

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

**2018**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测 ..... 黄成, 安静宇, 鲁君 (3965)

基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率 ..... 李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞 (3976)

上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析 ..... 杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希 (3987)

广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单 ..... 孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启 (3995)

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 ..... 李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜 (4002)

济南市夏、冬季 PM<sub>2.5</sub> 中化学组分的季节变化特征及来源解析 ..... 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰 (4014)

聊城冬季一重污染过程 PM<sub>2.5</sub> 污染特征及成因分析 ..... 张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰 (4026)

夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量 ..... 王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (4034)

晋城市冬季环境中挥发性有机物的污染特征及来源解析 ..... 杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林 (4042)

北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价 ..... 熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛 (4051)

合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析 ..... 孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏楨, 王凤 (4060)

填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质 ..... 李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静 (4070)

北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征 ..... 李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (4078)

基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析 ..... 高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王朕, 滕彦国, 王金生 (4086)

透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估 ..... 官曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇 (4096)

黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析 ..... 赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸 (4105)

黄河干流宁夏段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性 ..... 席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若绮, 崔锋 (4114)

伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比 ..... 李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛 (4122)

马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素 ..... 王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡 (4132)

柳江盆地浅层地下水硝态氮水特征和成因分析 ..... 徐进, 何江涛, 彭颖, 曾颖 (4142)

地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性 ..... 张雯, 尹琳, 周念清 (4150)

三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征 ..... 张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁 (4161)

蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算 ..... 刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明 (4169)

铅改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响 ..... 何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静 (4179)

洱河流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响 ..... 李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧妹 (4189)

我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应 ..... 聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼 (4199)

东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响 ..... 储瑜, 何肖微, 曾中, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙 (4206)

处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程 ..... 汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进 (4215)

华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征 ..... 胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征 (4222)

制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征 ..... 花莉, 李璐, 杨春燕 (4229)

人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较 ..... 赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹 (4236)

城市污水管网中不同生化作用的基质流向 ..... 姚翔译, 石炬, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌 (4242)

微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性 ..... 王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺毓淑, 王磊 (4249)

UV 强化草酸络合 Fe<sup>3+</sup> 活化过硫酸盐氧化降解苯胺 ..... 韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国 (4257)

焦化废水 A/O<sup>2</sup> 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析 ..... 吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (4265)

长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响 ..... 俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧 (4274)

NaCl 盐度对 A<sup>2</sup>/O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响 ..... 张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成 (4281)

温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响 ..... 陈方敏, 金润, 袁琨, 李祥, 黄勇, 顾澄伟 (4289)

游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验 ..... 孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓 (4294)

HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响 ..... 安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志 (4302)

长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复 ..... 李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (4310)

广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析 ..... 宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌 (4317)

紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应 ..... 罗梅, 田冬, 高明, 黄容 (4327)

秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响 ..... 李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳 (4338)

低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力 ..... 谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉 (4348)

臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响 ..... 周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殿波 (4359)

再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响 ..... 韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢 (4366)

黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险 ..... 李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇 (4375)

村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析 ..... 靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小丹, 於俊颖, 杨惠媛 (4385)

《环境科学》征订启事 (3986) 《环境科学》征稿简则 (4050) 信息 (4085, 4104, 4337)

# 济南市夏、冬季 PM<sub>2.5</sub> 中化学组分的季节变化特征及来源解析

刘晓迪<sup>1</sup>, 孟静静<sup>1,2\*</sup>, 侯战方<sup>1,2</sup>, 李静<sup>1</sup>, 邢继钊<sup>1</sup>, 魏本杰<sup>1</sup>, 张二勋<sup>1</sup>, 刘加珍<sup>1</sup>, 董杰<sup>1</sup>

(1. 聊城大学环境与规划学院, 聊城 252000; 2. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061)

**摘要:** 为探究济南市大气气溶胶中化学组分的季节变化特征, 于 2015 年夏季、冬季分别连续进行 1 个月的 PM<sub>2.5</sub> 样品采集, 并分析无机离子、碳质组分与水溶性二次有机碳 (WSOC) 的组成、浓度水平及来源. 结果表明, 济南市冬季 PM<sub>2.5</sub> 的质量浓度 [(158.3 ± 95.3) μg·m<sup>-3</sup>] 约为夏季 [(75.3 ± 25.9) μg·m<sup>-3</sup>] 的 2 倍, 在我国其浓度处于中上等水平. 无机离子的总浓度呈夏低冬高的季节变化特征, 其中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 是浓度最高的 3 种离子, 且这 3 种离子的相关性均较好, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在夏季和冬季均以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的形式存在. 大气中存在较程度的 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的二次氧化, 其中硫酸化率 (SOR) 呈夏高冬低的变化特征, 而氮氧化率 (NOR) 呈相反的季节变化特征. 通过分析 PM<sub>2.5</sub> 中阴、阳离子电荷平衡可知, PM<sub>2.5</sub> 呈弱碱性. 基于热力学模型 ISORROPIA-II, 结果表明冬季 PM<sub>2.5</sub> 的酸性比夏季强. OC 与 EC 浓度均呈夏低冬高的变化特征, 由 OC/EC 的比值、WSOC/OC 的比值和估算的二次有机碳 (SOC) 的浓度可知, 夏季二次污染的程度比冬季更为严重. 主成分分析 (PCA) 结果表明, 济南市夏季无机离子主要来自二次氧化及生物质燃烧, 而冬季无机离子主要来自煤炭燃烧及其产生的前体物经光化学氧化形成的二次污染物.

**关键词:** 水溶性离子; 碳质组分; 季节变化特征; 济南市; PM<sub>2.5</sub>

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)09-4014-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.201801081

## Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM<sub>2.5</sub> During Summer and Winter in Ji'nan City

LIU Xiao-di<sup>1</sup>, MENG Jing-jing<sup>1,2\*</sup>, HOU Zhan-fang<sup>1,2</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, XING Ji-zhao<sup>1</sup>, WEI Ben-jie<sup>1</sup>, ZHANG Er-xun<sup>1</sup>, LIU Jia-zhen<sup>1</sup>, DONG Jie<sup>1</sup>

(1. School of Environment and Planning, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China; 2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** To investigate seasonal variations in the chemical compositions of aerosols in Ji'nan City, PM<sub>2.5</sub> samples were collected during summer and winter in 2015. The sampling period lasted one month during each season. PM<sub>2.5</sub> samples were analyzed for the composition, concentration, and sources of water-soluble inorganic ions, organic carbon (OC), elemental carbon (EC), and water-soluble organic carbon (WSOC). Results showed that mass concentrations of PM<sub>2.5</sub> in winter were about twice those in summer, and concentration levels varied between fine and excellent. The concentrations of total water-soluble inorganic ions were also higher in winter than in summer, with SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> being the dominant species and well correlated with each other. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in PM<sub>2.5</sub> mostly existed in the form of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> in both summer and winter. There was strong secondary oxidation of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. The sulfate oxidizing rate (SOR) was higher in summer than in winter, while the nitrate oxidizing rate (NOR) showed the opposite trend. The ratio of anions to cations in both summer and winter were less than one, suggesting that PM<sub>2.5</sub> were slightly alkaline. The ISORROPIA-II mode showed that acidity in winter was stronger than in summer. Concentrations of OC and EC were both higher in winter than in summer. The ratios of OC to EC and WSOC to OC and estimated concentrations of secondary organic carbon (SOC) showed that secondary pollution was more serious in winter than in summer. Principal component analysis (PCA) indicated that the major sources contributing to inorganic ions were secondary oxidation and biomass burning in summer, and coal combustion and secondary pollutants formed by chemical oxidation of precursors emitted from coal combustion in winter.

**Key words:** water-soluble ions; carbonaceous component; seasonal variation; Ji'nan City; PM<sub>2.5</sub>

PM<sub>2.5</sub> 是影响城市大气环境和人类健康的主要 污染物之一, 不仅含有众多有毒有害物质, 也是其

收稿日期: 2018-01-09; 修订日期: 2018-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41505112); 山东省自然科学基金项目 (BS2015HZ002); 黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金项目 (SKLLQG1504); 大学生创新创业项目 (26312161016); 大学生创新创业项目 (201710447046)

作者简介: 刘晓迪 (1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: 1610140206@lcu.edu.cn

\* 通信作者, E-mail: mengjingjing@lcu.edu.cn

它污染物的载体, 对人体健康和生态环境具有很大的危害和影响. 碳质组分[包括有机碳(OC)、元素碳(EC)]与水溶性化合物[无机离子、水溶性有机碳(WSOC)等]是 PM<sub>2.5</sub> 的重要组分. OC 具有较强的散光性, 而 EC 具有较强的吸光性, 两者共同作用不仅会降低大气能见度, 还会引发慢性呼吸道疾病甚至癌变, 对人体健康有重要影响; 无机离子可通过影响气溶胶的吸湿性和酸度来改变气溶胶的物化性质及光学特性, 从而改变地球辐射平衡<sup>[1]</sup>. WSOC 可通过提高气溶胶的酸度, 促使云凝结核的形成, 降低大气能见度, 进而形成灰霾天气<sup>[2]</sup>. 因此, 大气中的碳质组分、水溶性无机离子及 WSOC 的分子组成及来源备受国内外学者的关注.

