

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第10期

Vol.37 No.10

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

北京地区空气重污染下雾凇和偏东风对 PM _{2.5} 清除作用	孙兆彬, 廖晓农, 王占山, 李梓铭, 赵秀娟, 花丛 (3679)
降雨对不同粒径气溶胶粒子碰撞清除能力	董群, 赵普生, 陈一娜 (3686)
北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评价	刘丹, 解强, 张鑫, 王海林, 闫志勇, 杨宏伟, 郝郑平 (3693)
浙江省制鞋行业挥发性有机物污染特征及其排放系数	徐志荣, 姚轶, 蔡卫丹, 李嫣, 许明珠, 王浙明 (3702)
2014 年 APEC 期间北京市 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 氧化性损伤能力研究	郭茜, 邵龙义, 王文华, 侯聪, 赵承美, 幸娇萍, 马施民 (3708)
武汉市洪山区夏季 PM _{2.5} 浓度、水溶性离子与 PAHs 成分特征及来源分析	孙焰, 祁士华, 张莉, 邢新丽, 杨丹, 胡天鹏, 瞿程凯 (3714)
基于快速聚类方法分析常州市区 PM _{2.5} 的统计特性	王振, 余益军, 徐圆青, 李艳萍, 夏京, 殷磊 (3723)
PM _{2.5} 在线水溶性离子与滤膜采集-实验室检测的比对分析	杨懂艳, 刘保献, 石爱军, 张大伟, 丁萌萌, 周健楠, 富佳明, 景宽 (3730)
树木模拟燃烧排放烟尘中水溶性离子的组成	刘刚, 黄柯, 李久海, 徐慧 (3737)
轻型汽油车排放颗粒物数浓度和粒径分布特征	樊筱筱, 蒋靖坤, 张强, 李振华, 何立强, 吴烨, 胡京南, 郝吉明 (3743)
基于台架测试的我国船用柴油机废气排放因子	邢辉, 段树林, 黄连忠, 韩志涛, 刘勤安 (3750)
西安城区地表灰尘中邻苯二甲酸酯分布、来源及人群暴露	张文娟, 王利军, 王丽, 史兴民, 卢新卫 (3758)
生活垃圾焚烧厂垃圾的汞含量与汞排放特征研究	段振亚, 苏海涛, 王凤阳, 李智坚, 李韶璞, 王书肖 (3766)
三峡库区消落带土壤中硫酸盐还原菌对汞甲基化作用的影响	陈瑞, 陈华, 王定勇, 向玉萍, 申鸿 (3774)
城市化进程对地下河中溶解态正构烷烃来源的影响	廖昱, 孙玉川, 沈立成, 梁作兵, 王尊波 (3781)
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	王成龙, 邹欣庆, 赵一飞, 李宝杰 (3789)
贡嘎山地区地表水化学特征及水环境质量评价	何晓丽, 吴艳宏, 周俊, 耶海健 (3798)
多元数理统计法研究太子河本溪城市段水体 DOM 紫外光谱特征	钱锋, 吴婕, 于会彬, 宋永会, 张美, 孔令昊, 何孟常 (3806)
地下水中溶解性有机物的垂直分布特征及成因	何小松, 张慧, 黄彩红, 李敏, 高如泰, 李丹, 席北斗 (3813)
昆明市不同功能区排水管道沉积物性质	常海东, 金鹏康, 付博文, 李雪兵, 贾锐珂 (3821)
滇池水生植物分布对沉积物间隙水磷浓度的影响	丁帅, 王圣瑞, 张蕊, 肖焱波, 焦立新, 李乐, 王忠诚, 尹诗诗 (3828)
紫色母岩覆盖层控制底泥磷释放的效果及机制	黄雪娇, 石纹豪, 倪九派, 李振轮 (3835)
排水循环灌溉下稻田磷素时空分布特征	焦平金, 许迪, 朱建强, 于颖多 (3842)
快速高效去除微囊藻的 GO/QPEI 复合纳米材料	李洁, 肖琳 (3850)
一体式生物净化-沉淀池对微污染水体污染物的强化去除性能	王文东, 刘荟, 马翠, 韩雨, 常妮妮 (3858)
生物粉末活性炭-超滤组合工艺对微污染水源水中嗅味物质的去除效能及其微生物特性	宣雍祺, 周丽, 邓慧萍, 蔡宙, 李大鹏, 刘刚 (3864)
聚硅酸对不同形态铝沉积行为的影响	赵园园, 张玥, 李素英, 石宝友, 李贵伟, 孙改清 (3870)
典型南方水源氨基酸浓度变化与去除	刘伟, 蔡广强, 卢小艳, 刘丽君, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (3877)
O ₃ /UV 降解含氮杂环化合物喹啉	陈傲蕾, 常凤民, 汪翠萍, 徐恒, 吴静, 左剑恶, 王凯军 (3884)
蒽醌-2-磺酸钠促进 <i>Klebsiella oxytoca</i> GS-4-08 脱色产氢机制与产能分析	胡金梅, 虞磊, 黄天寅 (3891)
2-丁烯醛生产废水中溶解性有机物的分级解析	孙秀梅, 宋广清, 席宏波, 周岳溪, 牛远方 (3899)
不同缺氧段硝酸盐氮浓度条件下连续流单污泥污水处理系统 PHA、TP 代谢	王晓玲, 员东丹, 白莉, 李紫棋, 余勇, 秦旭东, 张晓旭, 赵可 (3906)
长江口邻近海域沉积物中厌氧氨氧化细菌分布特征研究	付璐璐, 甄毓, 贺惠, 张玉, 米铁柱 (3914)
焦化废水活性污泥细菌菌群结构分析	蒙小俊, 李海波, 曹宏斌, 盛宇星 (3923)
黄土高原不同植被类型下土壤细菌群落特征研究	刘洋, 黄懿梅, 曾全超 (3931)
苯酚对活性污泥活性及微型动物群落结构的影响	胡小兵, 饶强, 唐素兰, 姜晶, 谢瑞桃, 郝文静, 钟梅英 (3939)
城市生活污水和生活垃圾渗滤液抗生素抗性基因污染的比较研究	黄福义, 李虎, 安新丽, 欧阳纬莹, 苏建强 (3949)
菌株 <i>Desulfovibrio</i> sp. CMX 的 DNRA 性能和影响因素	谢柄柯, 张玉, 王晓伟, 孙超越, 周集体 (3955)
生活污水灌溉对麦秸还田稻田氨挥发排放的影响	徐珊珊, 侯朋福, 范立慧, 薛利红, 杨林章, 王绍华, 李刚华 (3963)
模拟氮沉降对重庆缙云山马尾松林土壤呼吸和酶活性的季节性影响	曾清苹, 何丙辉, 李源, 夏力文, 杨龙龙, 邓雪梅, 李川 (3971)
生物炭添加和灌溉对温室番茄地土壤反硝化损失的影响	张文娟, 余冬立, Gamareldawla H. D. Agbna, 夏永秋 (3979)
土壤质地对自养固碳微生物及其同化碳的影响	王群艳, 吴小红, 祝贞科, 袁红朝, 隋方功, 葛体达, 吴金水 (3987)
土壤-作物系统中重金属元素吸收、迁移和积累过程模拟	施亚星, 吴绍华, 周生路, 王春辉, 陈浩 (3996)
组配改良剂对稻田系统 Pb、Cd 和 As 生物有效性的协同调控	王英杰, 邹佳玲, 杨文强, 周航, 廖柏寒 (4004)
几种有机物料对设施菜田土壤 Cd、Pb 生物有效性的影响	周贵宇, 姜慧敏, 杨俊诚, 张建峰, 张水勤, 梁雷 (4011)
蒙脱石对有机物料施入土壤磷形态和有效性的影响	宋贤威, 赵秀兰, 张进忠, 胡梦坤, 徐艳昭, 王明禹 (4020)
不同镉浓度及 pH 条件下纳米沸石对土壤镉形态及大白菜镉吸收的影响	秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟芬琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (4030)
黑麦草和牵牛花对铬耐受能力和积累效果的指标表征研究	董冰冰, 陈友媛, 惠红霞, 陆维佳, 杨秀卿, 刘逸凡 (4044)
挥发性甲基硅氧烷的体外代谢行为	黎敏丹, 郑国贸, 万伟, 胡建英 (4054)
中药渣与城市污泥好氧共堆肥的效能	宿程远, 郑鹏, 阮祁华, 覃菁菁, 卢宇翔, 李俊兵 (4062)
《环境科学》征订启事 (3827)	《环境科学》征稿简则 (4053)
信息 (3736, 3930, 4043)	

