

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.2
第41卷 第2期

目次

基于GAM模型分析中国典型区域网格化PM_{2.5}长期变化影响因素 南洋, 张倩倩, 张碧辉(499)

我国PCDD/Fs网格化大气排放清单 陈露露, 黄韬, 陈凯杰, 宋世杰, 高宏, 马建民(510)

成都平原PM_{2.5}中碳质组分时空分布特征与来源 史芳天, 罗彬, 张巍, 刘培川, 郝宇放, 杨文文, 谢绍东(520)

南京江北新区冬季PM_{2.5}中化学组分的昼夜变化特征及其来源解析 邱晨晨, 于兴娜, 丁铖, 时政, 张瑞芳, 侯思宇, 侯新红(529)

南京北郊四季PM_{2.5}中有机物的污染特征及来源解析 李栩婕, 施晓雯, 马嫣, 郑军(537)

长三角背景点夏季大气PM_{2.5}中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析 薛国艳, 王榕慧, 吴灿, 谢郁宁, 陈玉宝, 李杏茹, 王心培, 李大鹏, 张思, 葛双双, 丁志健(554)

2017年秋季长春市PM_{2.5}中多环芳烃的污染来源及健康风险评价 张艺璇, 曹芳, 郑涵, 张东东, 翟晓瑶, 范美益, 章炎麟(564)

京津冀及周边区域PM_{2.5}叠加沙尘重污染过程特征及预报效果分析 朱媛媛, 高愈霄, 柴文轩, 王帅, 李亮, 王威, 王光, 刘冰, 王晓彦, 李健军(574)

河南省臭氧污染特征与气象因子影响分析 齐艳杰, 于世杰, 杨健, 尹沙沙, 程家合, 张瑞芹(587)

河南省气溶胶光学特性的时空变化特征 张瑞芳, 于兴娜(600)

黑炭气溶胶质谱仪(SP-AMS)分析春季PM_{2.5}中水溶性有机气溶胶 黄雯倩, 陈彦彤, 李旭东, 赵竹子, 马帅帅, 叶招莲, 盖鑫磊(609)

南京市黑碳气溶胶时间演变特征及其主要影响因素 杨晓旻, 施双双, 张晨, 王红磊, 王振彬, 朱彬(620)

连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势 乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 赵秋月(630)

挥发性有机物污染控制方案的运行费用效能比较 羌宁, 史天哲, 缪海超(638)

西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析 丁铖, 于兴娜, 侯思宇(647)

4种动物养殖场空气中抗生素耐药菌的生物多样性及群落结构 沙云菲, 孙兴滨, 辛文鹏, 高浩泽, 程首涛, 高敏, 王旭明(656)

辽宁省2000~2030年机动车排放清单及情景分析 金嘉欣, 孙世达, 王芄, 林应超, 王婷, 吴琳, 魏宁, 常俊雨, 毛洪钧(665)

国六柴油机DPF再生时VOCs排放特性 钱枫, 薛常鑫, 许小伟, 马东, 李朋, 祝能(674)

南小水流域地表水和地下水的稳定同位素和水化学特征及其指示意义 郭亚文, 田富强, 胡宏昌, 刘亚平, 赵思晗(682)

乐安河中下游重金属时空分布特征及风险评价 余杨, 吕雅宁, 王伟杰, 渠晓东, 刘聚涛, 温春云(691)

温榆河水环境质量与浮游植物群落结构的时空变化及其相互关系 朱利英, 陈媛媛, 刘静, 王亚炜, 王春荣, 魏源送, 张育新(702)

新安江水库河口区水质及藻类群落结构高频变化 笪文怡, 朱广伟, 黎云祥, 吴志旭, 郑文婷, 兰佳, 王裕成, 许海, 朱梦圆(713)

环渤海芦苇湿地磷的吸附容量及释放风险评估 宋佳伟, 徐刚, 张扬, 吕迎春(728)

洱海藻类水华高风险期沉积物氮磷释放通量时空变化 刘思儒, 赵继东, 肖尚斌, 倪兆奎, 王圣瑞(734)

西安市降雪中DOM荧光特性和来源分析 杨毅, 韩丽媛, 刘焕武, 雷颖, 李斌, 徐会宁(743)

透水砖铺装的设施构造对运行效果的影响 张佳炜, 刘勇, 金建荣, 李田(750)

微米SiC/石墨烯复合物光催化降解罗丹明B 朱红庆, 杨兵, 魏世强, 杨静静, 张进忠(756)

锰铁改性针簇莫来石对水中BPA和EE2的去除 周秋红, 龙天渝, 何靖, 郭劲松, 高俊敏(763)

载钼磁性水热生物炭的制备及其除磷性能 宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 花昀, 唐婉莹, 朱秋蓉, 薛利红, 杨林章(773)

复合金属改性生物炭对水体中低浓度磷的吸附性能 孙婷婷, 高菲, 李莉, 黎睿, 董勇(784)

磁性硅藻土负载纳米氧化钙对水中磷酸盐吸附 徐楚天, 李大鹏, 张帅, 耿雪, 陈丽媛, 宋小君, 郭超然, 黄勇(792)

污水厂尾水受纳河段沉积物磷形态及释放风险效应 汤宁, 李如忠, 王聿庆, 何瑞亮, 刘超(801)

生物膜生态浮床对城市尾水净化特征分析 赵志瑞, 张佳瑶, 李铎, 李方红(809)

磁凝凝对市政污水中抗生素抗性基因和重金属抗性基因的削减效能 于雯超, 郑利兵, 魏源送, 王哲晓, 张鹤清, 黄光华, 焦赞仪, 吴振军(815)

四环素抗生素对污泥中四环素抗性基因丰度和表达水平的作用影响 阮晓慧, 钱雅洁, 薛罡, 高品(823)

异养硝化细菌*Pseudomonas aeruginosa* YL的脱氮过程及N₂O产生特性 杨垒, 崔坤, 任勇翔, 郭淋凯, 张志昊, 肖倩, 陈宁, 汪旭晖(831)

包埋厌氧氨氧化菌的环境因子影响特性及群落结构分析 王晓瞳, 杨宏, 苏扬, 刘旭妍(839)

包埋反硝化填料强化二级出水深度脱氮性能研究及中试应用 周亚坤, 杨宏, 王少伦, 何海超, 刘宗跃, 苏扬, 张辉(849)

厌氧时间对间歇进水-间歇曝气的好氧颗粒污泥系统影响 张杰, 王玉颖, 李冬, 曹思雨, 李帅(856)

除磷颗粒诱导的同步短程硝化反硝化除磷颗粒污泥工艺 李冬, 刘博, 王文琪, 张杰(867)

桂西南地球化学异常区农田重金属空间分布特征及污染评价 王佛鹏, 肖乃川, 周浪, 庞瑞, 宋波(876)

青藏高原表土重金属污染评价与来源解析 杨安, 王艺涵, 胡健, 刘小龙, 李军(886)

黄河三角洲不同植物群落土壤酶活性特征及影响因子分析 莫雪, 陈斐杰, 游冲, 刘福德(895)

管理措施对黄土高原油松人工林土壤水溶性碳氮及其三维荧光特征的影响 宋亚辉, 张娇阳, 刘鸿飞, 薛蕙, 李秧秧(905)

生物炭输入对不同滨岸带土壤营养元素有效态变化的影响 周慧华, 袁旭音, 熊钰婷, 韩年, 叶宏萌, 陈耀祖(914)

水热炭减少稻田氨挥发损失的效果与机制 余姗, 薛利红, 花昀, 李德天, 谢斐, 冯彦房, 孙庆业, 杨林章(922)

接种菌根真菌对湿生植物根际土壤硝化反硝化活性的影响及其微生物机制 刘焱, 王磊, 曹湛波, 段灏(932)

基于漂浮箱法和扩散模型测定淡水养殖鱼塘甲烷排放通量的比较 胡涛, 黄健, 丁颖, 孙志荣, 徐梦凡, 刘树伟, 邹建文, 吴双(941)

超高效液相色谱串联质谱法同时测定叶菜中13种抗生素 陈乾, 刘洋, 肖丽君, 邹德玉, 刘海学, 吴惠惠(952)

青菜中镉的吸收和累积对硒的响应规律 余焱, 罗丽韵, 刘哲, 付平南, 李花粉(962)

两种不同镉富集能力油菜品种耐性机制 卞建林, 郭俊梅, 王学东, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 曹柳, 成永霞, 任战红, 王杰, 周小勇(970)