目前, 国内外对 PM<sub>2.5</sub> 中化学组分的来源和形成机制的研究已取得一定的进展. 1999 年, Tolocka 等<sup>[3]</sup>分析了美国东西部冬季 PM<sub>2.5</sub> 化学组分, 得出 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、OC、EC 和 Si、Fe、Ca 为 PM<sub>2.5</sub> 的主要成分, 但未对其形成机制及来源进行解释. 后来的研究发现, 颗粒物中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 主要由气态前体物 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 和 NH<sub>3</sub> 经二次反应转化而来, 酸性气体(如 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等)的主要来源分别是煤炭燃烧和机动车尾气, 碱性气体(NH<sub>3</sub>)大部分来自于农业活动, 二者反应会生成 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub><sup>[4]</sup>. Wang 等<sup>[5]</sup>通过对西安和北京的外场观测表明, 在霾期高湿度条件下硫酸盐浓度迅速增加, 且随着相对湿度的增加, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 SO<sub>2</sub> 的摩尔比值呈指数型增长, 同期伴随着高浓度的 NO<sub>x</sub> 和 NH<sub>3</sub>, 形成的硫酸盐在霾期高湿度条件下会促进硝酸盐和二次有机气溶胶的形成, 这些物质之间的协同效应进一步加剧霾污染.

源排放清单显示山东省是我国 PM<sub>2.5</sub>、黑炭和气态前体物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等)排放量最大、霾天气发生最频繁的省份之一<sup>[6]</sup>, 对济南市大气组分的研究主要集中在颗粒物和可溶性离子的浓度水平及来源上<sup>[7-10]</sup>, 结合模型及在线气体数据全面分析济南市 PM<sub>2.5</sub> 中化学组分的污染特征、形成机制及来源的研究鲜有报道. 因此, 本文对济南市夏季、冬季 PM<sub>2.5</sub> 的无机离子、碳质组分(OC、EC)、左旋葡聚糖及 WSOC 进行分析, 并运用 ISORROPIA-II 模型计算气溶胶的含水量(LWC)和酸度(pH<sub>w</sub>), 结合主成分分析(PCA)阐明济南市 PM<sub>2.5</sub> 的污染特征、形成机制及来源, 以期为济南市进一步开展大气气溶胶化学组成特征分析及来源解析提供基础数据, 同时为济南市乃至整个京津冀地区的 PM<sub>2.5</sub> 污染治理

提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

采样点设在山东大学中心校区图书馆楼顶, 距离地面约 30 m, 周围无高大建筑物且无明显污染排放源, 地势比较开阔, 能客观反映济南市市区 PM<sub>2.5</sub> 的大气污染状况. 利用 KC-1000 型大流量采样器(青岛崂山电子公司)分别于 2015 年夏季(7 月)与冬季(12 月)采集 PM<sub>2.5</sub> 样品, 流量为 1.05 m<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, 每个样品采集时间约为 24 h(当日 07:00 ~ 次日 07:00), 共采集 62 个 PM<sub>2.5</sub> 样品及 2 个环境空白样品. 所有样品均采用英国 Whatman 公司的 90 mm 的石英纤维滤膜. 滤膜使用前置于马弗炉中 450℃ 灼烧 6 h 以去除碳质污染物质. 为了防止滤膜受到污染和化学物质的挥发, 采样后滤膜冷藏于 -4℃ 冰箱中待分析. 同时利用澳大利亚 Ecotech 公司的 EC9850B 型二氧化硫分析仪、9841B 型氮氧化物分析仪分别监测 SO<sub>2</sub> 及 NO<sub>x</sub> 的浓度, 时间分辨率为 1 h, 本研究中所使用的数据为每天 24 h 的平均值.

### 1.2 无机离子、左旋葡聚糖与水溶性有机碳(WSOC)分析

取 1/4 滤膜置于样品瓶中, 加入 25 mL 去离子水( $R > 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )溶解, 超声萃取 4 × 15 min, 脱色摇床振荡 1 h, 然后用 0.45 μm 的水系过滤器过滤, 过滤后的溶液用于无机离子和 WSOC 的分析. 取其中 5 mL 过滤液利用 Dionex-500 型和 Dionex-600 型离子色谱仪分别分析阳离子(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)和阴离子(Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). 剩余约 20 mL 过滤液利用总有机碳分析仪(Shimadzu TOC-L CPH 型)检测 WSOC. 对于左旋葡聚糖的监测, 首先将 1/4 滤膜置于 15 mL 聚四氟乙烯材质的样品瓶中, 加入 10 mL 浓度为 20 mmol·L<sup>-1</sup> 的叠代化钠溶液振荡 60 min, 然后用 0.22 μm 微孔尼龙滤膜过滤, 最后经 RP 净化小柱(Dionex OnGuard II RP)后利用 Dionex ICS-5000 型离子色谱监测.

### 1.3 有机碳(OC)和元素碳(EC)分析

OC 和 EC 分采用 DRI Model 2001 热-光碳分析仪进行分析, 实验方法利用 IMPROVE 热光反射法. 首先在无氧的纯 He 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 2% 氧气的 He 环境中, 将温度逐步加热至 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  $\text{CO}_2$ , 经  $\text{MnO}_2$  催化, 可在还原环境下转化为  $\text{CH}_4$ , 并通过火焰离子检测器 (FID) 进行检测.

#### 1.4 ISORROPIA-II 模型

本研究中气溶胶的含水量 (aerosol liquid water content, ALWC) 及酸度 (in-situ pH,  $\text{pH}_{\text{is}}$ ) 通过 ISORROPIA-II 模型 (“forward” 模式) 计算得出. 该模式结合实际环境中的相对湿度与温度数据, 计算 “ $\text{Na}^+$  -  $\text{NH}_4^+$  -  $\text{K}^+$  -  $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{Mg}^{2+}$  -  $\text{Cl}^-$  -  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{SO}_4^{2-}$ ” 平衡体系的组成与 ALWC.  $\text{pH}_{\text{is}}$  的计算公式如 (1) 所示:

$$\text{pH}_{\text{is}} = -\lg(1000H_{\text{air}}^+/\text{ALWC}) \quad (1)$$

式中,  $H_{\text{air}}^+$  是单位体积空气中平衡颗粒水合氢离子浓度,  $H_{\text{air}}^+$  与 ALWC 均利用 ISORROPIA-II 模型计算得出, 单位均为  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 与气体浓度的季节变化特征

如表 1 所示, 2015 年济南市夏季  $\text{PM}_{2.5}$  的平均质量浓度是  $(75.3 \pm 25.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 仅约为冬季质量浓度  $[(158.3 \pm 95.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$  的 1/2. 夏季  $\text{PM}_{2.5}$  的浓度略高于国家空气质量二级标准 (GB 3095-2012,  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 而冬季约是国家二级标准的 2

倍. 在整个采样期间, 夏季和冬季  $\text{PM}_{2.5}$  浓度各有 14 d 和 26 d 超过国家二级标准, 超标率分别为 45% 和 84%, 表明济南市大气污染较严重, 且冬季大气质量比夏季更恶劣, 这是由冬季取暖煤炭燃烧增多以及不利的气象条件所造成的<sup>[11]</sup>. 济南市作为京津冀大气污染传输通道城市 (“2+26” 城市) 之一, 其夏季和冬季的  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度均高于北京<sup>[12]</sup>、天津<sup>[12]</sup> 和菏泽<sup>[13]</sup>, 但低于石家庄<sup>[14]</sup>. 由表 2 所示, 济南市  $\text{PM}_{2.5}$  平均质量浓度约是南方城市浓度的 1.5 ~ 5.9 倍, 但低于北方地区的某些重污染城市, 如西安<sup>[15]</sup>、太原<sup>[16]</sup>. 由此可见, 济南市  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度处于中上等水平,  $\text{PM}_{2.5}$  污染较严重.

$\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  不仅是形成硝酸盐和硫酸盐的重要前体物, 也是造成大气酸化的主要物质, 因此是我国环保部门监测的主要大气污染物<sup>[17]</sup>. 济南市夏、冬季  $\text{NO}_2$  的平均浓度分别为  $(37.9 \pm 9.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(70.4 \pm 19.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 明显高于  $\text{NO}_x$  (以  $\text{NO}_2$  计) 的二级标准 ( $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). 济南市夏季  $\text{SO}_2$  的平均质量浓度是  $(27.8 \pm 9.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 优于环境空气二级标准 ( $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 冬季的平均质量浓度是  $(72.2 \pm 23.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 是夏季浓度的 2.6 倍, 这是因为冬季采暖期煤炭燃烧排放了大量  $\text{SO}_2$ .