武汉市洪山区夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度、水溶性离子与 PAHs 成分特征及来源分析

孙焰¹, 祁士华^{1*}, 张莉^{1,2}, 邢新丽¹, 杨丹¹, 胡天鹏¹, 瞿程凯¹

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 广东省地质局第四地质大队, 湛江 524000)

摘要: 2014 年 6 月 12 日~7 月 22 日, 在武汉市洪山区进行 $\text{PM}_{2.5}$ 采样, 分析了夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 及其水溶性离子的浓度, 并利用气相色谱/质谱(GC/MS)对 $\text{PM}_{2.5}$ 中多环芳烃(PAHs)浓度进行测定, 探讨其污染来源及形成机制. 结果表明, $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度为 $36.41 \sim 220.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 $97.38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 超标率为 59.26%, 气象因素中风速对其影响较大, 随着风速的增加, 浓度呈降低趋势; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 K^+ 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组成成分, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 40.67%, 气溶胶偏酸性; 对 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的形成过程分析发现其所受的影响因素不同, $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 主要以 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在. $\text{PM}_{2.5}$ 中 PAHs 日均质量浓度为 $11.30 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 主要是以 4、5、6 环为主. 对 $\text{PM}_{2.5}$ 来源进行分析表明工业废气及汽车尾气的排放为主要污染源, 其中燃煤及汽车尾气占 83.90%, 石油源占 10.17%, 炼焦排放占 5.08%. PAHs 总毒性当量浓度(TEQ_{BAP})值为 $0.22 \sim 11.19 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值为 $1.74 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 日均超标率 7.41%.

关键词: 武汉市洪山区; $\text{PM}_{2.5}$; 水溶性离子; PAHs; 来源

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)10-3714-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.10.006

Concentration, Water-Soluble Ionic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Composition and Sources of $\text{PM}_{2.5}$ During Summer in Hongshan District, Wuhan

SUN Yan¹, QI Shi-hua^{1*}, ZHANG Li^{1,2}, XING Xin-li¹, YANG Dan¹, HU Tian-peng¹, QU Cheng-kai¹

(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Geological Brigade 4 of Geology Bureau in Guangdong, Zhanjiang 524000, China)

Abstract: Atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ samples were collected in Hongshan district, Wuhan from June 12th to July 22th, 2014. This study analyzed the characteristics and chemical composition of $\text{PM}_{2.5}$, and the concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), to discuss the pollution sources and formation mechanism. The results indicated the total concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ ranged from 36.41 to $220.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, with the mean of $97.38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. and the exceeding criteria rate was 59.26%. Furthermore, the concentration of $\text{PM}_{2.5}$ correlated significantly with wind speed in meteorological parameters, when the wind speed increased, the concentration of $\text{PM}_{2.5}$ showed a trend of decline. The water-soluble ionic components of $\text{PM}_{2.5}$ were SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and K^+ which accounted for 40.67%, and the aerosol partial acid. The influencing factors of formation process of SO_4^{2-} were different from those of NO_3^- , and NH_4HSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ were the main compounds of NH_4^+ in $\text{PM}_{2.5}$. The average concentration of PAHs in $\text{PM}_{2.5}$ was $11.30 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, and the dominant compounds were 4-6 ring PAHs. Industrial waste gas and vehicle emissions were the sources of $\text{PM}_{2.5}$. The various sources of the PAHs had contribution of 83.90% from vehicle emission and combustion of coal, 10.17% from petroleum sources, and 5.08% from coking emission. The concentration of toxic benzo[a]pyrene equivalent (TEQ_{BAP}) ranged from 0.22 to $11.19 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (mean, $1.74 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$), and the exceeding criteria rate was 7.41%.

Key words: Hongshan District of Wuhan; $\text{PM}_{2.5}$; water soluble ion; PAHs; sources

近年来,中国环境空气质量逐渐恶化,中国城市空气污染的突出问题之一是雾霾,细颗粒($\text{PM}_{2.5}$)是导致其发生的重要原因. $\text{PM}_{2.5}$ 是空气动力学直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物,也称为可入肺颗粒物. 其比表面积大,易成为污染物的载体,化学组成及来源复杂,对人体健康和大气能见度影响较大^[1].

$\text{PM}_{2.5}$ 的来源主要是人为来源,如化石燃料燃

烧、生物质燃烧以及道路、建筑物扬尘等,同时人为活动排放的气体污染物直接或经由大气光化学反应形成二次污染物附着在 $\text{PM}_{2.5}$ 表面或形成更细的

收稿日期: 2016-04-02; 修订日期: 2016-05-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41103065)

作者简介: 孙焰(1992~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境有机污染化学, E-mail: yansun_cug@163.com

* 通讯联系人, E-mail: shihuaqi@cug.edu.cn

二次颗粒物。PM_{2.5} 化学组成主要包括水溶性离子、含碳组分及无机元素组分。现今,国内外学者对 PM_{2.5} 已有广泛的研究,国外学者对灰霾的研究较早,在 20 世纪 70 年代,国外在能见度、灰霾的时空变化趋势、灰霾的物理化学特性、灰霾的形成机制以及影响灰霾的气象因素等方面取得了重要进展^[2~5];我国 PM_{2.5} 研究主要是在近十年期间,主要是对我国重点城市进行 PM_{2.5} 研究,包括灰霾的形成原因及灰霾的化学组成等^[6~8]。

武汉市是长江中下游特大中心城市,是重要的工业基地,近年大气污染问题日益严重,雾霾发生频繁,因此选取武汉洪山区夏季为研究对象,对其 PM_{2.5} 的浓度、化学组分进行分析,在此基础上对其来源进行探讨,以期对武汉雾霾的治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 采样

对武汉市洪山区夏季 PM_{2.5} 进行采样,采样点位于武汉市洪山区中国地质大学东区校园(30°31'13.6"N,114°23'54.2"E),为武汉市空气自动监测网洪山区子站。采样高度距地面约 8m,采样点东临华中科技大学,南为武汉光谷广场商业中心,北为东湖风景区,西侧靠近鲁磨路交通干道,交通流量大。

于 2014 年 6 月 12 日~7 月 22 日采集 27 个有效大气 PM_{2.5} 样品。PM_{2.5} 采样仪器为中流量采样仪(TH-150F 型,武汉天虹公司,中国),流速为 100 L·min⁻¹,每个样品连续采集 24 h,滤膜为石英纤维滤膜(QFF,Φ90 mm,Whatman 公司,英国)。采样前滤膜经马弗炉 450℃ 焙烧 4 h,消除可能存在的有机目标物,采样前后滤膜放入恒温恒湿箱中平衡 24 h(温度 25℃,湿度 52%),采样后的滤膜用铝箔封装于密封袋后放入冰箱于 -4℃ 保存。PM_{2.5} 质量浓度采用重量法计算。

1.2 PM_{2.5} 中阴、阳离子的前处理和分析

将采集的 PM_{2.5} 滤膜的 1/4 用于无机离子的检测分析,将滤膜剪碎到 50 mL 的聚丙烯离心管中,再加入 25 mL 的超纯水,将聚丙烯离心管置于超声波清洗仪中超声萃取 30 min,萃取温度为 20~30℃,萃取结束后取出静置,提取液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,重复上述步骤,两次滤液合并一起进行分析。空白滤膜用同样方法进行处理与测定。

阴、阳离子采用 ICS600 (Dionex, Thermo Fisher) 离子色谱仪测定,阴离子测试系统的淋洗液是 NaOH(31 mmol·L⁻¹),阳离子淋洗液是甲基磺酸

(1.3 mL·L⁻¹),流速都是 1 mL·min⁻¹。其中,阳离子浓度检出范围为 0.1~10 mg·L⁻¹,阴离子浓度检出范围为 0.1~100 mg·L⁻¹,共检测 NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等 8 种离子。

