和王荔等^[25]同时分析了南京地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中可溶性离子和碳质组分的污染特征, 但均不涉及对粒径分布的研究. 本研究通过采集南京江北新区 2013 ~ 2014 年大气颗粒物分粒径样品, 分析可溶性离子、OC 和 EC 在不同季节的浓度变化、粒径分布特征以及酸碱平衡, 以期对南京地区气溶胶粒子的相关研究和空气污染的治理提供参考.

1 材料与方法

1.1 采样时间和地点

采样地点位于江苏省南京市江北新区南京信息工程大学 ($32^{\circ}03'N$, $118^{\circ}46'E$), 属亚热带季风气候, 校区主体为居住区和教学区, 无其他污染源影响. 采样点东部为主要交通枢纽干线, 紧邻轨道交通宁天城际 S8 号线和江北大道宁六公路, 南部与龙王山风景区毗邻, 东北和东南方向为工业企业聚集地, 西北侧大部为浦口区盘城街道, 是多功能住宅区和农田. 采样时间为 2013 年 5 月 18 日 ~ 7 月 18 日 (夏季)、2013 年 10 月 15 日 ~ 11 月 13 日 (秋季)、2013 年 12 月 30 日 ~ 2014 年 1 月 23 日 (冬季) 和 2014 年 4 月 17 日 ~ 5 月 22 日 (春季).

1.2 样品采集与分析

采用美国热电公司生产的安德森 9 级撞击式采样器对大气气溶胶进行膜采样, 采样流量为 $28.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 时间分辨率为 23 h (09:00 ~ 次日 08:00), 切割粒径段为 9.0 ~ 10.0、5.8 ~ 9.0、4.7 ~ 5.8、3.3 ~ 4.7、2.1 ~ 3.3、1.1 ~ 2.1、0.65 ~ 1.1、0.43

~ 0.65 和 0.0 ~ 0.43 μm . 采样使用 Whatman 公司生产的石英纤维滤膜. 采样前, 滤膜需用铝箔包好并放入 800°C 的马弗炉中焙烧 5 h 以去除残留有机物, 冷却至室温后放入干燥皿中 24 h, 然后在恒温恒湿的条件下用十万分之一的电子天平称重后放入冰箱低温保存.

采用瑞士万通公司生产的 850 professional IC 型离子色谱分析仪对大气气溶胶中的 9 种水溶性离子进行分析, 进样体积为 20 μL , 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 将采样膜剪取 1/2 后浸泡在电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的 10 mL 去离子水中, 超声振荡 1 h, 摇匀后静置 24 h, 取约 7 mL 上层清液经 0.22 μm 的微孔水系滤头过滤后进行离子色谱分析. 其中, 水溶性阴离子的分离柱型号为 Supp5-150, 淋洗液为 $3.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碳酸钠溶液和 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碳酸氢钠溶液; 水溶性阳离子的分离柱型号为 Metrosep C4-150, 淋洗液为 $1.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液和 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吡啶二羧酸水溶液.

采用美国沙漠所开发的 Model 2001A 热光碳分析仪对样品中的 OC 和 EC 进行研究. 热光炉中, 第一阶段在纯氮条件下进行, 运用程序控制温度梯度为 120、250、450 和 550°C 将滤膜加热; 第二阶段在含 2% 氧气和 98% 氮气的环境下进行, 温度逐步控制在 550、700 和 800°C . 整个过程采用 633 nm 的 He-Ne 激光照射样品, 利用滤纸反光光强的变化来准确界定 EC 氧化的起始点.

采用美国 Thermo Scientific 公司生产的 EMS 系统 (包括化学发光 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪器和脉冲荧光 SO_2 分析仪器等) 测量大气中的 NO_x 和 SO_2 等污染气体. 本次研究中使用的气温数据来源于南京信息工程大学-中国气象局 (南京) 综合观测培训实习基地的自动气象监测站, 采样时间间隔为 1 h, 取 24 h 平均值, 并剔除明显异常值.

2 结果与讨论

2.1 水溶性离子污染特征

2.1.1 颗粒物及水溶性离子的粒径分布特征

由于观测期间使用的 Andersen 采样器没有 2.5 μm 的切割粒径, 因此本研究将空气动力学等效直径 $D_p \leq 2.1 \mu\text{m}$ 称为细粒子, $D_p > 2.1 \mu\text{m}$ 的称为粗粒子. 图 1 为南京江北新区大气颗粒物年平均质量浓度的粒径分布特征. 在 0.65 ~ 1.1 μm 和 1.1 ~ 2.1 μm 粒径段的颗粒物质量浓度明显高于其它粒径段, 且峰值粒径为 0.65 ~ 1.1 μm , 说明南京江北新区的大气颗粒物主要分布在 0.65 ~ 2.1 μm 粒径段.

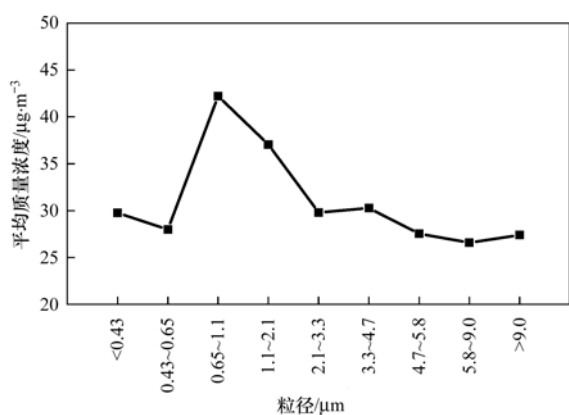


图1 南京江北新区大气颗粒物年平均质量浓度的粒径分布

Fig. 1 Size distribution of annual mass concentration of particulate matter in Nanjing Jiangbei New Area

图2为南京江北新区大气颗粒物中9种水溶性离子在不同季节的粒径分布. 总体上看, 9种离子均呈明显的双峰型分布, 但峰值分布、出峰位置和峰值大小在粗、细粒径段均有区别. 具体分析如下: 细粒径段 NO_3^- 在总浓度中所占比例为冬季 > 秋季 > 夏季 ≈ 春季, 峰值粒径均为 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, 该粒径段的 NO_3^- 浓度占细粒子的 $34\% \sim 38\%$; 而粗粒径段4个季节的 NO_3^- 浓度变化不大, 并于夏季最低, 这是由于气温对硝酸盐的气粒转化过程有一定影

响. SO_4^{2-} 主要存在于细粒子中, 其季节变化不明显. 目前已有学者研究得出 $0.32 \sim 0.56 \mu\text{m}$ 粒径段的 SO_4^{2-} 主要来源于 SO_2 气体氧化、凝结和碰并后的吸湿增长^[26], $0.56 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 粒径段的 SO_4^{2-} 源于云过程液相反应^[27]; 本研究中细粒径段 SO_4^{2-} 在夏秋季季节的峰值半径为 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$, 在冬春季出峰位置则明显向更粗粒子的方向移动, 峰值半径位于 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, 因此南京江北新区夏季 SO_4^{2-} 的形成既有云过程也有非均相氧化反应, 而冬季的 SO_4^{2-} 主要通过云过程形成, 非均相氧化反应次之. NH_4^+ 与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在细粒径段的分布相似, 说明大气中的细粒子态 NH_4^+ 主要与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 结合成为 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 等; 在粗粒径段 NH_4^+ 存在一个次峰, 峰值粒径为 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 是由于 NH_3 过量时与海盐和地壳物质中的化合物发生反应导致. Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 主要存在于粗粒子中, 4个季节 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的峰值粒径均为 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 且冬春季浓度远高于夏秋季, 与冬春季天气干燥以及大风天气频发有关. Na^+ 和 Cl^- 在粗粒径段峰值对应的浓度(峰值半径为 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$) 高于细粒径段 ($0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$), 粗粒径段中4个季节 Cl^-/Na^+ 的范围为 $2.0 \sim 2.4$, 略高于海水中的

