

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

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

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测	黄成, 安静宇, 鲁君 (3965)
基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率	李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞 (3976)
上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析	杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希 (3987)
广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单	孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启 (3995)
重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布	李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜 (4002)
济南市夏、冬季 PM _{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰 (4014)
聊城冬季一重污染过程 PM _{2.5} 污染特征及成因分析	张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰 (4026)
夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量	王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (4034)
晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析	杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林 (4042)
北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价	熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛 (4051)
合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析	孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏桢, 王凤 (4060)
填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质	李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静 (4070)
北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征	李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (4078)
基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析	高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王膜, 滕彦国, 王金生 (4086)
透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估	官曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇 (4096)
黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析	赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸 (4105)
黄河干流宁蒙段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性	席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若绮, 崔锋 (4114)
伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比	李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛 (4122)
马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素	王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡 (4132)
柳江盆地浅层地下水硝化型水特征和成因分析	徐进, 何江涛, 彭毅, 曾颖 (4142)
地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性	张雯, 尹琳, 周念清 (4150)
三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征	张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁 (4161)
蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算	刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明 (4169)
锆改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响	何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静 (4179)
洱海流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响	李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧妹 (4189)
我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应	聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼 (4199)
东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响	储瑜, 何肖微, 曾巾, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙 (4206)
处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程	汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进 (4215)
华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征	胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征 (4222)
制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征	花莉, 李璐, 杨春燕 (4229)
人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较	赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹 (4236)
城市污水管网中不同生化作用的基质流向	姚翔译, 石烜, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌 (4242)
微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染影响的减缓特性	王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺毓淑, 王磊 (4249)
UV 强化草酸络合 Fe ³⁺ 活化过硫酸盐氧化降解苯胺	韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国 (4257)
焦化废水 A/O ² 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析	吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (4265)
长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响	俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧 (4274)
NaCl 盐度对 A ² /O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响	张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成 (4281)
温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响	陈方敏, 金润, 袁琨, 李祥, 黄勇, 顾澄伟 (4289)
游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验	孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓 (4294)
HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响	安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志 (4302)
长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复	李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (4310)
广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析	宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌 (4317)
紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应	罗梅, 田冬, 高明, 黄容 (4327)
秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响	李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳 (4338)
低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力	谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉 (4348)
臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响	周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殷波 (4359)
再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响	韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢 (4366)
黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险	李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇 (4375)
村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析	靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小丹, 於俊颖, 杨惠媛 (4385)
《环境科学》征订启事 (3986)	《环境科学》征订启事 (3986)
《环境科学》征稿简则 (4050)	《环境科学》征稿简则 (4050)
信息 (4085, 4104, 4337)	信息 (4085, 4104, 4337)

聊城冬季一重污染过程 PM_{2.5} 污染特征及成因分析

张敬巧¹, 吴亚君¹, 张萌¹, 王涵¹, 陈振兴¹, 胡君¹, 李慧¹, 范晓龙¹, 柴发合¹, 王淑兰^{1,2*}

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 南京信息工程大学江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044)

摘要: 北方秋冬季为重污染过程频发季节, 为了解聊城市冬季重污染过程中 PM_{2.5} 及化学组分污染特征, 于 2016 年 1 月 7 ~ 11 日在聊城市区开展 PM_{2.5} 样品采集并分析了其中水溶性离子、碳成分及无机金属元素这 3 种化学组分, 并对污染特征及成因进行了分析。结果表明, 此次污染过程 PM_{2.5} 浓度呈现明显的倒 V 字型, 平均浓度为 238.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 超过国家环境空气质量标准(GB 3095-2012)二级浓度限值 2.2 倍; NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 为 PM_{2.5} 的主要水溶性离子成分; 随污染加重或减轻, NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 浓度呈现增加或降低趋势, 而 Ca^{2+} 变化趋势与之相反。污染鼎盛时, NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度分别为 48.96、68.45 和 80.55 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 达到起始阶段的 6.29、7.31 和 7.84 倍; 过程期间 OC 和 EC 的浓度为 20.8 ~ 60.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 3.0 ~ 7.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, OC 浓度高于 EC 且变化幅度明显偏大; 过程期间各日无机金属元素浓度和分别为 10.2、22.4、16.0、19.6 和 8.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 富集因子(EF)结果显示, 各元素 EF 均小于 10, 未被富集, 表明污染过程中其主要来源于地壳等自然源; PM_{2.5} 质量浓度重构结果表明, 有机物(OM)、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为 PM_{2.5} 的主要组分, 其次为 NH_4^+ 、地壳物质和其他离子, EC 和微量元素含量相对较低。随着 PM_{2.5} 污染加重, 二次无机盐(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+)浓度及所占比例均随之增加, OM 浓度随之增加但比例有所下降, 而地壳物质浓度及比例均下降, 表明二次无机转化是此次污染过程的主要原因, 主要受燃煤和机动车排放影响。

关键词: 重污染过程; PM_{2.5}; 化学组分; 二次污染; 聊城

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)09-4026-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201801114

PM_{2.5} Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City

ZHANG Jing-qiao¹, WU Ya-jun¹, ZHANG Meng¹, WANG Han¹, CHEN Zhen-xing¹, HU Jun¹, LI Hui¹, FAN Xiao-long¹, CHAI Fa-he¹, WANG Shu-lan^{1,2,*}

