

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第12期

Vol.38 No.12

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

京津冀区域 PM _{2.5} 污染相互输送特征	王燕丽, 薛文博, 雷宇, 王金南, 武卫玲 (4897)
顾及尺度效应的多源遥感数据“源”“汇”景观的大气霾效应	许凯, 余添添, 孙姣姣, 袁兆祥, 秦昆 (4905)
基于多源数据的 PM _{2.5} 浓度时空分布预测与制图	肖璐, 郎艺超, 夏浪, 楼昭涵, 孙楠, 黄李童, George Christakos (4913)
华东区域 PM _{2.5} 变化背景下浙江省人口经济暴露水平评估	郁珍艳, 高大伟, 李正泉, 杨续超, 王阔, 马浩, 徐宏辉 (4924)
南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征	张程, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 林梦凡 (4932)
菏泽市 PM _{2.5} 碳组分季节变化特征	刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 梁丹妮, 马威, 刘保双, 冯银厂, 张勤勤 (4943)
辽宁典型城市道路扬尘 PM ₁₀ 中水溶性无机离子组分特征及来源解析	张伟, 姬亚芹, 张军, 张蕾, 王伟, 王士宝 (4951)
天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征	姚青, 刘子锐, 韩素芹, 蔡子颖, 刘敬乐, 黄小娟, 刘景云, 王跃思 (4958)
高原城市昆明公路隧道大气中 PM _{2.5} 理化特征分析	王成辉, 闫琨, 韩新宇, 施择, 毕丽玫, 向峰, 宁平, 史建武 (4968)
2015 年中国近地面臭氧浓度特征分析	段晓瞳, 曹念文, 王潇, 张玉欣, 梁静舒, 杨思鹏, 宋秀瑜 (4976)
不同 CDPF 贵金属负载量对柴油公交车 VOCs 组分排放影响	楼狄明, 张子骏, 刘继凯, 谭丕强, 胡志远 (4983)
ENSO 事件对上海降水中氢氧同位素变化的影响	董小芳, 杨华玮, 张杰, 朱志鹏, 杨言, 郑祥民, 周立旻 (4991)
我国南方两个典型森林生态系统的硫、氮和汞沉降量	程正霖, 罗遥, 张婷, 段雷 (5004)
新安江水库二氧化碳排放的时空变化特征	杨乐, 李贺鹏, 孙滨峰, 岳春雷 (5012)
三峡库区表层沉积物营养盐时空变化及评价	卓海华, 邱光胜, 翟婉盈, 刘云兵, 兰静 (5020)
三门峡水库水体中不同形态汞的分布特征	程柳, 麻冰涓, 周伟立, 王力, 耿音, 刘清伟, 毛宇翔 (5032)
太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程	李艳利, 孙伟, 杨梓睿 (5039)
典型入湖河流水体氮素变化特征及其对降雨的响应: 以太湖乌溪港为例	连慧妹, 刘宏斌, 李旭东, 宋挺, 刘申, 雷秋良, 任天志, 武淑霞, 李影 (5047)
缙云山常绿阔叶林湿沉降过程中不同空间层次水质变化特征	马明, 孙涛, 李定凯, 王定勇 (5056)
基于 MIKE11 模型提高污染河流水质改善效果的方法	熊鸿斌, 陈雪, 张斯思 (5063)
北京市地下水典型抗生素分布特征与潜在风险	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (5074)
深圳茅洲河下游柱状沉积物中碳氮同位素特征	凌郡鸿, 张依章, 王民浩, 周北海, 陶明, 陈惠明, 闫振广 (5081)
供水管网铁释放的影响因素相对重要性分析	刘莹, 于影, 石宝友, 刘书明, 吴雪 (5090)
低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化	李冬, 曹瑞华, 杨航, 王刘煜, 张杰, 曾辉平 (5097)
臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制探讨	刘冰, 郑煜铭, 王大祥, 李清飞, 赵承美, 余国忠, 古励 (5106)
碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星	葛勇建, 蔡显威, 林翰, 徐梦苑, 沈一挺, 周丹, 钱梦洁, 邓靖 (5116)
MIL-88A@MIP 催化活化过硫酸盐靶向降解邻苯二甲酸二丁酯	王九妹, 关泽宇, 万金泉, 王艳, 马邕文, 闫志成, 张桂华 (5124)
常温下加装脱硫装置的 MCBMBR 处理高硫酸盐有机废水试验	徐婷, 金艳青, 李勇 (5132)
载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收	成雪君, 王学江, 王浩, 张志昊, 赵建夫 (5139)
不同运行模式下改良型 CAST 工艺处理生活污水的除磷性能	马娟, 王谨, 俞小军, 周猛, 孙洪伟, 王磊 (5146)
ABR-MBR 工艺处理生活污水实现短程硝化	吕亮, 赵诗惠, 韦佳敏, 张敏, 尤雯, 吴鹏, 沈耀良 (5154)
海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水的基质抑制及其动力学特性	周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (5162)
游离氨 (FA) 对氨氧化过程氨逃逸影响试验	孙洪伟, 于雪, 尤永军, 彭永臻, 王淑莹 (5169)
西安市典型景观水体水质及反硝化细菌种群结构	康鹏亮, 黄廷林, 张海涵, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾宽宇 (5174)
厌氧氨氧化启动过程及微生物群落结构特征	汪瑶琪, 张敏, 姜滢, 徐乐中, 陈重军, 沈耀良 (5184)
SBAF 单级自养脱氮快速启动、稳定运行及微生物群落演化	岳秀, 刘竹寒, 于广平, 吉世明, 唐嘉丽 (5192)
活性污泥中硝化螺菌 (Nitrospira) 的富集及其动力学参数	姚倩, 彭党聪, 赵俏迪, 王博 (5201)
pH 值对零价铁自养反硝化过程的影响	张宁博, 李祥, 黄勇 (5208)
接种单一/混合污泥对厌氧氨氧化反应器快速启动的影响	张泽文, 李冬, 张杰, 郭跃洲, 李帅 (5215)
活性污泥法和生物膜法 SBR 工艺亚硝化启动和稳定运行性能对比	孙艺齐, 卞伟, 王盟, 赵青, 王文啸, 梁东博, 李军 (5222)
长期暴露下纳米 TiO ₂ 对厌氧颗粒污泥体系稳定性的影响	李慧婷, 崔福义 (5229)
长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征	赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 方力, 孙龙, 李守娟 (5237)
不同有机肥中磷在土壤剖面中累积迁移特征与有效性差异	张田, 许浩, 茹淑华, 苏德纯 (5247)
有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征	何明靖, 杨婷, 杨志豪, 魏世强 (5256)
上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价	郭彦海, 孙许超, 张士兵, 余广杰, 唐正, 刘振涛, 薛昱, 高品 (5262)
大庆市不同环境介质中多环芳烃污染特征对比及来源解析	宋宁宁, 冯嘉申, 于洋, 李迎霞 (5272)
工业区户外儿童游乐场地表灰尘重金属污染的磁学响应	杨孟, 李慧明, 李凤英, 王金花, 刁一伟, 钱新, 杨兆平, 王成 (5282)
上海市郊工业区附近蔬菜中重金属分布及其健康风险	周雅, 毕春娟, 周泉潇, 张焕焕, 陈振楼, 包新一 (5292)
基施硅肥对土壤微生物有效性及水稻镉累积效应的影响	高子翔, 周航, 杨文弢, 辜娇峰, 陈立伟, 杜文琪, 徐珺, 廖柏寒 (5299)
水稻对气态单质汞的吸收与挥发	尚帅, 田珮, 蒋煜, 武婧轩, 姜珊, 邓泓 (5308)
麦田 O ₃ 浓度的长期变化及其对冬小麦干物质和产量损失的估算	赵辉, 郑有飞, 李硕, 徐静馨, 曹嘉晨, 魏莉, 关清 (5315)
缓控释肥侧深施对稻田氨挥发排放的控制效果	侯朋福, 薛利祥, 俞映惊, 薛利红, 范立慧, 杨林章 (5326)
生物炭和有机肥对华北农田盐碱土 N ₂ O 排放的影响	石玉龙, 刘杏认, 高佩玲, 张晴雯, 张爱平, 杨正礼 (5333)
成都平原不同类型沟渠 CO ₂ 、CH ₄ 和 N ₂ O 排放通量特征及其影响因素	冯香荣, 邓欧平, 邓良基, 吴铭, 姚昆, 杨泽鹏 (5344)
河流 CO ₂ 与 CH ₄ 排放研究进展	王晓峰, 袁兴中, 陈槐, 何奕忻, 罗珍, 刘恋, 何宗茂 (5352)
《环境科学》第 38 卷 (2017 年) 总目录	(5367)
《环境科学》征稿简则 (4950) 《环境科学》征订启事 (5031) 信息 (4923, 5105, 5161)	