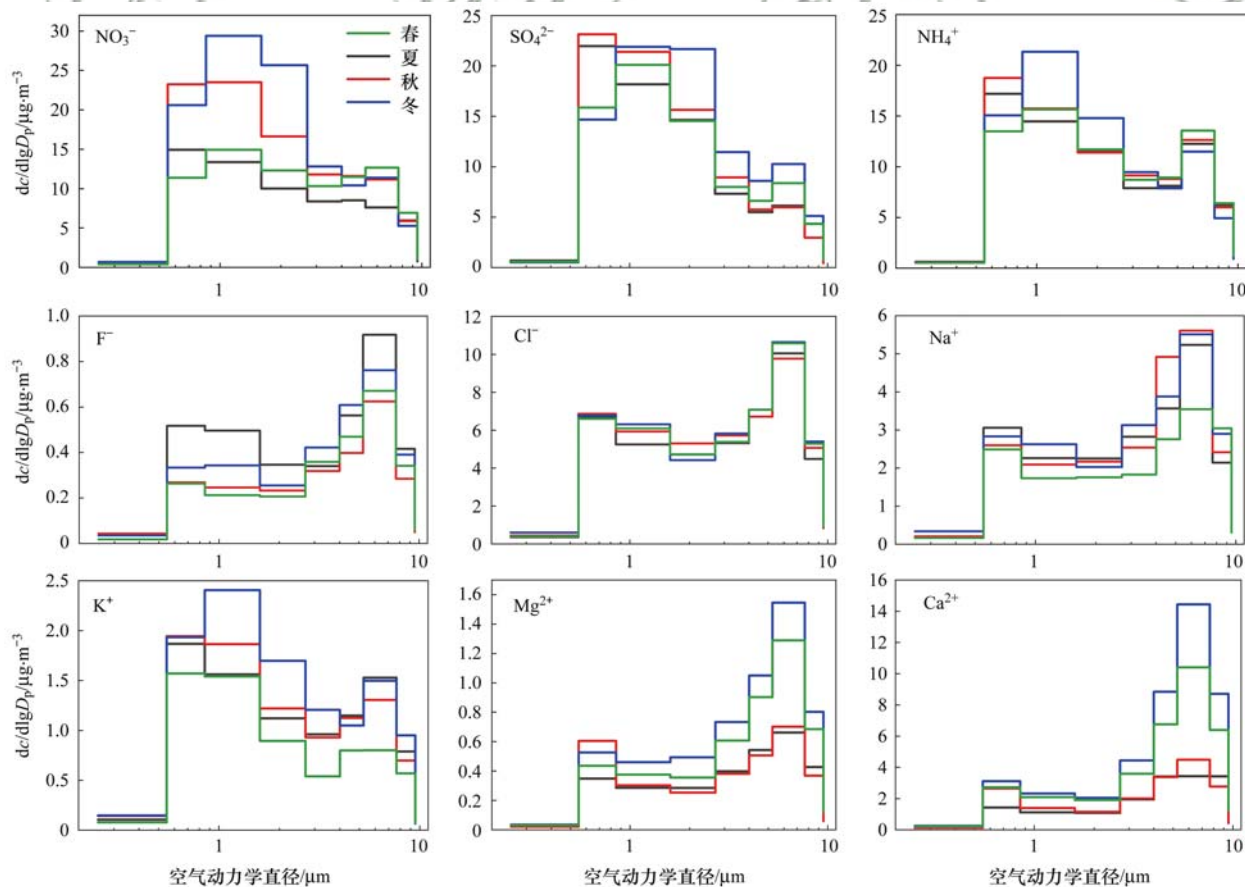


图2 四季颗粒物中主要离子浓度谱分布

Fig. 2 Concentration distribution of ions in four seasons

比值(1.8)^[28],说明4个季节粗颗粒态的Na⁺和Cl⁻除海洋源外,还存在其他污染源.K⁺的峰值主要存在于细粒径段,且4个季节的峰值粒径均为0.43~0.65 μm;秋冬季细粒径段中的K⁺浓度高于春夏季,这与秋冬季节大量的秸秆焚烧有关.

2.1.2 水溶性离子浓度及其季节分布特征

表1给出了南京江北新区不同季节粗、细粒子中水溶性离子的浓度特征.可以发现,细粒子中的离子浓度要明显高于粗粒子.其中,NO₃⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺(SNA)浓度远高于其粗粒子,说明这3种离子主要存在于细颗粒物中.而土壤源的Ca²⁺和Mg²⁺

在粗粒子中的浓度要高于细粒子,尤其是Ca²⁺表现更为明显,与较多的城市建设施工活动有关;值得注意的是来自海洋源的Na⁺,但秋冬季细粒子中的Cl⁻却明显升高,说明该季节燃煤贡献增加,通过查看秋冬季采样点周围的火点图可知(<https://worldview.earthdata.nasa.gov/>),生物质燃烧对Cl⁻质量浓度的增加影响并不大.从季节变化上看,细粒子中9种离子的总浓度表现出秋冬季高于春夏季,这与秋冬季雾-霾事件频发的现象相符.与细粒子相似,粗粒子中的离子浓度也在冬季达到最高,但其他3个季节的值变化不大.

表1 南京江北新区四季粗、细粒子的离子质量浓度/μg·m⁻³

Table 1 Mass concentrations of ions in coarse and fine particles in four seasons/μg·m ⁻³											
季节	粒径/μm	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	总浓度
春季	<2.1	9.98	13.02	4.86	0.20	10.70	0.95	1.93	1.67	0.35	44.79
	>2.1	7.38	4.96	5.11	0.33	6.82	0.43	5.05	1.68	0.64	34.24
夏季	<2.1	10.23	14.04	4.66	0.55	11.30	1.46	1.12	2.13	0.27	48.50
	>2.1	5.71	4.39	4.93	0.49	6.34	1.02	2.36	2.38	0.37	31.19
秋季	<2.1	15.59	14.88	5.77	0.27	12.68	1.68	1.30	1.93	0.31	56.64
	>2.1	7.03	4.21	5.27	0.33	6.55	0.91	2.29	2.33	0.35	31.42
冬季	<2.1	19.41	15.09	7.16	0.30	13.23	1.76	2.34	2.27	0.43	62.47
	>2.1	6.51	5.92	5.87	0.39	5.60	0.85	6.54	2.70	0.75	35.70

图3展示了观测期间水溶性离子在粗、细粒子中的占比.可以看出,细粒子中浓度占比最高的是SNA,三者占比达到77.43%,与广州(76%)^[29]、杭州(81.3%)^[30]和厦门(79.64%)^[31]等城市相差不

大.粗粒子中SNA的占比比细粒子下降了约25%;值得注意的是,粗粒子中Na⁺、Cl⁻和Ca²⁺的占比明显增加,说明粗粒子中来自人为源以及地壳和海洋等自然源的共同贡献.

