

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



2020

Vol.41 No.3
第41卷 第3期

目次

长江经济带 PM _{2.5} 分布格局演变及其影响因素	黄小刚, 赵景波, 曹军骥, 辛未冬 (1013)
中国东海近海岛屿冬季与夏季气溶胶中水溶性离子化学组分特征及来源解析	方言, 曹芳, 范美益, 章炎麟 (1025)
阳泉市秋冬季 PM _{2.5} 化学组分及来源分析	王成, 闫雨龙, 谢凯, 李如梅, 徐扬, 彭林 (1036)
泰安市夏季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类化合物的化学组成及其来源	衣雅男, 侯战方, 杨千才, 刘晓迪, 李政, 孟静静, 燕丽, 魏本杰, 伏梦璇 (1045)
黄山秋季大气颗粒物理化特性	卞逸舒, 银燕, 王红磊, 陈魁 (1056)
北碚区气溶胶光学厚度特征及其与颗粒物浓度的相关性	曾唯, 郝庆菊, 赵仲婧, 熊维霞, 陈俊江, 辛金元, 江长胜 (1067)
淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征	王雨燕, 王秀艳, 杜森, 白瑾丰, 杨文 (1078)
鄂州市大气 VOCs 污染特征及来源解析	付昱萌, 杨红刚, 卢民瑜, 曾颜, 邹迎新 (1085)
浙江省汽车整车制造业挥发性有机物产排污系数	滕富华, 杨忠平, 董事壁, 付超, 缪孝平, 顾震宇 (1093)
基于工艺过程的金属包装业 VOCs 污染特征	王迪, 聂磊, 赵文娟, 张玮琦, 党鸿雁, 邵霞, 张新民 (1099)
薪柴和经济作物秸秆燃烧 VOCs 排放特征	牛真真, 孔少飞, 严沁, 郑淑睿, 郑煌, 曾昕, 姚立全, 吴剑, 张颖, 吴方琪, 程溢, 覃思, 刘玺, 燕莹莹, 祁士华 (1107)
精细化工园区工艺过程 VOCs 产生量核算方法	叶茵韵, 田金平, 陈吕军 (1116)
2017 年春季常州 HONO 观测及对大气氧化能力影响的评估	施晓雯, 戈逸峰, 张玉婵, 马嫣, 郑军 (1123)
中国工程机械使用特征及其尾气排放趋势	庞凯莉, 张凯山, 马帅, 王帆 (1132)
京津冀机场群飞机 LTO 大气污染物排放清单	韩博, 孔魏凯, 姚婷玮, 王愚 (1143)
在用汽油和柴油车排放颗粒物的粒径分布特征实测	王瑞宁, 胡馨遥, 任洪娟, 马冬, 徐冲, 赵玺乾, 王孟昊, 徐为标, 安静宇, 黄成 (1151)
参数选取对畜禽养殖业大气氨排放的影响: 以长三角地区为例	张琪, 黄凌, 殷司徒, 王倩, 李红丽, 王杨君, 王军, 陈勇航, 李莉 (1158)
乌海市煤矿区及周边春季降尘污染特征及来源分析	吴红璇, 史常青, 张艳, 赵廷宁, 胡平, 刘韵, 陈童 (1167)
长江中下游地区丰水期河、湖水氢氧同位素组成特征	李静, 吴华武, 周永强, 赵中华, 王晓龙, 蔡永久, 贺斌, 陈雯, 孙伟 (1176)
伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素	刘松韬, 张东, 李玉红, 杨锦媚, 邹霜, 王永涛, 黄兴宇, 张忠义, 杨伟, 贾保军 (1184)
城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水化学演变特征及成因	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 朱亮, 陈坚 (1197)
基于 Sentinel-2 MSI 影像的河湖系统水体悬浮物空间分异遥感监测: 以安徽省升金湖与连接长江段为例	王行行, 王杰, 崔玉环 (1207)
黄土高原高浑浊水体 CDOM 光学特性及影响因素	梁晓文, 郇田田, 王涛 (1217)
人工强制混合充氧及诱导自然混合对水源水库水质改善效果分析	温成成, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 林子深, 李衍庆, 杨尚业, 董亚军 (1227)
滤速与水质对低温含铁锰氨地下水中氨去除的影响	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (1236)
太湖梅梁湾浮游动物群落结构长期变化特征 (1997~2017 年)	杨佳, 周健, 秦伯强, 权秋梅, 黎云祥 (1246)
汤旺河水生硅藻群落及其与环境因子的关系	薛浩, 王业耀, 孟凡生, 郑丙辉, 张铃松, 程佩璋 (1256)
盐龙湖水源生态净化系统 FG 和 MBFG 演替特征及水质响应性评价	王莲, 李璇, 马卫星, 邹立航, 赵强, 丁成, 刘向阳 (1265)
三峡库区石盘丘小流域氮磷输出形态及流失通量	陈仕奇, 龙翼, 严冬春, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 黄容 (1276)
化肥减量配施生物炭对紫色土坡耕地磷流失的影响	罗东海, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 李娇, 高明 (1286)
利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制水体内源磷的释放	柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 辛慧敏, 吴俊麟 (1296)
茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性	范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 胡红梅, 杨伊宁, 周娜 (1308)
3 种典型多孔高温改性固废材料对磺胺二甲嘧啶的吸附特性	王静, 朱晓丽, 韩自玉, 胡健, 秦之瑞, 焦文涛 (1319)
新制和老化微塑料对多溴联苯醚的吸附	徐鹏程, 郭健, 马东, 葛蔚, 周震峰, 柴超 (1329)
三峡库区支流汝溪河沉积物重金属空间分布及生态风险	方志青, 王永敏, 王训, 谢德体, 王定勇 (1338)
固城湖及出入湖河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估	阚可聪, 谷孝鸿, 李红敏, 陈辉辉, 毛志刚, 曾庆飞 (1346)
衡水湖沉积物中典型持久性有机污染物污染特征与风险评估	张嘉雯, 魏健, 吕一凡, 段亮, 刘利, 王俭, 孟淑锦 (1357)
北京某污水处理厂及接纳水体中典型有机磷酸酯的污染特征和风险评估	张振飞, 吕佳佩, 裴莹莹, 王春英, 郭昌胜, 徐建 (1368)
基于短程反硝化厌氧氨氧化的低碳源城市污水深度脱氮特性	马斌, 许鑫鑫, 高茂鸿, 委燕, 彭永臻 (1377)
PD-DPR 系统处理城市污水与高硝酸盐废水实现稳定亚硝酸盐积累和磷去除的特性	王秋颖, 于德爽, 赵骥, 王晓霞, 袁梦飞, 巩秀珍, 楚光玉, 何彤晖 (1384)
中试 MBBR 反应器启动 CANON 工艺及其短程硝化	付昆明, 杨宗珏, 廖敏辉, 靳怡然, 张晓航 (1393)
抗生素对耐药型反硝化菌反硝化过程及微生物群落结构的影响	代莎, 李彭, 彭五庆, 刘玉学, 王拯, 何义亮, 亮根祥, 胡双庆 (1401)
多次进水-曝气的好氧颗粒污泥系统实验	张杰, 王玉颖, 李冬, 刘志成, 曹思雨 (1409)
剩余污泥碱性发酵产物对硝化过程及性能的影响	邱圣杰, 刘瑾瑾, 李夕耀, 彭永臻 (1418)
硫酸盐对污泥高级厌氧消化过程中甲基汞迁移转化的影响	何湘琳, 刘吉宝, 阴永光, 谭颖锋, 朱爱玲, 左壮, 高山, 解立平, 魏源送 (1425)
工业城市农田土壤重金属时空变异及来源解析	李艳玲, 卢一富, 陈卫平, 杨阳, 蔡斌 (1432)
耕地土壤重金属健康风险空间分布特征	姬超, 侯大伟, 李发志, 包广静, 邓爱萍, 沈红军, 孙华 (1440)
黄河三角洲盐碱土根际微环境的微生物多样性及理化性质分析	赵娇, 谢慧君, 张建 (1449)
不同土地利用方式对土壤细菌分子生态网络的影响	李冰, 李玉双, 魏建兵, 宋雪英, 史荣久, 侯永侠, 刘△瑶 (1456)
红壤丘陵区土壤有机碳组分对土地利用方式的响应特征	章晓芳, 郑生猛, 夏银行, 胡亚军, 苏以荣, 陈香碧 (1466)
有机肥与无机肥配施对潮土 N ₂ O 排放的影响	孙赫阳, 万忠梅, 刘德燕, 廖霞, 丁维新 (1474)
冬小麦吸收重金属特征及与影响因素的定量关系	王怡雯, 芮玉奎, 李中阳, 苏德纯 (1482)
钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响	鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 冉洪珍, 张鹏 (1491)
桉树遗态磷灰石材料对铅污染土壤的钝化修复效应	方雅莉, 朱宗强, 赵宁宁, 朱义年, 李超, 张立浩 (1498)
外源亚精胺对 As ⁵⁺ 胁迫下水稻种子萌发和 As 吸收积累的影响	刘书锦, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠, 韩廿, 刘玉荣, 胡红青 (1505)
《环境科学》征订启事 (1024) 《环境科学》征稿简则 (1092) 信息 (1226, 1264, 1417)	

