

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琚(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文辉, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张风雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	
《环境科学》征稿简则(5039)	
信息(4782, 4979, 5056)	

武汉市 PM_{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析

张会涛¹, 田瑛泽^{1*}, 刘保双¹, 杨佳美¹, 郁佳², 宫攀², 吴建会¹, 张裕芬¹

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300350; 2. 武汉市环境监测中心, 武汉 430015)

摘要: 颗粒物化学组分特征对于分析污染来源及成因具有较好的指示意义, 能够为城市制定颗粒物源的有效管控提供基础数据支撑. 本研究采集和分析了武汉市4个季节8个受体点位的PM_{2.5}浓度及其化学组分数据. 结合各点位组分特征及周边污染源分布情况, 通过聚类分析讨论PM_{2.5}化学组分的时空分布特征. 结果表明, 武汉市PM_{2.5}年平均浓度为70.7 μg·m⁻³, 其中冬季PM_{2.5}浓度(103.1 μg·m⁻³)显著高于其它季节, 秋季浓度最低(52.4 μg·m⁻³). 从空间分布来看, 东湖高新、沌口新区和青山钢花站点的PM_{2.5}浓度显著高于其它站点. 武汉市PM_{2.5}主要的化学组分为OC和SO₄²⁻, 占比分别为15.4%和14.2%. OC浓度表现为冬季最高, 除了与不利的气象条件有关外, 还可能受到周边区域传输的影响; 而SO₄²⁻浓度夏季最高, 具有较强的SO₂二次转化. 武汉市OC/EC年均比值为2.80, 其中冬、春季小于夏、秋季; 物质重构结果表明无机盐(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺)和有机物(OM)是PM_{2.5}中的主要物质, 占比分别为32.34%和20.44%; 工业燃煤源及机动车源可能是武汉市环境受体中PM_{2.5}主要贡献源. 基于受体组分特征的聚类分析可见, 武汉市8个站点可分为3类: 其中汉阳月湖、灰霾超站、东湖梨园和黄陂区站为一类, 主要特征是各站点组分浓度均较低; 沌口新区与青山钢花为一类, NO₃⁻和NH₄⁺组分浓度较高; 东湖高新与吴家山为一类, 该两个站点不仅工业源污染较重, 机动车及扬尘污染也有较大的贡献.

关键词: PM_{2.5}; 组分特征; 时空分布; 聚类分析; 武汉

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-4764-10 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201904069

Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM_{2.5} in Wuhan

ZHANG Hui-tao¹, TIAN Ying-ze^{1*}, LIU Bao-shuang¹, YANG Jia-mei¹, YU Jia², GONG Pan², WU Jian-hui¹, ZHANG Yu-fen¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China; 2. Wuhan Environmental Monitoring Center Station, Wuhan 430015, China)

Abstract: The characteristics of chemical components of particulate matter are good indicators for analyzing sources and causes of pollution. The spatial and temporal distribution characteristics of particulate matter can reflect regional pollution problems in urban development, providing a basic dataset to support effective control of particulate matter sources. We collected PM_{2.5} and analyzed its concentration and chemical components at eight sites during different seasons. The results indicated that the average concentration of PM_{2.5} in Wuhan reached 70.7 μg·m⁻³. The concentration of PM_{2.5} in winter (103.1 μg·m⁻³) was significantly higher than that of other seasons, and the lowest concentration was in autumn (52.4 μg·m⁻³). The concentrations of PM_{2.5} in Donghu Gaoxin, Zhuankou New Area, and Qingshan Ganghua Station were significantly higher than those at the other sites. The main chemical components in PM_{2.5} were OC and SO₄²⁻, accounting for 15.4% and 14.2%, respectively. The OC concentration was the highest in winter, whereas SO₄²⁻ concentration was the highest in summer. The average annual OC/EC ratio was up to 2.80, lower in winter and spring, and higher in summer and autumn. Material reconstruction showed that secondary particles and organic matter (OM) were major substances, accounting for 32.34% and 20.44% of PM_{2.5} mass, respectively. Coal combustion and vehicle exhaust might be the main contributors to ambient PM_{2.5}. The highest fractions for OM were at the Wujiashan and Donghu Gaoxin sites, whereas the fraction of secondary particles was higher at each site, suggesting that secondary pollution had obvious regional characteristics in Wuhan. Cluster analysis based on the characteristics of chemical components showed that the eight sites were divided into three clusters: ① Hanyang Yuehu, Haze, Donghu Liyuan, and Huangpi sites, where the main characteristics were that the concentrations of components at each point were low; ② Zhuankou New Area and Qingshan Ganghua, which were characterized by higher nitrogen components; and ③ Donghu Gaoxin and Wujiashan, where not only industrial sources were heavily polluted in Wuhan, but also motor vehicles and dust pollution greatly contributed.

Key words: PM_{2.5}; chemical component; spatial and temporal distribution; cluster analysis; Wuhan

收稿日期: 2019-04-08; 修订日期: 2019-05-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项

作者简介: 张会涛(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染防治, E-mail: 335363263@qq.com

* 通信作者, E-mail: tianyingze@hotmail.com

$\text{PM}_{2.5}$ 是指环境空气中空气动力学当量直径小于等于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒物, 也称细颗粒物^[1]. $\text{PM}_{2.5}$ 可以对大气能见度及人类健康造成很严重的影响^[2]. 长期暴露其中可以导致肺-呼吸系统和心脑血管疾病, 甚至死亡^[3]. 因此, 近年来 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分特征及来源的研究越来越受到关注^[4,5].

$\text{PM}_{2.5}$ 主要由水溶性离子、碳组分及化学元素等组成^[6~8]. $\text{PM}_{2.5}$ 浓度及其化学组分的时空特征反映了其时间变化和空间分布特征, 研究时空变化规律对把握城市和区域整体污染水平, 进而科学制定污染防治措施, 指导人们生产生活都有重要意义^[9]. 大气颗粒物浓度有空间同质性和异质性, 不同的城市功能区, 其大气颗粒物污染特征有差异; 在城区和郊区, 大气颗粒物污染特征也有较大的差异^[10,11]. 颗粒物组分时空分布规律能够更好地表征颗粒物污染特征, 对污染来源及成因都有较好地指示意义.