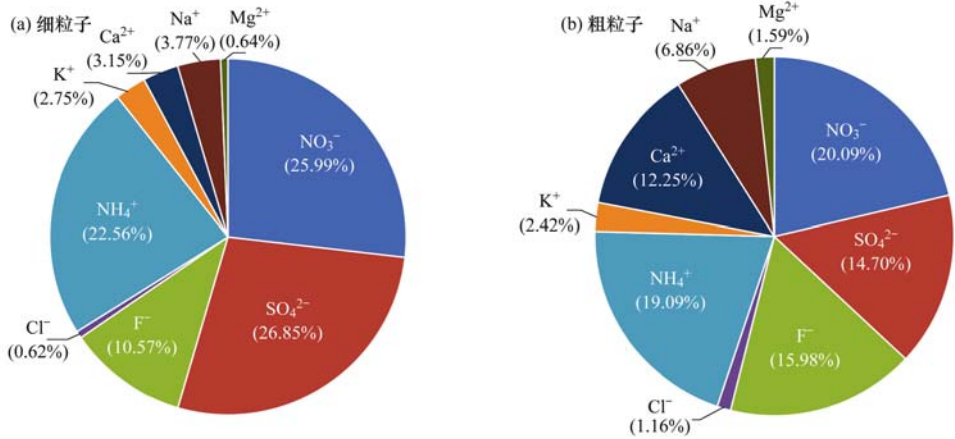


图3 南京江北新区粗、细粒子中水溶性离子占比

Fig. 3 Proportion of water-soluble ions in coarse and fine particles in Nanjing Jiangbei New Area

颗粒物中NO₃⁻和SO₄²⁻的浓度主要取决于人为排放的NO_x和SO₂转化率以及当地的气象条件,两者质量浓度之比([NO₃⁻]/[SO₄²⁻])可以用来定性比较固定源和移动源对颗粒物浓度的贡献,比值越小说明受燃煤等固定源影响越大,比值越大说明受汽车尾气等移动源影响越大^[32].图4为四季PM_{2.5}中[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]比值和气温变化,从中可

知,南京江北新区细粒子中[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]值在春、夏、秋和冬季的均值分别为0.81、0.69、1.10和1.46,年均值为1.02;[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]比值受温度影响较大,夏季该比值最低,与夏季高温引发的硝酸盐挥发有关;而秋冬季该比值大于1,且冬季达到最高,说明南京江北新区冬季移动源的污染贡献更大,与张园园等^[33]的研究结果一致.为进一步探究

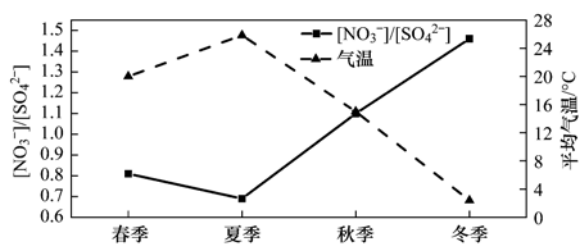
图4 四季PM_{2.1}中[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]比值和气温变化

Fig. 4 Variation between the ratio of $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ in $\text{PM}_{2.1}$ and temperature in four seasons

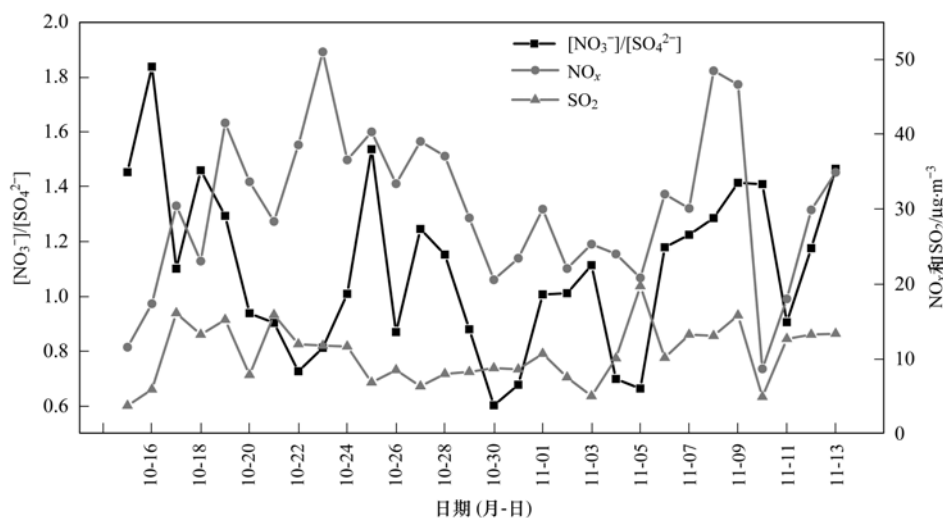
图5 2013年秋季PM_{2.1}中[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]与NO_x和SO₂的日均浓度变化特征

Fig. 5 Ratio of $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ in $\text{PM}_{2.1}$ and daily concentrations of NO_x and SO_2 in autumn in 2013

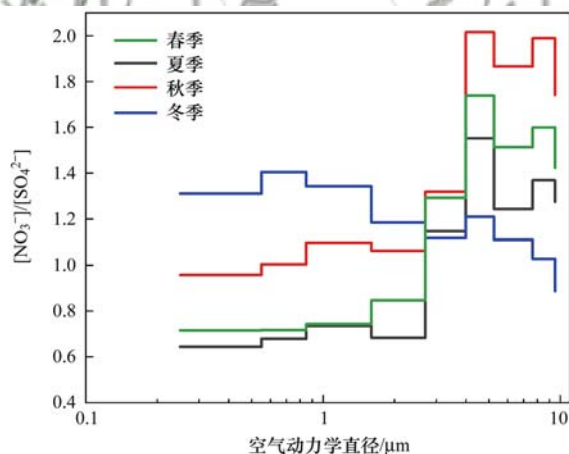
图6 南京江北新区四季颗粒物中[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]的粒径分布

Fig. 6 Size distribution of $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ in four seasons in Nanjing Jiangbei New Area

高于其它3个季节;而春、夏和秋季 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值的变化趋势一致,并在粗粒径段于秋季达到最高,而冬季却最低,这是由于冬季 NO_3^- 更容易以细粒子的形式存在,而低温和弱光照的气象条件不利于OH和 O_3 等氧化剂的形成,进而抑制 SO_4^{2-} 的气粒转化^[34].春、夏和秋季该比值的峰值粒径均出现在 $3.3 \sim 5.8 \mu\text{m}$,结合图2发现该粒径段

$[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值与其前体物 NO_x 和 SO_2 质量浓度的关系,选取秋季为代表,分析 $\text{PM}_{2.1}$ 中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值以及 NO_x 和 SO_2 日均质量浓度的变化(图5).从中可知, NO_x 与 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值的变化趋势基本相同,而 SO_2 则与该比值的变化规律基本相反,这与一般认知相符合.

图6给出了不同季节大气颗粒物中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值的粒径分布.从中可知,冬季该比值总体随粒径增大表现出下降趋势,且细粒径段的值略

同时也是 Cl^- 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等的峰值粒径,这是由于大气中的气态 HNO_3 在海盐和矿物质等粗颗粒物表面发生非均相化学反应,生成了大量 NO_3^- .

