

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第12期

Vol.38 No.12

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

京津冀区域 PM _{2.5} 污染相互输送特征	王燕丽, 薛文博, 雷宇, 王金南, 武卫玲 (4897)
顾及尺度效应的多源遥感数据“源”“汇”景观的大气霾效应	许凯, 余添添, 孙姣姣, 袁兆祥, 秦昆 (4905)
基于多源数据的 PM _{2.5} 浓度时空分布预测与制图	肖璐, 郎艺超, 夏浪, 楼昭涵, 孙楠, 黄李童, George Christakos (4913)
华东区域 PM _{2.5} 变化背景下浙江省人口经济暴露水平评估	郁珍艳, 高大伟, 李正泉, 杨续超, 王阔, 马浩, 徐宏辉 (4924)
南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征	张程, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 林梦凡 (4932)
菏泽市 PM _{2.5} 碳组分季节变化特征	刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 梁丹妮, 马威, 刘保双, 冯银厂, 张勤勤 (4943)
辽宁典型城市道路扬尘 PM ₁₀ 中水溶性无机离子组分特征及来源解析	张伟, 姬亚芹, 张军, 张蕾, 王伟, 王士宝 (4951)
天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征	姚青, 刘子锐, 韩素芹, 蔡子颖, 刘敬乐, 黄小娟, 刘景云, 王跃思 (4958)
高原城市昆明公路隧道大气中 PM _{2.5} 理化特征分析	王成辉, 闫琨, 韩新宇, 施择, 毕丽玫, 向峰, 宁平, 史建武 (4968)
2015 年中国近地面臭氧浓度特征分析	段晓瞳, 曹念文, 王潇, 张玉欣, 梁静舒, 杨思鹏, 宋秀瑜 (4976)
不同 CDPF 贵金属负载量对柴油公交车 VOCs 组分排放影响	楼狄明, 张子骏, 刘继强, 谭丕强, 胡志远 (4983)
ENSO 事件对上海降水中氢氧同位素变化的影响	董小芳, 杨华玮, 张杰, 朱志鹏, 杨言, 郑祥民, 周立旻 (4991)
我国南方两个典型森林生态系统的硫、氮和汞沉降量	程正霖, 罗遥, 张婷, 段雷 (5004)
新安江水库二氧化碳排放的时空变化特征	杨乐, 李贺鹏, 孙滨峰, 岳春雷 (5012)
三峡库区表层沉积物营养盐时空变化及评价	卓海华, 邱光胜, 翟婉盈, 刘云兵, 兰静 (5020)
三门峡水库水体中不同形态汞的分布特征	程柳, 麻冰涓, 周伟立, 王力, 耿音, 刘清伟, 毛宇翔 (5032)
太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程	李艳利, 孙伟, 杨梓睿 (5039)
典型入湖河流水体氮素变化特征及其对降雨的响应: 以太湖乌溪港为例	连慧妹, 刘宏斌, 李旭东, 宋挺, 刘申, 雷秋良, 任天志, 武淑霞, 李影 (5047)
缙云山常绿阔叶林湿沉降过程中不同空间层次水质变化特征	马明, 孙涛, 李定凯, 王定勇 (5056)
基于 MIKE11 模型提高污染河流水质改善效果的方法	熊鸿斌, 陈雪, 张斯思 (5063)
北京市地下水典型抗生素分布特征与潜在风险	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (5074)
深圳茅洲河下游柱状沉积物中碳氮同位素特征	凌郡鸿, 张依章, 王民浩, 周北海, 陶明, 陈惠明, 闫振广 (5081)
供水管网铁释放的影响因素相对重要性分析	刘莹, 于影, 石宝友, 刘书明, 吴雪 (5090)
低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化	李冬, 曹瑞华, 杨航, 王刘煜, 张杰, 曾辉平 (5097)
臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制探讨	刘冰, 郑煜铭, 王大祥, 李清飞, 赵承美, 余国忠, 古励 (5106)
碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星	葛勇建, 蔡显威, 林翰, 徐梦苑, 沈一挺, 周丹, 钱梦洁, 邓靖 (5116)
MIL-88A@MIP 催化活化过硫酸盐靶向降解邻苯二甲酸二丁酯	王九妹, 关泽宇, 万金泉, 王艳, 马邕文, 闫志成, 张桂华 (5124)
常温下加装脱硫装置的 MCA ₂ MBR 处理高硫酸盐有机废水试验	徐婷, 金艳青, 李勇 (5132)
载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收	成雪君, 王学江, 王浩, 张志昊, 赵建夫 (5139)
不同运行模式下改良型 CAST 工艺处理生活污水的除磷性能	马娟, 王谨, 俞小军, 周猛, 孙洪伟, 王磊 (5146)
ABR-MBR 工艺处理生活污水实现短程硝化	吕亮, 赵诗惠, 韦佳敏, 张敏, 尤雯, 吴鹏, 沈耀良 (5154)
海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水的基质抑制及其动力学特性	周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (5162)
游离氨 (FA) 对氨氧化过程氨逃逸影响试验	孙洪伟, 于雪, 尤永军, 彭永臻, 王淑莹 (5169)
西安市典型景观水体水质及反硝化细菌种群结构	康鹏亮, 黄廷林, 张海涵, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾宽宇 (5174)
厌氧氨氧化启动过程及微生物群落结构特征	汪瑶琪, 张敏, 姜滢, 徐乐中, 陈重军, 沈耀良 (5184)
SBAF 单级自养脱氮快速启动、稳定运行及微生物群落演化	岳秀, 刘竹寒, 于广平, 吉世明, 唐嘉丽 (5192)
活性污泥中硝化螺菌 (<i>Nitrospira</i>) 的富集及其动力学参数	姚倩, 彭党聪, 赵俏迪, 王博 (5201)
pH 值对零价铁自养反硝化过程的影响	张宁博, 李祥, 黄勇 (5208)
接种单一/混合污泥对厌氧氨氧化反应器快速启动的影响	张泽文, 李冬, 张杰, 郭跃洲, 李帅 (5215)
活性污泥法和生物膜法 SBR 工艺亚硝化启动和稳定运行性能对比	孙艺齐, 卞伟, 王盟, 赵青, 王文啸, 梁东博, 李军 (5222)
长期暴露下纳米 TiO ₂ 对厌氧颗粒污泥体系稳定性的影响	李慧婷, 崔福义 (5229)
长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征	赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 方力, 孙龙, 李守娟 (5237)
不同有机肥中磷在土壤剖面中累积迁移特征与有效性差异	张田, 许浩, 茹淑华, 苏德纯 (5247)
有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征	何明靖, 杨婷, 杨志豪, 魏世强 (5256)
上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价	郭彦海, 孙许超, 张士兵, 余广杰, 唐正, 刘振涛, 薛昱, 高品 (5262)
大庆市不同环境介质中多环芳烃污染特征对比及来源解析	宋宁宁, 冯嘉申, 于洋, 李迎霞 (5272)
工业区户外儿童游乐场地表灰尘重金属污染的磁学响应	杨孟, 李慧明, 李凤英, 王金花, 刁一伟, 钱新, 杨兆平, 王成 (5282)
上海市郊工业区附近蔬菜中重金属分布及其健康风险	周雅, 毕春娟, 周泉潇, 张焕焕, 陈振楼, 包新一 (5292)
基施硅肥对土壤微生物有效性及水稻镉累积效应的影响	高子翔, 周航, 杨文弢, 辜娇峰, 陈立伟, 杜文琪, 徐珺, 廖柏寒 (5299)
水稻对气态单质汞的吸收与挥发	尚帅, 田珮, 蒋煜, 武婧轩, 姜珊, 邓泓 (5308)
麦田 O ₃ 浓度的长期变化及其对冬小麦干物质和产量损失的估算	赵辉, 郑有飞, 李硕, 徐静馨, 曹嘉晨, 魏莉, 关清 (5315)
缓控释肥侧深施对稻田氨挥发排放的控制效果	侯朋福, 薛利祥, 俞映惊, 薛利红, 范立慧, 杨林章 (5326)
生物炭和有机肥对华北农田盐碱土 N ₂ O 排放的影响	石玉龙, 刘杏认, 高佩玲, 张晴雯, 张爱平, 杨正礼 (5333)
成都平原不同类型沟渠 CO ₂ 、CH ₄ 和 N ₂ O 排放通量特征及其影响因素	冯香荣, 邓欧平, 邓良基, 吴铭, 姚昆, 杨泽鹏 (5344)
河流 CO ₂ 与 CH ₄ 排放研究进展	王晓峰, 袁兴中, 陈槐, 何奕忻, 罗珍, 刘恋, 何宗茂 (5352)
《环境科学》第 38 卷 (2017 年) 总目录	(5367)
《环境科学》征稿简则 (4950) 《环境科学》征订启事 (5031) 信息 (4923, 5105, 5161)	

南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征

张程, 于兴娜*, 安俊琳, 朱彬, 林梦凡

(南京信息工程大学, 气象灾害教育部重点实验室, 气候与环境变化国际合作联合实验室, 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: 为了解不同大气污染程度下大气细颗粒物中水溶性化合物和含碳物质的污染特征, 使用瑞士万通 850 professional IC 型色谱仪和 Model 2001 热光碳分析仪分别对 2015 年南京北郊冬季清洁、轻/中度污染和重度污染程度下的水溶性离子、OC (有机碳) 和 EC (元素碳) 进行了分析. 结果表明, 重度污染中 $PM_{2.5}$ 日平均浓度为清洁天的 4.0 倍, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 这 3 种主要二次离子平均浓度则分别为清洁天的 6.4、3.1 和 3.9 倍, 且它们均以 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在于清洁天和污染天中. 两种呈酸性的污染天均主要受流动源影响. OC 与 EC 的最高浓度均出现在重度污染天, 分别达到 $49.8 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $10.3 \mu g \cdot m^{-3}$. 清洁天中 SOC 平均浓度最低 ($4.28 \mu g \cdot m^{-3}$), 但 SOC 占 OC 质量分数却高于另外两种污染天 (41.14%). 通过碳组分丰度值发现燃煤燃烧和汽油车尾气排放是观测期间内碳质颗粒物的共同主要贡献源.