武汉是中国华中地区的中心城市, 是长江经济带的 3 个超大城市之一, 同时也是 $\text{PM}_{2.5}$ 污染较为严重地区^[12,13]. 近年来, 武汉市 $\text{PM}_{2.5}$ 的研究主要集中在 $\text{PM}_{2.5}$ 的化学组成^[14~16]及来源解析^[17,18]等方面. 对武汉市灰霾超站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的研究发现^[5], 武汉市大气存在较强的 SO_2 向 SO_4^{2-} 、 NO_2 向 NO_3^- 转化的二次过程. 对武汉市特殊时段 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分的研究发现^[15], 春节期间烟花爆竹燃放对离子组成有强影响. 可以看出, 相关报道的研究区域和时段主要是集中在个别站点和特殊污染时段, 从空间代表性和时间代表性上仍然不足以全面反映武汉市的大气污染特征. 本文于武汉市 8 个站点、分春夏秋冬 4 个季节, 研究 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度及其化学组分的空间分布特征, 以期更好地反映城市发展中的污染特征及问题, 并为城市颗粒物源的有效管控提供数据支撑.

1 材料与方法

1.1 采样时间

根据武汉市气象要素的季节变化特征、环境空气中各主要污染物浓度水平的季节分布特征等, 本研究于 2017 年 3~4 月(春)、2016 年 8 月(夏)、2016 年 10~11 月(秋)和 2016 年 12 月~2017 年 1 月(冬)这 4 个季节采集环境受体 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 每个季节采集 10 d 样品, 每天的采样时长为 22 h(上午 11:00~次日 09:00), 并同步采集平行和空白样品. 共采集样品 1 388 个, 其中有效样品 1 369 个. 每次采样均确认滤膜及仪器各项性能指标正常, 各站点仪

器在同一时间开机, 进行同步采样.

1.2 采样站点

结合武汉市自然地理、气象等综合环境因素以及工业布局、人口分布等社会经济特点^[19], 依托武汉市国控监测点, 选择的 8 个采样站点分别为: 灰霾超站、汉阳月湖、青山钢花、东湖高新、吴家山、东湖梨园、沌口新区和黄陂区站, 如图 1, 采样站点的位置和周边情况如表 1 所示.



图 1 采样站点分布示意

Fig. 1 Map of the sampling sites in Wuhan

1.3 采样仪器及滤膜

综合各技术规范要求, 并考虑样品分析需求, 采样仪器使用武汉天虹 (TH-16A) 型四通道大气颗粒物智能采样仪, 切割粒径为 $2.5\ \mu\text{m}$ 和 $10\ \mu\text{m}$; 采样滤膜使用 47 mm 的聚丙烯滤膜和石英滤膜, 聚丙烯膜用于无机元素分析, 石英膜用于碳和离子组分分析.

1.4 化学分析

$\text{PM}_{2.5}$ 分析项目包括质量分析、元素分析、水溶性离子及碳组分分析, 具体见表 2.

样品在初重称量前进行烘干处理, 样品于温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, 湿度为 $(50 \pm 5)\%$ 恒温恒湿的室内平衡 24 h 后进行称量. 每个样品至少平行称量 2 次, 且两次称量的差值不能大于 $0.000\ 004\ \text{g}$, 否则重新称量. 研究采用 Thermo iCAP 7000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析颗粒物样品中 Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ba 和 Pb 等 17 种元素浓度^[4]. 使用 Thermo ICS-900 型离子色谱仪检测 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 F^- 等共 9 种水溶性离子的质量浓度. 阴离子分析柱、保护柱型号分别为

表 1 受体采样站点置和周边情况

Table 1 Location and periphery of the receptor sampling site				
站点	行政区划	功能区	经纬度	周边情况
东湖高新	东湖高新区	商住混合区	114°23'33.05" E, 30°27'40.26" N	周围是高楼, 南面有一处建筑工地
吴家山	东西湖区	商住混合区	114°7'43.0" E, 30°38'02.6" N	周围大多为住宅小区
青山钢花	青山区	工业、住宅混合区	114°21'52.56" E, 30°37'18.2" N	周围有大量的工业区, 有国电青山热电有限公司和武钢烧结厂 3 烧车间等
东湖梨园	武昌区	风景区	114°22'3.6" E, 30°33'30.3" N	紧邻东湖风景区
沌口新区	汉阳区	科技园区	114°9'23.6" E, 30°28'57.0" N	紧邻硃山湖大道, 南侧 500 m 处为海特科技园, 北侧有两家橡胶制品公司, 一家医药公司以及新能源汽车产业园
汉阳月湖	汉阳区	风景区	114°15'10.40" E, 30°33'28.8" N	紧邻汉阳琴台路月湖公园
黄陂区站	黄陂区	商住混合区	114°22'8.69" E, 30°53'4.15" N	周围为商业、住宅、政府单位, 邻近南德国际三期项目、黄陂区档案馆和前川街定远村还建小区等建筑工地, 西北方向 2 km 为黄陂前川工业园和新城工业园机电产业园等
灰霾超站	江岸区	商住混合区	114°16'20.1"E, 30°36'24.97" N	周围主要为商业区和住宅区

表 2 样品分析

Table 2 Details of sample analysis		
样品分析	仪器	分析物质类别
质量分析	Mettler Toledo MX5 型百万分之一天平	采样前后膜的质量
碳组分分析	DRI2001A 型热光碳分析仪	有机碳(OC)和元素碳(EC)
离子分析	Thermo ICS-900 型离子色谱仪	阳离子: Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺ 等; 阴离子: SO ₄ ²⁻ 、Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 和 F ⁻ 等
元素分析	Thermo iCAP 7000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 ICP-AES	Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ba 和 Pb 等元素

AS22 和 AG22, 阳离子分析柱、保护柱型号分别为 CS12A 和 CG12A. 采用美国沙漠所(DRI)质量控制标准, 每测定 10 个样品复检 1 个, 各分析项目测定值的相对误差(RE) < 20%, 相对标准偏差(RSD) < 5%, 满足分析方法要求^[5].

1.5 方法

1.5.1 聚类分析

聚类分析即按照事物间的相似性进行分类, 使得同类对象间相似性最大, 不同类之间相似性最小, 是探究污染物来源与演化性质的统计方法^[20]. 聚类能够分析区域间的污染特征, 揭示不同站点间污染的相似性与关联性^[21,22]. K-means 聚类方法也称快速聚类, 是一种应用广泛的经典聚类算法, 将数据看成 K 维空间上的点, 以欧式距离作为测度个体“亲疏程度”的指标, 欧式距离的大小反映了个体之间的相似度关系^[23]. 其中, 欧式距离公式为:

$$d_{ij} = \left[\sum_{i=1}^m |x_{ii} - x_{ji}|^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

本研究使用 SPSS Statistics 22 统计软件, 采用 K-means 聚类方法进行聚类分析.

1.5.2 富集因子法

富集因子法(EF)^[24]是表征颗粒物所含元素在大气中富集程度的经典模型, 通过以土壤为参比介

质来评价某种元素在颗粒物中的富集程度, 从而判断元素的自然源或人为源属性^[14]. 某种元素富集因子的数学表达式为:

$$EF_i = \frac{(c_i/c_{Fe})_{PM_{2.5}}}{(c_i/c_{Fe})_{soil}} \quad (2)$$

式中, 以湖北省的土壤为参比介质^[25], 以 Fe 为参比元素. 若 $EF_i > 10$ 表明元素 i 被富集, 主要来源于人为源; 若 $5 < EF_i < 10$, 表明人为源对元素 i 有显著贡献; 若 $EF_i < 1$, 则元素主要来源于土壤.