2.1.3 相关性分析

大气颗粒物的阴阳离子电荷平衡可以用来定性地指示颗粒物的酸碱度,从而对降水的pH值产生重要影响.当阴离子的总当量浓度(AI)与阳离子的总当量浓度(CI)的比值 AI/CI 大于1.0时,表示颗粒物呈酸性,小于1.0时即颗粒物呈碱性.本研究采用离子平衡法分析了不同季节粗、细粒子中阴阳离子之间的相关性,以期得到气溶胶离子的酸碱平衡规律.方程式(1)和(2)用于计算阴离子当量和阳离子当量^[35],其中 $[X]$ 表示 X 离子的质量浓度:

$$\text{阴离子当量} = [\text{NO}_3^-]/62 + [\text{SO}_4^{2-}]/48 + [\text{Cl}^-]/35.5 + [\text{F}^-]/19 \quad (1)$$

$$\text{阳离子当量} = [\text{NH}_4^+]/18 + [\text{Na}^+]/23 + [\text{K}^+]/39 + [\text{Mg}^{2+}]/12 + [\text{Ca}^{2+}]/20 \quad (2)$$

南京江北新区在2013~2014年 $10 \mu\text{m}$ 以下颗粒物的 AI/CI 比值在春、夏、秋和冬季的平均值分别为0.59、0.65、0.76和0.68,说明颗粒物整体偏碱性.图7描述了不同季节粗、细粒子中阴阳离子的相

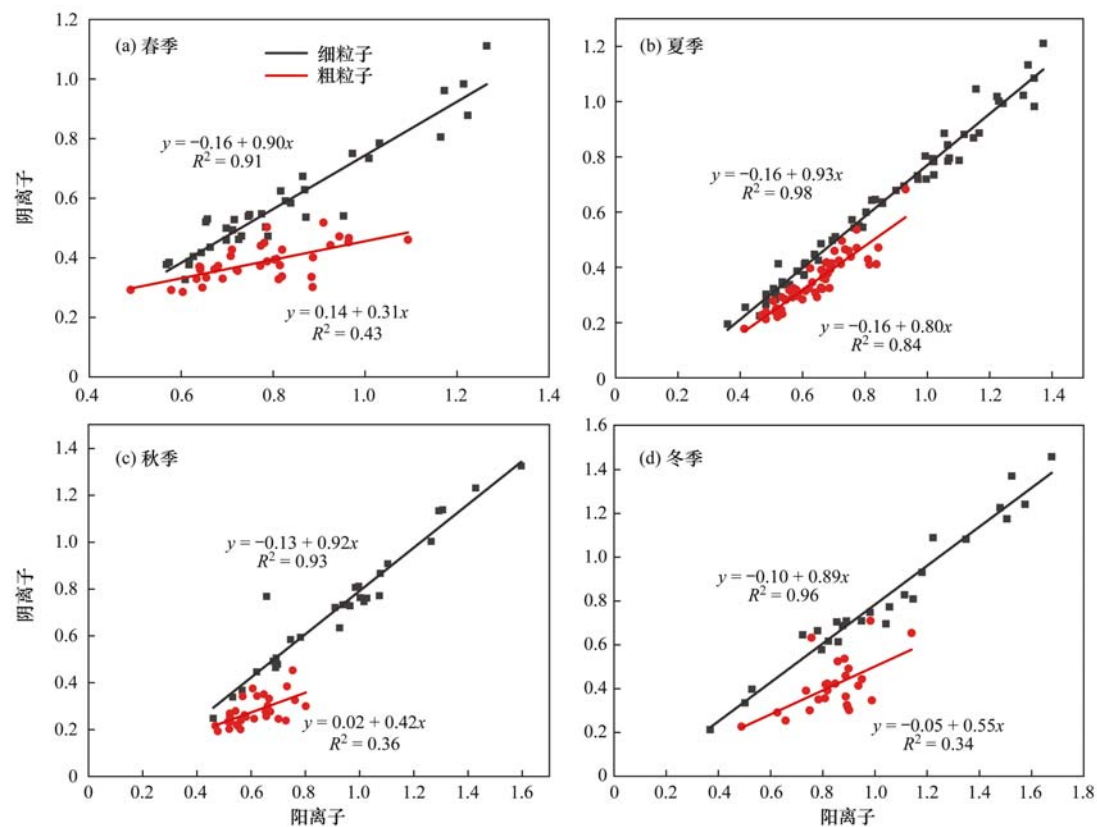


图7 四季粗、细粒子中阴阳离子的相关性

Fig. 7 Correlation between anion and anion in coarse and fine particles in four seasons

关性情况. 从中可知,细粒子在 4 个季节的阴离子/阳离子比值(即相关性方程的斜率 K)均接近于 1,说明细颗粒物整体呈弱碱性或中性;粗粒子在 4 个季节 K 值则远小于 1,均呈碱性. 结合已有的文献研究^[36], NH_4^+ 、 NO_3^- 和 Cl^- 在 $0.43\text{ }\mu\text{m}$ 以下细颗粒物中极低的浓度会使离子谱响应为非线性,从而导致极细粒径段阴离子/阳离子比值的失真,同时定量采样过程中有机酸的缺失可能是细粒子在全年呈弱碱性的原因之一,这也说明离子平衡法对于细颗粒物的酸碱性判断有一定偏差. 细粒子的 R^2 在 4 个季节均接近于 1,说明 4 个季节细颗粒物具有相似的污染来源;粗粒子的 R^2 除在夏

季较高外,其它 3 个季节的均较小,说明粗粒子来源较为复杂.

表 2 给出了不同水溶性离子之间的 Pearson 相关系数,相关系数越接近 1,表示两者相关程度越高. 从中可知, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 相互间相关性均很好,说明 SNA 为二次污染源有较好的同源性; Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的相关系数达到 0.86,这是因为 2 种离子均为主要的地壳源,且 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的质量浓度谱分布也基本一致(图 2); K^+ 和 Na^+ 的相关性良好,说明它们的来源相似; Cl^- 与 K^+ 之间的相关系数(0.66)高于 Cl^- 与 Na^+ (0.58),因此 Cl^- 主要以 KCl 和 NaCl 的形式存在.

表 2 不同水溶性离子之间的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between different water-soluble ions

	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Cl^-	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	F^-
NO_3^-	1								
SO_4^{2-}	0.808 98	1							
NH_4^+	0.748 46	0.809 23	1						
Cl^-	0.382 75	0.258 84	0.284 17	1					
K^+	0.247 86	0.191 37	0.216 52	0.655 48	1				
Mg^{2+}	0.283 97	0.175 79	0.128 56	0.414 26	0.032 76	1			
Ca^{2+}	0.229 24	0.040 10	0.069 71	0.450 53	0.054 50	0.860 01	1		
Na^+	0.053 65	0.046 22	0.025 68	0.577 20	0.715 28	0.153 63	0.146 05	1	
F^-	-0.044 36	0.072 51	0.102 56	0.264 94	0.668 97	-0.143 09	-0.107 13	0.588 52	1

2.2 OC 和 EC 污染特征

2.2.1 OC 和 EC 的粒径分布特征

南京江北新区大气颗粒物 PM_{10} 中 OC 的浓度在 4 个季节分别达到 24.73、22.01、30.48 和 39.09 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 而 EC 的浓度较低, 范围在 3.58 ~ 5.69 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间. 很显然, 秋冬季的 OC 和 EC 浓度均高于春夏季, 可能与秋冬季污染物排放量较高以及稳定的天气形势有关; 春夏季较低主要是由于有利的边界层扩散条件以及较高降水量导致的湿清除. 4 个季节的 OC 和 EC 在细粒径段所占比例范围分别为 58.47% ~ 69.20% 和 51.17% ~ 69.45%, 说明南京江北新区的碳质气溶胶主要存在于大气细粒子中.