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Heavy pollution events frequently occur during fall and winter seasons in northern areas. In order to understand the characteristics and chemical composition of PM_{2.5} during heavy pollution in winter in Liaocheng City, ambient PM_{2.5} samples were collected between January 7-11, 2016. Mass concentration, water-soluble ions, carbonaceous species, and elements were analyzed, as well as the causes of pollution. Results showed that PM_{2.5} mass concentration was 238.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ with the trend clearly that of an inverted V; this concentration represents exceedance of the National Ambient Air Quality Standard (GB 3095-2012) by more than 2.2 times. NO_3^- , SO_4^{2-} , and NH_4^+ (SNA) were the main water-soluble ions. As pollution increased or decreased, NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , and Cl^- exhibited the same trend, which contrasted with that of Ca^{2+} . During the peak of pollution, NH_4^+ , NO_3^- , and SO_4^{2-} concentrations were 48.96, 68.45, and 80.55 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, with these representing levels 6.29, 7.31, and 7.84 times those of the initial stage, respectively. During the pollution event, OC and EC concentration variation ranges were 20.8-60.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and 3.0-7.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The concentration of OC was significantly higher than that of EC and the variation amplitude was significantly larger. During the event, the mass concentrations of 27 inorganic elements on each day were 10.2, 22.4, 16.0, 19.6, and 8.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. Enrichment factors (EF) of all elements were less than 10, indicating lack of enrichment and showing that sources were mainly natural. PM_{2.5} mass concentration reconstruction results showed that organic matter (OM), SO_4^{2-} , and NO_3^- were major components, followed by NH_4^+ , crustal material, and other ions. EC and trace element content was relatively low. As PM_{2.5} pollution worsened, secondary inorganic salt (NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^-) concentrations and proportions increased, OM concentration increased but its proportion decreased, while crustal material concentration and proportion both decreased, showing that secondary inorganic conversion was the main cause of this pollution event, mainly driven by coal and motor vehicle emissions.

Key words: heavy pollution event; PM_{2.5}; chemical composition; secondary transformation; Liaocheng City

收稿日期: 2018-01-12; 修订日期: 2018-03-19

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAC23B05)

作者简介: 张敬巧(1985 ~), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为大气颗粒物污染特征及来源解析, E-mail: zhangjq@ craes. org. cn

* 通信作者, E-mail: wangsl@ craes. org. cn

近年来,我国北方城市及区域在经济与社会化迅速发展的同时,空气质量问题凸显,重污染过程尤其是灰霾天气频繁出现,对公众健康和城市能见度造成较大威胁,引起了社会各界的广泛关注^[1~3]. 目前,国内外对大气重污染的成因、形成机制及来源解析开展了较多的研究,北京^[4]、天津^[5]、石家庄^[6]、太原^[7]、西安^[8]、上海^[9]、广州^[10]等多个城市开展了重污染过程污染特征变化及成因的相关研究. 多项研究结果表明^[11, 12],大气重污染主要由外因和内因两个方面引起,外因主要是指稳定的天气形势包括逆温、静风、高湿及异常气象条件等,内因则是污染源排放的 SO_2 、 NO_x 等气体前体物向二次颗粒物的快速转换^[13]. 有研究发现,大气重污染天气的形成原因包括:二次无机污染(主要由硝酸根、硫酸根和铵根引起)^[14]、生物质燃烧^[15]、二次有机物污染(SOC)^[16],以及沙尘污染^[17],另外由多种因素共同作用导致的复合型污染^[18]也经常出现.

聊城市位于山东省西部,与河北、河南省接壤,是中原经济区重要的运输通道. 目前针对山东地区大气重污染的相关研究较少,相对集中在济南市^[19],针对聊城市的更为少见. 本研究通过手动采集的方法捕获了2016年1月一次完整大气重污染过程,分析了 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度及其中水溶性离子、碳成分及无机金属元素的变化情况,探索污染过程不同阶段 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度和化学成分变化规律,以期阐明聊城市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 重污染过程成因及污染来源提供参考.

1 材料与方法

1.1 采样点位和采样时间

本研究共设置3个采样点,均位于聊城市区,分别为鸿顺花园、市政府及区环境保护局站点. 采样位置均在楼顶平台,周围无明显污染源及障碍物,可以代表周边一定区域内大气污染的平均状况. 采样时间为2016年1月7~11日,当天早上09:00到次日08:30,采样时长为23.5 h.

1.2 样品采集与化学组分分析

1.2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 样品采集

$\text{PM}_{2.5}$ 样品采集使用武汉天虹生产的90TH-150C系列智能中流量总悬浮微粒采样仪(为 $\text{PM}_{2.5}$ 切割头),共采集5 d共15个样品,现场工作流量为 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,采样完成后将膜样品置于冰箱于 -4°C 冷冻保存.

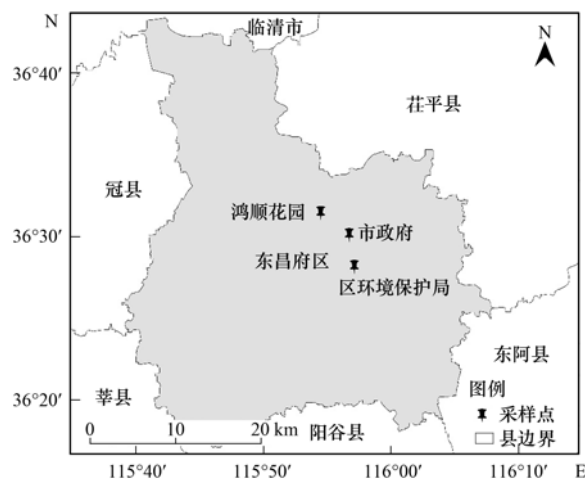


图1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sample site

1.2.2 水溶性离子分析

将样品滤膜使用陶瓷剪刀裁剪1/8并剪碎置于50 mL离心管中,使用移液枪加入20 mL高纯水,充分摇匀并浸润样品膜,后置于微波超声器中超声20 min;静置取上层液体,使用 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤头过滤,用于水溶性离子仪器分析. 仪器为瑞士万通ICS-90型离子色谱仪,分析项目包括9种水溶性离子组分(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}).

1.2.3 碳成分分析

碳成分分析使用美国沙漠所生产的DRI 2008热碳分析仪,使用仪器自带的取样器截取部分石英膜,分析方法为IMPROVE(interagency monitoring of protested visual environment)的热光反射法,分析项目为有机碳(OC)和元素碳(EC).