1.5.3 物质重构

物质重构是通过间接计算颗粒物化学组成得到主要构成物质和占比, 重构得到的质量可以与称量的颗粒物浓度比较, 同时可以检验实验分析结果^[26]. 将 PM_{2.5} 中的化学组分分为 5 类^[27,28]: 矿物尘(MIN)、微量元素(TE)、有机物(OM)、元素碳(EC)和无机盐(SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻); 其中矿物尘(MIN)是地壳元素氧化物质量浓度之和,

$$\begin{aligned} MIN = & 1.89 \times Al + 2.14 \times Si + 1.4 \times Ca + \\ & 1.43 \times Fe + 1.67 \times Ti + 1.2 \times K + \\ & 1.66 \times Mg \end{aligned} \quad (3)$$

微量元素(TE)为除地壳元素和海盐元素以外的所有微量元素之和; 有机物(OM)由 OC 乘以系数 1.4 得到^[29]; 元素碳(EC)和无机盐(SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻)为直接分析得到的数据.

1.5.4 SOC 估算方法

有机碳(OC)可分为一次有机碳(POC)和二次有机碳(SOC)^[30]. 根据 Castro 等的研究^[31], 利用 EC-示踪方法对武汉市 SOC 浓度进行估算. 公式如下:

$$\text{SOC} = \text{TOC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min} \quad (3)$$

式中, TOC 为总有机碳, $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 为最小的 OC/EC 值. 估算过程中 $(\text{OC}/\text{EC})_{\min}$ 的值由不同 OC/EC 分位数下对应 OC 和 EC 的相关性决定^[32]. OC/EC 的 10% 分位数下对应的比值最低, 且 OC 和 EC 相关性最高, 说明其为最小比值. 利用上述方法得到的最小比值为: 春季 (1.29)、夏季 (2.24)、秋季 (2.21) 和冬季 (1.7).

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 浓度时空变化特征

采样期间, 武汉市 PM_{2.5} 平均浓度为 70.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, PM_{2.5} 污染比较严重^[33~36]. 武汉市 PM_{2.5} 各季节的浓度如图 1 所示, 其浓度变化表现为冬季 (103.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 春季 (63.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 夏季 (57.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 秋季 (52.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 冬季浓度最高, 春、夏、秋季浓度相差不大. 与其它季节相比, 冬季平均风速最小 (春季 1.9 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、夏季 2.0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、秋季 1.8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和冬季 1.4 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), 边界层高度较低, 导致大气扩散条件较差^[37]; 冬季较高的 PM_{2.5} 浓度还可能受到周边区域传输的影响, 后向轨迹分析表明东和东北两个方向占气流轨迹的 80% 以上^[14,16].

从空间分布来看, 东湖高新、沌口新区和青山钢花站点的 PM_{2.5} 浓度显著高于其他站点 (t 检验, $P < 0.01$), 分别为: 73.6、72.9 和 72.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (图 2), 可能与这些站点周边工业源的排放密切相关 (表 1). 相比而言, 汉阳月湖和黄陂区站 PM_{2.5} 浓度较低, 分别为 67.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 64.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 这与汉阳月湖站位于月湖公园内部, 黄陂区站位于郊区, 附近工业排放较低是有关的 (表 1). 另外, 除沌口新区站秋季 PM_{2.5} 浓度略高于夏季以外, 其余 7 个站点均表现为冬季 > 春季 > 夏季 > 秋季. 各站点浓度与全市平均水平在季节性变化方面一致性较高.

2.2 PM_{2.5} 化学组分的时空变化特征

2.2.1 季节变化特征分析

武汉市全年 PM_{2.5} 中主要化学组分浓度及质量分数见图 3. 可以看出, PM_{2.5} 的主要组分是 OC、SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻ 和 EC, 浓度分别为 10.3、9.2、6.7、6.6 和 4.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 PM_{2.5} 的质量分数分别

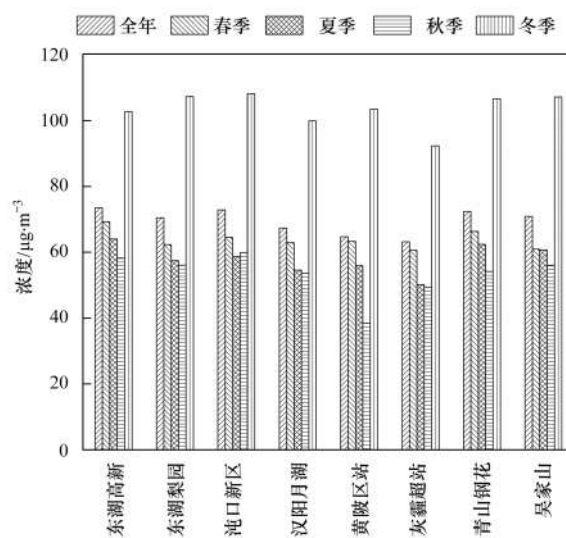


图 2 各站点 PM_{2.5} 浓度全年和四季平均值

Fig. 2 PM_{2.5} concentrations at different sites during different seasons

为: 15.4%、14.2%、9.1%、7.8% 和 6.3%. OC 和 SO₄²⁻ 的浓度显著高于其他组分 (t 检验, $P < 0.01$). 从季节变化方面来看, OC、NH₄⁺、NO₃⁻ 和 EC 浓度均表现为冬季最高, 除了与不利的气象条件有关^[38], 还可能受到周边区域传输的影响^[14]; 而 SO₄²⁻ 浓度表现为夏季最高, 同时硫氧化率 (SOR) 在夏季最高 (0.6), 说明武汉市夏季具有较强的 SO₂ 二次转化. OC 主要来自于燃煤工业以及机动车等的排放^[30], SO₄²⁻ 主要来自人为排放的 SO₂ 的二次转化生成^[39,40], 对于武汉市来说, 燃煤工业以及机动车等可能是 PM_{2.5} 的重要来源^[12].

