

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)	

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¹, 闫琨², 韩新宇¹, 施择², 毕丽玫^{1,2}, 向峰^{1,2}, 宁平¹, 史建武^{1*}

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500; 2. 云南省环境监测中心站, 昆明 650000)

摘要: 为研究高原地区机动车尾气排放特征, 选取昆明市草海隧道内大气 PM_{2.5} 为研究对象, 并对样品中的水溶性离子、碳组分、多环芳烃、无机元素进行分析。结果表明, 隧道内 PM_{2.5} 质量浓度为 225.65 ~ 312.84 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 是同期环境大气中 PM_{2.5} 浓度的 11 ~ 14 倍, PM_{2.5} 中碳组分所占比重最高, 约占总质量浓度的 35.73%, 其次无机元素占 21.78%, 离子组分在 4.79% ~ 5.52% 之间, 含量最低的是多环芳烃, 占 0.25% ~ 0.32%; 离子组分中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量较高, 占总离子浓度的 77.78% ~ 80.17%, 显示为地壳来源, 其次是 NH_4^+ 、 NO_3^- 的浓度也相对较高, 主要来自机动车尾气源; 草海隧道 PM_{2.5} 中以分子量相对较大、不易挥发的 4、6 环 PAHs 为主, 机动车尾气对 PM_{2.5} 中多环芳烃的贡献十分显著, 毒性最强的 BaP 浓度是国家规定浓度限值的 23 ~ 29 倍, 高原草海隧道大气中存在 PM_{2.5} 暴露健康风险; 隧道大气 PM_{2.5} 中元素由 PCA 分析显示机动车尾气和道路扬尘来源占比约 61.64%, 其次机械磨损排放源占比约为 17.49%, 最后为轮胎磨损排放源, 占比为 9.11%; 云贵高原大气低压低氧条件下, 机动车发动机燃料不完全燃烧几率较高, 导致机动车尾气 PM_{2.5} 中的 OC 以及 PAHs 排放量增加。

关键词: PM_{2.5}; 高原隧道; 化学组分; 机动车尾气; 主成分分析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)12-4968-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201702052

Physico-chemical Characteristic Analysis of PM_{2.5} in the Highway Tunnel in the Plateau City of Kunming

WANG Cheng-hui¹, YAN Kun², HAN Xin-yu¹, SHI Ze², BI Li-mei^{1,2}, XIANG Feng^{1,2}, NING Ping¹, SHI Jian-wu^{1*}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Environmental Monitoring Center, Kunming 650000, China)

Abstract: This research aimed to determine the characteristics of the motor vehicle exhaust emissions in the plateau area. The PM_{2.5} was evaluated in the Caohai Tunnel of Kunming for this study by measuring the water-soluble inorganic ions, carbonaceous species, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and inorganic elements in air samples. The results showed that the mass concentration of PM_{2.5} in the tunnel was about 225.65-312.84 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which is 11-14 times the PM_{2.5} concentration in the ambient atmosphere. The carbonaceous species were the most abundant species, constituting 35.73% of the total PM_{2.5} mass, followed by inorganic elements constituting about 21.78% and the water-soluble inorganic ions in the range of 4.79%-5.52%. The smallest proportion of the PM_{2.5} was PAH, constituting about 0.25%-0.32%. The Ca^{2+} and SO_4^{2-} concentrations were the highest among the water-soluble inorganic ions, which accounted for about 77.78%-80.17% of the total ions and from the crust source. NH_4^+ and NO_3^- are relatively high, coming mainly from automobile exhausts. The 4 and 6 ring PAHs with higher molecular weight and lower volatility were the dominant components of PM_{2.5} in the Caohai Tunnel. The automobile exhaust contributing to PAHs in PM_{2.5} is very significant. The most poisonous single BaP concentration is 23-29 times higher than the state regulations exposure limit, and it has reached a hazardous level. It is obvious that there are health risks from the exposure to PM_{2.5} in the plateau highway tunnel. A principal component analysis (PCA) showed that the sources of road dust and automobile exhaust emission were about 61.64%, followed by mechanical wear and emissions that accounted for about 17.49% and tire wear emission sources that accounted for 9.11% of the total PM_{2.5}. Under the conditions of hypobaric hypoxia in the Yun-Gui plateau, there is a greater chance of incomplete combustion of motor vehicle fuels, resulting in the increase in OC and PAHs in PM_{2.5} emissions.

Key words: PM_{2.5}; plateau tunnel; chemical composition; automobile exhaust; principal component analysis (PCA)

鉴于大气细颗粒物的健康、环境和气候效应, 近年来在全球范围内开展了一系列 PM_{2.5} 观测研究以了解其来源和理化特征^[1,2]。有研究表明机动车尾气排放是大气细颗粒物的主要来源, 国内外采用受体模型计算的机动车尾气对大气 PM_{2.5} 的贡献率范围为 3.3% ~ 82.2%, 不同时间不同地点机动车

尾气排放对大气颗粒物的贡献率差异很大^[3,4]。国内外学者通过在公路隧道中进行源采样, 对机动车

收稿日期: 2017-02-13; 修订日期: 2017-06-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21667014, 21567012, 21207055); 云南省社会发展科技项目 (2012CA016)

作者简介: 王成辉 (1991 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为细颗粒物和臭氧, E-mail: 412818157@qq.com

