

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

1960~2013年我国霾污染的时空变化	符传博,唐家翔,丹利,何媛 (3237)
太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	王璐,温天雪,苗红妍,高文康,王跃思 (3249)
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	刘景云,刘子锐,温天雪,魏俊龙,黄小娟,乔宝文,王莉莉,杨洋,徐仲均,王跃思 (3258)
南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析	吴丹,曹双,汤莉莉,夏俊荣,陆建刚,刘刚,杨孟,李凤英,盖鑫磊 (3268)
南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析	肖思晗,于兴娜,朱彬,何稼祺 (3280)
上海崇明地区大气分形态汞污染特征	李舒,高伟,王书肖,张磊,李智坚,王龙,郝吉明 (3290)
三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量	王永敏,赵铮,孙涛,王娅,薛金平,张成,王定勇 (3300)
长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析	吴方堃,孙杰,余晔,唐贵谦,王跃思 (3308)
铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征	刘大钧,汪家权 (3315)
祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究	贾文雄,李宗省 (3322)
三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价	郭威,殷淑华,徐建新,徐东昱,高丽,郝红,高博 (3333)
太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素	车霏霏,王大鹏,甄卓,颜昌宙,王灶生 (3340)
太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险	张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼 (3348)
岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,徐昕 (3356)
西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例	詹兆君,陈峰,杨平恒,任娟,张海月,刘黛薇,蓝家程,张宇 (3365)
不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析	李如忠,秦如彬,黄青飞,耿若楠 (3375)
滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献	李乐,王圣瑞,焦立新,余佑金,丁帅,王跃杰 (3384)
荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源	黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,刘飞,夏超,丛海兵 (3394)
富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析	张思敏,李云梅,王桥,朱利,王旭东,温爽 (3402)
基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例	安新丽,陈廷廷,赵晗,张又弛,侯艳伟,蔡超 (3413)
于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系	王祖伟,王伟玮,侯迎迎,包姗姗,王子璐,王倩倩 (3423)
人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响	刘佳,易乃康,熊永娇,黄翔峰 (3430)
共生细菌对盐生小球藻富集和转化硝酸盐的影响	许平平,刘聪,王亚,郑燕恒,张春华,葛滢 (3438)
模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响	王兵,温奋翔,肖波 (3447)
对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为	周琦,蒋煜峰,孙航,慕仲峰,张振国,展惠英 (3453)
多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究	尹子华,盛晓琳,刘锐,陈吕军,张永明 (3460)
某微污染水源自来水管网的纳滤深度处理效果研究	吴玉超,陈吕军,兰亚琼,刘锐 (3466)
Fe ⁰ -PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制	卢欣,李森,唐翠梅,辛佳,林朋飞,刘翔 (3473)
EDTA-nSiO ₂ 纳米颗粒对 Cd ²⁺ 的吸附	蒋顺成,秦睿,李满林,李荣华,张增强,Amjad Ali,梁文 (3480)
硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征	沈伟航,朱能武,尹富华,吴平霄,张彦鸿 (3488)
人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能	崔蒙蒙,王殿升,黄天寅,刘锋 (3498)
生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能	牟锐,沈志强,周岳溪,陈学民,伏小勇,谭蕾蕾,瞿畏 (3508)
甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系	刘东,张小婷,张代钧,曾善文,卢培利 (3518)
光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制	胡倩,阳海,石妮,胡乐天,易兵 (3524)
宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响	王美娥,彭驰,陈卫平 (3532)
北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价	董捷,黄莹,李永霞,张厚勇,高甫威 (3540)
红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应	贾广梅,马玲玲,徐殿斗,成杭新,周国华,杨国胜,罗敏,路雨楠,刘志明 (3547)
外源锌刺激下水稻对土壤镉的累积效应	辜娇峰,杨文骏,周航,张平,彭佩钦,廖柏寒 (3554)
改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应	杨兰,李冰,王昌全,刘倾城,张庆沛,肖瑞,李一丁 (3562)
生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果	周普雄,严颀,余震,王跃强,朱艺,周顺桂 (3575)
长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响	赵慧慧,肖娴,裴孟,赵远,梁玉婷 (3582)
应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响	曾清苹,何丙辉 (3590)
三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化	隋心,张荣涛,许楠,刘赢男,柴春荣,王继丰,付晓玲,钟海秀,倪红伟 (3598)
外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH ₄ 、CO ₂ 排放的短期影响	胡敏杰,任鹏,黄佳芳,仝川 (3606)
模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO ₂ 通量变化及其影响因素	杜兰兰,王志齐,王蕊,李如剑,吴得峰,赵慢,孙棋棋,高鑫,郭胜利 (3616)
太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性	严俊霞,郝忠,荆雪镨,李洪建 (3625)
生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响	王月玲,耿增超,王强,尚杰,曹胜磊,周凤,李鑫,刘福义,张萍 (3634)
氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响	辛月,尚博,陈兴玲,冯兆忠 (3642)
冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响	李洪建,杨艳,严俊霞 (3650)
堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究	李丹,何小松,席北斗,高如泰,张慧,黄彩红,党秋玲 (3660)
酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响	刘寒冰,杨兵,薛南冬 (3670)
《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289,3321,3422)	

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

刘景云^{1,2}, 刘子锐², 温天雪², 魏俊龙¹, 黄小娟², 乔宝文^{1,2}, 王莉莉², 杨洋³, 徐仲均^{1*}, 王跃思²

(1. 北京化工大学环境科学与工程系, 北京 100029; 2. 中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 3. 河北省人工影响天气办公室, 石家庄 050800)

摘要: 为研究石家庄秋季典型霾污染过程中颗粒物水溶性离子的粒径谱分布, 并进一步分析其来源及形成机制, 于 2013 年 10 月 15 日到 11 月 14 日利用惯性撞击式 8 级采样器 (Andersen) 对石家庄城区大气颗粒物进行了为期一个月的连续采样, 并使用离子色谱仪对观测期间一次霾污染过程颗粒物中 8 种水溶性无机离子 (Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) 进行了分析。结果表明, 石家庄秋季颗粒物污染严重, 采样期间 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 日均值分别达到 $(361.2 \pm 138.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(175.6 \pm 87.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}$ 日均值达到国家环境空气质量二级标准的 2.3 倍。此次污染过程, 优良天、轻/中度污染天和重度污染天总悬浮颗粒物中总水溶性无机离子 (TWSII) 浓度日均值分别为 (64.4 ± 4.6) 、 (109.9 ± 22.0) 和 $(212.9 \pm 50.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 由优良天过渡到重度污染天, 总水溶性无机离子中二次无机离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 的比例由 44.9% 上升至 77.6%, 此次的霾污染过程主要来源于二次无机离子的生成和积累。优良天, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 呈现双模态分布, 峰值分别出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 而在轻/中度污染天和重度污染天, 逐渐转变为单模态分布, 峰值出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, 随着高湿度下液相反应的加剧, 二次无机离子由凝结模态向液滴模态转移的迹象明显。 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 这 3 种离子在优良天、轻/中度污染天和重度污染天的粒径分布相似, 均以粗模态形式存在, 在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 出现峰值; K^+ 、 Cl^- 在优良天、轻/中度污染天和重度污染天均为双峰分布, 但峰值出现的粒径段有所改变。