武汉市 PM_{2.5} 中的 NO₃⁻/SO₄²⁻ 平均值为 0.72, 其中夏季 NO₃⁻/SO₄²⁻ 比值 (0.11) 显著低于冬季 (1.27) (t 检验, $P < 0.01$), 这可能与夏季温度较高 NO₃⁻ 易于分解和较高 SO₄²⁻ 二次转化生成密切相关. 利用 OC/EC 值一定程度可判断碳气溶胶的来源, 机动车尾气、燃煤和生物质燃烧的 OC/EC 比值分别为 1.0~4.2、2.5~10.5 和 8.1~12.7^[41]. 武汉市区 PM_{2.5} 中的 OC/EC 比值平均为 2.8, 也说明武汉市细颗粒物主要受到工业燃煤以及机动车排放的影响较为明显. 有研究表明, 当 OC/EC 大于 2.0 说明存在 SOC 生成现象^[41], 本研究使用 EC-示踪方法估算了武汉市不同季节 SOC 的浓度. 计算得到 SOC 四季浓度分别为春季 (2.22 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、夏季 (2.02 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、秋季 (2.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和冬季 (4.22 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 这可能与冬季 OC 排放增加的同时有机气态污染物也会增加, 在不利气象因素的影响下, 容易造成 SOC 的生成和累积有关^[42].

地壳元素 Si 和 Ca 的浓度分别为 1.88 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1.86 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占比分别为 3.34% 和 3.03%, 同

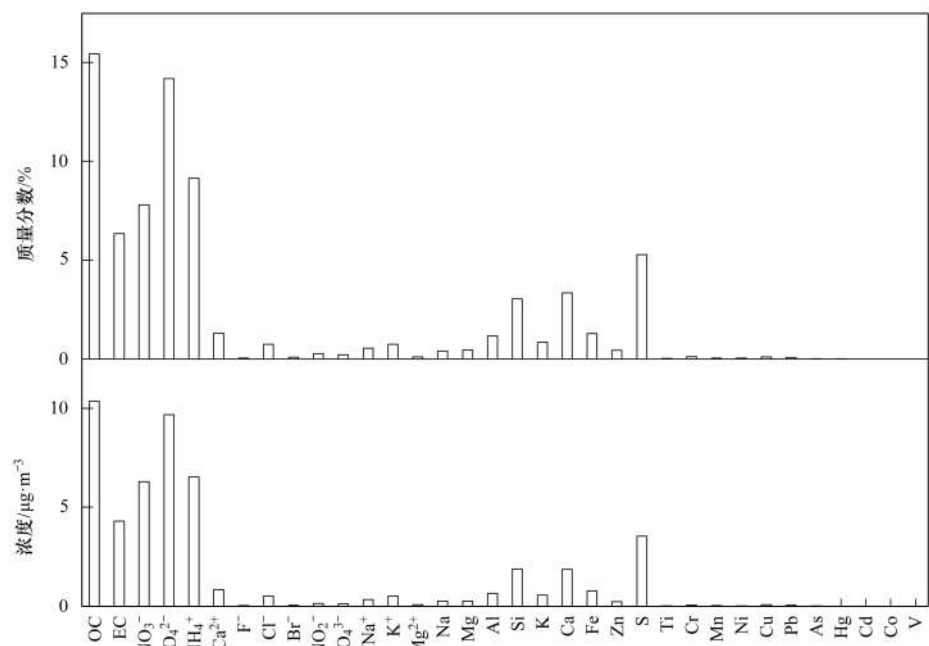


图3 全年PM_{2.5}中化学组分浓度及质量分数

Fig. 3 Annual mean concentration and fractions of chemical components in PM_{2.5}

时 Si 的含量和占比在春季均是最高,说明武汉扬尘污染特别是在春季贡献率较高. Fe、Mg、Al、K、Na 和 Zn 等元素的浓度在 0.20~0.90 μg·m⁻³ 之间,其他金属元素(Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、As 和 Pb 等)的浓度均低于 0.10 μg·m⁻³. Fe、Mg、Al、K、Na 和 Zn 等元素的占比在 0.20%~1.30% 之间,其他金属元素(Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、As 和 Pb)的占比均低于 0.20%. 从富集因子的计算结果看, Ti、Al、V、K、Mg、Na、Mn 和 Co 等元素的 EF 值均在 5 以下,说明这些元素主要来源于土壤; Ca、Ni、Cr、As、Pb、Zn、Cu、Cd 和 Hg 等元素的 EF 值均在 20 以上,表明这些元素主要来源于人为源,例如建筑施工活动和工业排放等,这与张帆^[14]对武汉市 PM_{2.5} 的研究结果基本一致.

根据化学组分进行了物质重构,重构后与采样实测的 PM_{2.5} 浓度相关系数(r^2)达到 0.85(图 4),重构的质量解释了实测 PM_{2.5} 质量的 74.09%,可见测定基本包括了 PM_{2.5} 中的主要部分. 重构后无机盐(SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 NO₃⁻)、有机物(OM)、矿物尘(MIN)、元素碳(EC)和微量元素(TE)在 PM_{2.5} 中的占比分别为 32.34%、20.44%、14.54%、6.10% 和 0.67%. 无机盐(SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻)的含量显著高于其它物质(t 检验, $P < 0.01$). 无机盐(SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 NO₃⁻)的来源除了污染源的一次排放以外,燃煤工业以及机动车等排放的 SO₂ 和 NO_x 等气态前体物的二次转化^[27]也有相当大的贡献.

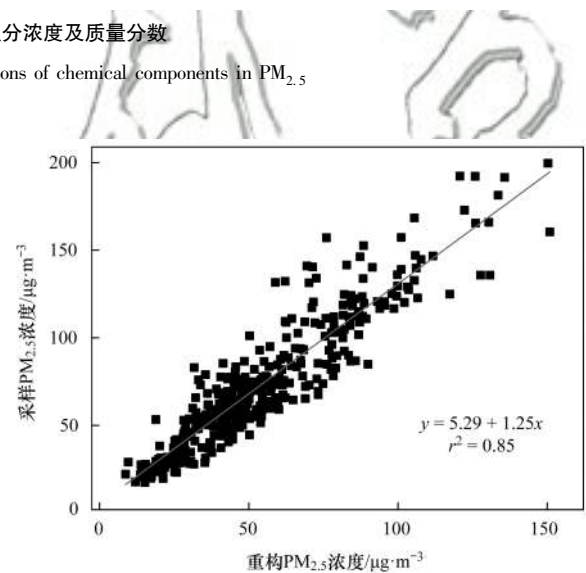


图4 PM_{2.5} 浓度和重构结果线性分析

Fig. 4 Comparison of reconstructed chemical compositions and PM_{2.5} concentrations

2.2.2 空间变化特征

结合各站点 PM_{2.5} 中水溶性离子和碳组分质量分数和质量浓度(图 5)以及质量重构主要组分的占比(图 6)可以看出,东湖高新站和吴家山站的 OC 和 SO₄²⁻ 的质量分数和浓度均显著高于其它站点(t 检验, $P < 0.01$), SO₄²⁻/NO₃⁻ 和 OC/EC 的值是所有站点中最大的,同时这两个站点的有机物(OM)占比也是最高的,该两个站点所属的东湖新区和东西湖区是武汉工业园区布局比较密集的行政区,受到燃煤和工业源的影响较大^[43]. 沌口新区站的 NO₃⁻ 质量分数和浓度较高,同时该站点的 NO₃⁻/SO₄²⁻ 值在所有站点中是最小的,可能与该站点靠近公路,机动车排放的影响较大有关. 东湖高新站