其中 NH₄⁺ 根据国标 HJ 535-2009,使用纳氏试剂分光光度法测定。

1.3 PM_{2.5} 中多环芳烃的前处理及分析

采样滤膜通过加入一定浓度的回收率指示物氘代萘(Naphthalene-d8)、氘代二氢萘(Acenaphthene-d10)、氘代菲(Phenanthrene-d10)、氘代蒽(Chrysene-d12)和氘代茚(Perylene-d12),回收率混标浓度为 200 mg·L⁻¹,在 45℃ 水浴条件下用二氯甲烷 140 mL 索氏抽提 48 h,而后萃取液经旋转蒸发仪浓缩,经由层析柱分离净化,采用二氯甲烷/正己烷混合液(体积比 2:3)25 mL 洗脱目标组分,洗脱液再经旋转蒸发仪浓缩及氮吹定容,上机前加入 1 000 ng 六甲基苯(浓度 200 mg·L⁻¹,取 5 μL)作为内标物。层析柱所用的吸附剂为硅胶和氧化铝,体积比为 2:1,使用前需用二氯甲烷索氏抽提 48 h,然后烘干(硅胶:180℃,氧化铝:240℃,均加热 12 h),冷却后,分别加 3% 质量比的去离子水去活化,摇匀后置于平底烧瓶。

采用气相色谱-质谱联用仪对美国环保署(USEPA)16 种优控多环芳烃浓度进行测定,仪器型号为 Agilent 7890N GC/5975 MSD,配备自动液体进样器 Agilent 7683B ALS,气相色谱条件:色谱柱为 DB-5MS 熔融石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);色谱柱升温程序:初始 80℃,保持 2 min;以 4℃·min⁻¹ 升至 290℃,保持 25 min;进样口温度为 280℃,1 μL 样品不分流进样;载气为氦气,恒定流量 1.0 mL·min⁻¹。质谱条件:EI 源,扫描 *m/z* 50~550,电子轰击源能量为 70 eV,离子源温度为 230℃,四极杆温度 150℃,传输线温度为 280℃。

1.4 质量控制

无机离子和多环芳烃的标准曲线相关系数均达到 0.999 以上,采用了方法空白、试剂空白、空白平行和样品平行测定等进行质量控制及保证。所有样品包括质量保证样品在抽提前都加入氘代 PAHs 回收率指示物,16 种 PAHs 的回收率在 70%~120% 之间。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 浓度变化特征

武汉市洪山区夏季大气 PM_{2.5} 日均质量浓度如

图 1 所示,其质量浓度范围为 $36.41 \sim 220.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,平均浓度为 $97.38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 监测 27 d,有 16 d 超过了我国《环境空气质量标准》^[9] 二级标准 ($75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),超标率为 59.26%. 相较于武汉市 2014 年春季 $\text{PM}_{2.5}$ 日均质量浓度 ($101.34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 降低,达标天数上升,达标率从春季的 18.18%^[6] 上升至 40.74%,说明夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 污染程度较春季轻.

为了初步探究武汉市洪山区夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度影响因素,对采样时间段的气象因子进行记录,如图 1 所示,从中可以看出,随着风速的增加, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度降低. 风速与 $\text{PM}_{2.5}$ 呈负相关 ($R = -0.58, P =$

$0.002 < 0.01$),具有显著性;温度与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度相关性不显著,由于夏季温度较高,平均温度为 26.72°C ,颗粒物间布朗运动增强,对污染物扩散和稀释作用的同时二次颗粒物的生成量增加^[10];随着湿度增加, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度减小,一般情况下 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度随着湿度的增加而增大,但湿度超过 80%,其 $\text{PM}_{2.5}$ 呈降低趋势,夏季武汉市湿度较大,平均湿度为 81.64%,污染物表面富含水分,通过相互凝聚形成较大的颗粒发生沉降,颗粒物浓度减小^[11]. 气象因子对 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度有密切影响,风和湍流、温度、降水等天气形势都会影响大气污染物的迁移^[10].

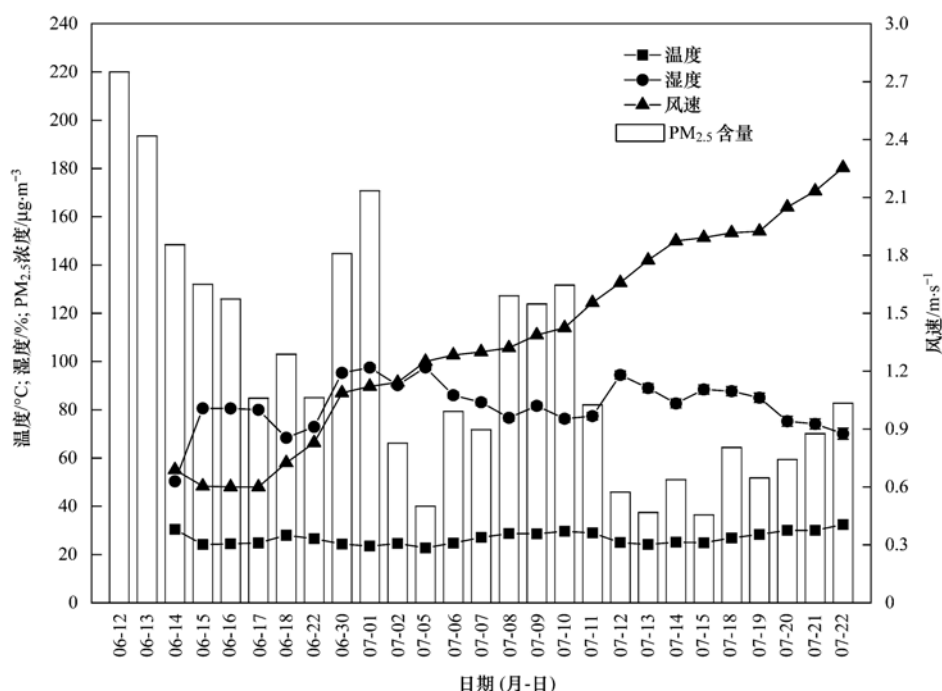


图 1 武汉市洪山区 2014 年夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度与气象因子的变化

Fig. 1 Variation of meteorological parameters and $\text{PM}_{2.5}$ concentration in Hongshan District of Wuhan in summer 2014

$\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的变化除了受气象因子的影响还受到气体污染物的影响,气体污染物是 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分的前体化合物,从而影响 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度. $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 、 SO_2 及 NO_2 的关系如图 2 所示,从中可看出气体污染物的变化趋势与 $\text{PM}_{2.5}$ 的变化趋势大致相似, $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 的相关系数 $R = 0.55, P = 0.003 < 0.01$,与 NO_2 的相关系数 $R = 0.58, P = 0.003 < 0.01$,与 SO_2 的相关系数 $R = 0.40, P = 0.048 < 0.05$,气体污染物与 $\text{PM}_{2.5}$ 呈显著正相关. SO_2 、 NO_2 主要来自燃料的燃烧, O_3 是大气光化学作用的产物.

2.2 水溶性离子分析

2.2.1 水溶性离子质量浓度水平

本次对 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分研究主要是 Na^+ 、 K^+ 、

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 及 Cl^- 这八大离子,总离子质量浓度占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 41.72%,其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 K^+ 含量较为丰富(质量浓度大于 $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 40.67%,与扬尘有关的元素(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})所占比重为 0.62%, Cl^- 占比为 0.42%. Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 主要存在于粗粒子中^[12],因此 $\text{PM}_{2.5}$ 中含量较低. 通过阴阳离子分析可知,阴阳离子一元线性回归方程为 $Y = 0.856X + 0.279$,存在明显的线性关系,其斜率小于 1,其气溶胶偏酸性.