可生物降解螯合剂GLDA强化三叶草修复镉污染土壤 贺玉龙, 余江, 谢世前, 李佩柔, 周宽, 何欢(979)

我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析 穆虹宇, 庄重, 李彦明, 乔玉辉, 陈清, 熊静, 郭丽莉, 江荣风, 李花粉(986)

畜禽粪便和桃树枝工业化堆肥过程中微生物群落演替及其与环境因子的关系 蔡涵冰, 冯雯雯, 董永华, 马中良, 曹慧锦, 孙俊松, 张保国(997)

4种粪便堆肥过程中抗生素的降解特性 朱为静, 朱凤香, 王卫平, 洪春来, 姚燕来(1005)

《环境科学》征订启事(553) 《环境科学》征稿简则(655) 信息(664, 755, 885)

西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析

丁铖, 于兴娜*, 侯思宇

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

摘要: 基于东亚酸沉降监测网(Acid Deposition Monitoring Network in East Asia, EANET)的湿沉降观测数据,分析了2000~2017年西安市大气降水化学特征、沉降特征以及潜在来源。结果表明,2000~2017年西安市降水pH和电导率的变化分别呈上升和下降趋势;大气降水中离子平均浓度大小依次为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$,其中 SO_4^{2-} 浓度占总离子的比值由2000年的38.6%降低到2017年的27.9%。近年来的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的比值表明,西安市大气污染物排放类型有由燃煤型向混合型转变的趋势。近十几年来 SO_4^{2-} 的沉降量整体呈下降趋势,与Mann-Kendall检验所得结果基本一致。西安市大气降水中氮和硫的沉降量分别为 $16.89 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 和 $33.52 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$,并且 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 为西安市大气活性氮的主要沉降成分。机动车排放既是 SO_4^{2-} 的主要贡献者,又是 NO_3^- 的主要贡献者,对 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的贡献占比分别为15.43%和72.99%。对 NH_4^+ 贡献最大的是农业源,占比达到75.47%。

关键词: 西安;大气降水;化学特征;沉降特征;潜在来源

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)02-0647-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201907221

Pollution and Deposition Characteristics of Precipitation and Its Source Apportionment in Xi'an City

DING Cheng, YU Xing-na*, HOU Si-yu

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

Abstract: Chemical and deposition characteristics as well as potential sources of precipitation in Xi'an from 2000 to 2017 were analyzed based on the acid deposition monitoring network in East Asia (EANET). The pH of precipitation showed increasing trends, whereas the conductivity of precipitation showed decreasing trends between 2000 and 2017 in Xi'an. The decreasing order of ion concentration in precipitation was as follows: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. The percentage of SO_4^{2-} in the total ion concentration decreased from 38.6% in 2000 to 27.9% in 2017. The ratio of SO_4^{2-} to NO_3^- in recent years indicated that the type of pollutant in Xi'an changed from the coal-burning type to the mixed type. The deposition of SO_4^{2-} in precipitation had a declining trend, which was consistent with the results of the Mann-Kendall test. Nitrogen and sulphur depositions in precipitation were $16.89 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ and $33.52 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$, respectively, and ammonium nitrogen ($\text{NH}_4^+ \text{-N}$) was the main deposition component of atmospheric active nitrogen in the precipitation of Xi'an. Vehicle emissions were the major contributors to SO_4^{2-} (15.43%) and NO_3^- (72.99%). NH_4^+ originated mainly from agriculture sources, and the percentage reached up to 75.47%.

Key words: Xi'an; atmospheric precipitation; chemical characteristic; deposition characteristic; potential source

大气降水是清除大气污染物的一种重要手段^[1],也是为陆地和水生生态系统提供必需营养物的一种途径。在清除过程中,降水的化学组分、pH值和电导率等化学特征会发生改变,所以研究化学特征能够间接了解大气污染状况。由于大气中各种污染物超过负荷,世界大部分地区的雨水已被污染^[2]。这种污染会导致土壤和水的酸化、森林衰退和水体富营养化等一系列生态问题^[3~5]。

国际上对大气降水化学组分研究开始于20世纪40年代,而我国开始于20世纪70年代末^[6]。目前,国内学者对京津冀^[7]、华东^[8]、长三角^[9]和珠三角^[10]地区的大气降水化学组分及其来源已经有了较多的研究,然而对西北地区的研究偏少。西安是我国西北地区最大的城市,由于特殊的地理位置、工业的快速发展以及城市的扩张,使西安成为我国

大气污染较严重的城市之一。Shen等^[11]发现2009年西安降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为主要酸性污染物, NH_4^+ 和 Ca^{2+} 为主要碱性阳离子;Lu等^[12]分析出2010年春季西安降水中主要离子 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 占总离子的88%;Wang等^[13]指出了西安2015年人为排放是降雨中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 最大的贡献源,占比分别为61.9%、65.3%和70.5%。但以上对大气降水的研究时间均较短且较早,难以全面反映西安大气污染变化规律以及污染现状。本研究分析了2000~2017年西安市大气降水

收稿日期: 2019-07-25; 修订日期: 2019-09-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41775154);江苏省“六大人才高峰”项目(JNHB-057)

作者简介: 丁铖(1993~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气化学, E-mail: 3156713628@qq.com

* 通信作者, E-mail: xnyu@nuist.edu.cn

化学特征以及沉降特征,并通过正交矩阵分析法(PMF)解析了大气降水中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的主要来源,以期有效应对西安大气污染提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 数据来源及质量保证

本研究观测地点位于西安市环境监测站(“市站”, $34^\circ 14' 33'' \text{N}$, $108^\circ 57' 10'' \text{E}$),其海拔419 m,周围主要为住宅区、商业区和交通路线。从2000年1月到2017年12月市站的月降水量、电导率、pH和离子记录数据来源于东亚酸沉降监测网络(EANET)。该网站作为一项政府间倡议于1998年开始运行,旨在就东亚酸沉降问题的状况达成共识,为各级决策提供有效依据,以预防和减少对环境的不良影响。

酸沉降监测周期为24 h,从上午09:00至次日上午09:00。样品采集后现场测定样品的电导率和pH,将剩余的样品收集在专用的酸雨取样瓶中,放于4℃的冰箱中储存。在用离子色谱分析降雨离子组成时,校准每次至少绘制5个浓度点的曲线,每次实验测量空白样品,并选择实际样品量的5%进行平行双份测量,以确保数据准确性。测量、取样、化学分析、数据完整性、质量控制和质量保证等详细内容请参考东亚酸沉降监测网络网站(<https://monitoring.eanet.asia/document/public/index>)。

1.2 Mann-Kendall 趋势检验法

Mann-Kendall 趋势检验法是一种用于气象水文领域趋势判断的非参数统计检验方法^[14]。设具有 n 个样本量的时间序列 x , 时间顺序为 x_1, x_2, \dots, x_n , 将其构造为一秩序列:

$$d_k = \sum_{i=1}^k r_i \quad (k = 2, 3, \dots, n) \quad (1)$$

假定原序列随机独立,统计量 d_k 的均值和方差如下:

$$E(d_k) = k(k-1)/4 \quad (2)$$

$$\text{var}(d_k) = k(k-1)(2k+5)/72 \quad (3)$$

式中, $E(d_k)$ 为 d_k 的均值, $\text{var}(d_k)$ 为 d_k 的方差,将 d_k 标准化得统计量 UF_k ,其定义为:

$$\text{UF}_k = [d_k - E(d_k)] / \sqrt{\text{var}(d_k)} \quad (4)$$

按时间序列逆序 x_n, x_{n-1}, \dots, x_1 ,再重复上述过程,同时使

$$\text{UB}_k = -\text{UF}_k \quad (k = n, n-1, \dots, 0) \quad (5)$$

用 UF_k 和 UB_k 分别组成UF和UB曲线。设定显

著性水平 $\alpha = 0.05$,则统计量UF和UB的临界值均为 ± 1.96 。当统计量UF大于0,表明序列呈上升趋势。反之,序列呈下降趋势。当其超过临界值 ± 1.96 时,表明上升或下降趋势显著。若UF与UB两条曲线相交于一点,则该点所对应的时间为突变开始时间。