表 1 济南市夏、冬季  $\text{PM}_{2.5}$  化学组分浓度水平的季节变化特征/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Seasonal variations in chemical composition of  $\text{PM}_{2.5}$  in summer and winter in Jinan City/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	夏季		冬季		冬夏季均值
	均值	变化范围	均值	变化范围	
$\text{NH}_4^+$	$7.2 \pm 3.8$	1.1 ~ 17.4	$18.9 \pm 7.0$	3.2 ~ 34.4	2.6
$\text{Na}^+$	$2.5 \pm 1.0$	0.5 ~ 6.8	$2.3 \pm 1.6$	0.3 ~ 7.2	0.9
$\text{Ca}^{2+}$	$1.1 \pm 0.5$	0.0 ~ 2.1	$0.8 \pm 0.5$	0.1 ~ 2.0	0.7
$\text{K}^+$	$0.7 \pm 0.3$	0.1 ~ 1.6	$1.4 \pm 0.6$	0.3 ~ 2.6	2.0
$\text{Mg}^{2+}$	$0.3 \pm 0.1$	0.0 ~ 0.6	$0.2 \pm 0.1$	0.1 ~ 0.4	0.7
$\text{SO}_4^{2-}$	$18.0 \pm 10.4$	2.8 ~ 44.4	$27.8 \pm 15.7$	2.7 ~ 57.3	1.5
$\text{NO}_3^-$	$9.4 \pm 6.8$	0.3 ~ 19.9	$21.3 \pm 8.3$	3.7 ~ 34.9	2.3
$\text{Cl}^-$	$0.7 \pm 0.3$	0.1 ~ 2.1	$3.7 \pm 1.2$	1.3 ~ 6.9	5.3
总离子	$40.0 \pm 18.7$	6.3 ~ 79.9	$76.4 \pm 30.1$	23.1 ~ 136.4	1.9
SNA	$34.6 \pm 18.0$	4.3 ~ 75.2	$67.9 \pm 28.8$	13.9 ~ 125.5	2.0
$\text{PM}_{2.5}$	$75.3 \pm 27.9$	34.0 ~ 130.8	$158.3 \pm 95.3$	28.6 ~ 415.8	2.1
SNA/ $\text{PM}_{2.5}$	$0.5 \pm 0.4$	0.1 ~ 1.7	$0.5 \pm 0.2$	0.1 ~ 1.2	1.0
OC	$8.9 \pm 3.0$	3.4 ~ 15.7	$18.1 \pm 9.5$	4.1 ~ 34.9	2.0
EC	$2.6 \pm 1.1$	0.8 ~ 5.1	$7.6 \pm 3.6$	2.3 ~ 14.9	2.9
OC/EC	$3.8 \pm 1.3$	1.6 ~ 7.3	$2.4 \pm 0.7$	1.3 ~ 4.1	0.6
SOC	$4.8 \pm 2.7$	0.2 ~ 11.5	$8.2 \pm 6.0$	0.4 ~ 20.5	1.7
WSOC	$5.2 \pm 2.3$	0.4 ~ 9.6	$8.3 \pm 5.0$	1.5 ~ 20.5	1.6
SOR	$0.4 \pm 0.1$	0.1 ~ 0.6	$0.3 \pm 0.1$	0.1 ~ 0.4	0.8
NOR	$0.2 \pm 0.1$	0.0 ~ 0.3	$0.2 \pm 0.1$	0.1 ~ 0.3	1
AE	$0.5 \pm 0.3$	0.1 ~ 1.3	$1.0 \pm 0.5$	0.2 ~ 1.9	2
CE	$0.6 \pm 0.2$	0.1 ~ 1.2	$1.2 \pm 0.4$	0.5 ~ 2.1	2
AE/CE	$0.9 \pm 0.3$	0.2 ~ 1.6	$0.8 \pm 0.2$	0.4 ~ 1.3	0.9
$\text{pH}_{\text{is}}$	$5.3 \pm 1.0$	3.1 ~ 7.1	$4.2 \pm 1.3$	2.0 ~ 6.5	0.8

表 2 济南市与中国其他城市夏、冬季 PM<sub>2.5</sub> 浓度水平的对比Table 2 Concentrations of PM<sub>2.5</sub> in summer and winter in Ji'nan City, compared with other cities in China

采样点	采样日期(年-月)	PM <sub>2.5</sub> 质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		文献
		夏季	冬季	
北京	2014-04 ~ 2015-03	68	83	[12]
天津	2014-04 ~ 2015-03	63	97	[12]
石家庄	2013-01 ~ 2013-12	225	400	[14]
菏泽	2015-08 ~ 2016-04	56	136.8	[13]
太原	2009-08 ~ 2010-04	135.8	260.8	[16]
西安	2010-01 ~ 2010-10	130.8	288.7	[15]
济南	2015-07、2015-01	75.3	158.3	本研究

## 2.2 无机离子的季节变化特征

济南市夏季和冬季水溶性无机离子的浓度如表 1 所示. 夏季、冬季 PM<sub>2.5</sub> 中无机离子的总浓度分别为  $(40.0 \pm 18.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(76.4 \pm 30.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 冬季约是夏季浓度的 1.9 倍, 与 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的季节变化特征相似. 夏季离子总浓度占 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的 44.0%, 各离子浓度高低顺序为  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ . 冬季离子总浓度占 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的 52.4%, 各离子浓度高低顺序为  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ .  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  分别是由  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  及  $\text{NH}_3$  等气体经过光化学氧化和气固相分配过程转化而成, 可反映大气细颗粒物的二次污染水平. 夏季、冬季 SNA 的质量浓度分别为  $(34.6$

$\pm 18.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(67.9 \pm 28.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 分别占离子总浓度的 83.6%、87.2%, 说明济南市夏季和冬季的二次污染均较严重. 济南市 PM<sub>2.5</sub> 中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度与其他城市的对比如表 3 所示. 总体来说,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的平均质量浓度不仅高于美国<sup>[18]</sup>、日本<sup>[19]</sup>、韩国<sup>[20]</sup>等国城市地区的 1~25 倍, 也高于我国的北京、天津和南方城市(如苏州、厦门、广州等), 但低于我国的部分北方城市(如西安、廊坊、石家庄等), 说明济南市 SNA 的浓度在全球范围内处于较高水平, 二次无机离子污染较严重. 与 2007~2008 年济南市 SNA 的浓度相比<sup>[10]</sup>,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度约降低了 1~1.6 倍, 说明济南市大气污染虽然严重但有所改善.

表 3 济南市主要无机离子浓度与其他城市的对比

Table 3 Concentrations of major water-soluble ions in Ji'nan City, compared with other cities in the world

采样点	采样日期(年-月)	$\text{SO}_4^{2-}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		$\text{NO}_3^-/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		$\text{NH}_4^+/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		文献
		夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	
北京	2008 ~ 2010	25.56	13.31	12.51	11.93	14.34	6.96	[21]
天津	2009-09 ~ 2010-08	11.8	7.9	8.3	4.4	13.0	6.2	[22]
廊坊	2013-06	28.93		29.66		17.65		[23]
石家庄	2014-01		36.6		28.5		25.5	[24]
长春	2003-01、2003-06	8.4	17.0	2.7	11.7	2.1	9.4	[25]
青岛	2003-01、2003-06	6.7	21.1	1.8	19.3	1.6	15.3	[25]
济南	2007-12 ~ 2008-10	64.27	42.84	19.22	21.77	28.01	29.19	[10]
西安	2006-03 ~ 2007-03	38.9	35.0	11.8	20.2	10.5	14.3	[15]
南京	2015-01		23.5		29.7		18.3	[26]
苏州	2015-08、2015-12	14.9	15.6	7.9	23.2	8.0	12.5	[27]
上海	2011-01 ~ 2013-12	8.1	13.0	5.2	13.2	4.2	8.3	[50]
厦门	2014	2.67	3.94	0.74	5.49	1.96	4.29	[28]
广州	2014 ~ 2015	7.6	9.8	0.3	5.5	2.6	4.8	[29]
珠海	2014 ~ 2015	2.1	10.6	0.3	6.1	0.8	5.5	[29]
首尔, 韩国	2010	6.3	4.2	11.2	13.6	3.7	3.4	[20]
汉密尔顿, 新西兰	2000-06 ~ 2000-08	0.4		0.4		0.1		[30]
哈韦尔, 英国	1993-02		7.1		8.0		5.2	[31]
济南	2015-07、2015-01	18.0	27.8	9.4	21.3	7.2	18.9	本研究

如表 1 所示, 济南市 PM<sub>2.5</sub> 仅  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  呈夏高冬低的季节变化特征, 其余 5 种离子均

呈相反的季节变化特征. 因为  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  是矿物粉尘的示踪物<sup>[32]</sup>, 所以可以推测矿物粉尘对夏季

无机离子的贡献远高于冬季, 此结论在 2.5 节中得到了进一步的证实. 由表 1 和图 1 所示,  $\text{SO}_4^{2-}$  作为浓度最高的无机离子, 冬季的浓度是夏季的 1.5 倍.  $\text{SO}_4^{2-}$  是由燃煤排放的  $\text{SO}_2$  经均相或非均相反应形成的, 例如  $\text{SO}_2$  与  $\cdot\text{OH}$  间的气相反应过程,  $\text{SO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{O}_3$  间的非均相过程. 冬季采暖由煤炭燃烧排放出大量的  $\text{SO}_2$ , 且不利的扩散条件(逆温、风速小等)使污染物聚集量大且停留时间较长, 使污染物有充分的时间进行氧化, 因此冬季  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度高于夏季. 作为浓度第 2 高的  $\text{NO}_3^-$ , 主要是通过汽车尾气排放的  $\text{NO}_x$  经非均相氧化在气溶胶表面形成的<sup>[33]</sup>. 由于  $\text{NO}_3^-$  的热稳定性差, 夏季高温的天气使  $\text{NO}_3^-$  的挥发性强, 而冬季较高浓度的  $\text{NO}_2$ (表 1)、较低的气温及不利的气象条件使得  $\text{NO}_3^-$  的浓度高于夏季. 有研究表明, 硫氧化率