天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征

姚青^{1,2}, 刘子锐^{3*}, 韩素芹¹, 蔡子颖^{1,2}, 刘敬乐¹, 黄小娟^{3,4}, 刘景云⁵, 王跃思³

(1. 天津市气象科学研究所, 天津 300074; 2. 天津市环境气象中心, 天津 300074; 3. 中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理与大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 4. 成都信息工程大学大气科学学院, 高原大气与环境四川省重点实验室, 成都 610225; 5. 北京化工大学环境科学与工程系, 北京 100029)

摘要: 为研究天津冬季重污染天气过程中颗粒物水溶性离子的粒径谱分布及二次离子生成机制, 于2014年1月利用Anderson撞击式分级采样器在中国气象局天津大气边界层观测站内采集颗粒物样品, 并使用离子色谱仪分析 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等8种水溶性无机离子(TWSII)。结果表明, 采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度均值分别为 $(138 \pm 100) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(227 \pm 142) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 粗、细粒子中TWSII的平均浓度分别为 $(34.07 \pm 6.16) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(104.16 \pm 51.76) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。细粒子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 这3种离子的浓度远高于其他离子, 且相关性较好, 粗粒子中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 浓度较高。随着污染程度加剧, 细粒子中TWSII浓度增加明显, 粗粒子中则变化不大。水溶性离子的粒径谱分布显示, SO_4^{2-} 以单模态分布, 优良天峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$, NO_3^- 在优良日呈现三模态分布, 峰值分别出现在 $0.43 \sim 0.65$ 、 $2.1 \sim 3.3$ 和 $5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$, NH_4^+ 呈双模态分布, 优良日峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 污染日3种二次离子峰值均以 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 的单模态分布为主, 与三者之间的热动力平衡过程有关。细粒子中 NH_4^+ 除与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 结合外, 还与部分 Cl^- 结合, 粗粒子中 NH_4^+ 全部与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 结合后, 剩余的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 与其他阳离子结合。

关键词: 重污染; 大气颗粒物; 水溶性离子; 粒径分布; 天津

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)12-4958-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201702097

Characteristics of the Size Distribution of Water-soluble Ions During a Heavy Pollution Episode in the Winter in Tianjin

YAO Qing^{1,2}, LIU Zi-rui^{3*}, HAN Su-qin¹, CAI Zi-ying^{1,2}, LIU Jing-le¹, HUANG Xiao-juan^{3,4}, LIU Jing-yun⁵, WANG Yue-si³

(1. Tianjin Meteorological Institute, Tianjin 300074, China; 2. Tianjin Environmental Meteorological Center, Tianjin 300074, China; 3. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry (LAPC), Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 4. Plateau Atmosphere and Environment Key Laboratory of Sichuan Province, College of Atmospheric Sciences, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China; 5. Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: To characterize the size distribution of water-soluble inorganic ions (WSII) during a heavy pollution episode, particle samples were collected by an Andersen cascade sampler in Tianjin in January 2014, and the concentrations of eight WSII (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-}) during a typical haze episode were analyzed by ion chromatography. The sources and formation mechanisms of WSII were analyzed based on their size distributions. The results showed that the daily average concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} were $(138 \pm 100) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and $(227 \pm 142) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, and the average concentration of total WSII concentrations (TWSII) in the coarse and fine particles were $(34.07 \pm 6.16) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and $(104.16 \pm 51.76) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. The concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ in the fine particles were much higher than concentrations of the other ions, and there were strong correlations between these three ions. The TWSII on clear days, light pollution days, and heavy pollution days were $(41.55 \pm 12.41) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $(94.46 \pm 31.19) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, and $(147.55 \pm 27.76) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. On clear days, SO_4^{2-} showed a unimodal distribution, peaking at $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$; and NO_3^- showed a trimodal distribution, peaking at $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$, $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$, and $5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$. NH_4^+ had a bimodal distribution, peaking at $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ and $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$. On heavy pollution days, however, the size distributions of these three secondary inorganic ions switched to a unimodal size distribution, peaking at $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$. Unimodal NH_4^+ mainly coexisted with SO_4^{2-} and NO_3^- , and the excess NH_4^+ was found to be combined with Cl^- in the fine

收稿日期: 2017-02-18; 修订日期: 2017-06-23

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDB05020000); 环境保护公益性行业科研专项(201409001); 国家科技支撑计划项目(2014BAC23B01)

作者简介: 姚青(1980~), 男, 高级工程师, 主要研究方向为大气环境与大气化学, E-mail: yao.qing@163.com

* 通信作者, E-mail: liuzirui@mail.iap.ac.cn

particles. In the coarse particles, NH_4^+ completely coexisted with SO_4^{2-} and NO_3^- .

Key words: heavy pollution episode; particulate matter; water-soluble ions; size distribution; Tianjin

近年来,随着城市化快速推进,我国空气污染的 regional 特征增强,京津冀、长三角、珠三角成为我国细颗粒物污染最为严重的三大区域,其中京津冀地区尤为严重,据 2015 年中国环境状况公报^[1]显示,全国大气污染最为严重的 10 个城市有 7 个位于本区域内. 京津冀地区重污染天气频发,与居高不下的细粒子排放和二次转化以及不利气象条件有关,大量研究关注该区域大气气溶胶的理化特征、化学组成、消光特性等^[2-9],并对气溶胶粒子生成过程及其吸湿增长对大气能见度的影响等方面^[10-12]展开了深入探讨.

大气颗粒物对太阳辐射、大气能见度、云雾形成的影响主要由气溶胶粒径分布及其化学组分决定^[13],颗粒物化学组分的粒径分布特征可以提供颗粒物来源、化学形成和增长机制等重要信息^[14]. 一些研究者针对该区域内气溶胶吸湿组分,尤其是水溶性无机离子开展一系列外场观测研究,取得了诸多成果^[15-21]. 黄怡民等^[15]对北京 2009 年夏冬季霾天气下气溶胶水溶性离子粒径分布的研究表明,霾日总水溶性离子浓度远高于对照天(非霾日), SO_2 表观转化率(SOR)显示夏季霾天光化学反应生成的细粒子远高于对照天气过程. Li 等^[16]在 2009~2010 年对京津冀区域北京、天津、唐山和兴隆四地的采样分析表明,区域内城市和背景地区具有高空间相关性,区域污染特征突出,较高的 SOR 和 NOR 显示区域内存在较强的大气光化学氧化特性. 孙颖等^[17]对北京/天津/唐山/保定和兴隆开展的观测研究表明,城市站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中二次无机盐占 28.5%,一次排放和二次生成的污染物对北京大气细粒子的贡献相当. Wang 等^[18]在天津气象铁塔的采样分析表明,220 m 颗粒物中水溶性离子与 10 m 处差异较小,主要受区域输送影响.

天津地处华北平原东北端,东临渤海,北依燕山,系我国北方重要的经济中心和特大城市. 有关天津 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度、化学组成和源解析等方面的工作^[22-27]开展的较多,但有关天津颗粒物化学组分的粒径分布特征方面的研究较少^[22,23]. 丁净等^[22]对比分析了天津污染日和清洁日颗粒物质量浓度及其化学组成的粒径分布特征,在此基础上,利用 Mie 模型计算外混、内混、“核-壳”这 3 种混合态假设下颗粒物的消光系数、散射系数和吸收系

数,认为与实测吸收系数的比较可知,颗粒物的混合态可能更加接近“核-壳”态. 姚青等^[23]对天津气象铁塔一次夏季采样的结果分析表明,总离子浓度随高度升高有增加的趋势,且二次离子逐步向小粒径集中. 本研究针对 2014 年冬季天津一次典型的重污染天气过程,对其颗粒物中水溶性离子的质量浓度谱进行分析,有助于认识不同污染程度下水溶性离子的粒径分布特征,并结合天气过程探究其来源、化学组成和增长机制,以期为天津大气污染防治工作提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样地点

中国气象局天津大气边界层观测站(北纬 $39^\circ 06'$,东经 $117^\circ 10'$,海拔高度 2.2 m,台站编号:54517)位于天津市城区南部,其北距快速路约 200 m,东临友谊路-友谊南路,西面和南面主要为住宅区,交通源对它有一定的影响. 采样点设在观测站院内一座一层平房的楼顶,离地高约 3 m,下垫面为草地,周围为气象观测场和办公区,无明显污染源,该观测点近年来开展了多次颗粒物采样工作^[22,25,26],可代表天津城区的大气环境平均状况.

1.2 采样和分析方法

采用 Anderson 撞击式分级采样器(Series: E-0196)采样,采样器粒子 50% 切割等效空气动力学粒径(EAD)分别为 9.0、5.8、4.7、3.3、2.1、1.1、0.65 和 0.43 μm ,采样流量为 28.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,采用直径 81 mm 纤维素聚酯膜(Munktell T293, Falun, Sweden). 采样过程实行严格的质控措施,并在采样前后设置空白膜,分析数据扣除空白膜相关数据. 采样时间为 2014 年 1 月,每天连续采样 23 h,从采样日 09:00 至次日 08:00,记作当日样品. 采用离子色谱仪(Dionex ICS-90, USA)进行分析. 采样期间天津发生了一次典型重污染天气过程(1 月 8~18 日),本文主要分析该次重污染过程期间水溶性离子的质量浓度和粒径分布特征,具体采样、分析和质控措施见文献[21].

