

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第11期

Vol.37 No.11

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

承德市大气污染源排放清单及典型行业对 PM _{2.5} 的影响	陈国磊,周颖,程水源,杨孝文,王晓琦 (4069)
浙江省木制品行业挥发性有机物排放特征及排放系数	姚轶,王浙明,何志桥,徐志荣,顾震宇 (4080)
山西省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献	闫雨龙,彭林 (4086)
某化工区典型高污染过程 VOCs 污染特征及来源解析	高松,崔虎雄,伏晴艳,高爽,田新愿,方方,衣学文 (4094)
加油 VOCs 排放因子测试方法研究与应用	黄玉虎,常耀卿,任碧琪,秦建平,胡玮,刘明宇 (4103)
北京市生活垃圾填埋场氨排放特征研究	崔彤,李金香,杨妍研,程刚 (4110)
西安市人为源大气氨排放清单及特征	苏航,闫东杰,黄学敏,宋文斌,王惠琴,宋雪娟 (4117)
佛山市冬夏季非甲烷烃污染特征研究	周雪明,项萍,段菁春,贺克斌,马永亮,邓思欣,司徒淑婷,谭吉华 (4124)
天津市道路环境大气颗粒物水溶性无机离子分析	赵梦雪,吴琳,方小珍,杨志文,李凤华,毛洪钧 (4133)
戴云山国家级自然保护区大气氮沉降特点	袁磊,李文周,陈文伟,张金波,蔡祖聪 (4142)
青岛近海冬季大气生物气溶胶中微生物活性研究	孟祥斌,李孟哲,李鸿涛,高冬梅,祁建华 (4147)
玉米秸秆烟尘中正构脂肪酸的分子与碳同位素组成	刘刚,孙丽娜,徐慧,李久海,李中平,李立武 (4156)
极低风速条件下水-气界面甲烷气体传输速率分析	张成,吕新彪,龙丽,张军伟,穆晓辉,李迎晨,王圣瑞,张文丽,肖尚斌 (4162)
典型水库型湖泊中 CDOM 吸收及荧光光谱变化特征: 基于沿岸生态系统分析	陈雪霜,江韬,卢松,白薇扬,张成,王定勇,魏世强 (4168)
西苕溪支流河口水体营养盐的特征及源贡献分析	陈诗文,袁旭音,金晶,李正阳,许海燕 (4179)
周村水库主库区热分层初期氮素降低的驱动因子分析	张春华,黄廷林,方开凯,周石磊,夏超 (4187)
太湖湖泛易发区沉积物中有机磷形态分布特征	董丹萍,章婷曦,张丁予,王巧云,李德芳,王国祥 (4194)
多重扰动对湖泊内源磷迁移转化的影响	蔡顺智,李大鹏,王忍,刘焱见,徐垚,于胜楠,黄勇 (4203)
丹江口库区覆膜耕作土壤氮素淋失随夏玉米生长期的变化	王伟,于兴修,汉强,刘航,徐苗苗,任瑞,张家鹏 (4212)
营养盐恢复对氮磷饥饿铜绿微囊藻生长的影响	岳冬梅,李洁,肖琳 (4220)
氯灭活地下水源中 3 种优势真菌的效能与机制	文刚,朱红,黄廷林,赵建超,任崴,徐向前 (4228)
净水工艺对饮用水中微生物多重耐药性的影响与分析	马晓琳,陆洋,王钰,侯誉,白晓慧 (4235)
单过硫酸氢钾复合粉在饮用水消毒过程中的副产物生成特性及遗传毒性变化	敖秀玮,李豪杰,刘文君,余京儒 (4241)
三维有序介孔 Co ₃ O ₄ 非均相活化单过硫酸氢钾降解罗丹明 B	冯善方,邓思萍,杜嘉雯,马晓雁,卢遇安,高乃云,邓靖 (4247)
调控絮体形态强化电絮凝减缓膜污染	赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志 (4255)
初始 pH 值对序批式 CANON 工艺脱氮效果和 N ₂ O 释放的影响	付昆明,王会芳,苏雪莹,周厚田 (4261)
3DBER-S-Fe 同步脱氮除磷及去除邻苯二甲酸酯的工艺特性	张娅,郝瑞霞,徐鹏程,徐忠强 (4268)
基于反硝化脱氮的硫铁复合填料除磷机制	范军辉,郝瑞霞,李萌,朱晚霞,万京京 (4275)
基于 ABR-MBR 组合工艺优化反硝化除磷性能的研究	程朝阳,赵诗惠,吕亮,吴鹏,沈耀良 (4282)
中常温变化对 PN-ANAMMOX 联合工艺脱氮效果的影响	袁砚,朱亮 (4289)
生物活性炭对不同 C/N 比废水同步硝化反硝化脱氮效果的影响	崔延瑞,邱鑫,张庆荣,王琦,吴青,孙剑辉 (4296)
ANAMMOX 菌利用零价铁还原硝酸盐脱氮研究	周健,完颜德卿,黄勇,刘忻,袁怡,李祥,姚鹏程,杨朋兵,薛鹏程 (4302)
间歇曝气 SBR 与传统 SBR 处理养猪沼液的比较研究	董宝刚,宋小燕,刘锐,川岸朋树,张永明,陈吕军 (4309)
应用解蛋白菌生物预水解剩余污泥	何晶晶,王颖,胡洁,吕凡,邵立明 (4317)
应用环境多介质逸度模型研究废旧电器拆解区多溴联苯醚的迁移及归趋	薛南冬,陈宣宇,杨兵,秦普丰,龙雨 (4326)
南宁市多环境介质中多环芳烃分布特征	苗迎,孔祥胜 (4333)
杭州城区室内灰尘中多溴联苯醚的含量及人体暴露水平	金漫彤,滕丹丹,郑艳霞,胡张璇,沈学优,金赞芳 (4341)
应用线性自由能关系估算药用活性化合物的生物碳质-水吸附系数	王佳怡,毕二平 (4349)
表流湿地细菌群落结构特征	魏佳明,崔丽娟,李伟,雷茵茹,于菁菁,秦鹏,穆泳林,梁钊瑞 (4357)
城市污水中硝化菌群落结构与性能分析	于莉芳,杜倩倩,傅学焘,张茹,李文江,彭党聪 (4366)
DNA 和 cDNA 水平对比研究施肥对稻田土壤细菌多样性的影响	王聪,吴讷,侯海军,汤亚芳,沈健林,秦红灵 (4372)
培养条件下双酚 A 对稻田土壤微生物群落特征的影响	刘畅,黄雅丹,张莹,靳振江,梁月明,宋昂,王腾,郭佳怡,李强 (4380)
1 株兼具好、厌氧汞甲基化能力细菌的分离鉴定	陶兰兰,向玉萍,王定勇,黄曼琳,申鸿 (4389)
北京地区菜田土壤抗生素抗性基因的分布特征	张兰河,王佳佳,哈雪姣,邱孟超,高敏,仇天雷,王旭明 (4395)
梅花鹿养殖场抗生素抗性基因分布特征	黄福义,安新丽,陈青林,任红云,苏建强 (4402)
几种高硅质矿物细颗粒的 A549 细胞毒性对比	霍婷婷,董发勤,邓建军,张青碧,贺小春,孙东平 (4410)
添加复合吸附剂对土壤吸附菲和 Cr(VI) 的影响	李文斌,孟昭福,吴琼,许绍娥,刘泽 (4419)
生物炭对西北黄土吸附壬基酚的影响	张振国,蒋煜峰,慕仲锋,孙航,周琦,展惠英 (4428)
集雨种植下不同沟垄比对土壤呼吸的影响及其对水热因子的响应	王昌江,施成晓,冯帆,陈婷,张磊,吕晓康,王伟,廖允成 (4437)
秸秆还田与化肥减量配施对稻-菜轮作下土壤养分及酶活性的影响	黄容,高明,万毅林,田冬,陶睿,王芳丽 (4446)
《环境科学》征稿简则 (4161)	《环境科学》征订启事 (4365)
信息 (4123,4132,4409)	