* 通信作者, E-mail: shijianwu2000@sina.com

PM_{2.5}的排放因子展开研究^[5~8],而专门对隧道中 PM_{2.5}化学组分特征研究的报道较少,尤其高原城市公路隧道这方面的研究甚少。

云南省会昆明市地处云贵高原中部,是典型的高原山地城市。本研究选取被誉为“中国高原水下第一隧”的昆明草海隧道内进行 PM_{2.5}样品采集,并对样品中主要的水溶性离子、碳组分、无机元素、多环芳烃(PAHs)进行分析,通过掌握高原隧道内 PM_{2.5}的交通源排放特征,进而针对高原城市交通源污染提出更科学有效的防控措施。

1 材料与方法

1.1 样品采集

隧道大气 PM_{2.5}采样点位于高原城市昆明市草海隧道东线隧道内,距离进、出口 15 m 处各布设一个采样点,草海隧道是连接昆明市西北、西南三环的城市交通主干道,车流量大,隧道全长 1 900 m,高 4.5 m,宽 11.5 m,截面积为 51.75 m²,采样时间为 2015 年的 5 月 25 日、5 月 26 日连续 2 d。5 月 25 日分别连续采集了早上 07:00~10:00、午间 11:00~14:00、晚间 17:00~20:00 这 3 个交通高峰时段的样品,5 月 26 日采集了早上 07:00~10:00、晚间 17:00~20:00 两个交通高峰时段的样品,采样时间误差 < ±5 min。

仪器采用武汉天虹 TH-150F 型智能中流量大气颗粒物采样器,采样流量设置为 100 L·min⁻¹,各采样点每个时段均采集了 PM_{2.5}的样品,采样滤膜采用 Teflon 滤膜和石英滤膜,Teflon 滤膜尘样用于进行无机元素组分分析,石英滤膜尘样用于测定颗粒物中的碳、离子和多环芳烃组分分析,同时采样现场设空白样和平行样,共采集 24 个样品,隧道出、入口点各 12 个。

1.2 样品处理与分析

样品在采集前,滤膜均要放入烘箱或马弗炉内进行干燥或灼烧,将膜内的挥发分或其它组分除掉,以不影响分析的精度。在本研究中聚丙烯滤膜的干燥温度定为 60~80℃,干燥时间 0.5 h;石英滤膜烘烤温度在 400~500℃,烘烤时间定为 2 h。采集后的样品均保存在 -18℃ 的冰柜内直至分析。

本研究采用美国 Agilent 公司的 Agilent 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析 Li、B、Zr、Ti、Sr、Sc、As、Rb、Y、Mo、Cd、Sn、Sb、La、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Ag、Ce、W、Tl、Pb 和 Bi 共 26 种元素,利用 PerkinElmer 公司 Optima 7000DV

(ICP-AES)电感耦合等离子光谱仪 Mg、Ca、K、Fe、Al、Ba、Zn、Na、Si 共 9 种元素;共检测 35 种元素;9 种元素;共检测 35 种元素;美国戴安公司的 DX-600 IC 型离子色谱分析样品中的 9 种水溶性离子(Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺、NH₄⁺、F⁻、SO₄²⁻、Cl⁻和 NO₃⁻);美国沙漠研究所研制的 DRI model 2001 热光碳分析仪(Thermal/optical carbon Analyzer),应用 IMPROVE 热光反射的实验方法(TOR)分析 TC、OC 和 EC;美国 Agilent1100 液相色谱仪分析样品中的 16 种美国 EPA 优先控制的 PAHs,依次为萘(Nap)、苊烯(AcPy)、苊(AcP)、芴(Flu)、菲(PA)、蒽(Ant)、荧蒽(FL)、芘(PyT)、苯并[a]蒽(BaA)、䓛(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DBA)和苯并[ghi]花(BghiP)。

1.3 质量控制

采样期间关闭了所有通风设施,使整条隧道真正行成一个稳定的气流环境。采样过程和实验室中所有操作均经过严格的质量控制,采样过程中需制备现场空白样品,检测值必须低于 2 倍的检出限;执行方法空白样品分析,在于确认待分析样品是否在样品分析过程中遭受污染,空白分析值可接受标准须低于二倍方法检出限;执行标准样品加标回收分析,保证其回收率应在 80%~120%;执行平行样品分析,相对偏差小于 20%。

1.4 气象数据

在采样期间采用自动气象检测仪连续不间断每 5min 记录一次隧道内两个采样点的风向、风速、气温、气压和湿度 5 个气象参数。隧道进、出口两个采样点同一时间段的空气温度基本相同,在 20~29℃ 范围内变化;空气湿度范围在 40%~68% 之间;每天早晨 07:00 点和晚上 20:00 点左右风速最低,晚上 17:00 点左右风速最高,风速的变化在 3~6 m·s⁻¹ 之间;环境大气压为 80.6 kPa 左右且比较稳定。

2 结果与讨论

2.1 隧道内车流量变化及 PM_{2.5}浓度水平

采样期间,采用手工方式同步统计了隧道内的车流量及车辆类型,并将记录结果与隧道管理方提供的数据进行比较,结果基本一致。车流量和 PM_{2.5}质量浓度均为监测时段 3 h 的平均流量。如图 1 所示,隧道内不同车型比例表现为:小型车(85.79%~87.87%)>中型客车(7.7%~8.41%)

