

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第3期

Vol.39 No.3

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角典型站点冬季大气 PM_{2.5} 中 OC、EC 污染特征 康晖, 朱彬, 王红磊, 施双双 (961)

南京北郊能见度变化中二次无机盐消光的重要作用 于超, 于兴娜, 赵天良, 张蕾, 马国煦, 王咏薇 (972)

常州夏冬季 PM_{2.5} 中无机组分昼夜变化特征与来源解析 刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 苏亚兰, 叶招莲 (980)

天津市春季道路降尘 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中的元素特征 王士宝, 姬亚芹, 李树立, 张伟, 张蕾 (990)

北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价 张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 王小颖, 杨帅, 许骁鹏, 王书亭, 谷超, 王梦蕾, 任浩, 张子洋, 闫广轩, 曹治国, 王跃思 (997)

山西省武乡县城大气 PM_{2.5} 痕量重金属的生态和健康风险分析 郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 周欢, 彭妍, 翟帅莹, 李金磊, 陈雨杉 (1004)

隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征 李凤华, 张衍杰, 张静, 袁远, 吴琳, 毛洪钧 (1014)

河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征 王琛, 尹沙沙, 于世杰, 卫军华, 谷幸珂, 官密秘, 张瑞芹 (1023)

城市道路行道树池裸地扬尘排放特征 李贝贝, 秦建平, 祁丽荣, 杨涛, 曲松, 石爱军, 黄玉虎 (1031)

DOC 和 CDPF 对柴油公交车颗粒物组分影响 楼狄明, 耿小雨, 宋博, 谭丕强, 胡志远, 刘继跃 (1040)

南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律 黄飘逸, 徐斌, 郭东良 (1046)

广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险 樊静静, 王赛, 唐金鹏, 戴玉女, 王林, 龙胜兴, 何文祥, 刘帅磊, 王佳希, 杨扬 (1053)

西藏拉萨河流域河水主要离子化学特征及来源 张清华, 孙平安, 何师意, 文化, 刘明隆, 于爽 (1065)

太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程 李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 孙伟 (1076)

海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价 曾维特, 杨永鹏, 张东强, 刘兵, 张航飞, 吴多誉, 王晓林 (1085)

天津农田重金属污染特征分析及降雨沥浸影响 许萌萌, 刘爱凤, 师荣光, 蓝靖, 田永, 赵宗山 (1095)

太湖出入湖河道与湖体水质季节差异分析 查慧铭, 朱梦圆, 朱广伟, 杨周生, 许海, 沈睿杰, 钟春妮 (1102)

春季敏感时期三峡水库典型支流沉积物-水界面氨释放特性 李欣, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 苏青青, 吕林鹏, 王雄, 黄亚男, 吴庆 (1113)

不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素 周睿, 袁旭音, Marip Ja Bawk, 于辉辉, 章琪, 唐豆豆 (1122)

水文气象因素对东南山区水库硅藻异常增殖的影响 孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽 (1129)

深水型水库热分层诱导水质及真菌种群结构垂向演替 商潘路, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 康鹏亮, 王跃, 钊珍芳, 刘彤彤 (1141)

太湖竺山湾春季浮游细菌群落结构及影响因素 薛银刚, 刘菲, 孙萌, 江晓栋, 耿金菊, 滕加泉, 谢文理, 张皓, 陈心一 (1151)

分层型水源水库沉积物需氧量特性 苏露, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 文刚, 李扬, 陈家炜, 王晓江 (1159)

污水氮浓度和 NH₄⁺/NO₃⁻ 比对粉绿狐尾藻去氮能力和植物体氮组分的影响 马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭启玲, 孙学成, 吴金水 (1167)

水体氮营养负荷对苦草净化能力和光合荧光特性的影响 周裔文, 许晓光, 韩睿明, 周晓红, 冯德友, 李致春, 王国祥 (1180)

化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除 菅之舆, 常洋洋, 王立新, 梁金松, 柏耀辉 (1188)

铜铁氧体法处理模拟染料废水 韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 于建伟, 石宝友, 庄媛, 孔岩 (1195)

草酸根对 α-FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验 苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 蒋柏泉, 龚烟 (1202)

生物基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性 邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东 (1212)

铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 史良干, 张潇 (1220)

PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能 刘泽瑛, 周少奇, 马福臻 (1233)

二氧化钛对地下水中砷硅的吸附及再生回用 马文静, 阎莉, 张建锋 (1241)

一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制 李文江, 于莉芳, 苗瑞, 马百文 (1248)

中国城镇污水处理厂温室气体排放时空分布特征 闫旭, 邱德志, 郭东丽, 齐星昊, 郑仕侃, 程轲, 孙剑辉, 刘建伟 (1256)

硝化耦合 CANON 的铁锰生物净化工艺启动与运行 李冬, 曹瑞华, 杨航, 王艳菊, 吕赛赛, 张杰 (1264)

纤维载体的生物膜 CANON 反应器的启动特性 顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 黄勇, 尤星怡, 金润, 张文静, 董石语 (1272)

DO/NH₄⁺-N 实现短程硝化过程中生物膜特性 赵青, 卞伟, 李军, 王文啸, 孙艺齐, 梁东博, 张舒燕 (1278)

AUSB 中置曝气对 CANON 颗粒污泥工艺的影响 成朔, 李冬, 张杰, 李帅, 曹瑞华, 吕赛赛 (1286)

有机碳源对启动及运行 CANON 颗粒污泥工艺的影响 李冬, 王艳菊, 吕育锋, 曹瑞华, 李帅, 张杰 (1294)

中试一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化反应器的启动与区域特性 周正, 王凡, 林兴, 董石语, 朱强, 李祥, 黄勇 (1301)

硝化液回流比对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷效能的影响 吕亮, 尤雯, 张敏, 吴鹏, 沈耀良 (1309)

磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响 宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 袁秋红, 赵力剑, 廖黎明, 黄智 (1316)

好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分 杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 黄文力 (1325)

环丙沙星对膜生物反应器中微生物群落及抗性基因的影响 戴琦, 刘锐, 梁玉婷, 舒小铭, 徐灿灿, 陈昌军 (1333)

CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析 邢金良, 张岩, 陈昌明, 张博康, 郭威, 马翔山 (1342)

磷对混养反硝化污泥活性和微生物群落结构的影响 王佩琦, 周伟丽, 何圣兵, 黄荣振 (1350)

甲烷厌氧氧化协同硝酸盐还原菌群驯化及其群落特征 薛松, 张梦竹, 李琳, 刘俊新 (1357)

城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律 徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 郎秀璐, 郭明月 (1365)

氧四环素的微生物燃料电池处理及微生物群落 严伟富, 肖勇, 王淑华, 丁蕊, 赵峰 (1379)

近 30 年余干县耕地土壤碳氮比时空变异特征及其影响因素 江叶枫, 钟珊, 李婕, 王澜珂, 郭熙 (1386)

中宁枸杞土壤碳组分分布特征及其空间异质性 王幼奇, 赵云鹏, 白一茹, 张兴 (1396)

滨海滩涂围垦区不同围垦年限土壤酶活性变化及其与理化性质关系 解雪峰, 濮励珊, 王琪琪, 朱明, 王小涵 (1404)

青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评价 周雯雯, 李军, 胡健, 朱兆洲 (1413)

基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤重金属源解析 卢鑫, 胡文友, 黄标, 李元, 祖艳群, 湛方栋, 邝荣禧 (1421)

铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用 费琦, 阎秀兰, 李永华 (1430)

我国 3 个城市人体血清中新型溴代阻燃剂水平趋势及分布特征 王庆华, 袁浩东, 金军, 李鹏, 马玉龙, 王英 (1438)

《环境科学》征订启事(979) 《环境科学》征稿简则(996) 信息(1022, 1064, 1293)

常州夏冬季 PM_{2.5} 中无机组分昼夜变化特征与来源解析

刘佳澍¹, 顾远¹, 马帅帅¹, 苏亚兰¹, 叶招莲^{1,2*}

(1. 江苏理工学院化学与环境工程学院, 常州 213001; 2. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室, 南京 210044)

摘要: 为探讨常州大气气溶胶中无机组分的昼夜变化特征, 在夏冬两季分别连续采集 1 个月的 PM_{2.5} 样品, 对比分析了 11 种水溶性离子和 13 种重金属元素的昼夜特征和来源. 结果表明, 夏冬两季 PM_{2.5} 平均质量浓度白天高于夜间, 水溶性离子占比夜间稍高于白天. 冬季水溶性离子占 PM_{2.5} 的比例(44% ~ 45%) 高于夏季(31% ~ 36%), 而重金属元素呈现相反的季节性特征(冬季白天 3.03%, 夜间 2.29%; 夏季白天 4.40%, 夜间 4.51%). SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 是主要的二次离子, 占总水溶性离子 77% ~ 85%, 说明常州市大气污染呈二次污染为主的复合污染特征. 夏季强太阳辐射的光化学反应导致白天 SO₄²⁻ 占比(49.0%) 稍高于夜间(41.1%), 而白天高温 NH₄NO₃ 分解, 使 NO₃⁻ 浓度白天(1.98 μg·m⁻³) 远低于夜间(5.10 μg·m⁻³). NH₄⁺ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 之间好的线性相关性及预测 NH₄⁺ 与实测 NH₄⁺ 的比值接近 1, 表明 NH₄⁺ 主要以(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃ 和 NH₄Cl 形态存在. 离子平衡表明夏季颗粒物呈弱碱性, 冬季呈中性. Fe、Al 和 Zn 这 3 种重金属元素占比最大, Fe 和 Al 元素白天占比明显高于夜间, Zn 正好相反. 无机组分相关性分析及主成分分析表明, 无机组分都来自二次生成、扬尘和交通等排放源, 表现一定的季节性和昼夜变化特征.