大气中水溶性组分离子主要是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ ,其质量浓度与相应的气态前体物 SO_2 和 NO_x 的质量浓度及其在大气中生成粒子的转化率有关,

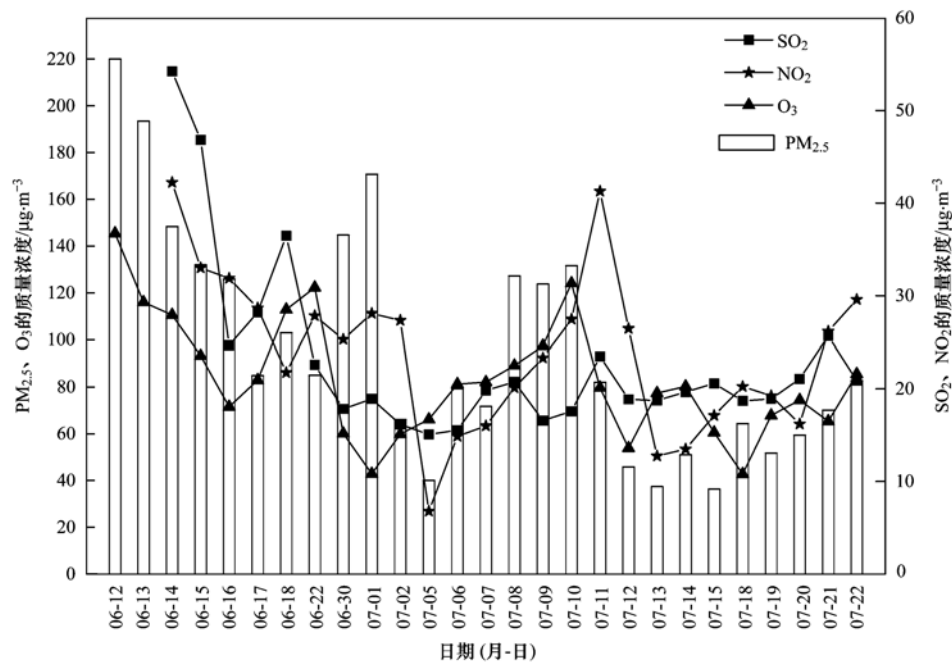


图 2 PM_{2.5}与气体污染物质量浓度的变化

Fig. 2 Concentration variation of gaseous pollutant and PM_{2.5}

表 1 各大城市 PM_{2.5}主要水溶性二次离子/μg·m⁻³

Table 1 Water soluble ions concentration of PM_{2.5} in other cities/μg·m⁻³

城市	采样时间	PM _{2.5}	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
北京 ^[12]	2012 年夏季	102. 81	8. 35	15. 78	20. 58
天津 ^[13]	2006 年 8 月	103. 90	4. 42	9. 02	31. 41
济南 ^[14]	2008 年 6 月	—	4. 86	2. 93	14. 25
西安 ^[15]	2006 年 7 月	141. 53	12. 45	13. 76	46. 41
武汉(本研究)	2014 年 6 ~ 7 月	82. 23	6. 38	11. 44	20. 68
长沙 ^[8]	2006 年 7 月	72. 30	2. 86	5. 79	26. 37
成都 ^[16]	2009 年 7 月	113. 50	4. 70	12. 10	27. 80
深圳 ^[17]	2009 年 6 ~ 7 月	—	1. 20	1. 20	4. 20
香港 ^[18]	2010 年 10 ~ 12 月	—	4. 86	2. 93	14. 25

并受温度和湿度等因素的影响. 研究区 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 质量浓度占 PM_{2.5} 质量浓度的 39. 53%, 水溶性二次离子是 PM_{2.5} 的主要成分. 由表 1 可知, 研究区主要水溶性二次离子浓度低于西安 2006 年 7 月研究结果, 远高于长沙、成都、深圳及香港研究结果, 主要是由于夏季关中平原秸秆燃烧现象增多, 高温等气象因素有利于二次气溶胶的形成^[15], 而长沙、成都、深圳及香港相较武汉偏南, 夏季更湿热多雨, 受气象条件及当地污染等多种因素影响, 使得其水溶性二次离子浓度低于武汉.

2. 2. 2 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的形成

SO₄²⁻、NO₃⁻ 与其前体化合物 SO₂、NO_x 的相关系数分别为 0. 23、-0. 07, 相关性不显著, 说明其形成过程受到诸多因素的影响. 通过对 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻

夏季质量浓度变化规律的研究可了解污染物的形成过程及影响因素. 图 3 可知, 6 月 15 日 SO₄²⁻ 和 SO₂ 的质量浓度 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$ 的值最低, 在 6 月 30 日前后 SO₂ 的转化率增加, 在 7 月 9 日前后 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$ 达到高峰, 在 7 月 11 日之后, $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$ 呈现走低趋势. $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$ 与 $\rho(\text{O}_3)$ 及其他气象因素的相关性可以指示 SO₄²⁻ 的形成机制, 从表 2 可知, O₃ 及温度与 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$ 呈正相关, 湿度及风速呈负相关, 其中 O₃ 对 SO₂ 转化为 SO₄²⁻ 影响较大, 因此 O₃ 是 SO₂ 转化为 SO₄²⁻ 的主要氧化剂. 在 7 月 9 日前后, $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$ 值最大, 由图 4 可知, 该处温度约为 29℃, O₃ 质量浓度较高为 97 μg·m⁻³, 有利于 SO₂ 氧化为 SO₃, 且在温度较高的情况下, 有利于 SO₂ 的气相均

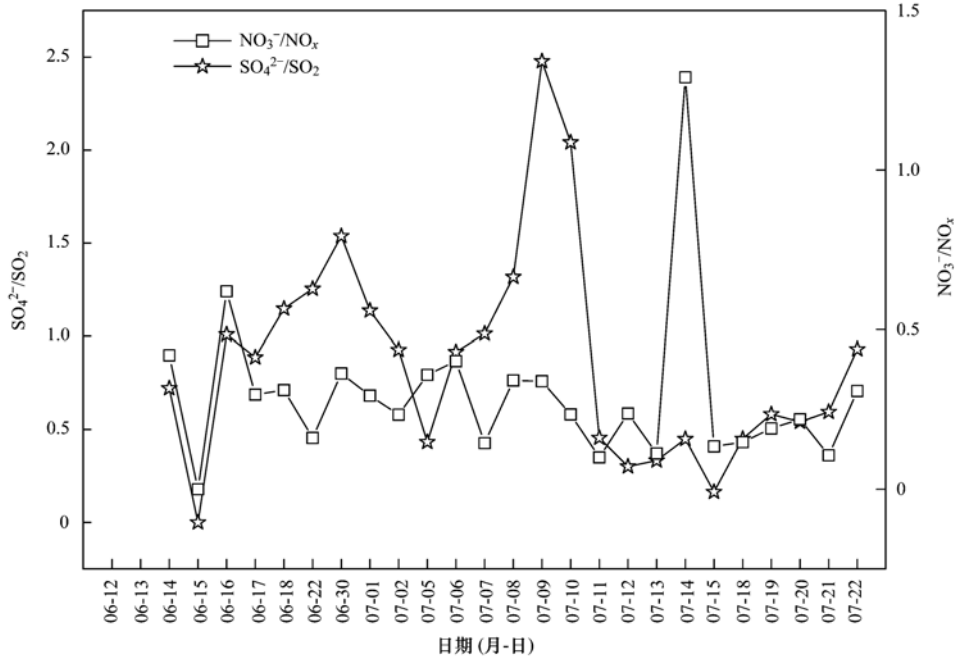


图 3 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$ 与 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{NO}_x)$ 的变化

Fig. 3 Variation values of $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$ and $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{NO}_x)$

表 2 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{NO}_x)$ 与 $\rho(\text{O}_3)$ 及其他气象因素的相关系数¹⁾

Table 2 Correlation coefficient between $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$, $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{NO}_x)$, $\rho(\text{O}_3)$ and meteorological factors

项目	温度	湿度	风速	O ₃	SO ₂	NO _x
$\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$	0.26	-0.12	-0.24	0.43 *	-0.24	—
$\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{NO}_x)$	-0.14	-0.03	-0.03	0.04	—	-0.32

1) * 表示 $P < 0.05$

相反应；通常随着湿度增加 SO_2 的转化速率增加，但其湿度达到 80% 以上时，可能会以雨水形式带走 SO_4^{2-} ，因此湿度为 70% ~ 80% 增加了 SO_2 的转化速率，这几天风速不大，使其不易被迁移，因此 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$ 呈最大值；在 6 月 30 日形成了另一个小的高峰期，其相对于 7 月 9 日前后， O_3 浓度、温度、风速偏低，湿度偏高，在 6 月 30 日前，其湿度不断增加，在 6 月 30 日达到最大值，且 O_3 质量浓度较高，风速较小，这为 SO_2 的转化提供了条件，因此 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{SO}_2)$ 值呈升高趋势。