>大型客车(3.01%~4.38%)>货车(1.42%~2.21%);因草海隧道为连接城市主干车道的隧道,管理上要求不允许货车通过,根据采样期间观测,仅有极少量的不服从管理规定的货车通过,数量仅占车流量总数1.42%~2.21%。其余均为小型车、中型或大型客车,以小型车辆为主。从统计数据看,连续两天早、晚间穿越隧道的车流量基本稳定在4 400辆,明显高于午间3 100辆车流量。将机动车类型按照燃油使用的情况划分为汽油车、柴油车,因为小型车和中型客车主要使用汽油,大型客车和货车以使用柴油为主,因此根据监测车辆数据,草海隧道内汽油车和柴油车在早、中、晚时间段的比例分别约为17:1、21:1和14:1,显然汽油车比例在所有时段均较高。

根据监测结果,隧道内 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度范围 $225.65 \sim 312.84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,是同期环境大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的11~14倍,草海隧道内 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度明显高于广州珠江隧道^[9]、重庆石黄隧道^[10]、美国 Squirrel Hill 隧道^[11]、洛杉矶 Sepulveda 隧道^[8]、巴西 JQ 隧道和 RA 隧道等类似研究^[12,13]。由图1可以看出,隧道大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度在早晨时间段最高,傍晚最低,而这两个时间段的车流量都在4 400辆左右,分析其原因,隧道大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度除了直接来自机动车的尾气排放影响之外,另一方面可能是受气象条件的影响,风速越大,大气颗粒物的扩散就更好,风速监测数据显示,隧道内风速在晚上17:00高于早晨时段风速因而可能导致 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度降低。

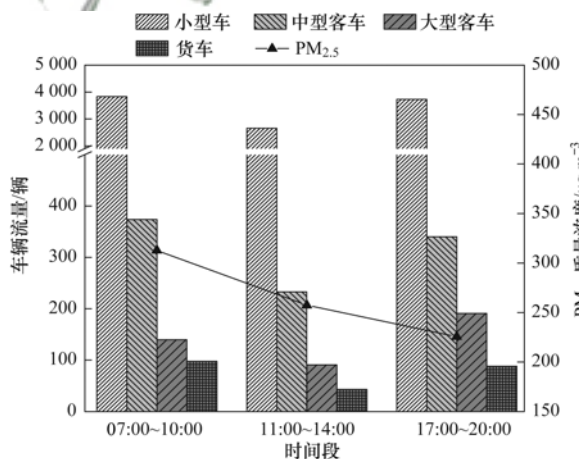


图1 不同采样期间草海隧道内车型车流量统计及 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平

Fig. 1 Vehicle composition statistics and $\text{PM}_{2.5}$ concentration levels in the Caohai Tunnel during different sampling periods

2.2 隧道中 $\text{PM}_{2.5}$ 的水溶性无机离子组分特征分析

水溶性无机离子是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组分,直接影

响气溶胶的酸碱性、吸湿性和成核能力^[14]。本研究监测隧道内离子总和浓度为 $(37.56 \pm 3.41) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中9种水溶性无机离子质量浓度如图2(a)所示。隧道内 Ca^{2+} 浓度最高,其次是 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 K^+ 和 Na^+ ,最低的是 Mg^{2+} ,质量浓度依次为 (15.68 ± 4.05) 、 (8.53 ± 2.42) 、 (2.28 ± 0.89) 、 (1.33 ± 0.43) 、 (0.94 ± 0.35) 、 (0.86 ± 0.62) 、 (0.47 ± 0.35) 、 (0.40 ± 0.08) 和 $(0.28 \pm 0.13) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度和占总离子浓度的64.46%,显然为重要的离子组分,主要来自地壳源,其次是 NH_4^+ 、 NO_3^- 的浓度也相对较高,主要是机动车的密集流量通过,直接来自机动车尾气源的影响显著。监测结果显示 SO_4^{2-} 含量在隧道内明显高于 NO_3^- ,原因可能是由于隧道内缺乏光照, NO_x 不易转化为 NO_3^- ,而隧道内通过的机动车燃料中含有一定的S元素,在燃烧后形成 SO_4^{2-} ,进而增加 SO_4^{2-} 浓度。

颗粒物的酸碱度特征可通过颗粒物上阴、阳离子的平衡来定性定量探究,离子平衡采用公式(1)和(2)计算:

$$\text{AE} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{48} + \frac{[\text{NO}_3^-]}{62} + \frac{[\text{Cl}^-]}{35.5} + \frac{[\text{F}^-]}{19} \quad (1)$$

$$\text{CE} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{18} + \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{[\text{Na}^+]}{23} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12} \quad (2)$$

式中,AE、CE 分别表示阴、阳离子当量浓度 $\mu\text{eq}\cdot\text{m}^{-3}$; $[X]$ 表示元素的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

由图2(b)可以看出,隧道内 $\text{PM}_{2.5}$ 中阴阳离子呈较好线性关系,相关系数 r 为0.92,则说明本研究中没有重要离子缺失,离子测试数据有效,且阴、阳离子具有同源性。阴、阳离子当量浓度比(AE/CE)小于1,平均值为 0.35 ± 0.12 ,说明大部分样品中阳离子当量大于阴离子当量,呈现明显的碱性,这表明样品受路面尘的再悬浮影响较大。