1.2.4 无机金属元素分析

使用聚丙烯纤维膜进行无机金属元素组分分析. 取八分之一样品膜剪碎放入聚四氟乙烯样品管中,加入6 mL HNO_3 、2 mL H_2O_2 以及0.1 mL HF,放入烘箱,在 180°C 下密闭消解12 h,消解完成待样品冷却至室温,将消解液转移至已称重的样品瓶内,使用超纯水定容,称量后确定溶液质量. 样品使用安捷伦公司生产的7700 Series ICP-MS进行元素分析Li、Be、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb、Bi、Ca、K、Na;另取八分之一样品膜于镍坩埚中,放入马弗炉,从低温升至 300°C 并恒温保持约40 min,再逐渐升温至 550°C 到样品完全灰化. 取出已灰化好的样品,冷却至室温,加入几滴无水乙醇润湿样品,加入0.2 g固体氢氧化钠,放入马弗炉中在

500℃下熔融 10 min, 取出坩埚, 放置片刻, 加入 5 mL 热水(约 90℃), 在电热板上煮沸提取, 移入预先盛有 2 mL 50% 的 HCl 的塑料试管中, 用少量 0.1 mol·L⁻¹ HCl 多次冲洗坩埚, 将溶液洗入试管中并稀释至 10 mL, 摇匀. 后使用 PerkinElmer 公司生产的 8300 ICP-AES 测定样品中 Al 和 Si 两种元素的含量.

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}质量浓度变化特征

2016 年 1 月在聊城市市区开展 PM_{2.5} 样品采集期间捕获的该次重污染过程, 为 1 月 7~11 日共 5 d, 此污染过程 PM_{2.5} 质量浓度呈现明显的倒 V 字型, 如图 1 所示. 1 月 7、11 日为污染过程的起始日和消除日, 浓度分别为 109.6 μg·m⁻³ 和 85.6 μg·m⁻³, 为轻度污染; 1 月 8、10 日为污染的进展和减弱日, 浓度分别为 297.7 μg·m⁻³ 和 287.6 μg·m⁻³, 为重度污染; 1 月 9 日 PM_{2.5} 浓度最高, 达到了 411.2 μg·m⁻³, 超过国家环境空气质量二级标准(GB 3095-2012)日均浓度限值 4.5 倍, 为严重污染; 整个污染过程期间, PM_{2.5} 质量浓度均值为 238.3 μg·m⁻³, 超过 GB 3095-2012 二级日均浓度限值 2.2 倍, 高于北京^[4]、天津^[5] 及上海^[9] 冬季重污染过程 PM_{2.5} 质量浓度, 远高于聊城^[20] 冬季清洁天气时的 63.0 μg·m⁻³, 整体污染情况严重.

利用美国国家海洋和大气局(NOAA)研发的后向气流轨迹模型, 对本次污染过程中各日气团来源及轨迹变化进行了分析^[21], 轨迹起始高度为 500 m, 后推 24 h, 如图 3 所示. 污染过程中, 污染气团经历一个从东北、西北到西南、南部、东北方向的转变. 1 月 7 日, 污染气团主要来自东北、西北, 并向西南逐渐转变, 东北及西北方向气团空气较

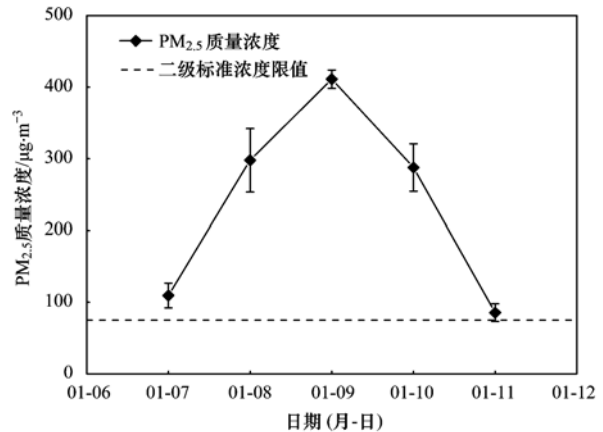


图 2 污染过程期间 PM_{2.5} 浓度变化特征

Fig. 2 PM_{2.5} mass concentration variations over research period

为清洁, 而西南地区, 城市分布较为集中, 工业企业等化石燃料燃烧污染物排放量大、污染物浓度相对较高, PM_{2.5} 浓度呈上升趋势; 1 月 9 日, 污染气团主要来自西南方向, 从陕西东部、湖北北部, 途径河南郑州及濮阳一带到达聊城, 途径城市分布较为集中, 工业企业等污染物排放量大, 加之本地污染物累积, 造成污染物浓度最高; 而 1 月 10、11 日, 气团来源向东部及东北转移, 主要来自渤海湾与内蒙东北部, 气流轨迹较长且气流扰动频繁, 有利于污染物扩散, 污染物浓度呈持续下降趋势.

2.2 过程期间水溶性离子变化特征

对此次污染过程中 PM_{2.5} 的水溶性离子成分进行分析, 如图 4 所示. 结果显示, NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 为污染过程 PM_{2.5} 中的主要离子成分, 其浓度范围分别为 6.38~48.96、9.03~9.37 和 6.96~80.55 μg·m⁻³, 其次为 Cl⁻、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺, Na⁺ 和 F⁻ 浓度相对较低. 随着污染加重, PM_{2.5} 中 NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻ 和 Mg²⁺ 的质量浓度呈现逐