关键词: $PM_{2.5}$; 水溶性离子; 有机碳; 元素碳; 南京

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)12-4932-11 DOI: 10.13227/j.hjks.201705020

Aerosol Chemical Characteristics for Different Air Pollution Levels in North Suburban Nanjing

ZHANG Cheng, YU Xing-na*, AN Jun-lin, ZHU Bin, LIN Meng-fan

(Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education (KLME), Joint International Research Laboratory of Climate and Environment Change (ILCEC), Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters (CIC-FEMD), Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: $PM_{2.5}$ samples were collected in a northern suburb of Nanjing during the winter of 2015. Water soluble ions and carbonaceous substances under different air quality levels were analyzed by an 850 professional IC-type ion chromatograph produced by Metrohm and a Model 2001A carbon analyzer. The results show that the average mass concentration of $PM_{2.5}$, SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ during heavy pollution days was 4.0, 6.4, 3.1, and 3.9 times higher than on clear days, respectively. Three main secondary ions were all in the form of $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4NO_3 on all days. Two kinds of acid pollution days were mainly affected by the flow source. The proportion of fixed sources on the heavy pollution days was greater than on the light/moderate pollution days. The highest mass concentrations of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) were $49.8 \mu g \cdot m^{-3}$ and $10.3 \mu g \cdot m^{-3}$, respectively. The average concentration of SOC on clear days was the lowest ($4.28 \mu g \cdot m^{-3}$). The proportion of secondary organic carbon (SOC) in the OC on clear days was more than on the other two pollution days (41.14%). Coal combustion and motor vehicle exhaust emissions were the main contributors to carbonaceous substances by abundances of carbonaceous components.

Key words: $PM_{2.5}$; water-soluble ions; organic carbon; element carbon; Nanjing

近年来,随着我国经济发展及工业化水平的提高,公众对大气环境改善的需求日益上升^[1]. 大气细颗粒物($PM_{2.5}$)由于它粒径小、表面积大、更易吸收有毒物质的特点越来越受到普遍关注. 其不仅对人体健康有危害^[1],同时也是霾天气发生的重要原因之一^[2]. 大气细颗粒物中最主要的两种化学组分是水溶性化合物和含碳物质. 前者一般以硫酸盐、硝酸盐与铵盐存在,对大气光学,大气能见度以及地球-大气能量平衡有着直接和间接的影响^[3]. 而后者则包括有机碳(OC)、元素碳(EC)与碳酸盐(CC)^[4],但由于碳酸盐占碳气溶胶比例太小(不到5%),可以不予考虑^[5].

研究表明,不同大气污染程度下的 $PM_{2.5}$ 质量浓度及其化学组分的变化特征均存在较大差异. 大气清洁程度与细颗粒物及其中的水溶性化合物、含碳物质的浓度呈反比,即浓度越高,清洁程度越低. 如徐红梅等报道^[2],在西安 2008~2009 年冬季期间,中度及重度污染程度下污染物水平相似,

收稿日期: 2017-05-03; 修订日期: 2017-06-09

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0203501); 国家自然科学基金项目(91544229, 41475142, 41775154); 江苏省高校“青蓝工程”项目; 江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)

作者简介: 张程(1994~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气化学, E-mail: zhangchengzc628@163.com

* 通信作者, E-mail: xnyu@nuist.edu.cn

OC、EC 浓度分别是轻度污染的 2.1 ~ 2.5 和 1.6 倍. 操文祥等^[6]对 2014 年武汉秋冬季研究发现, 重污染过程中 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均浓度增长至清洁过程的 4.5 倍, 而 3 种主要水溶性离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 平均浓度增长至清洁过程的 5 ~ 6 倍.

目前对于南京地区大气细颗粒物污染研究多以分析含碳物质的浓度变化或水溶性化合物的浓度及粒径变化为主. 如王荔等^[7]对南京北郊 2012 ~ 2013 年研究表明, 冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 、OC 和 EC 的浓度均高于其它季节, 其次是秋季和春季, 夏季最低. 汤莉莉等^[8]通过对 2010 年冬季研究得出观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 阴离子主要以 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为主, 阳离子以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主的结论. 薛国强等^[9]发现 2010 年 5 月 ~ 2011 年 4 月期间 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 总质量浓度对 $\text{PM}_{1.1}$ 、 $\text{PM}_{1.1 \sim 2.1}$ 、 $\text{PM}_{2.1 \sim 10}$ 的贡献率分别为 35.0%、30.6% 和 9.2%. 但这些研究均未对不同大气污染程度下 $\text{PM}_{2.5}$ 及其化学组分污染状况作出分析, 且由于含碳物质与水溶性化合物受气象条件和人为因素影响明显, 时空变化大, 因此对它们分布规律和特征的研究仍具有重要意义^[10]. 本研究基于 2015 年 1 月在南京北郊开展的观测, 将观测期间大气污染程度划分为清洁、轻/中度污染与重度污染, 分别探讨了这 3 种情况下水溶性离子与含碳物质的污染特征情况, 以期对南京北郊细颗粒物污染治理提供理论及科学依据.

1 材料与方法

1.1 实验地点和时间

2015 年 1 月 8 ~ 31 日采用青岛崂山 KC-120H 采样器采集 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 切割头流量为 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 滤膜直径 90 mm, 采样开始时间为 21:00, 每隔 6 h 采样一次.

CJY-1 型能见度仪和 CAWSD600 型自动气象站观测地点位于南京信息工程大学内的中国气象局综合观测培训实习基地. 常规气象要素观测时间为 2015 年 1 月 1 ~ 31 日, 能见度时间分辨率 5 min, 气象要素时间分辨率 1 h^[11].

1.2 采样仪器与实验方法

实验中使用石英膜和特氟龙滤膜采集有机组分和无机组分. 颗粒物浓度通过称重法获得, 称重天平为瑞士 Mettler Toledo MX5 型微量天平, 称量精度为 $0.1 \mu\text{g}$. 水溶性离子的测量使用瑞士万通 850 professional IC 型色谱仪, 测定大气气溶胶中 NO_3^- 、

SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、 NO_2^- 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 F^- 和 Mg^{2+} 这 10 种水溶性离子^[11].

OC 和 EC 采用美国沙漠所研制的 Model 2001 热光碳分析仪, 首先在纯氮的环境中将滤膜分别加热至 120、250、450 和 550℃, 测得 OC1、OC2、OC3 和 OC4; 然后在含有 2% 氧气的氮气环境下, 将温度继续升高至 550、700 和 800℃, 获得 EC1、EC2 和 EC3 的含量. 上述各个温度梯度下产生的 CO_2 , 经过 MnO_2 的催化后于还原环境下转化为 CH_4 . 并通过火焰离子化检测器(FID)进行定量测定.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 变化特征

图 1 为观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度与气象要素变化情况. 2016 年 1 月南京北郊 $\text{PM}_{2.5}$ 日平均浓度为 $(104.05 \pm 50.78) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 超过国家空气质量二级标准($75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)的 1.4 倍, 这一平均值略低于 2010 年南京秋冬季($108 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[12]、2010 年苏州秋冬季($174 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[13], 但高于 2013 年上海冬季($90.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[14]与杭州冬季($82.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[15], 说明长三角地区冬季颗粒物污染整体比较严重. 观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 最高日均值出现在 1 月 24 日, 达到 $241.38 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 为重度污染水平, 最低能见度仅为 1 149 m, 风速和相对湿度为 $1.73 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 与 70.13%. 由于降水的出现, 最低日平均 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度出现在 1 月 28 日, 为 $40.48 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 最高能见度达 11 242 m, 相对湿度为 80.38%.

根据《环境空气质量标准(GB 3095-2012)》^[16]和《环境空气质量指数(AQI)技术规定(HJ 633-2012)(试行)》^[17], 空气质量分指数(IAQI)为 100 时, 对应的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度恰为二类环境空气功能区 24 h 的平均值($75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[2]. 研究期间, 南京北郊冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 均为每日的首要污染物, 因此, $\text{PM}_{2.5}$ 的空气质量分指数(IAQI)即为 AQI^[2]. 空气质量指数、级别、大气污染程度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的对应关系如表 1 所示.