中国东海近海岛屿冬季与夏季气溶胶中水溶性离子化学组分特征及来源解析

方言^{1,2}, 曹芳^{1,2*}, 范美益^{1,2}, 章炎麟^{1,2}

(1. 南京信息工程大学应用气象学院, 气候与环境变化国际合作联合实验室大气环境中心, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 气象灾害教育部重点实验室, 南京 210044)

摘要: 本研究于2017年12月至2018年2月以及2018年6~8月在嵎泗岛屿共采集70个大气总悬浮颗粒(TSP)样品, 利用离子色谱法分析TSP样品中水溶性离子(主要包括: Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 MSA)的质量浓度, 结合HYSPLIT后向轨迹模型、离子相关性分析和主成分分析等方法, 探讨东海背景站水溶性离子组分的化学特征、季节差异以及主要来源。结果显示, 观测期间TSP和主要水溶性无机离子(WSIIs)质量浓度均表现为冬季高、夏季低, 冬季和夏季的总水溶性离子(TWSIIs)平均质量浓度分别为 $(26.5 \pm 16.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(8.8 \pm 3.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。二次离子(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 与 NH_4^+)是TSP中最主要的离子组分, 在冬、夏两季分别占TWSIIs的86.2%和74.9%。非海盐硫酸盐(nss-SO_4^{2-})主要来自人为排放, 夏季生源硫酸盐对 nss-SO_4^{2-} 的贡献为28.1%, 冬季贡献率为5.9%。另外, 研究站点受季节气温变化、长距离传输以及夏季生物源的影响, 导致冬季 NO_3^- 质量浓度最高, 夏季 SO_4^{2-} 质量浓度最高。主成分分析(PCA)结果表明, 东海地区气溶胶化学组分在夏季主要受到海洋源的影响较大, 冬季则主要受到人为排放源的输入影响。冬季 Cl^- 由于受到人类活动影响出现了一定程度的富集, 富集因子的平均值为38.5%。

关键词: 东海; 背景站; 总悬浮颗粒(TSP); 水溶性离子; 非海洋硫酸盐

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)03-1025-11 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201909081

Chemical Characteristics and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in Atmosphere Aerosols over the East China Sea Island During Winter and Summer

FANG Yan^{1,2}, CAO Fang^{1,2*}, FAN Mei-yi^{1,2}, ZHANG Yan-lin^{1,2}

(1. Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, International Joint Laboratory on Climate and Environment Change (ILCEC), School of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Key Laboratory of Meteorological Disaster, Ministry of Education (KLME), Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters (CIC-FEMD), Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: A total of 70 total suspended particulate (TSP) samples were collected from December 2017 to February 2018 and June to August 2018 in Shengsi Islet, East China Sea. In this study, the mass concentrations of water-soluble ions in the TSP (including Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , and MSA) samplers were determined by ion chromatography. The chemical characteristics, seasonal differences, and main sources of water-soluble ions in this background aerosol site were investigated by a multiple-technique analysis combining a HYSPLIT model, correlation analysis of water-soluble ions, and primary component analysis. The results showed that the average mass concentrations of TSP and the main water-soluble inorganic ions (WSIIs) were both high in winter and low in summer; the average mass concentration of total WSIIs in winter was $(26.5 \pm 16.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, and in summer was $(8.8 \pm 3.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Secondary inorganic ions (NO_3^- , SO_4^{2-} , and NH_4^+) are the most important ionic components in TSP, which accounted for 86.2% and 74.9% of TWSIIs in winter and summer, respectively. Meanwhile, the study site was affected by seasonal temperature change, long-distance transmission, and summer biogenic sulfates. The mass concentration of nitrate was highest in winter, and the mass concentration of sulfate was highest in summer. Anthropogenic sources were the main source of nss-SO_4^{2-} in atmospheric aerosols. The analysis of sulfate sources showed that contributions of biogenic sulfates to nss-SO_4^{2-} were 28.1% and 5.9% in summer and winter, respectively. The results of principal component analysis indicated that the main sources of aerosol chemical composition were marine and anthropogenic sources in summer and winter, respectively. In winter, Cl^- showed a certain degree of enrichment due to the influence of human activities, and the average value of the enrichment factor was 38.5%.

Key words: East China Sea; background aerosol site; total suspended particulate (TSP); water-soluble ions; non-sea-salt sulfates

收稿日期: 2019-09-09; 修订日期: 2019-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(41977185, 41761144056); 江苏省自然科学基金杰出青年基金项目(BK20180040)

作者简介: 方言(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境和环境科学, E-mail: 20171203255@nuist.edu.cn

* 通信作者, E-mail: caofang@163.com

大气气溶胶是悬浮在空气中固体和液体共同组成的多相体系,作为大气化学中多相反应的催化剂,对气候、人体健康、空气质量和全球辐射平衡有着不可忽视的影响^[1~3]. 海洋上空的大气气溶胶主要受到局地^[4,5](以海水喷溅离子、海洋生物活释放物质以及闪电产生 NO_x 等自然现象为主)或者长距离输送的影响. 长距离输送主要来自包括由沙漠、火山喷发、森林火灾等产生的气溶胶以及人为活动产生的 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 等气态物质以及颗粒物. 近年来随着中国沿海地区经济的快速发展,局地或者长距离输入的物质通过大气干、湿沉降进入海洋大量增加,对海洋生态系统与全球气候变化产生深远的影响^[6~8]. 与城市地区相比,对区域背景站气溶胶组分特征的研究不仅有助于了解人类活动对气溶胶污染影响程度^[9];同时也为评估大气污染物跨界传输和研究大尺度气溶胶对气候和生物地球化学循环提供基础数据^[10].