天津市道路环境大气颗粒物水溶性无机离子分析

赵梦雪, 吴琳, 方小珍, 杨志文, 李凤华, 毛洪钧*

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 大气颗粒物, 尤其是其中的水溶性无机离子, 对人体危害很大. 天津市大气污染中机动车尾气污染相对较高, 为探究不同道路类型下水溶性无机离子的污染特征, 于 2015 年 4~5 月对天津市四类道路类型分别进行大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 采样及水溶性离子组分分析, 并运用皮尔森相关性分析、水溶性离子比值关系分析及主成分分析方法进行探讨. 结果表明, 天津市水溶性无机离子主要集中在细颗粒物中, 不同离子在不同道路下所占质量分数差异很大, 二次污染相对较重; 二次离子是水溶性无机离子的重要组成部分, 在细颗粒物中含量相对较高, 在 $PM_{2.5}$ 中的含量是 PM_{10} 中的 1~2 倍左右; K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 与 Ca^{2+} 之间具有较高的同源性; 各道路 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 第一贡献因子均是燃烧和二次污染的混合源, 第二贡献因子主要为扬尘与交通混合源.

关键词: $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} ; 道路分布特征; 粒径特征; 相关性分析; 主成分分析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)11-4133-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201601015

Water-soluble Inorganic Ions in the Road Ambient Atmospheric Particles of Tianjin

ZHAO Meng-xue, WU Lin, FANG Xiao-zhen, YANG Zhi-wen, LI Feng-hua, MAO Hong-jun*

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Atmospheric particles, especially water-soluble inorganic ions are hazardous to human body. Motor vehicle exhaust is the greatest contributor to atmosphere pollution in Tianjin. In order to explore the emission characteristics of different road types, $PM_{2.5}$ and PM_{10} from four types of roads were sampled and analyzed by water-soluble ions component analysis and Pearson correlation analysis during the period of April to May, 2015 to discover the ratio of $PM_{2.5}$ to PM_{10} and the major pollutants. The results showed that water-soluble inorganic ions mainly existed in fine particles varying with different road types, which mainly came from secondary pollution. The quantities of secondary ions in $PM_{2.5}$ were twice as high as that in PM_{10} , which were the key components of the water-soluble inorganic ions. This was probably due to the increase of automobiles and their emissions, as well as the transmission and spreading of pollutants in the surroundings. Furthermore, water-soluble inorganic ions might exist in the forms of $NaNO_3$, NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, KCl , KNO_3 , K_2SO_4 , $MgCl_2$, $CaCl_2$, etc. K^+ , Mg^{2+} , Na^+ and Ca^{2+} showed high homology and the contributors of $PM_{2.5}$ and PM_{10} were mainly the mixture of combustion and secondary pollutants, then followed by the mixture of re-suspended dust and traffic source.

Key words: $PM_{2.5}$ and PM_{10} ; road distribution characteristics; particle size characteristics; correlation analysis; principal component analysis

大气颗粒物, 尤其是其中的 $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} , 由于易于进入人体、在环境中滞留时间长等因素, 对人群造成严重的影响^[1]. 在低对流层中, 水溶性组分是重要组成部分, 使得颗粒物表面具有活性剂的作用, 增加了有毒有机物质的溶解性, 从而容易被人体吸收, 对人体危害很大^[2].

近年来人们对城市颗粒物中水溶性无机离子的研究主要集中在其污染特征及来源分析, 气体污染物与水溶性无机离子转化机制和不同粒径颗粒物中的水溶性无机离子浓度分布等方面^[3], 对京津冀、长三角和珠三角地区研究较多. 如赵普生等^[4]研究了京津冀区域气溶胶中离子组分的污染特征, 表明春夏两季二次离子浓度较高, 夏季 SO_4^{2-} 浓度水平远远高于 NO_3^- , 反映地壳组分的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 春季浓度较高. 黄怡民等^[5]研究了北京夏、冬季霾粒子

中水溶性离子的粒径分布、来源及形成机制, 表明二次无机离子对霾天气的形成过程扮演重要作用. 苗红妍等^[6]对唐山大气颗粒物中典型二次污染化学成分水溶性无机盐的浓度水平、季节变化和粒径分布特征等内容进行了研究, 发现 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 是主要的水溶性离子, 且唐山大气污染主要集中在细粒子中. Gao 等^[7]通过在北京雾霾天与非雾霾天进行大气颗粒物采样及分析发现, 雾霾天二次水溶性离子含量更高. 王曼婷等^[8]研究了长江三角洲地区霾天水溶性离子的区域污染特征, 表明霾天

收稿日期: 2016-01-05; 修订日期: 2016-05-29

基金项目: 科技部科技基础性工作专项 (2013FY112700-05); 国家科技支撑计划项目 (2014BAC16B03)

作者简介: 赵梦雪 (1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染治理, E-mail: zmx_105@mail.nankai.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: hongjun_mao@hotmail.com

气发展过程中大气颗粒物及其中水溶性离子增加显著,且流动源在区域污染过程中对颗粒物的贡献相对较大. 张秋晨等^[9]分析比较了南京持续污染、沙尘污染及秸秆焚烧这3种污染过程中气溶胶及其主要水溶性离子的质量浓度特征,表明3次污染过程中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 质量浓度峰值均在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 粒径段. Xiu等^[10]在上海某大学实验室顶层进行分粒径颗粒物的采样及分析,得到不同粒径下水溶性离子的分布特征. 此外,有学者就南京、西安、北京、广州等城市环境空气中的水溶性离子污染水平、污染特征进行了分析研究^[11],发现霾天气下总的水溶性离子质量浓度显著较高.

然而过去对大气颗粒物的研究主要集中在城市颗粒物的总体污染水平上^[12],对于由于交通带来的路边局部微环境的大气颗粒物离子分析较少. 截止到2014年底,天津市机动车保有量已经达到284.89万量,增长4.2%,是全国机动车保有量最多的十个城市之一^[13],且由于机动车尾气处于人体呼吸带附近,其中污染物组分复杂,导致尾气排放对人

群健康危害很大. 因此本研究选择在具有北方典型颗粒物污染水平代表性的风沙季,对天津市道路环境大气颗粒物中水溶性离子的分布特征进行分粒径的研究. 本研究可以进一步评估天津交通道路边的空气污染状况,以期为区域气溶胶污染防治提供支持.

1 材料与方法

1.1 采样地点、时间

采样点选择在天津市4种类型道路边,采样器均在距地面人体呼吸高度(1.5 m左右),距人行道边缘1 m处. 采样地点及位置特征、采样时间等基本信息见表1. 次干道处于学校附近,商业分布广泛,距离850 m左右为路口;快速路周边家属楼分布广泛;主干道附近为环保局;外环线附近无高楼建筑,无工厂企业,采样点附近有河水. 采样点可作为天津市不同交通道路类型的代表点. 采样期间无降雨,天气为晴或多云,平均温度为 $11.8 \sim 33.4^\circ\text{C}$ 之间,相对湿度介于10%~37%之间.