图 8 描绘了大气气溶胶中 OC 和 EC 在不同季节的粒径分布. 可以看出, 4 个季节 OC 和 EC 的变

化趋势相似, 但 OC 较 EC 浓度更高且在不同粒径段波动幅度更大. 4 个季节 OC 呈双峰型分布, 细粒径段 OC 在夏秋季峰值粒径均为 0.43 ~ 0.65 μm , 而冬春季峰值对应的半径偏宽, 朝着大粒子的方向移动 (0.65 ~ 1.1 μm), 说明冬春季 OC 在 0.43 ~ 1.1 μm 粒径段浓度均较高; 粗粒径段 OC 的变化一致, 峰值粒径在 4 个季节均为 4.7 ~ 5.8 μm . EC 在 4 个季节均呈双峰型, 细粒径段 EC 在春季、夏季和秋季的峰值均位于 0.43 ~ 1.1 μm , 但冬季峰值粒径朝着大粒径的方向移动, 达到 1.1 ~ 2.1 μm , 这可能是由于冬季发生的不完全燃烧过程较多; 粗粒径段中 EC 除在夏季峰值粒径为 5.8 ~ 9.0 μm 外, 其它三季均位于 2.1 ~ 5.8 μm , 表明南京江北新区 EC 的来源更加复杂且受影响因素更多.

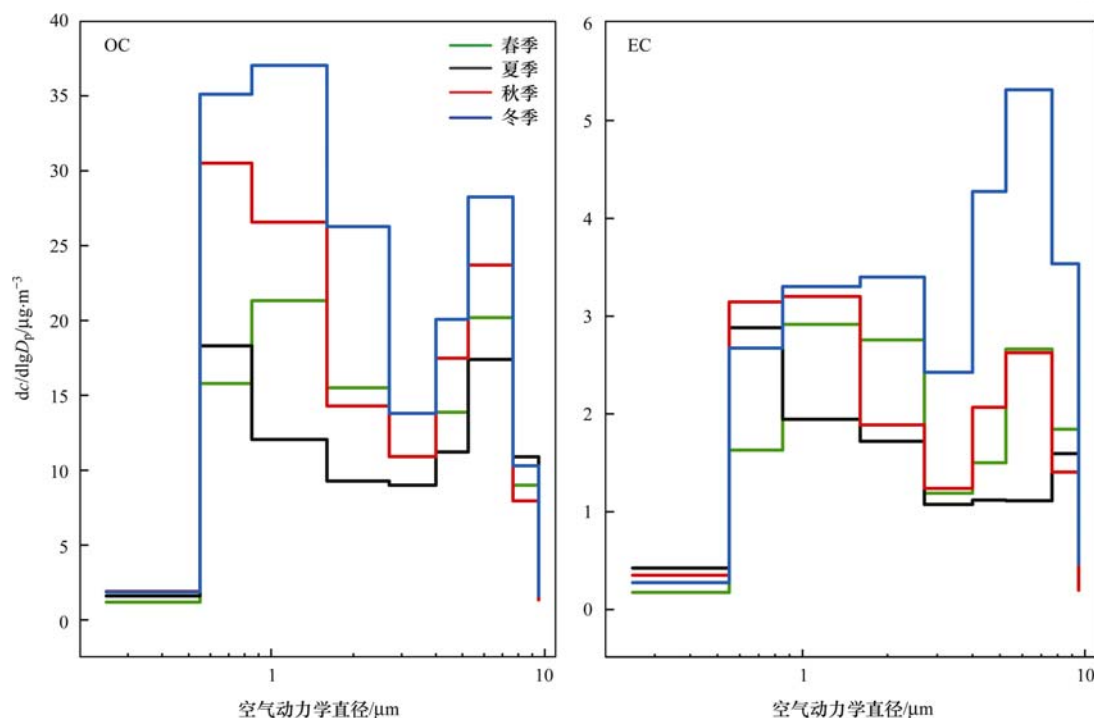


图 8 四季颗粒物中 OC 和 EC 的粒径分布

Fig. 8 Particle size distribution of OC and EC in four seasons

热光反射法在测定大气颗粒物中碳组分的同时, 也能得到 OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、EC2 和 EC3 的相对含量. 已有研究发现^[37], OC1 主要来自生物质燃烧和机动车排放的挥发性有机物, OC2 在燃煤过程中含量最为丰富, OC3 和 OC4 一般来源于路面扬尘、灰尘等, OC3、OC4 和 EC1 是汽油车尾气排放中含量丰富的碳元素, EC2 和 EC3 则主要来源于柴油车尾气排放. 图 9 为粗、细粒径段中碳组分的季节变化, 从中可知, 细粒径段中主要的碳组分为 OC2、OC3、OC4 和 EC1; 春、秋和冬季碳组分平均质量浓度最高的分别为 OC2、OC3 和 OC4, 且冬季明显大于春秋季, 说明南京江北新区以上 3 个季节细

粒子中的含碳气溶胶主要来源于燃煤、机动车源和路面扬尘, 冬季排放源的影响更强; 夏季则表现为 OC2 > OC3 > EC1, 说明夏季汽油车尾气排放源增强. 粗粒径段 OC2 和 OC3 的质量浓度明显高于其它碳组分, 由此可知南京江北新区粗粒子中的含碳气溶胶是以燃煤源和道路扬尘源为主.

2.2.2 二次有机碳(SOC)的估值与来源分析

一般认为, 当 OC/EC 比值大于 2.0 或 2.2 即可认为气溶胶中存在二次反应生成的 SOC^[38]. 本研究采用 OC/EC 比值法来定量估算 SOC 的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 计算公式如下:

$$[\text{SOC}] = [\text{OC}] - [\text{EC}] \times (\text{OC/EC})_{\min} \quad (3)$$

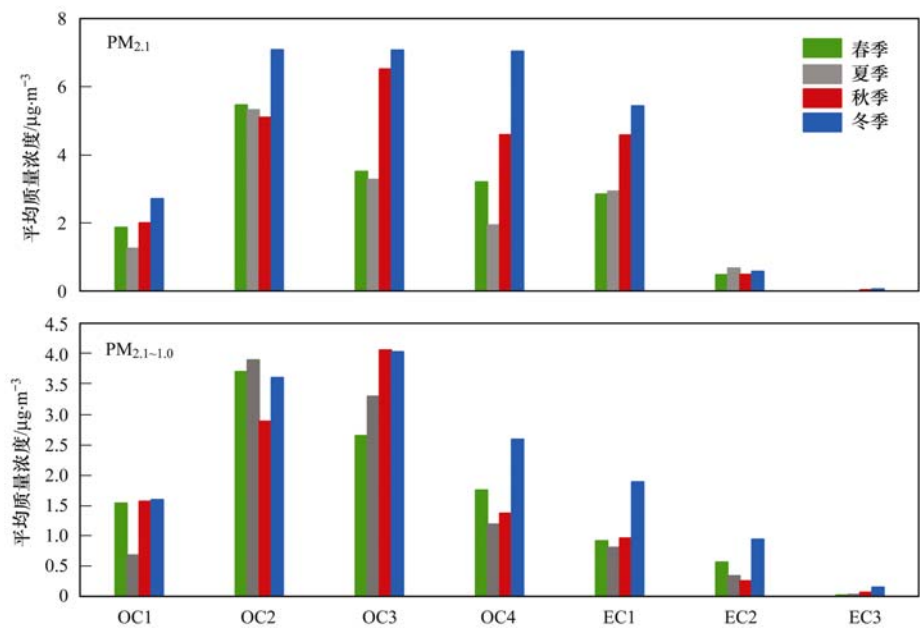


图9 粗、细粒径段中碳组分的季节变化
Fig. 9 Seasonal variation of carbonaceous components in coarse and fine particles

[POC] = [EC] × (OC/EC)_{min} (4)

式中,[OC]、[EC]、[POC]和[SOC]分别代表OC、EC、一次有机碳和二次有机碳的质量浓度($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 代表观测期间内OC/EC最小值,由此估算出南京江北新区在4个季节不同粒径段的SOC浓度(表3).由表3可知,4个季节粗、细粒径段的OC/EC值明显大于2,说明南京江北新区气溶胶中存在SOC污染.细粒子中SOC约

占整个粒径段的62.73%,说明细粒子中SOC污染严重且季节变化明显;而粗粒子中的SOC随季节变化不大.从季节分布来看,春夏季SOC在粗、细粒径段浓度相差不大,但秋冬季细粒子中的SOC远远高于粗粒子,说明春夏季高降水量带来的湿沉降对细粒子中SOC的清除作用十分显著,而秋冬季污染程度高、天气形势稳定,更利于细粒子中SOC的生成.