2.3 隧道中 $\text{PM}_{2.5}$ 的碳组分特征分析

机动车尾气颗粒物中的碳是重要的成分,通常以有机碳(OC)、元素碳(EC)和碳酸盐(CC)的形式存在^[15]。本研究中隧道内TC平均浓度为 $(110.16 \pm 9.66) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,约占 $\text{PM}_{2.5}$ 的35.73%。OC、EC 的浓度范围分别为: $62.81 \sim 87.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $11.60 \sim 26.41 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,OC和EC之间的相关性在一定程度上反映了两来源之间的关系,本研究OC和EC浓度相关性较好,相关系数 $r > 0.79$,表明OC和EC具有相似的来源。其次通过分

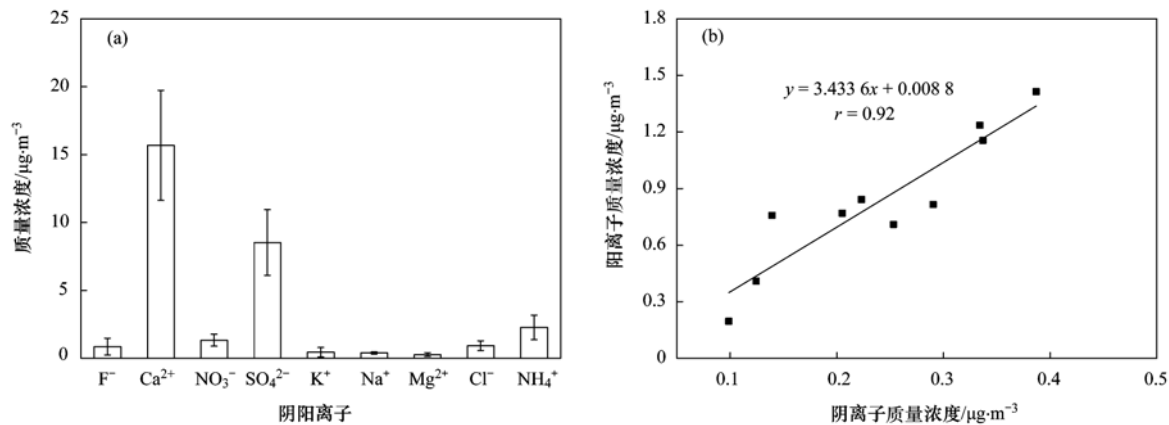


图2 草海隧道 PM_{2.5} 中水溶性无机离子浓度及当量平衡

Fig. 2 Water-soluble ion concentration in the PM_{2.5} in the Caohai Tunnel and the equivalent balance

析 OC/EC 比值,可以判定 PM_{2.5}主要来自柴油车排放还是汽油车排放.当 OC/EC > 2.0 时,表明 PM_{2.5}主要来自汽油车排放;当 OC/EC 在 0.3 ~ 0.9 之间时,表明 PM_{2.5}主要来自柴油车排放^[16].本研究隧道内 OC/EC 值范围在 2.83 ~ 5.07,表现出汽油车尾气的贡献显著,与国内外其他隧道实验进行比较(见表 1),草海隧道 OC/EC 值高于墨西哥 Loma Larga 隧道、烟台五卒山隧道、深圳城市隧道

和广州珠江隧道,本研究隧道相对于烟台五卒山隧道的汽油车车型比例接近,而 OC/EC 值偏高,可能由于高原地区空气稀薄,氧气不足,发动机在负荷的条件下运行功率较低海拔地区会有所下降,因此容易产生燃料燃烧不充分的现象,从而使机动车尾气中残留过多的有机物,表现为颗粒物中 OC 的排放量显著增加,因而导致高原地区 OC/EC 值偏高.

表 1 与其他城市隧道实验测定的 OC/EC 值结果比较
Table 1 Comparison of OC/EC in tunnel tests in different cities

隧道	研究年份	OC/EC	汽油车比例/%
本研究	2015	2.83 ~ 5.07	85.79 ~ 87.87
墨西哥 Loma Larga 隧道 ^[17]	2009	1.19 ~ 2.85	97
广州珠江隧道 ^[9]	2004	0.44 ~ 0.57	80
烟台五卒山隧道 ^[5]	2014	0.45 ~ 1.45	86
深圳城市隧道 ^[16]	2012	0.32 ~ 0.74	66.2

有研究表明:机动车尾气排放的 PM_{2.5}中 OC2、OC3、OC4、OPC、EC1 和 EC2 含量丰富,而柴油车尾气中含量较高的特征碳组分为 EC2 和 EC3,OC1 主要来源于生物质燃烧;OC2 和 OC3 可能主要来源于燃煤和机动车的混合排放;EC1 指示了汽油车尾气的贡献,EC2、EC3 则主要代表了柴油车尾气的贡献;OC3、OC4 可代表道路扬尘和机动车排放源的贡献^[18~21].草海隧道中 PM_{2.5}的碳组分平均百分比如图 3,碳组分中 OC1 组分在隧道内很低,表明未受生物质燃烧的影响;草海隧道中 OC2 和 OC3 的组分最高,表现为机动车的排放影响;其次是 EC1 和 EC2,EC1 指示了汽油车尾气的贡献,EC2、EC3 则主要代表了柴油车尾气的贡献,可以看出 EC1 组分明显高于 EC2 组分,同时 EC3 含量趋近于零,表明样品中高温碳的含量很少,柴油车

尾气的贡献小,这也符合隧道中汽油车和柴油车辆数为 17.3:1 的特征;OC4 组分很可能指示了机动车在隧道中行驶过程中带来的道路扬尘的影响.