关键词: 霾污染; 大气颗粒物; 水溶性无机离子; 粒径分布; 石家庄

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3258-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.09.003

Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang

LIU Jing-yun^{1,2}, LIU Zi-rui², WEN Tian-xue², GUO Jun-long¹, HUANG Xiao-juan², QIAO Bao-wen^{1,2}, WANG Li-li², YANG Yang³, XU Zhong-jun^{1*}, WANG Yue-si²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry (LAPC), Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. Weather Modification Office of Hebei Province, Shijiazhuang 050800, China)

Abstract: To characterize the size distribution of water soluble inorganic ions (WSII) in haze days, particle samples were collected by an Andersen cascade impactor in Shijiazhuang from October 15 to November 14 in 2013, and the concentrations of eight kinds of WSII (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) during a typical haze episode were analyzed by ion chromatography. Sources and formation mechanism of WSII were analyzed based on their size distributions. The results showed that Shijiazhuang suffers serious air pollution during the autumn season. The daily average concentrations of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ were $(361.2 \pm 138.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and $(175.6 \pm 87.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and the daily average concentration of $\text{PM}_{2.5}$ was 2.3 times as high as the national secondary standard. The total water soluble inorganic ion concentrations (TWSII) in clean days, light haze days and heavy haze days were $(64.4 \pm 4.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $(109.9 \pm 22.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and $(212.9 \pm 50.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ respectively. In addition, the ratio of secondary inorganic ions (SNA: SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+) in TWSII increased from 44.9% to 77.6% as changed from clean days to the heavy haze days, suggesting the evolution of haze episodes mainly originated from the formation and accumulation of SNA. The size distributions of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ were bimodal in clean days, peaking at $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ and $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, respectively, which changed to unimodal distribution in both the light and heavy haze days, peaking at $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$. Owing to high humidity during the heavy haze days, the aqueous phase reactions of SO_4^{2-} and NO_3^- were likely promoted, which led to the transformation of condensation mode in clean days to the droplet mode in haze days. The size distributions of Na^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} were different with that of SNA, which showed a coarse mode peaking at $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ both in clean and haze days, whereas K^+ and Cl^- showed a bimodal distribution both in clean and haze days,

收稿日期: 2015-12-30; 修订日期: 2016-04-15

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (XDB05020000, XDA05100100); 国家自然科学基金项目 (41230642)

作者简介: 刘景云 (1990 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: liujingyun@dq.cern.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: xuzj@mail.buct.edu.cn

although the modal size was different in clean and haze days.

Key words: haze; atmospheric particulates; water-soluble inorganic ions; size distribution; Shijiazhuang

由于人为排放污染物的增加,我国近二三十年中东部的霾污染日益加剧^[1]. 气象学上将霾定义为大量极细微的干尘粒等均匀地飘浮在空中,使水平能见度小于 10 km 的空气普遍混浊现象^[2]. 霾污染是指各种源排放的气体 and 颗粒物污染物如 CO、SO₂、NO_x、VOCs、PM 等在特定的气象条件下,经过一系列物理化学过程,形成细颗粒物,并在水汽的作用下快速吸湿增长,最终导致的严重大气消光现象^[3]. 因此霾污染的发生与大气颗粒物尤其是细颗粒物(PM_{2.5})密切相关. 水溶性无机离子作为大气细颗粒物中重要的组分,其组分和浓度变化直接影响大气辐射平衡、降水酸度和云凝结核的形成,从而影响区域气候和环境. 水溶性离子的气候环境效应与其粒径分布有紧密的联系,因此对不同粒径段颗粒物中水溶性无机离子的分析研究具有重要意义^[4].

京津冀、长三角和珠三角是我国细颗粒物污染严重、霾污染事件频发的三大区域^[5]. 其中以京津冀地区最为严重,区域内有 8 个城市属于全国大气污染最严重的 10 个城市^[6]. 为了研究霾污染过程颗粒物中水溶性离子浓度及其粒径分布的演变特征,一些研究者在上述 3 个区域相继开展了一系列的外场观测研究^[7~11]. 如黄怡民等^[7]对北京霾天气下水溶性离子粒径分布特征的研究结果表明,霾天大气细粒子污染十分严重,细粒子中总水溶性离子(TWSS)的浓度霾天远高于对照天,其中霾天浓度上升较快的是 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺. 耿彦红等^[9]对上海市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布特征分析结果表明水溶性离子主要集中在细颗粒物中,其粒径分布与采样期间的气象条件、离子的形成机制和来源有关. 何俊杰等^[11]对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的研究结果表明,液滴模态中 NH₄⁺ 主要以 NH₄NO₃ 的形式存在,而凝聚模态的则主要以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄HSO₄ 的形式存在. 液滴模态的 SO₄²⁻ 主要来自雾内或颗粒表面的液相氧化反应, NO₃⁻ 主要来自夜间 N₂O₅ 在颗粒表面的水解反应.

河北省会城市石家庄地处河北省中南部,距离北京 273 km,是中国最大的医药工业基地和重要的纺织基地之一,同时也是全国大气污染最严重的城市之一. 针对石家庄大气污染的现状,近些年一些研究者开展了少量的外场观测研究^[12~16],针对该地

区大气颗粒物水溶性离子的观测研究则较少. 如李粟等^[15]对石家庄春季的 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中水溶性离子分析表明,工业生产过程中燃煤污染是影响春季颗粒物浓度的主要因素. 杨丽丽等^[16]对石家庄市大气颗粒物中水溶性无机离子污染特征研究表明,春、夏季固定源与移动源对大气颗粒物贡献相当,秋季移动源贡献较大,冬季固定源贡献较大. 上述研究均仅针对单一粒径段内的气溶胶如 PM_{2.5},对不同粒径段气溶胶中水溶性离子的研究较少,难以认识霾天关键水溶性离子如 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 等的形成机制. 本研究针对一次典型的霾污染生消过程,对其颗粒物中水溶性离子的质量浓度谱进行分析,有利于认识不同污染时段水溶性离子粒径的演变特征,进而分析二次无机离子的可能形成机制,以期为有效控制霾污染提供必要的科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样地点

采样地点位于石家庄市河北省气象局气象大厦 16 楼楼顶,距地面约为 60 m (38°01'46"N, 114°31'35"E). 该采样点处于石家庄市二环内(图 1),距离东二环路、南二环路分别为 3.9 km 和 3.3 km,周围无显著遮挡物和局地排放源,可代表石家庄市内的大气环境平均状况.

1.2 采样及分析方法

本研究采样使用 Anderson 撞击式分级采样器 (Series20-800),采样器粒子 50% 切割等效空气动力学粒径(EAD)分别为 9.0、5.8、4.7、3.3、2.1、1.1、0.65 和 0.43 μm. 采样流量为 28.3 L·min⁻¹,采样使用直径 81 mm 纤维素聚酯膜 (Munktell T293, Falun, Sweden). 采样过程实行严格的质量控制,每次采样前使用流量计校准,使用塑料镊子装膜、取膜,Anderson 采样器的每级单元在采样前进行充分超声浸泡清洗,以除去切割孔内截留的颗粒物,保证气路畅通,分级准确. 从 2013 年 10 月 15 日到 2013 年 11 月 14 日,每天连续采样 23.5 h,从采样日 09:00 ~ 次日 08:30,每次更换采样膜时间为 30 min,共采集 30 套样品. 采样结束后聚碳酸酯膜样品置于冰箱(-18℃)避光保存至分析.