由于本次观测所得数据有限. 因此将一级、二级空气质量级别所对应的大气污染程度称为清洁; 将空气质量级别为三级、四级对应的大气污染程度称为轻/中度污染. 据统计, 观测期间清洁、轻/中度污染与重度污染分别出现 7、14 和 3 d, 平均 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度分别为 (53.32 ± 11.65) 、 (106.35 ± 18.12) 和 $(211.76 \pm 25.84) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

表 1 空气质量指数、级别与 PM_{2.5} 浓度对应关系
Table 1 Air quality index, air quality grades and the corresponding PM_{2.5} mass concentrations

空气质量指数 (AQI)	空气质量级别	大气污染程度	PM _{2.5} 质量浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
0~50	一级	优	0~35
51~100	二级	良	35~75
101~150	三级	轻度污染	75~115
151~200	四级	中度污染	115~150
201~300	五级	重度污染	150~250
>300	六级	严重污染	>250

2.2 水溶性离子污染分析

2.2.1 水溶性离子变化特征

南京北郊 2015 年冬季 10 种水溶性离子日均浓度为 $73.4\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 PM_{2.5} 平均质量浓度的 70.54%. 其浓度水平由高到低排列为: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{NO}_2^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{F}^- > \text{Mg}^{2+}$. 其中浓度最高的 3 种二次离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ (SNA) 分别是由大气中的 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 通过均相或非均相过程转化而成, 三者浓度之和占

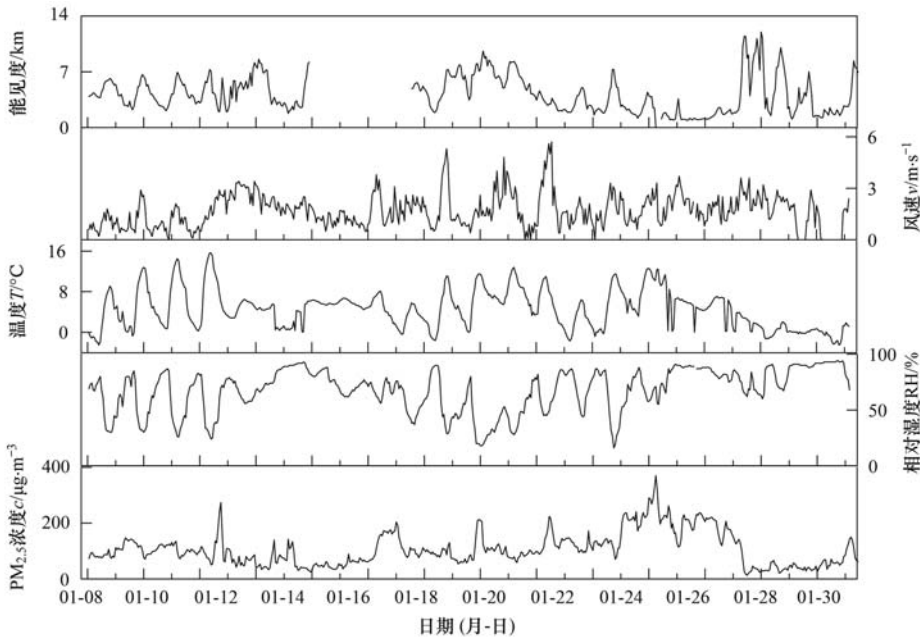


图 1 气象要素与 PM_{2.5} 浓度变化

Fig. 1 Variation of meteorological elements and PM_{2.5} concentration

总水溶性离子浓度的 86.88%. 这一数值低于济南 (93.8%)^[18], 北京 (88%)^[1], 但却高于苏州 (84.9%)^[19], 广州 (76%)^[20], 厦门 (79.64%)^[21], 说明南京北郊冬季期间的二次污染相较于南方城市更为严重.

图 2 给出了不同大气污染程度下气溶胶化学组分的浓度变化. 随着污染加重, SNA 的质量浓度表现出依次上升的趋势, 如重度污染中三者的平均质量浓度分别达到 (43.71 ± 11.85) 、 (57.90 ± 13.67) 和 $(35.38 \pm 7.73)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 高出轻/中度污染 113%、130% 和 124%, 是清洁天的 6.4、3.1 和 3.9 倍. 同时 SNA 的浓度占总离子浓度的比例也表现出增加, 即由清洁天的 84.73% 上升至重度污染的 88.48%. 从单项占比上看, 重度污染天 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 占 PM_{2.5} 比例较清洁天分别增长了 3.1 和 3.9 倍, 而 NO_3^- 则增长了近 6.5 倍. 水溶性离子 K^+ 、 Cl^- 与 NO_2^- 的浓度随空气质量级别上升出现小幅

上升. 大气中 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 来源较为广泛, 其中 K^+ 多来源于生物质燃烧^[22], Cl^- 和 Na^+ 多源自于工业排放、化石燃料燃烧及海盐的贡献^[23]. 由于城市地区 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 主要来源于土壤或道路扬尘, 一般以粗模态出现^[24,25], 而此次观测的是细颗粒物中的化学组分, 因此 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的浓度与大气污染程度并非呈线性关系, 呈现出轻/中度污染天 > 重度污染天 > 清洁天的现象.

与国内其他研究结果相比 (表 2), 南京北郊冬季水溶性离子污染程度高于南方城市, 与北方城市相当. 其中除 $\rho(\text{Na}^+)$ 、 $\rho(\text{Mg}^{2+})$ 和 $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 处于较低浓度水平外, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 均高于南方城市如常州、杭州和武汉, 且 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 同时高出天津市 1.03 倍, 是石家庄的 1.04 倍.

2.2.2 流动源与固定源的影响

NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的质量浓度比 ($[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$) 可用来比较固定源与流动源对大气颗粒物的贡

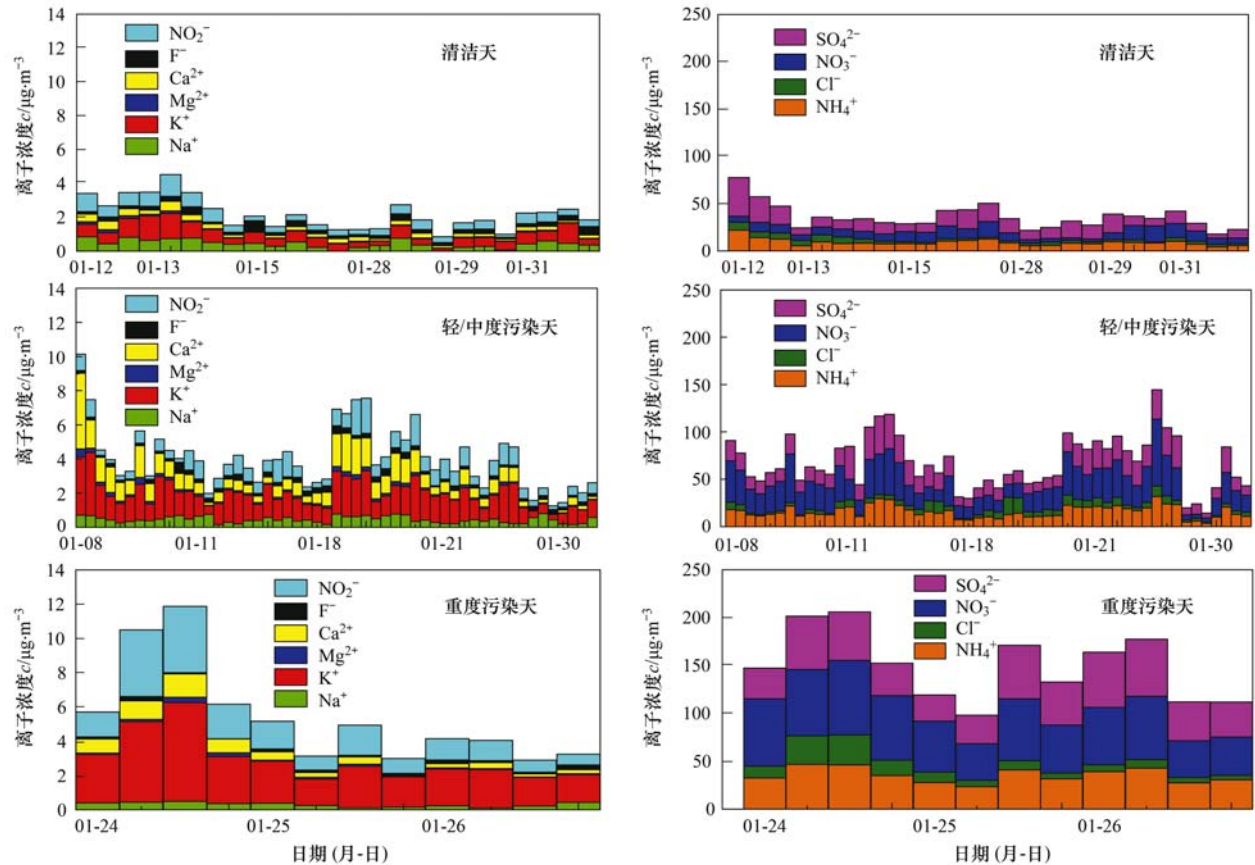


图2 不同污染程度下水溶性粒子浓度质量浓度变化情况

Fig. 2 Variation of water-soluble ions mass concentration under different pollution levels