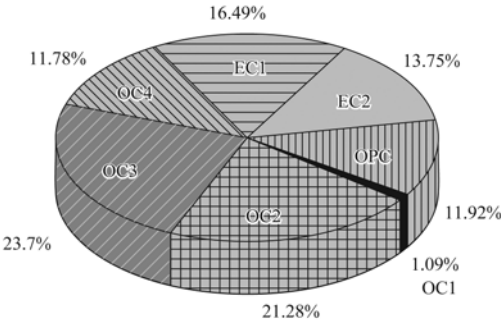


图3 草海隧道中 PM_{2.5} 的碳组分平均值

Fig. 3 Carbon fractions of PM_{2.5} in the Caohai Tunnel

2.4 隧道中 PM_{2.5} 载带的多环芳烃组分特征分析
多环芳烃是由两个或两个以上苯环或具有和苯

环相同结构的五元环以稠环形式相连的有机化合物,是最重要的大气有机污染物之一,具有显著的致癌、致畸、致突变效应^[22]. 本研究通过测定 16 种优先控制 PAHs 的质量浓度分析草海隧道 PM_{2.5} 中有机物的污染水平. 隧道内多环芳烃总浓度范围分别为: 649.44 ~ 842.11 ng·m⁻³, 与其它隧道 PM_{2.5} 中多环芳烃研究相比较^[23,24], 草海隧道内多环芳烃浓度偏高, 一方面是因为采样的隧道车流量大, 并且关闭了隧道所有通风设施, 含有丰富的多环芳烃机动车尾气不易扩散而富集在颗粒物上, 造成隧道 PM_{2.5} 中 PAHs 含量较高, 另一个原因可能是在高原大气低压低氧的情况下导致机动车燃料燃烧不完全, 而使得 PAHs 偏高. 隧道 PM_{2.5} 中 PAHs 归一化成分谱图如图 4 所示, 16 种多环芳烃中, 以分子量相对较大、不易挥发的 4、6 环 PAHs 为主, 对总 PAHs 浓度贡献率在 67.82% ~ 75.48%, 其中 4 环 PAHs 中荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛的各自贡献率范围在 4.46% ~ 14.73%, 5 环 PAHs 的贡献率低于 4 环, 而与 3 环相当, 在 9.67% ~ 13.86%, 分子量低、容易挥发和分解的 2 环 PAHs 的贡献率范围在 1.48% ~ 2.42%, 这与王伯光等^[24]研究的广州珠江城市隧道内多环芳烃排放特征较一致. 4 环中的苯并[a]蒽、6 环中的苯并[ghi]芘和茚并[1,2,3-cd]芘常作为机动车排放的特征化合物, 常用来指示机动车的排放^[25,26], 并且 4、6 环 PAHs 在总 PAHs 浓度中所占百分比明显, 可见机动车尾气对 PM_{2.5} 中多环芳烃的贡献率显著.

大气中 PAHs 可直接形成颗粒物或者吸附于颗粒物上, 通过人体的呼吸作用进入呼吸道、肺泡, 甚至血液系统, 对人体健康造成伤害^[27]. 根据毒性

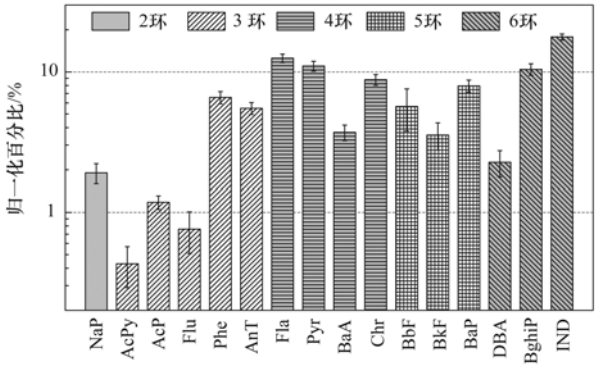


图 4 草海隧道 PM_{2.5} 中 PAHs 归一化成分谱图
Fig. 4 Normalized concentrations profiles of PAHs in the PM_{2.5} in the Caohai Tunnel

效应实验结果, 苯并(a)芘(BaP)是 16 种优先控制的 PAHs 中毒性最强的一种单体, 由于其致癌性强、分布广、性质稳定且与其他 PAHs 有一定的相关性, 因此被作为 PAHs 的致癌指示物^[28], 2012 年《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中, 规定其日平均浓度限值为 2.5 ng·m⁻³, 本研究隧道大气 PM_{2.5} 中 BaP 平均浓度为 66.96 ng·m⁻³, 在早、中、晚这 3 个时间段内平均浓度分别为 69.52、73.42、57.94 ng·m⁻³, 是国家规定浓度限值的 23 ~ 29 倍, 其浓度严重超标, 存在人体健康暴露风险.