(SOR) 和氮氧化率(NOR)可用来评估  $\text{SO}_2$  向  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_2$  向  $\text{NO}_3^-$  的转化程度<sup>[34]</sup>, 计算公式如式(2)、(3)所示:

$$\text{SOR} = [\text{SO}_4^{2-}] / ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_2]) \quad (2)$$

$$\text{NOR} = [\text{NO}_3^-] / ([\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2]) \quad (3)$$

由表 1 所示, 济南市 SOR 和 NOR 的值均大于 0.1, 表明大气中存在较高度度的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的二次氧化. 夏季 SOR 的值比冬季高, 这是因为夏季气温高、太阳辐射强有利于  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ . NOR 与 SOR 的季节变化特征相反, 呈夏低冬高的变化特征. 虽然夏季有利的气象条件(温度高、光照强等)更易使  $\text{NO}_2$  转化成  $\text{NO}_3^-$ , 但是由于硝酸盐的热稳定性差, 在夏季较易挥发, 而冬季较低的温度与不利的扩散条件更易使颗粒态的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  聚集在大气中, 因此冬季 NOR 的值高于夏季.

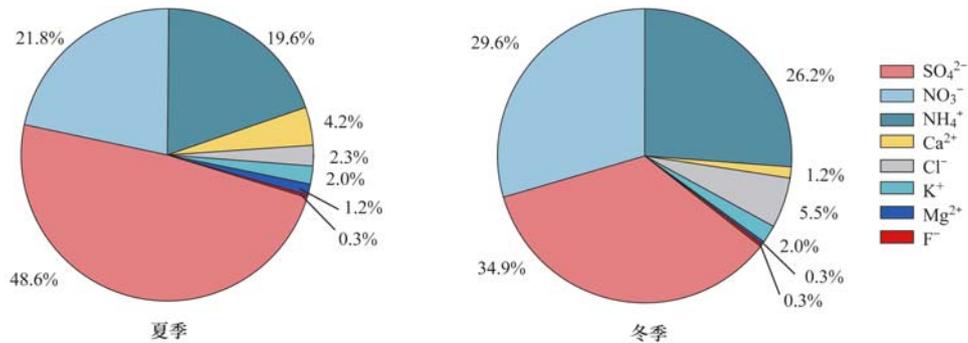


图 1 济南市夏季和冬季无机离子占总离子的质量分数对比

Fig. 1 Comparison of mass fractions of inorganic ions in summer and winter in Jinan City

气溶胶中  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的比值可以用来评估固定源(如煤炭燃烧)和移动源(如汽车尾气)对大气污染贡献量的大小<sup>[34]</sup>,  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  值越大说明移动源对氮和硫的贡献量越大; 反之, 固定源的贡献量越大. 如图 2 所示, 济南市夏季和冬季  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  的值分别为 0.52 和 0.76, 均小于 1, 表明煤炭燃烧是济南大气污染物的主要来源, 这与中国其他城市的大气污染来源类型是一样的(如天津<sup>[22]</sup>、西安<sup>[15]</sup>、广州<sup>[29]</sup>等).  $\text{NH}_4^+$  是济南市大气中浓度最高的阳离子, 冬季的浓度是夏季的 2.6 倍, 在夏季和冬季分别占离子总浓度的 19.6% 和 26.2%.  $\text{NH}_4^+$  是由  $\text{NH}_3$  与酸性物质( $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  等)在气相或气溶胶相中反应形成的<sup>[35]</sup>. 因为冬季较低的温度且较高浓度的酸性物质( $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ )更有利于  $\text{NH}_3$  形成  $\text{NH}_4^+$ , 所以冬季  $\text{NH}_4^+$  的浓度比夏季高.

济南大气中冬季  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的浓度分别是夏季的 2 倍、5 倍. 有研究表明, 大气中的  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  主

要来自矿物粉尘、海洋和生物质燃烧<sup>[36]</sup>. 济南市属于内陆城市, 因此受海盐离子的影响较小. 由表 4 可知, 无论在夏季还是冬季,  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的相关性均较好, 但二者与  $\text{Ca}^{2+}$  的相关性均较差, 说明济南市夏季和冬季  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  都主要来自生物质燃烧源.

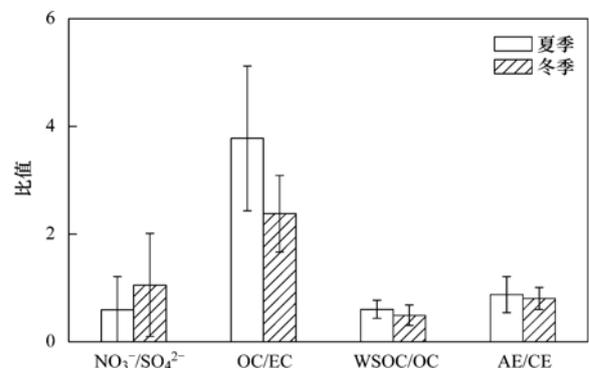


图 2 夏季和冬季  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 、OC/EC、WSOC/OC 季节变化特征

Fig. 2 Seasonal variations in mass ratios of  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ , OC/EC, WSOC/OC in summer and winter

表 4 济南夏季和冬季离子间相关系数矩阵<sup>1)</sup>

Table 4 Correlation analysis of inorganic ions in summer and winter in Ji'nan City

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
夏季	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00						
	Na <sup>+</sup>	0.20	1.00					
	Ca <sup>2+</sup>	0.25	0.47**	1.00				
	K <sup>+</sup>	0.83**	0.29	0.12	1.00			
	Mg <sup>2+</sup>	0.12	0.45**	0.96**	0.23	1.00		
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.51**	0.30	-0.06	0.47**	-0.07	1.00	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.87**	0.16	0.01	0.63**	0.05	0.51**	1.00
	Cl <sup>-</sup>	0.59**	0.62**	0.25	0.73**	0.30	0.48**	0.42*
冬季	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00						
	Na <sup>+</sup>	-0.15	1.00					
	Ca <sup>2+</sup>	0.36	-0.25	1.00				
	K <sup>+</sup>	0.86**	0.01	0.18	1.00			
	Mg <sup>2+</sup>	0.31	-0.27	0.97**	0.11	1.00		
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.89**	-0.17	0.50**	0.70**	0.48**	1.00	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.72**	-0.34	0.30	0.64**	0.23	0.70**	1.00
	Cl <sup>-</sup>	0.73**	0.03	0.03	0.88**	-0.05	0.57**	0.50**

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

### 2.3 碳质组分与 WSOC 的季节变化特征

如表 1 所示, 济南夏季 OC 和 EC 的浓度分别为  $(8.9 \pm 3.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $(2.6 \pm 1.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 冬季 OC 和 EC 的浓度约是夏季的 2~3 倍, 分别为  $(18.1 \pm 9.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $(7.6 \pm 3.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 呈夏低冬高的季节变化特征, 这主要是由于冬季

因取暖燃煤以及不利的气象扩散条件导致的。OC 和 EC 的相关性可以作为判断气溶胶污染来源的依据<sup>[37]</sup>。由图 3 可知, 夏季 OC 和 EC 的相关性较差, 而冬季 OC 和 EC 的相关性很显著, 表明在夏季二者的来源很复杂, 而在冬季二者具有共同的来源。

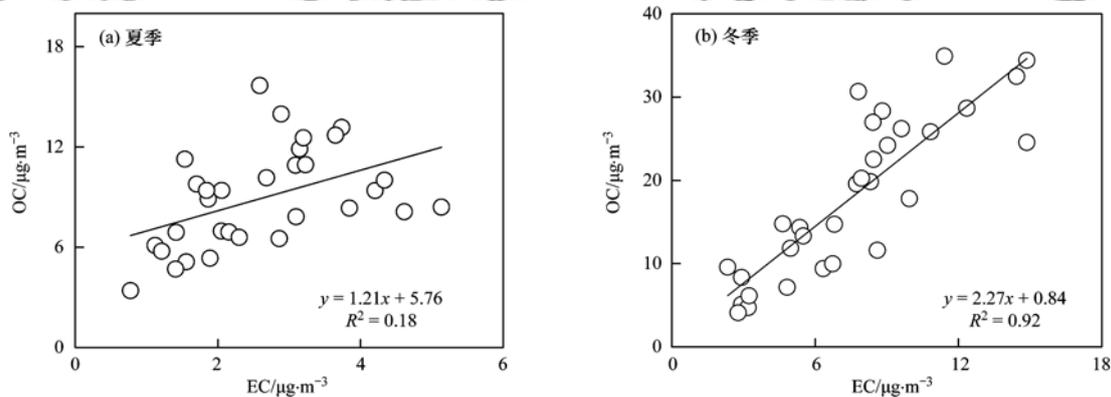


图 3 夏季和冬季 OC 与 EC 相关性

Fig. 3 Correlation analysis of OC and EC in summer and winter

在常温条件下, EC 比较稳定, 一般不发生大气化学反应, 所以常被作为一次污染源排放的示踪物。而 OC 不仅包含了污染源直接排放的一次有机碳(POC), 还包括通过光化学反应形成的二次有机碳(SOC)。因此, OC/EC 的比值可用来识别碳质组分的排放和转化特征<sup>[38]</sup>。Chow 等<sup>[39]</sup>认为当大气中 OC/EC 的比值高于 2.0 时, 常被视为有 SOC 的形成, 且该比值越大, 表示 SOC 浓度越高, 二次污染越严重。由图 2 可知, 济南市夏季 OC/EC 的比值  $(3.8$