1.3 其他资料来源

观测期间 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度数据来自于美国 Thermo 公司生产的 TEOM 系列 RP1400a 环境颗粒物监测仪,采样流量 16.7 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,检测限 0.06

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 测量范围 $0 \sim 1\,500\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 质量分辨率为 $0.01\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 准确度 0.75% , 精度 $1.5\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($1\ \text{h}$) 和 $0.5\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($24\ \text{h}$), SO_2 和 NO_2 质量浓度数据分别来自于美国 Thermo 公司生产的 43i 型紫外荧光法 SO_2 分析仪和 42i 型化学发光法 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪. 温度、相对湿度等气象资料采用观测站同一院内的天津市城区国家气象观测站的自动气象站数据. 采用 Vaisala 增强型单镜头云高仪 CL31 测定大气颗粒物的后向散射廓线和云高, 并利用梯度法确定混合层高度, 该方法可以大体给出观测期间采样点的混合层高度逐小时变化趋势, 具体数据处理方法见文献[28].

2 结果与讨论

2.1 重污染天气过程分析

观测期间正值我国中东部大部地区发生了一次持续时间长、影响范围广且强度强的霾天气过程, 在静稳天气形势下, 大气水平和垂直扩散能力较弱, 环流形势有利于霾天气的发生和维持^[29]. 本研究过程主要大气污染物($\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 SO_2 和 NO_2) 以及气象要素(温度、相对湿度、大气能见度和混合层高度)的逐小时变化特征如图 1 所示. 从 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 演变趋势可见, 观测期可分为 3 段不连续的短时污染过程, $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度小时峰值分别对应于 1 月 11 日 12:00 ($419\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、1 月 15 日 12:00 ($373\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 1 月 18 日 12:00 ($276\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 峰值均达到严重污染等级, 前两次污

染强度明显高于最后一次, 按照《天津市重污染天气应急预案》^[30] 的相关规定, 重污染天气是指根据《环境空气质量指数(AQI)技术规范(试行)》(HJ633-2012)^[31], 空气质量指数(AQI)级别达到五级(重度污染)及以上污染程度的大气污染, 在本次过程中即为 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度日均值超过 $150\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 本次重污染天气过程突出反映在大气能见度的演变特征上, 1 月 8 日和 1 月 9 日昼间混合层较高, 利于大气污染扩散, 大气能见度较好, 一般在 $10\ \text{km}$ 以上, 1 月 10~12 日混合层高度降低至 $400\ \text{m}$ 以下, 空气相对湿度逐渐增加, $\text{PM}_{2.5}$ 快速累积, 致使能见度持续降低, 最低值降至 $1\ \text{km}$ 左右. 1 月 12 日受偏北气流影响, 干冷气团短暂取代此前的暖湿气团, 相对湿度降至 20% 以下, 混合层高度也快速增长至 $1\,500\ \text{m}$ 以上, 主要污染物浓度也迅速降低, 大气能见度超过 $20\ \text{km}$ (达到仪器观测上限). 1 月 13 日起受弱的偏南暖湿气流连续影响, 静小风和高相对湿度共同作用, 天津地区 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度呈现典型的“锯齿形污染”过程, 能见度也长期维持在 $1\sim 2\ \text{km}$ 之间, 至 1 月 19 日夜间弱冷空气南下, 大气扩散能力增强, 本次重污染天气趋于消散^[29]. 以大风降温为标志的冷锋过境是细粒子清除和能见度转好的重要机制^[32].

观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度均值分别为 $(138 \pm 100)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(227 \pm 142)\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 对 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度小时均值作散点图(图略),

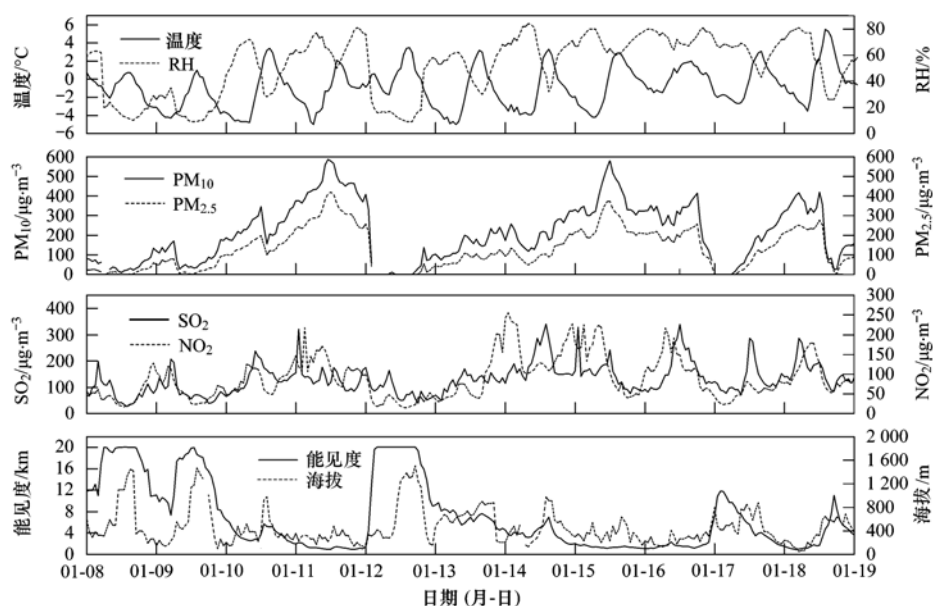


图1 采样期间污染物浓度和气象要素

Fig. 1 Concentration of pollutants and meteorological conditions during sampling periods

其相关系数 R^2 为 0.98, 表明颗粒物来源高度一致, 这也符合冬季静稳天气下天津大气颗粒物分布的一般特征. 按照《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)^[33] 的有关规定, $PM_{2.5}$ 质量浓度日均值低于 $75 \mu g \cdot m^{-3}$ 记作优良日, 日均值在 $75 \sim 150 \mu g \cdot m^{-3}$ 记作轻/中度污染日, 大于 $150 \mu g \cdot m^{-3}$ 记作重污染日, 则观测期间共有 3 d 优良天气, 3 d 轻/中度污染天气和 5 d 重污染天气. 为与采样时间一致, 本文中 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度的日均值从当日 09:00 计算到次日 09:00. 空气质量优良日为 1 月 8、9 和 12 日, $PM_{2.5}$ 平均浓度为 $(43 \pm 20) \mu g \cdot m^{-3}$, 轻/中度污染日为 1 月 13、16 和 18 日, 均值为 $(114 \pm 18) \mu g \cdot m^{-3}$, 重污染日为 1 月 10、11、14、15 和 17 日, 均值为 $(213 \pm 62) \mu g \cdot m^{-3}$.

2.2 水溶性离子质量浓度变化特征

一般以空气动力学当量直径 $2.5 \mu m$ 作为大气颗粒物粗细粒子的分界, 但由于本实验采用的 Anderson 采样器没有 $2.5 \mu m$ 切割粒径, 故将最为接近的 $2.1 \mu m$ 作为划分粗细粒子的分界, 即将

$PM_{<2.1}$ 作为细粒子, $PM_{>2.1}$ (颗粒物粒径介于 $2.1 \sim 9 \mu m$) 作为粗粒子. 观测期间, 大气颗粒物中总的水溶性无机离子 (TWSII) 平均质量浓度为 $(145.98 \pm 57.40) \mu g \cdot m^{-3}$, 其中粗、细粒子中 TWSII 的平均浓度分别为 $(34.07 \pm 6.16) \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $(104.16 \pm 51.76) \mu g \cdot m^{-3}$, 各主要离子浓度见表 1 所示, 细粒子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 这 3 种离子的浓度远高于其他离子, 一般被认为是典型的二次产物, 主要系气体前体物二次转化生成, 粗粒子中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 浓度较高, Ca^{2+} 和 NH_4^+ 次之. 观测期间各主要水溶性离子的逐日变化特征如图 2 所示, 粗粒子中 TWSII 在空气质量优良日、轻/中度污染日和重污染日情况下依次为 (27.86 ± 5.33) 、 (31.57 ± 2.39) 和 $(39.30 \pm 3.17) \mu g \cdot m^{-3}$, 细粒子中 TWSII 则依次为 (41.55 ± 12.41) 、 (94.46 ± 31.19) 和 $(147.55 \pm 27.76) \mu g \cdot m^{-3}$, 表明随着污染程度加剧, 粗粒子中水溶性离子质量浓度变化不大, 水溶性离子主要集中在细粒子中, 这与其浓度谱分布和转化机制有关.