根据观测期间的天气情况,对其中一个污染过程(2013 年 10 月 24 日至 2013 年 11 月 3 日)颗粒



图1 采样点的具体位置
Fig. 1 Location of the sampling site

物样品中的水溶性离子进行了分析. 为保证数据质量,样品分析前先做标准曲线,各种离子的标准样品购自国家标准物质标准样品信息中心,要求各离子的标准曲线的相关系数达到 ≥ 0.999 . 先分析已知标准溶液,其分析值与标准值相差不大于5%,再进行样品分析. 样品具体分析过程见文献[17].

2 结果与讨论

2.1 大气污染物质量浓度水平

观测期间主要大气污染物($PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 和 O_3)以及气象要素(相对湿度和温度)的变化特征如图2所示. 大气污染物浓度数据使用国家环

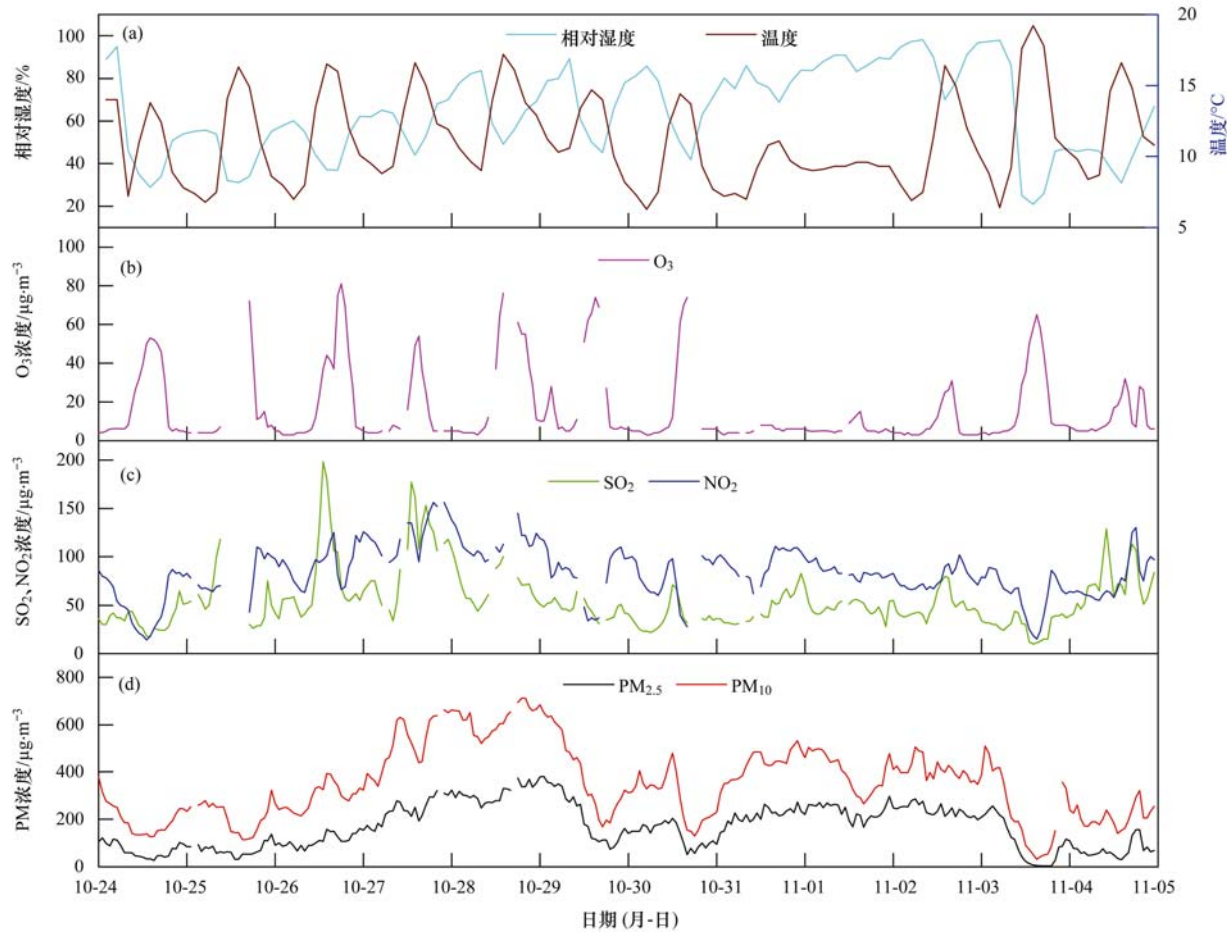


图2 采样期间污染物质量浓度、相对湿度和温度时间序列
Fig. 2 Time series of pollutants concentration, relative humidity and ambient temperature during sampling periods

境保护部公布的数据,气象数据则来自国家气象信息中心。

观测期间 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的平均质量浓度为 $(175.6 \pm 87.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(361.2 \pm 138.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。根据国家环境保护部发布的《环境空气质量标准》(GB 3095-2012),将 $PM_{2.5}$ 日均值小于 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 定义为优良天, $PM_{2.5}$ 日均值大于等于 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 且小于 $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 定义为轻/中度污染天, $PM_{2.5}$ 日均值大于等于 $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 定义为重度污染天。10月24日、11月3日 $PM_{2.5}$ 日均值分别为 $62.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $49.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,故将这两天定义为优良天。10月25日、10月26日和10月30日 $PM_{2.5}$ 日均值分别为 75.0 、 146.9 和 $143.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,故将这3 d 定义为轻/中度污染天。10月27日到10月29日, $PM_{2.5}$ 日均值分别为 276.0 、 326.8 和 $155.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,10月31日到11月2日, $PM_{2.5}$ 日均值分别为 240.0 、 236.8 和 $218.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,故将这6 d 定义为重度污染天。

2.2 水溶性离子质量浓度及比例

空气动力学等效直径 $2.5 \mu\text{m}$ 通常被认为是大气颗粒物粗、细粒子的分界,但由于本实验采样使用的 Anderson 采样器没有 $2.5 \mu\text{m}$ 切割粒径,故将空气动力学等效直径 $2.1 \mu\text{m}$ 作为粗、细粒子的分界。本研究中将空气动力学直径 $D_p \leq 2.1 \mu\text{m}$ 的粒子($PM_{2.1}$)称为细粒子, $D_p 2.1 \sim 9 \mu\text{m}$ 的粒子称为粗粒子。观测期间粗、细颗粒物中主要无机离子的变化特征如图3所示。