$\pm 1.3)$  比冬季  $(2.4 \pm 0.7)$  高, 表明济南市大气中存在二次污染, 且 SOC 的浓度具有夏高冬低的季节变化特征, 这是因为夏季较强的太阳辐射使得更多的 POC 发生光化学反应生成 SOC, 此结论与 Cao 等<sup>[40]</sup>对中国 14 个城市的研究所得到的结论是一致的。

SOC 是由大气中的挥发性有机物(VOCs)经过气粒反应生成的, 很难对其进行定量分析。目前, 主要采用 EC 示踪法对 SOC 的浓度进行估算<sup>[41]</sup>, 计算公式为:

$$\text{SOC} = \text{OC}_{\text{tot}} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}} \quad (4)$$

式中, SOC 为二次有机碳;  $\text{OC}_{\text{tot}}$  为总有机碳;  $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$  为所观测到的 OC/EC 的最小值,  $\text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}}$  为估算的 POC 浓度. 研究期间济南夏季  $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}} = 1.6$ , 冬季  $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{min}} = 1.3$ , 计算得到的夏季、冬季 SOC 的浓度分别为  $4.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $8.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 占 OC 的质量分数分别为 53%、45%, 说明济南市夏季二次污染程度高于冬季. 因为夏季光照强烈且温度高, 有利于由人为排放源产生的 OC 通过光化学反应生成更多的 SOC.

OC/EC 的比值不仅可以用来评价是否存在二次污染, 还可以用来分析碳质组分的来源和排放特征. OC/EC 比值在 1.0 ~ 4.2 范围内时为机动车尾气排放, 在 2.5 ~ 10.5 范围内时为燃煤排放, 在 32.9 ~ 81.6 范围内时为烹调排放<sup>[34]</sup>. 济南市夏季、冬季 OC/EC 的比值范围为 1.6 ~ 7.3、1.3 ~ 4.1, 可以大致判断出济南市大气中的碳质组分主要来自

于煤炭燃烧和机动车尾气, 而来自烹饪排放的可能性很小. 由图 4 可知, 济南市夏季 OC 与  $\text{K}^+$  的相关性很好 ( $R^2 = 0.54$ ), 但冬季 OC 与  $\text{K}^+$  的相关性较差 ( $R^2 = 0.03$ ). 因为 2.2 节中已证明  $\text{K}^+$  主要来自生物质燃烧, 所以可推断出夏季 OC 主要来自生物质燃烧, 而冬季生物质燃烧对 OC 的影响较小.

由表 1 可知, 济南市夏季和冬季 WSOC 的浓度分别为  $(5.5 \pm 2.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $(8.3 \pm 5.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 低于中国 14 个城市 [夏季:  $(7.8 \pm 3.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 冬季:  $(14.4 \pm 10.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]<sup>[42]</sup>, 但高于日本的札幌 [ $(3.1 \pm 4.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]<sup>[43]</sup> 和新西兰的奥克兰 (冬季:  $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )<sup>[44]</sup>. SOC 主要来自光化学反应形成的二次有机气溶胶, 所以 WSOC/OC 可用来表征气溶胶光化学氧化的程度. WSOC 占 OC 的质量分数在夏季和冬季分别为 60% 和 49%, 表明济南夏季气溶胶的光化学氧化更强, 这与上述得到的结论是一致的.

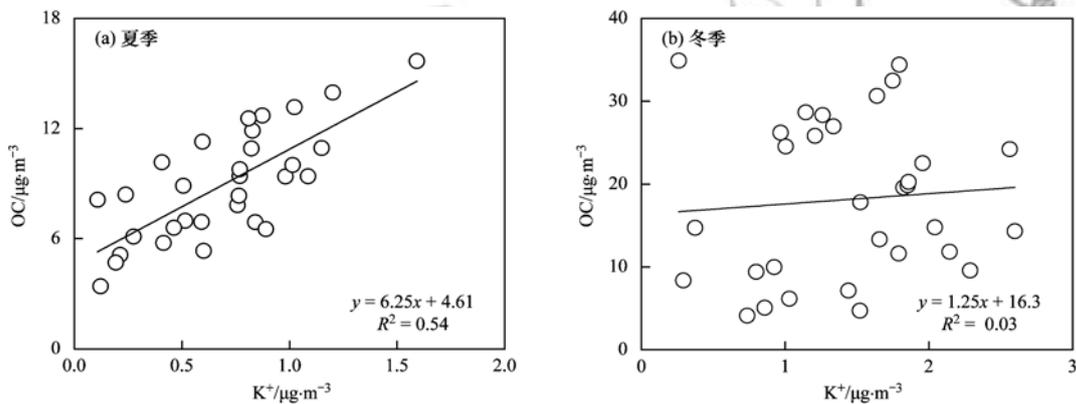


图 4 夏季和冬季 OC 与  $\text{K}^+$  的相关性

Fig. 4 Correlation analysis of OC and  $\text{K}^+$  in summer and winter

#### 2.4 $\text{PM}_{2.5}$ 酸碱性分析及铵盐存在形式

阴阳离子电荷平衡可用来评估  $\text{PM}_{2.5}$  的酸碱度<sup>[32]</sup>. 阴离子电荷当量 AE (anion equivalent) 和阳离子电荷当量 CE (cation equivalent) 计算公式分别如 (5)、(6) 所示:

$$\text{AE} = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{Cl}^-}{35.5} \quad (5)$$

$$\text{CE} = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12} + \frac{\text{Ca}^{2+}}{20} \quad (6)$$

济南市夏季、冬季阴离子与阳离子的相关性如图 5(a) 和 5(b) 所示, 其相关性很强 ( $R^2 > 0.9$ ). 夏季、冬季线性回归方程的斜率 (AE/CE) 均小于 1, 说明济南市  $\text{PM}_{2.5}$  呈弱碱性, 与某些城市点 (如南京<sup>[26]</sup>、泉州<sup>[45]</sup>、邯郸<sup>[46]</sup>) 的酸碱性相似, 但与高山点 (如华山<sup>[47]</sup>、泰山<sup>[48]</sup>) 相反. 济南夏季的斜率小

于冬季, 表明冬季  $\text{PM}_{2.5}$  的酸性比夏季强. 另外, 本研究利用热力学模型 ISORROPIA-II 对济南市  $\text{PM}_{2.5}$  的酸度 ( $\text{pH}_{\text{is}}$ ) 进行计算. 如表 1 所示, 济南夏季、冬季的  $\text{pH}_{\text{is}}$  分别为  $5.3 \pm 1.0$ 、 $4.2 \pm 1.3$ , 再次表明冬季  $\text{PM}_{2.5}$  的酸性比夏季强. 烟雾箱实验及实际大气环境均已证明气溶胶的酸性能促进 WSOC 的生成<sup>[49]</sup>. 如图 5(c) 和 5(d) 所示, 济南市夏季、冬季  $\text{PM}_{2.5}$  的  $\text{pH}_{\text{is}}$  与 WSOC 均呈很强的负相关性 ( $R^2 > 0.5$ ,  $P < 0.01$ ), 证明了气溶胶的酸性环境有利于 WSOC 的形成.

$\text{PM}_{2.5}$  中的  $\text{NH}_4^+$  以  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  等铵盐的形式存在<sup>[27]</sup>. 由表 4 可知, 在夏季和冬季  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的相关性均较好, 但由于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的热稳定性较差、挥

发性较强<sup>[45]</sup>, 且 Cl<sup>-</sup> 相对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 占离子总浓度的相对含量较低, 因此本研究假定济南市 PM<sub>2.5</sub> 中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 以 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 这三种形式存在. 有研究表明, 当 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 以 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的形式存在时, 其浓度可以通过式(7)直接计算得出, 而当 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 以 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 的形式存在时, 其浓度可以通过式(8)直接计算得出.