关键词: 常州; PM_{2.5}; 无机组分; 季节性变化; 昼夜特征

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-0980-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201707141

Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM_{2.5} During Summer-Winter in Changzhou City

LIU Jia-shu¹, GU Yuan¹, MA Shuai-shuai¹, SU Ya-lan¹, YE Zhao-lian^{1,2*}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: To investigate the day-night variation characteristics of inorganic components in atmospheric aerosol, PM_{2.5} samples were continuously collected for one month in Changzhou during summer and winter. Eleven water-soluble ions (WSIIs) and 13 metal elements were compared in terms of their day-night character and sources. The results indicated that the day time average PM_{2.5} mass concentration was higher than the night time, while the percentage of the total WSIIs in PM_{2.5} during the night was higher. The total WSIIs fractions in PM_{2.5} were higher in winter (44%-45%) compared to summer (31%-36%), with an opposite seasonal character for metal elements (winter day 3.03%, winter night 2.29%, summer day 4.40%, summer night 4.51%). SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺, were the three main secondary ions, comprising 77%-85% of the total WSIIs, suggesting that air pollution in Changzhou exhibits complex pollution characteristics dominated by secondary processes. The day time SO₄²⁻/WSIIs ratio (49.0%) was slightly higher than that of the night (41.1%) due to the photochemical reaction under stronger solar radiation, while the lower NO₃⁻ (1.98 μg·m⁻³) in the day compared to the night (5.10 μg·m⁻³) was attributed to the decomposition of NH₄NO₃ during summer days. A good linear correlation among NH₄⁺, SO₄²⁻ and NO₃⁻, accompanied by a ratio of predicted NH₄⁺ to measured NH₄⁺ near 1, illustrated that NH₄⁺ ions mainly existed in the form of (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, and NH₄Cl. It was concluded from the ion balance that PM_{2.5} was weakly alkaline in summer but neutral in winter. Fe, Al, and Zn were the largest contributors to the total metal elements, with higher concentrations of Fe and Al and lower levels of Zn in the day time. A correlation coefficient analysis and principle component analysis revealed that inorganic components come from sources that include secondary aerosol formation, suspended dust, and vehicle emissions, but there is some seasonal variation and day-night differences.

Key words: Changzhou; PM_{2.5}; inorganic components; seasonal variation; day-night variation

收稿日期: 2017-07-18; 修订日期: 2017-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(91544220); 江苏省政策引导类计划项目(产学研前瞻性联合研究)(BY2016030-15); 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室开放基金项目(KHK1409); 江苏省重点研发计划项目(社会发展)(BE2016657); 江苏省普通高校专业学位论文实践创新计划项目(SJLX16_0666, SJCX17_0769, SJCX17_0764); 江苏省高校“青蓝工程”学术带头人培养对象项目

作者简介: 刘佳澍(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学及污染控制, E-mail: Jslgxylys@163.com

* 通信作者, E-mail: bess_ye@jst.edu.cn

无机水溶性离子是大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 的重要组成部分, 占 PM_{2.5} 的 30% ~ 80%^[1, 2], 其强烈的吸湿性, 直接影响云、雾的形成, 从而导致地球气候系统平衡的变化^[3]. 大气中重金属元素可通过呼吸系统进入人体, 进而导致人体机能障碍、引发心血管、癌症等疾病^[4]. 同时, 水溶性离子和重金属元素等无机组分对大气消光性、能见度、霾等复合污染的形成和传输也有很大影响^[5, 6]. 国内外学者对颗粒物中的水溶性离子、重金属元素组分特征和来源开展了大量研究^[7~9], 然而更多的是关注季节性变化和来源解析, 昼夜变化研究较少. 众所周知^[10], 昼夜温度湿度等气象要素差异等对 PM_{2.5} 组分也有很大影响. 方小珍等^[11]研究了廊坊市区秋季 PM_{2.5} 质量浓度及其组分昼夜变化特征, 发现夜间总的质量浓度高于白天, 且夜间 EC、Cl⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 等浓度明显上升; 马丽等^[12]研究了兰州春夏 PM₁₀ 质量浓度、OC、EC 昼夜变化特征, 同样得出夜间质量浓度高于白天的结论; 来自 PAHs 和有机酸昼夜变化特征的研究^[13~15]也表明夜间质量浓度高于白天. 以上研究都表明夜间低混合层高度、低温和高湿等可能是夜间浓度高于白天的因素. 然而, 来自太原市及西安市颗粒物研究却表明 PM_{2.5} 及组分昼夜无明显差异^[16~18], 有的研究还表明夏季光化学反应导致白天 PM_{2.5} 浓度比夜间高 22.5%^[19], 二次离子、SOC、WSOC 浓度白天高于夜间^[20, 21]. 为更好地了解颗粒物形成和去除过程, 研究不同季节 PM_{2.5} 无机组分昼夜变化非常必要.

以往在常州地区开展的大气颗粒物研究相对较少^[22], 课题组前期的研究^[23, 24]都基于 22 h 采样, 研究碳质气溶胶、水溶性离子等季节性变化特征, 但没有体现昼夜差异. 本研究于 2016 年 7 ~ 8 月 (夏季)、2017 年 1 ~ 2 月 (冬季) 对常州城区 PM_{2.5} 开展了连续两个月的采样, 并对其中的水溶性离子、重金属元素浓度水平进行测定, 进而探讨该地区 PM_{2.5} 中水溶性离子和重金属元素的浓度水平、季节变化、昼夜特征和来源, 以期政府开展城市大气污染的防治工作提供一定的科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点位于常州西南部的江苏理工学院 9 层公寓楼的楼顶 (离地面大约 40 m), 紧邻京杭大运河和居民区, 离最近的交通要道中吴大道仅 0.5 km

左右, 离最近的工业源大约 15.0 km. 采用大流量采样器 (KB-1000 型, 青岛金仕达电子科技有限公司) 以 1.05 m³·min⁻¹ 流量采集 PM_{2.5} 样品到石英滤膜 (20.3 × 25.4 cm, Whatman QM-A) 上, 白天和黑夜各连续采集 11 h. 采样前, 石英滤膜预先放置马弗炉 500℃ 焙烧 4 h, 放置在恒温恒湿干燥器 (温度 22℃, 湿度 45%) 中平衡 48 h, 用精度为 0.01 mg 的天平称重, 然后用铝箔封装储存在 -20℃ 低温冰柜中保存待分析. 共获得有效样品 112 个, 其中夏季昼夜分别为 24 个, 冬季昼夜分别为 32 个.

1.2 样品分析

1.2.1 水溶性离子分析

将 1/16 张石英滤膜剪碎放入聚四氟乙烯瓶中, 加入 25 mL 超纯水, 超声提取 45 min, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后, 采用离子色谱仪 (Aquion IC 型 Thermo fisher) 对样品进行测定. 阴离子色谱柱为 Dionex AS23, 4.5 mmol·L⁻¹ NaHCO₃/0.8 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃ 为淋洗液, 阳离子色谱柱为 Dionex CS12A, 20 mmol·L⁻¹ 甲磺酸为淋洗液, 流速 0.8 mL·min⁻¹. 取 1/16 面积的空白膜也用相同的超声和分析方法进行处理, 以其 3 倍标准偏差作为检出限, 11 种离子 (F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺) 的检测限都低于 0.25 mg·L⁻¹, 并且标准曲线的 r² 均达到 0.99 以上, 线性良好.

1.2.2 重金属元素分析

取 1/16 滤膜用陶瓷剪刀剪成碎片至聚四氟乙烯微波消解罐中, 加入 10 mL 体积比 1:1 的 HCl-HNO₃ 溶液, 放入微波消解仪 (型号 MDS-6G, 上海新仪微波化学科技有限公司) 中消解. 将消解完的样品冷却到 60℃ 后, 消解罐放入 ECH-8 微机控温加热板加热赶酸, 经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后加超纯水定容至 25 mL, 用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, 型号 Optima2100 DV, 珀金埃尔默仪器有限公司) 分析从而获得 Pb、Fe、Al、Zn、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Se 和 V 等 13 种重金属元素的浓度.

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 及无机组分昼夜质量浓度

表 1 为采样期间 PM_{2.5} 及无机组分昼夜浓度平均值. 可以看出, 夏季昼夜 PM_{2.5} 的平均浓度值分别为 (77.25 ± 18.86) μg·m⁻³ 和 (68.90 ± 25.60)

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 与国家规定的二级标准日均值 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 相比, 夏季的空气质量较好; 冬季昼夜 $\text{PM}_{2.5}$ 的平均值分别为 $(122.60 \pm 62.09) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(111.73 \pm 64.82) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 空气污染较夏季严重. 主要因为夏季温度较冬季高, 风速大, 有利于污染物的稀释扩散; 冬季气压高, 大气层稳定, 边界层低, 污染物不易垂直混合.