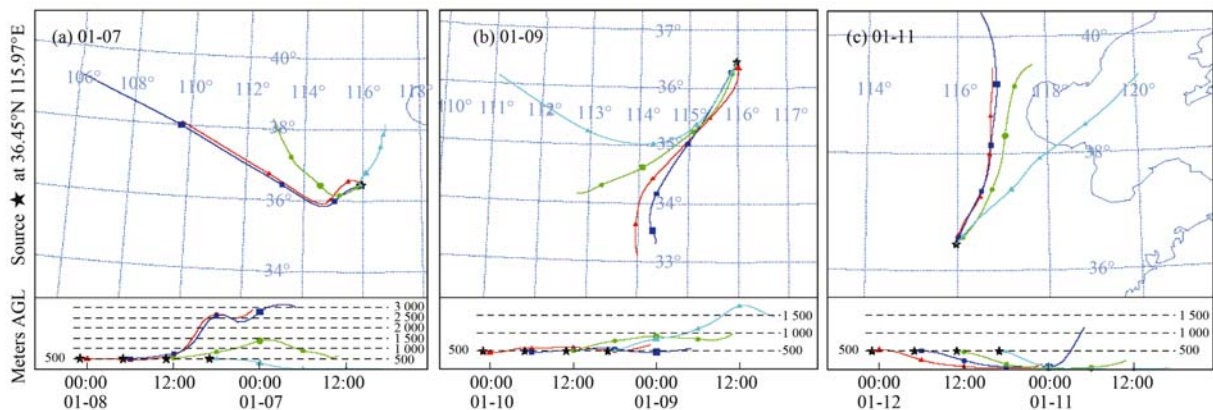


图 3 污染过程期间气团来源情况

Fig. 3 The 24 h backward trajectory of air mass during research period

渐增加的趋势，随污染变轻其浓度逐渐降低，而 Ca²⁺ 变化趋势与之相反，F⁻ 与 Na⁺ 变化趋势不明显。污染鼎盛时，NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 三者的质量浓度分别达到了 48.96、68.45 和 80.55 μg·m⁻³，分别是污染起始阶段的 6.29、7.31 和 7.84 倍，是增幅最大的 3 种离子，其次为 Mg²⁺ 的 5.08 倍，K⁺ 和 Cl⁻ 分别为 2.67 和 1.50 倍，而 Na⁺、Ca²⁺ 和 F⁻ 分别是起始阶段的 0.96、0.22 和 0.44 倍，浓度有所下降，尤其是 Ca²⁺，浓度下降尤为明显；污染消除阶段，除 Ca²⁺ 外，其他离子浓度迅速下降，尤其是 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 分别降到鼎盛阶段的 13%、13% 和 9%，但 Ca²⁺ 上升到鼎盛阶段的 3.45 倍。

从各离子所占 PM_{2.5} 比例来看，NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 比例随污染严重而升高，随污染减轻而降低，Mg²⁺ 与其变化趋势相似但变化幅度很小，而其他离子与之变化趋势相反，尤其是 Ca²⁺。大气颗粒物中硫酸盐和硝酸盐主要是由大气中的 SO₂ 和 NO_x 在

颗粒物表面或内部，经过复杂的光化学或吸湿反应生成，并与大气中 NH₃ 进一步反应生成二次气溶胶如 NH₄HSO₄、(NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 等^[22]。SOR 和 NOR 可用来指示大气二次转化的程度^[23]，其值越高，表明气态污染物的氧化程度越高，计算公式分别为：

$$SOR = n(\text{SO}_4^{2-})/[n(\text{SO}_4^{2-}) + n(\text{SO}_2)] \quad (1)$$

$$NOR = n(\text{NO}_3^-)/[n(\text{NO}_3^-) + n(\text{NO}_2)] \quad (2)$$

式中，*n* 指对应成分的物质的量。过程期间各日 SOR 分别为 0.12、0.27、0.50、0.37 和 0.12，NOR 分别为 0.10、0.26、0.39、0.32 和 0.13，如表 1 所示，结果显示此次污染过程大气颗粒物二次转化程度较高，污染的发展主要受二次无机转化影响，且 SO₂ 的转化程度明显高于 NO_x。而污染减弱与消除时，Ca²⁺ 浓度与比例明显升高，一般认为 Ca²⁺ 主要来源于土壤风沙与建筑尘，表明污染消除受到风沙扬尘影响，可能与来自东北方向的气团或当天气流扰动频繁造成本地风沙扬尘上浮有关。

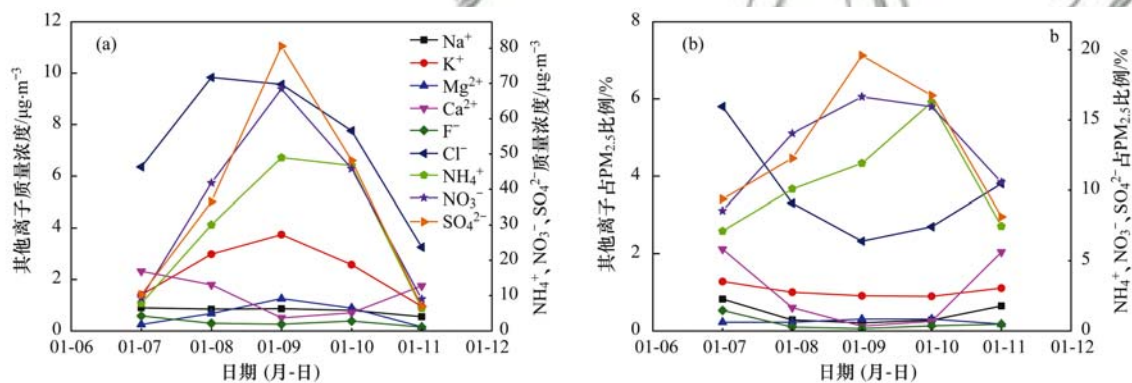


图 4 污染期间 PM_{2.5} 中水溶性离子质量浓度及占 PM_{2.5} 比例情况
Fig. 4 Mass concentration and ratio variations of water-soluble ions over research period

表 1 污染期间 SOR 及 NOR 值

项目	日期(月-日)				
	01-07	01-08	01-09	01-10	01-11
SOR	0.12	0.27	0.50	0.37	0.12
NOR	0.10	0.26	0.39	0.32	0.13