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{18}{62} \times [\text{NO}_3^-] + \frac{36}{96} \times [\text{SO}_4^{2-}] \quad (7)$$

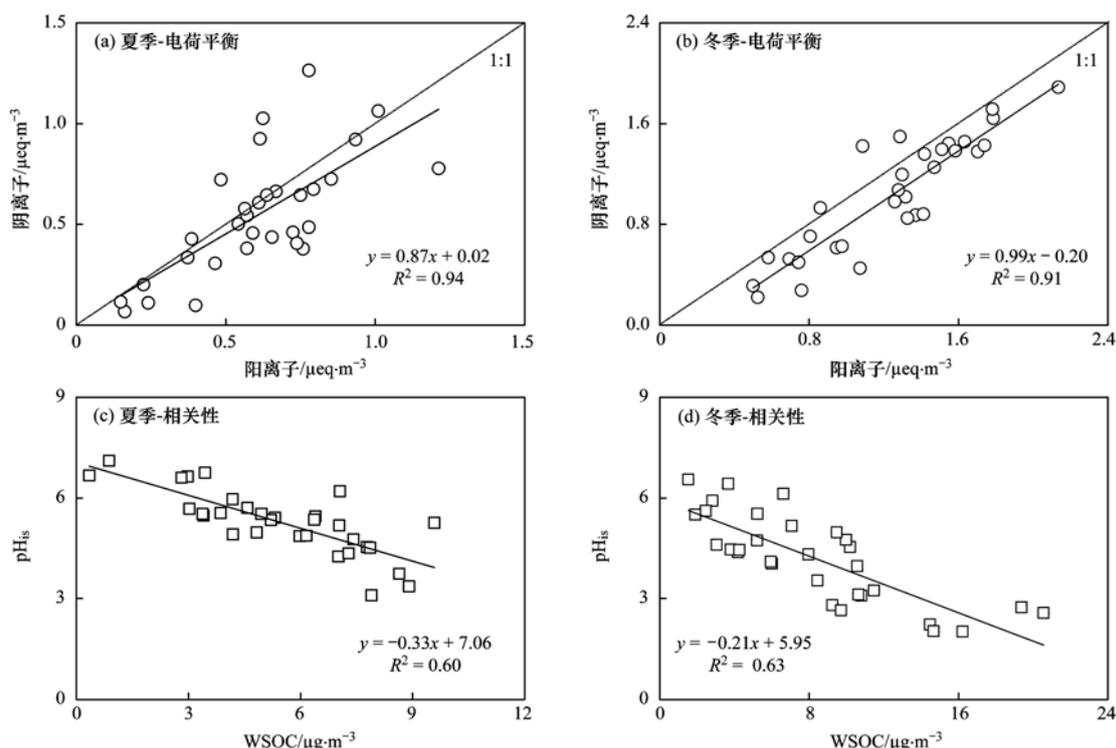


图5 夏季和冬季中阴、阳离子电荷平衡及 pH<sub>is</sub> 与 WSOC 的相关性

Fig. 5 Charge balance of anions and cation and correlation analysis of pH<sub>is</sub> and WSOC in summer and winter

## 2.5 源解析——主成分分析(PCA)

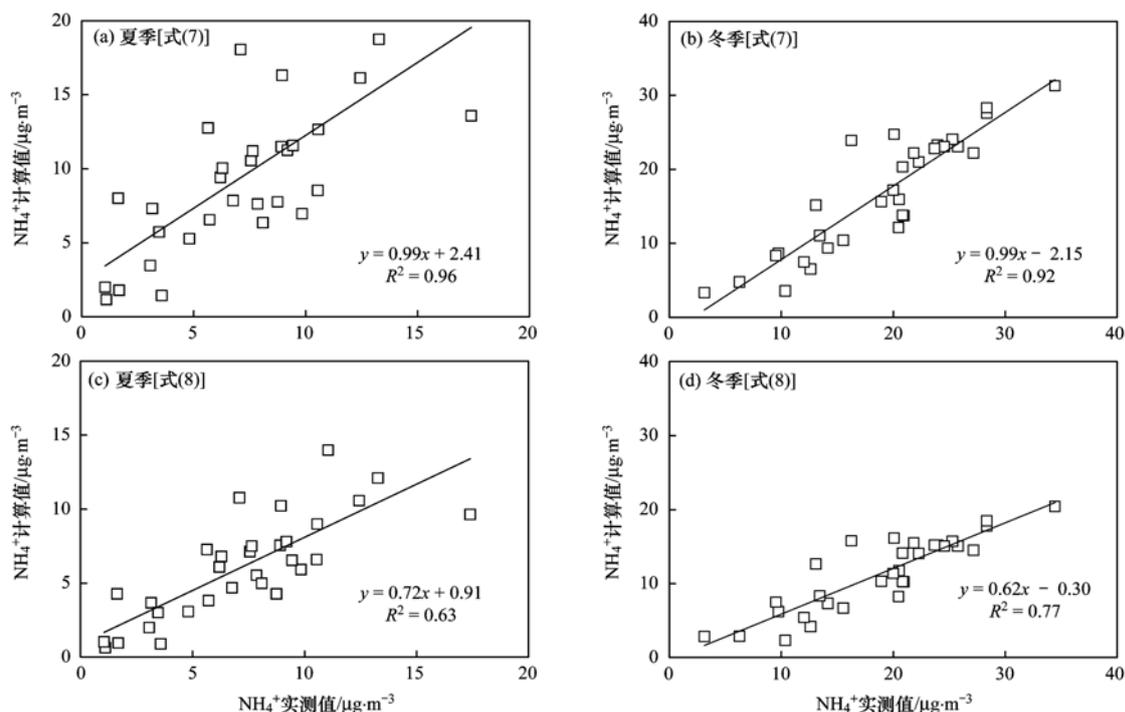
为解析济南市 PM<sub>2.5</sub> 的来源, 本研究利用主成分分析(PCA)对主要无机离子、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OC、EC、WSOC 及左旋葡聚糖等数据进行分析, 主成分正交旋转因子荷载矩阵如表 5 所示, 济南市夏季、冬季各提取 4 个主因子, 这 4 个主成分因子分别解释了夏季、冬季无机离子来源的 94%、91%. 在夏季, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 及 WSOC 在第 1 主因子中均具有较高的荷载值 (>0.5). 因为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 是经氧化反应形成的水溶性二次性无机离子<sup>[27]</sup>, 所以第 1 主成分表征济南市夏季 53% 的 PM<sub>2.5</sub> 是由二次氧化形成的. Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 与第 2 主成分呈很强的相关性, 由于 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>+</sup> 是矿物

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{18}{62} \times [\text{NO}_3^-] + \frac{18}{97} \times [\text{SO}_4^{2-}] \quad (8)$$

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的实测值与计算值得相关性分析如图 6 所示, 由式(7)得到的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 计算值与实测值的相关性很强(夏季: R<sup>2</sup> = 0.96, 冬季: R<sup>2</sup> = 0.92), 且其线性回归方程的斜率更接近于 1(夏季: b = 0.99, 冬季: b = 0.99), 说明由式(7)得到的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 计算值比式(8)得到的值更接近于实测值. 因此, 济南市夏季和冬季 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 均以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的形式存在.

粉尘的示踪物<sup>[32]</sup>, 所以矿物粉尘是 PM<sub>2.5</sub> 的一个重要来源, 其贡献率为 21%. 左旋葡聚糖是生物质燃烧的标识物<sup>[50]</sup>, 左旋葡聚糖、OC、EC、K<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 与第 3 主成分表现出很强的相关性, 所以生物质燃烧是夏季 PM<sub>2.5</sub> 的另一个重要来源. 另外, 如图 7 (a) 所示, 夏季左旋葡聚糖与 K<sup>+</sup> 间的相关性很强, 说明 K<sup>+</sup> 主要来自生物质燃烧. 在第 4 主成分中, NO<sub>2</sub>、OC 和 EC 的荷载值均大于 0.7. 因为城市中的 NO<sub>2</sub> 主要来自机动车尾气的排放, 所以机动车尾气的排放对夏季 PM<sub>2.5</sub> 的浓度也有一定的贡献.

如表 5 所示, 冬季 PM<sub>2.5</sub> 中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>2</sub> 和 OC 在第 1 主成分中的荷载值均较高 (>0.6), 且 SO<sub>2</sub>、EC 和 WSOC 与第 2 主成分的相

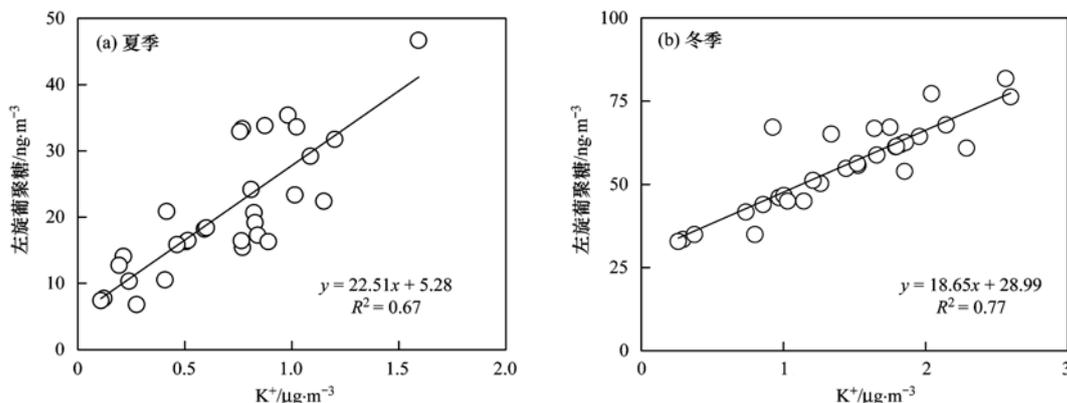
图 6 夏季和冬季中  $\text{NH}_4^+$  浓度的计算值与实测值对比Fig. 6 Comparison of calculated and measured concentrations of  $\text{NH}_4^+$  in summer and winter表 5 济南市夏季、冬季  $\text{PM}_{2.5}$  中化学组分的主成分分析 (PCA) 结果<sup>1)</sup>Table 5 Principal component analysis (PCA) for chemical composition detected in  $\text{PM}_{2.5}$  samples from Ji'nan City in summer and winter