水溶性离子是大气气溶胶的重要组成部分,占大气颗粒物质量浓度的 30% 以上,陆源气溶胶中水溶性离子主要来自化石燃料及生物质的燃烧和气态污染物的二次转化^[11,12],海洋气溶胶中的水溶性离子主要来自海盐、人为排放以及矿物源^[14]. NO_3^- 与 NH_4^+ 是海洋气溶胶的重要组成部分,同时也是大气中无机氮的重要存在形式,可通过大气沉降向海洋输送营养元素,对海洋生态系统氮循环与海洋初级生产力都具有重要意义. 非海盐硫酸盐(nss-SO_4^{2-})具有极强的吸水性能够作为云凝结核(CCN)影响地球辐射平衡与大气酸沉降^[5,13,14]. 海洋上空的生源硫酸盐主要是由海洋生物对二甲基硫(DMS)的氧化而产生的,其中 nss-SO_4^{2-} 和甲磺酸盐(MSA)是两个主要的最终产物^[15]. 由于人为与海洋生物产生的硫酸盐产量相当,并且在地球表面分布不均匀^[16],因此在全球范围内甚至区域范围内对 SO_4^{2-} 的估算仍然存在很大的不确定性,尤其是人为排放高 SO_2 地区毗邻的沿海海洋,例如东海. 东海是全球最大的陆架边缘海之一,有研究表明东海近海大气气溶胶中水溶性离子浓度冬季较高,春夏较低;主要受到人为污染源、海洋源和地表扬尘^[17,18]的影响,其中二次离子(nss-SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^-)浓度最高且远高于远洋地区,受到人类活动影响明显^[19].

近海海域是大气污染物由内陆向大洋迁移的过渡带,监测近海海域大气污染物对分析大气中污染物的来源和评价其污染水平有重要意义. 目前对东海地区大气气溶胶化学组分及来源的研究主要集中开展了诸多航海观测^[17,18,20]和部分岛屿的观测^[21~23],但鲜有冬、夏季节对比的观测报道. 因此,

本研究选取东海区域本底站嵊泗岛屿作为研究对象,于 2017 年冬季和 2018 年夏季连续采集总悬浮颗粒物(TSP)样品. 本文分析样品中不同季节主要水溶性离子的浓度含量和组成;并结合离子相关性、因子分析及后向气流轨迹聚类分析,探讨了冬、夏两季嵊泗背景点水溶性离子可能的来源和季节变化特征.

1 材料与方法

1.1 采样点

本研究中 TSP 的采样点设置在泗礁岛($30^\circ 24' \text{N}$, $122^\circ 30' \text{E}$). 泗礁岛地处东海舟山渔场,属于东海大陆架中段,距离大陆地区约 60 km,占地 5.12 km^2 . 嵊泗县属于亚热带海洋性季风气候,2017~2108 年平均气温 17.3°C ,降水量为 1 209 mm,空气质量指数(AQI)优良率在 92% 以上,年均 $\text{PM}_{2.5}$ 低于 $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,岛上以渔业与旅游业为主,无工业排放污染. 因此本研究选取此站点作为大气本底站进行研究.

1.2 TSP 样品采集与成分分析

采样时间为 2017 年 12 月至 2018 年 2 月,2018 年 6~8 月,共采集样品 70 个,其中冬季 34 个,夏季 36 个. 使用 ASM-1000(广州铭野)大流量颗粒物采样器进行采样,每个季节选取 2 个月进行 48 h 间断采样,选取 1 个月进行 24 h 连续采样,采样流速均为 $1 \text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$. 样品使用石英滤膜进行收集,采样前将滤膜在马弗炉(450°C 条件下)中烘烤 6 h,去除杂质. 采样前后样品使用干净的锡纸包裹并用洁净自封袋密封,并将采样后滤膜放置 -20°C 的冰柜中保存. 使用微电子天平(BSA124S,德国 sartorius)对采样前后滤膜进行称重,称重前将采样前、后滤膜放置干燥皿中平衡 72 h,通过采样前后膜质量及采样体积计算得出 TSP 在大气中的质量浓度.

使用离子色谱仪(ICS 5000+, Thermo Scientific)对 TSP 样品中水溶性离子(Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、MSA 和 NO_2^-)质量浓度进行测定,分析时配置 $20 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ MSA 作为阳离子淋洗液, $50 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 作为阴离子淋洗液. 样品前处理方法为:使用 20 mm 打孔器在样品膜上切取一张滤膜放入 Teflon 材质的塑料瓶中,向瓶子中加入 10 mL 超纯水(Milli-Q Reference,美国)并超声振荡 30 min 后,使用 $0.22 \mu\text{m}$ 水相针式滤器过滤 5 mL 液体样品至进样管. 每次实验都加入流程空白,扣除操作过程中、采样时带入污染;分析样品前对标准混合溶液(0.05 、 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1 、 2 、 5 和 $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)进行测定,保

证每个离子的标准曲线的峰面积与浓度之间相关系数在 99.9% 以上, 标准曲线满足要求后进行测定. 每隔 15 个样品插入 $1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准混合溶液, 确保数据的准确性.

1.3 数据有效性

1.3.1 阴阳离子平衡

大气气溶胶中阴阳离子的平衡关系通常被用来判断大气环境的酸碱性^[24]. 本文使用主要阴离子 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 和 MSA) 和阳离子 (Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}) 进行离子平衡计算. 根据电中性原理, 气溶胶中的总阴离子总和 ($\mu\text{eq} \cdot \text{m}^{-3}$) 应等于总阳离子总和 ($\mu\text{eq} \cdot \text{m}^{-3}$). 公式如下:

$$c_e = c \times M \times n \quad (1)$$

式中, c_e 为离子的电荷浓度 ($\mu\text{eq} \cdot \text{m}^{-3}$), c 为离子的空气质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), M 为离子的分子量, n 为该离子的电荷.

阴离子总电荷浓度:

$$\text{AE} = \frac{\text{Cl}^-}{35.5} + \frac{\text{F}^-}{19} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{2 \times \text{SO}_4^{2-}}{96} + \frac{\text{MSA}}{95.1} \quad (2)$$

阳离子总电荷浓度:

$$\text{CE} = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{K}^+}{39.1} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{2 \times \text{Mg}^{2+}}{24.3} + \frac{2 \times \text{Ca}^{2+}}{40} \quad (3)$$

根据公式的计算结果, 采样期间研究站点 TSP 的阴、阳离子总电荷浓度相关性关系如图 1

所示. 夏季和冬季的阴、阳离子相关系数 R^2 均为 0.98, 阴、阳离子之间呈显著地相关性. CE/AE 的比值夏季为 0.98; 冬季为 0.96, 说明东海 TSP 中酸性离子与碱性离子电荷浓度基本中和. 这与张国森^[22]等在嵊泗群岛采集的降水样品 (年均 $\text{pH} = 4.29$) 的结果有差异. 本实验测试了大部分阴阳离子但并没有测试 HCO_3^- 及二元酸等有机阴离子, 因此 AE 值的亏损可能由 HCO_3^- 缺失导致.