表2 不同城市水溶性离子浓度水平/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Mass concentration of water-soluble ions in different cities/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

地点	时间	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NO_2^-
南京北郊(本研究)	2015 年冬季	0.21	6.65	29.72	23.47	0.33	18.26	1.52	0.1	0.53	2.97
石家庄 ^[26]	2014 年 1 月	— ¹⁾	—	28.5	36.6	—	28.5	—	—	—	—
常州 ^[27]	2013 年秋季	—	2.18	13.45	11.55	0.46	4.62	1.11	0.09	0.64	—
杭州 ^[28]	2012 年 1 月	0.22	2.73	14.68	17.21	0.56	10.02	3.85	0.2	—	2.07
武汉 ^[29]	2012 年 1 月	0.017	2.612	20.273	16.501	0.304	13.401	0.996	0.155	1.873	—
天津 ^[30]	2006 年 12 月	—	14.52	14.61	29.85	1.48	14.31	3.18	0.47	1.96	—

1) 表示未见报道

献^[1,8,21,29~32]. 一般以 1 作为衡量标准, 若比值小于 1, 说明 SO_2 与 NO_x 主要源于煤炭的燃烧; 反之, 则说明机动车尾气排放是主要污染源. 根据其他研究表明^[21,29,31,32]: 在发达国家, 大气颗粒污染物主要来自于汽车尾气的排放, 因此比值一般都大于 1, 而我国大部分地区由于冬季供暖及发达程度等问题, 比值一般小于 1.

本次观测期间清洁天中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 日均值为 0.79, 其主要受固定源影响, 与之相比, 轻/中度污染天与重度污染天中比值分别 1.48 与 1.39, 说明随着污染加重, 流动源对大气的的影响越来越显著. 由于主要来源于流动源中机动车尾气排放的

NO_3^- ^[21] 在轻/中度污染天和重度污染天中分别占其总平均离子浓度的 38% 和 37%, 而主要源于固定源中煤炭燃烧产生的 SO_4^{2-} ^[21] 浓度则分别占 27% 和 28%. 因此, 轻/中度污染天较重度污染天流动源所占比例更高、 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值更大.

2.2.3 水溶性离子相关性分析

离子平衡法常用于研究气溶胶离子之间的酸碱平衡. 阴离子当量(anion equivalent)与阳离子当量(cation equivalent)的计算公式如下^[33]:

$$\begin{aligned} \text{阳离子当量} = & [\text{Na}^+]/23 + [\text{NH}_4^+]/18 + \\ & [\text{K}^+]/39 + [\text{Mg}^{2+}]/12 + [\text{Ca}^{2+}]/20 \quad (1) \end{aligned}$$

阴离子当量 = $[\text{SO}_4^{2-}]/48 + [\text{NO}_3^-]/62 +$

$$[\text{Cl}^-]/35.5 + [\text{NO}_2^-]/46 + [\text{F}^-]/19 \quad (2)$$

整个观测期间阴离子/阳离子比值为 0.97, 呈弱碱性. 图 3 为 3 种污染程度下阴阳离子的相关性. 清洁天、轻/中度污染天与重度污染天中阴离子/阳离子比值(拟合直线斜率 K) 分别为 0.92 (R^2

= 0.979, 阴阳离子间相关系数), 1.07 ($R^2 = 0.985$) 与 1.25 ($R^2 = 0.980$), 表明不同污染程度下阴、阳离子均存在较好的相关性, 且清洁天与污染天中大气颗粒物分别呈碱性与酸性. 污染天呈酸性的原因可能是其受到较多化石燃料燃烧、观测点周边化工厂排放的酸性烟尘及工业废气的影

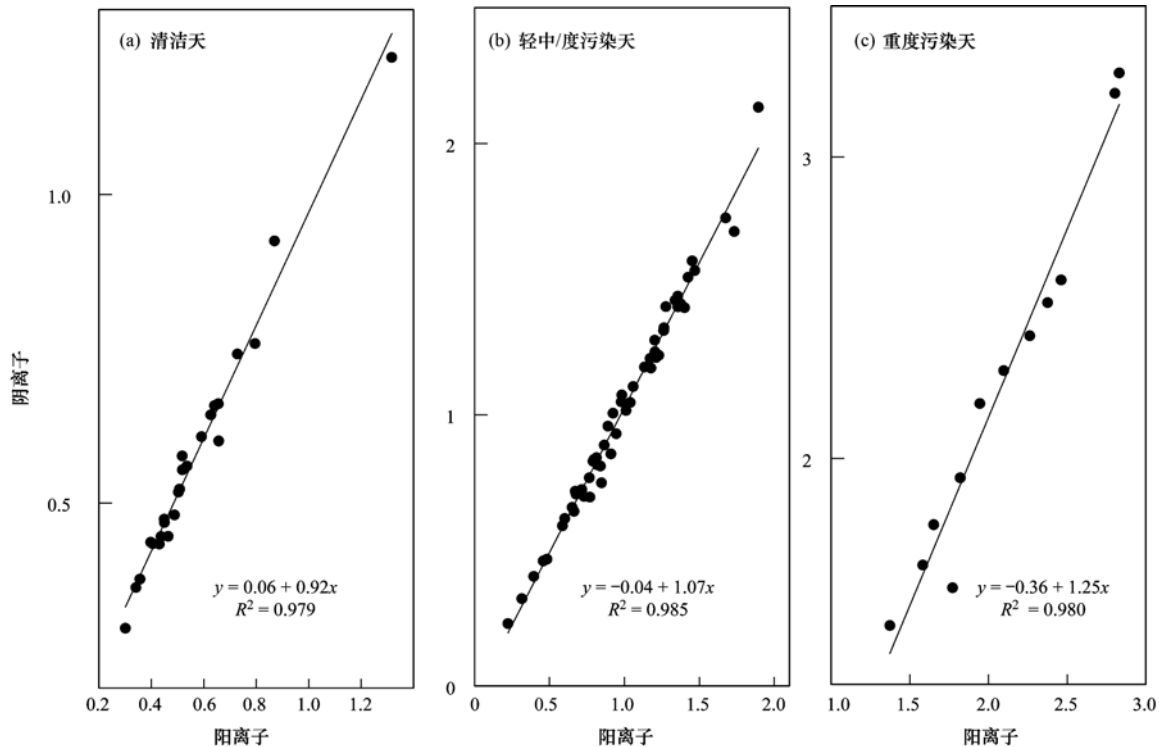


图 3 不同污染程度下阴阳离子相关性

Fig. 3 Correlations of anions and cations under different pollution levels

清洁天 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 保持着较好的相关性, 相关系数为 0.928, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 在大气中能够优先结合, 如果 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 全部结合成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 则 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的当量浓度比为 1:1; 如果全部生成 NH_4HSO_4 , 则其当量浓度比应为 0.5:1^[34]. 本研究中, 清洁天 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 平均当量比为 1.86. 因此, NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 结合成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后, 剩余的 NH_4^+ 再与相关性较弱的 NO_3^- 结合为 NH_4NO_3 . 轻/中度污染和重度污染中 NH_4^+ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 之间相关系数均在 0.8 以上, 但 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 间的相关性高于 NO_3^- , 两类污染天中当量均值分别为 2.27 和 2.21. 因此污染天中 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 与清洁天类似, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 形式存在. Cl^- 在清洁天、重度污染天中与 NH_4^+ 相关性较好, 若有多余的 NH_4^+ 则可能与 Cl^- 结合成 NH_4Cl . Cl^- 与 Na^+ 仅在清洁天中相关性较好, 且南京靠近东海海域, 说明海盐是其主要来源, 而污染天中两者较差

的相关性则表明其来源有所不同或较为复杂, 如工业排放、化石燃料燃烧等.