表1 采样基本信息

Table 1 Sampling basic information

采样地点	采样位置	采样时间	道路类型
白堤路	117.149°E, 39.103°N	2015-04-09 ~ 2015-04-11	次干道
简阳路	117.127°E, 39.104°N	2015-04-16 ~ 2015-04-19	快速路
复康路	117.153°E, 39.098°N	2015-04-23 ~ 2015-04-26	主干道
外环西路	117.216°E, 39.032°N	2015-05-07 ~ 2015-05-09	外环线

1.2 采样与水溶性组分分析

使用武汉天虹智能仪表厂生产的TH150A II中流量 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 采样器,采样前对仪器进行清洗、校准等. 每个采样点同步采集 $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} 两种粒径,流量为 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,采样时间为4 h一次,从07:00~23:00连续采集^[14],采样时间包括早、中、晚行车高峰期,所用滤膜为直径90 mm的石英纤维滤膜^[15]. 滤膜采样前于 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 灼烧2 h,置于干燥器中平衡48 h后称重备用. 采样后,仍将滤膜同样置于干燥器中平衡48 h后称重. 称量过程中将滤膜放入玻璃培养皿中,盖好盖,避免滤膜静电场干扰称重的精度.

取1/8滤膜样品,将样品浸泡在5.00 mL去离子水中,摇匀,置于超声波浴下提取10 min,然后静置,取上层清液用于离子色谱分析^[16]. 本研究使用DX-120型离子色谱仪对样品中的 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 进行定量分析. 水溶性阴离子测定色谱条件为IonPac AS19分离柱和IonPac AG19保护柱;淋洗液为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KOH,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 水溶性阳离子测定色谱条件为IonPac CS12A分离柱和IonPac CG12A保护柱;淋洗液为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的MSA,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 对采集样品分别进行组分分析,每种分析方法的检出限见表2. 离子分析过

表2 水溶性离子方法检出限

Table 2 Detection limit of the water-soluble ions analysis method

类别	分析项目	检出限/ μg	分析项目	检出限/ μg
水溶性阴离子	F^-	0.80	NO_3^-	0.80
	Cl^-	0.80	NO_2^-	0.40
	SO_4^{2-}	4.00	—	—
水溶性阳离子	Na^+	0.28	Mg^{2+}	0.28
	NH_4^+	0.48	Ca^{2+}	0.32
	K^+	0.48	—	—

程中每 10 个样品至少执行一个重复样品分析,确保满足相对差异百分比,且每一批次采样制备一个现场空白样品,检测值必须低于检出限的 2 倍.

2 结果与讨论

2.1 路边整体水溶性离子组分含量

2015 年天津市 4 条路边 $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} 中 10 种水溶性无机离子在 4 条道路不同时采样的质量分数分布如图 1 所示. 无机离子之和占 $PM_{2.5}$ 的平均质量分数为 49.3%, 占 PM_{10} 的平均质量分数为 36.2%. 据报道, 国家大气背景监测福建武夷山站^[3]水溶性无机盐占 $PM_{2.5}$ 的 43.7% 左右, 占 PM_{10} 的 39.5% 左右. 广州夏季^[17] 总水溶性无机离子占 $PM_{2.5}$ 的质量分数为 47.9% 左右. 北京^[5] 夏季霾天水溶性离子在 $PM_{2.5}$ 中所占的质量分数为 41% 左右, 冬季为 30% 左右, 在 PM_{10} 中所占质量分数为 31% 左右, 冬季为 29% 左右. 天津市水溶性无机离子占颗粒物质量分数相对较高, 主要集中在细颗粒物中; 占 $PM_{2.5}$ 的质量分数高于武夷山站、广州和

北京夏季霾天; 占 PM_{10} 的质量分数高于北京, 略低于武夷山站. 分析原因, 天津市水溶性离子污染相对较重, 可能与汽车保有量增多导致尾气排放量增大, 以及周边污染物的输送扩散等因素有关.

从图 1 还可知, 次干道与快速路中, NO_3^- 占 $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} 的质量分数最高, 其次为 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 Cl^- . 主干道与外环线中, NO_3^- 与 SO_4^{2-} 占 $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} 的质量分数相当, 其次为 NH_4^+ 、 Cl^- 和 Ca^{2+} . 此外, 快速路中 Ca^{2+} 占 PM_{10} 的质量分数也较高. NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 Cl^- 在次干道、快速路、主干道和外环线这 4 种道路类型分别占 $PM_{2.5}$ 中总水溶性无机离子质量分数的和为 94.0%、85.1%、87.6% 和 90.6%; NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Cl^- 在各道路占 PM_{10} 中总水溶性无机离子质量分数的和分别是 95.1%、90.7%、91.0% 和 93.9%, 可见它们是最主要的水溶性无机离子^[18].

为对天津市水溶性离子污染作进一步认识, 针对主要的 5 种水溶性离子, 本研究进行了不同采样地点的水溶性离子浓度比较分析, 如表 3.

表 3 不同采样地点颗粒物中水溶性无机离子浓度水平/ $\mu g \cdot m^{-3}$
Table 3 Concentration of water-soluble ions in the particles at different sampling sites/ $\mu g \cdot m^{-3}$

采样地点	站点类型	样品类型	采样时间	季节	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Cl^-	Ca^{2+}
白堤路(本研究)	次干道	$PM_{2.5}$	2015	风沙季	33.40	24.30	16.30	6.40	1.30
简阳路(本研究)	快速路	$PM_{2.5}$	2015	风沙季	10.00	8.60	6.70	4.80	1.50
复康路(本研究)	主干道	$PM_{2.5}$	2015	风沙季	7.20	11.30	6.10	2.20	1.10
外环西路(本研究)	外环线	$PM_{2.5}$	2015	风沙季	16.30	16.00	8.70	2.70	1.20
武夷山 ^[3]	国家背景站	$PM_{2.5}$	2014	春季	0.06	6.19	1.67	0.01	0.10
长白山 ^[19]	区域本地站	$PM_{2.5}$	2006	春季	1.90	2.40	1.10	0.50	0.30
西安 ^[20]	城市	$PM_{2.5}$	2005	春季	7.60	20.40	6.60	2.70	1.70
南京市市区 ^[21]	城市	$PM_{2.5}$	2010-05 ~ 2011-04	一年	9.10	11.40	4.50	1.90	0.70
上海 ^[22]	城市	$PM_{2.5}$	2004	春季	9.05	11.73	4.05	5.28	1.45
成都 ^[23]	城市	$PM_{2.5}$	2009	春季	9.70	15.50	4.70	2.70	2.40
广州 ^[24]	城市	$PM_{2.5}$	2004	秋季	4.31	27.80	12.10	0.55	0.49
白堤路(本研究)	次干道	PM_{10}	2015	风沙季	48.80	34.70	21.60	9.20	4.40
简阳路(本研究)	快速路	PM_{10}	2015	风沙季	17.50	12.30	7.70	8.30	8.10
复康路(本研究)	主干道	PM_{10}	2015	风沙季	15.30	16.90	7.80	4.00	9.90
外环西路(本研究)	外环线	PM_{10}	2015	风沙季	23.40	20.80	10.10	4.90	6.10
武夷山 ^[3]	国家背景站	PM_{10}	2014	春季	0.61	6.53	1.71	0.03	0.35
厦门 ^[25]	城市对照点	PM_{10}	2005	春季	14.97	18.15	12.10	2.88	1.36
杭州 ^[26]	城市	PM_{10}	2001-09 ~ 2002-08	一年	7.12	20.10	7.03	0.94	4.17
泰山 ^[27]	气象站	PM_{10}	2007	春季	8.40	13.08	5.22	0.95	3.48
金沙 ^[28]	城市	PM_{10}	2006	夏、秋、冬季	3.50	23.90	6.60	0.60	1.70

除快速路中 SO_4^{2-} , 快速路、主干道、外环线中 NH_4^+ , $PM_{2.5}$ 中 Cl^- 、 Ca^{2+} 低于部分对比城市外, 其他水溶性无机离子浓度远高于其他地区的相应离子浓度. 说明水溶性无机离子对天津市道路边大气颗粒物污染贡献较大.