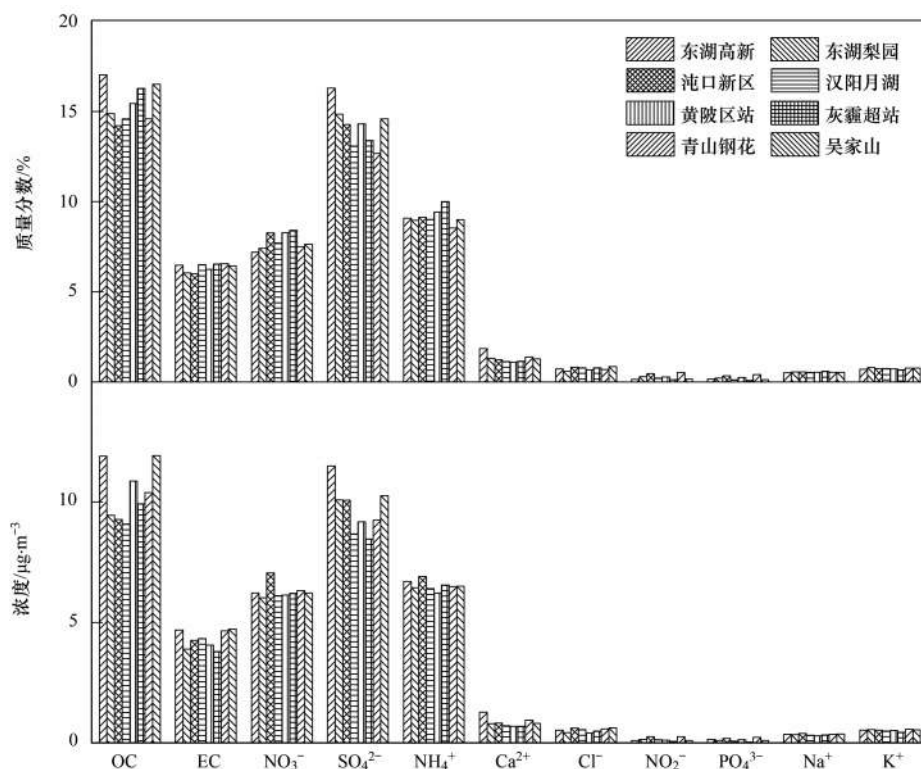
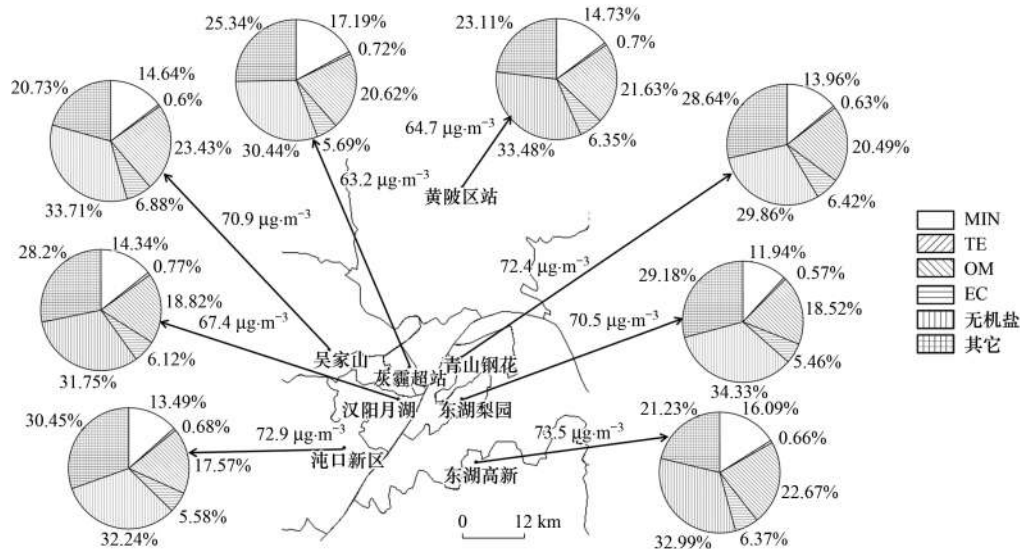
图5 各站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分和水溶性离子全年平均质量分数及浓度

Fig. 5 Annual average concentrations and fractions for carbonaceous species and water-soluble ions at each site

图6 各站点 $\text{PM}_{2.5}$ 质量重构后主要组分占比Fig. 6 Fractions of main components after $\text{PM}_{2.5}$ mass reconstruction at each site

和青山钢花站的 Ca^{2+} 质量分数和浓度明显高于其他站点, 东湖高新站主要受到城市扬尘以及周边工地建筑尘的共同影响^[40,44]; 而青山钢花站颗粒物中的较高浓度的 Ca^{2+} 除受扬尘的影响外, 还可能与附近钢铁企业烧结环节采用旋转喷钙法的脱硫工艺过程有关^[45]. 无机盐的占比在各站点均是最高的(均在 29% 以上), 说明武汉全市 $\text{PM}_{2.5}$ 污染中除受到一次排放的影响外(武汉市工业及电厂煤烟尘中 SO_4^{2-}

和 NH_4^+ 的含量较高^[46]), SO_2 和 NO_x 等气态前体物的二次转化贡献率也较高.

结合各站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中无机元素质量分数和浓度(图 7)以及质量重构主要组分占比(图 6)可以看出, $\text{PM}_{2.5}$ 中 Si、Fe 的质量分数及浓度在东湖高新站点明显高于其它站点, 同时矿物尘(MIN)占比也相当高, 说明东湖高新站受到周边建筑工地及道路交通的综合影响扬尘污染较重; 黄陂区站站点 Al、Si 质量分数显著高于其他站点(t 检验, $P < 0.01$),