观测期间,大气颗粒物中总水溶性离子(TWSII)的平均浓度为 $(157.8 \pm 70.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中粗、细粒子中 TWSII 的平均浓度分别为 $(39.5 \pm 12.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(108.9 \pm 59.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。随着污染程度的加剧,粗、细粒子中水溶性离子的浓度随之上升,优良天、轻/中度污染天和重度污染天细粒子中水溶性离子的浓度分别为 (29.5 ± 9.0) 、 (71.8 ± 17.9) 和 $(153.9 \pm 37.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,轻/中度污染天和重度污染天上升的比例分别为 143.4% 和 421.7% 。优良天、轻/中度污染天和重度污染天粗粒子中水溶性离子的浓度分别为 (27.3 ± 3.6) 、 (31.3 ± 3.2) 和 $(47.7 \pm 11.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,轻/中度污染天和重度污染天上升的比例分别为 14.7% 和 74.7% 。同时,粗、细粒子中水溶性离子的组成比例也随着污染程度的加剧而发生变化。

图4显示了不同天气条件下粗细粒子中水溶性离子的组成比例,从中可以看出,随着污染程度的上升,粗细粒子均表现出二次无机离子(SNA : SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 的浓度上升较快,而其他几种水溶性离子(Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}) 的平均浓度较低,且随着污染的加剧,其在总水溶性离子中的比例逐渐降低。优良天细粒子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的平均浓度分别为 (4.9 ± 1.3) 、 (6.3 ± 3.2) 和 $(5.5 \pm 1.4) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,轻/中度污染天和重度污染天上述3种无机离子浓度迅速上升,重度污染天时分别达到 (42.4 ± 11.9) 、 (61.4 ± 22.7) 和 (27.9 ± 5.9)

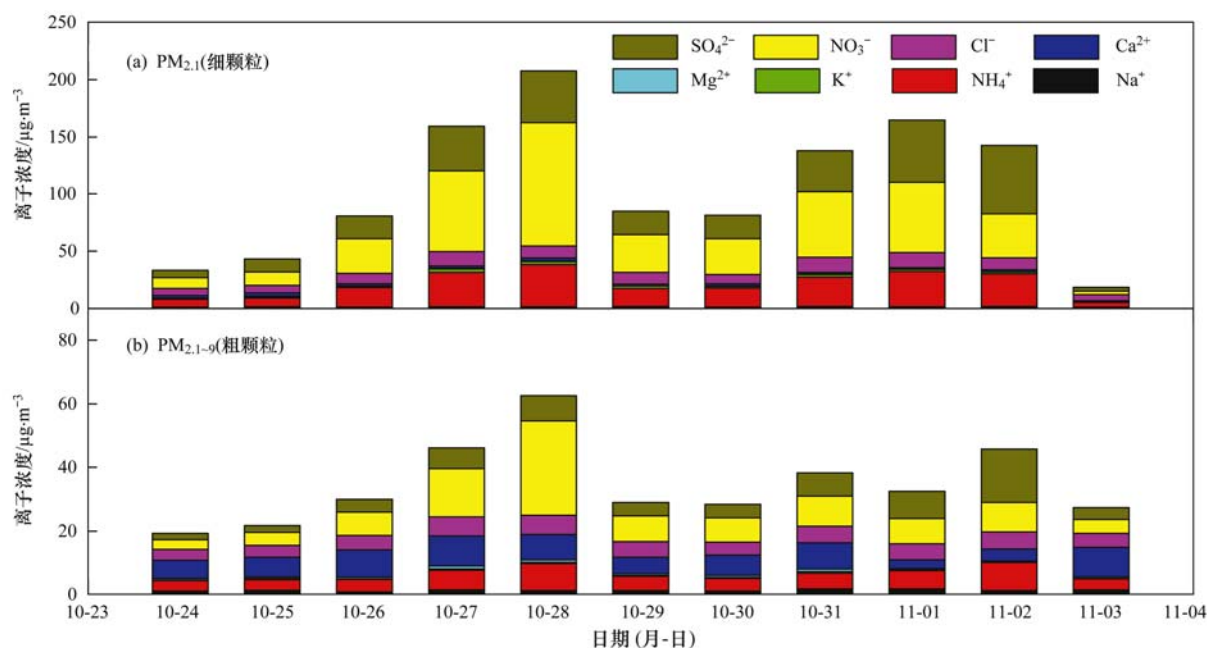


图3 采样期间细颗粒物和粗颗粒物中主要无机离子

Fig. 3 Time series of major aerosol inorganic species in fine particles and coarse particles during sampling periods

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 是优良天的 8.7、9.7 和 5.1 倍. 优良天粗粒子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的平均浓度分别为 (2.8 ± 0.8) 、 (3.7 ± 0.6) 和 (3.3 ± 0.01) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 与细粒子相比, 轻/中度污染天和重度污染天粗粒子中二次无机离子浓度的上升比例相对较低, 重度污染天时分别达到 (8.5 ± 3.6) 、 (13.3 ± 7.1) 和 (6.4 ± 1.6) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 是优良天的 3.0、3.6、1.9 倍. 从 3 种二次无机离子所占的比例来看, 无论是在粗粒子中还是在细粒子中, NO_3^- 在总水溶性无机盐中所占的比例最大, 同时优良天、轻/中度污染天和重度污染天 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的比值逐渐增大, 从优良天的 1.3 逐渐增长至重度污染天气下的 1.5, 说明观测期间移动源较固定源贡献大, 同时随着霾污染的加剧, 移动源对颗粒物污染的贡献

也逐渐增大. 此外, 从二次无机离子占颗粒物质量浓度的比例来看, 优良天 SNA 占细粒子和粗粒子的比例分别为 29.7% 和 8.1%, 轻/中度污染天这一比例上升至 45.5% 和 8.4%, 重度污染天则进一步上升, 达到 54.4% 和 12.9%. 霾天 SNA 在颗粒物中比例升高的现象在其它城市也同样得到报道. Sun 等^[18] 对北京地区一次重霾污染过程气溶胶成分的观测发现, SNA 所占颗粒物的比例由霾污染初始阶段 31% 增加至重霾阶段的 40% ~ 54%. 类似的观测结果同样被 Yue 等^[19] 报道, 其在广州地区的观测研究指出污染时段 SNA 可以解释 PM_{10} 质量浓度增长的 60% 以上. 上述研究结果表明二次无机气溶胶的形成和积累是霾发生和发展的主要原因.