夏季水溶性离子总浓度白天和夜间分别为 $24.02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $25.21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季为 $54.40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $50.39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 31.09%、36.59% (夏季) 和 44.37%、45.10% (冬季). 由此可见冬季水溶性离子占比明显高于夏季, 但昼夜差异性不明显. 水溶性离子中二次离子 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 占比最大, 且夏季夜间 NO_3^- 远高于白天 (~3 倍), 而冬季昼夜无明显差距. 夏季重金属元素总浓度白天和夜间分别为 $(3.40 \pm 0.92) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(3.11 \pm 1.35) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季为 $(3.72 \pm 1.96) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(2.56 \pm 1.06) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比

分别为 4.40%、4.51%、3.03% 和 2.29%, 冬季占比明显低于夏季, 无显著昼夜差异.

为讨论常州市冬夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的昼夜差异性, 采用分歧系数判别法[方程(1)]分别计算冬夏两季的昼夜分歧系数 CD, 其计算公式为^[17]:

$$\text{CD}_{jk} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^P \left(\frac{x_{ij} - x_{ik}}{x_{ij} + x_{ik}} \right)^2}{P}} \quad (1)$$

式中, CD_{jk} 为分歧系数; x_{ij} 和 x_{ik} 分别为白天(j)和夜间(k)颗粒物中化学组分(i)的平均浓度; P 为参与计算的化学成分个数. 有研究指出 CD 接近 1^[25], 表明存在很大差异; CD 值接近 0, 表明无差异. 采用上式计算出常州市冬夏季分歧系数分别为 0.13、0.20, 说明冬夏季颗粒物无机组分昼夜差异不大, 但夏季差异性高于冬季, 主要是由于夏季白天 O_3 浓度高, 光化学反应强, 白天发生光化学反应生成二次有机气溶胶, 导致白天和夜间成分差异较大.

表 1 冬夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 无机组分昼夜平均质量浓度 (\pm 标准偏差) / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Day-night average mass concentration (\pm standard deviation) of inorganic components of $\text{PM}_{2.5}$ during summer and winter / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	夏季		冬季	
	白天	晚上	白天	晚上
$\text{PM}_{2.5}$	77.25 \pm 18.86	68.90 \pm 25.60	122.60 \pm 62.09	111.73 \pm 64.82
Na^+	0.59 \pm 0.21	0.57 \pm 0.16	0.86 \pm 0.41	0.72 \pm 0.40
NH_4^+	4.81 \pm 1.55	5.37 \pm 2.29	11.83 \pm 4.79	11.50 \pm 4.62
K^+	0.22 \pm 0.14	0.24 \pm 0.13	0.61 \pm 0.41	0.57 \pm 0.56
Mg^{2+}	0.05 \pm 0.02	0.04 \pm 0.02	0.06 \pm 0.07	0.05 \pm 0.07
Ca^{2+}	2.77 \pm 0.97	1.59 \pm 0.95	1.82 \pm 1.27	0.84 \pm 0.69
F^-	0.24 \pm 0.02	0.21 \pm 0.05	0.42 \pm 0.04	0.41 \pm 0.04
Cl^-	0.21 \pm 0.21	0.66 \pm 0.72	2.07 \pm 2.12	2.27 \pm 2.35
NO_2^-	0.40 \pm 0.19	0.41 \pm 0.13	0.67 \pm 0.33	0.64 \pm 0.31
NO_3^-	1.98 \pm 1.06	5.10 \pm 5.10	20.37 \pm 12.85	19.51 \pm 12.06
PO_4^{3-}	0.96 \pm 0.09	0.95 \pm 0.23	1.65 \pm 0.36	1.68 \pm 0.36
SO_4^{2-}	11.78 \pm 3.93	10.07 \pm 4.94	14.04 \pm 6.30	12.20 \pm 5.42
Pb	0.059 \pm 0.017	0.078 \pm 0.045	0.080 \pm 0.039	0.095 \pm 0.066
Fe	1.446 \pm 0.494	1.120 \pm 0.445	1.567 \pm 0.815	0.945 \pm 0.483
Al	1.223 \pm 0.360	0.896 \pm 0.205	1.611 \pm 1.130	0.960 \pm 0.459
Zn	0.426 \pm 0.280	0.720 \pm 0.841	0.215 \pm 0.168	0.289 \pm 0.269
As	0.030 \pm 0.007	0.030 \pm 0.008	0.010 \pm 0.007	0.010 \pm 0.007
Cd	0.002 \pm 0.001	0.002 \pm 0.002	0.002 \pm 0.001	0.002 \pm 0.001
Co	0.001 \pm 0.001	0.001 \pm 0.001	0.001 \pm 0.001	0.001 \pm 0.001
Cr	0.076 \pm 0.022	0.070 \pm 0.011	0.105 \pm 0.040	0.106 \pm 0.035
Cu	0.025 \pm 0.012	0.081 \pm 0.147	0.030 \pm 0.030	0.057 \pm 0.066
Mn	0.065 \pm 0.015	0.065 \pm 0.023	0.072 \pm 0.033	0.067 \pm 0.034
Ni	0.007 \pm 0.003	0.007 \pm 0.003	0.011 \pm 0.005	0.010 \pm 0.004
Se	0.027 \pm 0.011	0.027 \pm 0.008	0.015 \pm 0.009	0.012 \pm 0.007
V	0.009 \pm 0.004	0.010 \pm 0.004	0.007 \pm 0.005	0.006 \pm 0.004
\sum 重金属元素	3.40 \pm 0.92	3.11 \pm 1.35	3.72 \pm 1.96	2.56 \pm 1.06
\sum 水溶性离子	24.02 \pm 6.13	25.21 \pm 11.37	54.40 \pm 24.91	50.39 \pm 23.13
\sum 重金属/ $\text{PM}_{2.5}$ /%	4.40 \pm 1.20	4.51 \pm 1.40	3.03 \pm 0.70	2.29 \pm 0.61
\sum 水溶性离子/ $\text{PM}_{2.5}$ /%	31.09 \pm 5.59	36.59 \pm 7.28	44.37 \pm 18.29	45.10 \pm 18.20

2.2 水溶性离子各组分昼夜占比

图 1 是冬夏两季昼夜单个离子占总水溶性离子的质量分数. 从构成比例上看, 冬夏两季阳离子占比按照: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 依次下降, 昼夜差异不大; 相比之下, 阴离子占比呈现明显的昼夜差异. 夏季 SO_4^{2-} 占比最大, 表现为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{Cl}^-$, 冬季 NO_3^- 占比最大, 表现为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_2^- > \text{F}^-$. 夏季白天太阳辐射强, O_3 浓度高, 有利于 SO_2 光化学反应的进行, SO_4^{2-} 占比(49.0%)高于夜间(41.1%), 而白天温度高, NH_4NO_3 易分解

成 NH_3 和 HNO_3 , 导致夏季白天 NO_3^- 占比低. SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 是主要的无机离子, 三者夏季占总离子浓度的 77.2% (白天) 和 82.0% (晚上), 冬季为 85.1% (白天) 和 84.7% (晚上), 说明观测期间大气污染呈二次污染为主的复合污染特征. 冬季 Cl^- 离子占比(夜间为 5.6%)明显高于夏季(夜间 2.6%), 可能是受冬季燃煤的影响. 根据表 1, 夏季昼夜 Ca^{2+} 平均浓度为 $2.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季为 $1.82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 白天高于夜间, 可能受白天人为活动多而导致扬尘多的影响.