1.3.2 非海盐离子质量浓度计算

为了区分人为和海洋来源对离子浓度的影响, 气溶胶样品中非海盐离子质量浓度计算公式如下:

$$\text{nss-K}^+ = [\text{K}^+] - a \times [\text{Na}^+] \quad (4)$$

$$\text{nss-Ca}^{2+} = [\text{Ca}^{2+}] - b \times [\text{Na}^+] \quad (5)$$

$$\text{nss-SO}_4^{2-} = [\text{SO}_4^{2-}] - c \times [\text{Na}^+] \quad (6)$$

式中, $[\text{K}^+]$ 、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{Na}^+]$ 是测得样品中的质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 系数 a 、 b 、 c 是海水中 K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 与 Na^+ 典型的质量浓度比值, 分别为 0.037、0.038 及 0.253^[21,28].

1.3.1 质量控制与质量保证 (QA/QC)

采样前需清洗切割头并校准采样流量, 采样过程中每 5 d 清洗一次切割头; 实验过程中使用的镊子、剪刀和打孔器等均用乙醇浸润过的脱脂棉擦拭干净; 玻璃器皿都先用超纯水清洗器超声清洗 45 min.

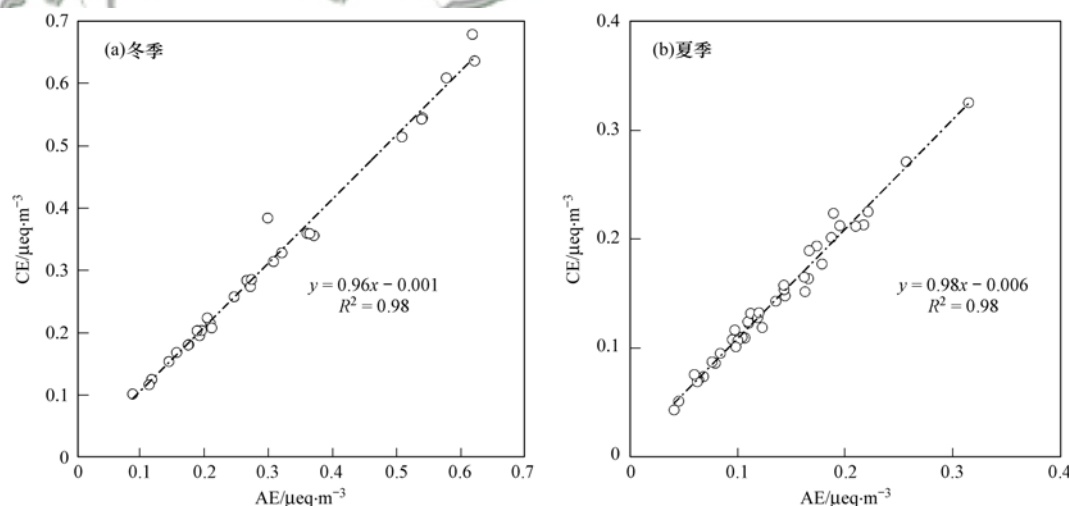


图 1 东海阴阳离子平衡关系

Fig. 1 Relationship between equivalent concentrations of total cations and anions

在分析样品滤膜的同时, 进行了实验室空白、试剂空白、野外空白和回收率实验, 每个样品离子质量浓度的实际值都是减掉空白膜的本底值与实验室空白后得到. 标准混合溶液回收率为 80% ~ 120%, 重复性实验的标准偏差小于 15%, 表明实验结果满足水溶性离子分析的要求, 数据有效可靠.

2 结果与讨论

2.1 水溶性离子浓度水平与季节差异

本研究对 2017 ~ 2018 年冬、夏两季的大气 TSP 样品中水溶性离子质量浓度进行分析 (图 2). 结果显示, 水溶性离子质量浓度变化趋势与 TSP 基本一

致,随着污染程度的加剧 TSP 中各水溶性离子质量浓度也有不同程度的升高. TSP 和水溶性无机离子 (WSIIs) 质量浓度呈现显著地季节差异,冬季明显高于夏季. 本研究中总水溶性离子(TWSIIs)质量浓度在冬季和夏季的变化范围分别为 $6.4 \sim 64.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和

$2.8 \sim 18.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值分别为 $(26.5 \pm 16.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(8.8 \pm 3.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 采样点 TWSIIs 平均质量浓度与台湾彭佳岛屿^[21] 和海南三亚^[26] 等海岛站点相当(见表 1), 但远低于相邻城市上海^[25] 冬季 ($66.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 与南京夏季^[27] ($28.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

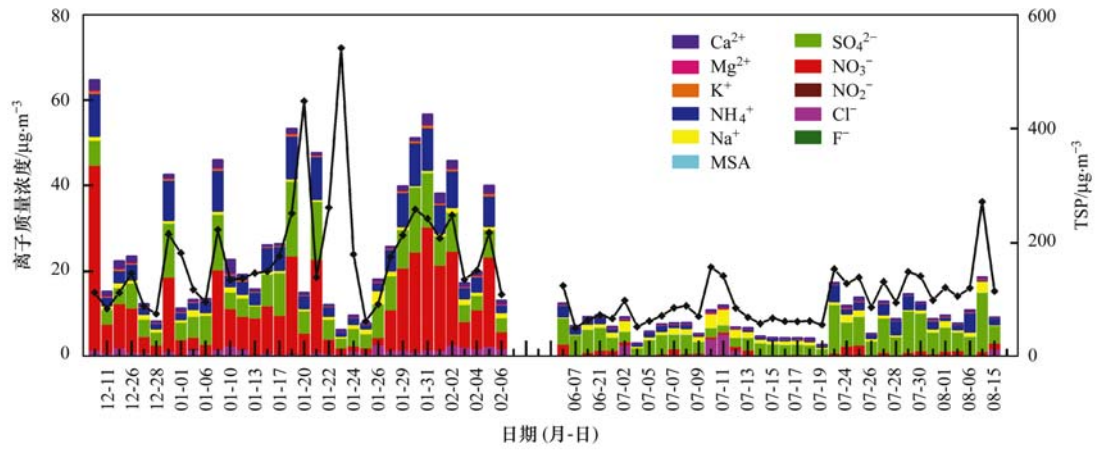


图2 2017~2018年嵊泗岛屿冬、夏水溶性离子与TSP质量浓度时间变化序列
Fig. 2 Daily variations of TSP and WSII mass concentrations over Shengsi Islet in winter and summer during 2017-2018

表1展示了本研究冬、夏两季东海TSP样品中主要水溶性离子浓度平均值,冬季二次无机离子 NO_3^- 、 nss-SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 质量浓度最高,分别为 (11.4 ± 9.6) 、 (6.6 ± 3.9) 和 $(4.7 \pm 3.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 夏季各水溶性离子的浓度由高到低排列依次为 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{MSA}$,其中 nss-SO_4^{2-} 在TSP样品中含量最高,质量浓度平均值为 $(4.3 \pm 2.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; NH_4^+ 、 Na^+ 和 NO_3^- 的平均质量浓度分别为 (1.3 ± 1.2) 、 (1.1 ± 0.8) 和 $(0.8 \pm 0.6) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 冬、夏两季TSP样品中各水溶性离子质量浓度存在明显的差异,夏季代表海洋源的 Na^+ 和MSA质量浓度高于冬季,但夏季二次离子中 $\rho(\text{nss-SO}_4^{2-})$ 为 $(4.3 \pm 2.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 略低于冬季, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 为 (0.8 ± 0.6)

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 是冬季的1/14. $\rho(\text{NH}_4^+)$ 为 $(1.3 \pm 1.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 约为冬季的1/4,这是由于冬季低温条件有利于 NH_3 与 NO_x 等气体生成无机氮盐,从而导致 NH_4^+ 质量浓度冬季高于夏季. 表1对比了不同地区的水溶性离子浓度,发现本研究地区3种二次离子质量浓度低于黄海地区^[29]与上海^[25]; 高于北太平洋Chichijimal岛($27^\circ 04' \text{N}$, $142^\circ 13' \text{E}$)背景站点^[28],但 Na^+ 与 Mg^{2+} 浓度低于此背景站点,说明气溶胶中的 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 由沿海向大洋传输的过程有海洋源贡献,而二次离子在长距离传输过程中发生亏损,这与罗签等^[21]的研究结果相同.