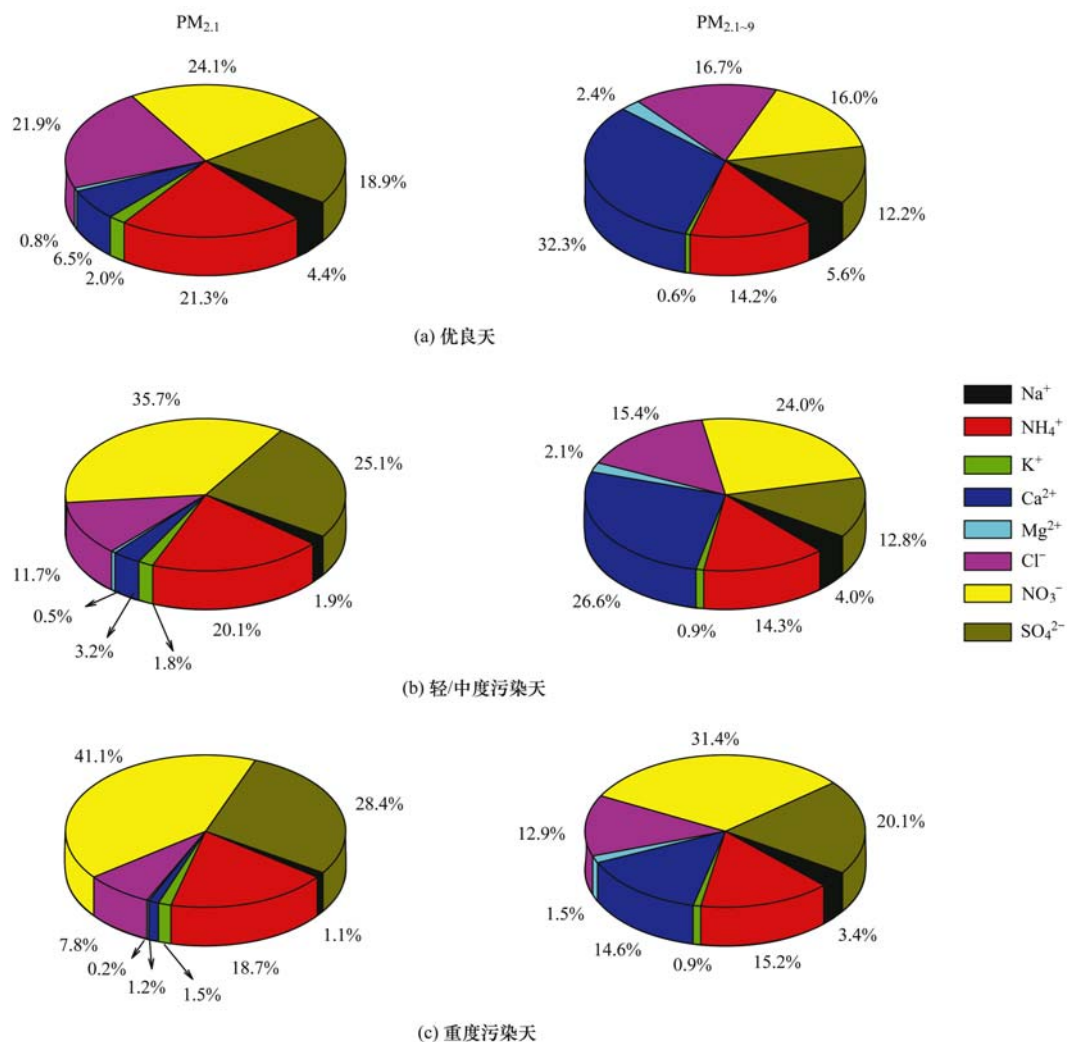


图 4 采样期间各离子的比例

Fig. 4 Proportions of different ions during sampling periods

2.3 水溶性离子质量浓度谱分布

图 5 显示了 8 种水溶性离子质量浓度的粒径谱分布特征. 根据浓度谱分布的特征可以大概地分为

3 类: ① Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 这 3 种离子在优良天、轻/中度污染天和重度污染天的粒径分布相似, 且在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 出现峰值, 以粗模态形式存在; ②二

次无机离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 在优良天为双模态分布, 峰值分别出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 而在轻/中度污染天和重度污染天, 逐渐转变为单模态分布并以细模态为主, 峰值出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$; ③ K^+ 、 Cl^- 在优良天、轻/中度污染天和重度污染天均为双峰分布, 但出现峰值的粒径段有所改变. 本次观测实验的粒径谱分布特征与 Huang 等^[17] 在北京的观测实验结果比较: SO_4^{2-} 在优良天、轻/中度污染天和重度污染天粒径谱分布特征基本一致, NO_3^- 和 NH_4^+ 在轻/中度污染天峰值出现位置有所变化, 石家庄秋季轻/中度污染天 NO_3^- 和 NH_4^+ 峰值出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, 而在北京秋季轻/中度污染天 NO_3^- 和 NH_4^+ 峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$. 从上述分析可知, 不同天气条件下, Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 和 Cl^- 的质量浓度谱分布基本保持不变, 而二次无机离子的质量浓度谱分布则发生较大的变化, 这可能与不同天气条件下, 二次无机离子的形成机制发生改变有关, 以下将重点讨论二次无机离子的粒径分布特征及其可能的形成机制.

2.3.1 SO_4^{2-} 粒径分布特征

重度污染天平均有 81.0% 的 SO_4^{2-} 分布在细粒子中, 且为单模态分布. 重度污染天较优良天, SO_4^{2-} 除了浓度明显增加外, 粒径分布特征也有所不同. 优良天 SO_4^{2-} 的峰值分别出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 而随着污染的加剧, 轻/中度污染天和重度污染天 SO_4^{2-} 呈单模态分布, 并且细模态的峰值由优良天的 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 移动至 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$. 以往的研究表明, 峰值出现在 $(0.2 \pm 0.1) \mu\text{m}$ 左右的模态称为“凝结模态”^[20], 主要是 SO_2 通过均相气-粒转化的产物^[21]; 峰值出现在 $(0.7 \pm 0.2) \mu\text{m}$ 的模态称为“液滴模态”^[22], 主要是由小粒子碰并或非均相反应增长而成, 而这类反应极易在液滴中完成^[23]. 本次观测过程中日均相对湿度由优良天的 44.0% 持续增长至重度污染天的 76.9%, SO_4^{2-} 粒径分布逐渐由凝结模态向液滴模态移动, 持续较高的湿度可能是发生这种转移的主要因素.