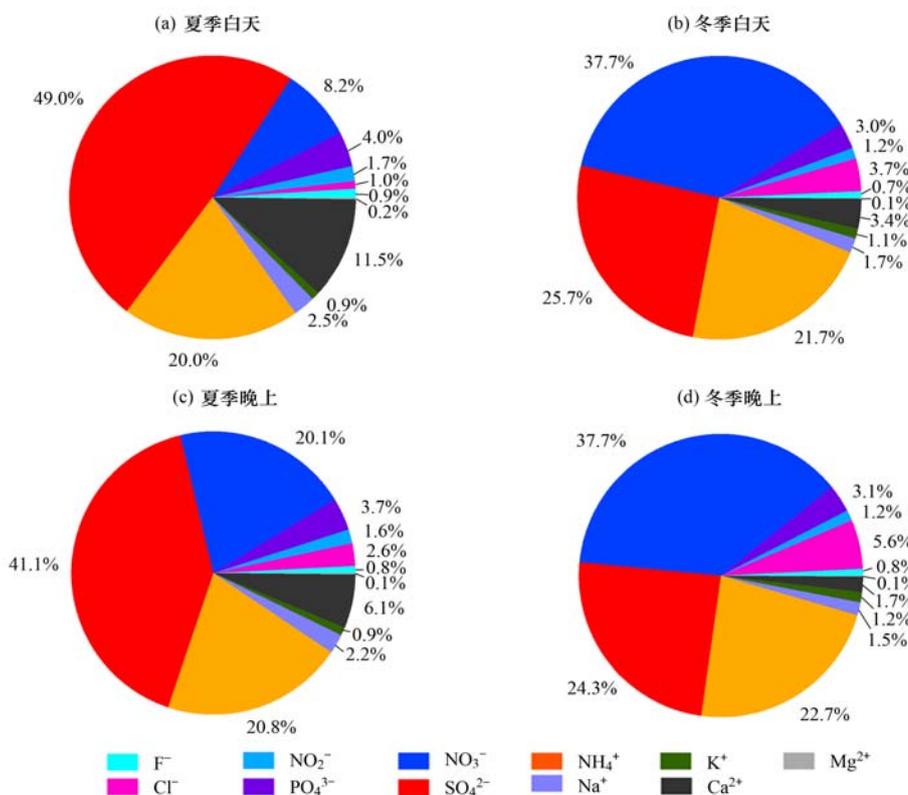


图 1 水溶性离子占比

Fig. 1 Mass fraction of each water soluble ion

2.3 离子平衡及 NH_4^+ 存在形式

2.3.1 昼夜阴阳离子平衡

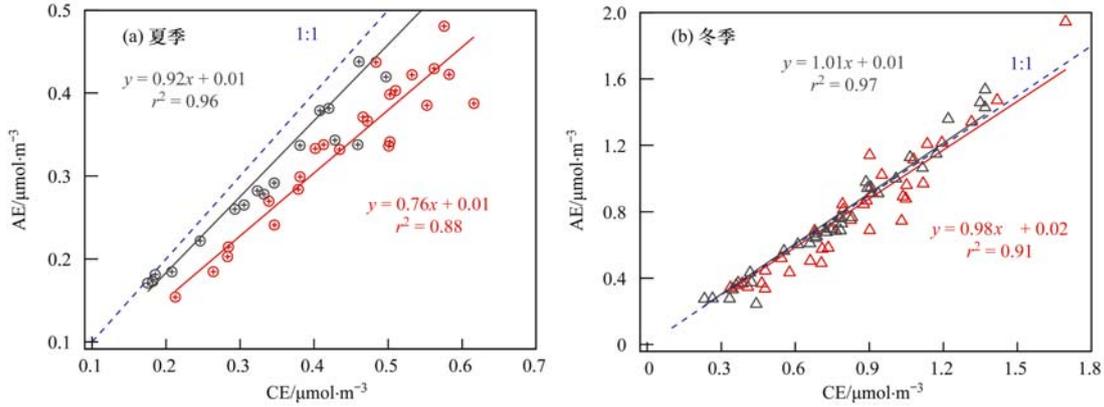
大气 $\text{PM}_{2.5}$ 的酸碱性能对大气降水的 pH 值产生重要的影响, 通常采用离子平衡分析颗粒物的酸碱度. 阳离子电荷摩尔数 (CE, $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) 与阴离子电荷摩尔数 (AE, $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) 计算公式如下:

$$\text{阳离子(CE)} = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12.2} + \frac{\text{Ca}^{2+}}{20} \quad (2)$$

$$\text{阴离子(AE)} = \frac{\text{F}^-}{19} + \frac{\text{Cl}^-}{35.5} + \frac{\text{NO}_2^-}{46} +$$

$$\frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{PO}_4^{3-}}{31.7} + \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48} \quad (3)$$

图 2 是根据上述公式计算出的 AE 和 CE 的关系. 从中可知, 冬夏两季观测期间的 AE 与 CE 相关性非常好 (r^2 为 0.88 ~ 0.97), 说明监测数据可靠性高. 根据离子平衡线性回归相关性方程的斜率, 夏季昼夜 AE/CE 为 0.76 和 0.92, 即阴离子相对亏损, $\text{PM}_{2.5}$ 偏弱碱性. 可能的原因: 一是夏季强的太阳辐射加强了光化学反应, 使大气中的 VOCs 光化学氧化为有机酸, 而这些有机酸在本研究中未检测; 二是水溶性离子中可能还含有无机碳酸根离子



红色代表白天, 黑色代表晚上

图2 水溶性离子平衡分析

Fig. 2 Balance analysis of water soluble ions

(HCO_3^- 和 CO_3^{2-}), 这些离子未检测^[26]. 冬季昼夜的 AE/CE 为 0.98 和 1.01, 表明 $\text{PM}_{2.5}$ 接近中性.

2.3.2 NH_4^+ 存在形式

NH_4^+ 是水溶性离子中含量最高的阳离子, 与阴离子存在多种结合方式, 最常见的是形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 NH_4NO_3 和 NH_4Cl . 为验证 NH_4^+ 的存在形式, 通常将测定的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 按照 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 结合形式换算成 NH_4^+ 质量浓度 (以 NH_4^+ _pred 表示, 单位 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 计算公式见方程(4). 为了区分, 将实测的 NH_4^+ 质量浓度表示为 NH_4^+ _meas, 根据 NH_4^+ _meas 与 NH_4^+ _pred 的相关性和回归斜率, 判断存在形态, 结果见图3.

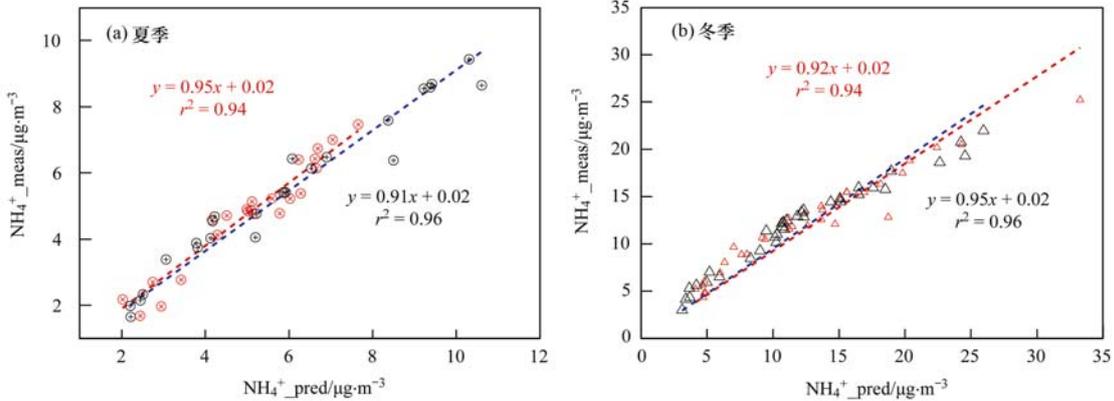
$$\text{NH}_4^+_{\text{pred}} = \frac{\text{Cl}^- \times 18}{35.5} + \frac{\text{NO}_3^- \times 18}{62} + \frac{\text{SO}_4^{2-} \times 2 \times 18}{96} \quad (4)$$

由图3可知, 冬夏两季 NH_4^+ _meas 与 NH_4^+ _pred 相关性强 ($r^2 > 0.94$), 线性回归斜率均在 0.90

~0.95 之间波动, 表明 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 这3种铵盐形式存在. 斜率均低于1, 说明颗粒物中的 NH_4^+ 可能部分以 NH_4HSO_4 形成存在, 或者 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 可能与其他阳离子包括 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 形成相应的盐类.

2.4 重金属元素

图4中的箱式图为冬夏季昼夜 $\text{PM}_{2.5}$ 中13种重金属元素的平均浓度及波动范围 (以75%、25%、90%、10%表示), 其中的饼图为单个重金属元素在总浓度中的占比. 从中可知, 尽管重金属元素浓度随季节和昼夜分布呈现不同规律, 但总体表现出 Fe、Al 和 Zn 这3种元素占比最大的特征, 与其他地方研究结果相似^[27]. 夏季 Fe、Al 和 Zn 白天平均浓度分别为 1.45、1.22 和 0.43 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 夜间为 1.12、0.90 和 0.72 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占总浓度的 42.6%、36.0% 和 12.5% 及 36.0%、28.8% 和 23.2%. Fe 和 Al 白天占比高于夜间, Zn 正好相反. Fe、Al 是土壤尘的主要标识物^[28], 可见扬尘源是