从图 3 可知，武汉夏季 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{NO}_x)$ 出现了 2 个高峰值，最高峰值出现在 7 月 14 日，另一个峰值出现在 6 月 16 日，其余天数整体上呈略走低趋势。从表 2 知， $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{NO}_x)$ 与 $\rho(\text{O}_3)$ 及其他气象因素相关系数很低，无显著性。温度、湿度、风速及 O_3 对 NO_x 转化的影响较为复杂， O_3 可成为 NO_x 的氧化剂，但 NO_2 光解会生成 O_3 ，因此 O_3 的含量对其的影响是多方面的。大气中自由基可能是 NO_x 转化的主要氧化剂，在风速较大时存在污染物的迁移；

同时夏季高温， NO_3^- 主要以气态 HNO_3 的形式存在^[19]，因此，夏季较强的光化学反应有利于 NO_3^- 的生成但不利于 NO_3^- 离子形态存在。

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 NH_4^+ 的相关系数分别为 0.83、0.31， SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 NH_4^+ 主要是由 SO_2 、 NO_x 及 NH_3 经过一系列反应转化形成。进一步研究可知， $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 与 NH_4^+ 相关性为 0.74，其相关性较 NO_3^- 与 NH_4^+ 相关性增强，较 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 减弱，且 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的当量浓度比的平均值为 0.66，说明 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 主要以 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为主^[20]。

2.2.3 水溶性离子来源分析

K^+ 主要来源于生物质燃烧、海洋及土壤， $\rho(\text{K}^+)/\rho(\text{Na}^+)$ 值为 10.32，远高于海洋中的值 (0.04)^[21]， $\rho(\text{K}^+)/\rho(\text{Mg}^{2+})$ 值为 28.28，远高于土壤中的值 (1.70)^[22]，说明研究区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 K^+ 主要来源于生物质燃烧。 Cl^- 主要是海盐和燃烧源，研究区 $\rho(\text{Cl}^-)/\rho(\text{Na}^+)$ 比值约为 4.10，大于海水中比值 (1.81)^[21]，因此 Cl^- 主要是燃烧产生，且 K^+ 与 Cl^-

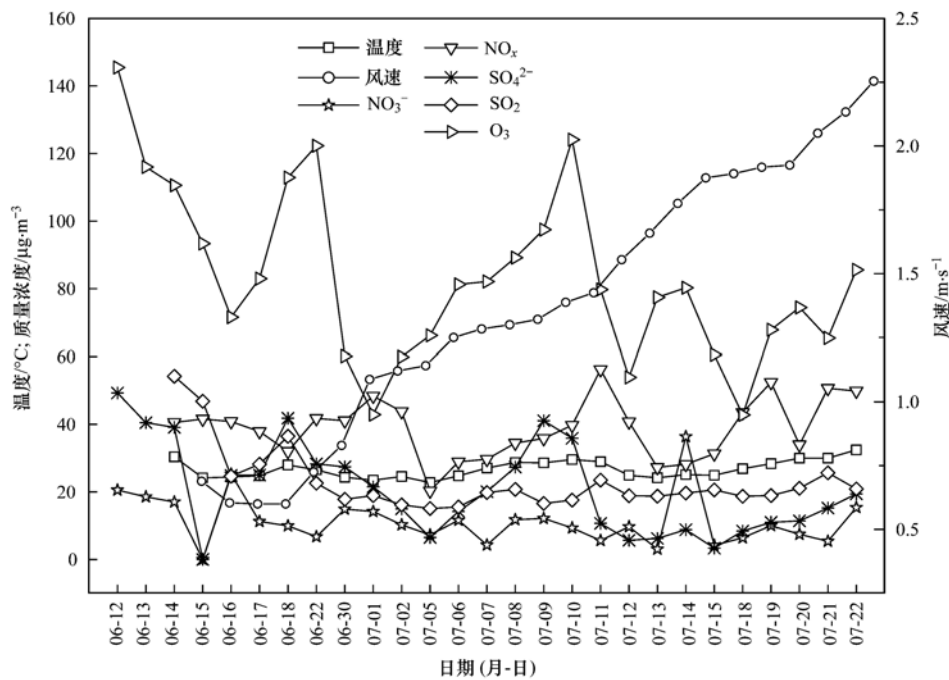


图4 SO₄²⁻和NO₃⁻及其前体物质量浓度和气象因素的变化

Fig. 4 Variation concentration of SO₄²⁺, NO₃⁻, gaseous precursors and meteorological data

的相关系数 $R = 0.62, P = 0.001 < 0.01$, 显著相关, 因此 K^+ 与 Cl^- 可能来自于生物质燃烧.

根据 Arimoto 等^[23] 的研究, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度比值可以说明大气颗粒物中 S 和 N 的污染物主要来源于移动污染源还是固定污染源. 本研究 PM_{2.5} 中结果表明, $\rho(NO_3^-)/\rho(SO_4^{2-})$ 的平均值为 0.76, 小于 1, 说明以固定污染源为主, 采样点位于鲁磨路

段, 交通复杂, 车辆较多, 机动车排放尾气较多, 主要以氮氧化物为主, 但是就武汉市而言, 以工业排放的废气为主, 由表 3 可知, 武汉市工业排放的 SO₂ 占总的 93.68%, 工业排放的氮氧化物占总的 61.46%, 机动车排放的氮氧化物占总的 37.52%, 因此采样点主要以工业排放为主, 汽车尾气排放也是另一重要来源.

表3 武汉市废气排放量^[24]

Table 3 Tailpipe emission in Wuhan

项目	排放总量		工业		机动车		其他	
	含量/万 t	百分比/%	含量/万 t	百分比/%	含量/万 t	百分比/%	含量/万 t	百分比/%
废气总量	5 873.20 亿 m ³	100	—	—	—	—	—	—
二氧化硫	9.02	100	8.45	93.68	—	—	0.57	6.32
氮氧化物	13.70	100	8.42	61.46	5.14	37.52	0.14	1.02

2.3 多环芳烃的分析

多环芳烃 (PAHs) 在 PM_{2.5} 中所占质量分数很低, 在本研究中约占 PM_{2.5} 的 0.01%, 但 PM_{2.5} 与 PAHs 是显著相关的 ($R = 0.435, P = 0.024 < 0.05$), 因此通过对 PAHs 的分析可进一步探究 PM_{2.5} 来源.

2.3.1 多环芳烃质量浓度分析

武汉市洪山区夏季 PM_{2.5} 中多环芳烃质量浓度值如表 4 所示, 多环芳烃总的质量浓度在 2.71 ~ 53.19 ng·m⁻³ 间, 平均值为 11.30 ng·m⁻³, 其中 BbF 质量浓度最高, 平均值为 2.47 ng·m⁻³, 相较于武汉市春季 PM_{2.5} 中 PAHs 总的平均质量浓度 (21.48

ng·m⁻³) 有所降低^[6]. BaP 是一种强致癌性、致畸形、致突变性的 PAHs 化合物, 根据我国《环境空气质量标准》GB 3095-2012^[9], PM₁₀ 中 BaP 24 h 平均国家二级标准值为 2.5 ng·m⁻³, 在本研究中 BaP 检出率为 100%, 超标率为 7.41%. 利用毒性当量因子 (TEF) 来对 PAHs 毒性当量浓度 (TEQ_{BaP}) 进行计算分析^[25], 由表 4 可知 16 种 PAHs 的 TEQ_{BaP} 范围 0.22 ~ 11.19 ng·m⁻³, 平均值为 1.74 ng·m⁻³, 其中 7 种致癌性的 PAHs 的 TEQ_{BaP} 范围 0.21 ~ 11.12, 平均值为 1.72, 占总 TEQ_{BaP} 的 98.85%, 因此致癌性

PAHs 是主要的 TEQ_{BaP} 贡献者. 武汉市洪山区夏季总 PAHs 的 TEQ_{BaP} 低于春季 TEQ_{BaP} 平均值 (2.99 ng·m⁻³)^[6],说明 2014 年武汉市洪山区夏季较春季 PM_{2.5} 中 PAHs 污染有所减轻.