为了进一步验证不同污染程度下 NH_4^+ 、 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的存在形式. 假设 NH_4^+ 、 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 主要以 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 形式存在, 通过公式(3)计算的 NH_4^+ 值如图 4(a) 列; 若以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在, 则通过公式(4)来计算, 结果如图 4(b) 列^[35]. 公式中 (NO_3^-) 与 (SO_4^{2-}) 分别代表两者的质量浓度.

$$\text{NH}_4^+(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) = 0.29(\text{NO}_3^-) + 0.19(\text{SO}_4^{2-}) \quad (3)$$

$$\text{NH}_4^+(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) = 0.29(\text{NO}_3^-) + 0.38(\text{SO}_4^{2-}) \quad (4)$$

根据拟合直线斜率及相关系数可知图 4(b) 列均有着更高的相关系数且斜率更接近于 1. 因此 NH_4^+ 、 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 均以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在于清洁天和污染天中. 这与张棕巍等^[21],

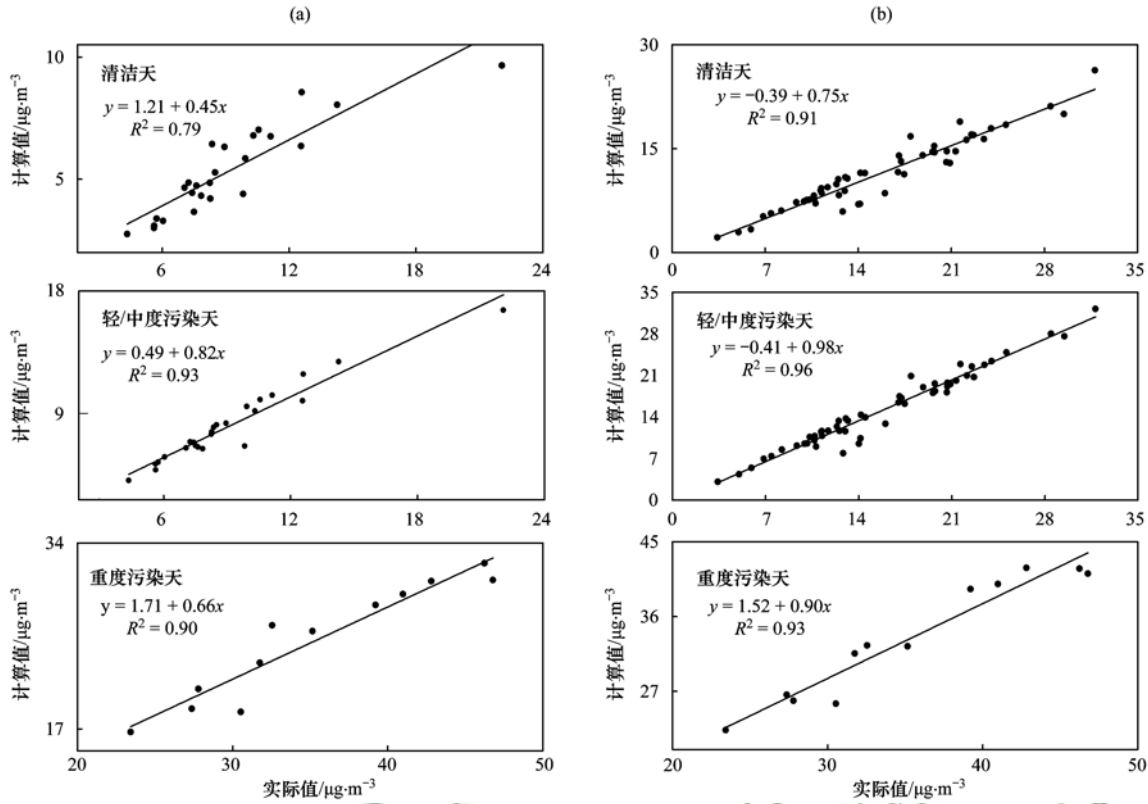


图 4 2 种方法实测所得 NH_4^+ 值与计算 NH_4^+ 值对比

Fig. 4 Comparison between measured NH_4^+ and calculated NH_4^+

何俊杰等^[20] 研究结果基本相似.

2.3 OC、EC 污染分析

2.3.1 OC、EC 变化特征

南京北郊冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 和 EC 质量浓度变化特征如图 5 所示. 不同污染程度下各自 OC 与 EC 浓度整体变化趋势相似, 但 OC 相较于 EC 来说浓度更高且波动幅度更大. OC 与 EC 最高浓度分别出现在 1 月 24 日和 1 月 25 日, 日均浓度为 $49.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $10.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 由于降水清除作用, 两者最小浓度均出现在 1 月 28 日, 较最高浓度分别降低 5.3 和 4.5 倍. 随污染加重, OC 与 EC 浓度依次

上升, 如轻/中度污染中 OC、EC 的平均浓度比清洁天的 $(10.74 \pm 3.64) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(2.49 \pm 0.87) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 高出 1.06、1.55 倍, 重度污染中二者浓度则较轻/中度污染分别上升 62.77%、48.74%.

表 3 给出了 2015 年冬季南京北郊碳质颗粒物与国内其他城市的比较. 南京大气中 OC 和 EC 污染情况均处于中等水平. 两者浓度均低于石家庄与太原; 与南方地区相比, 除重庆万州城区 EC 浓度高出本次观测 11.69% 外, 其余 OC 和 EC 值均更低, 如南京北郊 OC 浓度是污染最轻的上海 2.35 倍, EC 浓度则是其 3.59 倍.

表 3 不同城市与地区冬季 OC 和 EC 质量浓度

Table 3 Mass concentration of OC and EC in winter for different cities and regions

地点	时间(年-月)	OC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	EC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
南京北郊(本研究)	2015 年冬季	20.32 ± 10.31	5.56 ± 3.07
重庆万州城区 ^[36]	2013-11 ~ 2013-12	16.82 ± 6.87	6.21 ± 2.06
石家庄 ^[37]	2013-02	29.19	10.28
太原 ^[38]	2012-02	22.3 ± 7.8	18.3 ± 7.7
厦门集美 ^[39]	2011-01	18.67 ± 1.67	3.36 ± 0.41
上海 ^[40]	2009-01 ~ 2009-02	8.63	1.55

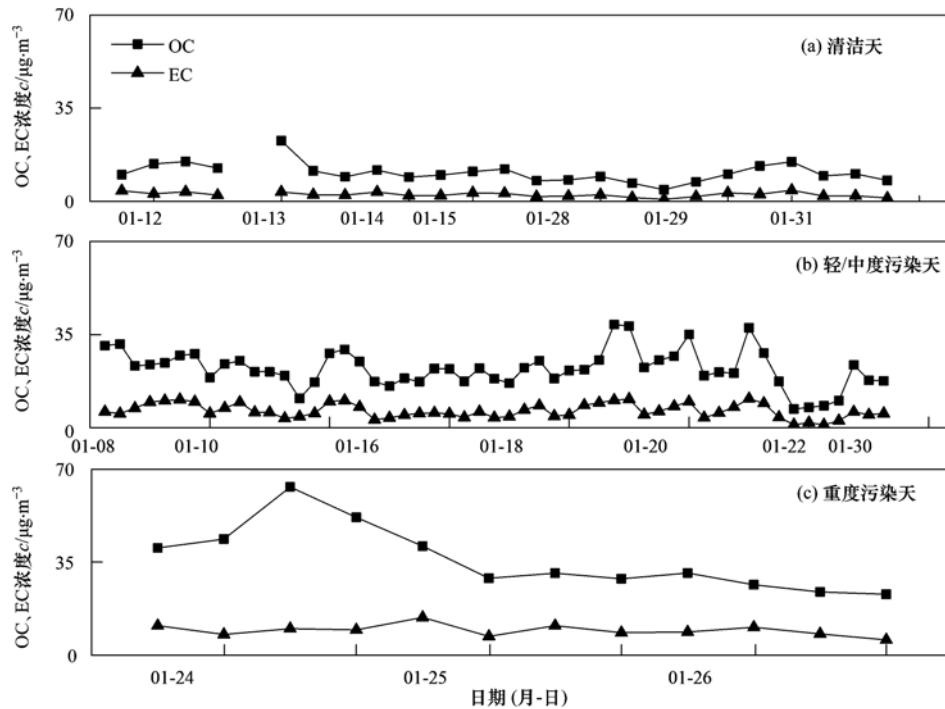


图 5 OC 和 EC 质量浓度变化特征

Fig. 5 Variation of OC and EC mass concentrations

2.3.2 二次有机碳 (SOC) 估算

大气中挥发性有机物 (VOCs) 通过气粒反应所形成的有机碳即为二次有机碳。通过对二次有机碳的估算可以帮助解决细颗粒物污染问题, 但目前没有直接测定二次有机碳含量的方法, 有研究认为^[32], 若 OC/EC 比值大于 2.0 或 2.2, 便可认为存在二次反应生成的 SOC。南京北郊冬季 OC/EC 日平均值为 3.99, 最小值出现在 1 月 9 日为 2.39, 因此观测期间内存在二次有机碳污染^[41]。

对 SOC 定量估算所采用的方法是最小 OC/EC 比值法, 公式如下^[42]:

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{EC}(\text{OC}/\text{EC})_{\min} \quad (5)$$

$$\text{POC} = \text{EC}(\text{OC}/\text{EC})_{\min} \quad (6)$$

式中, POC 代表一次有机碳质量浓度, $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为观测期间内 OC/EC 最小值, 且 $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 采样日均没有出现降雨或大风天气。南京北郊冬季 SOC 占 OC 质量分数为 36.11%, 与其他城市相比二次污染较轻^[43~45], 低于广州 (49.2%)、珠海 (48.3%)、深圳 (40.7%)、北京的 (40%); 但高于香港的 (35.2%) 和厦门集美的 (18.01%)。

清洁天 SOC 含量为 $(4.28 \pm 2.67) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 占 OC 的质量分数为 41.14%; 随污染加重, 轻/中度污染较其含量上升 0.64 倍, 比例下降了 19.76%, 重度污染中 SOC 含量进一步升高为清洁天的 2.93

倍, 所占比例下降了 25.56%。尽管南京北郊冬季污染天的 SOC 含量高于清洁天, 但 SOC 占 OC 的质量分数却更低, 可能是由于污染天中参与光化学反应的 POC 浓度较高, 因此 SOC 绝对浓度较高; 但由于从清洁分别过渡到轻/中度污染与重度污染, OC 和 SOC 的增长率为 106%、64% 和 236%、193%, 因此 OC 增长率高于 SOC 的增长率, 这造成重度污染天中根据两者比值所得出的 SOC 相对浓度最低, 所占 OC 质量分数最小。