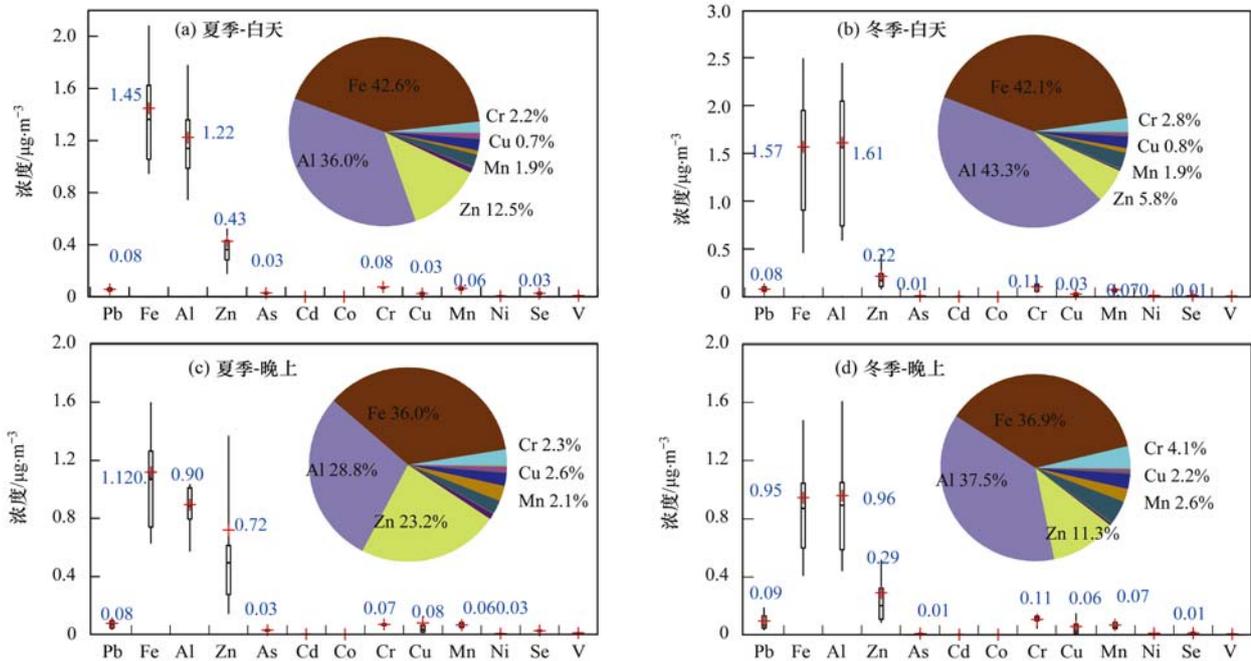
红色代表白天, 黑色代表晚上

图3 实测的 NH_4^+ 质量浓度与预测浓度的相关性

Fig. 3 Correlations between measured NH_4^+ mass concentration and predicted NH_4^+ concentration

常州市大气 PM_{2.5} 中重金属元素的主要来源, 这个与 2.2 节中 Ca²⁺ 离子分析得出的结论一致. Zn 的来源较为广泛, 既可能来源于电镀、冶金等工业排放源, 也来源于机动车尾气排放^[29]. 有研究表明, Cu、Mn、Pb、Zn、Ni 与汽车尾气排放密切相关^[30]. 本研究中 Cu、Zn 等元素占比夜间较白天高, 原因是: 采样点靠近交通干道中吴大道仅 0.5 km 左右, 夜间施工单位停止作业, 扬尘源的贡献减小, 机动车等人为

活动贡献增大. Mn、Ni、Cd、Cr 等工业污染元素季节性变化和昼夜变化并不明显, 可能由于周边 10 km 内无工业源. 10 种微量元素包括 Pb、As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Se、V 占总重金属元素的比重在 5% ~ 15% 范围之内, 其中 Cd、Co、Ni、V 这 4 种元素浓度太低其平均浓度值在图中未标出. 本研究采样期间 Pb 的浓度均低于 0.1 μg·m⁻³, 远低于环境空气质量标准中给出的季平均浓度限值 0.5 μg·m⁻³.



箱式图中 + 号代表均值, 中间柱子代表中间值, 柱子的顶端和底端分别代表 75% 和 25% 的数值, 柱子上和下的线代表 90% 和 10%
图 4 重金属元素质量浓度与占比

Fig. 4 Mass concentration and percentage of each metal element

2.5 无机组分来源解析

2.5.1 相关性分析

离子间的相关性可以推断离子间的同源性和其主要结合方式. 例如文献[31]中指出, As 是燃煤尘和机动车尾气的标识物, V 和 Ni 来源与汽车尾气. 表 2 和表 3 分别为夏季和冬季昼夜无机组分之间的相关系数(r). 由表 2 可知, 夏季白天 NH₄⁺ 与 NO₃⁻ 相关系数低(0.26), 因为夏季白天温度高, 硝酸铵都分解成气态的 NH₃ 和 HNO₃ 了, 粒相中 NH₄⁺ 主要与 SO₄²⁻ 结合, NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 相关性好($r=0.96$). 由表 2 和表 3 可知, 除夏季白天外, NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 之间均表现出显著的相关性($r>0.75$), 说明相似的二次来源. 冬季夜间 Cl⁻ 和 Na⁺ 呈正相关($r=0.63$), 白天呈负相关($r=-0.01$), 说明两个离子昼夜来源不一致; 夏季 Cl⁻ 和 Na⁺ 昼夜都呈正相关($r>0.59$), 且白天相关性高于夜间,

说明夏季海洋性季风影响所带来的海盐贡献是两个离子的共同来源.

白天 Fe 与 Al 相关性好(夏季 $r:0.59$, 冬季 $r:0.82$), 进一步证实白天扬尘是其共同的来源. Pb、Zn 元素是机动车尾气示踪物, 较好的相关性显示了机动车尾气是其共同的来源. Ca²⁺ 与 Fe、Al、Mn 的相关性也比较明显, 说明具有同源性, 且受扬尘的影响较大.

2.5.2 主成分分析

利用主成分分析的方法分析无机组分的主要来源, 选取浓度较高的 8 种水溶性离子和 11 种重金属元素的浓度作为因子分析变量代入模型进行计算. 提取特征值大于 1 的前 5 个因子作为主因子, 共解释了 74.9% 以上的总变量, 覆盖了原始变量的绝大部分信息. 同时, 为了便于对主因子进行解释, 采用方差极大旋转法对初因子载荷矩阵进行旋

表 2 夏季昼夜无机成分之间的相关系数¹⁾Table 2 Correlation coefficients between inorganic components of PM_{2.5} during the day and night in summer

	Pb	Fe	Al	Zn	As	Cr	Cu	Mn	Ni	Se	V	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Pb	1.00	0.71	0.32	0.88	0.55	0.30	0.59	0.76	0.05	0.62	-0.21	0.27	0.41	0.67	0.50	0.37	0.22	-0.11	0.41
Fe	0.35	1.00	0.20	0.44	0.09	0.28	0.66	0.55	0.19	0.53	-0.04	0.37	0.32	0.64	0.12	0.49	0.30	-0.15	0.08
Al	0.36	0.59	1.00	0.27	0.21	0.28	0.16	0.25	0.09	-0.02	-0.25	0.07	0.42	0.37	0.48	0.20	0.51	0.20	0.45
Zn	0.42	0.24	0.30	1.00	0.72	0.31	0.39	0.80	-0.01	0.33	-0.39	0.03	0.38	0.46	0.55	0.22	0.22	-0.01	0.49
As	0.32	-0.28	-0.09	0.34	1.00	0.25	0.10	0.58	0.02	0.07	-0.52	-0.19	0.41	0.16	0.49	-0.09	0.07	-0.07	0.55
Cr	0.38	-0.02	0.37	-0.11	0.06	1.00	0.13	0.48	0.30	0.17	-0.32	0.10	0.37	0.33	0.44	0.10	0.29	-0.19	0.20
Cu	-0.39	0.00	0.18	-0.31	-0.38	0.38	1.00	0.18	-0.10	0.34	-0.02	0.48	-0.11	0.32	0.23	0.84	-0.18	-0.11	-0.02
Mn	0.41	0.82	0.59	0.15	-0.10	0.08	-0.17	1.00	0.49	0.30	-0.12	0.13	0.71	0.67	0.46	0.10	0.61	0.15	0.60
Ni	0.21	0.58	0.62	-0.09	-0.35	0.45	0.25	0.73	1.00	-0.08	0.41	0.21	0.61	0.35	0.00	-0.08	0.62	0.42	0.37
Se	0.54	0.16	0.26	0.37	0.54	0.22	-0.09	0.21	0.03	1.00	0.02	0.26	0.16	0.47	0.31	0.17	-0.08	-0.43	0.00
V	0.23	0.42	0.42	0.05	-0.32	0.21	0.07	0.54	0.70	0.03	1.00	0.52	0.08	0.12	-0.21	0.12	0.13	0.19	-0.10
Na ⁺	0.24	0.49	0.60	-0.14	-0.27	0.39	0.41	0.33	0.52	-0.02	0.29	1.00	0.16	0.57	0.31	0.59	0.10	0.09	0.11
NH ₄ ⁺	0.35	-0.05	0.17	0.21	0.52	0.19	-0.43	0.29	0.12	0.46	0.25	-0.27	1.00	0.63	0.46	-0.09	0.76	0.18	0.79
K ⁺	0.47	0.27	0.14	0.16	0.14	0.09	-0.38	0.33	0.26	0.20	0.21	0.10	0.23	1.00	0.46	0.36	0.48	0.09	0.51
Ca ²⁺	0.41	0.32	0.74	0.19	0.26	0.29	0.05	0.46	0.45	0.35	0.14	0.48	0.20	0.20	1.00	0.29	0.21	0.06	0.65
Cl ⁻	0.04	0.33	0.25	-0.12	-0.33	-0.01	0.16	0.09	0.18	-0.27	0.00	0.74	-0.46	-0.04	0.13	1.00	-0.06	0.11	0.05
NO ₃ ⁻	0.27	0.15	0.16	-0.03	0.04	0.51	0.06	0.31	0.28	0.05	0.08	0.10	0.26	0.08	0.12	0.15	1.00	0.38	0.47
PO ₄ ³⁻	0.06	-0.39	-0.16	-0.31	0.32	0.30	-0.07	-0.11	-0.10	0.30	-0.07	-0.16	0.41	-0.19	-0.08	-0.24	0.19	1.00	0.54
SO ₄ ²⁻	0.39	0.03	0.28	0.22	0.50	0.12	-0.43	0.34	0.17	0.49	0.28	-0.14	0.96	0.35	0.32	-0.40	0.09	-0.30	1.0