表 4 武汉市洪山区夏季 PM_{2.5} 中多环芳烃质量浓度及其毒性当量/ng·m⁻³

化合物	英文名称	环数	平均值	质量浓度范围	检出率/%	毒性当量因子 (TEF)	毒性当量范围 (TEQ _{BaP})	毒性当量平均值
萘	Nap	2	0.12 ± 0.12	n. d ¹⁾ ~ 0.45	92.59	0.001	n. d ~ 0.00	0.00
苊	Acy	2	0.01 ± 0.02	n. d ~ 0.06	40.74	0.001	n. d ~ 0.00	0.00
二氢苊	Ace	2	0.00 ± 0.00	n. d ~ 0.01	14.81	0.001	n. d ~ 0.00	0.00
芴	Flu	2	0.03 ± 0.04	n. d ~ 0.18	81.48	0.001	n. d ~ 0.00	0.00
菲	Phe	3	0.55 ± 0.55	n. d ~ 2.33	85.19	0.001	n. d ~ 0.00	0.00
蒽	Ant	3	0.08 ± 0.08	n. d ~ 0.33	81.48	0.01	n. d ~ 0.00	0.00
荧蒽	Fluo	3	0.54 ± 0.39	0.17 ~ 1.89	100.00	0.001	0.00 ~ 0.00	0.00
芘	Pyr	4	0.82 ± 0.71	0.17 ~ 3.39	100.00	0.001	0.00 ~ 0.00	0.00
苯并(a)蒽	BaA	4	0.37 ± 0.40	0.05 ~ 2.05	100.00	0.1	0.01 ~ 0.20	0.04
䓛	Chr	4	1.40 ± 1.09	0.46 ~ 5.04	100.00	0.01	0.00 ~ 0.05	0.01
苯并(b)荧蒽	BbF	4	2.47 ± 2.63	0.54 ~ 13.59	100.00	0.1	0.05 ~ 1.36	0.25
苯并(k)荧蒽	BkF	4	1.05 ± 1.07	0.31 ~ 5.94	100.00	0.1	0.03 ~ 0.59	0.10
苯并(a)芘	BaP	5	1.01 ± 1.41	0.08 ~ 7.38	100.00	1	0.11 ~ 7.38	1.01
茚(1,2,3-cd)并芘	InP	5	1.37 ± 1.33	0.14 ~ 6.31	100.00	0.1	0.01 ~ 0.63	0.14
二苯并(ah)蒽	DBA	5	0.18 ± 0.18	0.01 ~ 0.91	100.00	1	0.01 ~ 0.91	0.18
苯并(ghi)芘	BghiP	6	1.32 ± 1.27	0.19 ~ 6.56	100.00	0.01	0.00 ~ 0.07	0.01
总和	∑ ₁₆ PAHs	—	11.30 ± 10.22	2.71 ~ 53.19	—	—	0.22 ~ 11.19	1.74
7 种致癌物	∑ ₇ PAHs	—	7.83 ± 7.83	1.66 ~ 41.20	—	—	0.21 ~ 11.12	1.72

1) n. d 表示未检出

将武汉市洪山区夏季 PM_{2.5} 中的不同环数的 PAHs 质量浓度进行分析,如图 5 可知,其表现为 4 环 > 5 环 > 6 环 > 3 环 > 2 环,4 环质量浓度最高,平均值为 6.63 ng·m⁻³,占 PAHs 总质量浓度的 58.71%,其次是 5 环和 6 环,分别占 22.61% 和 11.68%. 2 环和 3 环质量浓度较低,分别占 1.46% 和 5.54%,高环含量较高,可能是因为 PAHs 是半挥发性有机物,在气/固相间的分配受温度影响,夏季温度较高有利于其从颗粒相挥发到气相中^[26],且低环相对于高环更易挥发,因此使得低环 PAHs 含量很低.

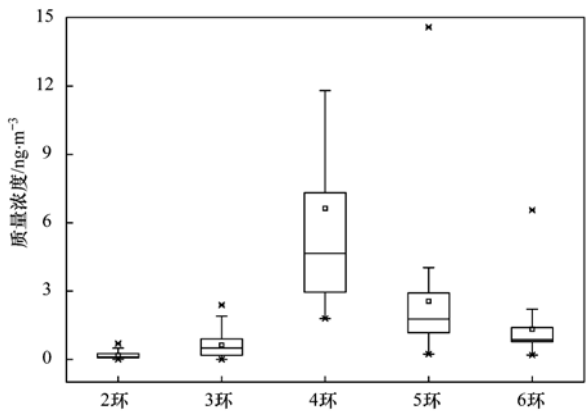


图 5 不同环数多环芳烃质量浓度
Fig. 5 Concentration of PAHs with different rings

2.3.2 来源分析

由于排放源生成的 PAHs 组成和浓度存在一定差异,因此可以根据 PAHs 不同单体间的比值识别污染来源^[27]. 由表 5 可知,夏季武汉市洪山区 PAHs 主要是来源于燃煤及化石燃料的燃烧,采样点靠近鲁磨路,交通复杂,汽车尾气是 PAHs 一重要来源;同时武汉是重要的工业基地,工业化石燃料及燃煤会产生 PAHs,这也是 PM_{2.5} 中 PAHs 主要来源之一.

表 5 PM_{2.5} 中 PAHs 的特征比值

化合物	比值	来源	文献
BaA/(BaA + Chr)	0.21	石化和燃烧混合来源	[28]
Fluo/(Fluo + Pyr)	0.40	化石燃料燃烧	[29]
InP/(InP + BghiP)	0.51	煤和生物质燃烧	[28]
BaP/Pyr	1.12	燃煤	[30]
BaP/BghiP	0.76	柴油燃烧	[30]

利用主成分回归分析定量其 PAHs 来源,按主成分因子分析提取原则提取了 3 个组成成分(特征值 > 1),采用最大方差旋转法对因子载荷矩阵进行旋转,结果如表 6 所示.

由表 6 可知主成分 1 中 4、5、6 环 PAHs 占载荷较高,其中 Fluo、Pyr、BaA 及 BaP 主要是燃煤释

放的特征物^[31], InP、BkF、BbF、BaP 及 BghiP 是机动车排放的特征物^[32,33], 因此主成分 1 代表燃煤及汽车排放的污染物. 主成分 2 中化合物 Nap、Acy、Flu、Phe 所占载荷较高, Nap、Acy 及 Phe 是石油或油类相关物质的排放^[34], 在夏季高温条件下挥发进入大气, 因此主成分 2 代表石油源, 主成分 3 化合物 Ant、Ace 所占比重较大, Ant、Ace 是燃煤炼焦排放的特征化合物^[35], 因此代表的是焦化排放. 通过 3 组主成分得分与 PAHs 标准值来进行回归分析, 回归方程: $Y = 0.99X_1 + 0.12X_2 + 0.06X_3$, PAHs 来源于燃煤及汽车尾气占 83.90%, 石油源占 10.17%, 炼焦排放占 5.08%, 因此 PAHs 主要是来源于工业燃煤及汽车尾气. PAHs 来源分析与水溶性离子来源分析结果基本一致.

表 6 研究区 PM_{2.5} 中 PAHs 主成分分析

Table 6 Principle components analysis of PAHs in PM_{2.5}

化合物	主成分 1	主成分 2	主成分 3
Nap	0.03	0.84	0.27
Acy	0.18	0.81	-0.17
Ace	-0.17	0.33	0.58
Flu	0.08	0.92	0.07
Phe	0.02	0.70	0.59
Ant	0.33	-0.07	0.80
Fluo	0.92	0.19	0.18
Pyr	0.95	0.11	0.08
BaA	0.98	-0.02	-0.01
Chr	0.93	0.28	-0.04
BbF	0.99	0.06	-0.07
BkF	0.98	-0.04	-0.06
BaP	0.98	-0.06	-0.08
InP	0.89	0.08	0.32
DBA	0.93	0.08	0.20
BghiP	0.98	0.05	0.03
特征值	9.25	2.97	1.62
贡献率/%	57.84	18.54	10.12

3 结论

(1)武汉市洪山区夏季大气 PM_{2.5} 的平均质量浓度为 97.38 μg·m⁻³, 超标率为 59.26%, PM_{2.5} 受到气象因素的影响, 风速与 PM_{2.5} 呈显著负相关, 随着风速的增加, 其浓度呈降低趋势.