2.5 隧道中 PM_{2.5} 无机元素组分特征分析

分析了隧道内 PM_{2.5} 样品中 35 种无机元素, 质量浓度为 (56.41 ± 6.53) μg·m⁻³, 约占 PM_{2.5} 浓度的 21.78%, 如图 5 所示, 浓度最高的是 Si 元素, 其次是 Ca、Na、K、Al、Mg 和 Fe, 这 7 种元素占隧道内 PM_{2.5} 浓度的 20.43%, 与其它类似隧道实验研究结果较一致^[9,12,13], 其中 Si、Ca、Na、K、Al、Mg 和 Fe 的浓度在 1.000 μg·m⁻³ 以上, Ba、Zr、Ni、

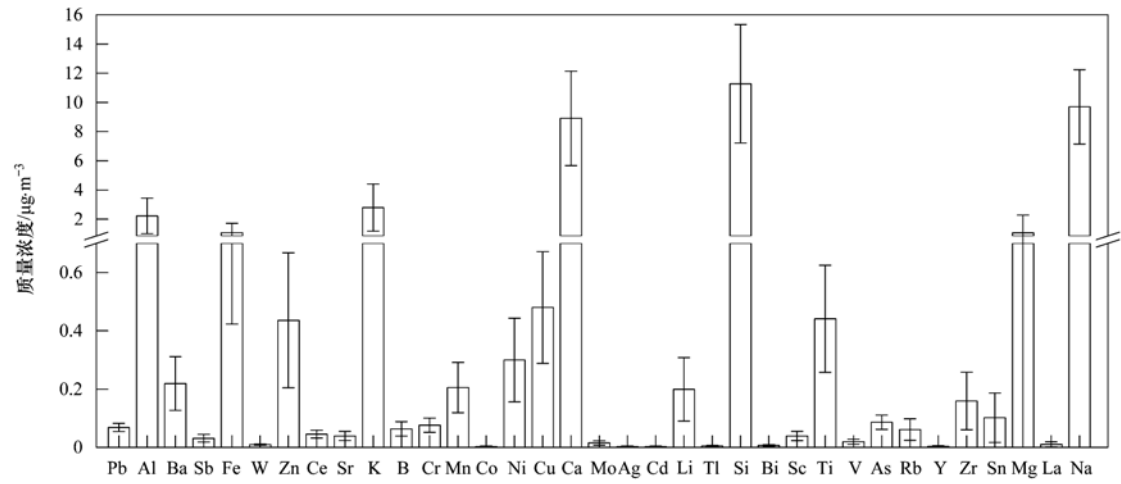


图 5 草海隧道 PM_{2.5} 中无机元素浓度

Fig. 5 Inorganic elements concentration of the PM_{2.5} in the Caohai Tunnel

Li、Zn、Mn、Cu、Ti、Sn 的浓度在 0.100 ~ 1.000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间，Pb、Sb、Mo、V、Sc、Cr 的浓度在 0.010 ~ 0.100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间，其它元素则在 0.010 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下。其中典型的机动车标识元素 Zn、Ni 和 Cu 相对显著。

2.6 隧道中 PM_{2.5}来源分析

本研究应用 SPSS 17.0 软件对隧道内 PM_{2.5} 样品的各化学成分质量浓度数据进行最大方差旋转因子分析，为揭示 PM_{2.5} 来源提供依据。由表 2 可以看出，主成分分析(PCA)结果提取出隧道内 PM_{2.5} 中的化学成分来源因子主要有 3 类，解释了总变量的 88.24%。Ni 和 V 通常是表征机动车尾气的排放，Ba 元素也可是标识机动车尾气排放，有研究提出 Cu 元素广泛存在于柴油中，可由柴油车尾气大量排出^[29~31]，Pb 元素既可来自机动车尾气排放，也有可能富集在道路扬尘中^[9]，OC、EC、离子组分和机动车标识元素 Cu、Ni、Ba、Mn 和 V 在因子 1 中

载荷明显较高，另 Si、Al 和 Ti 地壳元素在因子 1 中同样表现明显，因此将第一类成分划分为机动车尾气和道路扬尘的排放来源，以机动车尾气排放贡献为主；Sb 元素主要来自于机动车刹车片磨损，Fe 元素除了主要来自于尾气和刹车磨损以外，还可能有机机械磨损产生^[32]，因此将第二类成分划分为机械磨损排放源；第三类成分中比值较高的只有 Zn 和 Cd 元素，Zn 和 Cd 元素常作为机动车轮胎的标识元素^[30]，故将因子 3 成分划分为轮胎摩擦排放；按照来源分析对 PM_{2.5} 的贡献程度排序，依次为：机动车尾气和道路扬尘排放源，占比约 61.64%、机械磨损排放源，占比约为 17.49%、轮胎磨损排放源，占比为 9.11%，可见高原城市隧道大气 PM_{2.5} 中元素除机动车尾气的直接贡献为主要来源，另外道路扬尘和机械磨损、轮胎摩擦非尾气排放也是 PM_{2.5} 中元素组分的重要来源。