大气颗粒物中的 NO₃⁻/SO₄²⁻ 比值可用于比较燃煤排放源和机动车尾气排放源对大气颗粒物的相对贡献大小，若比值较高，表明机动车尾气排放对 SO₂ 和 NO_x 的贡献大于燃煤，反之则燃煤对于 SO₂ 和 NO_x 的贡献大于机动车^[24, 25]。我国大部分地区 NO₃⁻/SO₄²⁻ 在 0.3 ~ 0.5 之间，但随着近年来机动车数量的迅速增加，其比值也在不断增大^[26~29]。污染过程期间，NO₃⁻/SO₄²⁻ 的比值分别为 0.91、

1.14、0.85、0.95 和 1.30，均值为 1.03，整体受机动车尾气排放较高，但在污染鼎盛时，燃煤对水溶性离子的贡献明显高于机动车尾气排放，可判断本次污染过程受燃煤的影响较大。

水溶性离子的电荷平衡可用来评估大气颗粒物的酸碱性^[30]，污染过程期间，阳离子与阴离子的摩尔电荷比分别为 1.13、1.12、0.98、1.40 和 1.29，可见随污染加重，颗粒物碱性逐渐降低，而污染减

弱与消除阶段, 颗粒物碱性迅速上升, 可能主要与污染严重时, 阴离子浓度如 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 增长较快, 而污染减弱与消除时, 阴离子浓度降低而阳离子浓度如 Ca^{2+} 浓度快速增高有关.

2.3 过程期间碳成分污染特征分析

含碳气溶胶是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分, 包括有机碳(OC)和元素碳(EC), OC、EC 通过吸收和散射作用影响大气的光学性质, 另外 OC 包含多种致癌物质, 对人体健康造成极大危害^[31]. 表 2 为污染过程期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳成分质量浓度及占 $\text{PM}_{2.5}$ 比例情况. 结果显示, 污染期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中 OC 浓度变化范围为 $20.8 \sim 60.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, EC 浓度变化范围为 $3.0 \sim 7.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 整体来看, OC 的浓度远高于 EC, 且 OC 浓度变化幅度明显大于 EC. Chow 等^[32] 认为当 OC 与 EC 的比值超过 2 时, 表明有二次有机碳存在. 污染过程的各个阶段 OC/EC 的值均较高, 污

染起始到结束 OC/EC 值分别为 6.5、12.2、7.6、11.9 和 7.0, 表明污染过程中存在新的二次有机物生成, 尤其是在污染发展与开始消除阶段. 结合 OC 与 EC 的相关性以及 OC/EC 比值范围, 可对颗粒物中碳来源进行定性分析^[33], 污染期间 OC 与 EC 相关系数 R^2 为 0.59 ($P=0.01$), 相关性较高, 表明污染期间 OC 与 EC 的来源较为复杂, 可能与 SOC 的生成有关.

值得注意的是, $\text{PM}_{2.5}$ 中碳成分所占比例比随污染程度的加重反而有所降低, 污染起始及结束时 OC、EC 占 $\text{PM}_{2.5}$ 比例分别为 23.4%、3.6% 和 24.3% 和 3.5%, 而污染鼎盛时 OC 及 EC 占 $\text{PM}_{2.5}$ 比例仅为 13.9% 和 1.8%, 分别为起始阶段的 0.59 和 0.50 倍, 远低于 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 三者 5.29、6.31 和 6.84 倍的增幅, 表明碳成分浓度的增高不是引起此次污染过程的主要原因.

表 2 污染期间碳成分质量浓度及占比情况

Table 2 Concentration and ratio of EC and OC over research period

日期(月-日)	TC 浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	TC 占比 /%	OC 浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	OC 占比 /%	EC 浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	EC 占比 /%	OC/EC
01-07	29.6	27.0	25.6	23.4	4.0	3.6	6.5
01-08	65.1	21.9	60.2	20.2	4.9	1.7	12.2
01-09	64.7	15.7	57.2	13.9	7.5	1.8	7.6
01-10	50.6	17.6	46.7	16.2	3.9	1.4	11.9
01-11	23.7	27.7	20.8	24.3	3.0	3.5	7.0
均值	46.8	22.0	42.1	19.6	4.7	2.4	9.0

2.4 无机金属元素污染特征

污染期间, 各日 $\text{PM}_{2.5}$ 中 27 种无机元素(Li、Be、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb、Bi、Ca、K、Na、Al、Si) 的质量浓度和分别为 10.2、22.4、16.0、19.6 和 $8.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 虽然随污染加重 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度快速上升, 但无机元素质量浓度却有所下降, 表明相对水溶性离子及碳成分而言, 无机元素组分不是导致此次污染过程的原因. 对污染不同阶段无机元素的质量浓度进行分析, 发现随着污染的严重或减轻, V、As、Se、Cd、Sb、Hg、Bi 等元素的质量浓度随之升高或降低, 而 Mg、Ti、Cr、K、Na 及 Si 等元素与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度变化趋势相反, 其他元素变化趋势不明显.

富集因子(EF)分析是通过比较被研究颗粒物组成与已知物质组成的相似性, 判断颗粒物是否源于该已知物质的一种方法^[34], 一般认为, 当 $\text{EF} \leq 10$ 时, 可认为该元素是非富集的, 主要来源于地壳或岩石风化等自然源; 当 $\text{EF} > 10$ 时, 则认为该元

素被富集了, 主要来源于人为污染. 富集因子的计算公式为:

$$\text{EF} = (X_i/X_R)_{\text{sample}} / (X_i/X_R)_{\text{baseline}} \quad (3)$$

式中, X_i 为元素 i 的质量浓度, X_R 为选定的参比元素的质量浓度, sample 和 baseline 分别表示 $\text{PM}_{2.5}$ 样品和背景. 本研究选取在土壤中比较稳定且人为污染较小的惰性元素 Fe 为参比元素, 背景值参考文献^[34]. 图 5 为污染过程期间无机元素的富集因子计算结果, 结果显示, 污染过程中各元素的 EF 值均小于 10, 均未被富集, 表明颗粒物中无机元素主要来源于自然源如地壳物质.