(2)武汉市洪山区夏季气溶胶偏酸性, PM_{2.5} 水溶性离子中 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 和 K⁺ 含量较为丰富, 占 PM_{2.5} 的 40.67%. 对 SO₄²⁻、NO₃⁻ 的形成过程分析发现其所受的影响因素及机制不同, SO₄²⁻ 的形成主要受到风速、湿度、O₃ 的影响, NO₃⁻ 的形成主要受到温度、湿度、O₃ 及大气中的自由基的影响; NH₄⁺ 离子主要是以 NH₄HSO₄ 和 (NH₄)₂SO₄ 存在.

工业排放的废气是 PM_{2.5} 的主要污染源, 同时汽车尾气的排放也不容忽视.

(3)武汉市洪山区夏季 PM_{2.5} 中 PAHs 日均质量浓度为 11.30 ng·m⁻³, 主要是以 4、5、6 环为主, 通过比值法及主成分回归分析可知, 其主要是来源于工业燃煤及汽车尾气的排放, 其中燃煤及汽车尾气占 83.90%, 石油源占 10.17%, 炼焦排放占 5.08%. 因此通过 PM_{2.5} 水溶性离子和 PAHs 来源分析可知 PM_{2.5} 主要是来源于工业废气和汽车尾气的排放, 且在形成过程中受到气象因素的影响.

参考文献:

[1] He K B, Yang F M, Ma Y L, *et al.* The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35** (29): 4959-4970.

[2] Chen L W A, Chow J C, Doddridge B G, *et al.* Analysis of a summer time PM_{2.5} and haze episode in the mid-Atlantic region [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2003, **53**(8): 946-956.

[3] Zheng M, Cass G R, Schauer J J, *et al.* Source apportionment of PM_{2.5} in the Southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(11): 2361-2371.

[4] Cheung H C, Wang T, Baumann K, *et al.* Influence of regional pollution outflow on the concentrations of fine particulate matter and visibility in the coastal area of southern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(34): 6463-6474.

[5] Lee L Y, Sequeira R. Visibility degradation across Hong Kong: its components and their relative contributions [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(34): 5861-5872.

[6] 张莉, 张原, 祁士华, 等. 武汉市洪山区春季 PM_{2.5} 浓度及多环芳烃组成特征 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(8): 2319-2325.

[7] 刘永林, 孙启民, 钟明洋, 等. 重庆市主城区 PM_{2.5} 时空分布特征 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(4): 1219-1229.

[8] 李彩霞, 李彩亭, 曾光明, 等. 长沙市夏季 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征 [J]. *中国环境科学* 2007, **27**(5): 599-603.

[9] GB 3095-2012, 环境空气质量标准 [S].

[10] 戴树桂. 环境化学 [M]. (第 2 版). 北京: 高等教育出版社, 2006. 10.

[11] 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 等. 鼎湖山 PM_{2.5} 中水溶性离子浓度特征分析 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1232-1235.

[12] 徐亚, 仇猛淋, 郑晨龙, 等. 北京市夏季大气气溶胶 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 成分特征 [J]. *北京师范大学学报 (自然科学版)*, 2015, **51**(4): 362-367.

[13] 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.

[14] 高晓梅. 我国典型地区大气 PM_{2.5} 水溶性离子的理化特征及来源解析 [D]. 济南: 山东大学, 2012.

[15] 张婷, 曹军骥, 吴枫, 等. 西安春夏季气体及 PM_{2.5} 中水溶性组分的污染特征 [J]. *中国科学院研究生院报*, 2007, **24** (5): 641-647.

- [16] 张智胜, 陶俊, 谢绍东, 等. 成都城区 $\text{PM}_{2.5}$ 季节污染特征及来源解析[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(11): 2947-2952.
- [17] 云慧, 何凌燕, 黄晓锋, 等. 深圳市 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组成与时空分布特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1245-1251.
- [18] 袁超. 香港 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性离子的在线监测仪器评估及理化特征分析[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [19] 刘臻, 祁建华, 王琳, 等. 青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征[J]. 环境科学, 2012, **33**(7): 2180-2190.
- [20] Warneck P. Chemistry of the natural atmosphere (2nd ed.) [M]. San Diego: Academic Press, 1988. 412-415.
- [21] Duce R A, Arimoto R, Ray B J, *et al.* Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 1. Concentrations, sources and temporal variability [J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 1983, **88**(C9): 5321-5342.
- [22] Parmar R S, Satsangi G S, Kumari M, *et al.* Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(4): 693-702.
- [23] Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, *et al.* Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A [J]. Journal of Geophysical Research-Atmosphere, 1996, **101**(D1): 2011-2023.
- [24] 武汉市环境保护局. 2014 年武汉市环境统计公报[R]. 武汉: 武汉市环境保护局, 2015.
- [25] US Environmental Protection Agency. Regional screening levels for chemical contaminants at superfund sites. Regional screening table. User's guide[R/OL]. <https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part-1.htm>, 2012.
- [26] Li W F, Peng Y, Shi J W, *et al.* Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban Northeast Region of China: profiles, distributions and sources[J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(40): 7664-7671.
- [27] 母清林, 方杰, 邵君波, 等. 长江口及浙江近岸海域表层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 839-846.
- [28] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry, 2002, **33**(4): 489-515.
- [29] Wang C Y, Gao X L, Sun Z G, *et al.* Evaluation of the diagnostic ratios for the identification of spilled oils after biodegradation [J]. Environmental Earth Sciences, 2013, **68**(4): 917-926.
- [30] Ortiz de Zárate I, Ezcurra A, Lacaux J P, *et al.* Emission factor estimates of cereal waste burning in Spain [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(19): 3183-3193.
- [31] 朱先磊, 刘维立, 卢妍妍, 等. 燃煤烟尘多环芳烃成分谱特征的研究[J]. 环境科学研究, 2001, **14**(5): 4-8.
- [32] Duval M M, Friedlander S K. Source resolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Los Angeles atmosphere-Application of a CMB with First Order Decay; U. S. [A]. In: U. S. Government Printing Office (Ed.). EPA Report EPA-600/2 [C]. Los Angeles: California University, 1981. 81-161.
- [33] 王丽, 王利军, 史兴民, 等. 西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析[J]. 环境科学, 2016, **37**(4): 1279-1286.
- [34] Wang K Y, Shen Y T, Zhang S C, *et al.* Application of spatial analysis and multivariate analysis techniques in distribution and source study of polycyclic aromatic hydrocarbons in the topsoil of Beijing, China [J]. Environmental Geology, 2009, **56**(6): 1041-1050.
- [35] Guo H, Lee S C, Ho K F, *et al.* Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(38): 5307-5317.