2.2 不同道路类型水溶性离子组分研究

图 2 为各道路颗粒物中离子的质量分数, 可以看出不同道路类型下不同离子的质量分数差异很大. $PM_{2.5}$ 中, Cl^- 在快速路质量分数明显较高, Cl^- 主要来自燃煤源, 快速路质量分数较高可能与周围

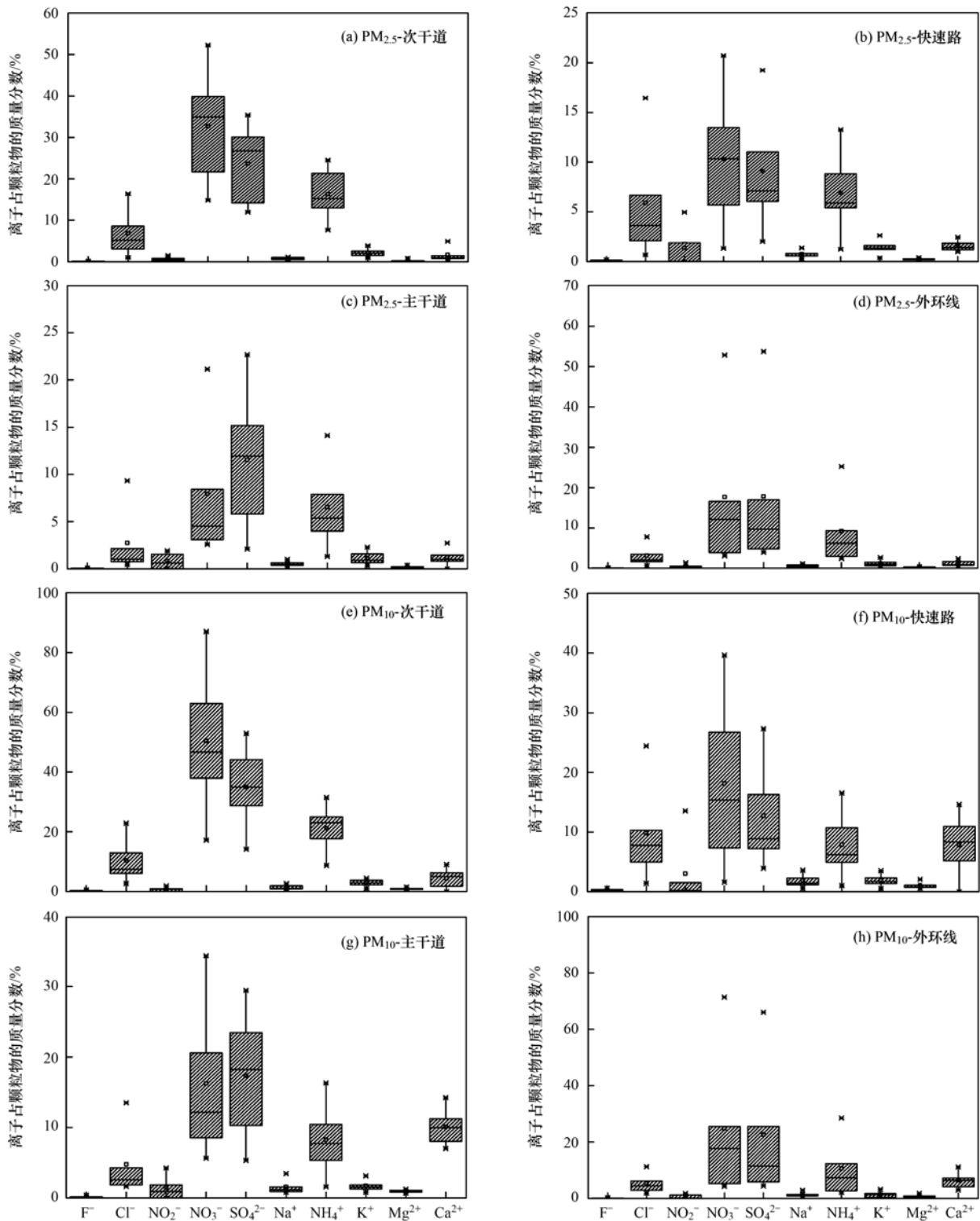


图1 $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} 中水溶性无机离子的质量分数分布

Fig. 1 Mass fraction distribution of the water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ and PM_{10} particles

家属区分布有关; NO_2^- 、 Na^+ 、 K^+ 在快速路与主干道质量分数较大且相近;地壳的标识元素 Ca^{2+} 在快速路、主干道与外环线的质量分数较大且相近,说明受扬尘影响较大. Ca^{2+} 质量分数在 PM_{10} 中远高于 $PM_{2.5}$ 中,说明 Ca^{2+} 在粗颗粒物中含量更为显著.

PM_{10} 中,除 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 NO_2^- 外,其他离子质量分数都呈现次干道高于其他路段,这可能与受路口红绿灯影响,车辆行驶状态更为多样,使得污染物成分更加复杂有关.

在次干道中, NO_3^- 占 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中质量分数

最高,其次为外环线,最后在快速路与主干道比例相当. 汽车尾气排放 NO 、 NO_2 、 NO_x 通过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^[17]. 因此 NO_3^- 的道路分布特征可能与车辆行驶状态和车流量有关. 次干道附近有商业区、学校分布比较繁华,且附近路口红绿灯等待导致车辆起步频繁,车辆行驶状态多样,从而汽车尾气污染物排放更多且成分更复杂. 外环线路况较好,车流量相对较大,汽车尾气影响相对更大. SO_4^{2-} 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中,主干道所占比例较高,其次为次干道、外环线, PM_{10} 中次干道、外环线所占比例较高. 这可能由于大气扩散来的 SO_2 导致,而外环线由于受附近河流的影响,可能与局部空气湿度较大,利于 SO_4^{2-} 的生成有关. NH_4^+ 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中,次干道、主干道相对较高, PM_{10} 中次干道所占比例较高. NH_3 与 H_2SO_4 和 HNO_3 反应生成化合物是大气中 NH_4^+ 存在的主要形式. 所以气溶胶中 NH_4^+ 的粒径分布特征,往往由 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的粒径分布决定^[17].

NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 是亲水性较强的离子,大部分由二次反应产生,直接排放相对较少,这 3 种离子质量分数表明大气环境二次污染是否严重^[29].

由表 4 可知, $\text{PM}_{2.5}$ 中二次离子的质量分数为次干道 > 主干道 > 外环线 > 快速路, PM_{10} 中二次离子的质量分数为次干道 > 外环线 > 主干道 > 快速路,可知次干道、外环线、主干道的二次污染相对较重. 快速路采样期间,北京、天津曾遇到 13 年以来最强的沙尘天,这可能会影响其颗粒物中的二次离子含量. 水溶性离子总质量在 $\text{PM}_{2.5}$ 中各道路质量

分数分布基本一致, PM_{10} 中快速路与主干道明显偏低; 二次离子在水溶性离子中的质量分数变化不大,其中快速路、主干道略低,说明亲水性较强的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 是水溶性无机离子的主要部分.