1.3 PMF 受体模型

作为受体模型,PMF 现已广泛用于大气环境颗粒物的源解析^[15]。基于正定矩阵因子模型(PMF),美国环境保护署(EPA)开发了PMF 5.0软件^[16]。它将给定的数据集分解为两个矩阵,即源成分谱矩阵(F)和源贡献矩阵(G)。PMF表达式如下^[17]:

$$X = GF + E \quad (6)$$

式中, X 为受体点位各组分浓度矩阵, E 为残差矩阵。PMF运行之前需提供两组数据,分别为浓度数据和不确定值数据。不确定值计算如下^[18]:

$$\text{UNC} = 0.05X + \text{MLD} \quad (7)$$

式中,UNC为各离子的不确定值, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;MLD为各离子的检测限, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;X为各离子的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验所使用的离子分析仪器为美国戴安公司的Dionex ics-5000, Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的检测限分别为0.05、0.05、0.05、0.05、0.05、0.01、0.05和0.05 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 大气降水化学特征

2.1.1 大气降水 pH 和电导率特征

2000~2017年西安市大气降水pH及电导率年际变化如图1所示,可以看出,西安市大气降水pH在5.0~7.0之间变化,其中2005~2007年大气降水pH均小于5.6,分别为5.41、5.56和5.52。自2007年以后,大气降水pH值呈明显上升趋势,说明

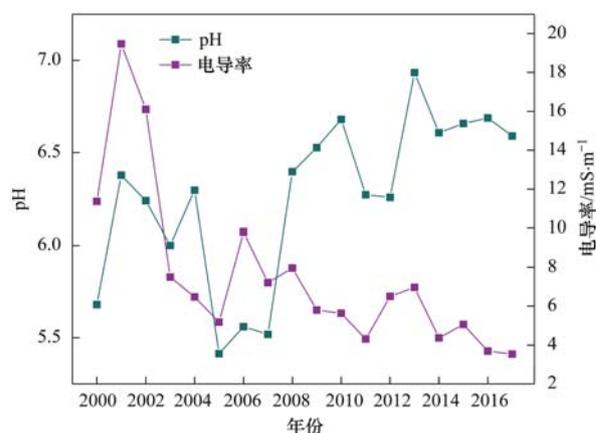


图1 西安市2000~2017年大气降水pH和电导率变化
Fig. 1 Changes of pH and conductivity in precipitation in Xi'an City from 2000 to 2017

西安市大气降水酸化问题得到改善. 2000~2017年西安市大气降水的电导率变化在 $3.69 \sim 19.5 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ 之间, 其中最高电导率出现在 2001 年. 自 2003 年以来, 西安市的降水电导率整体呈下降趋势, 并在 2017 年达到最低值, 表明西安市大气降水的污染情况明显好转. 值得注意的是, 尽管 2000~2002 年期间降水没有出现酸化 ($\text{pH} > 5.6$), 但该期间出现的高电导率值说明了降水污染较为严重.

2.1.2 大气降水中无机水溶性离子分析

表 1 为西安市大气降水中主要离子化学组成. 可以发现, 2000~2017 年西安市降水离子浓度由高到低顺序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. 其中降水中最主要的水溶性离子是 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} , 平均浓度分别高达 $416.8 \text{ } \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $392.8 \text{ } \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别占总离子浓度的 33.5% 和 31.5%. 大气降水阴离子中 NO_3^- 浓度仅次于 SO_4^{2-} , 占总离子浓度的 5.3%, 表明硝酸盐和硫酸盐是该地区主要的酸性物质. NH_4^+ 在阳离子中位居第二, 占阳离子总量的 24.8%; NH_4^+ 和 Ca^{2+} 成为中和酸性物质的主要离子. Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} 平均浓度分别为 51.7、63.7、31.0 和 $47.0 \text{ } \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别占总离子浓度的 4.2%、5.1%、2.5% 和 3.8%. 通常

$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 大于 3, 认为污染物排放类型为燃煤型; 介于 0.5 和 3 之间, 认为污染物排放类型为混合型; 小于 0.5 时, 认为污染物排放类型为燃油型^[19]. 西安 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 在 2000~2017 年期间变化较大, 最近几年该比值总体均介于 0.5 和 3 之间, 表明西安市大气污染物排放类型由燃煤型向混合型转变的趋势. $([\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+])/([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ 大于 1 (除 2002 年和 2007 年), 表明西安市降水酸度除了 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 外还受到碳酸以及有机酸的影响^[20].

西安市与其它地区大气降水中的水溶性离子浓度相比(表 2), 总离子浓度与同位于我国北方的北京、天津、太原相似, 均处于较高水平; 而与位于南方的贵阳、桂林和池州相比, 西安市降水总离子浓度是它们的 1.3~1.8 倍, 说明南方城市降水污染情况比西安市要好. 这主要是与南、北方的气候、地理环境和能源结构不同所致. 值得注意的是, 西安市降水中 SO_4^{2-} 浓度高于池州, 与桂林相近, 但低于北京、天津、太原和贵阳; 而 Ca^{2+} 浓度北方城市要比南方高, 反映了风沙扬尘对降水中离子的极大影响. 此外, 北方的北京、天津、太原和西安降水中 NH_4^+ 要高于南方的贵阳、桂林和池州, 这主要与北方这 4 座城市 NH_3 排放量高有关^[21].

表 1 西安市大气降水中主要的水溶性离子/ $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 Major water-soluble ions in precipitation in Xi'an City/ $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$

年份	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$([\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+])/([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$
2000	712.0	87.0	49.0	420.8	44.1	26.5	458.2	47.2	1.10	8.18
2001	939.4	153.5	81.3	255.0	164.2	42.2	1350.4	97.0	1.47	6.12
2002	1699.4	149.6	348.8	202.6	245.7	40.5	958.4	135.8	0.63	11.4
2003	405.6	68.0	83.3	144.0	69.2	18.7	516.8	67.0	1.40	5.96
2004	345.2	61.7	36.1	145.7	19.1	9.6	294.6	30.6	1.08	5.59
2005	251.2	12.1	34.4	77.2	16.1	15.4	214.0	26.4	1.11	20.8
2006	547.4	81.7	35.8	167.3	45.2	18.0	601.4	56.6	1.22	6.70
2007	366.8	75.9	39.9	205.9	15.6	19.3	232.6	42.8	0.99	4.83
2008	382.2	40.2	33.6	164.4	24.4	13.3	299.2	90.8	1.10	9.51
2009	272.0	57.7	26.2	169.0	13.4	10.2	276.0	24.8	1.35	4.72
2010	200.0	41.0	22.9	187.0	7.3	32.4	210.0	22.0	1.65	4.88
2011	220.0	17.5	10.7	60.8	17.7	13.4	182.0	19.8	1.02	12.6
2012	219.0	49.4	16.0	109.0	5.6	5.7	255.0	7.0	1.36	4.43
2013	281.0	35.6	50.8	238.0	138.0	28.1	650.0	109.0	2.80	7.90
2014	225.0	98.0	21.1	170.0	126.0	251.0	185.0	23.6	1.10	2.30
2015	166.0	71.9	17.8	195.0	113.0	5.3	179.0	18.4	1.57	2.30
2016	125.0	62.8	14.4	118.0	53.6	3.8	70.0	4.0	1.00	1.99
2017	145.0	25.2	8.9	147.0	28.7	4.6	137.0	22.4	1.67	5.75
平均值	416.8	66.0	51.7	176.5	63.7	31.0	392.8	47.0	1.31	6.99

2.1.3 趋势分析

应用 Mann-Kendall 趋势检验评估 2000~2017 年西安市 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 浓度变化趋势. 图 2 显示了连续 216 个月 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的 UF 和 UB 以及 0.05 的显著性水平线. 从中可知, 西安市大气降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度变化相似, 2000~2017 年

基本上呈现下降趋势, 2002~2003 年期间大部分月份呈现上升趋势, 在 2001~2004 年期间均出现 4 个突变点. 西安市 SO_4^{2-} 浓度下降主要是由于西安市 1999 年实施“煤改气工程”^[28], 以及我国在“十一五”规划(2006~2010 年)和“十二五”规划(2011~2015 年)实施的二氧化硫减排^[29]. NO_3^- 浓度下降是

因为我国在“十二五”规划(2011~2015年)采取
NO_x 控制措施^[30]. NH₄⁺ 浓度 2000~2017 年呈现下

降趋势,Wang 等^[13]的研究发现 2015 年西安降水中
NH₄⁺ 浓度与 2009 年相比下降了 2.9%.