3 结论

(1)草海隧道内 PM_{2.5} 质量浓度范围在 225.65 ~ 312.84 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，是同期环境大气中 PM_{2.5} 浓度的 11 ~ 14 倍。PM_{2.5} 中碳组分所占比重最高，占总质量浓度 35.73%，其次无机元素占 21.78%，离子组分在 4.79% ~ 5.52% 之间，含量最低的是多环芳烃，占 0.25% ~ 0.32%。

(2)隧道内大气 PM_{2.5} 中 Ca²⁺ 和 SO₄²⁻ 含量较高，占总离子浓度的 77.78% ~ 80.17%，显示为地壳来源，其次是 NH₄⁺、NO₃⁻ 的浓度也相对较高，主要来自机动车尾气源。

(3)草海隧道大气 PM_{2.5} 中以分子量相对较大、不易挥发的 4、6 环 PAHs 为主，机动车尾气对 PM_{2.5} 中多环芳烃的贡献十分显著，毒性最强的 BaP 浓度是国家规定浓度限值的 23 ~ 29 倍，高原草海隧道大气中存在 PM_{2.5} 暴露健康风险。

(4)草海隧道大气 PM_{2.5} 中化学成分由 PCA 分析显示机动车尾气和道路扬尘来源占比约 61.64%，其次机械磨损排放源占比约为 17.49%，最后为轮胎磨损排放源，占比为 9.11%。

(5)云贵高原大气低压低氧条件下，机动车发动机燃料不完全燃烧几率较高，导致机动车尾气 PM_{2.5} 中的 OC 以及 PAHs 排放量增加。

参考文献：

[1] Malm W C, Schichtel B A, Pitchford M L, et al. Spatial and monthly trends in speciated fine particle concentration in the United States [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2004, 109 (D3): D03306.

表 2 主成分分析因子载荷矩阵负载系数

化学成分	成分		
	因子 1	因子 2	因子 3
Si	0.854	0.301	-0.103
K	0.751	0.357	0.133
Al	0.822	-0.267	-0.238
Mg	0.418	0.014	-0.397
Fe	0.335	0.762	0.186
Zn	-0.107	0.078	0.988
Ti	0.859	-0.303	-0.361
Cu	0.862	0.085	-0.434
Ni	0.729	-0.243	0.420
Ba	0.889	-0.312	0.071
Mn	0.941	-0.105	0.082
Sn	0.864	-0.357	0.197
Cr	0.277	0.829	-0.106
Pb	0.788	0.197	-0.017
Sb	-0.438	0.861	0.399
V	0.845	0.081	-0.386
Cd	-0.274	0.233	0.819
Mo	0.881	-0.248	0.178
OC	0.673	0.374	-0.053
EC	0.769	0.463	-0.509
F ⁻	0.181	-0.084	0.254
Cl ⁻	0.773	0.634	0.184
NO ₃ ⁻	0.695	0.719	-0.217
SO ₄ ²⁻	0.904	0.019	-0.276
K ⁺	0.750	0.151	-0.083
Na ⁺	0.544	-0.442	0.145
Mg ²⁺	0.666	0.093	-0.803
Ca ²⁺	0.627	-0.120	0.251
NH ₄ ⁺	0.610	0.495	-0.080
方差贡献/%	61.64	17.49	9.11
累计方差贡献/%	61.64	79.13	88.24