1) 表格左下部代表白天; 右上部代表夜晚, 黑体字代表 $r > 0.6$, 下同

表 3 冬季昼夜无机成分之间的相关系数

Table 3 Correlation coefficients between inorganic components of PM_{2.5} during the day and night in winter

	Pb	Fe	Al	Zn	As	Cr	Cu	Mn	Ni	Se	V	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Pb	1.00	0.66	0.28	0.66	0.59	-0.08	0.71	0.71	0.60	0.48	0.29	0.60	0.66	0.43	0.72	0.68	0.65	0.13	0.54
Fe	0.37	1.00	0.64	0.37	0.19	0.10	0.41	0.76	0.74	0.39	0.31	0.74	0.52	0.26	0.80	0.52	0.65	0.31	0.39
Al	-0.04	0.82	1.00	-0.01	-0.06	0.40	0.09	0.34	0.46	-0.09	0.10	0.53	0.19	0.23	0.69	0.17	0.40	0.27	-0.03
Zn	0.87	0.36	0.02	1.00	0.29	-0.22	0.60	0.65	0.32	0.33	0.43	0.27	0.50	0.39	0.46	0.52	0.50	-0.13	0.42
As	0.37	0.08	-0.05	0.36	1.00	-0.20	0.47	0.24	0.24	0.54	0.21	0.18	0.46	0.27	0.29	0.42	0.33	0.02	0.49
Cr	-0.15	0.48	0.62	-0.25	-0.15	1.00	0.00	-0.09	0.02	-0.20	-0.49	0.06	-0.15	-0.18	0.04	-0.48	0.00	-0.04	-0.17
Cu	0.57	0.40	0.23	0.56	0.42	0.01	1.00	0.50	0.27	0.21	0.03	0.33	0.39	0.20	0.47	0.41	0.34	-0.01	0.38
Mn	0.56	0.64	0.44	0.53	0.10	0.27	0.49	1.00	0.74	0.51	0.37	0.53	0.58	0.27	0.63	0.57	0.63	0.23	0.47
Ni	0.62	0.39	0.14	0.69	0.27	-0.06	0.32	0.43	1.00	0.48	0.37	0.59	0.53	0.16	0.57	0.35	0.62	0.48	0.42
Se	0.37	0.24	0.12	0.43	0.45	-0.19	0.62	0.30	0.15	1.00	0.25	0.43	0.44	0.28	0.28	0.43	0.39	0.23	0.49
V	0.43	0.22	0.09	0.57	0.41	-0.30	0.38	0.29	0.72	0.44	1.00	0.24	0.48	0.33	0.35	0.53	0.44	0.11	0.35
Na ⁺	0.22	0.60	0.39	0.27	-0.09	0.28	0.19	0.36	0.27	0.14	0.11	1.00	0.39	0.50	0.66	0.63	0.42	0.57	0.31
NH ₄ ⁺	0.75	0.14	-0.09	0.77	0.19	-0.29	0.48	0.37	0.52	0.27	0.43	0.11	1.00	0.26	0.52	0.49	0.93	0.17	0.94
K ⁺	0.43	0.30	0.09	0.46	0.00	-0.12	0.17	0.39	0.36	0.22	0.36	0.44	0.49	1.00	0.42	0.58	0.20	-0.25	0.18
Ca ²⁺	0.39	0.86	0.78	0.42	0.11	0.37	0.41	0.56	0.47	0.40	0.37	0.57	0.27	0.50	1.00	0.53	0.64	0.16	0.33
Cl ⁻	0.69	0.11	-0.16	0.71	0.48	-0.39	0.36	0.37	0.66	0.43	0.78	-0.01	0.56	0.41	0.18	1.00	0.36	0.15	0.40
NO ₃ ⁻	0.73	0.37	0.18	0.76	0.21	-0.06	0.60	0.50	0.50	0.27	0.27	0.26	0.91	0.40	0.43	0.39	1.00	0.21	0.80
PO ₄ ³⁻	0.00	0.16	-0.03	0.11	-0.07	-0.08	0.15	-0.07	0.14	0.07	-0.02	0.62	0.02	0.06	0.04	-0.09	0.12	1.00	0.17
SO ₄ ²⁻	0.74	0.11	-0.16	0.71	0.13	-0.32	0.35	0.33	0.40	0.17	0.33	0.13	0.94	0.44	0.18	0.53	0.82	0.03	1.00

转, 并选取载荷值 > 0.5 的成分作为相应因子的代表成分来判断污染源的类型, 主因子分析的因子载荷值如表 4(夏季)和表 5(冬季)所示。从中可知, 冬夏昼夜无机组分都来自 5 个不同的源, 但都包括二次、扬尘和汽车尾气 3 个源。例如夏季白天因子 1 载荷较大的变量为 Fe、Al、Mn、Ni、V, 解释了原有变量的 27.3% 方差, 代表扬尘和交通排放混合

源; 因子 2 的载荷贡献率为 21.4%, 其中载荷较大的变量为 NH₄⁺ 和 SO₄²⁻, 代表二次来源; 因子 3 的方差贡献率为 11.3%, 载荷较大的变量为 Pb、Al、Zn、As、Se、Ca²⁺, 代表了燃煤和土壤源; 因子 4 载荷较大的为 K⁺ 和 Pb, 代表了生物质燃烧源; 因子 5 载荷较大的为 Cr、PO₄³⁻ 和 NO₃⁻, 代表其他来源。以上 5 个因子方差总贡献率为 74.9%, 基本解释了

表 4 夏季昼夜 PM_{2.5} 中无机组分主成分分析结果¹⁾Table 4 Principle component analysis (PCA) results for the inorganic components in PM_{2.5} during the day and night in summer

组分	白天					夜晚				
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5
Pb	0.17	-0.02	0.55	0.60	0.27	0.23	0.71	0.52	0.32	0.06
Fe	0.72	-0.33	0.21	0.29	-0.17	0.37	0.26	0.70	0.36	0.11
Al	0.67	-0.15	0.61	-0.08	0.05	0.21	0.12	0.21	-0.24	0.72
Zn	-0.01	0.06	0.55	0.35	-0.42	0.14	0.88	0.28	0.11	0.11
As	-0.46	0.43	0.58	0.25	0.11	0.01	0.87	-0.14	0.00	0.14
Cr	0.20	-0.02	0.29	-0.18	0.78	0.29	0.13	0.03	0.35	0.66
Cu	0.17	-0.31	0.02	-0.81	0.20	-0.16	0.19	0.91	0.09	0.05
Mn	0.81	0.03	0.18	0.36	0.03	0.66	0.67	0.18	0.13	0.09
Ni	0.88	-0.08	0.07	-0.05	0.30	0.85	-0.09	-0.06	-0.16	-0.09
Se	-0.03	0.36	0.71	0.12	0.12	0.07	0.21	0.30	0.76	-0.12
V	0.82	0.18	-0.09	0.01	0.07	0.38	-0.57	0.19	-0.02	-0.57
Na ⁺	0.46	-0.64	0.32	-0.14	0.29	0.25	-0.29	0.64	0.14	-0.18
NH ₄ ⁺	0.17	0.79	0.26	0.31	0.25	0.80	0.31	-0.08	0.05	0.20
K ⁺	0.25	0.03	0.10	0.67	0.05	0.60	0.22	0.47	0.25	0.09
Ca ²⁺	0.38	-0.09	0.74	-0.03	0.11	0.07	0.40	0.16	0.08	0.35
Cl ⁻	0.12	-0.83	0.02	0.08	0.14	-0.11	-0.03	0.91	-0.11	0.08
NO ₃ ⁻	0.15	-0.08	-0.02	0.27	0.71	0.84	0.06	-0.01	-0.18	0.33
PO ₄ ³⁻	-0.24	0.48	0.00	-0.13	0.61	0.35	0.02	0.07	-0.83	-0.14
SO ₄ ²⁻	0.24	0.74	0.35	0.31	0.13	0.46	0.51	-0.02	-0.35	0.40
特征值	5.19	4.06	2.15	1.64	1.20	6.58	3.22	2.71	1.56	1.13
贡献率/%	27.3	21.4	11.3	8.6	6.3	34.6	17.0	14.3	8.2	5.9
累计贡献率/%	27.3	48.7	60.0	68.6	74.9	34.6	51.6	65.9	74.1	80.0
来源	扬尘交通	二次	燃煤, 土壤	生物质	其他	二次	交通, 燃煤	海洋	工业	扬尘

1) 黑体字表示载荷值大于 0.5, 下同

表 5 冬季昼夜 PM_{2.5} 中无机组分主成分分析结果Table 5 Principle component analysis (PCA) results for the inorganic components in PM_{2.5} during the day and night in winter