项目	夏季 ( $n=31$ )				冬季 ( $n=31$ )			
	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4
$\text{SO}_4^{2-}$	<b>0.93</b>	-0.31	0.22	0.10	<b>0.85</b>	0.20	0.04	-0.03
$\text{NO}_3^-$	<b>0.89</b>	0.18	0.33	0.18	<b>0.79</b>	0.14	0.09	0.01
$\text{Cl}^-$	0.22	0.41	<b>0.71</b>	0.24	0.21	0.23	<b>0.89</b>	0.24
$\text{Na}^+$	0.18	<b>0.84</b>	0.24	0.15	0.90	0.15	-0.12	<b>0.53</b>
$\text{NH}_4^+$	<b>0.94</b>	0.21	0.37	0.09	<b>0.94</b>	0.01	0.22	0.05
$\text{K}^+$	0.35	0.32	<b>0.87</b>	0.31	-0.03	0.42	<b>0.66</b>	0.21
$\text{Ca}^{2+}$	0.12	<b>0.94</b>	0.16	0.28	0.09	0.19	-0.05	<b>0.91</b>
$\text{Mg}^{2+}$	0.22	<b>0.87</b>	0.08	0.07	0.21	0.31	0.23	<b>0.96</b>
OC	0.23	0.31	<b>0.74</b>	<b>0.83</b>	<b>0.84</b>	0.42	0.13	0.02
EC	0.14	0.18	0.59	<b>0.72</b>	<b>0.21</b>	<b>0.83</b>	0.09	0.04
$\text{SO}_2$	0.21	0.16	0.23	0.25	<b>0.53</b>	<b>0.91</b>	0.83	0.22
$\text{NO}_2$	0.31	0.02	0.19	<b>0.94</b>	0.22	0.13	0.12	0.08
WSOC	<b>0.88</b>	0.12	0.09	0.14	0.12	<b>0.82</b>	0.22	0.18
左旋葡聚糖	0.11	0.21	<b>0.87</b>	0.15	-0.08	0.41	<b>0.95</b>	0.13
贡献率/%	53	21	13	7	36	23	22	10
来源	二次氧化	矿物粉尘	生物质燃烧	汽车尾气	二次氧化+ 煤炭燃烧	生物质燃烧	矿物粉尘	

1) 绝对值大于 0.5 的数据用黑体字表示

关性较强。在城市气溶胶中,  $\text{SO}_2$  主要来自煤炭的燃烧。另外, WSOC 主要是由光化学反应形成的二次有机气溶胶<sup>[48]</sup>。因此, 第 1、2 主成分表明济南冬季  $\text{PM}_{2.5}$  主要来自煤炭燃烧及其产生的前体物经光化学氧化形成的二次污染物, 其贡献率为 59%。左旋葡聚糖、 $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  在第 3 主成分

的载荷值较高, 表明生物质燃烧是冬季  $\text{PM}_{2.5}$  的第二大来源。与夏季一样, 冬季左旋葡聚糖与  $\text{K}^+$  呈显著的正相关关系, 说明  $\text{K}^+$  在夏季和冬季均来自生物质燃烧。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Na}^+$  第 4 主成分呈很强的相关性, 表明冬季矿物粉尘对  $\text{PM}_{2.5}$  的贡献率低于夏季。

图7 夏季和冬季中左旋葡聚糖与 K<sup>+</sup> 的相关性Fig. 7 Correlation analysis of levoglucosan and K<sup>+</sup> in summer and winter

### 3 结论

(1) 济南市 PM<sub>2.5</sub> 的浓度呈夏低冬高的季节变化特征, 夏季和冬季 PM<sub>2.5</sub> 浓度各有 14 d 和 26 d 超过国家二级标准, 超标率分别为 45%、84%。通过与其他城市对比发现, 济南市 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度处于中上等水平, PM<sub>2.5</sub> 污染较严重。

(2) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 是无机离子的主要组分, 在夏季、冬季分别占离子总浓度的 83.6%、87.2%。仅 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 呈夏高冬低的季节变化特征, 而 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 呈夏低冬高的变化特征。

(3) 冬季 OC 和 EC 的浓度约是夏季的 2~3 倍, 这主要是由于冬季因取暖燃煤以及不利的气象扩散条件导致的。通过相关性分析得出, 生物质燃烧对夏季 OC 的影响较大, 而对冬季 OC 影响较小。

(4) 济南市夏季、冬季 PM<sub>2.5</sub> 阴阳离子电荷当量比值均小于 1, 说明 PM<sub>2.5</sub> 呈弱碱性, 且冬季 PM<sub>2.5</sub> 的酸性比夏季强。另外, 夏季、冬季 PM<sub>2.5</sub> 的 pH<sub>is</sub> 与 WSOC 均呈很强的负相关性 ( $R^2 > 0.5$ ,  $P < 0.01$ ), 证明了气溶胶的酸性环境有利于 WSOC 的形成。

(5) 主成分分析 (PCA) 结果表明, 济南市夏季 PM<sub>2.5</sub> 主要来自二次氧化、生物质燃烧、矿物粉尘和机动车尾气, 而冬季 PM<sub>2.5</sub> 主要来自煤炭燃烧及其产生的前体物经光化学氧化形成的二次污染物、生物质燃烧和矿物粉尘。

#### 参考文献:

[1] Zhang R Y, Wang G H, Guo S, *et al.* Formation of urban fine particulate matter [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115** (10): 3803-3855.

[2] Meng J J, Wang G H, Li J J, *et al.* Seasonal characteristics of oxalic acid and related SOA in the free troposphere of Mt. Hua, central China; implications for sources and formation mechanisms

[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **493**: 1088-1097.

- [3] Tolocka M P, Solomon P A, Mitchell W, *et al.* East versus west in the US: chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> during the winter of 1999 [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, **34** (1): 88-96.
- [4] Hassan S K, El-Abssawy A A, Khoder M I. Characteristics of gas-phase nitric acid and ammonium-nitrate-sulfate aerosol, and their gas-phase precursors in a suburban area in Cairo, Egypt [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2013, **4** (1): 117-129.
- [5] Wang G H, Zhang R Y, Gomez M E, *et al.* Persistent sulfate formation from London fog to Chinese haze [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, **113** (48): 13630-13635.
- [6] Cao G L, Zhang X Y, Gong S L, *et al.* Emission inventories of primary particles and pollutant gases for China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, **56** (8): 781-788.
- [7] 王静, 高晓梅, 寿幼平, 等. 济南春季大气 PM<sub>2.5</sub> 水溶性组分的半连续在线观测 [J]. *中国环境科学*, 2010, **30** (1): 18-24.
- Wang J, Gao X M, Shou Y P, *et al.* Semi-continuous analysis on the water-soluble inorganic ions of PM<sub>2.5</sub> in spring in Jinan City [J]. *China Environmental Science*, 2010, **30** (1): 18-24.
- [8] Cheng S H, Yang L X, Zhou X H, *et al.* Evaluating PM<sub>2.5</sub> 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.
- [9] Gu J X, Du S Y, Han D E, *et al.* Major chemical compositions, possible sources, and mass closure analysis of PM<sub>2.5</sub> in Jinan, China [J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2014, **7** (3): 251-262.
- [10] Gao X M, Yang L X, Cheng S H, *et al.* Semi-continuous measurement of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Jinan, China: temporal variations and source apportionments [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45** (33): 6048-6056.
- [11] Yang L X, Zhou X H, Wang Z, *et al.* Airborne fine particulate pollution in Jinan, China; concentrations, chemical compositions and influence on visibility impairment [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **55**: 506-514.
- [12] Ma X Y, Wang J Y, Yu F Q, *et al.* Can MODIS AOD be employed to derive PM<sub>2.5</sub> in Beijing-Tianjin-Hebei over China? [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **181**: 250-256.