2.5 $\text{PM}_{2.5}$ 质量重构

根据颗粒物不同化合物成分的占比可以大概估计不同来源的气溶胶对环境空气质量的影响^[35], 本节根据污染期间颗粒物化学组成对 $\text{PM}_{2.5}$ 质量进行重构. 其中地壳物质为地壳元素的氧化物之和, 一般使用地壳物质 $= 2.20[\text{Al}] + 2.49[\text{Si}] + 1.63[\text{Ca}] + 2.42[\text{Fe}] + 1.93[\text{Mg}]$ ^[36], 微量元素为其他无机金属元素之和; OM 由 OC 乘以一系数转化而

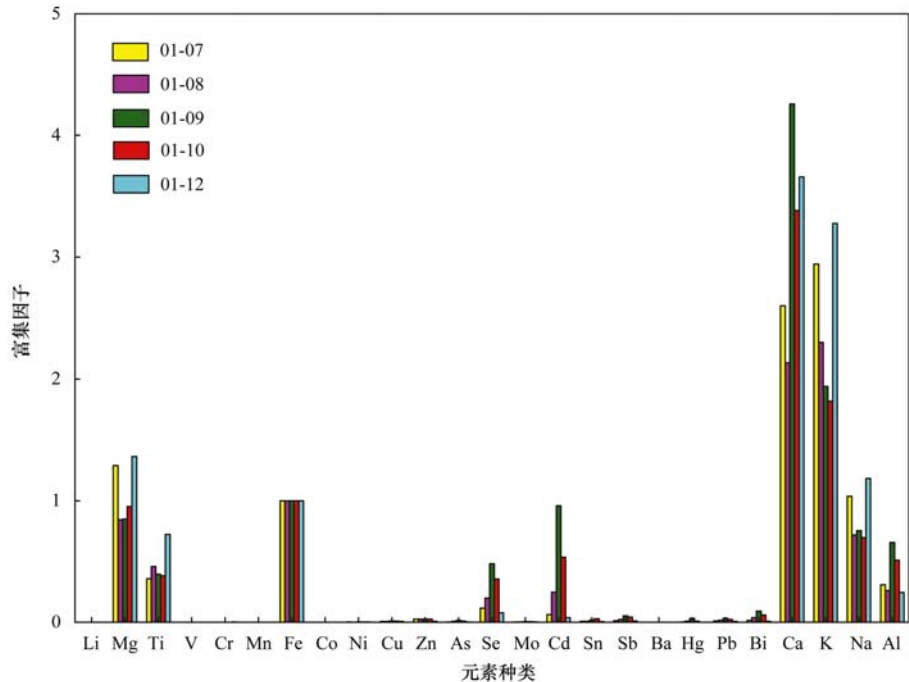


图5 污染期间无机金属元素富集因子

Fig. 5 Enrichment factors of PM_{2.5} elements over research period

来, 本研究中取 $1.6^{[37]}$; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 为直接分析得到的数据, 其他离子为 Cl^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 F^- 离子, 其他为未检测组分及误差. 污染过程期间各化学组分的浓度及占 PM_{2.5} 比例如图 6 所示. 结果显示, 过程期间, OM、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为 PM_{2.5} 的主要组分, 其占 PM_{2.5} 质量分数分别在 22.2% ~ 38.8%、8.1% ~ 19.6% 和 8.5% ~

16.6% 之间; 其次为 NH_4^+ 、地壳物质和其他离子, 其占 PM_{2.5} 质量分数分别在 7.0% ~ 16.2%、3.2% ~ 13.1% 和 3.9% ~ 10.8% 之间, EC 和微量元素含量相对较低. 随着 PM_{2.5} 污染加重, 二次无机盐包括 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 的质量浓度和占 PM_{2.5} 质量分数均随之增加, OM 质量浓度随之增加, 但占 PM_{2.5}

质量分数有所下降, 而地壳物质浓度及占 PM_{2.5} 质量

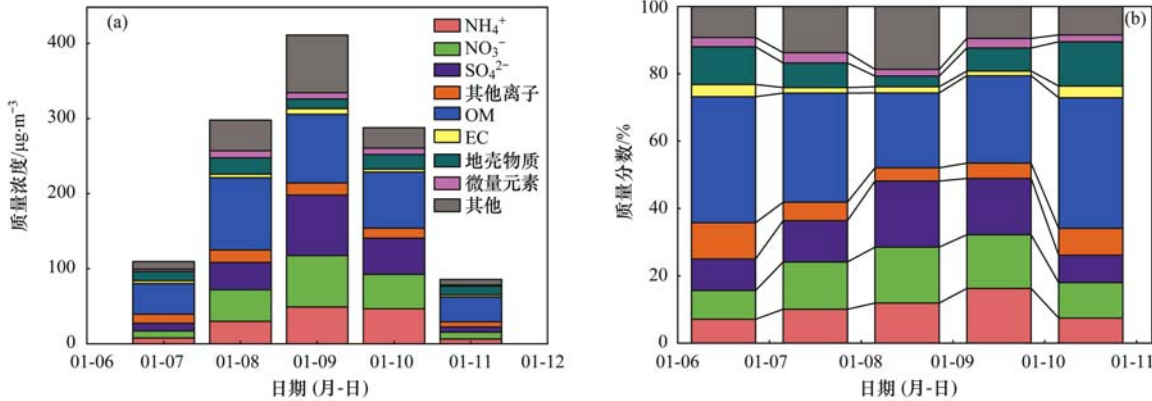


图6 污染期间 PM_{2.5} 质量重构结果

Fig. 6 Mass closure of PM_{2.5} during sampling period

分数均有所下降, 表明二次无机盐是此次污染过程的主要原因. 二次无机盐主要由前体物 SO_2 和 NO_x 在大气中转化而来, 主要来自燃煤排放, 另外机动车尾气排放也是 NO_x 的重要来源. 另外, 随 PM_{2.5} 浓度增高, 其他比例增高, 表明 PM_{2.5} 污染严重时

化学组分的复杂.