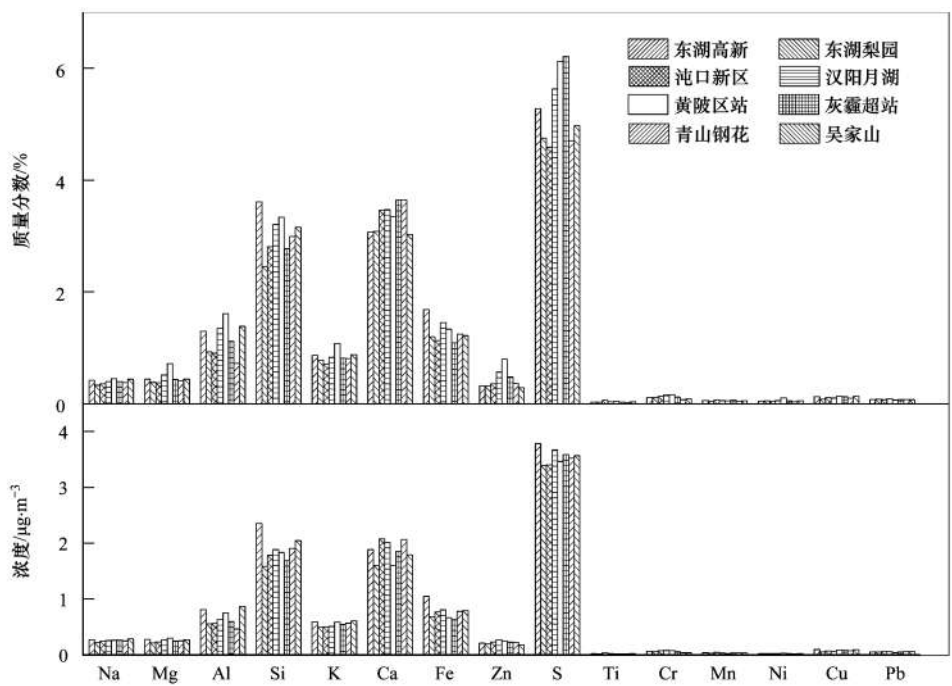


图7 各站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中无机元素全年平均质量分数及浓度

Fig. 7 Annual average concentrations and fractions of elements in $\text{PM}_{2.5}$ at each site

可能与其周边区域建筑工地和裸露地面较多有关(表1). K的质量分数及浓度黄陂区站明显高于其他站点(t 检验, $P < 0.01$), 同时该站点的OC浓度也相对较高, 可能与其处在郊区秋冬季受农村地区生物质燃烧影响有关^[47].

2.3 颗粒物化学组成的聚类分析

为进一步研究武汉市 $\text{PM}_{2.5}$ 中颗粒物化学组成的空间特征, 利用SPSS Statistics 22 软件将8个采样站点的组分浓度进行K-means 聚类分析, 聚类数目由SK 算法^[48] 确定为3类. 聚类结果如表3 所示, 表明

武汉市8个站点中主要有3类 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征, 同一类之间的各站点 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征相似. 其中汉阳月湖、灰霾超站、东湖梨园和黄陂区站为一类, 沌口新区与青山钢花为一类, 东湖高新与吴家山为一类. 聚类分析结果与上文的分析结果较为一致.

利用上述聚类结果将3类站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中各主要组分浓度及占比平均, 得到图8 所示的3类站点组分浓度及占比特征. 可以看出第一类即东湖高新站和吴家山站的OC、EC、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、Al、Si 和 Fe 等在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的浓度与其余两类相比均是最大的,

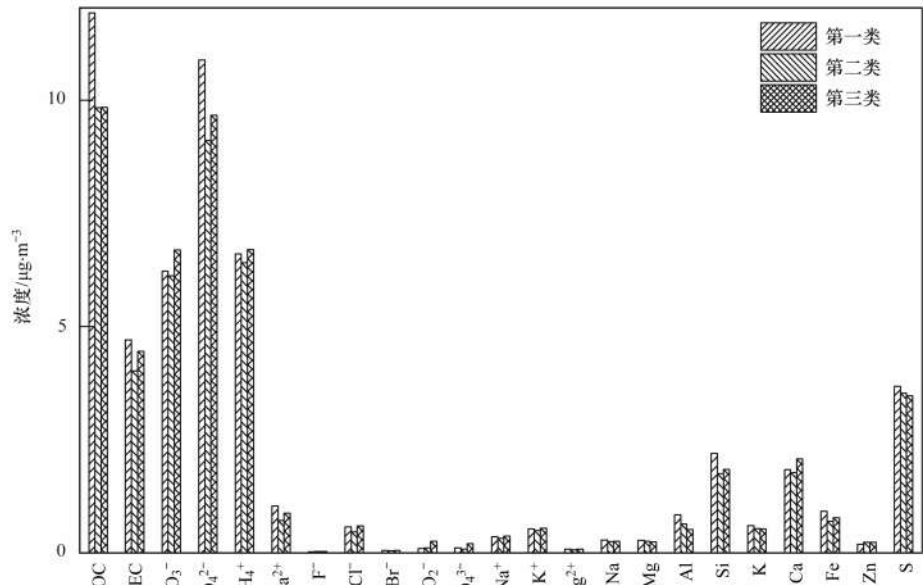


图8 聚类后3类站点组分平均浓度

Fig. 8 Average concentrations of components in the three sites after cluster analysis

表明该两个站点污染特征相似, 周边不仅工业源污染较重, 机动车及建筑施工扬尘也有较大的贡献; 第二类站点即汉阳月湖、灰霾超站、东湖梨园和黄陂区站的多数组分均小于其余两类, 4 个站点中除黄陂区站外均位于武汉市中心城区, 周边环境相对较好, 受工业源和机动车特别是柴油车的影响较小; 第三类即沌口新区站与青山钢花站, 较明显的特征是 NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 等组分的浓度均大于其余两类, 其余组分浓度多处于中间水平, 较高的 NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 组分浓度可能主要受到站点周边交通源和工业源的影响^[5]。

表 3 聚类分析结果

Table 3 Results of cluster analysis

站点	聚类	欧式距离
东湖高新	1	2.74
吴家山	1	2.74
汉阳月湖	2	3.15
灰霾超站	2	2.68
东湖梨园	2	3.99
黄陂区站	2	3.48
沌口新区	3	2.91
青山钢花	3	2.91

3 结论

(1) 采样期间, 武汉市 PM_{2.5} 平均浓度为 70.7 μg·m⁻³, 主要化学组分为 OC、SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻ 和 EC, 占比分别为 15.4%、14.2%、9.1%、7.8% 和 6.3%; 物质重构结果表明, PM_{2.5} 中主要的化学组分为无机盐、有机物和矿物尘, 占比分别为 32.34%、20.44% 和 14.54%。武汉市 PM_{2.5} 污染主要受到工业及机动车排放的影响, 扬尘的影响也不容忽视。

(2) 从季节变化来看, 武汉市 PM_{2.5} 污染冬季最重, 不仅 PM_{2.5} 浓度高, PM_{2.5} 中的主要组分 OC、EC 和 NO₃⁻ 等也是四季最高的, 主要受风速小、大气扩散条件差以周边区域传输的影响; 春季 PM_{2.5} 污染的特征表现为地壳类元素含量较高, 扬尘的贡献较大; 夏季 SO₄²⁻ 和硫酸化率 (SOR) 是最高的, SO₂ 二次转化对 PM_{2.5} 的贡献较高。