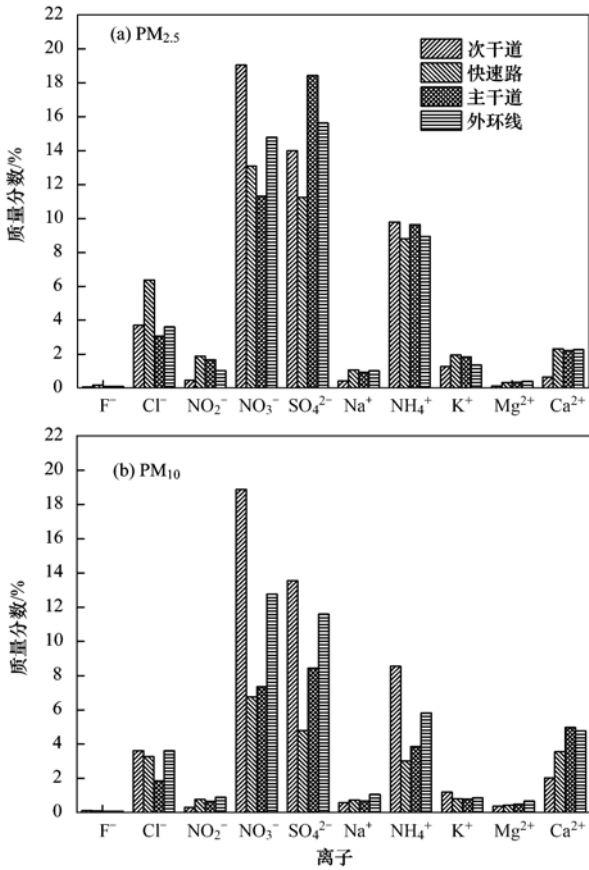


图 2 各道路颗粒物中离子所占质量分数

Fig. 2 Mass fraction of ions in particles on different roads

表 4 天津 4 条道路 $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} 中水溶性无机离子质量分数比较

Table 4 Percentage of the water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} particles on four roads of Tianjin

道路类型	项目	质量分数/%		
		水溶性离子总质量占总颗粒物	二次离子占总颗粒物	二次离子占水溶性离子
次干道	$\text{PM}_{2.5}$	52.6	45.9	87.2
	PM_{10}	48.1	40.4	84.8
快速路	$\text{PM}_{2.5}$	47.2	35.0	75.4
	PM_{10}	24.2	15.3	65.0
主干道	$\text{PM}_{2.5}$	49.5	41.0	83.0
	PM_{10}	29.2	20.3	69.6
外环线	$\text{PM}_{2.5}$	49.1	40.4	87.3
	PM_{10}	42.1	31.1	79.5

2.3 水溶性离子的粒径分布研究

由表 4 可知, $\text{PM}_{2.5}$ 的二次离子质量分数在天津各交通路段中为 35.0% ~ 45.9%, PM_{10} 中为 15.3% ~ 40.4% 之间, $\text{PM}_{2.5}$ 中的质量分数是

PM_{10} 中的 1 ~ 2 倍左右,说明细颗粒物中二次离子含量相对较高.

为对不同粒径下水溶性离子的分布进行探讨,表 5 分别表述了 4 条道路中, $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} 的质量分

数,以及两种粒径下,其中的水溶性离子浓度间的比值^[30]. 可知快速路、主干道 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 偏低,均为 0.3. F^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中离子浓度明显低于 PM_{10} 中, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 是扬尘的标识物, Na^+ 部分来源于土壤, F^- 主要来自工业生产、垃圾焚烧等,主要分布在 PM_{10} 中. NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 在细颗粒物中含量较高. NO_3^- 主要分布在细粒子中,

而主干道中粗、细颗粒物中质量分数相当,这可能由于颗粒物中 SO_4^{2-} 浓度较高, NH_4^+ 优先与 SO_4^{2-} 反应生成粒径较小的铵盐, NO_3^- 与 Na^+ 或 Ca^{2+} 生成粒径较大的钠盐或钙盐导致^[17]. SO_4^{2-} 主要由大气中燃煤产生的 SO_2 转化而成^[22],与 NH_4^+ 、 K^+ 主要分布在细颗粒物中. Cl^- 含量变化不大,可能与 Cl^- 主要来自海盐和燃煤源有关.

表 5 路边 $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} 质量分数及其中水溶性离子浓度间的比值

Table 5 $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} mass fraction on the roadside and ratio of the water-soluble ion concentrations thereof											
道路类型	$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
次干道	0.7	0.4	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.8	0.7	0.3	0.3
快速路	0.3	0.5	0.6	1.0	0.6	0.7	0.5	0.9	0.8	0.3	0.2
主干道	0.3	0.4	0.5	0.6	0.5	0.7	0.4	0.8	0.7	0.2	0.1
外环线	0.6	0.5	0.6	0.7	0.7	0.8	0.5	0.9	0.8	0.3	0.2

3 相关性分析

3.1 路边颗粒物水溶性离子的相关性分析

为对水溶性离子的来源转化进行研究,本文通过 SPSS 软件进行皮尔森相关性^[31]分析,发现 $\text{PM}_{2.5}$ 中,4 条道路的 Na^+ 与 NO_3^- , NH_4^+ 、 K^+ 与 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} , Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 与 Cl^- 等之间相关系数比较高,并且通过了显著性检验,说明它们可能分别以 NaNO_3 、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 KCl 、 KNO_3 、 K_2SO_4 、 MgCl_2 、 CaCl_2 等形态存在. 此外,以快速路为例, $\text{PM}_{2.5}$ 中, Na^+ 与 K^+ 相关系数为 0.946, Na^+ 与 Mg^{2+} 相关系数为 0.928, Na^+ 与 Ca^{2+} 相关系数为 0.923, Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 相关系数为 0.992; PM_{10} 中, Na^+ 与 Mg^{2+} 相关系数为 0.908, K^+ 与 Na^+ 相关系数为 0.917,其他道路同样离子间相关系数也较高,且都通过了显著性检验. 分析可知, Ca^{2+} 主要来自土壤扬尘等局地源, Mg^{2+} 来自土壤扬尘和海洋源,且以土壤扬尘为主, Na^+ 主要为海洋源与土壤源的混合^[21], K^+ 主要来源于生物质燃烧、土壤、燃煤与燃油以及海洋源等^[32]. 因此 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 和 Mg^{2+} 有很高的同源性,同为自然源. 快速路中 NH_4^+ 与 K^+ 相关系数为 0.845,铵盐主要由环境空气中 NH_3 转化而来,其转化过程受温度、相对湿度、大气辐射状况等诸多因素影响. 当温度较高、 NH_3 排放源增强,空气湿度较大时, NH_3 更易转化为 NH_4^+ ^[35]. 与 K^+ 相关性较高可能与环境因素有关,也可能由于生物质燃烧及大气扩散影响导致. 4 条道路两种粒径下, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 NH_4^+ 之间相关系数均比较高,4 种道路类型 $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} 中 NO_3^- 与

SO_4^{2-} 的相关系数分别是:次干道为 0.938、0.859,快速路为 0.74、0.914,主干道为 0.091、0.611,外环线为 0.851、0.914. 除主干道外,其他 3 条道路 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 均呈现较高正相关,且均通过了显著性检验,说明两种离子受相同大气过程支配,可能有相同或类似的形成过程.

3.2 $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} 中水溶性离子比值关系

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 主要是由其气态前体物 (NO_x 、 SO_2) 经大气化学反应形成,其浓度比值可以用来比较固定源和移动源对大气的相对污染贡献. 可用大气颗粒物中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 是否大于 1 来判断城市是以流动源(如汽车尾气)污染还是以固定源(如燃煤)污染为主.