表3 春、夏、秋和冬季粗、细粒子中碳质气溶胶特征/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

季节	PM _{2.1}			PM _{2.1-10}		
	OC/EC	(OC/EC) _{min}	SOC	OC/EC	(OC/EC) _{min}	SOC
春季	6.67	3.88	6.68 ± 4.24	21.53	3.71	4.64 ± 2.60
夏季	5.24	2.46	6.55 ± 3.50	23.39	2.47	6.35 ± 1.92
秋季	6.96	3.35	11.36 ± 7.59	9.99	2.70	6.46 ± 2.73
冬季	6.96	4.41	14.20 ± 11.78	4.96	2.32	5.60 ± 2.84

由4个季节不同粒径段OC和EC的相关系数可知(表4),PM₁₀中两者的相关性春夏季高于秋冬季,在夏季相关性最强(0.88);PM_{2.1}中OC和EC的相关性在春、夏和秋季较好,冬季较差,说明细粒径段的OC和EC在以上3个季节来源较一致,而冬季两者的同源性较差.有研究表明^[39,40],OC/EC值在1.0~4.2范围内时,为汽油车、柴油车等机动车尾气排放,OC/EC值在2.5~10.5范围内时为燃煤排放,OC/EC值在16.8~40.0范围内时,表明有生物质燃烧排放,OC/EC值在32.9~81.6之间为烹调排放,OC/EC值约为13.1是地面扬尘排放,OC/EC值在12.7左右为家庭天然气排放.本研究细粒子中OC/EC秋冬季略高于春夏季,但均处于<10.5

范围内,说明南京江北新区细颗粒态OC和EC主要来自于燃煤燃烧和机动车尾气排放;粗粒子中OC/EC具有显著的季节变化特征,如春夏季OC/EC值均高于20,说明与生物质燃烧排放接近;而秋冬季的含碳气溶胶主要来自于燃煤排放.

表4 不同粒径段OC和EC的相关系数

Table 4 Correlation coefficients between OC and EC in coarse and fine particles			
季节	PM _{2.1}	PM _{2.1-10}	PM ₁₀
春季	0.743 97	0.635 65	0.720 23
夏季	0.803 49	0.690 99	0.876 88
秋季	0.755 20	0.634 08	0.674 48
冬季	0.584 98	0.382 51	0.603 17

3 结论

(1) 南京市江北新区细粒径段 9 种水溶性离子的总浓度秋冬季大于春夏季, 粗粒径段季节变化不明显; NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 主要存在于大气细粒子中, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等在粗粒径段贡献显著。

(2) 细粒径段 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 值在春、夏、秋和冬季分别为 0.81、0.69、1.10 和 1.46, 大气颗粒物的来源受季节变化影响; 春、夏和秋季颗粒物中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值的粒径分布趋势一致, 最大比值位于 $3.3 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 该粒径段同时也是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的峰值粒径; 冬季非均相反应受气温影响, $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值在细粒径段略高于其它三季。

(3) 大气颗粒物中 9 种主要的水溶性离子均呈双峰型分布, 各个季节细粒径段的阴阳离子电荷当量为 0.89 ~ 0.93, 大气细粒子呈弱碱性。

(4) OC 和 EC 主要存在于细粒径段, 均呈双峰型分布, 大气环境中存在 SOC 二次污染, 且南京江北新区大气颗粒物中的碳质组分主要来源于燃煤、生物质燃烧排放以及机动车尾气排放等。

参考文献:

- [1] 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 Y, 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.
- [2] 肖致美, 徐虹, 李鹏, 等. 天津市典型区域 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(8): 1324-1332.
Xiao Z M, Xu H, Li P, *et al.* Characterization of water-soluble ions in typical regional $\text{PM}_{2.5}$ in Tianjin city[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(8): 1324-1332.
- [3] 贾岳清, 殷惠民, 周瑞, 等. 北京初冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中无机元素与二次水溶性离子浓度特征[J]. 环境化学, 2018, **37**(12): 2767-2773.
Jia Y Q, Yin H M, Zhou R, *et al.* Characteristics of water-soluble inorganic ions and inorganic elements of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing[J]. Environmental Chemistry, 2018, **37**(12): 2767-2773.
- [4] 古金霞, 吴丽萍, 霍光耀, 等. 天津市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子污染特征及来源分析[J]. 中国环境监测, 2013, **29**(3): 30-34.
Gu J X, Wu L P, Huo G Y, *et al.* Pollution character and source of water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ over Tianjin [J]. Environmental Monitoring in China, 2013, **29**(3): 30-34.
- [5] 张秋晨, 朱彬, 龚佃利. 南京地区大气气溶胶及水溶性无机离子特征分析[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(2): 311-316.
Zhang Q C, Zhu B, Gong D L. Characterization of water-soluble ion species of aerosol in Nanjing, China [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(2): 311-316.
- [6] 郭振东, 朱彬, 王红磊, 等. 长江三角洲霾天气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(3): 928-938.
Guo Z D, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source analysis of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ in the haze weather over in Yangtze River Delta [J]. China Environmental Science, 2019, **39**(3): 928-938.
- [7] 翟宇虹, 黄晓锋, 张丽, 等. 深圳大气气溶胶中水溶性有机物粒径分布特征[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(11): 3211-3216.
Zhai Y H, Huang X F, Zhang L, *et al.* Size distribution characteristics of water-soluble organic matter in atmospheric aerosol in Shenzhen, China [J]. China Environmental Science, 2015, **35**(11): 3211-3216.
- [8] 刘叶新, 陈伟华, 王雪梅, 等. 广州 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分特征及其与气象因子的关系[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(1): 53-63.
Liu Y X, Chen W H, Wang X M, *et al.* Chemical composition of $\text{PM}_{2.5}$ and its relations with meteorological factors in Guangzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(1): 53-63.
- [9] 代志光, 张承中, 李勇, 等. 西安夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分与水溶性无机离子特征分析[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(10): 4366-4372.
Dai Z G, Zhang C Z, Li Y, *et al.* Analysis of carbon components and water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ of Xi'an during summer [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(10): 4366-4372.
- [10] 丁新航, 梁越, 肖化云, 等. 太原市采暖季清洁天与灰霾天 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子组成及来源分析[J]. 环境化学, 2019, **38**(6): 1356-1366.
Ding X H, Liang Y, Xiao H Y, *et al.* Composition and source analysis of water-soluble inorganic ions of $\text{PM}_{2.5}$ in clean and haze days during heating season in Taiyuan city [J]. Environmental Chemistry, 2019, **38**(6): 1356-1366.
- [11] 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.
- [12] 曹双, 吴丹, 陈利珍, 等. 中国大气气溶胶中水溶性离子的污染特征[J]. 环境科学与技术, 2016, **39**(8): 103-115.
Cao S, Wu D, Chen L Z, *et al.* Characteristics of water-soluble inorganic ions of aerosol in China: a review [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **39**(8): 103-115.
- [13] Svenningsson B, Hansson H C, Wiedensohler A, *et al.* Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: experimental results from Kleiner Feldberg [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1994, **19**(1-2): 129-152.
- [14] 王东方, 高松, 段玉森, 等. 上海中心城区冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳和元素碳组成变化特征[J]. 环境科学与技术, 2012, **35**(7): 55-58, 72.
Wang D F, Gao S, Duan Y S, *et al.* Characteristics of organic carbon and elemental carbon in $\text{PM}_{2.5}$ at urban centre of Shanghai in winter [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **35**(7): 55-58, 72.
- [15] 国纪良, 姬亚芹, 马妍, 等. 盘锦市夏冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分污染特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(8): 3201-3206.
Guo J L, Ji Y Q, Ma Y, *et al.* Pollution characteristics and sources of carbon components in $\text{PM}_{2.5}$ during summer and winter in Panjin city [J]. China Environmental Science, 2019, **39**(8): 3201-3206.
- [16] 樊啸辰, 郎建垒, 程水源, 等. 北京市大气环境 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 及其碳质组分季节变化特征及来源分析[J]. 环境科学, 2018, **39**(10): 4430-4438.
Fan X C, Lang J L, Cheng S Y, *et al.* Seasonal variation and source analysis for $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} and their carbonaceous components in Beijing [J]. Environmental Science, 2018, **39**(10): 4430-4438.
- [17] 王璐, 温天雪, 苗红妍, 等. 太原大气颗粒物中水溶性无机