3 结论

(1) 污染过程期间, PM_{2.5} 浓度均值为 $238.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 超过 GB 3095-2012 二级浓度限值 2.2 倍,

1月9日浓度最高,达到了 $411.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,超过GB 3095-2012 二级浓度限值4.5倍。

(2)污染过程中,随污染加重或减轻, $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 浓度呈现逐渐增加或降低趋势,而 Ca^{2+} 变化趋势与之相反, F^- 与 Na^+ 变化趋势不明显。污染鼎盛时, NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 三者浓度分别达到了48.96、68.45和80.55 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别是污染起始阶段的6.29、7.31和7.84倍。

(3)污染期间OC浓度为20.8~60.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,EC浓度变化范围为3.0~7.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,OC浓度高于EC且变化幅度明显偏大,另外, $\text{PM}_{2.5}$ 中碳成分占 $\text{PM}_{2.5}$ 比例与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度呈反比。

(4)污染过程中,各日 $\text{PM}_{2.5}$ 中27种无机金属元素浓度和分别为10.2、22.4、16.0、19.6和8.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其浓度及占 $\text{PM}_{2.5}$ 比例与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度变化趋势相反;各元素均未被富集,表明污染过程中其主要来源于地壳等自然源。

(5) $\text{PM}_{2.5}$ 质量重构结果表明,二次无机转化是此次污染过程的主要原因。

参考文献:

- [1] Ji D S, Li L, Wang Y S, *et al.* The heaviest particulate air-pollution episodes occurred in northern China in January, 2013: insights gained from observation[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **92**: 546-556.
- [2] Liu T T, Gong S L, He J J, *et al.* Attributions of meteorological and emission factors to the 2015 winter severe haze pollution episodes in China's Jing-Jin-Ji area[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**: 2971-2980.
- [3] Tao M H, Chen L F, Xiong X Z, *et al.* Formation process of the widespread extreme haze pollution over northern China in January 2013: implications for regional air quality and climate[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**: 417-425.
- [4] 杨孝文,周颖,程水源,等.北京冬季一次重污染过程的污染特征及成因分析[J].中国环境科学,2016, **36**(3): 679-686.
Yang X W, Zhou Y, Cheng S Y, *et al.* Characteristics and formation mechanism of a heavy winter air pollution event in Beijing[J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(3): 679-686.
- [5] 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.
- [6] 胡明玉,秦凯,白杨,等.2013年12月石家庄一次霾天气过程中的黑炭浓度特征[J].中国环境科学,2015, **35**(9): 2585-2593.
Hu M Y, Qin K, Bai Y, *et al.* Characteristics of black carbon concentration in Shijiazhuang under haze weather conditions during December, 2013[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(9): 2585-2593.
- [7] 曹玲娟,耿红,姚晨婷,等.太原市冬季灰霾期间大气细颗粒物化学成分特征[J].中国环境科学,2014, **34**(4): 837-843.
Cao L X, Geng H, Yao C T, *et al.* Investigation of chemical compositions of atmospheric fine particles during a wintertime haze episode in Taiyuan city[J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(4): 837-843.
- [8] 王珊,廖婷婷,王莉莉,等.西安一次霾重污染过程大气环境特征及气象条件影响分析[J].环境科学学报,2015, **35**(11): 3452-3462.
Wang S, Liao T T, Wang L L, *et al.* Atmospheric characteristics of a serious haze episode in Xi'an and the influence of meteorological conditions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(11): 3452-3462.
- [9] 周敏,陈长虹,乔利平,等.2013年1月中国中东部大气重污染期间上海颗粒物的污染特征[J].环境科学学报,2013, **33**(11): 3118-3126.
Zhou M, Chen C H, Qiao L P, *et al.* The chemical characteristics of particulate matters in Shanghai during heavy air pollution episode in central and eastern China in January 2013[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(11): 3118-3126.
- [10] Zheng J Y, Zhang L J, Che W W, *et al.* A highly resolved temporal and spatial air pollutant emission inventory for the Pearl River Delta region, China and its uncertainty assessment[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(32): 5112-5122.
- [11] Chen L W A, Watson J G, Chow J C, *et al.* Wintertime particulate pollution episodes in an urban valley of the western US: a case study[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(6): 10051-10064.
- [12] Wang H, Xu J Y, Zhang M, *et al.* A study of the meteorological causes of a prolonged and severe haze episode in January 2013 over central-eastern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**: 146-157.
- [13] Qin Y M, Li Y J, Wang H, *et al.* Particulate matter (PM) episodes at a suburban site in Hong Kong: evolution of PM characteristics and role of photochemistry in secondary aerosol formation[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(22): 14131-14145.
- [14] Huang K, Zhuang G, Lin Y, *et al.* Typical types and formation mechanisms of haze in an eastern Asia megacity, Shanghai[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(1): 105-124.
- [15] Hua Y, Cheng Z, Wang S X, *et al.* Characteristics and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ during a fall heavy haze episode in the Yangtze River Delta of China[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**: 380-391.
- [16] Hou B, Zhuang G S, Zhang R, *et al.* The implication of carbonaceous aerosol to the formation of haze: revealed from the characteristics and sources of OC/EC over a mega-city in China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3): 529-536.
- [17] Hassan S K, Khoder M I. Chemical characteristics of atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ loads during air pollution episodes in Giza, Egypt[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **150**: 346-355.
- [18] 郑子龙,张凯,陈义珍,等.北京一次混合型重污染过程大气颗粒物元素组分分析[J].环境科学研究,2014, **27**(11): 1219-1226.
Zheng Z L, Zhang K, Chen Y Z, *et al.* Study on elements in