表 1 水溶性离子在粗细粒子中的质量浓度 $\mu g \cdot m^{-3}$

Table 1 Average concentrations of water-soluble inorganic ions in $PM_{<2.1}$ and $PM_{>2.1}$ during sampling periods/ $\mu g \cdot m^{-3}$								
项目	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
$PM_{<2.1}$	2.48	21.57	2.50	0.52	2.15	13.23	29.25	32.46
$PM_{>2.1}$	2.67	4.50	1.14	0.92	4.57	5.87	7.96	6.44

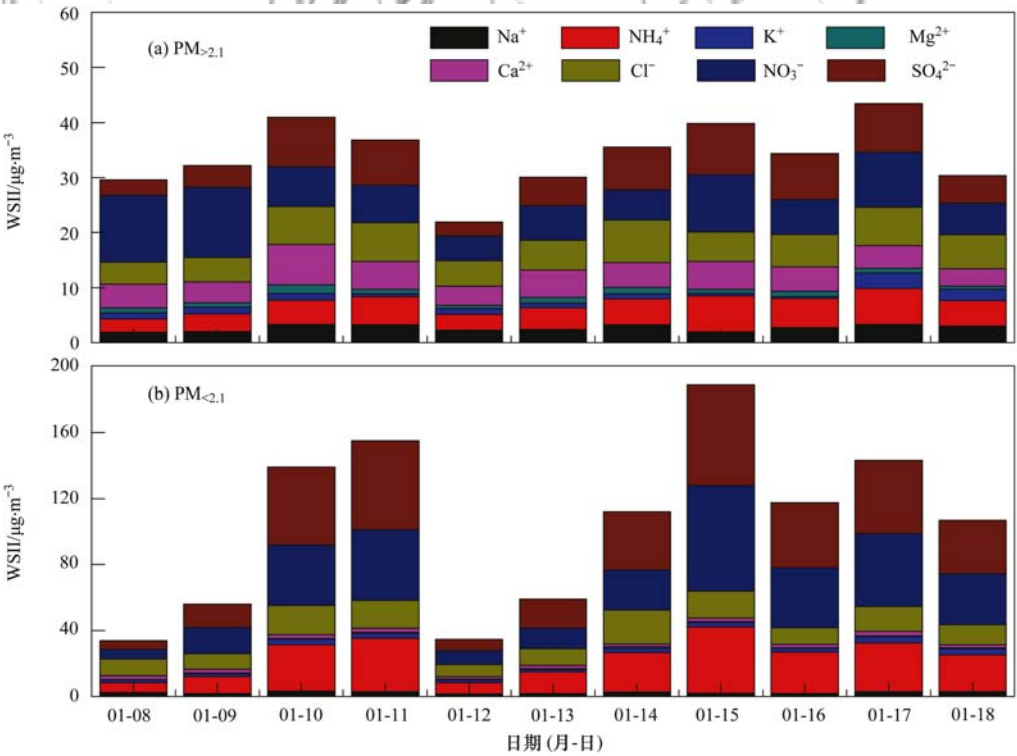


图 2 采样期间粗细粒子中主要水溶性离子

Fig. 2 Time series of water-soluble inorganic ions in $PM_{<2.1}$ and $PM_{>2.1}$ during sampling periods

大气颗粒物的水溶液中阴阳离子之间的平衡关系在一定程度上影响着水溶液的酸碱度,强酸性大气颗粒物一般具有更强的吸湿能力.通过阴阳离子平衡计算,分析本次污染过程粗细粒子的酸碱性.计算公式如下:CE(cation equivalent) = $(\text{Na}^+/23) + (\text{NH}_4^+/18) + (\text{K}^+/39) + (\text{Mg}^{2+}/12) + (\text{Ca}^{2+}/20)$; AE(anion equivalent) = $(\text{Cl}^-/35.5) + (\text{NO}_3^-/62) + (\text{SO}_4^{2-}/48)$. 分别对不同粒径段的 CE 和 AE 进行线性回归,如图 3 所示,细粒子中 CE 和 AE 高度相关,两者比值接近 1.0,阴离子稍过量,表明天津冬季细粒子主要呈弱酸性-中性.粗粒子中 CE 和 AE 相关性较低,可能有主要的离子未能检测有关,3.3~4.7 μm 和 4.7~5.8 μm 段阳离子过剩(斜率分别为 1.48 和 1.74),可能与主要的阳离子集中在该粒径段粗粒子整体呈碱性有关. Yang 等^[19]在北京的观测分析结果显示,冬季粗细粒子中 CE/AE 分别为 1.28 和 0.65,均低于本次观测,可能与天津 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等阳离子浓度高于北京^[16]有关.

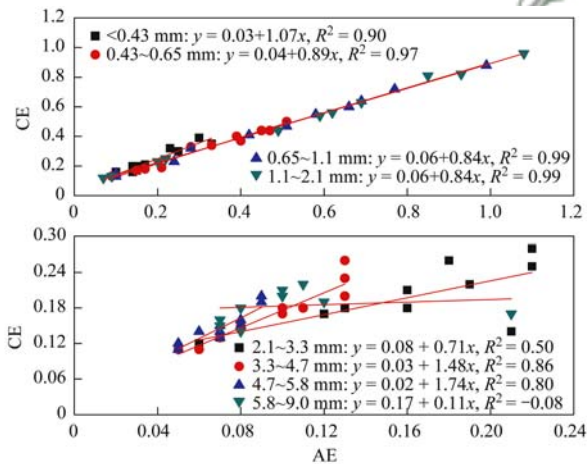


图 3 水溶性离子平衡的粒径分布
Fig. 3 Size distributions of the ion balance
of water-soluble inorganic ions

图 4 给出了不同污染程度下各水溶性离子在粗细粒子中的相对比例,即离子在 $\text{PM}_{<2.1}$ 中的富集程度.可见, Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 主要富集在粗粒子中,并且其相对比例几乎与污染程度无关,其他 5 种离子随着空气质量污染程度加剧都有不同程度地向细粒子方向富集的趋势,尤其以 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 最为突出,重污染日 $\text{PM}_{<2.1}$ 中的这 3 种二次离子浓度可达到 $\text{PM}_{>2.1}$ 的 5 倍以上,结合图 2 所示,重污染日这 3 种离子浓度较之优良日和轻/中度污染日都有明显的增加,这表明 3 种二次离子是造成颗粒物浓度快速上升的重要原因之一,与此前

的观测研究一致^[26].

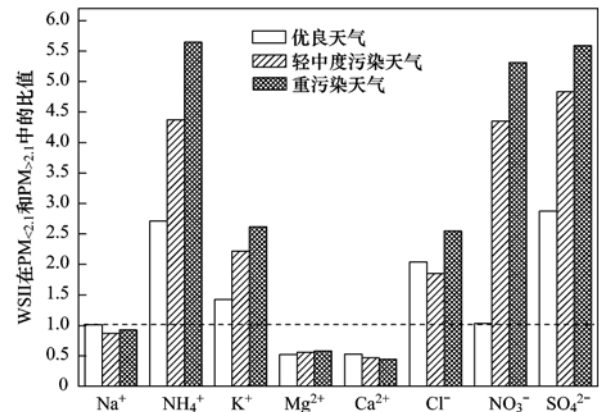


图 4 不同污染程度下各水溶性离子在粗细粒子中的相对比例
Fig. 4 Relative proportion of water-soluble inorganic ions
in $\text{PM}_{<2.1}$ to $\text{PM}_{>2.1}$ during sampling periods

表 2 给出了 $\text{PM}_{<2.1}$ 和 $\text{PM}_{>2.1}$ 中不同离子间的相关系数(R^2).细粒子中除了 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 间相关性较好外,其他离子间相关性都很差,表明细粒子中各离子来源复杂,3 种二次离子较好的相关性可能与其参与共同的气粒转化反应有关.粗粒子中 Na^+ 和 Cl^- 相关性较高,可能与部分粗粒子来自于海盐有关, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的高相关性与土壤扬尘有关^[34].

2.3 水溶性离子质量浓度谱分布及二次离子形成机制

图 5 显示了不同污染程度下水溶性离子的粒径谱分布特征.根据浓度谱分布特征可以将这 8 种离子分为 3 类: Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 这 3 种离子主要来自于土壤、沙尘、海盐等天然源,系一次离子,粒径分布相似,主要以粗模态形式存在,均在 4.7~5.8 μm 处出现峰值,3 种离子在 $\text{PM}_{<2.1}$ 中的比例仅为在全粒径样品中比例的 42%、30% 和 25%; K^+ 和 Cl^- 呈现双模态分布,优良天气下细模态峰值为 0.43~0.65 μm ,轻/中度污染和重污染天气下峰值移动至 0.65~1.1 μm 处,粗模态主要分布在 4.7~5.8 μm 处, K^+ 一般被视作生物质燃烧的标志性物种, Cl^- 可能来源于海盐输送或化工生产,海盐中 Cl^- 与 Na^+ 的摩尔分数为常数 1.16,本研究中各粒径段 $x(\text{Cl}^-)/x(\text{Na}^+)$ 均大于 1.16(图略),表明存在人为源输入,这可能与天津及周边地区分布广泛的氯盐化工或冬季含氯煤采暖有关; NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 作为典型的二次离子,不同大气污染状况下其模态分布存在明显差异,这与其形成机制有关.