CONTENTS

Scavenging Effect of Rime and East Wind on PM _{2.5} Under Air Heavy Pollution in Beijing	SUN Zhao-bin, LIAO Xiao-nong, WANG Zhan-shan, <i>et al.</i> (3679)
Impact of Collision Removal of Rainfall on Aerosol Particles of Different Sizes	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (3686)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of VOCs During the Haze Period in the Winter in Beijing	LIU Dan, XIE Qiang, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (3693)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Shoe-making Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, YAO Yi, CAI Wei-dan, <i>et al.</i> (3702)
Oxidative Capacity of the PM ₁₀ and PM _{2.5} in Beijing During 2014 APEC	GUO Qian, SHAO Long-yi, WANG Wen-hua, <i>et al.</i> (3708)
Concentration, Water-Soluble Ionic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Composition and Sources of PM _{2.5} During Summer in Hongshan District, Wuhan	SUN Yan, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (3714)
Statistical Characteristics of Urban Changzhou PM _{2.5} Based on <i>k</i> -means Analysis	WANG Zhen, YU Yi-jun, XU Pu-qing, <i>et al.</i> (3723)
Comparison Test Between On-line Monitoring of Water-soluble Ions and Filter-based Manual Methods for PM _{2.5}	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, SHI Ai-jun, <i>et al.</i> (3730)
Chemical Composition of Water-soluble Ions in Smoke Emitted from Tree Branch Combustion	LIU Gang, HUANG Ke, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (3737)
Number Concentration and Size Distribution of Particles Emitted by Light-duty Gasoline Vehicles	FAN Xiao-xiao, JIANG Jing-kun, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (3743)
Testbed-Based Exhaust Emission Factors for Marine Diesel Engines in China	XING Hui, DUAN Shu-lin, HUANG Lian-zhong, <i>et al.</i> (3750)
Distribution, Source and Human Exposure of Phthalic Acid Esters (PAEs) in Surface Dust in Urban Area of Xi'an City, China	ZHANG Wen-juan, WANG Li-jun, WANG Li, <i>et al.</i> (3758)
Mercury Emission Characteristics and Mercury Concentrations of Municipal Solid Waste in Waste Incineration Plants	DUAN Zhen-ya, SU Hai-tao, WANG Feng-yang, <i>et al.</i> (3766)
Role of Sulfate-Reducing Bacteria in Mercury Methylation in Soil of the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Rui, CHEN Hua, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3774)
Impact of Urbanization on the Sources of Dissolved <i>n</i> -alkane in Underground River	LIAO Yu, SUN Yu-chuan, SHEN Li-cheng, <i>et al.</i> (3781)
Source Apportionment and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water from Yangtze River, China; Based on PMF Model	WANG Cheng-long, ZOU Xin-qing, ZHAO Yi-fei, <i>et al.</i> (3789)
Hydro-chemical Characteristics and Quality Assessment of Surface Water in Gongga Mountain Region	HE Xiao-li, WU Yan-hong, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (3798)
UV-Visible Spectra Properties of DOM from Taizi River in Benxi City Section by Multivariable Analysis	QIAN Feng, WU Jie-yun, YU Hui-bin, <i>et al.</i> (3806)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Organic Matter in Groundwater and Its Cause	HE Xiao-song, ZHANG Hui, HUANG Cai-hong, <i>et al.</i> (3813)
Sediment Characteristics of Sewer in Different Functional Areas of Kunming	CHANG Hai-dong, JIN Peng-kang, FU Bo-wen, <i>et al.</i> (3821)
Concentration of Phosphorus in Sediments Interstitial Water as Affected by Distribution of Aquatic Plants in Dianchi Lake	DING Shuai, WANG Sheng-rui, ZHANG Rui, <i>et al.</i> (3828)
Efficiency and Mechanism of Capping with Purple Parent Rocks to Control Phosphorus Release from Sediments	HUANG Xue-jiao, SHI Wen-hao, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (3835)
Temporal and Spatial Distribution of Phosphorus in Paddy Fields Under Cyclic Irrigation of Drainage Water	JIAO Ping-jin, XU Di, ZHU Jian-qiang, <i>et al.</i> (3842)
GO/QPEI Nanocomposite for Fast and High-capacity Removal of <i>M. Aeruginosa</i>	LI Jie, XIAO Lin (3850)
Enhanced Pollutant Removal Performance of an Integrated Biological Settling Tank from Micro-polluted Water Bodies	WANG Wen-dong, LIU Hui, MA Cui, <i>et al.</i> (3858)
Odorants Removal and Microbial Characteristics in Treatment of Micro-polluted Source Water with Biological Powdered Activated Carbon-Ultrafiltration Combined Process	XUAN Yong-qi, ZHOU Li, DENG Hui-ping, <i>et al.</i> (3864)
Effect of Polysilicic Acid on the Deposition Behavior of Different Aluminum Species	ZHAO Yuan-yuan, ZHANG Yue, LI Su-ying, <i>et al.</i> (3870)
Concentration Variation and Removal of Amino Acids in Typical Drinking Sources in the South of China	LIU Wei, CAI Guang-qiang, LU Xiao-yan, <i>et al.</i> (3877)
Degradation of the Nitrogenous Heterocyclic Compound Quinoline by O ₃ /UV	CHEN Ao-lei, CHANG Feng-min, WANG Cui-ping, <i>et al.</i> (3884)
Impact of Anthraquinone-2-sulfonic Acid on the MO Decolorization, Hydrogen Production and Energy Creation During Anaerobic Fermentation of <i>Klebsiella oxytoca</i> GS-4-08 with Sucrose	HU Jin-mei, YU Lei, HUANG Tian-yin (3891)
Classification and Analysis of Dissolved Organic Matter in 2-Buternal Manufacture Wastewater	SUN Xiu-mei, SONG Guang-qing, XI Hong-bo, <i>et al.</i> (3899)
Concentration of Nitrate in Main Anoxic Stage and PHA, TP Metabolism for Nitrogen and Phosphorus Removal in Single Sludge System with Continuous Flow	WANG Xiao-ling, YUAN Dong-dan, BAI Li, <i>et al.</i> (3906)
Distribution Characteristics of Anaerobic Ammonia Oxidation Bacteria in Sediments from the Adjacent Seas of Yangtze Estuary	FU Lu-lu, ZHEN Yu, HE Hui, <i>et al.</i> (3914)
Bacterial Community Composition of Activated Sludge from Coking Wastewater	MENG Xiao-jun, LI Hai-bo, CAO Hong-bin, <i>et al.</i> (3923)
Soil Bacterial Communities Under Different Vegetation Types in the Loess Plateau	LIU Yang, HUANG Yi-mei, ZENG Quan-chao (3931)
Effects of Phenol on Activity and Microfauna Community Structure of Activated Sludge	HU Xiao-bing, RAO Qiang, TANG Su-lan, <i>et al.</i> (3939)
Comparative Investigation of Antibiotic Resistance Genes Between Wastewater and Landfill Leachate	HUANG Fu-yi, LI Hu, AN Xin-li, <i>et al.</i> (3949)
Performance and Influencing Factors of Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium Process by the Strain <i>Desulfonitrospira</i> sp. CMX	XIE Bing-ke, ZHANG Yu, WANG Xiao-wei, <i>et al.</i> (3955)
Effect of Straw Incorporation and Domestic Sewage Irrigation on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	XU Shan-shan, HOU Peng-fu, FAN Li-hui, <i>et al.</i> (3963)
Seasonal Effect of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Respiration and Soil Enzyme Activity in Masson Pine Forest in Mt. Jinyun, Chongqing, China	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (3971)
Effects of Biochar Amendment and Irrigation on Denitrification Losses in Greenhouse Tomato Fields	ZHANG Wen-juan, SHE Dong-li, Gamareldawla H. D. Agbna, <i>et al.</i> (3979)
Effects of Soil Texture on Autotrophic CO ₂ Fixation Bacterial Communities and Their CO ₂ Assimilation Contents	WANG Qun-yan, WU Xiao-hong, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3987)
Simulation of the Absorption, Migration and Accumulation Process of Heavy Metal Elements in Soil-crop System	SHI Ya-xing, WU Shao-hua, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (3996)
Synergetic Control of Bioavailability of Pb, Cd and As in the Rice Paddy System by Combined Amendments	WANG Ying-jie, ZOU Jia-ling, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (4004)
Effects of Different Organic Materials on Bio-availability of Cd, Pb in a Contaminated Greenhouse Soil	ZHOU Gui-yu, JIANG Hui-min, YANG Jun-cheng, <i>et al.</i> (4011)
Effect of Montmorillonite on Fractions and Availability of Phosphorus in Soils Applied with Organic Fertilizer	SONG Xian-wei, ZHAO Xiu-lan, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (4020)
Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Uptake by Chinese Cabbage at Different Soil pH and Cadmium Levels	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4030)
Characterization of Cr Tolerance and Accumulation in <i>Lolium perenne</i> L. and <i>Pharbitis purpurea</i> (L.) Voigt	DONG Bing-bing, CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, <i>et al.</i> (4044)
<i>In vitro</i> Metabolism of Volatile Methyl Siloxanes	LI Min-dan, ZHENG Guo-mao, WAN Yi, <i>et al.</i> (4054)
Efficiency of Aerobic Co-composting of Urban Sludge and Chinese Medicinal Herbal Residues	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, RUAN Qi-hua, <i>et al.</i> (4062)

《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10月15日 第37卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 10 Oct. 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