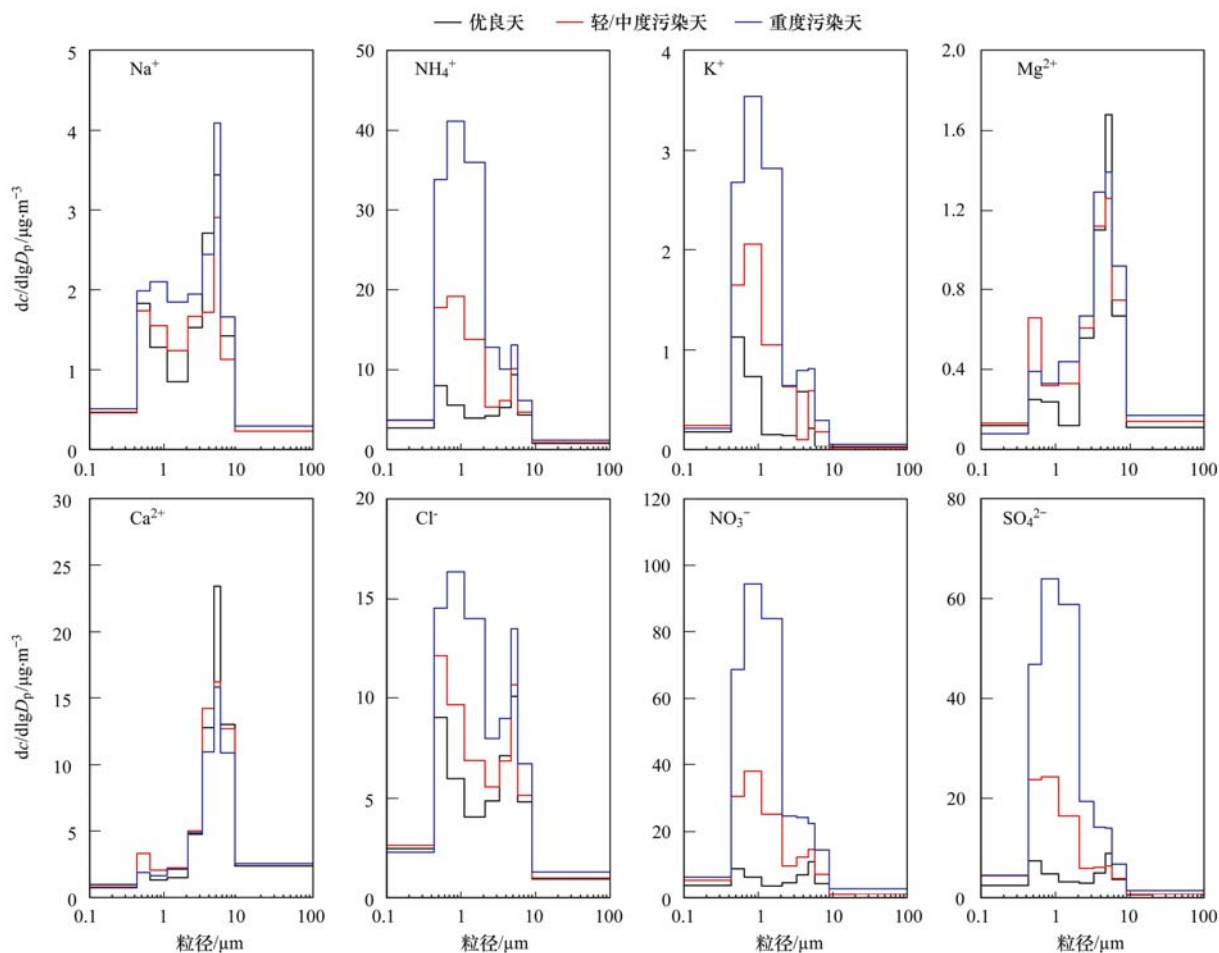


图5 水溶性无机离子粒径谱分布

Fig. 5 Size distributions of water-soluble inorganic ions

2.3.2 NO_3^- 粒径分布特征

重度污染天平均有 79.3% 的 NO_3^- 分布在细粒子中, NO_3^- 在优良天呈现为双模态分布, 峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$. 在重度污染天和轻/中度污染天细粒子中 NO_3^- 的峰值粒径移动到 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, 出现在液滴模态. 大气中 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 发生气相反应生成 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ 是细粒子中 NO_3^- 的主要来源. 气溶胶中 NO_3^- 的粒径分布与 HNO_3 、 NH_3 与 NH_4NO_3 的热力学平衡过程有关. 具体热力学平衡过程为: $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$. 该平衡受 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度、 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 浓度、 $\text{NH}_3(\text{g})$ 浓度、温度、相对湿度等的共同作用^[24]. 秋季较低的温度有利于 NH_4NO_3 以颗粒态形式存在, 在之前的研究中估计温度高于 30°C 时大部分的硝酸盐将以气态形式存在, 当温度低于 15°C 时大部分的硝酸盐将以颗粒物的形式存在^[25]. 采样期间的日均气温在 12°C 以下, 则硝酸盐大部分以颗粒物的形式存在于气溶胶中. 且采样期间较高的相对湿度有助于颗粒物表面的液相反应的进行, 从而使得 NO_3^- 主要分布在细粒子中.

2.3.3 NH_4^+ 粒径分布特征

在优良天时 NH_4^+ 57.2% 分布在细粒子中, 重度污染天这一比例上升至 78.5%. 优良天、轻/中度污染天和重度污染天均为双模态分布, 但是峰值出现的粒径段有所变化, 在优良天峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 在轻/中度污染天和重度污染天分别峰值出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$. 大气二次粒子的重要来源为 NH_3 与酸性气体 H_2SO_4 和 HNO_3 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 等. 因此大气中 NH_4^+ 存在的主要形式是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 , 所以 NH_4^+ 的粒径分布特征与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 有密切的关系^[26]. 由图 5 可以看出, 细粒径段 ($< 2.1 \mu\text{m}$) NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在重度污染天峰值出现的粒径段一致. 同时在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 粒径段, 优良天、轻/中度污染天和重度污染天 NH_4^+ 均出现次峰值. NH_4^+ 主要由空气中 NH_3 转化而来, 当过量 NH_3 存在时, NH_3 会与土壤颗粒物中的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 以及海盐粒子发生反应, Huang 等^[27] 发现沙尘天气下颗粒物中 NH_4^+ 浓度明显上升; Kim 等^[28] 的观测结果也同样发现沙尘天气下 NH_4^+ 存在明显的粗粒子模态, 因此 NH_4^+ 在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 粒径段出现的次峰值可能来源于此类型反应^[7]. 从图 5 可以看出, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和

Cl^- 在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 粒径段同样出现峰值, 进一步通过相关性分析发现, 粗粒子中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的相关性最强, 此粒径段的 NH_4^+ 可能主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在.

霾天气下 SNA 的这种由凝结模态向液滴模态转移的现象在京津冀的其它城市和地区也同样得到观测证实. 苗红妍等^[29] 对唐山市大气颗粒物水溶性盐粒径分布研究中发现, 唐山大气颗粒物中 SNA 的粒径分布呈现相似的季节变化趋势. 首先, 春、冬季节 SNA 均在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 处出现峰值, 而夏、秋季节却在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 处出现峰值, 呈现出由凝结模态向液滴模态转移的迹象, 湿度可能是发生这种转移的主要影响因素. 唐山夏、秋季节大气湿度高, 气粒转化产生的 SNA 吸湿增长或者与非降水的云滴、雾滴结合, 发生了模态峰值移动. 胡敏等^[30]、徐宏辉等^[31] 对北京的大气颗粒物水溶性盐粒径分布的研究中, 以及李杏茹等^[32] 对兴隆大气颗粒物水溶性盐粒径分布的研究中均有同样的发现.

2.3.4 其他离子分布特征

Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 主要来源于土壤、沙尘^[33], 呈粗模态分布, 峰值出现在 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ 粒径段. 在重度污染天 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓度较轻/中度污染天基本相同. K^+ 主要来源于生物质的燃烧, 此研究中 K^+ 的变化可能与秋季石家庄附近区域大量燃烧秸秆有关. Cl^- 在重度污染天和优良天均为明显的双峰分布. Na^+ 在优良天为明显的双峰分布, 随着污染的加重, 轻/中度污染天和重度污染天表现为单峰分布.

2.4 硫酸盐和硝酸盐的二次生成

通常可以用硫表观转化率 (SOR) 和氮表观转化率 (NOR) 来指示二氧化硫和氮氧化物的二次转化程度^[34]. SOR 和 NOR 值越高, 表明越多的 SO_2 和 NO_2 气体转化为二次气溶胶. Ohta 等^[35] 的研究中, SOR 值大于 0.1 时, 大气中就发生光化学氧化反应. 表 1 列出优良天、轻/中度污染天和重度污染天 SOR 和 NOR 的平均值, 从中可以看出, 由于石家庄市属于重污染城市, 大气污染水平较高, 轻/中度污染天和重度污染天时 SOR 和 NOR 值均远高于 0.1, 说明霾天 SO_2 和 NO_2 的光化学反应较强, 上述经光化学反应生成的气态硫酸和气态硝酸, 或通过气态氨的反应生成二次无机粒子 (硫酸铵和硝酸铵等), 或在矿尘以及黑炭粒子等表面凝结并与其中的碱性物质发生反应^[36], 进而转化成硫酸盐和硝酸盐.