表 2 粗细粒子中水溶性离子的相关性

Table 2 Correlation coefficients of water-soluble inorganic ions in $PM_{<2.1}$ and $PM_{>2.1}$

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
$PM_{<2.1}$	Na^+	1.00						
	NH_4^+	0.07	1.00					
	K^+	0.58	0.45	1.00				
	Mg^{2+}	0.02	0.12	0.02	1.00			
	Ca^{2+}	0.22	0.06	0.11	-0.11	1.00		
	Cl^-	0.35	0.52	0.01	0.54	0.01	1.00	
	NO_3^-	-0.01	0.94	0.42	-0.01	0.09	0.30	1.00
	SO_4^{2-}	0.10	0.99	0.45	0.09	0.08	0.52	0.91
$PM_{>2.1}$	Na^+	1.00						
	NH_4^+	0.07	1.00					
	K^+	0.02	-0.10	1.00				
	Mg^{2+}	0.08	-0.11	-0.06	1.00			
	Ca^{2+}	-0.02	-0.07	-0.01	0.73	1.00		
	Cl^-	0.85	0.33	-0.08	0.13	0.04	1.00	
	NO_3^-	0.14	-0.11	-0.07	-0.08	-0.11	0.14	1.00
	SO_4^{2-}	0.28	0.74	-0.10	0.14	0.26	-0.10	1.00

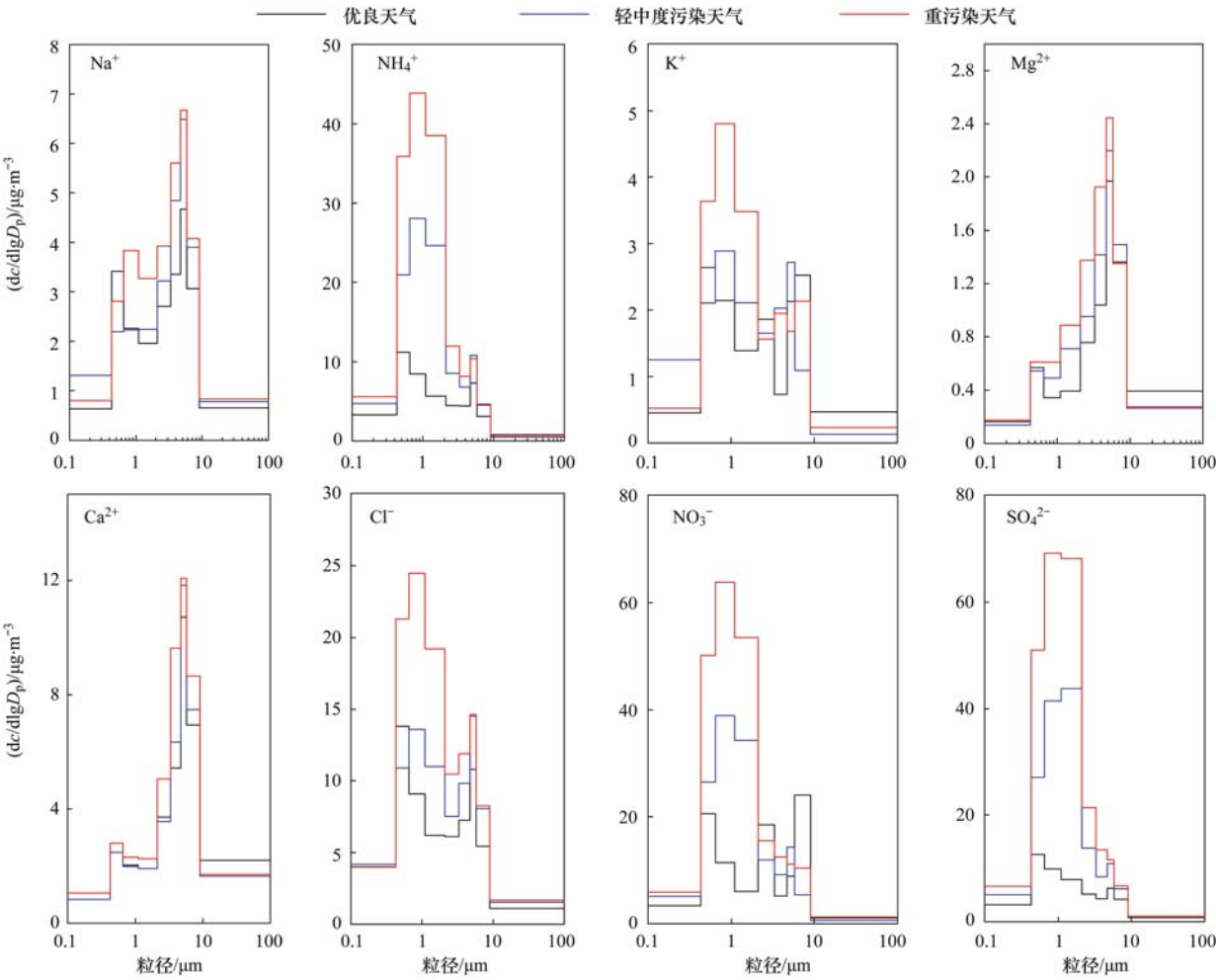


图 5 水溶性离子粒径谱分布

Fig. 5 Size distributions of water-soluble inorganic ions

SO_4^{2-} 主要集中在细粒子中, 以单模态分布, 优良天峰值为 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$, 轻中度污染日和重污染日峰值偏向 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, 这可能与污染日 RH 较高, 有利于粒子吸湿增长和碰并有关, 刘景云等^[20]的研究也发现随着污染加剧, SO_4^{2-} 峰值也发生类似的偏移. 通常可以用硫表观转化率(SOR)来指示 SO_2 的二次转化程度, 定义 $\text{SOR} = [\text{SO}_4^{2-}] / ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_2])$, 一般以 SOR 值大于 0.1 作为大气光化学氧化反应的判断标准^[35], SOR 值越大, 表明越多的 SO_2 转化成二次气溶胶. 图 6 给出了观测期间不同污染程度下 SOR 的粒径分布状况, 可见随着污染程度加剧, 细粒子中 SOR 持续增加, 尤其是 $0.43 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 增加较为明显, $0.65 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 段重污染天气下 SOR 大于 0.1, 表明较多 SO_2 转化为细粒径的 SO_4^{2-} . 粗粒子中 SOR 基本相当, 表明其受污染程度影响较小, 这主要是 SO_4^{2-} 较少在粗模态下分布所致. Huang 等^[21]同期在北京的采样分析表明, 细粒子中 SOR 与 RH 存在显著的正相关, 有研究表明高 RH 下气溶胶粒子中较为充足的含水量增强了 SO_2 的液相转化速率^[36], 促进了非均相氧化反应, 本实验也给出了类似结果, SOR 与 RH 呈指数关系, 相关系数 R^2 为 0.45 (图略), 略低于 Huang 等^[21]的研究结果, 与刘景云等^[20]在石家庄的观测结果接近.

NO_3^- 在优良日呈现多模态分布, 峰值分别为 $0.43 \sim 0.65$ 、 $2.1 \sim 3.3$ 和 $5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$, 其质量浓度在细粒子和粗粒子中的比值为 1.03:1, 在轻中度污染日和重污染日呈单模态分布, 峰值均为 $0.65 \sim 1.1$, 轻中度污染日该比值迅速增至 4.35:1, 重污染日该比值进一步增至 5.31:1. 有研究估计温度高于 30°C 时大部分硝酸盐发生分解^[37], 以气态方式存在, 温度低于 15°C 则主要以颗粒物形式存在, 冬季污染天气下易伴随低温高湿天气, 有利于颗粒物表面的液相反应进行, 从而使 NO_3^- 主要分布在细粒子中. 通常可以用氮表观转化率(NOR)来指示 NO_2 的二次转化程度, 定义 $\text{NOR} = [\text{NO}_3^-] / ([\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2])$, NOR 值越大, 表明越多的 NO_2 转化成二次气溶胶. 图 6 同时也给出了观测期间不同污染程度下 NOR 的粒径分布状况, 可见随着污染程度加剧, 细粒子中 NOR 持续增加, 这与 SOR 类似, $0.65 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 段存在明显的 NOR 增大趋势, 轻中度污染和重污染状况下 NOR 均接近或大于 0.1, 表明 NO_2 更多的在细粒径转化为 NO_3^- . 与 SOR 不同, 粗粒子中 NOR 存在相反的趋势, 优良天

气下 NOR 高于污染天气, 这与 NO_3^- 在优良日呈现多模态分布, NO_3^- 在 $5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$ 处存在峰值有关.