由图 3 可知,整个观测期间, $\text{PM}_{2.5}$ 中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的平均值为 1.1,变化范围为 0.2 ~ 1.8; PM_{10} 中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的平均值为 1.2,变化范围

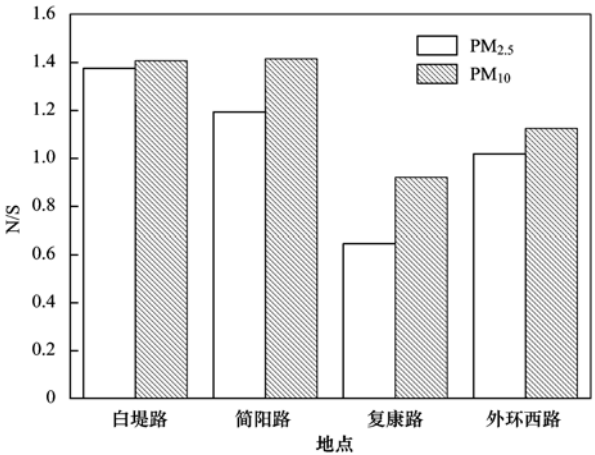


图 3 天津市四条道路 $\text{PM}_{2.5}$ 与 PM_{10} 中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 值

Fig. 3 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} on four roads in Tianjin

为 0.4 ~ 2.0. 与国内其他城市比较^[34], 高于广州 (1.02), 南京 (0.80), 青岛 (0.82), 西安 (0.64), 成都 (0.45), 重庆 (0.4), 上海 (0.4) 与北京 (0.71) 观测结果, 低于洛杉矶的数值 (2.0). 分析原因可知, 与国内一些城市相比^[35], 天津市路边大气颗粒物污染源主要以移动源为主. 近几年来天津市的机动车数量呈现高

速增长态势, 可能是 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 值偏高的原因之一. 此外, 本次采样点均设在交通道路边, 受机动车尾气的影响会更大.

3.3 路边颗粒物来源的主成分分析

为对天津市路边颗粒物的来源进行分析, 本研究通过 SPSS 统计软件, 对 $\text{PM}_{2.5}$ 及 PM_{10} 中 4 条道路的水溶性离子进行主成分分析^[36,37], 如表 6.

表 6 天津路边 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的主成分分析

Table 6 Principal Component Analysis of the water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ on the roadside of Tianjin

离子	次干道			快速路			主干道				外环线		
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 1	因子 2	因子 3
F^-	0.5	0.1	0.7	0.3	0.4	0.8	0.7	-0.3	0.5	-0.2	0.6	0.6	-0.4
Cl^-	0.8	-0.3	-0.1	0.7	0.4	0.2	0.8	0.3	-0.2	-0.4	0.8	-0.1	0.0
NO_2^-	-0.2	-0.1	0.9	-0.2	-0.1	0.4	-0.2	-0.3	0.9	-0.1	0.1	0.9	-0.2
NO_3^-	0.9	-0.2	-0.1	0.7	-0.6	-0.1	0.9	-0.3	-0.1	-0.2	0.9	-0.3	-0.2
SO_4^{2-}	0.9	-0.2	0.1	0.8	-0.5	0.0	0.6	-0.4	0.0	0.6	0.9	-0.3	-0.2
Na^+	0.9	0.2	-0.1	0.9	0.1	0.3	0.5	0.8	0.1	-0.2	1.0	0.2	0.1
NH_4^+	0.9	-0.4	0.1	0.9	-0.3	-0.0	0.9	-0.4	-0.1	0.1	0.9	-0.3	-0.2
K^+	0.9	-0.2	-0.1	0.9	-0.1	-0.1	1.0	-0.1	-0.1	0.0	1.0	0.0	-0.1
Mg^{2+}	0.5	0.9	0.0	0.5	0.7	-0.3	0.4	0.7	0.1	0.3	0.6	0.4	0.6
Ca^{2+}	0.5	0.9	0.1	0.5	0.8	-0.3	0.4	0.7	0.33	0.3	0.6	-0.0	0.7

由表 6 可以看出, 次干道、外环线的因子 1 主要同 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 等离子载荷较高, 主要来自于化石燃料、煤炭、石油、生物质、废物垃圾等的燃烧, 再由气态前体物经过复杂的大气化学反应形成. 快速路的因子 1 主要同 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 等离子载荷较高. 主干道因子 1 主要同 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 等离子载荷较高. 因此, 四条道路的因子 1 皆代表了燃烧源和二次污染混合源^[38].

次干道与快速路的因子 2 主要是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} . 主干道的因子 2 主要是 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 载荷较高. 皆主要来自扬尘. 外环线因子 2 主要离子是 NO_2^- , 主要来源于交通源排放的 NO_x 的一种氧化产物, 表征交通源^[39].

次干道、主干道的因子 3 主要与 NO_2^- 的载荷较强, 来自交通源. 快速路因子 3 主要与 F^- 的相关性较强. 外环线因子 3 主要与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的载荷较大^[40], 主要来扬尘.

主干道还解析出第 4 个因子, 主要与 SO_4^{2-} 载荷高, 来自二次硫酸盐.

由表 7 可以看出, 次干道、快速路的因子 1 主要同 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 等离子载荷较高. 主干道因子 1 主要同 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 等离子载荷较高. 外环线因子 1 主要同 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 等离子载荷较高. 四条道路的因子 1 皆表征燃烧和二次污染的混合源.

次干道因子 2 主要与 Ca^{2+} 相关性高. 主干道因子 2 主要包含的离子是 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} , Na^+ 主要来自于土壤 (Na^+ 、 Cl^- 代表了海盐, 但是经相关性分析, 采样点受海盐影响较小), Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 主要来自于扬尘. 外环线因子 2 主要包含的离子是 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} . 三条道路因子 2 皆推测为扬尘源. 快速路因子 2 主要包含的离子是 NO_2^- 、 Ca^{2+} , 代表了扬尘和交通的混合源.

主干道解析出因子 3, 其主要与 NO_2^- 的载荷较强.

4 结论

(1) 天津市水溶性无机离子主要集中在细颗粒物中, 其中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 Cl^- 是 $\text{PM}_{2.5}$ 主要的水溶性无机离子, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Cl^- 是 PM_{10} 主要的水溶性无机离子. 相比其他城市, 水溶性无机离子对天津市道路边大气颗粒物污染贡献较大.

(2) 经过水溶性离子的道路变化特征分析, 不同离子的质量分数差异很大. $\text{PM}_{2.5}$ 中, Cl^- 在快速路质量分数明显较高, NO_2^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 在快速路与主干道百分比值较大且相近; PM_{10} 中, 除 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 NO_2^- 外, 其他离子质量分数都呈现次干道高于其他路段. 对于主要的二次离子, 由 NO_3^- 在不同道路的质量分数分布可知, 次干道与外环线车辆行

表 7 天津路边 PM₁₀ 中水溶性离子的主成分分析

Table 7 Principal Component Analysis of the water-soluble ions in PM₁₀ on the Roadside of Tianjin

离子	次干道		快速路		主干道			外环线	
	因子 1	因子 2	因子 1	因子 2	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2
F ⁻	0.8	0.5	0.8	-0.1	0.7	-0.3	0.5	0.9	-0.4
Cl ⁻	0.8	0.2	0.7	-0.5	0.8	0.3	-0.2	0.9	-0.0
NO ₂ ⁻	0.5	0.5	0.6	0.7	-0.2	-0.3	0.9	-0.6	0.3
NO ₃ ⁻	0.9	-0.3	0.9	-0.1	0.9	-0.3	-0.1	1.0	-0.0
SO ₄ ²⁻	0.9	-0.4	0.9	-0.4	0.6	-0.4	0.0	0.9	-0.1
Na ⁺	0.9	-0.2	0.9	0.3	0.5	0.8	0.1	0.9	0.0
NH ₄ ⁺	0.9	-0.3	0.9	-0.4	0.9	-0.4	-0.1	1.0	-0.1
K ⁺	0.9	-0.2	0.9	-0.1	1.0	-0.1	-0.1	1.0	0.1
Mg ²⁺	0.8	0.1	0.8	0.5	0.4	0.7	0.1	0.3	0.9
Ca ²⁺	0.4	0.7	0.4	0.7	0.4	0.7	0.3	0.5	0.8

驶状态及车流量等因素对路边水溶性离子分布影响较大;SO₄²⁻ 可能由于大气扩散及局部环境作用等原因,在次干道、外环线、主干道所占质量分数相对较高;NH₄⁺ 受 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的粒径分布特征影响,在次干道、主干道所占质量分数相对较高。

(3)通过水溶性离子的粒径分布特征可知,细颗粒物中二次离子含量相对较高;F⁻、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 主要分布在 PM₁₀ 中,NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、K⁺ 主要分布在 PM_{2.5} 中。

(4)对天津市道路边颗粒物中水溶性离子相关性分析发现,离子以多种形态存在。K⁺、Mg²⁺、Na⁺ 与 Ca²⁺ 之间有较强的同源,SO₄²⁻、NO₃⁻ 与 NH₄⁺ 之间由于有相同的大气分配过程相关系数比较高。两种粒径颗粒物中[NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 的比值符合路边大气颗粒物污染源主要以移动源为主的结论。

(5)利用主成分分析方法得知,天津风沙季路边颗粒物的来源主要是燃烧源、交通源和二次污染源。

参考文献:

[1] 韩月梅,沈振兴,曹军骥,等. 西安市大气颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征[J]. 环境化学, 2009, **28**(2): 261-266.