- aerosols during a mixed serious pollution episode in Beijing[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, **27** (11): 1219-1226.
- [19] Li Y X, Wang Y, Li Y, *et al.* Characteristics and potential sources of atmospheric particulate mercury in Jinan, China[J]. Science of the Total Environment, 2017, **574**: 1424-1431.
- [20] 张敬巧, 王淑兰, 罗达通, 等. 聊城市冬季 PM_{2.5} 及水溶性离子污染特征及来源分析[J]. 环境科学研究, DOI:10.13198/j.issn.1001-6929.2017.04.22.
- Zhang J Q, Wang S L, Luo D T, *et al.* Characterization and source analysis of PM_{2.5} and water-soluble ions during winter in Liaocheng city[J]. Research of Environmental Sciences, DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2017.04.22.
- [21] Okuda T, Kato J, Mori J, *et al.* Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols [J]. Science of the Total Environment, 2004, **330**(1-3): 145-158.
- [22] Truex T J, Pierson W R, McKee D E. Sulfate in diesel exhaust [J]. Environmental Science & Technology, 1980, **14** (9): 1118-1121.
- [23] Yao X H, Chan C K, Fang M, *et al.* The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(26): 4223-4234.
- [24] Ye B M, Ji X L, Yang H Z, *et al.* Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(4): 499-510.
- [25] Aldabe J, Elustondo D, Santamaría C, *et al.* Chemical characterisation and source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain) [J]. Atmospheric Research, 2011, **102**(1-2): 191-205.
- [26] 张敬巧, 王淑兰, 高健, 等. 合肥市郊夏季 PM₁₀ 浓度及其与能见度的关系[J]. 环境科学研究, 2012, **25**(8): 864-869.
- Zhang J Q, Wang S L, Gao J, *et al.* Observation study on PM₁₀ concentration and its relationship with visibility in Hefei suburban area in summer[J]. Research of Environmental Sciences, 2012, **25**(8): 864-869.
- [27] 李英红, 谭吉华, 饶志国, 等. 兰州市大气细颗粒物中水溶性离子的污染特征[J]. 环境化学, 2016, **35** (9): 1799-1807.
- Li Y H, Tan J H, Rao Z G, *et al.* Pollution characteristics of water soluble ions in atmospheric fine particles in Lanzhou[J]. Environmental Chemistry, 2016, **35**(9): 1799-1807.
- [28] 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 等. 2012~2013 年间北京市 PM_{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 768-773.
- Yang D Y, Liu B X, Zhang D W, *et al.* Correlation, seasonal and temporal variation of water-soluble ions of PM_{2.5} in Beijing during 2012-2013[J]. Environmental Science, 2015, **36**(3): 768-773.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] Pachauri T, Singla V, Satsangi A, *et al.* Characterization of carbonaceous aerosols with special reference to episodic events at Agra, India[J]. Atmospheric Research, 2013, **128**: 98-110.
- [32] Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, *et al.* Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SIVAQS/AUSPEX [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30** (12): 2079-2112.
- [33] 刘新民, 邵敏, 曾立民, 等. 珠江三角洲地区气溶胶中含碳物质的研究[J]. 环境科学, 2002, **23** (S1): 54-59.
- Liu X M, Shao M, Zeng L M, *et al.* Study on EC and OC compositions of ambient particles in Pearl River Delta region[J]. Environmental Science, 2002, **23** (S1): 54-59.
- [34] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [35] Sillanpää M, Hillamo R, Saarikoski S, *et al.* Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe[J]. Atmospheric Environment, 2006, **40** Suppl 2: 212-223.
- [36] 刘保献, 杨懂艳, 张大伟, 等. 北京城区大气 PM_{2.5} 主要化学组分构成研究[J]. 环境科学, 2015, **36** (7): 2346-2352.
- Liu B X, Yang D Y, Zhang D W, *et al.* Chemical species of PM_{2.5} in the urban area of Beijing[J]. Environmental Science, 2015, **36** (7): 2346-2352.
- [37] Xing L, Fu T M, Cao J J, *et al.* Seasonal and spatial variability of the OM/OC mass ratios and high regional correlation between oxalic acid and zinc in Chinese urban organic aerosols [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13** (8): 4307-4318.

CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China	HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)
Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province	LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (3976)
Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai	YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, <i>et al.</i> (3987)
Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province	SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (3995)
Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (4002)
Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Summer and Winter in Ji'nan City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4014)
PM _{2.5} Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City	ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (4026)
Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer	WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (4034)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng	YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, <i>et al.</i> (4042)
Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, <i>et al.</i> (4051)
Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City	MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, <i>et al.</i> (4060)
Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face	LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, <i>et al.</i> (4070)
Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing	LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, <i>et al.</i> (4078)
Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment	GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, <i>et al.</i> (4086)
Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads	GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, <i>et al.</i> (4096)
Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River	 ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, <i>et al.</i> (4105)
Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions	XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, <i>et al.</i> (4114)
Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring	LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4122)
Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin	WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, <i>et al.</i> (4132)
Characteristics and Genesis of NO ₃ Type Water in Shallow Groundwater in Liujiang Basin	XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (4142)
Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution	 ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)
Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir	 ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, <i>et al.</i> (4161)
Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment	 LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment	HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (4179)
Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin	LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-liang, <i>et al.</i> (4189)
Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China	NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, <i>et al.</i> (4199)
Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu	CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4206)
Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater	WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, <i>et al.</i> (4215)
Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China	HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (4222)
Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes	HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)
Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification	ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, <i>et al.</i> (4236)
Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network	YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, <i>et al.</i> (4242)
Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process	WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, <i>et al.</i> (4249)
Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate	HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (4257)
Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O ² and A/O/H/O Processes	WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, <i>et al.</i> (4265)
Effects of Long-term Side Stream Extracton on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System	YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, <i>et al.</i> (4274)
Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A ² /O Process	ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, <i>et al.</i> (4281)
Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process	CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, <i>et al.</i> (4289)
Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB)	SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, <i>et al.</i> (4294)
Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification	AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, <i>et al.</i> (4302)
Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage	LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, <i>et al.</i> (4310)
Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi	SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, <i>et al.</i> (4317)
Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar	LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, <i>et al.</i> (4327)
Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System	LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4338)
Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite	 XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, <i>et al.</i> (4348)
Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves	ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, <i>et al.</i> (4359)
Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms	HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, <i>et al.</i> (4366)
Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment	 LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (4375)
Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis	JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, <i>et al.</i> (4385)