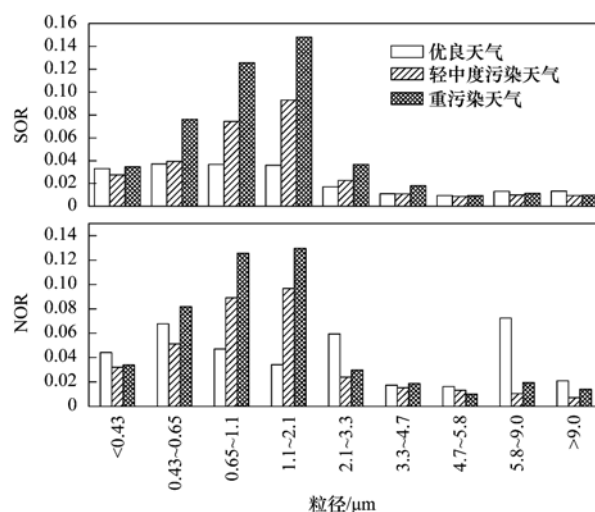


图 6 不同粒径下硫表观转化率和氮表观转化率

Fig. 6 Size distributions of SOR and NOR

NH_3 作为大气中最重要的碱性气体, 在大气中与 H_2SO_4 、 HNO_3 等发生反应, NH_4^+ 存在的主要形式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 ^[38]. NH_4^+ 在不同污染程度下均呈双模态分布, 优良日峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 轻中度污染和重污染日峰值均出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 污染天气下 NH_4^+ 峰值的变化与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 一致. 这类 SNA 由凝结模态向液滴模态同步转移的现象与三者之间的热力学平衡过程^[39]有关, 苗红妍等^[40]在唐山、徐宏辉等^[41]在北京、李杏茹等^[42]在兴隆等多地的观测证实了这一点. 采用中和率(NR)来指示气溶胶的酸碱性, $\text{NR} = [\text{NH}_4^+] / ([\text{NO}_3^-] + 2 \times [\text{SO}_4^{2-}])$ ^[43], NR 值越接近 0 表示气溶胶酸性越强, 观测期间粗细粒子中 NR 逐日值如图 7(a) 所示, 部分细粒子样本的 NR 超过 1, 表明 NH_4^+ 过剩, 可能与其他阴离子结合. 廖碧婷等^[43]在广州的观测发现, 雾日和霾日 NH_4^+ 与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 全部结合后 NR 仍然略大于 1, 继续与 Cl^- 结合, 马莹等^[44]的研究表明, 广州干季灰霾过程中 NH_4^+ 除了与 SO_4^{2-} 结合外, 还以 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 的形式存在. 将 NR 改作 $\text{NR} = [\text{NH}_4^+] / ([\text{NO}_3^-] + 2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-])$ 后, NR 降至 0.8 左右 [见图 7(b)], 表明剩余的 NH_4^+ 与部分 Cl^- 结合, 但不足于中和全部 Cl^- . 粗粒子 NR 均低于 1, 表明粗粒子中 NH_4^+ 全部与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 结合后, 剩余的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 与其他阳离子, 如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等

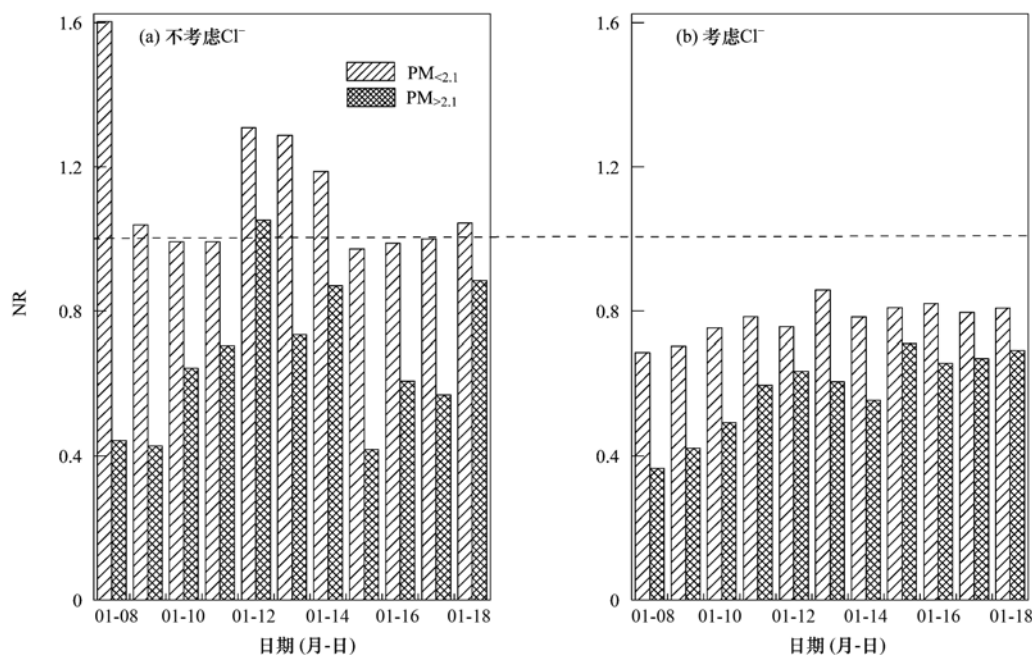


图7 粗细粒子中的中和率

Fig. 7 Time series of NR in $PM_{<2.1}$ and $PM_{2.1-10}$ during sampling periods

结合.

3 结论

(1) 观测期间大气颗粒物中总水溶性无机离子 (TWSII) 平均质量浓度为 $(145.98 \pm 57.40) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中粗、细粒子中 TWSII 的平均浓度分别为 $(34.07 \pm 6.16) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(104.16 \pm 51.76) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 细粒子中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 3 种离子的浓度远高于其他离子, 粗粒子中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 浓度较高, Ca^{2+} 和 NH_4^+ 次之. 随着污染程度加剧, 细粒子中 TWSII 浓度增加明显, 粗粒子中则变化不大.

(2) 阴阳离子平衡显示, 细粒子中离子呈电中性, 粗粒子中阳离子过剩, 整体呈碱性.

(3) SO_4^{2-} 以单模态分布, 优良天峰值为 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$, 污染日峰值偏向 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$, NO_3^- 在优良日呈现多模态分布, 峰值分别为 $0.43 \sim 0.65$ 、 $2.1 \sim 3.3$ 和 $5.8 \sim 9.0 \mu\text{m}$, 在污染日呈单模态分布, 峰值均为 $0.65 \sim 1.1$, NH_4^+ 呈双模态分布, 优良日峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 污染日峰值出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$, 污染天气下 3 种二次离子峰值变化趋势一致, 与三者之间的热力学平衡过程有关.

(4) 部分细粒子中 NH_4^+ 过剩, 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 结合外, 还与部分 Cl^- 结合, 粗粒子中 NH_4^+ 全部与

NO_3^- 和 SO_4^{2-} 结合后, 剩余的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 与其他阳离子结合.

(5) 天津地区冬季重污染过程颗粒物浓度快速增高与水溶性无机离子, 尤其是与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等二次离子浓度的激增密切相关, 重污染期间高 RH 下非均相反应可能是造成二次离子激增的重要原因.

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 2015 年中国环境状况公报 [EB/OL]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201606/t20160602_353138.htm, 2016-06-02.
- [2] Wang Y S, Yao L, Wang L L, *et al.* Mechanism for the formation of the January 2013 heavy haze pollution episode over central and eastern China [J]. *Science China Earth Sciences*, 2014, **57**(1): 14-25.
- [3] Liu Z R, Hu B, Zhang J K, *et al.* Characteristics of aerosol size distributions and chemical compositions during wintertime pollution episodes in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **168**: 1-12.
- [4] Han S Q, Wu J H, Zhang Y F, *et al.* Characteristics and formation mechanism of a winter haze-fog episode in Tianjin, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**: 323-330.
- [5] Pan Y P, Tian S L, Li X R, *et al.* Trace elements in particulate matter from metropolitan regions of Northern China: sources, concentrations and size distributions [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **537**: 9-22.
- [6] 姚青, 韩素芹, 蔡子颖, 等. 天津城区春季大气气溶胶消光特性研究 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(5): 795-802.

Yao Q, Han S Q, Cai Z Y, *et al.* Study on characteristic of aerosol extinction at Tianjin city in the spring [J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(5): 795-802.