- [2] Viana M, Kuhlbusch T A J, Querol X, *et al.* Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2008, **39**(10): 827-849.
- [3] 孔少飞, 白志鹏. 大气颗粒物来源解析中机动车尾气成分谱研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2013, **36**(10): 26-33, 72. Kong S F, Bai Z P. Progress on the composition profiles for particulate matter from vehicle emission in source apportionment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **36**(10): 26-33, 72.
- [4] Kong S F, Han B, Bai Z P, *et al.* Receptor modeling of PM_{2.5}, PM₁₀ and TSP in different seasons and long-range transport analysis at a coastal site of Tianjin, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(20): 4681-4694.
- [5] Cui M, Chen Y J, Tian C G, *et al.* Chemical composition of PM_{2.5} from two tunnels with different vehicular fleet characteristics[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **550**: 123-132.
- [6] Lough G C, Schauer J J, Park J S, *et al.* Emissions of metals associated with motor vehicle roadways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(3): 826-836.
- [7] 王伯光, 张远航, 祝昌健, 等. 城市机动车排放因子隧道试验研究[J]. *环境科学*, 2001, **22**(2): 55-59. Wang B G, Zhang Y H, Zhu C J, *et al.* A study on city motor vehicle emission factors by tunnel test [J]. *Environmental Science*, 2001, **22**(2): 55-59.
- [8] Gillies J A, Gertler A W, Sagebiel J C, *et al.* On-road particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) emissions in the Sepulveda Tunnel, Los Angeles, California[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(6): 1054-1063.
- [9] 韩昊. 广州市机动车 PM_{2.5} 及其金属元素排放特征研究[D]. 广东: 暨南大学, 2015. 28-33. Han H, The vehicular emission characteristics of PM_{2.5} and its metal elements in Guangzhou[D]. Guangdong: Jinan University, 2015. 28-33.
- [10] 蒋昌潭, 张丹, 郑建军, 等. 公路隧道中可吸入颗粒物化学组分特征研究[J]. *四川环境*, 2009, **28**(5): 19-21. Jiang C T, Zhang D, Zheng J J, *et al.* Research on the characteristics of the chemical components of the inhalable particles in highway tunnels[J]. *Sichuan Environment*, 2009, **28**(5): 19-21.
- [11] Grieshop A P, Lipsky E M, Pekney N J, *et al.* Fine particle emission factors from vehicles in a highway tunnel: effects of fleet composition and season[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(S2): 287-298.
- [12] Brito J, Rizzo L V, Herckes P, *et al.* Physical-chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(24): 12199-12213.
- [13] 位楠楠, 刘卫, 肖德涛, 等. 隧道大气细颗粒物及其元素的粒径分布特征[J]. *环境科学研究*, 2011, **24**(5): 475-481. Wei N N, Liu W, Xiao D T, *et al.* Size distribution characteristics and elemental composition of airborne fine particles inside a tunnel[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, **24**(5): 475-481.
- [14] 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.
- [15] Zhao P S, Zhang X L, Meng W, *et al.* Characteristics of inorganic water-soluble ions from aerosols in Beijing-Tianjin-Hebei Area[J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(6): 1546-1549.
- [16] Wolff G T. Particulate elemental carbon in the atmosphere[J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1981, **31**(9): 935-938.
- [17] 刘川, 黄晓锋, 兰紫娟, 等. 深圳市机动车 PM_{2.5} 排放因子隧道测试研究[J]. *环境科学与技术*, 2012, **35**(12): 150-153. Liu C, Huang X F, Lan Z J, *et al.* A tunnel test for PM_{2.5} emission factors of motor vehicles in Shenzhen [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **35**(12): 150-153.
- [18] Mancilla Y, Mendoza A. A tunnel study to characterize PM_{2.5} emissions from gasoline-powered vehicles in Monterrey, Mexico [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **59**: 449-460.
- [19] Cao J J, Wu F, Chow J C, *et al.* Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5**(11): 3127-3137.
- [20] Chow J C, Watson J G, Kuhns H, *et al.* Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study [J]. *Chemosphere*, 2004, **54**(2): 185-208.
- [21] Turpin B J, Huntzicker J J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(23): 3527-3544.
- [22] Hamilton R S, Mansfield T A. Airborne particulate elemental carbon: its sources, transport and contribution to dark smoke and soiling[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1991, **25**(3-4): 715-723.
- [23] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(4): 533-542.
- [24] 邓芸芸, 彭平安, 任曼, 等. 珠江隧道多环芳烃的含量与分布特征[J]. *生态环境学报*, 2008, **17**(1): 138-142. Deng Y Y, Peng P A, Ren M, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in pearl river tunnel, Guangzhou[J]. *Ecology and Environment*, 2008, **17**(1): 138-142.
- [25] 王伯光, 吕万明, 周炎, 等. 城市隧道汽车尾气中多环芳烃排放特征的研究[J]. *中国环境科学*, 2007, **27**(4): 482-487. Wang B G, Lü W M, Zhou Y, *et al.* Emission characteristic of PAHs composition in motor vehicles exhaust of city tunnel[J]. *China Environmental Science*, 2007, **27**(4): 482-487.
- [26] Miguel A H, Kirchstetter T W, Harley R A, *et al.* On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(4): 450-455.
- [27] 朱利中, 王静, 杜烨, 等. 汽车尾气中多环芳烃(PAHs)成分谱图研究[J]. *环境科学*, 2003, **24**(3): 26-29. Zhu L Z, Wang J, Du Y, *et al.* Research on PAHs fingerprints of vehicle discharges [J]. *Environmental Science*, 2003, **24**(3): 26-29.

- [27] Ham Y W F, Takeda K, Sakugawa H, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: influence of meteorological conditions and seasonal variations[J]. *Atmospheric Research*, 2008, **88**(3-4): 224-233.
- [28] 于云江, 刘紫恩, 何焱, 等. 兰州市大气中苯并(a)芘与儿童尿中 1-羟基芘的分析及风险评价[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(9): 2332-2338.
Yu Y J, Liu Z E, He Y, *et al.* Analysis and risk assessment of air benzo (a) pyrene and children urinary 1-hydroxypyrene in Lanzhou City[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(9): 2332-2338.
- [29] 刘子锐, 王跃思, 刘全, 等. 鼎湖山秋季大气细粒子及其二次无机组分的污染特征及来源[J]. *环境科学*, 2011, **32**(11): 3160-3166.
Liu Z R, Wang Y S, Liu Q, *et al.* Pollution characteristics and source of the atmospheric fine particles and secondary inorganic compounds at Mount Dinghu in autumn season [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(11): 3160-3166.
- [30] Harrison R M, Jones A M, Gietl J, *et al.* Estimation of the contributions of brake dust, tire wear, and resuspension to nonexhaust traffic particles derived from atmospheric measurements[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(12): 6523-6529.
- [31] Querol X, Alastuey A, Ruiz C R, *et al.* Speciation and origin of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ in selected European cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(38): 6547-6555.
- [32] 施择, 毕丽玫, 史建武, 等. 昆明多风季节大气 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征及来源分析[J]. *环境科学与技术*, 2014, **37**(12): 143-147, 153.
Shi Z, Bi L M, Shi J W, *et al.* Characterization and source identification of $\text{PM}_{2.5}$ in ambient air of Kunming in windy spring [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(12): 143-147, 153.



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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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)