表 2 其它城市降水中各水溶性离子浓度/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

地区	研究年份	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	文献
北京	2001~2005	157.00	106.00	34.90	236.00	22.50	13.80	104.50	24.20	[22]
天津	2001~2013	172.00	105.00	50.00	174.00	35.00	14.00	153.00	20.50	[23]
太原	2011~2013	149.60	99.20	31.00	140.90	22.40	10.50	132.45	21.10	[24]
贵阳	2008~2009	132.82	7.31	20.72	112.79	13.90	9.61	91.45	5.25	[25]
桂林	2008~2011	108.29	61.02	26.90	86.79	14.84	8.86	73.79	8.21	[26]
池州	2011~2012	89.00	10.30	14.10	38.20	3.10	3.30	94.50	2.85	[27]

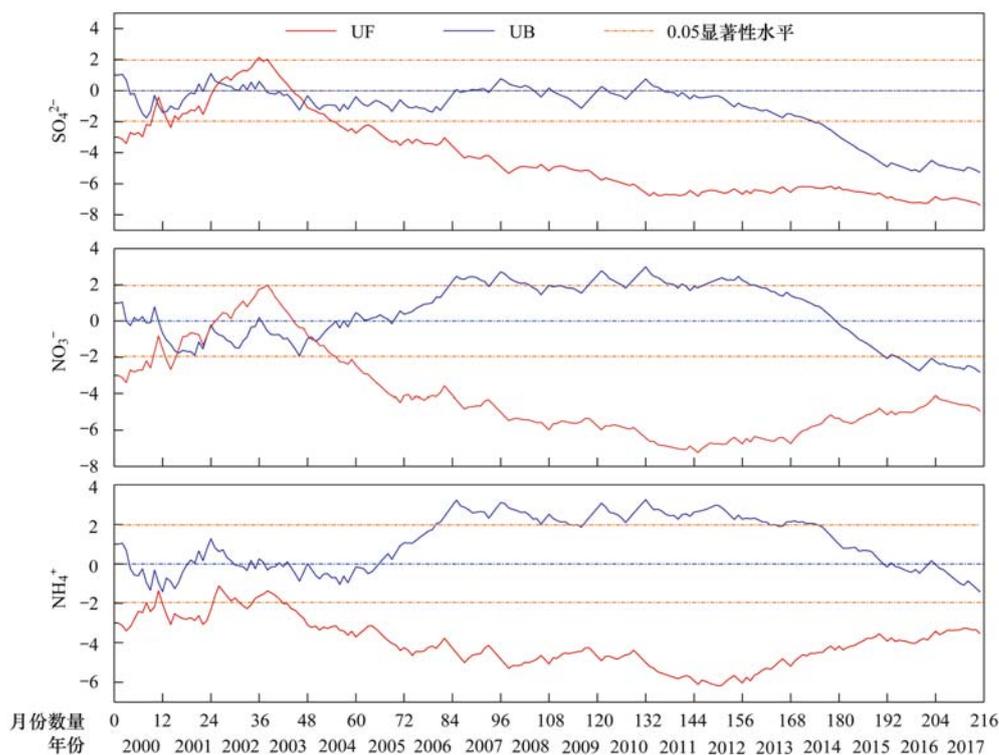


图 2 西安市 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 的 Mann-Kendall 检验曲线

Fig. 2 Mann-Kendall test curves of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ in Xi'an City from 2000 to 2017

2.2 湿沉降量特征分析

2.2.1 时间变化特征分析

图 3 给出了西安市 2000~2017 年大气降水中 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 和 Ca²⁺ 沉降量的年际变化. 可以看出,大气降水中 SO₄²⁻ 年均沉降量高于其它 3 种离子,并于 2002 年达到最高 [284.69 kg·(hm²·a)⁻¹]. 2002 年以后,SO₄²⁻ 的沉降量整体呈下降趋势,与 Mann-Kendall 检验所得结果相一致. 2016 年的 SO₄²⁻ 沉降量降到最低,其值仅为 2002 年的 8.7%. 2000~2017 年西安市降水中 NO₃⁻、NH₄⁺ 和 Ca²⁺ 沉降量分别在 3.82~53.71、7.70~42.35 和 5.80~131.62 kg·(hm²·a)⁻¹ 之间变化,并且它们的变化趋势总体基本一致. 降水中 Cl⁻、K⁺、Na⁺ 和 Mg²⁺ 与上述 4 种离子相比,沉降量较小,基本上均在 10 kg·(hm²·a)⁻¹ 以内

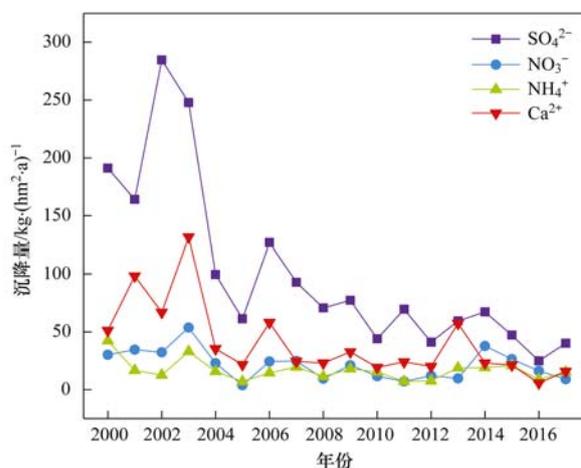


图 3 大气降水中 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 和 Ca²⁺ 沉降量年际变化

Fig. 3 Interannual variations of SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, and Ca²⁺ deposition in atmospheric precipitation

变化。

2.2.2 氮沉降和硫沉降

硫和氮主要以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的形式沉降到地表, 导致自然植被的破坏和土壤酸化等环境问题^[31]。图 4 为西安市降水中氮和硫沉降量的年际变化。可以看出, 2000~2013 年西安市降水中硫的沉降量高于氮的沉降量, 尤其在 2000~2006 年硫沉降量是氮沉降量的 3.21 倍; 但 2014 年以后, 这种变化趋势发生了改变, 含氮化合物的沉降量略高于含硫的沉降量, 这主要与二氧化硫的减排有关。2000~2017 年西安市大气降水含氮物质的沉降量在 $6.36 \sim 39.75 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 之间变化, 含氮化合物的平均沉降量为 $16.89 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$, 高于我国的平均值 $9.88 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ^[32], 表明西安市降水中氮污染较严重。

NH_4^+ 的来源包括从肥料、人类和动物粪便中挥发出的 NH_3 发生反应所生成, 大气中的 NH_4^+ 主要与农业活动密切相关; 而 NO_3^- 的来源主要是从发电厂、汽车和生物质燃烧的化石燃料燃烧中排放的 NO_x , 与工业活动密切相关。因此, 湿沉降中的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ 在很大程度上反映了大气中活性氮的主要来源, 当 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ 大于 1 时, 说明活性氮主要来源于农业活动, 若比值小于 1, 则活性氮主要来源于工业活动^[33]。图 5 给出了西安市 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的沉降量以及 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的年际变化。很显然, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 为西安市活性氮的主要沉降成分。 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的平均沉降量分别为 $13.14 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 和 $4.86 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 。值得注意的

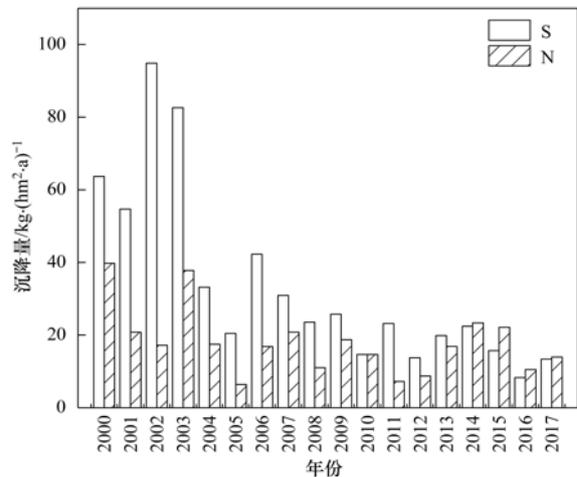


图 4 西安市大气降水氮和硫沉降量的年际变化

Fig. 4 Interannual variation of nitrogen and sulfur deposition in atmospheric precipitation in Xi'an City

是, 二者的平均比值为 3.31, 高于我国的平均水平 (1.22)^[34], 表明农业活动为西安市大气活性氮的主要来源。

2.3 主要离子来源分析

2.3.1 离子相关性分析

为了确定大气降水中离子之间的联系, 计算了降水中离子组分之间的相关系数 (表 3)。其中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 相关系数均不高 (均低于 0.5), 而国内大部分研究 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 相关系数均较高, 如许肖云等^[35] 计算出 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 之间相关系数分别为 0.752 和 0.598, 表明西安市大气降水中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 以及 NO_3^- 和 NH_4^+ 主要来源都不同。 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相关