- [7] Zhao P S, Zhang X L, Xu X F, *et al.* Long-term visibility trends and characteristics in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China[J]. *Atmospheric Research*, 2011, **101**(3): 711-718.
- [8] 王丛梅, 杨永胜, 李永占, 等. 2013 年 1 月河北省中南部严重污染的气象条件及成因分析[J]. *环境科学研究*, 2013, **26**(7): 695-702.
- Wang C M, Yang Y S, Li Y Z, *et al.* Analysis on the meteorological condition and formation mechanism of serious pollution in south Hebei Province in January [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, **26**(7): 695-702.
- [9] 陈一娜, 赵普生, 何迪, 等. 北京地区大气消光特征及参数化研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(10): 3582-3589.
- Chen Y N, Zhao P S, He D, *et al.* Characteristics and parameterization for atmospheric extinction coefficient in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(10): 3582-3589.
- [10] Gao J, Chai F H, Wang T, *et al.* Particle number size distribution and new particle formation: new characteristics during the special pollution control period in Beijing[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(1): 14-21.
- [11] Wu Z J, Hu M, Yue D L, *et al.* Evolution of particle number size distribution in an urban atmosphere during episodes of heavy pollution and new particle formation[J]. *Science China Earth Sciences*, 2011, **54**(11): 1772-1778.
- [12] Yan P, Pan X L, Tang J, *et al.* Hygroscopic growth of aerosol scattering coefficient: a comparative analysis between urban and suburban sites at winter in Beijing[J]. *Particuology*, 2009, **7**(1): 52-60.
- [13] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* [M]. New York: Wiley-Interscience, 1998.
- [14] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [15] 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.
- Huang Y M, Liu Z R, Chen H, *et al.* Characteristics of mass size distributions of water-soluble inorganic ions during summer and winter haze days of Beijing [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(4): 1236-1244.
- [16] Li X R, Wang L L, Ji D S, *et al.* Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions in the Jing-Jin-Ji urban agglomeration: spatial/temporal variability, size distribution and sources[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 250-259.
- [17] 孙颖, 潘月鹏, 李杏茹, 等. 京津冀典型城市大气颗粒物化学成分同步观测研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2732-2740.
- Sun Y, Pan Y P, Li X R, *et al.* Chemical composition and mass closure of particulate matter in Beijing, Tianjin and Hebei Megacities, Northern China[J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(9): 2732-2740.
- [18] Wang J, Zhou M, Liu B S, *et al.* Characterization and source apportionment of size-segregated atmospheric particulate matter collected at ground level and from the urban canopy in Tianjin [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 982-992.
- [19] Yang Y J, Zhou R, Wu J J, *et al.* Seasonal variations and size distributions of water-soluble ions in atmospheric aerosols in Beijing, 2012 [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **34**: 197-205.
- [20] 刘景云, 刘子锐, 温天雪, 等. 石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(9): 3258-3267.
- Liu J Y, Liu Z R, Wen T X, *et al.* Characteristics of the size distribution of water soluble inorganic ions during a typical haze pollution in the Autumn in Shijiazhuang [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3258-3267.
- [21] Huang X J, Liu Z R, Zhang J K, *et al.* Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **168**: 70-79.
- [22] 丁净, 韩素芹, 张裕芬, 等. 天津市冬季颗粒物化学组成及其消光特征[J]. *环境科学研究*, 2015, **28**(9): 1353-1361.
- Ding J, Han S Q, Zhang Y F, *et al.* Chemical characteristics of particles and light extinction effects in winter in Tianjin [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, **28**(9): 1353-1361.
- [23] 姚青, 孙玫玲, 张长春, 等. 天津大气气溶胶化学组分的粒径分布和垂直分布[J]. *气象科技*, 2008, **36**(6): 692-696.
- Yao Q, Sun M L, Zhang C C, *et al.* Size distribution and vertical variation of atmospheric aerosol in Tianjin [J]. *Meteorological Science and Technology*, 2008, **36**(6): 692-696.
- [24] 魏欣, 毕晓辉, 董海燕, 等. 天津市夏季灰霾与非灰霾天气下颗粒物污染特征与来源解析[J]. *环境科学研究*, 2012, **25**(11): 1193-1200.
- Wei X, Bi X H, Dong H Y, *et al.* Characteristics and sources of particulate matter during hazy and non-hazy episodes in Tianjin City in summer[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, **25**(11): 1193-1200.
- [25] 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.
- Li W F, Bai Z P, Shi J W, *et al.* Pollution characteristics and sources of fine particulate matter in ambient air in Tianjin City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, **23**(4): 394-400.
- [26] 姚青, 韩素芹, 蔡子颖. 2011 年冬季天津 PM_{2.5} 及其二次组分的污染特征分析[J]. *环境化学*, 2013, **32**(2): 313-318.
- Yao Q, Han S Q, Cai Z Y. Pollution characteristics of PM_{2.5} and secondary components in the winter in Tianjin [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, **32**(2): 313-318.
- [27] Wu H, Zhang Y F, Han S Q, *et al.* Vertical characteristics of PM_{2.5} during the heating season in Tianjin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **523**: 152-160.
- [28] 李梦, 唐贵谦, 黄俊, 等. 京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 1935-1943.
- Li M, Tang G Q, Huang J, *et al.* Characteristics of winter atmospheric mixing layer height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and their relationship with the atmospheric pollution [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 1935-1943.
- [29] 赖芬芬, 马学款. 2014 年 1 月大气环流和天气分析[J]. *气象*, 2014, **40**(5): 515-520.
- Lai F F, Ma X K. Analysis of the January 2014 atmospheric circulation and weather [J]. *Meteorological Monthly*, 2014, **40**(4): 515-520.
- [30] 天津市环境应急与事故调查中心. 天津市重污染天气应急预案

- 案[EB/OL]. http://www.tjhb.gov.cn/root16/mechanism_1006/environmental_emergency/201611/t20161101_24024.html, 2016-10-28.
- [31] HJ633-2012, 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)[S].
- [32] 姚青, 韩素芹, 蔡子颖. 天津一次持续低能见度事件的影响因素分析[J]. 气象, 2012, **38**(6): 688-694.
Yao Q, Han S Q, Cai Z Y. Analysis of related factors for a case of low horizontal visibility in Tianjin [J]. Meteorological Monthly, 2012, **38**(6): 688-694.
- [33] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [34] 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.
Shen Z X, Li L Z, Du N, *et al.* Mass concentration and water-soluble ions in spring aerosol ($PM_{2.5}$) at Xi'an[J]. Ecology and Environment, 2007, **16**(4): 1193-1198.
- [35] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1990, **24**(4): 815-822.
- [36] Clegg S L, Brimblecombe P, Wexler A S. Thermodynamic model of the system $H^+ - NH_4^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - H_2O$ at tropospheric temperatures[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1998, **102**(12): 2137-2154.
- [37] Russell A G, McRae G J, Cass G R. Mathematical modeling of the formation and transport of ammonium nitrate aerosol [J]. Atmospheric Environment (1967), 1983, **17**(5): 949-964.
- [38] Kim J Y, Song C H, Ghim Y S, *et al.* An investigation on NH_3 emissions and particulate $NH_4^+ - NO_3^-$ formation in East Asia[J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(12): 2139-2150.
- [39] Liu S, Hu M, Slanina S, *et al.* Size distribution and source analysis of ionic compositions of aerosols in polluted periods at Xinken in Pearl River Delta (PRD) of China[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6284-6295.
- [40] 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.
Miao H Y, Wen T X, Wang L, *et al.* Water-soluble inorganic salts in ambient aerosol particles in Tangshan[J]. Environmental Science, 2013, **34**(4): 1225-1231.
- [41] 徐宏辉, 王跃思, 温天雪, 等. 北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布[J]. 环境科学, 2007, **28**(1): 14-19.
Xu H H, Wang Y S, Wen T X, *et al.* Size distributions and vertical distributions of water soluble ions of atmospheric aerosol in Beijing[J]. Environmental Science, 2007, **28**(1): 14-19.
- [42] 李杏茹, 宋爱利, 王英锋, 等. 兴隆大气气溶胶中水溶性无机离子分析[J]. 环境科学, 2013, **34**(1): 15-20.
Li X R, Song A L, Wang Y F, *et al.* Analysis on water-soluble inorganic ions in the atmospheric aerosol of Xinglong [J]. Environmental Science, 2013, **34**(1): 15-20.
- [43] 廖碧婷, 吴兑, 常越, 等. 广州地区 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 与相关气体污染特征研究[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(6): 1551-1559.
Liao B T, Wu D, Chang Y, *et al.* Characteristics of particulate SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and related gaseous pollutants in Guangzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(6): 1551-1559.
- [44] 马莹, 吴兑, 刘建, 等. 广州干湿季典型灰霾过程水溶性离子成分对比分析[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(1): 73-81.
Ma Y, Wu D, Liu J, *et al.* Comparative analysis of water-soluble ions during typical haze processes in dry and wet seasons in Guangzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(1): 73-81.