2.3.3 OC 与 EC 的相关性及来源分析

OC 与 EC 的相关性在一定程度上能够区分碳质气溶胶的来源, 如果 OC 和 EC 的相关性较好, 表明其具有相似或一致的污染源^[46]。

如图 6 所示, OC 与 EC 相关性大小顺序为轻/中度污染 (0.69) > 清洁 (0.49) > 重度污染 (0.04)。说明轻/中度污染与清洁中 OC、EC 均具有一定的相关性, 而重度污染天中 OC、EC 几乎无相关性则可能与样本量较少有关。

利用热光反射法 (TOR) 测定颗粒物中的碳组分的同时, 能够给出 OC1、OC2、OC3、OC4、EC1、EC2 和 EC3 的相对含量。综合过往研究结果^[47~49], OC1 主要是生物质燃烧过程中含量丰富的碳组分; OC2 在燃煤的燃烧中含量最丰富; OC2, OC3, OC4 和 EC1, EC2 比较丰富地存在于机动车尾气排放的

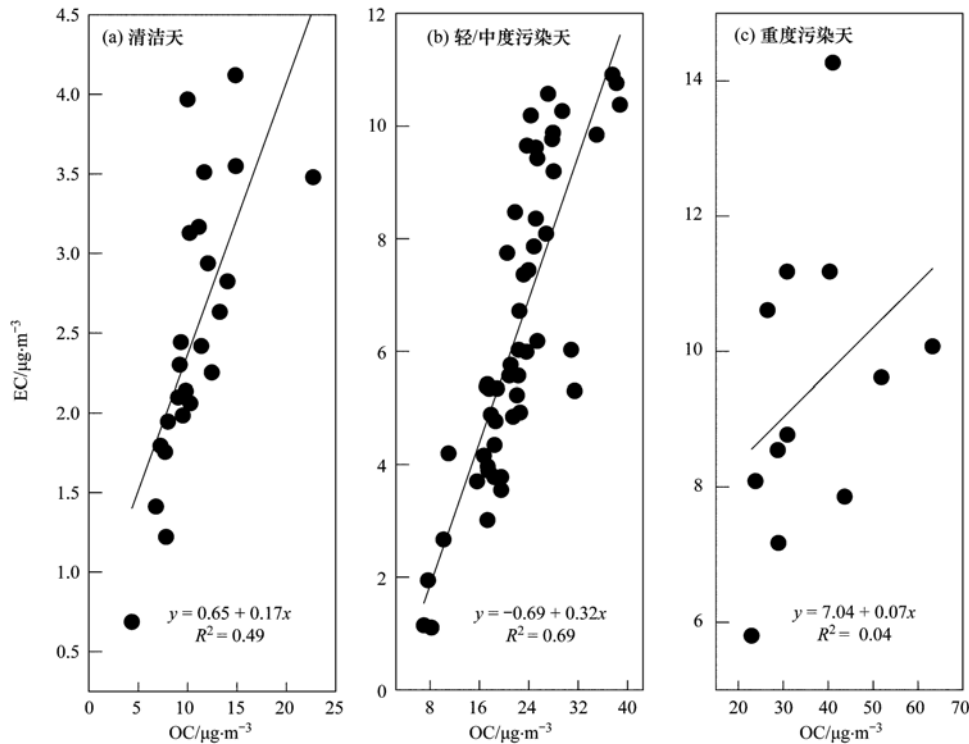


图 6 不同污染程度下 OC 与 EC 相关性

Fig. 6 Correlations of OC and EC for different pollution levels

细颗粒物中，其中汽油车尾气中 EC1 含量高于柴油车，而柴油车尾气中主要碳组分是 EC2 和 EC3；OC3 与 OC4 一般来自于道路扬尘灰尘等。由表 4 碳组分丰度值可知，由于 3 种大气污染程度中 OC2、

OC3、OC4、EC1 的丰度值均相对较高，因此燃煤及汽油车尾气排放是三者碳组分的共同污染源。两种污染天中 OC3 与 OC4 的丰度值均高于清洁天，因此，相较于清洁天，路面扬尘也是污染天中碳组分

表 4 碳组分丰度值/%

Table 4 Abundances of carbonaceous components/%

污染程度	OC1	OC2	OC3	OC4	EC1	EC2	EC3
清洁天	10.28	22.96	16.09	16.65	29.78	4.11	0.13
轻/中度污染天	9.85	19.88	19.48	22.88	25.77	2.12	0.01
重度污染天	9.62	21.35	18.96	26.88	22.05	1.14	0

的来源之一。

3 结论

(1)2015 年 1 月 8 ~ 31 日期间南京北郊污染较为严重，污染天数是清洁天数的 2.4 倍。重度污染天中 PM_{2.5} 日均浓度为 (211.76 ± 25.84) μg·m⁻³，是国家二级标准(75 μg·m⁻³)的 2.82 倍。

(2)清洁天、轻/中度污染天与重度污染天中水溶性离子总的平均浓度分别为 (38.13 ± 5.10)、(71.60 ± 9.85)和(154.82 ± 21.81) μg·m⁻³，二次离子占总离子质量分数在重度污染天达到最高(88.48%)，[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]日均值分别为 0.79、1.48 和 1.39，说明固定源仅在清洁天中起主要作用。

(3)南京北郊不同污染程度下的阴阳离子均显著相关，且 3 种主要二次离子 NH₄⁺、NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 均以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 形式存在。

(4)不同污染程度中 OC、EC 的平均浓度均在重度污染天达到最高，分别为 (36.07 ± 12.28) μg·m⁻³和(9.43 ± 2.24) μg·m⁻³，SOC 占 OC 质量分数则在重度污染天中降至最低(30.63%)。轻/中度污染天 OC 与 EC 相关性优于(R² = 0.69)清洁天与重度污染天，通过碳组分丰度值知 3 种污染程度中含碳气溶胶共同来源包括燃煤燃烧及汽油车尾气排放。

参考文献：

[1] 杨懂艳，刘保献，张大伟，等. 2012 ~ 2013 年间北京市 PM_{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析[J]. 环境科