项目	白天					夜晚				
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5
Pb	0.77	0.12	0.36	0.29	-0.01	0.49	0.37	0.70	0.15	0.01
Fe	0.16	0.88	0.17	0.14	0.22	0.80	0.33	0.23	0.06	0.22
Al	-0.09	0.92	-0.02	0.05	0.02	0.89	0.06	-0.20	-0.15	0.03
Zn	0.72	0.10	0.46	0.32	0.10	0.24	0.40	0.51	0.32	-0.31
As	0.04	-0.07	0.27	0.74	-0.15	-0.09	0.24	0.72	0.16	0.11
Cr	-0.19	0.75	-0.30	-0.15	-0.08	0.32	-0.08	-0.09	-0.81	-0.12
Cu	0.45	0.27	-0.01	0.73	0.11	0.26	0.19	0.78	-0.11	-0.17
Mn	0.44	0.62	0.22	0.15	-0.05	0.55	0.45	0.39	0.18	0.15
Ni	0.33	0.23	0.76	0.08	0.09	0.58	0.43	0.17	0.06	0.45
Se	0.14	0.12	0.17	0.80	0.12	0.03	0.26	0.56	0.27	0.46
V	0.14	0.02	0.84	0.36	-0.02	0.20	0.45	-0.12	0.74	0.02
Na ⁺	0.12	0.48	0.15	-0.06	0.78	0.73	0.01	0.31	0.22	0.43
NH ₄ ⁺	0.92	-0.06	0.25	0.11	0.01	0.22	0.87	0.29	0.18	0.07
K ⁺	0.41	0.20	0.52	-0.16	0.24	0.41	-0.10	0.33	0.56	-0.31
Ca ²⁺	0.20	0.82	0.31	0.16	0.16	0.81	0.29	0.26	0.14	-0.05
Cl ⁻	0.39	-0.13	0.76	0.35	-0.13	0.39	0.11	0.47	0.68	0.08
NO ₃ ⁻	0.91	0.21	0.06	0.18	0.10	0.41	0.86	0.16	0.06	0.05
PO ₄ ³⁻	0.01	-0.08	-0.04	0.07	0.94	0.24	0.08	-0.07	-0.02	0.88
SO ₄ ²⁻	0.92	-0.11	0.20	0.01	0.02	0.00	0.83	0.37	0.12	0.14
特征值	7.50	3.51	1.74	1.43	1.23	8.34	2.49	1.62	1.51	1.19
贡献率/%	39.5	18.5	9.20	7.5	6.5	43.9	13.1	8.5	8.0	6.3
累计贡献率/%	39.5	58.0	67.2	74.7	81.2	43.9	57.0	65.5	73.5	79.8
来源	二次	扬尘	交通, 燃煤	工业	其他	扬尘	二次	交通	生物质	其他

PM_{2.5}中无机组分的主要来源. 相比之下, 夏季夜间受海洋气候的影响, 因子3中Na⁺和Cl⁻载荷较大.

3 结论

(1) 夏季昼夜PM_{2.5}的平均浓度分别为(77.25 ± 18.86) μg·m⁻³和(68.90 ± 25.6) μg·m⁻³, 冬季为(122.60 ± 62.09) μg·m⁻³和(111.73 ± 64.82) μg·m⁻³, 冬季高于夏季, 白天高于夜间. 冬夏两季昼夜分歧系数分别为0.13和0.20, 表明常州市夏冬季PM_{2.5}无机组分昼夜差异不大, 但夏季差异性高于冬季.

(2) 冬夏两季水溶性离子占比夜间稍高于白天, 且冬季水溶性离子占PM_{2.5}的比例(44%~45%)高于夏季(31%~36%). 夏季强太阳辐射的光化学反应导致白天SO₄²⁻占比(49.0%)明显高于夜间(41.1%), 而NO₃⁻浓度白天(1.98 μg·m⁻³)远低于夜间(5.10 μg·m⁻³), 冬季两个离子浓度差异不显著.

(3) SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺是主要的二次离子, 占总水溶性离子77%~85%, NH₄⁺主要以(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃和NH₄Cl这3种盐的形态存在. 离子平衡表明夏季颗粒物呈弱碱性, 冬季呈中性.

(4) 冬季重金属元素总浓度占PM_{2.5}的百分比(白天3.03%, 夜间2.29%)低于夏季(白天4.40%, 夜间4.51%). Fe、Al和Zn是PM_{2.5}中3种主要的重金属元素, 占总重金属元素的78%以上. 13种重金属元素昼夜百分比分布不一致, Fe和Al主要元素白天占比明显高于夜间, Zn正好相反. 结合相关性分析及主成分分析, 常州PM_{2.5}无机组分主要受二次来源、扬尘和交通等排放源的影响, 但贡献率有一定的季节性和昼夜差异.

参考文献:

[1] 王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市PM_{2.5}中水溶性离子的季节变化及来源分析[J]. 环境科学, 2016, 37(12): 4482-4489.
Wang N F, Chen Y, Hao Q J, *et al.* Seasonal variation and source analysis of the water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Suzhou[J]. Environmental Science, 2016, 37(12): 4482-4489.

[2] Wang H L, Zhu B, Shen L J, *et al.* Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in five sites in the Yangtze River Delta, China: size-fractionated, seasonal variations and sources[J]. Atmospheric Environment, 2015, 123: 370-379.

[3] 曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 等. 太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征[J]. 环境科学, 2016, 37(6): 2034-2040.

Cao R F, Yan Y L, Guo L L, *et al.* Distribution characteristics of water-soluble ions in size-segregated particulate matters in Taiyuan[J]. Environmental Science, 2016, 37(6): 2034-2040.

[4] Shah M H, Shaheen N. Statistical analysis of atmospheric trace metals and particulate fractions in Islamabad, Pakistan[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(3): 759-767.

[5] Duan F K, Liu X D, He K B, *et al.* Atmospheric aerosol concentration level and chemical characteristics of water-soluble ionic species in wintertime in Beijing, China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003, 5(4): 569-573.

[6] 刘立忠, 薛梁磊, 韩婧, 等. 西安市全年中PM_{2.5}水溶性无机离子变化特征[J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2402-2406.
Liu L Z, Xue L L, Han J, *et al.* Annual variation of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Xi'an[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(4): 2402-2406.

[7] 王晓琦, 周颖, 程水源, 等. 典型城市冬季PM_{2.5}水溶性离子污染特征与传输规律研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(8): 2289-2296.
Wang X Q, Zhou Y, Cheng S Y, *et al.* Characterization and regional transmission impact of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter in typical cities[J]. China Environmental Science, 2016, 36(8): 2289-2296.

[8] 吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 等. 杭州市PM_{2.5}中水溶性离子的污染特征及其消光贡献[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 2656-2666.
Wu D, Lin S L, Yang H Q, *et al.* Pollution characteristics and light extinction contribution of water-soluble ions of PM_{2.5} in Hangzhou[J]. Environmental Science, 2017, 38(7): 2656-2666.

[9] 王新, 聂燕, 陈红, 等. 兰州城区大气PM_{2.5}污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1619-1628.
Wang X, Nie Y, Chen H, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Lanzhou city[J]. Environmental Science, 2016, 37(5): 1619-1628.

[10] Galindo N, Yubero E. Day-night variability of water-soluble ions in PM₁₀ samples collected at a traffic site in southeastern Spain[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(1): 805-812.

[11] 方小珍, 吴琳, 刘明月, 等. 廊坊市秋季环境空气中颗粒物组分昼夜变化特征研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(4): 1243-1250.
Fang X Z, Wu L, Liu M Y, *et al.* Diurnal variation of ambient PM_{2.5} and PM₁₀ compositions in autumn in Langfang city[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(4): 1243-1250.

[12] 马丽, 余晔, 王博, 等. 兰州春夏季PM₁₀碳组分昼夜变化特征与来源分析[J]. 环境科学, 2017, 38(4): 1289-1297.
Ma L, Yu Y, Wang B, *et al.* Day-night variation and source apportionment of carbonaceous aerosols in PM₁₀ during spring and summer of Lanzhou[J]. Environmental Science, 2017, 38(4): 1289-1297.