- 离子质量浓度及粒径分布特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3249-3257.
- Wang L, Wen T X, Miao H Y, *et al.* Concentrations and size distributions of water-soluble inorganic ions in aerosol particles in Taiyuan, Shanxi [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3249-3257.
- [18] 李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 等. 重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布[J]. 环境科学, 2018, **39**(9): 4002-4013.
- Li Y P, Hao Q J, Wen T X, *et al.* Mass concentrations and size distributions of water-soluble inorganic ions in atmospheric aerosols in Beibei district, Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4002-4013.
- [19] 张胜华, 黄伊宁, 毛文文, 等. 上海大气颗粒物中无机离子的粒径分布及其季节变化[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(1): 72-79.
- Zhang S H, Huang Y N, Mao W W, *et al.* Seasonal variations of the size distributions of inorganic ions in the atmospheric particles in Shanghai [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(1): 72-79.
- [20] 南京市生态环境局. 南京市环境状况公报 [EB/OL]. <http://www.docin.com/p-2113648375.html>, 2018-06-15.
- [21] 高丽波, 王体健, 崔金梦, 等. 2016 年夏季南京大气污染特征观测分析[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(1): 1-12.
- Gao L B, Wang T J, Cui J M, *et al.* Observation and analysis of the characteristics of air pollution in Nanjing in summer 2016 [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(1): 1-12.
- [22] 师远哲, 安俊琳, 王红磊, 等. 南京青奥会期间不同天气条件下大气气溶胶中水溶性离子的分布特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4475-4481.
- Shi Y Z, An J L, Wang H L, *et al.* Distribution characteristics of water soluble ions under different weather conditions during the Youth Olympic Games in Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4475-4481.
- [23] 郑龙飞. 南京地区细颗粒物污染特征及灰霾事件成因研究 [D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [24] 郭安可, 郭照冰, 张海满, 等. 南京北郊冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子以及碳质组分特征分析[J]. 环境化学, 2017, **36**(2): 248-256.
- Guo A K, Guo Z B, Zhang H X, *et al.* Analysis of water soluble ions and carbon component in PM_{2.5} in the northern suburb of Nanjing in winter [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(2): 248-256.
- [25] 王荔, 马嫣, 郑军, 等. 南京北郊 PM_{2.5} 中含碳物质和水溶性离子的污染特性[J]. 科学技术与工程, 2015, **15**(17): 91-99.
- Wang L, Ma Y, Zheng J, *et al.* Characterization apportionment of carbonaceous aerosol and water-soluble ions in PM_{2.5} at Suburban Nanjing [J]. *Science Technology and Engineering*, 2015, **15**(17): 91-99.
- [26] Ondov J M, Wexler A S. Where do particulate toxins reside? An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban Mid-Atlantic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(17): 2547-2555.
- [27] Meng Z Y, Seinfeld J H. On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1994, **20**(3): 253-265.
- [28] 陈永桥, 张逸, 张晓山. 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化[J]. 生态学报, 2005, **25**(12): 3231-3236.
- Chen Y Q, Zhang Y, Zhang X S. Size distribution and seasonal variation of ions in aerosol at semi-urban site in Beijing [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, **25**(12): 3231-3236.
- [29] 何俊杰, 吴耕晨, 张国华, 等. 广州雾霾期间气溶胶水溶性离子的日变化特征及形成机制[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(5): 1107-1112.
- He J J, Wu G C, Zhang G H, *et al.* Diurnal variations and formation mechanisms of water-soluble inorganic ions in aerosols during a haze-fog period in Guangzhou [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(5): 1107-1112.
- [30] 吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 等. 杭州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 2656-2666.
- Wu D, Lin S L, Yang H Q, *et al.* Pollution characteristics and light extinction contribution of water-soluble ions of PM_{2.5} in Hangzhou [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(7): 2656-2666.
- [31] 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市大气 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 PM_{2.5} of Xiamen City, China [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(7): 1947-1954.
- [32] 吴琳, 沈建东, 冯银厂, 等. 杭州市灰霾与非灰霾日不同粒径大气颗粒物来源解析[J]. 环境科学研究, 2014, **27**(4): 373-381.
- Wu L, Shen J D, Feng Y C, *et al.* Source apportionment of particulate matters in different size bins during hazy and non-hazy episodes in Hangzhou City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(4): 373-381.
- [33] 张园园. 南京北郊 PM_{2.5} 中水溶性离子特征在线监测研究 [D]. 南京: 南京信息工程大学, 2017.
- [34] 王郁, 吴玲燕, 李磊. 深圳市城区大气颗粒物及主要水溶性无机离子的污染特征[J]. 环境科学学报, 2020, **40**(3): 792-802.
- Wang Y, Wu L Y, Li L. Characteristics of atmospheric particle matters and major water-soluble inorganic ions in an urban area of Shenzhen [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(3): 792-802.
- [35] 徐新华, 姚荣奎, 李金龙. 青岛地区气溶胶的酸碱特性[J]. 环境科学研究, 1996, **9**(5): 5-8.
- Xu X H, Yao R K, Li J L. Acid and base characteristics of ambient aerosols in Qingdao Area [J]. *Research of Environmental Sciences*, 1996, **9**(5): 5-8.
- [36] Huebert B J, Wang M M, Lü W X. Atmospheric nitrate, sulfate, ammonium and calcium concentrations in China [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 1988, **40**(4): 260-269.
- [37] Feng Y L, Chen Y J, Guo H, *et al.* Characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} samples in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Research*, 2009, **92**(4): 434-442.
- [38] Qiu X H, Duan L, Gao J, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Lanzhou, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **40**: 75-83.
- [39] 黄柯, 刘刚, 周丽敏, 等. 森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 1998-2004.
- Huang K, Liu G, Zhou L M, *et al.* Organic carbon and elemental carbon in forest biomass burning smoke [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 1998-2004.
- [40] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(9): 1716-1728.