(3) 从空间分布来看, 根据 PM_{2.5} 浓度及其化学组分的差异可以将 8 个采样站点聚类分为 3 类, 分类结果与各站点所处的位置环境及周边工业源的分布密切相关。第一类站点的 OC、EC、SO₄²⁻、Ca²⁺、Al、Si、Fe 等在 PM_{2.5} 中的浓度与其余两类相比是最大的, 站点周边不仅工业源污染较重, 机动车及建筑施工扬尘也有较大的贡献; 第二类站点的多数组

分浓度均小于其余两类, 周边环境相对较好, 受工业源和机动车影响较小; 第三类站点较明显的特征是 NO₃⁻、NH₄⁺ 等组分的浓度大于其余两类, 可能主要受到站点周边交通源和工业源的影响。

参考文献:

- [1] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [2] 谢元博, 陈娟, 李巍. 雾霾重污染期间北京居民对高浓度 PM_{2.5} 持续暴露的健康风险及其损害价值评估[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 1-8.
Xie Y B, Chen J, Li W. An assessment of PM_{2.5} related health risks and impaired values of Beijing residents in a consecutive high-level exposure during heavy haze days[J]. Environmental Science, 2014, 35(1): 1-8.
- [3] 潘小川. 关注中国大气灰霾(PM_{2.5})对人群健康影响的新常态[J]. 北京大学学报(医学版), 2015, 47(3): 377-379.
- [4] 徐少才, 王静, 吴建会, 等. 青岛市 PM_{2.5} 化学组分特征及综合来源解析[J]. 中国环境监测, 2018, 34(4): 44-53.
Xu S C, Wang J, Wu J H, et al. Characterization of chemical composition and comprehensive source apportionment of PM_{2.5} in Qingdao[J]. Environmental Monitoring in China, 2018, 34(4): 44-53.
- [5] 程渊, 吴建会, 毕晓辉, 等. 武汉市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源[J]. 环境科学学报, 2019, 39(1): 189-196.
Cheng Y, Wu J H, Bi X H, et al. Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in ambient PM_{2.5} in Wuhan, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(1): 189-196.
- [6] 吴明, 吴丹, 夏俊荣, 等. 成都冬季 PM_{2.5} 化学组分污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2019, 40(1): 76-85.
Wu M, Wu D, Xia J R, et al. Analysis of pollution characteristics and sources of PM_{2.5} chemical components in Chengdu in winter[J]. Environmental Science, 2019, 40(1): 76-85.
- [7] 王占山, 李云婷, 刘保献, 等. 北京市 PM_{2.5} 化学组分特征[J]. 生态学报, 2016, 36(8): 2382-2392.
Wang Z S, Li Y T, Liu B X, et al. Chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing[J]. Acta Ecologica Sinica, 2016, 36(8): 2382-2392.
- [8] 贾海红, 王祖武, 张瑞荣. 关于 PM_{2.5} 的综述[J]. 污染防治技术, 2003, 16(4): 135-138.
Jia H H, Wang Z W, Zhang R R. Summarization of PM_{2.5}[J]. Pollution Control Technology, 2003, 16(4): 135-138.
- [9] 焦利民, 许刚, 赵素丽, 等. 武汉 PM_{2.5} 时空特征分析[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(9): 70-74.
Jiao L M, Xu G, Zhao S L, et al. Analyzing temporal and spatial variability of PM_{2.5} concentration in Wuhan[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(9): 70-74.
- [10] 刘检琴. 长沙市主城区与城郊大气污染物时空分布特征研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2016.
- [11] Rimetz-Planchon J, Perdrix E, Sobanska S, et al. PM₁₀ air quality variations in an urbanized and industrialized harbor[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(31): 7274-7283.
- [12] 成海容, 王祖武, 冯家良, 等. 武汉市城区大气 PM_{2.5} 的碳组分与源解析[J]. 生态环境学报, 2012, 21(9): 1574-1579.
Cheng H R, Wang Z W, Feng J L, et al. Carbonaceous species composition and source apportionment of PM_{2.5} in urban atmosphere of Wuhan[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(9): 1574-1579.