[13] 叶翠杏, 王新红, 印红玲, 等. 厦门市大气PM_{2.5}中多环芳烃的昼夜变化特征[J]. 环境化学, 2006, 25(3): 356-359.
Ye C X, Wang X H, Yin H L, *et al.* diurnal variation of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric aerosol (PM_{2.5}) of Xiamen city[J]. Environmental Chemistry, 2006,

- 25(3): 356-359.
- [14] 顾爱军, 刘佳澍, 罗世鹏, 等. 常州市大气 PM_{2.5} 中 PAHs 污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2017, **38**(8): 3110-3119.
- Gu A J, Liu J S, Luo S P, *et al.* Pollution characteristics and source identification of PAHs in atmospheric PM_{2.5} in Changzhou city[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3110-3119.
- [15] 牛红云, 陈洁, 王格慧, 等. 南京市大气气溶胶中二元羧酸昼夜变化研究[J]. 环境科学研究, 2005, **18**(6): 23-26.
- Niu H Y, Chen J, Wang G H, *et al.* Diurnal and nocturnal variations of dicarboxylic acids in fine atmospheric aerosols in Nanjing[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, **18**(6): 23-26.
- [16] 李建军, 沈振兴, 同帆, 等. 西安冬春季 PM₁₀ 中碳气溶胶的昼夜变化特征[J]. 环境科学, 2009, **30**(5): 1506-1513.
- Li J J, Shen Z X, Tong Z, *et al.* Day-night variation of carbonaceous aerosols in PM₁₀ during winter and spring over Xi'an[J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(5): 1506-1513.
- [17] Shen Z X, Cao J J, Zhang L M, *et al.* Day-night differences and seasonal variations of chemical species in PM₁₀ over Xi'an, northwest China [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, **21**(5): 3697-3705.
- [18] 贾小花, 解静芳, 马翔, 等. 太原市冬季 PM_{2.5} 水溶性组分污染特征分析[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(4): 599-604.
- Jia X H, Xie J F, Ma X, *et al.* Analysis of water-soluble constituents in winter of PM_{2.5} in Taiyuan city [J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(4): 599-604.
- [19] Chan K L, Wang S S, Liu C, *et al.* On the summertime air quality and related photochemical processes in the megacity Shanghai, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **580**: 974-983.
- [20] Wang H B, Shooter D. Coarse-fine and day-night differences of water-soluble ions in atmospheric aerosols collected in Christchurch and Auckland, New Zealand [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(21): 3519-3529.
- [21] Ram K, Sarin M M. Day-night variability of EC, OC, WSOC and inorganic ions in urban environment of Indo-Gangetic Plain: Implications to secondary aerosol formation [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(2): 460-468.
- [22] 滕加泉, 程钟, 梁丹妮, 等. 常州市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子组成及来源[J]. 长江流域资源与环境, 2016, **25**(9): 1368-1374.
- Teng J Q, Cheng Z, Liang D N, *et al.* Characteristics and sources analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} in Changzhou[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2016, **25**(9): 1368-1374.
- [23] Ye Z L, Li Q, Liu J S, *et al.* Investigation of submicron aerosol characteristics in Changzhou, China; composition, source, and comparison with co-collected PM_{2.5} [J]. *Chemosphere*, 2017, **183**: 176-185.
- [24] Ye Z L, Liu J S, Gu A J, *et al.* Chemical characterization of fine particulate matter in Changzhou, China, and source apportionment with offline aerosol mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(4): 2573-2592.
- [25] Ma Y D, Wang Z S, Tan Y F, *et al.* Comparison of inorganic chemical compositions of atmospheric TSP, PM₁₀ and PM_{2.5} in northern and southern Chinese coastal cities [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **55**: 339-353.
- [26] Bozzetti C, El Haddad I, Salameh D, *et al.* Organic aerosol source apportionment by offline-AMS over a full year in Marseille [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(13): 8247-8268.
- [27] Pongpiachan S, Iijima A. Assessment of selected metals in the ambient air PM₁₀ in urban sites of Bangkok (Thailand) [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, **23**(3): 2948-2961.
- [28] Shen Z X, Cao J J, Arimoto R, *et al.* Chemical characteristics of fine Particles (PM₁) from Xi'an, China [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2010, **44**(6): 461-472.
- [29] Thorpe A, Harrison R M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **400**(1-3): 270-282.
- [30] Zhou S Z, Yuan Q, Li W J, *et al.* Trace metals in atmospheric fine particles in one industrial urban city: Spatial variations, sources, and health implications [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(1): 205-213.
- [31] Hsu C Y, Chiang H C, Chen M J, *et al.* Ambient PM_{2.5} in the residential area near industrial complexes: Spatiotemporal variation, source apportionment, and health impact [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **590-591**: 204-214.

CONTENTS

Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China	KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(961)
Important Effect of Secondary Inorganic Salt Extinction on Visibility Impairment in the Northern Suburb of Nanjing	YU Chao, YU Xing-na, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(972)
Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM _{2.5} During Summer-Winter in Changzhou City	LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i>	(980)
Characteristics of Elements in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Road Dust Fall During Spring in Tianjin	WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, <i>et al.</i>	(990)
Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xixiang During Summer	ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, <i>et al.</i>	(997)
Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province	GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, <i>et al.</i>	(1004)
Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment	LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, <i>et al.</i>	(1014)
A 2013-based Atmospheric Ammonia Emission Inventory and Its Characteristic of Spatial Distribution in Henan Province	WANG Chen, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i>	(1023)
Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool	LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, <i>et al.</i>	(1031)
Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF	LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, <i>et al.</i>	(1040)
Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project	HUANG Piao-yi, XU Bin, GUO Dong-liang	(1046)
Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River	FAN Jing-jing, WANG Sai, TANG Jin-peng, <i>et al.</i>	(1053)
Fate and Origin of Major Ions in River Water in the Lhasa River Basin, Tibet	ZHANG Qing-hua, SUN Ping-an, HE Shi-yi, <i>et al.</i>	(1065)
Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin	LI Yan-li, YANG Zi-rui, YIN Xi-jie, <i>et al.</i>	(1076)
Sources, Distribution of Main Controlling Factors, and Potential Ecological Risk Assessment for Heavy Metals in the Surface Sediment of Hainan Island North Bay, South China	ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, <i>et al.</i>	(1085)
Characteristics of Heavy Metals Pollution of Farmland and the Leaching Effect of Rainfall in Tianjin	XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, <i>et al.</i>	(1095)
Seasonal Difference in Water Quality Between Lake and Inflow/Outflow Rivers of Lake Taihu, China	ZHA Hui-ming, ZHU Meng-yuan, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i>	(1102)
Characteristics of Nitrogen Release at the Sediment-Water Interface in the Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir During the Sensitive Period in Spring	LI Xin, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i>	(1113)
Spatial Distributions of Transferable Nitrogen Forms and Influencing Factors in Sediments from Inflow Rivers in Different Lake Basins	ZHOU Rui, YUAN Xu-yin, Marip Ja Bawk, <i>et al.</i>	(1122)
Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i>	(1129)
Vertical Distribution of Fungal Community Composition and Water Quality During the Deep Reservoir Thermal Stratification	SHANG Pan-lu, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(1141)
Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu	XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, <i>et al.</i>	(1151)
Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir	SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1159)
Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of <i>Myriophyllum aquaticum</i> (Vell.) Verde	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i>	(1167)
Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by <i>Vallisneria spiralis</i> and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics	ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, <i>et al.</i>	(1180)
Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation	JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, <i>et al.</i>	(1188)
Treating Simulated Dye Wastewater by an <i>In Situ</i> Copper Ferrite Process	HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, <i>et al.</i>	(1195)
Experiment to Enhance Catalytic Activity of α -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate	MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, <i>et al.</i>	(1202)
Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal	QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, <i>et al.</i>	(1212)
Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites	ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, <i>et al.</i>	(1220)
Preparation of PAAm/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution	LIU Ze-jun, ZHOU Shao-qi, MA Fu-zhen	(1233)
Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO ₂ and the Regeneration of TiO ₂	MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng	(1241)
Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Flocc-ultrafiltration Process	LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, <i>et al.</i>	(1248)
Emission Inventory of Greenhouse Gas from Urban Wastewater Treatment Plants and Its Temporal and Spatial Distribution in China	YAN Xu, QIU De-zhi, GUO Dong-li, <i>et al.</i>	(1256)
Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i>	(1264)
Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i>	(1272)
Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification	ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i>	(1278)
Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor	CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1286)
Effect of Organic Carbon Source on Start-up and Operation of the CANON Granular Sludge Process	LI Dong, WANG Yan-ju, LÜ Yu-feng, <i>et al.</i>	(1294)
Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor	ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, <i>et al.</i>	(1301)
Effect of NO _x ⁻ -N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process	LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, <i>et al.</i>	(1309)
Effects of Magnetic Fe ₃ O ₄ Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, <i>et al.</i>	(1316)
Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System	YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, <i>et al.</i>	(1325)
Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, <i>et al.</i>	(1333)
Analysis of Low C/N Wastewater Treatment and Structure by the CEM-UF Combined Membrane-Nitrification/Denitrification System	XING Jin-liang, ZHANG Yan, CHEN Chang-ming, <i>et al.</i>	(1342)
Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge	WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, <i>et al.</i>	(1350)
Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, <i>et al.</i>	(1357)
Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea	XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i>	(1365)
Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities	YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, <i>et al.</i>	(1379)
Spatial and Temporal Variability of Soil C-to-N Ratio of Yugan County and Its Influencing Factors in the Past 30 Years	JIANG Ye-feng, ZHONG Shan, LI Jie, <i>et al.</i>	(1386)
Spatial Heterogeneity of Soil Carbon and its Fractions in the Wolfberry Field of Zhongning County	WANG You-qi, ZHAO Yun-peng, BAI Yi-ru, <i>et al.</i>	(1396)
Response of Soil Enzyme Activities and Their Relationships with Physicochemical Properties to Different Aged Coastal Reclamation Areas, Eastern China	XIE Xue-feng, PU Li-jie, WANG Qi-qi, <i>et al.</i>	(1404)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Central and Eastern Areas of the Qinghai-Tibetan Plateau	ZHOU Wen-wen, LI Jun, HU Jian, <i>et al.</i>	(1413)
Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model	LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, <i>et al.</i>	(1421)
Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Co-contaminated Soils Under Different pH Conditions	FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua	(1430)
Concentration and Distribution of Novel Brominated Flame Retardants in Human Serum from Three Chinese Cities	WANG Qing-hua, YUAN Hao-dong, JIN Jun, <i>et al.</i>	(1438)