CONTENTS

Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, XU Jian-tie, <i>et al.</i> (4767)
Contribution of Emissions from Cement to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (4776)
Audit Indicators and Suggested Ranges for Data Validation of Chemical Components in Ambient PM _{2.5} : A Case Study of the Yangtze River Delta	 ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (4786)
Size Distribution of Particulate Chemical Components in Nanjing Jiangbei New Area	ZHANG Yu-xiu, YU Xing-na, LIU Si-jia, <i>et al.</i> (4803)
Seasonal Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhengzhou	ZHANG Jian-fei, JIANG Nan, DUAN Shi-guang, <i>et al.</i> (4813)
Characteristics, Sources, and Health Risks of Elements in PM _{2.5} in Shanxi University Town	LI Xue-mei, MU Ling, TIAN Mei, <i>et al.</i> (4825)
Spatio-temporal Evolution of PM _{2.5} Concentration During 2000-2019 in China	XIA Xiao-sheng, WANG Jun-hong, SONG Wei-dong, <i>et al.</i> (4832)
Differences in Pollution Characteristics Under the Southerly and Easterly Wind in Beijing	YIN Xiao-mei, QIAO Lin, ZHU Xiao-wan, <i>et al.</i> (4844)
Transport Characteristics of Air Pollution in Tianjin Based on Weather Background	CAI Zi-ying, YAN Xu, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4855)
Influence of Meteorological Conditions on Ozone Pollution at Shangdianzi Station Based on Weather Classification	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4864)
Accurate Identification of Ambient VOCs Emission Sources in an Industrial Park Using On-Line Monitoring Data	SUN Jia-ning, XIE Shao-dong (4874)
Characteristics, Atmospheric Reactivity, and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Wuhu	GAO Kang, ZHANG Hui, LIU Meng-di, <i>et al.</i> (4885)
Water Quality Response to Landscape Pattern at Different Spatial Scales in Baihe River in the Upper Reaches of the Miyun Reservoir ...	ZHANG Wei-wei, LI Xiao-na, WANG Chao, <i>et al.</i> (4895)
Concentration and Carbon Isotope Composition of DOC and DIC in the Miyun Reservoir Watershed in Summer	CHEN Ji-ji, GUO Jing, XU Su-shi, <i>et al.</i> (4905)
Variation and Driving Factors of Black Water Event Intensity in Lake Taihu During 2009 to 2018	XIN Hua-rong, ZHU Guang-wei, WANG Xue-song, <i>et al.</i> (4914)
Hydrogeochemical Investigations of Groundwater in the Lingbei Area, Leizhou Peninsula	ZHANG Hong-xin, WU Ya, LUO Wei-yu, <i>et al.</i> (4924)
Source of Groundwater Nitrate in Luanping Basin Based on Multi-environment Media Nitrogen Cycle and Isotopes	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, JIA Feng-chao, <i>et al.</i> (4936)
Metal Distributions and Human Health Risk Assessments on Waters in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, LIANG Yong-ping, <i>et al.</i> (4948)
Absorption and Three Dimensional Fluorescence Spectra of CDOM in the Water of the Taibaishan Nature Reserve	ZHANG Wen-hao, ZHAO Duo-lin, WANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (4958)
Effect of Heavy Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Concentrations in Rivers at River-net Plain	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4970)
Risk Ranking of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in the Aquatic Environment of the Yangtze River Basin	SU Chao, CUI Yan (4981)
Sources and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Jiaxing River Network	YANG Yan-mei, ZHAO Hang-chen, MENG Rui, <i>et al.</i> (4989)
Impact of a Sewage Treatment Plant on the Accumulation of Microplastics in Freshwater Organisms in the Lijiang River of the Guilin Urban Section	 XIE Yuan-shan, ZHANG Qing-ke, ZHANG Li-shan, <i>et al.</i> (4999)
Distribution of Antibiotic Concentration in Domestic Wastewater Treatment Facilities in Villages and Towns	LU Ya-nan, GUO Ya-ni, WANG Kun, <i>et al.</i> (5008)
Microbial Diversity and Influencing Factors in a Small Watershed in Winter	ZHU Jin-shan, QIN Hai-lan, SUN Qi-yao, <i>et al.</i> (5016)
Characteristics of Organic Matter in Sediments During the Thermal Stratification of a Reservoir and Effects on an Aerobic Denitrifier	WANG Tong, WEN Gang, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5027)
Microbial Diversity Analysis of WWTPs Based on Hybrid-MBBR Process in a Low Temperature Season in the Yangtze River Delta	HAN Wen-jie, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (5037)
Effects of Phytoplankton Classifications on the Relationship Between Phytoplankton Community and Environment in Summer Subtropical Reservoirs, Southern China	 GUO Fang, GU Ji-Guang, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (5050)
Remote Sensing Classification of Urban Black-odor Water Based on Decision Tree	LI Ling-ling, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (5060)
Enhanced Membrane Anti-fouling Ability of Anaerobic Membrane Bioreactor Equipped with Bio-electrochemical System Using Nano-zero-valent Iron and Its Regulation Mechanism	 PAN Yang, NIU Cheng-xin, ZHI Zhong-xiang, <i>et al.</i> (5073)
Effects of Temperature and Substrate Concentration on N ₂ O Release of ANAMMOX Process	WANG Si-ke, YU Heng, ZUO Jian-e (5082)
Characteristics of Nutrient Removal in a Pilot-scale A ² /O with Mixture of Sludge Fermentation Liquor and Tail Water as External Carbon Source	 RONG Yi, SHAO Jin-bo, YU You-cheng, <i>et al.</i> (5089)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Operation of a Continuous-Flow Reactor with Partial Nitrification Granules	 ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i> (5097)
Effects of Mesophilic Anaerobic Digestion and Thermophilic Anaerobic Digestion on the Risk and Stability of Heavy Metals in Sludge	TIAN Zhong-ke, WANG Fen, YAN Zhao (5106)
Quantitative Evaluation of Human Health Risk of Heavy Metals in Soils Based on Positive Matrix Factorization Model and Geo-statistics	HAN Lin, XU Xi-bo (5114)
Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in the Soil of Redevelopment Industrial Sites	SHEN Cheng, LIU Fu-wen, WU Jian, <i>et al.</i> (5125)
Investigating Adsorption of Naphthalene to Organo-Modified Montmorillonites and Influencing Factors	HOU Jing-wen, SHI Wei-lin, GAO Juan (5133)
Effects of Ferrous Sulfate and Ferric Nitrate on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, CHEN Yong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (5143)
Effects of Intercropping of <i>Brassica chinensis</i> L. and <i>Tagetes patula</i> L. on the Growth and Cadmium Accumulation of Plants	YAN Xiu-xiu, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (5151)
Effects of Heavy Metal-immobilizing Bacteria on Reducing Wheat Uptake Cd by Regulation Soil Iron Oxides	WANG Xiao-yu, HAN Hui (5160)
Sustained Effects of Remediation Materials on Soil Copper Remediation Under Oil-Rice Rotation	ZHAO Ying-ying, LI Hong-chuan, HU Hong-xiang, <i>et al.</i> (5168)
Impacts of Nitrogen Application on Ammonia Volatilization During Maize Season in Northern China	ZHANG Wei, NI Bang, XU Xiu-chun, <i>et al.</i> (5176)
Effect of Biochar on Changes of the Temperature Sensitivity of Soil Respiration and Bacterial Community Structure	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (5185)
Effects of Heavy Metal Contents on Phyllosphere and Rhizosphere Fungal Communities for <i>Bathriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings Area	 JIA Tong, GUO Ting-yan, WANG Rui-hong, <i>et al.</i> (5193)
Advances in Microbe-Derived Taste and Odor Compounds in Typical Aquatic Ecosystems	ZHANG Hai-han, MIAO Yu-tian, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5201)