图3展示了冬季和夏季研究站点TSP中各水溶性离子对总水溶性离子贡献百分比. 结果表明,冬、

表1 嵊泗、黄海、上海、台湾、三亚和北太平洋水溶性离子浓度水平对比¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 1 Comparison of water-soluble ions bonded in TSP samples collected in Shengsi Islet, Yellow Sea, Shanghai, Taiwan, Sanya, and Northwest Pacific Ocean/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	采样年份	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	nss-SO ₄ ²⁻	MSA
本研究冬季	2017~2018	0.87±0.50	4.71±3.28	0.27±0.17	0.14±0.06	0.92±0.75	1.40±0.71	11.40±9.56	6.55±3.90	0.02±0.02
本研究夏季	2018	1.10±0.82	1.27±1.15	0.07±0.04	0.12±0.09	0.18±0.13	0.68±1.18	0.81±0.63	4.31±2.81	0.06±0.02
本研究平均	2017~2018	0.99±0.69	2.94±2.97	0.17±0.15	0.13±0.08	0.54±0.65	1.03±1.04	5.93±8.58	5.40±3.58	0.04±0.03
黄海冬季 ^[29]	2007	2.72±1.33	12.19±0.90	0.34	0.62±0.30	1.85±1.18	1.95±1.44	14.48±15.36	21.04±14.23	—
黄海夏季 ^[29]	2007	3.41±2.21	3.82±3.67	0.33±0.43	0.25±0.13	0.80±0.76	1.11±0.83	5.93±5.50	10.70±6.87	—
上海冬季 ^[25]	2014	—	12.6±7.22	1.65±0.81	—	—	4.98±3.48	29.1±21.2	19.5±9.98	—
上海夏季 ^[25]	2014	—	2.09±2.06	1.70±4.24	—	—	0.39±0.24	2.80±3.61	6.68±3.79	—
北太平洋冬季 ^[28]	2001~2012	4.12±0.47	0.19±0.06	0.19	0.48±0.05	0.27	7.10±0.88	0.78±0.14	3.06±0.43	0.02±0.00
北太平洋夏季 ^[28]	2001~2012	2.52±0.71	0.11±0.13	0.11	0.29±0.09	0.13	0.24±0.09	0.24±0.09	0.24±0.09	0.02±0.00
台湾彭佳岛屿 ^[21]	2010	4.59±2.28	1.53±1.20	0.31±0.17	0.59±0.30	0.95±1.47	6.17±3.85	4.24±3.07	5.93	—
海南三亚 ^[26]	2012~2014	0.33	1.84	0.25	0.12	0.82	0.32	0.64	4.58	—

1) “—”表示无参考值; 数据为平均值±标准偏差

夏季 TSP 中主要水溶性离子组成特征有着明显的差异. 冬季 TSP 中 NO_3^- 占 TWSIs 的比例最高为 42.9%, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 占 TWSIs 比例分别为 25.5% 和 17.8%, 说明 SNA (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 是冬季 TSP 中最主要的水溶性无机离子, $\rho(\text{SNA})/\rho(\text{TWSI}) = 86.4\%$, 低于上海^[25] (92.5%) 和南京^[27] (91.4%) 等城市地区冬季的 SNA 占比的研究结果. Na^+ 、 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 等金属阳离子仅占 TWSIs 的 7.8%. 有研究表明, 二次气溶胶主要来自人为排放, 其中 NO_3^- 主要来自机动车尾气和工业燃煤烟气等排放的 NO_x 二次转化生成; nss-SO_4^{2-} 除主要来自化

石燃料的燃烧产生的 SO_2 的二次转化; 农业活动、牲畜释放的 NH_3 在大气中经过复杂的化学反应生成 NH_4^+ ^[17,18,20]. 夏季 TSP 样品中 SO_4^{2-} 的质量浓度占比最高, 占 TWSIs 总浓度的 51.5%. NH_4^+ 的质量浓度占比为 14.3%, 与冬季相当. 而 NO_3^- 的质量浓度占比仅为 9.1%, 远低于冬季. 综上可知, 夏季 SNA 占 TWSIs 的 74.9%, 是 TSP 最重要的组成部分, 与北京地区^[30] 夏季的结果不同 [$\rho(\text{SNA})/\rho(\text{TWSI}) = 88.1\%$]. 此外, 金属阳离子 Na^+ 与 Mg^{2+} 在 TWSIs 中占比分别为 12.4% 与 1.4%, 明显高于冬季, 说明夏季海洋源对该站点的影响大于冬季.

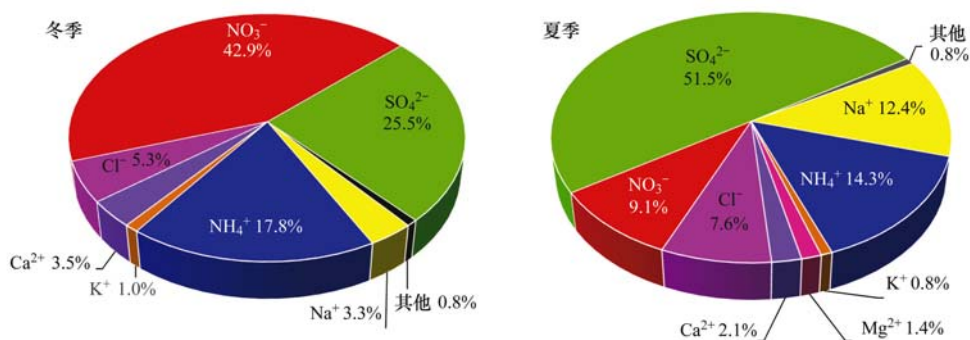


图3 嵊泗岛屿 2017 年冬季和 2018 年夏季 TSP 中各水溶性离子对总水溶性离子贡献百分比

Fig. 3 Contribution percentages of different water-soluble ions to total water-soluble ions during winter 2017 and summer 2018 aerosols in Shengsi Islet

2.2 SNA 三角图分布特征

尽管 SNA (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 是东海地区冬、夏水溶性离子的重要组成部分, 但是冬季和夏季二次离子组分占比有显著差异. 为进一步探讨差异原因以及分析 3 种二次离子在大气中的存在形式, 本文使用 SNA 的 3 种离子物质的量浓度绘制 SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+ 的三角图, 如图 4 所示. 冬季 TSP 样品分布在 SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+ 三角图的中上部, $\text{SO}_4^{2-}/2$ 所占质量分数变化范围为 5.2%~52.9%, 平