- [13] 刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 等. 菏泽市 PM<sub>2.5</sub>碳组分季节变化特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 4943-4950.  
Liu Z J, Wu J H, Zhang Y F, *et al.* Seasonal variation of carbon fractions in PM<sub>2.5</sub> in Heze[J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 4943-4950.
- [14] 吴雁, 陈瑞敏, 王颖, 等. 2013年河北中南部 PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>浓度时间变化特征及其影响气象条件分析[J]. 气象与环境科学, 2015, **38**(4): 68-75.  
Wu Y, Chen R M, Wang J, *et al.* Analysis of Temporal Variation Characteristics and Meteorological Conditions of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the South-Central of Hebei Province in 2013[J]. Meteorological and Environmental Sciences, 2015, **38**(4): 68-75.
- [15] Wang P, Cao J J, Shen Z X, *et al.* Spatial and seasonal variations of PM<sub>2.5</sub> mass and species during 2010 in Xi'an, China [J]. Science of the Total Environment, 2015, **508**: 477-487.
- [16] He Q S, Guo W D, Zhang G X, *et al.* Characteristics and seasonal variations of carbonaceous species in PM<sub>2.5</sub> in Taiyuan, China[J]. Atmospheric, 2015, **6**(6): 850-862.
- [17] Duan F K, He K B, Ma Y L, *et al.* Concentration and chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Beijing, China; 2001-2002 [J]. Science of the Total Environment, 2006, **355**(1-3): 264-275.
- [18] Qin Y J, Kim E, Hopke P K. The concentrations and sources of PM<sub>2.5</sub> in metropolitan New York city [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(2): 312-332.
- [19] Khan M F, Shirasuna Y, Hirano K, *et al.* Characterization of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> and PM<sub>>10</sub> in ambient air, Yokohama, Japan [J]. Atmospheric Research, 2010, **96**(1): 159-172.
- [20] Shon Z H, Ghosh S, Kim K H, *et al.* Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle [J]. Atmospheric Research, 2013, **132-133**: 309-321.
- [21] Liu Z R, Xie Y Z, Hu B, *et al.* Size-resolved aerosol water-soluble ions during the summer and winter seasons in Beijing: Formation mechanisms of secondary inorganic aerosols [J]. Chemosphere, 2017, **183**: 119-131.
- [22] 姬洪亮. 天津市 PM<sub>10</sub>和 PM<sub>2.5</sub>污染特征及来源解析[D]. 天津: 南开大学, 2011. 28-29.
- [23] 吴烈善, 孔德超, 孙康, 等. 香河夏季 PM<sub>2.5</sub>水溶性无机离子组分特征[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(10): 2925-2933.  
Wu L S, Kong D C, Sun K, *et al.* Characteristics of water-soluble inorganic ions of PM<sub>2.5</sub> in summer at Xianghe[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(10): 2925-2933.
- [24] 王晓琦, 周颖, 程水源, 等. 典型城市冬季 PM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub> during winter in typical cities[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(8): 2289-2296.
- [25] Cao J J, Shen Z X, Chow J C, *et al.* Winter and summer PM<sub>2.5</sub> chemical compositions in fourteen Chinese cities[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2012, **62**(10): 1214-1226.
- [26] 张程, 于兴娜, 安俊琳, 等. 南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 4932-4942.  
Zhang C, Yu X N, An J L, *et al.* Aerosol chemical characteristics for different air pollution levels in north suburban Nanjing[J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 4832-4942.
- [27] 王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市 PM<sub>2.5</sub>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.
- [28] 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市大气 PM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub> of Xiamen City, China[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(7): 1947-1954.
- [29] Tao J, Zhang L M, Cao J J, *et al.* Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> at urban and suburban areas of the Pearl River Delta region, south China-with emphasis on ship emissions [J]. Science of the Total Environment, 2017, **574**: 1559-1570.
- [30] Wang H B, Shooter D. Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(34): 6031-6040.
- [31] Lee D S, Dollard G J, Derwent R G, *et al.* Observations on gaseous and aerosols components of the atmosphere and their relationships[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 1999, **113**(1-4): 175-202.
- [32] Zhou J B, Xing Z Y, Deng J J, *et al.* Characterizing and sourcing ambient PM<sub>2.5</sub> over key emission regions in China I: Water-soluble ions and carbonaceous fractions[J]. Atmospheric Environment, 2016, **135**: 20-30.
- [33] Bauer S E, Koch D, Unger N, *et al.* Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, **7**(19): 5043-5059.
- [34] Watson J G, Chow J C, Houck J E. PM<sub>2.5</sub> chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995 [J]. Chemosphere, 2001, **43**(8): 1141-1151.
- [35] Pathak R K, Wu W S, Wang T. Summertime PM<sub>2.5</sub> 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.
- [36] Andreae M O. Soot carbon and excess fine potassium: long-range transport of combustion-derived aerosols [J]. Science, 1983, **220**(4602): 1148-1151.
- [37] 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.
- [38] Chen Y J, Zhi G R, Feng Y L, *et al.* Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China [J]. Geophysical Research Letters, 2006, **33**(20): L20815.
- [39] Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, *et al.* Descriptive analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at regionally representative locations during

- SJVAQS/AUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30** (12): 2079-2112.
- [40] Cao J J, Lee S C, Chow J C, *et al.* Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, **112** (D22): D22S11.
- [41] 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.
- [42] Ho K F, Cao J J, Lee S C, *et al.* Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and dicarbonyls in the urban atmosphere of China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, **112** (D22): D22S27.
- [43] Aggarwal S G, Kawamura K. Molecular distributions and stable carbon isotopic compositions of dicarboxylic acids and related compounds in aerosols from Sapporo, Japan; Implications for photochemical aging during long-range atmospheric transport [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2008, **113** (D14): D14301.
- [44] Wang H B, Kawamura K, Shooter D. Carbonaceous and ionic components in wintertime atmospheric aerosols from two New Zealand cities; Implications for solid fuel combustion [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39** (32): 5865-5875.
- [45] 张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 泉州市大气 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子季节变化特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2017, **38** (10): 4044-4053.
- Zhang Y F, Yu R L, Hu G R, *et al.* Seasonal variation and source apportionment of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> in Quanzhou city [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (10): 4044-4053.
- [46] Meng C C, Wang L T, Zhang F F, *et al.* Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> in Handan city, Hebei province, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **171**: 133-146.
- [47] 曹聪, 王格慧, 吴灿, 等. 华山地区 PM<sub>2.5</sub> 中无机离子垂直分布特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39** (4): 1473-1483.
- Cao C, Wang G H, Wu C, *et al.* Vertical distributional characteristics of inorganic ions of PM<sub>2.5</sub> at Mt. Huashan, inland China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (4): 1473-1483.
- [48] Zhou Y, Xue L K, Wang T, *et al.* Characterization of aerosol acidity at a high mountain site in central eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **51**: 11-20.
- [49] 孟静静, 侯战方, 张二勋, 等. 黄山 PM<sub>10</sub> 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源 [J]. *环境科学*, 2017, **38** (7): 2688-2697.
- Meng J J, Hou Z F, Zhang E X, *et al.* Seasonal variation and sources of dicarboxylic acids and related compounds in PM<sub>10</sub> from Mt. Huangshan [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (7): 2688-2697.
- [50] Wang H L, Qiao L P, Lou S R, *et al.* Chemical composition of PM<sub>2.5</sub> and meteorological impact among three years in urban Shanghai, China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **112**: 1302-1311.



## CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China .....	HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)
Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province .....	LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (3976)
Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai .....	YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, <i>et al.</i> (3987)
Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province .....	SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (3995)
Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing .....	LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (4002)
Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM <sub>2.5</sub> During Summer and Winter in Ji'nan City .....	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4014)
PM <sub>2.5</sub> Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City .....	ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (4026)
Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer .....	WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (4034)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng .....	YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, <i>et al.</i> (4042)
Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing .....	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, <i>et al.</i> (4051)
Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City .....	MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, <i>et al.</i> (4060)
Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face .....	LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, <i>et al.</i> (4070)
Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing .....	LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, <i>et al.</i> (4078)
Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment .....	GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, <i>et al.</i> (4086)
Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads .....	GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, <i>et al.</i> (4096)
Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River .....	ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, <i>et al.</i> (4105)
Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions .....	XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, <i>et al.</i> (4114)
Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring .....	LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4122)
Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin .....	WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, <i>et al.</i> (4132)
Characteristics and Genesis of NO <sub>3</sub> Type Water in Shallow Groundwater in Liujiang Basin .....	XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (4142)
Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution .....	ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)
Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir .....	ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, <i>et al.</i> (4161)
Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment .....	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment .....	HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (4179)
Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin .....	LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-jiang, <i>et al.</i> (4189)
Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China .....	NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, <i>et al.</i> (4199)
Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu .....	CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4206)
Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater .....	WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, <i>et al.</i> (4215)
Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China .....	HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (4222)
Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes .....	HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)
Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification .....	ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, <i>et al.</i> (4236)
Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network .....	YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, <i>et al.</i> (4242)
Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process .....	WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, <i>et al.</i> (4249)
Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate .....	HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (4257)
Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O <sup>2</sup> and A/O/H/O Processes .....	WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, <i>et al.</i> (4265)
Effects of Long-term Side Stream Extract on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System .....	YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, <i>et al.</i> (4274)
Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A <sup>2</sup> /O Process .....	ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, <i>et al.</i> (4281)
Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process .....	CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, <i>et al.</i> (4289)
Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB) .....	SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, <i>et al.</i> (4294)
Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification .....	AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, <i>et al.</i> (4302)
Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage .....	LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, <i>et al.</i> (4310)
Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi .....	SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, <i>et al.</i> (4317)
Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar .....	LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, <i>et al.</i> (4327)
Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System .....	LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4338)
Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite .....	XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, <i>et al.</i> (4348)
Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves .....	ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, <i>et al.</i> (4359)
Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms .....	HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, <i>et al.</i> (4366)
Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment .....	LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (4375)
Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis .....	JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, <i>et al.</i> (4385)