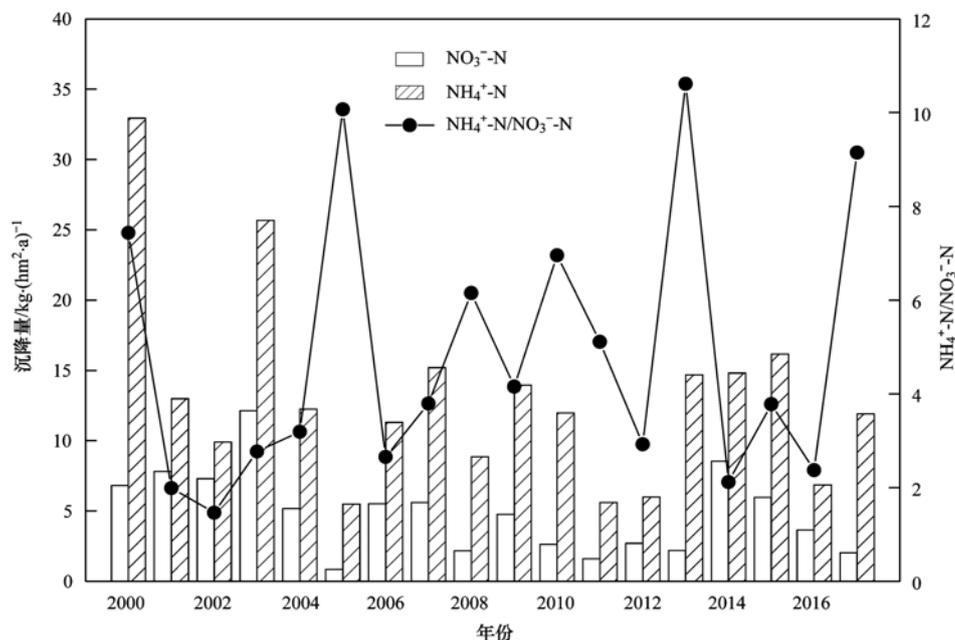


图 5 西安市大气降水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的沉降量以及 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的年际变化

Fig. 5 Annual variation of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ and $\text{NO}_3^- \text{-N}$, and $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ in atmospheric precipitation in Xi'an City

性较好,相关系数为 0.78,这是由于它们的前体物(SO_2 和 NO_x) 的来源相同(化石燃料燃烧)以及它们在雨水和空气传播颗粒中的化学行为的相似性^[36]. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 相关系数达到 0.80,说明 Ca^{2+}

和 Mg^{2+} 有共同的来源,这个来源可能为扬尘源或土壤源^[37]. Na^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 相关系数都较高,说明雨水中的 Na^+ 可能以 Na_2SO_4 、 NaNO_3 和 NaCl 等形式存在^[38].

表 3 西安市大气降水中水溶性离子相关系数¹⁾

Table 3 Correlation coefficients of water-soluble ions in atmospheric precipitation in Xi'an City

	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
SO_4^{2-}	1							
NO_3^-	0.78 **	1						
NH_4^+	0.41 *	0.50 *	1					
Cl^-	0.92 **	0.64 **	0.20	1				
Na^+	0.71 **	0.74 **	0.32	0.75 **	1			
K^+	0.03	0.33	0.09	0.03	0.35	1		
Ca^{2+}	0.79 **	0.74 **	0.43 *	0.61 **	0.70 **	0.01	1	
Mg^{2+}	0.76 **	0.52 *	0.39	0.73 **	0.70 **	0.00	0.80 **	1

1) * 表示 0.05 水平上显著相关(单尾); ** 表示 0.01 水平上显著相关(单尾)

2.3.2 PMF 受体模型源解析

通过 8 种离子的浓度数据的源解析,最终得出这 8 种水溶性离子存在 5 个来源,图 6 为湿沉降样品中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 这 3 种离子预测值与观测值的比较,3 种离子的预测值与观测值高度匹配,表明 PMF 运行结果较好.从解析结果(图 7)可知,因子 1 中 Cl^- 载荷最大,其次是 Na^+ ,分别贡献了总量的 97.17% 和 55.89%, Cl^- 和 Na^+ 都为海盐的组成离子,故因子 1 可认为是海盐.海盐主要来自于海洋,而西安处于中国内陆,西安所出现的海盐可能受东北风的长途输送的影响.因子 2 中 Ca^{2+} 载荷最大,其次是 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ ,分别贡献了总量的 74.02%、61.09%、47.50% 和 41.94%, Ca^{2+} 、 Na^+ 、

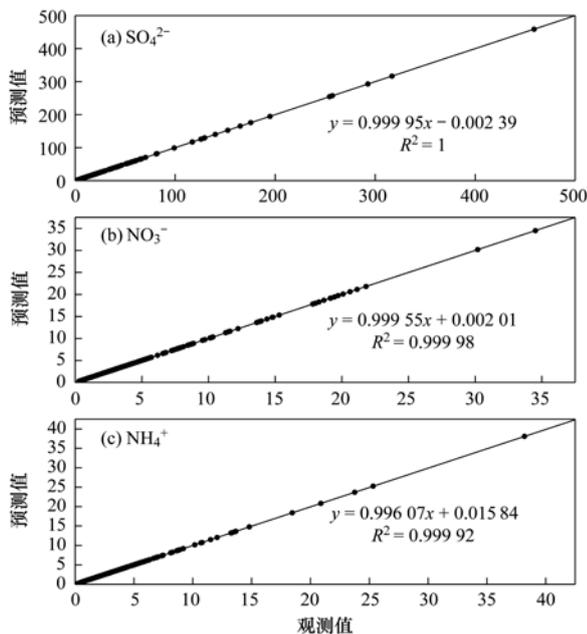


图 6 湿沉降样品中 PMF 预测值与观测值的比较

Fig. 6 Comparison of predicted PMF and observed values in wet deposition samples

K^+ 和 Mg^{2+} 为扬尘的示踪元素^[39],故因子 2 可代表扬尘.因子 3 中 NH_4^+ 载荷最大,贡献了总量的 75.47%, NH_4^+ 与农田里所施用硫酸铵、硝酸铵等氮肥有关^[40],故因子 3 代表农业源.因子 4 中 SO_4^{2-} 载荷最大,贡献了总量的 67.52%, SO_4^{2-} 主要来源于煤炭等化石燃料燃烧所释放的 SO_2 转化而成^[41],故认为因子 4 可能为化石燃料燃烧.因子 5 中 NO_3^- 载荷较为突出,贡献了总量的 72.99%, NO_x 与机动车排放有关,而 NO_3^- 主要来自于 NO_x 二次转化^[42],故可认为因子 5 为机动车排放.

PMF 解析的 8 种水溶性离子存在 5 个来源,各源对主要水溶性离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的贡献率如图 8 所示. SO_4^{2-} 来源于扬尘 (5.24%)、农业 (11.81%)、化石燃料燃烧 (67.52%) 和机动车排放 (15.43%). NO_3^- 来源于海盐 (0.98%)、扬尘

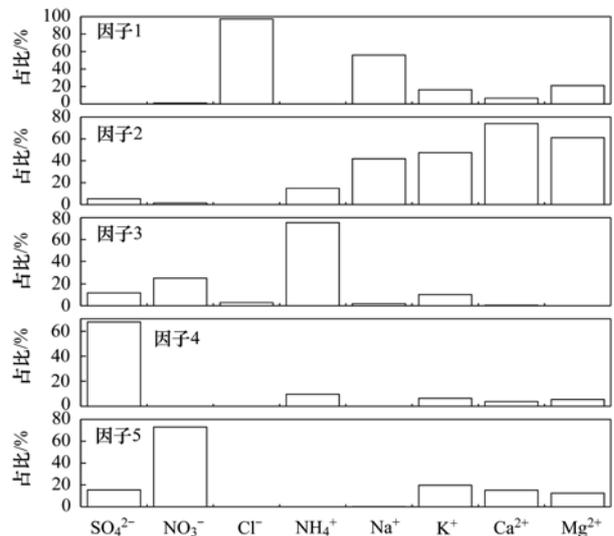


图 7 大气降水中水溶性无机离子 PMF 源解析结果

Fig. 7 Analytical results of PMF source of water-soluble inorganic ions in atmospheric precipitation

(1.41%)、农业 (24.61%) 和机动车排放 (72.99%)。NH₄⁺ 来源于扬尘 (14.89%)、农业 (75.47%) 和化石燃料燃烧 (9.64%)。