CONTENTS

Regional Transport Matrix Study of PM _{2.5} in Jingjinji Region, 2015	WANG Yan-li, XUE Wen-bo, LEI Yu, <i>et al.</i> (4897)
Effect of Atmospheric Haze Based on Multi-source Remote Sensing Data Considering the Size Effect of Landscape Sources and Sinks	XU Kai, YU Tian-tian, SUN Jiao-jiao, <i>et al.</i> (4905)
Space-Time Estimations and Mapping of PM _{2.5} Fine Particulates Based on Multi-source Data	XIAO Lu, LANG Yi-chao, XIA Lang, <i>et al.</i> (4913)
Exposure Level of Population and Economy in Zhejiang Province Considering the Background of PM _{2.5} in East China	YU Zhen-yan, GAO Da-wei, LI Zheng-quan, <i>et al.</i> (4924)
Aerosol Chemical Characteristics for Different Air Pollution Levels in North Suburban Nanjing	ZHANG Cheng, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (4932)
Seasonal Variation of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Heze	LIU Ze-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (4943)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust PM _{2.5} in Selected Cities in Liaoning Province	ZHANG Wei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4951)
Characteristics of the Size Distribution of Water-soluble Ions During a Heavy Pollution Episode in the Winter in Tianjin	YAO Qing, LIU Zi-rui, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4958)
Physico-chemical Characteristic Analysis of PM _{2.5} in the Highway Tunnel in the Plateau City of Kunming	WANG Cheng-hui, YAN Kun, HAN Xin-yu, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics Analysis of the Surface Ozone Concentration of China in 2015	DUAN Xiao-tong, CAO Nian-wen, WANG Xiao, <i>et al.</i> (4976)
Effects of Different Precious Metal Loads of CDPF on Characteristics of VOCs Emissions from a Diesel Bus	LOU Di-ming, ZHANG Zi-jun, LIU Ji-yue, <i>et al.</i> (4983)
Influence of ENSO Events on the Hydrogen ($\delta^2\text{H}$) and Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) Isotopic Values of Precipitation in Shanghai	DONG Xiao-fang, YANG Hua-wei, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (4991)
Deposition of Sulfur, Nitrogen and Mercury in Two Typical Forest Ecosystems in Southern China	CHENG Zheng-lin, LUO Yao, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (5004)
Spatial and Temporal Variability of CO ₂ Emissions from the Xin'anjiang Reservoir	YANG Le, LI He-peng, SUN Bin-feng, <i>et al.</i> (5012)
Evaluation of Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nutrients in Surface Sediment in the Three Gorges Reservoir Area	ZHUO Hai-hua, QIU Guang-sheng, ZHAI Wan-ying, <i>et al.</i> (5020)
Distribution of Different Mercury Species in the Waterbody at Sanmenxia Reservoir	CHENG Liu, MA Bing-juan, ZHOU Wei-li, <i>et al.</i> (5032)
Identification of Nitrate Sources and Transformation Processes in Midstream Areas; A Case in the Taizi River Basin	LI Yan-li, SUN Wei, YANG Zi-rui (5039)
Characteristics of Nitrogen Variation and Its Response to Rainfall; A Case Study in Wuxi Port at Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (5047)
Dynamics of the Water Quality in a Broad-leaf Evergreen Forest at Different Spatial Levels on Jinyun Mountain	MA Ming, SUN Tao, LI Ding-kai, <i>et al.</i> (5056)
Method of Improving the Water Quality of Polluted Rivers Based on the MIKE11 Model	XIONG Hong-bin, CHEN Xue, ZHANG Si-si (5063)
Distribution Characteristics and Risk Analysis of Antibiotic in the Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (5074)
Characteristics of Carbon and Nitrogen in the Downstream Columnar Sediment of Maozhou River, Shenzhen	LING Jun-hong, ZHANG Yi-zhang, WANG Min-hao, <i>et al.</i> (5081)
Relative Importance of Factors Influencing Iron Release in Drinking Water Distribution Systems	LIU Ying, YU Ying, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (5090)
Removal of High Concentration of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen from Low Temperature Groundwater Using Single Bio-filter	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (5097)
Mechanism of Pre-ozonation Enhanced Coagulation on DON in the Secondary Effluent	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, WANG Da-xiang, <i>et al.</i> (5106)
Base Activation of Peroxymonosulfate for the Degradation of Ciprofloxacin in Water	GE Yong-jian, CAI Xian-wei, LIN Han, <i>et al.</i> (5116)
MIL-88A@MIP Activated Persulfate for Targeted Degradation of Dibutyl Phthalate	WANG Jiu-mei, GUAN Ze-yu, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (5124)
Methane Cycle Anaerobic Membrane Bioreactor with Desulfurization for Treating High Sulfate Organic Wastewater at Normal Temperature	XU Ting, JIN Yan-qing, LI Yong (5132)
Simultaneous Recovery of Nutrients from Wastewater by Mesoporous MgO-loaded Natural Zeolite	CHENG Xue-jun, WANG Xue-jiang, WANG Hao, <i>et al.</i> (5139)
Phosphorus Removal Capacity of Domestic Wastewater Treated by a Modified CAST Process Under Different Operating Modes	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (5146)
Realization of Shortcut Nitrification in the ABR-MBR Process Treating Domestic Wastewater	LÜ Liang, ZHAO Shi-hui, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (5154)
Substrate Inhibition and Kinetic Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (5162)
Effect of Free Ammonia on Ammonia Escape During an Ammonia Oxidation Process	SUN Hong-wei, YU Xue, YOU Yong-jun, <i>et al.</i> (5169)
Water Quality and Diversity of Denitrifier Community Structure of Typical Scenic Water Bodies in Xi'an	KANG Peng-liang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (5174)
Start-up and Characteristics of the Microbial Community Structure of ANAMMOX	WANG Yao-qi, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i> (5184)
Fast Start-up and Performance of the CANON Process Based on a SBAF System and Evolution Properties of Microorganisms	YUE Xiu, LIU Zhu-han, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (5192)
Enrichment of <i>Nitrospira</i> in Activated Sludge and Kinetic Characterization	YAO Qian, PENG Dang-cong, ZHAO Qiao-di, <i>et al.</i> (5201)
Effect of pH Value on Autotrophic Denitrification Process of Zero Valent Iron Substrate	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong (5208)
Effect of Seeding Single/Mixed Sludge on Rapid Start-up of an ANAMMOX Reactor	ZHANG Ze-wen, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (5215)
Comparison of Start-up and Stable Performance of Nitrification in Activated Sludge and Biofilm Processes in a SBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (5222)
Long-term Impacts of TiO ₂ Nanoparticles on the Stability of an Anaerobic Granular Sludge Bioreactor	LI Hui-ting, CUI Fu-yi (5229)
Composition and Distribution of Antibiotics in Soils with Different Land Use Types in a Typical Peri-urban Area of the Yangtze River Delta	ZHAO Fang-kai, CHEN Li-ding, YANG Lei, <i>et al.</i> (5237)
Distribution of Phosphorus in Soil Profiles after Continuous Application of Different Fertilizers	ZHANG Tian, XU Hao, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (5247)
Occurrence of Organophosphate Esters in Soils of the Three Gorges Reservoir	HE Ming-jing, YANG Ting, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5256)
Pollution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils Surrounding a Municipal Solid Waste Incineration Plant in Shanghai	GUO Yan-hai, SUN Xu-chao, ZHANG Shi-bing, <i>et al.</i> (5262)
Comparison of Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media in the Urban Area of Daqing City	SONG Ning-ning, FENG Jia-shen, YU Yang, <i>et al.</i> (5272)
Magnetic Response of Heavy Metal Pollution in Playground Dust of an Industrial Area	YANG Meng, LI Hui-ming, LI Feng-ying, <i>et al.</i> (5282)
Distribution Characteristics and Health Risk for Heavy Metals in Vegetables Near the Industrial Areas in Shanghai	ZHOU Ya, BI Chun-juan, ZHOU Xiao-xiao, <i>et al.</i> (5292)
Impacts of Silicon Fertilizer as Base Manure on Cadmium Bioavailability in Soil and on Cadmium Accumulation in Rice Plants	GAO Zi-xiang, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (5299)
Uptake and Volatilization of Gaseous Elemental Mercury by Paddy Rice	SHANG Shuai, TIAN Pei, JIANG Yu, <i>et al.</i> (5308)
Long Term Variations of Ozone Concentration of in a Winter Wheat Field and Its Loss Estimate Based on Dry Matter and Yield	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, LI Shuo, <i>et al.</i> (5315)
Control Effect of Side Deep Fertilization with Slow-release Fertilizer on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	HOU Peng-fu, XUE Li-xiang, YU Ying-liang, <i>et al.</i> (5326)
Effects of Biochar and Organic Fertilizer on Saline-alkali Soil N ₂ O Emission in the North China Plain	SHI Yu-long, LIU Xing-ren, GAO Pei-ling, <i>et al.</i> (5333)
Flux Characteristics of CO ₂ , CH ₄ , and N ₂ O and their Influencing Factors in Different Types of Ditches on the Chengdu Plain	FENG Xiang-rong, DENG Ou-ping, DENG Liang-ji, <i>et al.</i> (5344)
Review of CO ₂ and CH ₄ Emissions from Rivers	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, CHEN Huai, <i>et al.</i> (5352)