均值为 22%; NO_3^- 所占质量分数变化范围为 21.9%~76.9%, 平均值为 53.2%; NH_4^+ 所占质量分数范围为 17.8%~32.7%, 平均值为 24.8%, 说明冬季大气中主要以 NH_4NO_3 的形式存在, 较少以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式存在. 夏季大气样品分布在三角图的右下方, 与冬季具有明显差异, 其中 $\text{SO}_4^{2-}/2$ 所占质量分数为 31.8%~84.4%, 平均值为 54.3%; NO_3^- 所占质量分数变化范围为 2.9%~41.7%, 平均值为 20%; NH_4^+ 所占质量分数范围为 2.4%~63.8%, 平均值为 25.7%, 在夏季主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在, 较少以 NH_4NO_3 形式存在, 可能由于夏季高温有利于颗粒态 NO_3^- 挥发为气态 NO_x , 导致夏季 NO_3^- 占比明显低于冬季.

2.3 不同季节后向轨迹分析

水溶性离子的质量浓度变化不仅与局地源排放及气象条件有关, 还受到外来气团输送的影响^[31]. 本研究使用 TrajStat 软件结合 HYSPLIT 的轨迹计算模块与美国国家海洋与大气管理局 (NOAA) 的 GDAS (全球同化数据) 数据计算采样期间 500 m 高空处 72 h 气团后向轨迹并分别对冬季 36 条与夏季 34 条的轨迹进行聚类分析, 进一步追踪污染物的来源, 结果如图 5.

图 5(a) 显示嵊泗岛屿冬季采样站点 45.7% 的

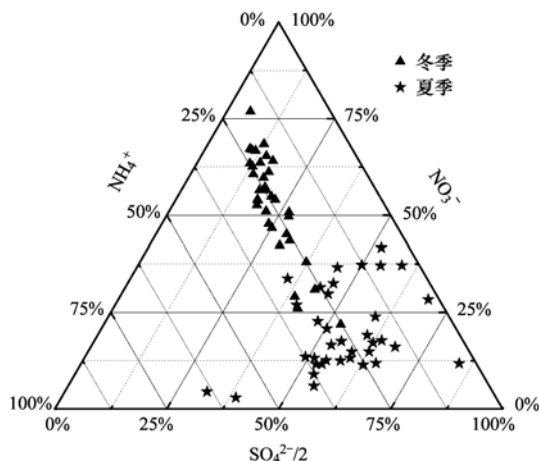


图4 嵊泗岛屿冬季与夏季 SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+ 三角图解

Fig. 4 Triangle diagram of SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+ in Shengsi Islet during winter and summer

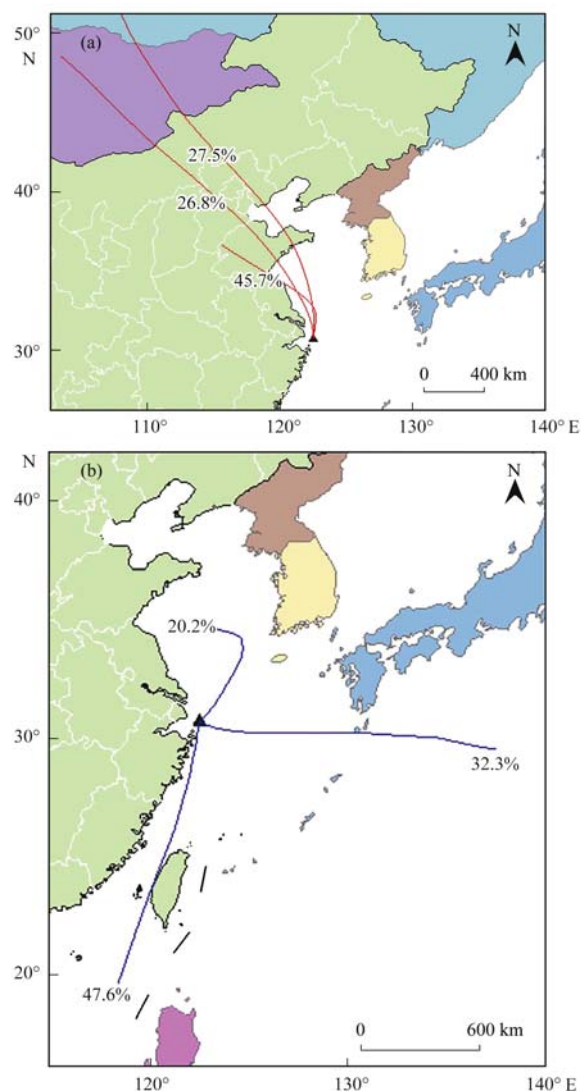


图5 采样点(嵊泗岛屿)与TSP样品72 h后向轨迹聚类分析
Fig. 5 Backward air-mass trajectory by document clustering analysis before 72 h of TSP samples at the sampling site (Shengsi Islet)

气流来自华北地区, 54.3% 气团来自北偏西方向, 途经外蒙古、内蒙古、河北、北京与山东等地区到

达采样点. 夏季采样站点[图5(b)]47.6%的气团来自东海西南方向的大洋, 32.3%的气团来自北太平洋地区; 20.2%的气团来自黄海地区.

冬季嵊泗地区 WSIs 的质量浓度远高于夏季, 可能由于采样点冬季气团大部分源自西北, 此时西北地区处于供暖期, 大量化石燃料燃烧产生的污染物随气流输送到嵊泗地区. 此外, 较低的气温与稳定的边界层条件使得污染物不易扩散, 造成离子质量浓度较高. 而夏季气团主要来自海洋地区, 受到人为影响较小, 且夏季温度高且风速大, 有利于污染物扩散的大气条件造成离子质量浓度较低. 冬季采样点 SNA 中 NO_3^- 浓度最高, 由于自 2006 年以来随着中国能源结构的调整 SO_2 排放量大量减少^[28], 而且在自西北的气团伴随冷空气南下途中, 低温气团和高浓度的氮氧化物在传输过程中会生成大量 NO_3^- . 夏季 SNA 中 SO_4^{2-} 质量浓度最高而 NO_3^- 浓度低于 Na^+ , 这是由于夏季高温条件下, 颗粒态 NH_4NO_3 容易挥发成气态 HNO_3 . 另一方面, 夏季湿度普遍较高, 高温与高湿环境会促进 SO_4^{2-} 的生成^[27].