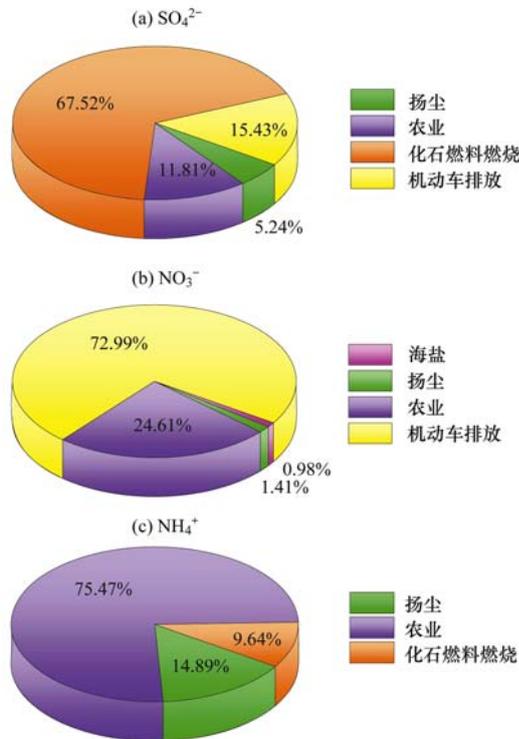


图8 各源对西安市大气降水中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 的贡献率

Fig. 8 Contribution rate of sources to SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ in atmospheric precipitation in Xi'an City

3 结论

(1) 2000 ~ 2017 年西安市降水 pH 整体处于上升趋势, 仅在 2005 ~ 2007 年大气降水出现酸化; 降水电导率整体呈下降趋势, 表明西安市大气降水的污染情况明显好转。

(2) 西安市水溶性离子中以 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 和 Ca²⁺ 为主, 平均浓度分别为 416.8、66.0、176.5 和 392.8 μeq·L⁻¹; 2000 ~ 2017 年西安市大气降水中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 浓度整体呈下降趋势。

(3) 西安市大气降水中氮和硫的沉降量分别为 16.89 kg·(hm²·a)⁻¹ 和 33.52 kg·(hm²·a)⁻¹, 2000 ~ 2013 年硫的沉降量高于氮的沉降量, 而 2014 ~ 2017 年的结果则相反; NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 的平均比值为 3.31, 高于我国的平均水平。

(4) 化石燃料燃烧、机动车排放和农业分别是西安大气降水中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 的主要贡献者, 占比分别为 67.52%、72.99% 和 75.47%。

致谢: 感谢东亚酸沉降监测网为本文提供数据和资料。

参考文献:

[1] Migliavacca D, Teixeira E C, Wiegand F, *et al.* Atmospheric

precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(10): 1829-1844.

[2] Meng Y, Zhao Y L, Li R, *et al.* Characterization of inorganic ions in rainwater in the megacity of Shanghai: spatiotemporal variations and source apportionment [J]. *Atmospheric Research*, 2019, **222**: 12-24.

[3] 段雷, 周益, 杨永森, 等. 酸化及化学修复剂对森林土壤有机质淋溶的影响 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 440-445.

Duan L, Zhou Y, Yang Y S, *et al.* Effects of acidification and liming on organic matter leaching in forest soil [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(2): 440-445.

[4] 唐先干, 杨金玲, 张甘霖. 皖南山区降水酸性特征与元素沉降通量 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(2): 356-361.

Tang X G, Yang J L, Zhang G L. Acidity characteristics and element flux of rainwater in the hilly area of South Anhui, China [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(2): 356-361.

[5] Camargo J A, Alonso Á. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment [J]. *Environment International*, 2006, **32**(6): 831-849.

[6] 汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 等. 长江源区大气降水化学特征及离子来源 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4431-4439.

Wang S Y, He X B, Wu J K, *et al.* Chemical characteristics and ionic sources of precipitation in the source region of the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4431-4439.

[7] 孙倩, 霍铭群, 刘兆荣, 等. 北京大气降水化学特征研究 [A]. 见: 第 12 届全国离子色谱学术报告论文集 [C]. 厦门: 中国仪器仪表学会, 2008. 74-78.

[8] Niu Y W, Li X L, Huang Z, *et al.* Chemical characteristics and possible causes of acid rain at a regional atmospheric background site in Eastern China [J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2017, **10**(8): 971-980.

[9] 刘贵荣, 汪伟峰, 周军, 等. 宁波市“十二五”与“十一五”期间酸雨污染特征变化趋势分析 [J]. *中国环境监测*, 2018, **34**(3): 39-44.

Liu G R, Wang W F, Zhou J, *et al.* Analysis on the trend of acid rain characteristics during “Eleventh Five-Year” and “Twelfth Five-Year” period in Ningbo [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2018, **34**(3): 39-44.

[10] Zhou X D, Xu Z F, Liu W J, *et al.* Chemical composition of precipitation in Shenzhen, a coastal mega-city in South China: influence of urbanization and anthropogenic activities on acidity and ionic composition [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **662**: 218-226.

[11] Shen Z X, Zhang L M, Cao J J, *et al.* Chemical composition, sources, and deposition fluxes of water-soluble inorganic ions obtained from precipitation chemistry measurements collected at an urban site in Northwest China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14**(11): 3000-3008.

[12] Lu X W, Li L Y, Li N, *et al.* Chemical characteristics of spring rainwater of Xi'an City, NW China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(28): 5058-5063.

[13] Wang L Q, Shen Z X, Lu D, *et al.* Water-soluble components in rainwater over Xi'an in northwest China: source apportionment and pollution controls effectiveness evaluation [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, **10**(2): 395-403.

[14] Yadav S, Deb P, Kumar S, *et al.* Trends in major and minor meteorological variables and their influence on reference evapotranspiration for mid Himalayan region at east Sikkim, India [J]. *Journal of Mountain Science*, 2016, **13**(2): 302-315.