表 1 SOR、NOR、SO₂、NO₂ 和湿度、温度平均值

Table 1 Average values of SOR, NOR, SO₂, NO₂, relative humidity and temperature

项目	优良天 (n = 2 d)	轻/中度污染天 (n = 3 d)	重度污染天 (n = 6 d)
SOR	0.07	0.20	0.35
NOR	0.08	0.19	0.33
SO ₂ /μg·m ⁻³	40.7	55.9	57.2
NO ₂ /μg·m ⁻³	54.8	87.1	92.5
相对湿度/%	44.0	54.5	76.9
温度/℃	11.2	10.9	10.9

为了进一步探讨均相与非均相过程对二次无机离子形成的贡献,本文进一步分析了 SOR 和 NOR 与温度和相对湿度的相关关系. 图 6 显示了本研究以及京津冀其他城市和城郊站点^[7, 17, 37~41]中 SOR 和 NOR 与相对湿度和温度的散点图. 京津冀不同观测站点的结果均表明 SOR 与温度之间并无明显的相关关系,而 NOR 随温度的升高,有降低的趋势,说明随着温度的升高,平衡向气态 HNO₃ 方向移动,从而导致颗粒态硝酸根浓度的降低^[42]; SOR 和

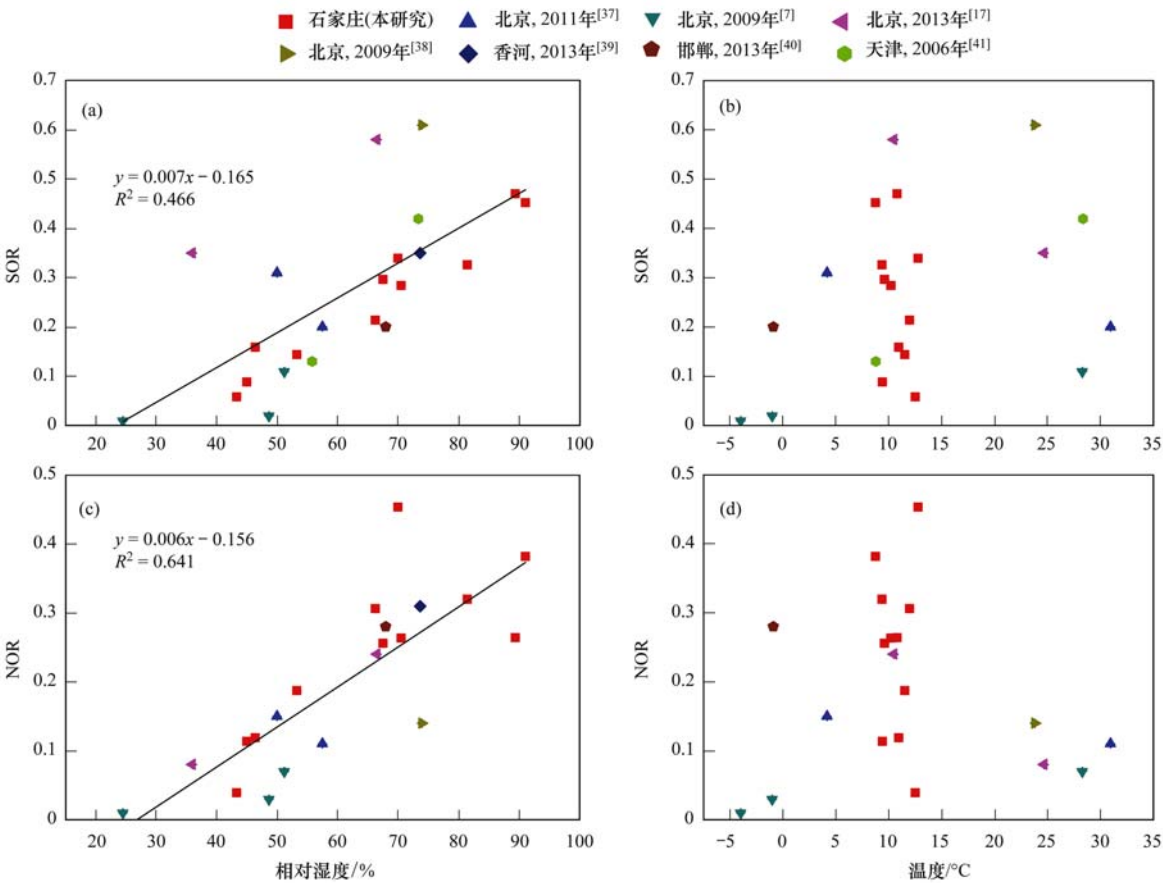


图 6 SOR、NOR 与相对湿度、温度散点图

Fig. 6 Scatter plot of SOR, NOR with relative humidity and temperature

NOR 与相对湿度显著正相关. 当相对湿度升高时,更有利于 SO₂ 和 NO₂ 发生非均相反应转化为二次粒子,同时为粒子的吸湿增长提供了有利条件. 采样期间相对湿度较高,轻/中度污染和重度污染天平均相对湿度分别达到了 54.5% 和 76.9%. 与此同时, SOR 值由优良天的 0.07 逐步增加到重度污染天的 0.35. 与 SOR 类似,重度污染天 NOR 值也出现较大幅度的增长,由 0.08 逐步增加到 0.33. SO₂ 向 SO₄²⁻ 转化机制主要分为 2 类,即 SO₂ 与 O₃ 和 ·OH 均相氧化反应和 SO₂ 与氧化剂在水汽或气溶胶液滴

表面的非均相氧化反应,而 NO₂ 向 NO₃⁻ 转化机制主要是通过 NO₂ 光化学反应生成硝酸,硝酸在特定的条件下形成硝酸盐进入颗粒物^[43]. 以往的研究表明,相对湿度大于 50% 时气溶胶粒子的含水量显著增加^[44],同时 SO₂ 和 NO₂ 气体在液相的反应速率显著高于其气相反应速率,实验室研究曾表明 SO₂ 的液相反应速率可达到 100%·h⁻¹ 以上^[23],由此可以推测霾天 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 主要来源于其气态前体物(SO₂ 和 NO₂)的液相转化过程加强,主要以非均相氧化反应为主,而晴天主要是均相氧化反应为主.