[2] 刘芳,黄科瑞. 百色市右江区大气 PM₁₀ 中水溶性无机离子的化学特征与来源[J]. 环境污染与防治, 2012, **34**(6): 57-60, 109.

[3] 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.

[4] 赵普生,张小玲,孟伟,等. 京津冀区域气溶胶中无机水溶性离子污染特征分析[J]. 环境科学, 2011, **32**(6): 1546-1549.

[5] 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.

[6] 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.

[7] Gao J J, Tian H Z, Cheng K, *et al.* The variation of chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ and formation causes during two haze pollution events in urban Beijing, China[J]. Atmospheric Environment, 2015, **107**: 1-8.

[8] 王曼婷,朱彬,王红磊,等. 长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(7): 2337-2345.

[9] 张秋晨,朱彬,苏继峰,等. 南京 3 类不同大气污染过程下气溶胶水溶性无机离子的特征研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(6): 1944-1951.

[10] Xiu G L, Zhang D N, Chen J Z, *et al.* Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(2): 227-236.

[11] 申进朝,陈纯,多克辛. 部分中原城市 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征[J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(7): 153-156.

[12] 张福庆,李文卿,杜良梅. 春季南充城区 PM₁₀ 污染水平及其水溶性离子特征研究[J]. 环境科学导刊, 2014, **33**(1): 11-16.

[13] 国家统计局. 2014 年国民经济和社会发展统计公报[R]. 北京, 2015.

[14] 刘静. 兰州市大气 PM₁₀、PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2011. 13-15.

[15] 杨复沫,段凤魁,贺克斌. PM_{2.5} 的化学物种采样与分析方法[J]. 中国环境监测, 2004, **20**(5): 14-20.

[16] 翁燕波,李应群,钱飞中,等. 宁波市 PM₁₀、PM_{2.5} 中水溶性无机阴离子浓度水平及分布特征[J]. 中国环境监测, 2007, **23**(2): 32-34.

[17] 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.

[18] 张宁,李利平,王式功,等. 兰州市城区与背景点冬季大气气溶胶中主要无机离子的组成特征[J]. 环境化学, 2008, **27**(4): 494-498.

[19] 赵亚南,王跃思,温天雪,等. 长白山 PM_{2.5} 中水溶性无机离子观测研究[J]. 环境化学, 2011, **30**(4): 812-815.

[20] 沈振兴,李丽珍,杜娜,等. 西安市春季大气细粒子的质量浓度及其水溶性组分的特征[J]. 生态环境, 2007, **16**(4): 1193-1198.

[21] 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.

- [22] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $PM_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(16): 2935-2952.
- [23] 陶俊, 柴发合, 朱李华, 等. 2009 年春季成都城区碳气溶胶污染特征及其来源初探[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(12): 2756-2761.
- [24] Andreae M O, Schmid O, Yang H, *et al.* Optical properties and chemical composition of the atmospheric aerosol in urban Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6335-6350.
- [25] 庄马展, 杨红斌, 王坚, 等. 厦门大气可吸入颗粒物离子成分特征研究[J]. *现代科学仪器*, 2006, (6): 92-95.
- [26] Cao J J, Shen Z X, Chow J C, *et al.* Seasonal variations and sources of mass and chemical composition for PM_{10} aerosol in Hangzhou, China [J]. *Particuology*, 2009, **7**(3): 161-168.
- [27] 高晓梅, 王韬, 周杨, 等. 泰山春、夏两季大气颗粒物及其水溶性无机离子的粒径分布特征[J]. *环境化学*, 2011, **30**(3): 686-692.
- [28] 栾玉荣. 我国多站点主要水溶性气溶胶的空间分布和时间变化特征[D]. 北京: 中国气象科学研究院, 2008. 33-52.
- [29] 王琨, 贾琳琳, 黄丽坤, 等. 严重雾霾期大气 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性离子污染特征[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2014, **46**(12): 53-58.
- [30] 吕文英, 徐海娟, 王新明. 广州城区秋季大气 $PM_{2.5}$ 中主要水溶性无机离子分析[J]. *环境科学与技术*, 2010, **33**(1): 98-101.
- [31] 古金霞, 吴丽萍, 霍光耀, 等. 天津市 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子污染特征及来源分析[J]. *中国环境监测*, 2013, **29**(3): 30-34.
- [32] 陈永桥, 张逸, 张晓山. 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化[J]. *生态学报*, 2005, **25**(12): 3231-3236.
- [33] 何玉辉, 杨桂朋, 张洪海. 冬季中国东海大气气溶胶中水溶性离子的组成与来源分析[J]. *环境科学*, 2011, **32**(8): 2197-2203.
- [34] 史美鲜, 彭林, 白慧玲, 等. 忻州市环境空气 PM_{10} 和 TSP 中水溶性阴离子特征分析[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(7): 1825-1832.
- [35] 于艳科, 尹丽倩, 牛振川, 等. 中国海峡西岸城市群冬季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性离子的污染特征[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(9): 1546-1553.
- [36] 王丽. 京津冀典型城市大气颗粒物中水溶性无机离子特征研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013. 47-51.
- [37] 黄翠. 重庆市典型点位 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子来源与特征解析[D]. 重庆: 重庆工商大学, 2014. 29-34.
- [38] Wang H L, Zhuang Y H, Wang Y, *et al.* Long-term monitoring and source apportionment of $PM_{2.5}/PM_{10}$ in Beijing, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, **20**(11): 1323-1327.
- [39] 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.
- [40] Sun Y L, Zhuang G S, Wang Y, *et al.* Chemical composition of dust storms in Beijing and implications for the mixing of mineral aerosol with pollution aerosol on the pathway [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2005, **110** (D24): D24209.

CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory and Impact of Typical Industries on PM _{2.5} in Chengde	CHEN Guo-lei, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4069)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Woodwork-making Industry in Zhejiang Province	YAO Yi, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (4080)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Shanxi Province	YAN Yu-long, PENG Lin (4086)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of High Pollution Process at Chemical Industrial Area in Winter of China	GAO Song, CUI Hu-xiong, FU Qing-yan, <i>et al.</i> (4094)
Study and Application of Test Method for VOCs Emission Factor of Refueling in Service Station	HUANG Yu-hu, CHANG Yao-qing, REN Bi-qi, <i>et al.</i> (4103)
NH ₃ Emission Characteristics in Landfill Sites in Beijing	CUI Tong, LI Jin-xiang, YANG Yan-yan, <i>et al.</i> (4110)
Inventory and Characteristics of Anthropogenic Ammonia Emission in Xi'an	SU Hang, YAN Dong-jie, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (4117)
Pollution Characteristics of Non-methane Hydrocarbons During Winter and Summer in Foshan City	ZHOU Xue-ming, XIANG Ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (4124)
Water-soluble Inorganic Ions in the Road Ambient Atmospheric Particles of Tianjin	ZHAO Meng-xue, WU Lin, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4133)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Daiyun Mountain National Nature Reserve	YUAN Lei, LI Wen-zhou, CHEN Wen-wei, <i>et al.</i> (4142)
Microbial Activity in Bioaerosols in Winter at the Coastal Region of Qingdao	MENG Xiang-bin, LI Meng-zhe, LI Hong-tao, <i>et al.</i> (4147)
Molecular and Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Smoke from Maize Straw Combustion	LIU Gang, SUN Li-na, XU Hui, <i>et al.</i> (4156)
Gas Transfer Velocity of CH ₄ at Extremely Low Wind Speeds	ZHANG Cheng, LÜ Xin-biao, LONG Li, <i>et al.</i> (4162)
Spectral Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake from Inland of Three Gorges Reservoir Areas: In the View of Riparian Ecosystem Analysis	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (4168)
Characteristics and Pollution Source Analysis of Nutrients in Tributary Outlets of Xitaoxi Watershed	CHEN Shi-wen, YUAN Xu-yin, JIN Jing, <i>et al.</i> (4179)
Analysis of Driving Factors on the Nitrogen Decrease in the Early Stage of the Thermal Stratification in Main Area of Zhoucun Reservoir	ZHANG Chun-hua, HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, <i>et al.</i> (4187)
Characteristics of Organic Phosphorus Fractions in the Sediments of the Black Water Aggregation in Lake Taihu	DONG Dan-ping, ZHANG Ting-xi, ZHANG Ding-yu, <i>et al.</i> (4194)
Impacts of Multiple Disturbance on Migration and Transformation of Endogenous Phosphorus in Lake	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (4203)
Change of Soil Nitrogen Leaching with Summer Maize Growing Periods Under Plastic Film Mulched Cultivation in Danjiangkou Reservoir Area, China	WANG Wei, YU Xing-xiu, HAN Qiang, <i>et al.</i> (4212)
Nutrients Recovery on the Growth of Nitrogen and Phosphorus Starved <i>Microcystis aeruginosa</i>	YUE Dong-mei, LI Jie, XIAO Lin (4220)
Inactivation Efficiency and Mechanism of Three Dominant Fungal Spores in Drinking Groundwater by Chlorine	WEN Gang, ZHU Hong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (4228)
Effect of Water Treatment Process on the Bacterial Multidrug Resistance in Drinking Water	MA Xiao-lin, LU Yang, WANG Yu, <i>et al.</i> (4235)
Characteristics of Disinfection By-products and Genotoxicity During Drinking Water Disinfection with Potassium Monopersulfate Compound Powder	AO Xiu-wei, LI Hao-jie, LIU Wen-jun, <i>et al.</i> (4241)
Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate with Three-dimensional Ordered Mesoporous Co ₃ O ₄ for the Degradation of Rhodamine B	FENG Shan-fang, DENG Si-ping, DU Jia-wen, <i>et al.</i> (4247)
Enhanced Mitigation of Membrane Fouling by Regulations on Floc Morphology in Electrocoagulation	ZHAO Kai, YANG Chun-feng, SUN Jing-qiu, <i>et al.</i> (4255)
Effect of Initial pH on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Emission of a Sequencing Batch CANON Reactor	FU Kun-ming, WANG Hui-fang, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (4261)
Operational Characteristics of the Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal and Removal of Phthalate Esters by Three-dimensional Biofilm-electrode Coupled with Iron/Sulfur Reactor	ZHANG Ya, HAO Rui-xia, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (4268)
Phosphorus Removal Mechanism of Sulfur/Sponge Iron Composite Fillers Based on Denitrification	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, LI Meng, <i>et al.</i> (4275)
Optimization of Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process	CHENG Chao-yang, ZHAO Shi-hui, LÜ Liang, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Moderate and Room Temperature on Nitrogen Removal in PN-ANAMMOX Process	YUAN Yan, ZHU Liang (4289)
Influence of Biological Activated Carbon on Simultaneous Nitrification and Denitrification in Inflow with Different C/N Ratios	CUI Yan-ni, QIU Xin, ZHANG Qing-rong, <i>et al.</i> (4296)
Biotransformation of Nitrate to Nitrogen Gas Driven by ANAMMOX Microbes via Zero-valent Iron Under Anaerobic Conditions	ZHOU Jian, WANYAN De-qing, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4302)
A Comparative Study on Performance of an Intermittent Aeration SBR and a Traditional SBR for Treatment of Digested Piggery Wastewater	DONG Bao-gang, SONG Xiao-yan, LIU Rui, <i>et al.</i> (4309)
Biological Pre-treatment of Surplus Sludge Using the Protease-secreting Bacteria	HE Pin-jing, WANG Ying, HU Jie, <i>et al.</i> (4317)
Transfer and Fate of Polybrominated Diphenyl Ethers in an Electrical Equipment Dismantling Area Using a Multimedia Fugacity Model	XUE Nan-dong, CHEN Xuan-yu, YANG Bing, <i>et al.</i> (4326)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Media in Nanning City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng (4333)
PBDEs Levels in House Dust and Human Exposure to PBDEs via Dust Ingestion in Hangzhou	JIN Man-tong, TENG Dan-dan, ZHENG Yan-xia, <i>et al.</i> (4341)
Evaluating Biochar-Water Sorption Coefficients of Pharmaceutically Active Compounds by Using a Linear Free Energy Relationship	WANG Jia-yi, BI Er-ping (4349)
Characteristics of Bacterial Communities in Surface-flow Constructed Wetlands	WEI Jia-ming, CUI Li-juan, LI Wei, <i>et al.</i> (4357)
Community Structure and Activity Analysis of the Nitrifiers in Raw Sewage of Wastewater Treatment Plants	YU Li-fang, DU Qian-qian, FU Xue-tao, <i>et al.</i> (4366)
Effects of Fertilization on Soil Microbial Abundance and Community Structure at DNA and cDNA Levels in Paddy Soils	WANG Cong, WU Ne, HOU Hai-jun, <i>et al.</i> (4372)
Effects of Bisphenol A on Characteristics of Paddy Soil Microbial Community Under Different Cultural Conditions	LIU Chang, HUANG Ya-dan, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (4380)
Identification of a Facultative Bacterium Strain with the Ability to Methylate Mercury Under Both Aerobic and Anaerobic Conditions	TAO Lan-lan, XIANG Yu-ping, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4389)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Vegetable Soils in Beijing	ZHANG Lan-he, WANG Jia-jia, HA Xue-jiao, <i>et al.</i> (4395)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Sika Deer Farm	HUANG Fu-yi, AN Xin-li, CHEN Qing-lin, <i>et al.</i> (4402)
Comparison of Toxic Effect of Siliceous Mineral Dusts on Lung Epithelial A549 Cells	HUO Ting-ting, DONG Fa-qin, DENG Jian-jun, <i>et al.</i> (4410)
Effect of Adding Compound Adsorbent on Phenanthrene and Cr(VI) Absorption by Lou Soil	LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, WU Qiong, <i>et al.</i> (4419)
Effect of Biochar on Adsorption Behavior of Nonylphenol onto Loess Soil in Northwest China	ZHANG Zhen-guo, JIANG Yu-feng, MU Zhong-feng, <i>et al.</i> (4428)
Soil Respiration in Response to Different Ridge/Furrow Ratios and Its Relationship with Soil Moisture and Temperature Under Ridge-Furrow Planting Patterns	WANG Chang-jiang, SHI Cheng-xiao, FENG Fan, <i>et al.</i> (4437)
Effects of Straw in Combination with Reducing Fertilization Rate on Soil Nutrients and Enzyme Activity in the Paddy-Vegetable Rotation Soils	HUANG Rong, GAO Ming, WAN Yi-lin, <i>et al.</i> (4446)

《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11月15日 第37卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 11 Nov. 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