- [15] Li L, Lai W, Pu J G, *et al.* Polar organic tracers in PM_{2.5} aerosols from an inland background area in Southwest China: correlations between secondary organic aerosol tracers and source apportionment[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **69**: 281-293.
- [16] 康宝荣, 刘立忠, 刘焕武, 等. 关中地区细颗粒物碳组分特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(8): 3431-3437.
Kang B R, Liu L Z, Liu H W, *et al.* Pollution characteristics and sources of carbonaceous components in PM_{2.5} in the Guanzhong Area [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(8): 3431-3437.
- [17] 王成龙, 邹欣庆, 赵一飞, 等. 基于 PMF 模型的长江流域水体中多环芳烃来源解析及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2016, **37**(10): 3789-3797.
Wang C L, Zou X Q, Zhao Y F, *et al.* Source apportionment and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from Yangtze River, China: based on PMF model [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(10): 3789-3797.
- [18] 张玉欣, 安俊琳, 林旭, 等. 南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估[J]. *环境科学*, 2017, **38**(1): 1-12.
Zhang Y X, An J L, Lin X, *et al.* Source apportionment of volatile organic compounds and health assessment of benzene series in Northern Suburb of Nanjing in winter [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 1-12.
- [19] 马琳. 上海市降水中水溶性离子组成特征及源解析研究[D]. 上海: 复旦大学, 2011. 31-32.
Ma L. Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in precipitation over Shanghai, China [D]. Shanghai: Fudan University, 2011. 31-32.
- [20] 杨懂艳, 李秀金, 陈圆圆, 等. 北京市湿沉降特征分析[J]. *环境科学*, 2011, **32**(7): 1867-1873.
Yang D Y, Li X J, Chen Y Y, *et al.* Characteristics of chemical compositions of precipitation in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(7): 1867-1873.
- [21] 张苗云, 王世杰, 张迎, 等. 金华市大气降水的化学组成特征及来源解析[J]. *中国环境监测*, 2007, **23**(6): 86-92.
Zhang M Y, Wang S J, Zhang Y, *et al.* Analysis on the origin and characteristics of chemical composition of precipitation in Jinhua[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2007, **23**(6): 86-92.
- [22] Yang F, Tan J, Shi Z B, *et al.* Five-year record of atmospheric precipitation chemistry in urban Beijing, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(4): 2025-2035.
- [23] 陈魁, 肖致美, 李鹏, 等. 天津市大气降水化学组分变化趋势及来源研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(4): 956-964.
Chen K, Xiao Z M, Li P, *et al.* Trend and sources of chemical composition of atmospheric precipitation in Tianjin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(4): 956-964.
- [24] 郭晓方, 崔阳, 王开扬, 等. 近3年太原市夏季降水的化学特征研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 388-395.
Guo X F, Cui Y, Wang K Y, *et al.* Chemical characteristics of 3-year atmospheric precipitation in summer, Taiyuan [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 388-395.
- [25] 肖红伟, 肖化云, 王燕丽. 贵阳大气降水化学特征及来源分析[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(12): 1590-1596.
Xiao H W, Xiao H Y, Wang Y L. Chemical characteristics and source apportionment of precipitation in Guiyang [J]. *China Environmental Science*, 2010, **30**(12): 1590-1596.
- [26] Yu S, Kuo Y M, Du W Y, *et al.* The hydrochemistry properties of precipitation in karst tourism city (Guilin), Southwest China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **74**(2): 1061-1069.
- [27] Xu Z F, Wu Y, Liu W J, *et al.* Chemical composition of rainwater and the acid neutralizing effect at Beijing and Chizhou city, China[J]. *Atmospheric Research*, 2015, **164-165**: 278-285.
- [28] 孙根年, 吴晓娟, 周立花. 西安大气 SO₂/NO_x 污染时空变化的分析[J]. *干旱区资源与环境*, 2006, **20**(5): 99-103.
Sun G N, Wu X J, Zhou L H. Analysis on temporal and spatial changes of SO₂/NO_x in Xi'an City during 1991-2002 [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2006, **20**(5): 99-103.
- [29] Luo X S, Pan Y P, Goulding K, *et al.* Spatial and seasonal variations of atmospheric sulfur concentrations and dry deposition at 16 rural and suburban sites in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **146**: 79-89.
- [30] Zhao B, Wang S X, Wang J D, *et al.* Impact of national NO_x and SO₂ control policies on particulate matter pollution in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 453-463.
- [31] Qiao X, Du J, Kota S H, *et al.* Wet deposition of sulfur and nitrogen in Jiuzhaigou National Nature Reserve, Sichuan, China during 2015-2016: possible effects from regional emission reduction and local tourist activities [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **233**: 267-277.
- [32] Lü C Q, Tian H Q. Spatial and temporal patterns of nitrogen deposition in China: synthesis of observational data [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, **112**(D22): D22S05, doi: 10.1029/2006JD007990.
- [33] Zhu J X, He N P, Wang Q F, *et al.* The composition, spatial patterns, and influencing factors of atmospheric wet nitrogen deposition in Chinese terrestrial ecosystems [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **511**: 777-785.
- [34] Liu L, Zhang X Y, Lu X H. The composition, seasonal variation, and potential sources of the atmospheric wet sulfur (S) and nitrogen (N) deposition in the southwest of China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(7): 6363-6375.
- [35] 许肖云, 张乘燕, 杨永安, 等. 近10年来遂宁市大气降水化学组分特征及来源分析[J]. *环境科学与技术*, 2017, **40**(S1): 163-169.
Xu X Y, Zhang C Y, Yang Y A, *et al.* Analysis on characteristic and source of chemical composition of precipitation in Suining for the past ten years [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **40**(S1): 163-169.
- [36] Al-Khashman O A. Ionic composition of wet precipitation in the Petra Region, Jordan [J]. *Atmospheric Research*, 2005, **78**(1-2): 1-12.
- [37] 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.
- [38] 肖红伟, 肖化云, 张忠义, 等. 西沙永兴岛大气降水化学特征及来源分析[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(11): 3237-3244.
- [39] Xiao H W, Xiao H Y, Zhang Z Y, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Yongxing Island [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(11): 3237-3244.
- [39] Sharma S K, Mandal T K, Jain S, *et al.* Source Apportionment of PM_{2.5} in Delhi, India Using PMF Model [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, **97**(2):

- 286-293.
- [40] 徐敬, 张小玲, 徐晓斌, 等. 上甸子本底站湿沉降化学成分变化与来源解析[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(5): 1001-1006.
- Xu J, Zhang X L, Xu X B, *et al.* Variations and source identification of chemical compositions in wet deposition at Shangdianzi background station [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **28**(5): 1001-1006.
- [41] 张伟, 姬亚芹, 张军, 等. 辽宁省典型城市道路尘 PM_{2.5} 成分谱研究[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(2): 412-417.
- Zhang W, Ji Y Q, Zhang J, *et al.* Study on the road dust source profile of PM_{2.5} in Liaoning Province typical cities [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(2): 412-417.
- [42] 施双双, 王红磊, 朱彬, 等. 冬季临安大气本底站气溶胶来源解析及其粒径分布特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(10): 4024-4033.
- Shi S S, Wang H L, Zhu B, *et al.* Source apportionment and size distribution of aerosols at Lin'an atmosphere regional background Station during winter [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4024-4033.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性, 论点明确, 文字精炼, 数据可靠. 全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献). 国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示). 作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjxx.ac.cn)进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写. 论文各部分的排列顺序为: 题目; 作者姓名; 作者工作单位、地址、邮政编码; 中文摘要; 关键词; 中图分类号; 英文题目; 作者姓名及单位的英译名; 英文摘要; 关键词; 正文; 致谢; 参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容, 一般不超过 20 字, 少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字, 以第三人称写. 摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论. 重点是结果和结论. 英文摘要与中文对应, 注意人称、时态和语言习惯, 以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等. 科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简, 同一内容不得用图表重复表达, 要有中英文对照题目. 图应大小一致, 曲线粗于图框, 图中所有字母、文字字号大小要统一. 表用三线表. 图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI). 论文中物理计量单位用字母符号表示, 如 mg(毫克), m(米), h(小时)等. 科技名词术语用国内通用写法, 作者译的新名词术语, 文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式, 左起顶格书写, 3 级以下标题可用(1), (2)……表示, 后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写, 正斜体. 生物的拉丁学名为斜体. 缩略语首次出现时应给出中文全称, 括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献, 可在出现页以脚注表示. 文献按文中出现的先后次序编排. 常见文献书写格式为:

期刊: 作者(外文也要姓列名前). 论文名[J]. 期刊名, 年, 卷(期): 起页-止页.

图书: 作者. 书名[M]. 出版地: 出版社, 年. 起页-止页.

会议文集: 作者. 论文名[A]. 见(In); 编者. 文集名[C]. 出版地: 出版社(单位), 年. 起页-止页.

学位论文: 作者. 论文名[D]. 保存地: 保存单位, 年份.

报告: 作者. 论文名[R]. 出版地: 出版单位, 出版年.

专利: 专利所有者. 专利题名[P]. 专利国别: 专利号, 出版日期.

11. 来稿文责自负, 切勿一稿多投. 编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节. 在 3 个月内未收到本刊选用通知, 可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址, 邮编, 电话号码, 电子邮箱等. 编辑部邮政地址: 北京市 2871 信箱; 邮编: 100085; 电话: 010-62941102, 010-62849343; 传真: 010-62849343; E-mail: hjxx@rcees.ac.cn; 网址: www.hjxx.ac.cn