- 学, 2015, **36**(3): 768-773.
- Yang D Y, Liu B X, Zhang D W, *et al.* Correlation, seasonal and temporal variation of water-soluble ions of $PM_{2.5}$ in Beijing during 2012 ~ 2013[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 768-773.
- [2] 徐红梅, 曹军骥, 沈振兴, 等. 西安冬季不同空气质量级别对应的 $PM_{2.5}$ 化学组分变化特征[J]. *科技导报*, 2015, **33**(6): 31-36.
- Xu H M, Cao J J, Shen Z X, *et al.* Characterization of chemical composition for fine particle matter collected in different air quality grades in Xi'an in winter[J]. *Science & Technology Review*, 2015, **33**(6): 31-36.
- [3] 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.
- [4] Li Q F, Wang L J, Jayanty R K M, *et al.* Organic and elemental carbon in atmospheric fine particulate matter in an animal agriculture intensive area in North Carolina: estimation of secondary organic carbon concentrations[J]. *Open Journal of Air Pollution*, 2013, **2**(1): 7-18.
- [5] Huang L, Brook J R, Zhang W, *et al.* Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate: a new dimension for source characterization and apportionment[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(15): 2690-2705.
- [6] 操文祥, 陈楠, 田一平, 等. 武汉地区秋冬季清洁与重污染过程的水溶性离子特征研究[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(1): 82-88.
- Cao W X, Chen N, Tian Y P, *et al.* Characteristic analysis of water-soluble ions during clean and heavy pollution processes in autumn and winter in Wuhan[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(1): 82-88.
- [7] 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.
- [8] 汤莉莉, 汤蕾, 花艳, 等. 苏南三市秋冬季 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子和元素特征及源解析[J]. *大气科学学报*, 2015, **38**(5): 686-693.
- Tang L L, Tang L, Hua Y, *et al.* Characteristics and source apportionment of water-soluble ions and elements in $PM_{2.5}$ in three cities of South Jiangsu in autumn and winter[J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 2015, **38**(5): 686-693.
- [9] 薛国强, 朱彬, 王红磊. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1633-1643.
- Xue G Q, Zhu B, Wang H L. Size distributions and source apportionment of soluble ions in aerosol in Nanjing[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1633-1643.
- [10] 钱婧, 韩婧, 阮幸. 西安市冬季重污染天 $PM_{2.5}$ 高分辨率及其中碳气溶胶污染特征分析[J]. *生态环境学报*, 2014, **23**(3): 464-471.
- Qian J, Han J, Ruan X. Analysis of the high resolution variation of $PM_{2.5}$ and its carbonaceous components at Xi'an during high pollution period in winter[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, **23**(3): 464-471.
- [11] 马佳, 于兴娜, 安俊琳, 等. 南京北郊冬春季大气能见度影响因子贡献研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 41-50.
- Ma J, Yu X N, An J L, *et al.* Contributions of factors that influenced the visibility in north suburb of Nanjing in winter and spring[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 41-50.
- [12] 陈璞珑, 谢晓栋, 黄满堂, 等. 无锡市分级颗粒物来源解析研究[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2016, **52**(6): 1001-1015.
- Chen P L, Xie X D, Huang M T, *et al.* A study of chemical mass balance source apportionment of size-fractionated particulate matter in Wuxi[J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 2016, **52**(6): 1001-1015.
- [13] 汤蕾. 苏南三市大气颗粒物污染特征研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2013. 18-32.
- Tang L. Characteristics of atmospheric particle pollution three cities of southern Jiangsu[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2013. 18-32.
- [14] 胡鸣, 张懿华, 赵倩彪. 上海市冬季 $PM_{2.5}$ 无机元素污染特征及来源分析[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(7): 1993-1999.
- Hu M, Zhang Y H, Zhao Q B. Characteristics and sources of inorganic elements in $PM_{2.5}$ during wintertime in Shanghai[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(7): 1993-1999.
- [15] 于洲, 刘寿东, 王咏薇, 等. 杭州市 2014 年城区大气污染物浓度变化特征观测分析[J]. *科学技术与工程*, 2016, **16**(16): 95-104.
- Yu Z, Liu S D, Wang Y W, *et al.* Observation of atmospheric pollutants in the urban area of Hangzhou[J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, **16**(16): 95-104.
- [16] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [17] HJ 633-2012, 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)[S].
- [18] Gao X M, Yang L X, Cheng S H, *et al.* Semi-continuous measurement of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ in Jinan, China: temporal variations and source apportionments[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(33): 6048-6056.
- [19] 王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的季节变化及来源分析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(12): 4482-4489.
- Wang N F, Chen Y, Hao Q J, *et al.* Seasonal variation and source analysis of the water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Suzhou[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4482-4489.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Duan F K, Liu X D, Yu T, *et al.* Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(9): 1275-1282.
- [23] 韩月梅, 沈振兴, 曹军骥, 等. 西安市大气颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征[J]. 环境化学, 2009, **28**(2): 261-266.
- Han Y M, Shen Z X, Cao J J, *et al.* Seasonal variations of water-soluble inorganic ions in atmospheric particles over Xi'an[J]. Environmental Chemistry, 2009, **28**(2): 261-266.
- [24] 刘景云, 刘子锐, 温天雪, 等. 石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3258-3267.
- Liu J Y, Liu Z R, Wen T X, *et al.* Characteristics of the size distribution of water soluble inorganic ions during a typical haze pollution in the autumn in Shijiazhuang[J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3258-3267.
- [25] 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 等. 长白山 PM_{2.5} 中水溶性离子季节变化特征研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(1): 9-14.
- Zhao Y N, Wang Y S, Wen T X, *et al.* Seasonal variation of water-soluble ions in PM_{2.5} at Changbai Mountain[J]. Environmental Science, 2014, **35**(1): 9-14.
- [26] 王晓琦, 周颖, 程水源, 等. 典型城市冬季 PM_{2.5} 水溶性离子污染特征与传输规律研究[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(8): 2289-2296.
- Wang X Q, Zhou Y, Cheng S Y, *et al.* Characterization and regional transmission impact of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter in typical cities[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(8): 2289-2296.
- [27] 滕加泉, 程钟, 梁丹妮, 等. 常州市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子组成及来源[J]. 长江流域资源与环境, 2016, **25**(9): 1368-1374.
- Teng J Q, Cheng Z, Liang D N, *et al.* Characteristics and sources analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} in Changzhou[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2016, **25**(9): 1368-1374.
- [28] 沈建东, 焦荔, 何曦, 等. 杭州城区春节 PM_{2.5} 中水溶性离子在线观测[J]. 中国环境监测, 2014, **30**(2): 151-157.
- Shen J D, Jiao L, He X, *et al.* Online measurement of the water-soluble ions in PM_{2.5} during Spring Festival in Hangzhou[J]. Environmental Monitoring in China, 2014, **30**(2): 151-157.
- [29] 邱婷, 周家斌, 肖经汗, 等. 武汉市秋、冬季大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源分析[J]. 环境污染与防治, 2015, **37**(4): 17-20.
- Qiu T, Zhou J B, Xiao J H, *et al.* Characteristics and sources apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} in autumn and winter of Wuhan[J]. Environmental Pollution&Control, 2015, **37**(4): 17-20.
- [30] 李伟芳, 白志鹏, 史建武, 等. 天津市环境空气中细粒子的污染特征与来源[J]. 环境科学研究, 2010, **23**(4): 394-400.
- Li W F, Bai Z P, Shi J W, *et al.* Pollution characteristics and sources of fine particulate matter in ambient air in Tianjin City[J]. Research of Environmental Sciences, 2010, **23**(4): 394-400.
- [31] 刘新春, 陈红娜, 赵克蕾, 等. 乌鲁木齐大气细颗粒物 PM_{2.5} 水溶性离子浓度特征及其来源分析[J]. 生态环境学报, 2015, **24**(12): 2002-2008.
- Liu X C, Chen H N, Zhao K L, *et al.* Analysis the effect and source on water-soluble ions of fine particulate matter (PM_{2.5}) in Urumqi[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, **24**(12): 2002-2008.
- [32] 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**(2): 75-83.
- [33] 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.
- [34] 郭照冰, 包春晓, 陈天蕾, 等. 北京奥运期间气溶胶中水溶性无机离子浓度特征及来源解析[J]. 大气科学学报, 2011, **34**(6): 683-687.
- Guo Z B, Bao C X, Chen T L, *et al.* Mass concentration characteristics and source apportionment of water-soluble inorganic ions in aerosol in Beijing during 2008 Beijing Olympic Games[J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2011, **34**(6): 683-687.
- [35] Kang C M, Lee H S, Kang B W, *et al.* Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul, South Korea[J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(28): 4749-4760.
- [36] 彭超, 翟崇治, 王欢博, 等. 万州城区夏季、冬季 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳的浓度特征[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(6): 1638-1644.
- Peng C, Zhai C Z, Wang H B, *et al.* Characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in the urban Wanzhou area in summer and winter[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(6): 1638-1644.
- [37] 康苏花, 高康宁, 赵鑫, 等. 石家庄市春节期间大气颗粒物有机碳和元素碳的变化特征[J]. 中国环境监测, 2014, **30**(6): 77-82.
- Kang S H, Gao K N, Zhao X, *et al.* Atmospheric particles of organic carbon and elemental carbon variation during the Spring Festival in Shijiazhuang[J]. Environmental Monitoring in China, 2014, **30**(6): 77-82.
- [38] 刘珊, 彭林, 温彦平, 等. 太原市 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 396-401.
- Liu S, Peng L, Wen Y P, *et al.* Pollution characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} in Taiyuan[J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 396-401.
- [39] 陈衍婷, 陈进生, 胡恭任, 等. 福建省三大城市冬季 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1988-1994.
- Chen Y T, Chen J S, Hu G R, *et al.* Characterization of organic carbon(OC) and elemental carbon(EC) in PM_{2.5} during the winter in three major cities in Fujian Province, China[J].

- Environmental Science, 2013, **34**(5): 1988-1994.
- [40] 戴永立, 陶俊, 林泽健, 等. 2006~2009 年我国超大城市霾天气特征及影响因子分析[J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 2925-2932.
- Dai Y L, Tao J, Lin Z J, *et al.* Characteristics of haze and its impact factors in four megacities in China during 2006~2009[J]. Environmental Science, 2013, **34**(8): 2925-2932.
- [41] 段卿, 安俊琳, 王红磊, 等. 南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2460-2467.
- Duan Q, An J L, Wang H L, *et al.* Pollution characteristics of organic and elemental carbon in atmospheric particles in Nanjing northern suburb in summer[J]. Environmental Science, 2014, **35**(7): 2460-2467.
- [42] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS[J]. Atmospheric Environment, 1995, **29**(23): 3527-3544.
- [43] Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, *et al.* Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX[J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(12): 2079-2112.
- [44] Cao J J, Lee S C, Ho K F, *et al.* Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River delta region, China during 2001 winter period[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(11): 1451-1460.
- [45] Duan F K, He K B, Ma Y L, *et al.* Characteristics of carbonaceous aerosols in Beijing, China[J]. Chemosphere, 2005, **60**(3): 355-364.
- [46] Turpin B J, Cary R A, Huntzicker J J. An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon[J]. Aerosol Science and Technology, 1990, **12**(1): 161-171.
- [47] Cao J J, Wu F, Chow J C, *et al.* Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, **5**(11): 3127-3137.
- [48] Watson J G, Chow J C, Lowenthal D H, *et al.* Differences in the carbon composition of source profiles for diesel-and gasoline-powered vehicles[J]. Atmospheric Environment, 1994, **28**(15): 2493-2505.
- [49] Chow J C, Watson J G, Kuhns H, *et al.* Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend regional aerosol visibility and observational study[J]. Chemosphere, 2004, **54**(2): 185-208.