3 结论

(1) 石家庄秋季霾污染严重, PM_{10} 日均值在重度污染天能达到 $(460.8 \pm 111.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 是国家二级标准的 3.1 倍, 而 $\text{PM}_{2.5}$ 日均值在重度污染天能达到 $(242.2 \pm 52.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 是国家二级标准的 3.2 倍。

(2) 优良天、轻/中度污染天和重度污染天总水溶性无机离子 (TWSII) 浓度日均值分别为 (64.4 ± 4.6) 、 (109.9 ± 22.0) 和 $(212.9 \pm 50.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 由优良天过渡到重度污染天, 总水溶性无机离子中二次无机离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 的比例由 44.9% 上升至 77.6%, 此次的霾污染过程主要来源于二次无机离子的生成和积累。

(3) 优良天 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 呈现双模态分布, 峰值分别出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 而在轻/中度污染天和重度污染天, 逐渐转变为单模态分布, 峰值出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, 随着高湿度下液相反应的加剧, 二次无机离子由凝结模态向液滴模态转移的迹象明显。

参考文献:

- [1] Zhang X Y, Wang Y Q, Niu T, *et al.* Atmospheric aerosol compositions in China: spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12** (2): 779-799.
- [2] 张小曳, 孙俊英, 王亚强, 等. 我国雾-霾成因及其治理的思考[J]. *科学通报*, 2013, **58**(13): 1178-1187.
- [3] 王跃思, 王莉莉. 大气霾污染来源、影响与调控[J]. *科学与社会*, 2014, **4**(2): 9-18.
- [4] 王丽, 温天雪, 苗红妍, 等. 保定大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布[J]. *环境科学研究*, 2013, **26** (5): 516-521.
- [5] 王跃思, 姚利, 刘子锐, 等. 京津冀大气霾污染及控制策略思考[J]. *中国科学院院刊*, 2013, **28**(3): 353-363.
- [6] 王跃思, 张军科, 王莉莉, 等. 京津冀区域大气霾污染研究意义、现状及展望[J]. *地球科学进展*, 2014, **29**(3): 388-396.
- [7] 黄怡民, 刘子锐, 陈宏, 等. 北京夏冬季霾天气下气溶胶水溶性离子粒径分布特征[J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1236-1244.
- [8] 姚青, 孙玫玲, 张长春, 等. 天津大气气溶胶化学组分的粒径分布和垂直分布[J]. *气象科技*, 2008, **35**(6): 692-696.
- [9] 耿彦红, 刘卫, 单健, 等. 上海市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布特征[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(12): 1585-1589.
- [10] 薛国强, 朱彬, 王红磊, 等. 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.
- [11] 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.
- [12] 康苏花, 李海峰, 杨丽杰, 等. 石家庄市大气颗粒物碳组分特征分析[J]. *科学技术与工程*, 2014, **14**(30): 280-282, 288.
- [13] 姜建彪, 靳伟, 杨丽丽, 等. 石家庄市冬季大气中 VOCs 污染特征分析[J]. *中国环境监测*, 2015, **31**(1): 79-84.
- [14] 杜吴鹏, 王跃思, 宋涛, 等. 夏秋季石家庄大气污染变化特征观测研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(7): 1409-1416.
- [15] 李粟, 苗海斌, 康富华, 等. 石家庄市春季 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度及其水溶性离子组分特征分析[J]. *河北工业科技*, 2015, **32**(1): 90-94.
- [16] 杨丽丽, 冯媛, 靳伟, 等. 石家庄市大气颗粒物中水溶性无机离子污染特征研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2014, **26** (6): 17-21.
- [17] Huang X J, Liu Z R, Zhang J K, *et al.* Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **168**: 70-79.
- [18] Sun Y L, Jiang Q, Wang Z F, *et al.* Investigation of the sources and evolution processes of severe haze pollution in Beijing in January 2013[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2014, **119** (7): 4380-4398.
- [19] Yue D L, Hu M, Wu Z J, *et al.* Variation of particle number size distributions and chemical compositions at the urban and downwind regional sites in the Pearl River Delta during summertime pollution episodes [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2010, **10**(19): 9431-9439.
- [20] John W, Wall S M, Ondo J L, *et al.* Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1990, **24**(9): 2349-2359.
- [21] Zhuang H, Chan C K, Fang M, *et al.* Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(6): 843-853.
- [22] Hering S, Eldering A, Seinfeld J H. Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in Southern California [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(1): 1-11.
- [23] Meng Z Y, Seinfeld J H. On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1994, **20**(3): 253-265.
- [24] Liu S, Hu M, Slanina S, *et al.* Size distribution and source analysis of ionic compositions of aerosols in polluted periods at Xinken in Pearl River Delta (PRD) of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6284-6295.
- [25] Russell A G, McRae G J, Cass G R. Mathematical modeling of the formation and transport of ammonium nitrate aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 1983, **17**(5): 949-964.
- [26] Kim J Y, Song C H, Ghim Y S, *et al.* An investigation on NH_3 emissions and particulate $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^-$ formation in East Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(12): 2139-2150.
- [27] Huang K, Zhuang G S, Lin Y F, *et al.* Relation between optical and chemical properties of dust aerosol over Beijing, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115** (D7): D00K16.

- [28] Kim W H, Song J M, Ko H J, *et al.* Comparison of chemical compositions of size-segregated atmospheric aerosols between Asian dust and Non-Asian dust periods at background area of Korea[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, **33** (11): 3651-3656.
- [29] 苗红妍, 温天雪, 王丽, 等. 唐山大气颗粒物中水溶性无机盐的观测研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1225-1231.
- [30] 胡敏, 赵云良, 何凌燕, 等. 北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布[J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 1-6.
- [31] 徐宏辉, 王跃思, 温天雪, 等. 北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布[J]. *环境科学*, 2007, **28**(1): 14-19.
- [32] 李杏茹, 宋爱利, 王英锋, 等. 兴隆大气气溶胶中水溶性无机离子分析[J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 15-20.
- [33] 苏彬彬, 张智胜, 陶俊, 等. 春季华东高山背景区域 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{2.5-10}$ 中水溶性无机离子特征[J]. *环境科学*, 2015, **36** (4): 1195-1201.
- [34] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* The ion chemistry and the source of $PM_{2.5}$ aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(21): 3771-3784.
- [35] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1990, **24**(4): 815-822.
- [36] 马庆鑫, 马金珠, 楚碧武, 等. 矿质和黑碳颗粒物表面大气非均相反应研究进展[J]. *科学通报*, 2015, **60**(2): 122-136.
- [37] 金鑫, 程萌田, 温天雪, 等. 北京冬季一次重污染过程 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机盐的变化特征[J]. *环境化学*, 2012, **31**(6): 783-790.
- [38] 王琳琳, 王淑兰, 王新锋, 等. 北京市 2009 年 8 月大气颗粒物污染特征[J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(4): 553-560.
- [39] 吴烈善, 孔德超, 孙康, 等. 香河夏季 $PM_{2.5}$ 水溶性无机离子组分特征[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(10): 2925-2933.
- [40] 苏捷. 邯郸市冬季大气污染及 $PM_{2.5}$ 化学组分的特征研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2013.
- [41] 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.
- [42] 刘子锐, 王跃思, 刘全, 等. 鼎湖山秋季大气细粒子及其二次无机组分的污染特征及来源[J]. *环境科学*, 2011, **32** (11): 3160-3166.
- [43] 陶俊, 张仁健, 董林, 等. 夏季广州城区细颗粒物 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 中水溶性无机离子特征[J]. *环境科学*, 2010, **31**(7): 1417-1424.
- [44] Clegg S L, Brimblecombe P, Wexler A S. Thermodynamic model of the system $H^+ - NH_4^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - H_2O$ at tropospheric temperatures[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, **102**(12): 2137-2154.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPY/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrite	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yan, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jinxi Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-jian, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行