- [13] 张殷俊, 陈曦, 谢高地, 等. 中国细颗粒物(PM_{2.5})污染状况和空间分布[J]. 资源科学, 2015, **37**(7): 1339-1346.
- [14] 张帆. 武汉大气 PM_{2.5} 的化学特性及其在典型灰霾过程中的污染特征[D]. 武汉: 武汉大学, 2014.
- [15] 王明毅, 吴洪波. 武汉城区春节 PM_{2.5} 中水溶性无机离子污染特征[J]. 环境科学与技术, 2016, **39**(6): 80-85, 104.
Wang M Y, Wu H B. Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} during Spring Festival in Wuhan[J]. Environmental Science & Technology, 2016, **39**(6): 80-85, 104.
- [16] 袁畅, 周家斌, 熊鹰, 等. 武汉城区大气 PM_{2.5} 的化学组成特征与区域传输[J]. 环境科学与技术, 2018, **41**(8): 79-86.
Yuan C, Zhou J B, Xiong Y, *et al.* Chemical compositions and long-range transport of PM_{2.5} in downtown area of Wuhan[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **41**(8): 79-86.
- [17] 周家斌, 钱佳, 苑金鹏, 等. 武汉大气 PM_{2.5} 有机组成、季节变化及源解析[A]. 见: 中国矿物岩石地球化学学会第 13 届学术年会论文集[C]. 广州: 中国矿物岩石地球化学学会, 2011.
- [18] 刘立. 东莞/武汉城市大气颗粒物的理化特性与来源解析[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- [19] 武汉市统计局. 2017 武汉统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2017.
- [20] 王振, 余益军, 徐圃青, 等. 基于快速聚类方法分析常州市区 PM_{2.5} 的统计特性[J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 3723-3729.
Wang Z, Yu Y J, Xu P Q, *et al.* Statistical characteristics of urban Changzhou PM_{2.5} based on k-means analysis [J]. Environmental Science, 2016, **37**(10): 3723-3729.
- [21] Chen M, Wang P F, Chen Q, *et al.* A clustering algorithm for sample data based on environmental pollution Characteristics[J]. Atmospheric Environment, 2015, **107**: 194-203.
- [22] Deng M, Liu Q L, Wang J Q, *et al.* A general method of spatio-temporal clustering analysis [J]. Science China Information Sciences, 2013, **56**(10): 1-14.
- [23] 吕正萍, 纪汉霖. 数种基于 SPSS 统计工具的聚类算法效率对比[J]. 软件导刊, 2018, **17**(11): 81-85.
Lv Z P, Ji H L. Three clustering validity analysis based on SPSS [J]. Software Guide, 2018, **17**(11): 81-85.
- [24] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [25] 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.
- [26] 颜鹏, 邹宁, 杨东贞, 等. 两种气溶胶质量重建方法的比较及气溶胶质量闭合研究[J]. 中国科学院研究生院学报, 2007, **24**(5): 661-666.
Yan P, Huan N, Yang D Z, *et al.* The comparison of two aerosol mass reconstruction methods and their application in mass closure study [J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2007, **24**(5): 661-666.
- [27] 张显, 田莎莎, 刘盈盈, 等. 沈阳市采暖期与非采暖期空气 PM_{2.5} 污染特征及来源分析[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1062-1070.
Zhang X, Tian S S, Liu Y Y, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in heating and non-heating periods in Shenyang[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1062-1070.
- [28] 赵雪艳, 谷超, 杨焕明, 等. 新疆奎独乌区域冬季大气重污染过程 PM_{2.5} 组成特征及来源解析[J]. 环境科学研究, 2017, **30**(10): 1515-1523.
Zhao X Y, Gu C, Yang H M, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during a winter air pollution episode in the Kui-Du-Wu Area of Xinjiang Uygur Autonomous Region [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, **30**(10): 1515-1523.
- [29] Frank N H. Retained nitrate, hydrated sulfates, and carbonaceous mass in federal reference method fine particulate matter for six eastern U. S. cities [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2006, **56**(4): 500-511.
- [30] 周家茂, 曹军骥, 张仁健. 北京大气中 PM_{2.5} 及其碳组分季节变化特征与来源[J]. 过程工程学报, 2009, **9**(S2): 248-252.
- [31] Castro L M, Pio C A, Harrison R M, *et al.* Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(17): 2771-2781.
- [32] Dai Q L, Bi X H, Liu B S, *et al.* Chemical nature of PM_{2.5} and PM₁₀ in Xi'an, China: insights into primary emissions and secondary particle formation[J]. Environmental Pollution, 2018, **240**: 155-166.
- [33] 卫菲菲, 刘昊, 陆晓波, 等. 南京市大气细颗粒物二次组分的时空变化特征[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(8): 2866-2876.
Wei F F, Liu H, Lu X B, *et al.* Temporal and spatial characteristics of secondary components of PM_{2.5} in Nanjing[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(8): 2866-2876.
- [34] 陈杨欢, 王杨君, 张苗云, 等. 上海市大气 PM_{2.5} 时空分布特征[J]. 环境工程学报, 2017, **11**(6): 3671-3677.
Chen Y H, Wang Y J, Zhang M Y, *et al.* Temporal and spatial distribution of PM_{2.5} in Shanghai based on clustering analysis [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, **11**(6): 3671-3677.
- [35] 陆星家. 宁波市空气质量与环境变量的偏相关性分析[J]. 中国资源综合利用, 2018, **36**(8): 155-158.
Lu X J. Partial-correlation analysis of atmosphere quality and environment variables in Ningbo, China [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, **36**(8): 155-158.
- [36] 陆舒洁, 吴焜桐, 王义康. 杭州市 PM_{2.5} 时空分布特征及成因分析[J]. 牡丹江大学学报, 2018, **27**(4): 43-46.
Lu S J, Wu Y T, Wang Y K. Analysis on the characteristics of spatial and temporal distribution and cause in Hangzhou PM_{2.5} [J]. Journal of Mudanjiang University, 2018, **27**(4): 43-46.
- [37] 杜川利, 唐晓, 李星敏, 等. 城市边界层高度变化特征与颗粒物浓度影响分析[J]. 高原气象, 2014, **33**(5): 1383-1392.
- [38] 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 等. 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[J]. 环境科学, 2018, **39**(9): 4014-4025.
Liu X D, Meng J J, Hou Z F, *et al.* Analysis of seasonal variations in chemical characteristics and sources of PM_{2.5} during summer and winter in Jinan City [J]. Environmental Science, 2018, **39**(9): 4014-4025.
- [39] 温杰, 史旭荣, 田瑛泽, 等. 利用 SPAMS 研究天津市夏季环境空气中细颗粒物化学组成特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(8): 3492-3501.
Wen J, Shi X R, Tian Y Z, *et al.* Analysis of chemical composition of the fine particulate matter in summer in Tianjin City via a single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) [J]. Environmental Science, 2018, **39**(8): 3492-3501.
- [40] 刀谓, 张霖琳, 王超, 等. 京津冀冬季与夏季 PM_{2.5}/PM₁₀ 及其水溶性离子组分区域性污染特征分析[J]. 环境化学, 2015, **34**(1): 60-69.

- Dao X, Zhang L L, Wang C, *et al.* Characteristics of mass and ionic compounds of atmospheric particles in winter and summer of Beijing-Tianjin-Hebei area, China [J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(1): 60-69.
- [41] Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, *et al.* Descriptive analysis of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(12): 2079-2112.
- [42] 程渊, 刘保双, 毕晓辉, 等. 天津市区夏冬季环境空气 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳组分污染特征及来源研究[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(9): 3394-3405.
- Cheng Y, Liu B S, Bi X H, *et al.* Character and source analysis of carbonaceous aerosol in $\text{PM}_{2.5}$ during summer-winter period, Tianjin urban area[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(9): 3394-3405.
- [43] 刘童, 王晓军, 陈倩, 等. 烟台市环境受体 $\text{PM}_{2.5}$ 四季污染特征与来源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1082-1090.
- Liu T, Wang X J, Chen Q, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of ambient $\text{PM}_{2.5}$ during four seasons in Yantai City[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1082-1090.
- [44] 王帅杰, 朱坦. 城市空气颗粒物开放源理论与治理技术研究进展[J]. 城市环境与城市生态, 2003, **16**(6): 193-194.
- Wang S J, Zhu T. Progress on theory and control technology of urban airborne particulate matter open source [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2003, **16**(6): 193-194.
- [45] 温杰, 杨佳美, 李蒲, 等. 我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(11): 4885-4891.
- Wen J, Yang J M, Li P, *et al.* Chemical source profiles of PM emitted from the main processes of the iron and steel industry in China [J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 4885-4891.
- [46] 宫攀, 骆颖. 武汉市源成分谱特征研究[J]. 南京信息工程大学学报(自然科学版), 2018, **10**(5): 579-589.
- [47] 刘海利. 农林生物质燃烧排放的大气颗粒物化学组分研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- [48] 刘飞, 唐雅娟, 刘瑶. K-means 聚类算法中聚类个数的方法研究[J]. 电子设计工程, 2017, **25**(15): 9-13.
- Liu F, Tang Y J, Liu Y. The research method on the clustering number of K-means algorithm [J]. Electronic Design Engineering, 2017, **25**(15): 9-13.



CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)