2.4 主要水溶性离子来源解析

2.4.1 主要水溶性离子相关性分析

为进一步分析离子间的相关关系及可能来源, 通过公式(4)、(5)和(6)计算得到非海盐水溶性离子的质量浓度并进行相关性分析, 得到东海背景站点冬季和夏季离子的相关系数矩阵如表2与表3所示. 冬夏两季 Mg^{2+} 与 Na^+ 显著相关, 相关系数分别为 0.75 与 0.99, 说明 Mg^{2+} 与来自海盐贡献的 Na^+ 有共同来源. Ca^{2+} 主要来源有土壤与岩石分化、建筑粉尘等^[32], 地壳中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比值在 1~6 范围内^[33]. 冬夏两季 Mg^{2+} 与表征陆源的 Ca^{2+} 显著相关, 相关系数分别为 0.50 与 0.48, 且 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比值的

表2 嵊泗岛屿 2017 年冬季各水溶性离子相关系数矩阵¹⁾

Table 2 Water-soluble ion correlation coefficient matrix in Shengsi Islet during winter 2017												
	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	MSA	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	nss- K^+	nss- Ca^{2+}	nss- SO_4^{2-}
Na^+	1											
NH_4^+	-0.36 *	1										
K^+	-0.24	0.88 **	1									
Mg^{2+}	0.75 **	0.08	0.306	1								
Ca^{2+}	-0.04	0.42 *	0.74 **	0.48 **	1							
MSA	-0.35 *	0.89 **	0.73 **	-0.03	0.30	1						
Cl^-	0.64 **	0.15	0.39 *	0.81 **	0.51 **	-0.01	1					
NO_3^-	-0.31	0.91 **	0.93 **	0.17	0.61 **	0.79 **	0.23	1				
SO_4^{2-}	-0.22	0.86 **	0.62 **	0.06	0.13	0.87 *	0.02	0.61 **	1			
nss- K^+	-0.34	0.88 *	0.99 **	0.22	0.72 **	0.75	0.31	0.93 **	0.62 **	1		
nss- Ca^{2+}	-0.06	0.43 *	0.74 **	0.46 **	1 **	0.30	0.50 **	0.62 **	0.14	0.73 **	1	
nss- SO_4^{2-}	-0.25	0.86 **	0.62 **	0.04	0.13	0.88 **	0.00	0.62 **	1 **	0.63 **	0.14	1

1) * 表示 0.05 水平上(双侧)显著相关, ** 表示 0.01 水平上(双侧)显著相关

表 3 2018 年夏季各水溶性离子相关系数矩阵¹⁾

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	nss-K ⁺	nss-Ca ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻
Na ⁺	1											
NH ₄ ⁺	-0.47 **	1										
K ⁺	0.42 *	0.37 *	1									
Mg ²⁺	0.99 **	-0.42 **	0.45 **	1								
Ca ²⁺	0.43 **	0.34 *	0.60 **	0.50 **	1							
MSA	0.22	-0.19	0.10	0.25	0.01	1						
Cl ⁻	0.77 **	-0.37 *	0.22	0.76 **	0.33 *	0.01	1					
NO ₃ ⁻	0.04	0.21	0.34 *	0.10	0.34 *	0.25	-0.04	1				
SO ₄ ²⁻	-0.08	0.53 **	0.26	-0.05	0.23	0.31	-0.31	0.38 *	1			
nss-K ⁺	-0.33	0.74 **	0.72 **	0.29	0.29	-0.08	-0.30 *	0.30	0.30	1		
nss-Ca ²⁺	0.21	0.49 **	0.54 **	0.29	0.93 **	-0.05	0.16	0.35 *	0.26	0.39 *	1	
nss-SO ₄ ²⁻	-0.36 *	0.97 **	0.42 *	-0.32	0.39 *	-0.13	-0.39 *	0.19	0.61 **	0.70 **	0.52 **	1

1) * 表示 0.05 水平上(双侧)显著相关, ** 表示 0.01 水平(双侧)显著相关

平均值分别为 2.0 和 6.3,说明东海地区 TSP 中的 Ca²⁺ 主要来自地壳矿物质传输, Mg²⁺ 来自于海洋与陆地共同的输入. 冬夏两季 nss-K⁺ 与 nss-SO₄²⁻、NH₄⁺、nss-Ca²⁺ 有较强的相关性,说明生物质燃烧、化石燃料、矿物与建筑扬尘都可能是 nss-K⁺ 的排放源^[18,21,34]. 夏季 nss-K⁺/K⁺ 的平均百分比为 45%,同时发现 K⁺ 与表征海盐源的 Mg²⁺ 与 Na⁺ 出现显著相关性,其相关系数分别为 0.45 与 0.42,说明夏季 K⁺ 受到海洋源的影响大于其它来源. NH₄⁺ 主要来自农业化肥、动物排泄物以及尸体腐化^[17,18],考虑采样点海域有众多河流汇集并且位于舟山渔场(生物量大),同时发现冬季 NH₄⁺ 与 nss-SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 nss-K⁺ 的相关系数分别为 0.86、0.91 与 0.88,说明冬季 NH₄⁺ 主要来自人为源和自然源.

2.4.2 MSA 与生物源 SO₄²⁻

有研究表明,甲磺酸(MSA)是存在于远洋和沿海地区大气中最常见的物质之一^[35]. 海洋边界层的 MSA 由海洋真光层中的浮游动植物通过生产活动

产生的二甲基硫(DMS)释放到大气中. 由图 6 可以看出,研究区域大气中 MSA 质量浓度存在明显的季节差异,表现为夏季高,冬季低. 冬季海域低温环境不利于海洋生物繁殖生存释放 DMS,而夏季水温升高促进浮游动植物释放的 DMS. 浮游生物生命活动强弱的季节性差异,使得 DMS 释放量存在周期性,使得 MSA 浓度呈现明显的季节差异.

夏季东海背景站气溶胶中 MSA 的质量浓度为 0.023 7 ~ 0.120 3 μg·m⁻³,平均值为 (0.063 7 ± 0.022 3) μg·m⁻³,高于张洪海等^[36]在北黄海夏季观测到 MSA 质量浓度 (0.039 0 μg·m⁻³). 冬季 MSA 质量浓度为 0.000 5 ~ 0.075 5 μg·m⁻³,平均值为 (0.020 4 ± 0.020 5) μg·m⁻³. 与 Nakamura 等^[37]在秋季东海海域上空大气中 MSA 质量浓度为 (0.027 ± 0.002 0) μg·m⁻³ 相近,但高于何玉辉等^[17]对冬季东海的研究结果 [(0.008 8 ± 0.003 7) μg·m⁻³]. 此外,通过相关性分析得出(图 7),冬季 MSA 与 NO₃⁻ 之间存在良好的相关性 (R² = 0.62, P < 0.01),说明

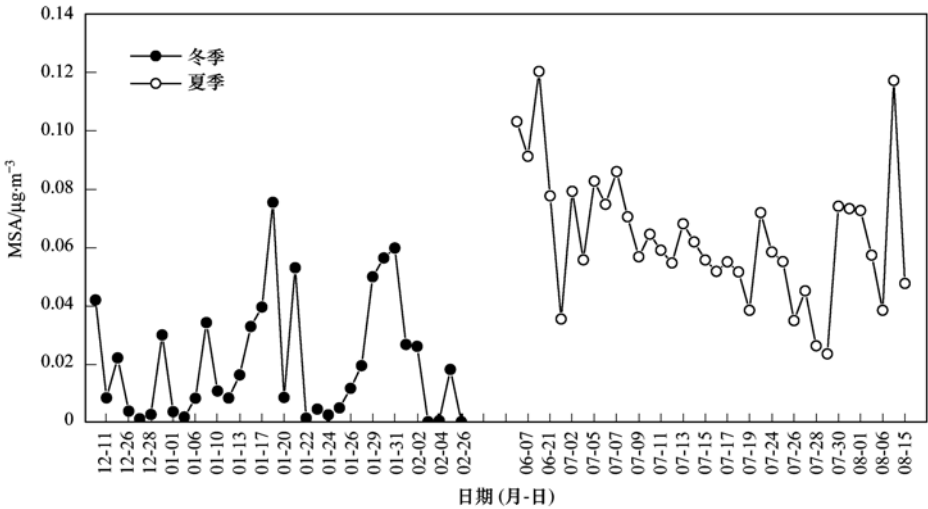


图 6 2017 年冬季与 2018 年夏季嵊泗岛屿 MSA 浓度时间序列变化

Fig. 6 Temporal variations of MSA concentrations in Shengsi Islet during winter 2017 and summer 2018