CONTENTS

Influencing Factors of Long-term Variations on Gridded PM _{2.5} of Typical Regions in China Based on GAM Model	NAN Yang, ZHANG Qian-qian, ZHANG Bi-hui (499)
Gridded Atmospheric Emission Inventory of PCDD/Fs in China	CHEN Lu-lu, HUANG Tao, CHEN Kai-jie, et al. (510)
Spatio-Temporal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} Across Multiple Sampling Locations in the Chengdu Plain	SHI Fang-tian, LUO Bin, ZHANG Wei, et al. (520)
Diurnal Variations and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Nanjing Jiangbei New Area	QIU Chen-chen, YU Xing-na, DING Cheng, et al. (529)
Characterization, Seasonal Variation, and Source Apportionments of Particulate Amines (PM _{2.5}) in Northern Suburb of Nanjing	LI Xu-jie, SHI Xiao-wen, MA Yan, et al. (537)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes and PAHs in Summertime PM _{2.5} at Background Site of Yangtze River Delta	XUE Guo-yan, WANG Ge-hui, WU Can, et al. (554)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} in Changchun City, Autumn of 2017	ZHANG Yi-xuan, CAO Fang, ZHENG Han, et al. (564)
Heavy Pollution Characteristics and Assessment of PM _{2.5} Predicted Model Results in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Surrounding Areas During November 23 to December 4, 2018	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, CHAI Wen-xuan, et al. (574)
Analysis of Characteristics and Meteorological Influence Factors of Ozone Pollution in Henan Province	QI Yan-jie, YU Shi-jie, YANG Jian, et al. (587)
Spatio-Temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Properties in Henan Province	ZHANG Rui-fang, YU Xing-na (600)
Analysis of Water Soluble Organic Aerosol in Spring PM _{2.5} with Soot Particle Aerosol Mass Spectrometry (SP-AMS)	HUANG Wen-qian, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, et al. (609)
Temporal Evolution and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Nanjing	YANG Xiao-min, SHI Shuang-shuang, ZHANG Chen, et al. (620)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs) in Summer and Autumn in Different Functional Zones of Lianyungang, China	QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, LI Hui-peng, et al. (630)
Operation and Maintenance of Cost-Effective Volatile Organic Compounds Abatement Alternatives	QIANG Ning, SHI Tian-zhe, MIAO Hai-chao (638)
Pollution and Deposition Characteristics of Precipitation and Its Source Apportionment in Xi'an City	DING Cheng, YU Xing-na, HOU Si-yu (647)
Bacterial Diversity and Community Structure Antibiotic-resistant Bacteria in Bioaerosol of Animal Farms	SHA Yun-fei, SUN Xing-bin, XIN Wen-peng, et al. (656)
Vehicle Emission Inventory and Scenario Analysis in Liaoning from 2000 to 2030	JIN Jia-xin, SUN Shi-da, WANG Peng, et al. (665)
VOCs Emission Characteristics of DPF Regeneration in National VI Diesel Engine	QIAN Feng, XUE Chang-xin, XU Xiao-wei, et al. (674)
Characteristics and Significance of Stable Isotopes and Hydrochemistry in Surface Water and Groundwater in Nanxiaohogou Basin	GUO Ya-wen, TIAN Fu-qiang, HU Hong-chang, et al. (682)
Spatio-Temporal Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Middle and Lower Reaches of Le'an River	YU Yang, LÜ Ya-ning, WANG Wei-jie, et al. (691)
Spatio-temporal Evolution and Relationship of Water Environment Quality and Phytoplankton Community in Wenyu River	ZHU Li-ying, CHEN Yuan-yuan, LIU Jing, et al. (702)
High-Frequency Dynamics of Water Quality and Phytoplankton Community in Inflowing River Mouth of Xin'anjiang Reservoir, China	DA Wen-yi, ZHU Guang-wei, LI Yun-xiang, et al. (713)
Phosphorus Storage Capacity and Loss Risk in Coastal Reed Wetland Surrounding Bohai Sea	SONG Jia-wei, XU Gang, ZHANG Yang, et al. (728)
Spatio-Temporal Variation of Release Flux of Sediment Nitrogen and Phosphorus in High-Risk Period of Algal Bloom in Lake Erhai	LIU Si-ru, ZHAO Ji-dong, XIAO Shang-bin, et al. (734)
Fluorescence Characteristics and Source Analysis of DOM in Snowfall of Xi'an	YANG Yi, HAN Li-yuan, LIU Huan-wu, et al. (743)
Performance Assessment of Permeable Interlocking Concrete Pavement Facility Structure	ZHANG Jia-wei, LIU Yong, JIN Jian-rong, et al. (750)
Photocatalytic Degradation of Rhodamine B with Micro-SiC/Graphene Composite Under Visible Light Irradiation	ZHU Hong-qing, YANG Bing, WEI Shi-qiang, et al. (756)
Removal of BPA and EE2 from Water by Mn-Fe Embedded in Acicular Mullite	ZHOU Qiu-hong, LONG Tian-yu, HE Jing, et al. (763)
Fabrication of La-MHTC Composites for Phosphate Removal; Adsorption Behavior and Mechanism	SONG Xiao-bao, HE Shi-ying, FENG Yan-fang, et al. (773)
Adsorption of Low-Concentration Phosphorus from Water by Composite Metal Modified Biochar	SUN Ting-ting, GAO Fei, LIN Li, et al. (784)
Phosphate Adsorption from Water on CaO ₂ -loaded Magnetic Diatomite	XU Chu-tian, LI Da-peng, ZHANG Shuai, et al. (792)
Phosphorus Forms and Release Risk of Sediments in Urban Sewage Treatment Plant Effluent and Receiving Stream Reach	TANG Ning, LI Ru-zhong, WANG Yu-qing, et al. (801)
Purification Characteristics of Urban Tail Water from Sewage Treatment Plant by Biofilm Ecological Floating Bed	ZHAO Zhi-rui, ZHANG Jia-yao, LI Duo, et al. (809)
Removal Performance of Antibiotic Resistance Genes and Heavy Metal Resistance Genes in Municipal Wastewater by Magnetic-Coagulation Process	YU Wen-chao, ZHENG Li-bing, WEI Yuan-song, et al. (815)
Effect of Tetracycline Antibiotic on Abundance and Transcriptional Expression Level of Tetracycline Resistance Genes in Activated Sludge	RUAN Xiao-hui, QIAN Ya-jie, XUE Gang, et al. (823)
Denitrification Process and N ₂ O Production Characteristics of Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas aeruginosa</i> YL	YANG Lei, CUI Shen, REN Yong-xiang, et al. (831)
Environmental Factors Influence and Microbial Community Structure Analysis of Entrapped Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, et al. (839)
Research on Denitrification Performance of Enhanced Secondary Effluent by Embedded Denitrification Filler and Pilot Application	ZHOU Ya-kun, YANG Hong, WANG Shao-lun, et al. (849)
Temporal Anaerobic Effect on Aerobic Granular Sludge with Intermittent Influent-Intermittent Aeration	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, et al. (856)
Simultaneous Short-Cut Nitrification-Denitrification Phosphorus Removal Granules Induced by Phosphorus Removal Granules	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, et al. (867)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals on Farmland of Geochemical Anomaly Area in Southwest Guangxi	WANG Fo-peng, XIAO Nai-chuan, ZHOU Lang, et al. (876)
Evaluation and Source of Heavy Metal Pollution in Surface Soil of Qinghai-Tibet Plateau	YANG An, WANG Yi-han, HU Jian, et al. (886)
Characteristics and Factors of Soil Enzyme Activity for Different Plant Communities in Yellow River Delta	MO Xue, CHEN Fei-jie, YOU Chong, et al. (895)
Effects of Management Measures on Soil Water-soluble Carbon and Nitrogen and Their Three-Dimensional Fluorescence Characteristics of <i>Pinus tabulaeformis</i> Plantations on Loess Plateau	SONG Ya-hui, ZHANG Jiao-xiang, LIU Hong-fei, et al. (905)
Effects of Biochar Input on Changes of Available Nutrient Elements in Riparian Soils with Different Landuse Types	ZHOU Hui-hua, YUAN Xu-yin, XIONG Yu-ting, et al. (914)
Effect of Applying Hydrochar for Reduction of Ammonia Volatilization and Mechanisms in Paddy Soil	YU Shan, XUE Li-hong, HUA Yun, et al. (922)
Effects of Mycorrhizal Fungi on Nitrification and Denitrification in the Rhizospheric Soil of Aquatic Plants and Its Microbial Mechanism	LIU Duo, WANG Lei, CAO Zhan-bo, et al. (932)
Comparison of Floating Chamber and Diffusion Model Methods for Measuring Methane Emissions from Inland Fish-Aquaculture Ponds	HU Tao, HUANG Jian, DING Ying, et al. (941)
Simultaneous Quantitative Detection of Thirteen Common Antibiotics in Leafy Vegetables by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry	CHEN Qian, LIU Yang, XIAO Li-jun, et al. (952)
Accumulation and Translocation of Cd in <i>Brassica rapa</i> Under the Influence of Selenium	YU Yao, LUO Li-yun, LIU Zhe, et al. (962)
Tolerance Mechanism and Cadmium Enrichment Abilities in Two <i>Brassica napus</i> L. Cultivars	BIAN Jian-lin, GUO Jun-mei, WANG Xue-dong, et al. (970)
Enhanced Phytoextraction of Cadmium Contaminated Soil by <i>Trifolium Repens</i> with Biodegradable Chelate GLDA	HE Yu-long, YU Jiang, XIE Shi-qian, et al. (979)
Heavy Metal Contents in Animal Manure in China and the Related Soil Accumulation Risks	MU Hong-yu, ZHUANG Zhong, LI Yan-ming, et al. (986)
Microbial Community Succession in Industrial Composting with Livestock Manure and Peach Branches and Relations with Environmental Factors	CAI Han-bing, FENG Wen-wen, DONG Yong-hua, et al. (997)
Degradation Characteristics of Antibiotics During Composting of Four Types of Feces	ZHU Wei-jing, ZHU Feng-xiang, WANG Wei-ping, et al. (1005)