CONTENTS

Regional Transport Matrix Study of PM _{2.5} in Jingjinji Region, 2015	WANG Yan-li, XUE Wen-bo, LEI Yu, <i>et al.</i> (4897)
Effect of Atmospheric Haze Based on Multi-source Remote Sensing Data Considering the Size Effect of Landscape Sources and Sinks	XU Kai, YU Tian-tian, SUN Jiao-jiao, <i>et al.</i> (4905)
Space-Time Estimations and Mapping of PM _{2.5} Fine Particulates Based on Multi-source Data	XIAO Lu, LANG Yi-chao, XIA Lang, <i>et al.</i> (4913)
Exposure Level of Population and Economy in Zhejiang Province Considering the Background of PM _{2.5} in East China	YU Zhen-yan, GAO Da-wei, LI Zheng-quan, <i>et al.</i> (4924)
Aerosol Chemical Characteristics for Different Air Pollution Levels in North Suburban Nanjing	ZHANG Cheng, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (4932)
Seasonal Variation of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Heze	LIU Ze-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (4943)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust PM _{2.5} in Selected Cities in Liaoning Province	ZHANG Wei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4951)
Characteristics of the Size Distribution of Water-soluble Ions During a Heavy Pollution Episode in the Winter in Tianjin	YAO Qing, LIU Zi-rui, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4958)
Physico-chemical Characteristic Analysis of PM _{2.5} in the Highway Tunnel in the Plateau City of Kunming	WANG Cheng-hui, YAN Kun, HAN Xin-yu, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics Analysis of the Surface Ozone Concentration of China in 2015	DUAN Xiao-tong, CAO Nian-wen, WANG Xiao, <i>et al.</i> (4976)
Effects of Different Precious Metal Loads of CDPF on Characteristics of VOCs Emissions from a Diesel Bus	LOU Di-ming, ZHANG Zi-jun, LIU Ji-yue, <i>et al.</i> (4983)
Influence of ENSO Events on the Hydrogen ($\delta^2\text{H}$) and Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) Isotopic Values of Precipitation in Shanghai	DONG Xiao-fang, YANG Hua-wei, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (4991)
Deposition of Sulfur, Nitrogen and Mercury in Two Typical Forest Ecosystems in Southern China	CHENG Zheng-lin, LUO Yao, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (5004)
Spatial and Temporal Variability of CO ₂ Emissions from the Xin'anjiang Reservoir	YANG Le, LI He-peng, SUN Bin-feng, <i>et al.</i> (5012)
Evaluation of Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nutrients in Surface Sediment in the Three Gorges Reservoir Area	ZHUO Hai-hua, QIU Guang-sheng, ZHAI Wan-ying, <i>et al.</i> (5020)
Distribution of Different Mercury Species in the Waterbody at Sanmenxia Reservoir	CHENG Liu, MA Bing-juan, ZHOU Wei-li, <i>et al.</i> (5032)
Identification of Nitrate Sources and Transformation Processes in Midstream Areas; A Case in the Taizi River Basin	LI Yan-li, SUN Wei, YANG Zi-rui (5039)
Characteristics of Nitrogen Variation and Its Response to Rainfall; A Case Study in Wuxi Port at Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (5047)
Dynamics of the Water Quality in a Broad-leaf Evergreen Forest at Different Spatial Levels on Jinyun Mountain	MA Ming, SUN Tao, LI Ding-kai, <i>et al.</i> (5056)
Method of Improving the Water Quality of Polluted Rivers Based on the MIKE11 Model	XIONG Hong-bin, CHEN Xue, ZHANG Si-si (5063)
Distribution Characteristics and Risk Analysis of Antibiotic in the Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (5074)
Characteristics of Carbon and Nitrogen in the Downstream Columnar Sediment of Maozhou River, Shenzhen	LING Jun-hong, ZHANG Yi-zhang, WANG Min-hao, <i>et al.</i> (5081)
Relative Importance of Factors Influencing Iron Release in Drinking Water Distribution Systems	LIU Ying, YU Ying, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (5090)
Removal of High Concentration of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen from Low Temperature Groundwater Using Single Bio-filter	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (5097)
Mechanism of Pre-ozonation Enhanced Coagulation on DON in the Secondary Effluent	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, WANG Da-xiang, <i>et al.</i> (5106)
Base Activation of Peroxymonosulfate for the Degradation of Ciprofloxacin in Water	GE Yong-jian, CAI Xian-wei, LIN Han, <i>et al.</i> (5116)
MIL-88A@MIP Activated Persulfate for Targeted Degradation of Dibutyl Phthalate	WANG Jiu-mei, GUAN Ze-yu, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (5124)
Methane Cycle Anaerobic Membrane Bioreactor with Desulfurization for Treating High Sulfate Organic Wastewater at Normal Temperature	XU Ting, JIN Yan-qing, LI Yong (5132)
Simultaneous Recovery of Nutrients from Wastewater by Mesoporous MgO-loaded Natural Zeolite	CHENG Xue-jun, WANG Xue-jiang, WANG Hao, <i>et al.</i> (5139)
Phosphorus Removal Capacity of Domestic Wastewater Treated by a Modified CAST Process Under Different Operating Modes	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (5146)
Realization of Shortcut Nitrification in the ABR-MBR Process Treating Domestic Wastewater	LÜ Liang, ZHAO Shi-hui, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (5154)
Substrate Inhibition and Kinetic Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (5162)
Effect of Free Ammonia on Ammonia Escape During an Ammonia Oxidation Process	SUN Hong-wei, YU Xue, YOU Yong-jun, <i>et al.</i> (5169)
Water Quality and Diversity of Denitrifier Community Structure of Typical Scenic Water Bodies in Xi'an	KANG Peng-liang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (5174)
Start-up and Characteristics of the Microbial Community Structure of ANAMMOX	WANG Yao-qi, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i> (5184)
Fast Start-up and Performance of the CANON Process Based on a SBAF System and Evolution Properties of Microorganisms	YUE Xiu, LIU Zhu-han, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (5192)
Enrichment of <i>Nitrospira</i> in Activated Sludge and Kinetic Characterization	YAO Qian, PENG Dang-cong, ZHAO Qiao-di, <i>et al.</i> (5201)
Effect of pH Value on Autotrophic Denitrification Process of Zero Valent Iron Substrate	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong (5208)
Effect of Seeding Single/Mixed Sludge on Rapid Start-up of an ANAMMOX Reactor	ZHANG Ze-wen, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (5215)
Comparison of Start-up and Stable Performance of Nitrification in Activated Sludge and Biofilm Processes in a SBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (5222)
Long-term Impacts of TiO ₂ Nanoparticles on the Stability of an Anaerobic Granular Sludge Bioreactor	LI Hui-ting, CUI Fu-yi (5229)
Composition and Distribution of Antibiotics in Soils with Different Land Use Types in a Typical Peri-urban Area of the Yangtze River Delta	ZHAO Fang-kai, CHEN Li-ding, YANG Lei, <i>et al.</i> (5237)
Distribution of Phosphorus in Soil Profiles after Continuous Application of Different Fertilizers	ZHANG Tian, XU Hao, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (5247)
Occurrence of Organophosphate Esters in Soils of the Three Gorges Reservoir	HE Ming-jing, YANG Ting, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5256)
Pollution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils Surrounding a Municipal Solid Waste Incineration Plant in Shanghai	GUO Yan-hai, SUN Xu-chao, ZHANG Shi-bing, <i>et al.</i> (5262)
Comparison of Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media in the Urban Area of Daqing City	SONG Ning-ning, FENG Jia-shen, YU Yang, <i>et al.</i> (5272)
Magnetic Response of Heavy Metal Pollution in Playground Dust of an Industrial Area	YANG Meng, LI Hui-ming, LI Feng-ying, <i>et al.</i> (5282)
Distribution Characteristics and Health Risk for Heavy Metals in Vegetables Near the Industrial Areas in Shanghai	ZHOU Ya, BI Chun-juan, ZHOU Xiao-xiao, <i>et al.</i> (5292)
Impacts of Silicon Fertilizer as Base Manure on Cadmium Bioavailability in Soil and on Cadmium Accumulation in Rice Plants	GAO Zi-xiang, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (5299)
Uptake and Volatilization of Gaseous Elemental Mercury by Paddy Rice	SHANG Shuai, TIAN Pei, JIANG Yu, <i>et al.</i> (5308)
Long Term Variations of Ozone Concentration of in a Winter Wheat Field and Its Loss Estimate Based on Dry Matter and Yield	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, LI Shuo, <i>et al.</i> (5315)
Control Effect of Side Deep Fertilization with Slow-release Fertilizer on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	HOU Peng-fu, XUE Li-xiang, YU Ying-liang, <i>et al.</i> (5326)
Effects of Biochar and Organic Fertilizer on Saline-alkali Soil N ₂ O Emission in the North China Plain	SHI Yu-long, LIU Xing-ren, GAO Pei-ling, <i>et al.</i> (5333)
Flux Characteristics of CO ₂ , CH ₄ , and N ₂ O and their Influencing Factors in Different Types of Ditches on the Chengdu Plain	FENG Xiang-rong, DENG Ou-ping, DENG Liang-ji, <i>et al.</i> (5344)
Review of CO ₂ and CH ₄ Emissions from Rivers	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, CHEN Huai, <i>et al.</i> (5352)