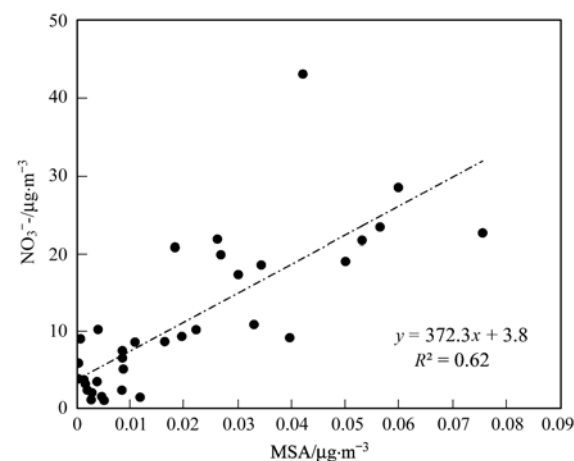


图7 2017年冬季MSA与NO₃⁻线性关系

Fig. 7 Correlation between MSA and NO₃⁻ concentrations during winter 2017

两者可能具有相同的人为来源. 高浓度的 NO_x 会加快 DMS 转化生成 MSA^[38], 因此使两者具有很好的相关关系.

海-气边界层大气中的硫酸盐通常来自两个部分, 包括海盐硫酸盐 (ss-SO₄²⁻) 及非海盐硫酸盐 (nss-SO₄²⁻). 其中 nss-SO₄²⁻ 在近海地区来源复杂, 可细分为人为源硫酸盐和生物源硫酸盐来源. 为探究人类活动对硫酸盐的贡献, 本研究分析了 ss-SO₄²⁻ 对总硫酸盐的贡献率, 通过计算得到冬、夏两季东海地区 ss-SO₄²⁻ 对总硫酸盐的贡献率分别为 3.3% 与 6.1%, 说明当地硫酸盐自然源的贡献占比非常小, 主要来自人为源的输入. 此外对生源硫化物对非海盐硫酸盐的贡献进行计算. 在海洋边界层中 DMS 氧化产物中约有 85% 的非海盐硫酸盐和 15% 的 MSA, MSA 作为 DMS 的氧化产物可用来估算生物源硫酸盐对非海盐硫酸盐的贡献率^[39]. 在开阔大洋海域大气气溶胶中的 nss-SO₄²⁻/MSA 在恒定范围 (18~20) 内^[40], 本研究选取 19 进行计算, 公式如下:

$$c_{\text{biogenic-sulfate}} = c_{\text{MSA}} \times 19 \quad (7)$$

表4 嵎泗岛屿冬季与夏季 TSP 中水溶性离子组分的主成分分析因子载荷矩阵

项目	冬季			夏季		
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2	因子 3
Na ⁺	-0.22	0.92	-0.25	0.96	0.13	0.03
NH ₄ ⁺	0.92	-0.07	0.36	-0.59	0.74	0.16
K ⁺	0.69	0.09	0.70	0.32	0.77	0.22
Mg ²⁺	0.07	0.92	0.25	0.96	0.18	0.07
Ca ²⁺	0.13	0.24	0.93	0.38	0.76	0.19
Cl ⁻	0.07	0.86	0.37	0.85	0.09	-0.20
NO ₃ ⁻	0.73	-0.03	0.62	0.08	0.11	0.90
SO ₄ ²⁻	0.97	-0.01	-0.05	-0.25	0.38	0.66
方差贡献率/%	35.8	31.2	26.4	40.4	24.3	17.5
累计贡献率/%	35.8	67.1	93.5	40.4	64.7	82.2
可能来源	人为二次污染源	海洋源	土壤尘与降尘	海洋源	地壳矿物和海洋源	人为源与生物源

$$\text{生物源贡献率} = \frac{c_{\text{biogenic-sulfate}}}{c_{\text{nss-sulfate}}} \quad (8)$$

利用公式得到冬季东海海域地区生源贡献率为 5.9%, 夏季为 28.1%. 冬季生源贡献率低于周胜杰等^[20]在东海冬季 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 样品生源贡献率 (13.7% 与 8.7%), 与王辉等^[38]在冬季黄海地区 (5.0%) 的研究结果相似, 说明大气中的硫酸盐主要来自陆源气溶胶跨区域传输. 夏季 TSP 样品的贡献率 (28.1%) 高于宋雨辰等^[41]对夏季黄渤海 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的样品生源贡献率的结果 (13.2% 和 10.8%), 在 Nakamura 等^[37]对东海分析得到的生物源贡献率 0~38% 的变化范围. 这个结果说明夏季人类活动是 SO₄²⁻ 的主要来源, 但生物源对非海盐硫酸盐的贡献不容忽视.

2.4.3 主成分分析

为进一步判定水溶性离子来源, 使用主成分分析法 (principal component analysis, PCA) 识别排放源. 本研究为明确嵎泗背景站各排放源对冬、夏 TSP 中水溶性无机离子的相对贡献, 采用 SPSS 19.0 对 8 种主要水溶性离子进行了主成分分析, 结果见表 4. 根据特征值大于 0.5 原则提取 3 个因子, 冬季贡献贡献率达到 93.5%, 夏季贡献率为 82.2%, 表明提取的前 3 个因子能够反映原始数据的多数信息.

由表 4 可知, 冬季因子 1 解释 50.2% 的变量, 其中 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 三者的负荷值最大, 代表人为二次污染源; 因子 2 解释总方差的 31.2%, 在因子 2 中 Na⁺、Cl⁻ 和 Mg²⁺ 这 3 种离子的负荷占主导, 分别为 0.92、0.92 与 0.86, 因子 2 代表海洋源. 因子 3 的方差贡献率为 26.4%, 其中负荷最大的因子为 Ca²⁺, 其次为 K⁺ 与 NO₃⁻, 代表土壤尘和降尘的影响, 硝酸盐气体前底物与 Ca²⁺ 发生非均相反应^[42]. 夏季 TSP 主要也受 3 个因子影响: 因子 1 负荷较大的因子为代表海盐的 Na⁺、Cl⁻ 和 Mg²⁺, 方差贡献率 40.4%; 因子 2 解释了总方差的 24.3%,

与主要 NH_4^+ 、 K^+ 及 Ca^{2+} 显著相关. 夏季 K^+ 主要来自海洋源与地壳源, Ca^{2+} 来自地壳矿物, 所以因子 2 代表了地壳源和海洋源. 因子 3 中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 负荷值最大, 解释了总方差的 17.5%. NO_3^- 、 SO_4^{2-} 来自其气体前体物在大气中反应生成, 而航运排放会产生 NO_x 与 SO_2 气体, 说明夏季采样点可能是受到洋山港航运排放生成二次污染物^[22] 与生物源的影响. 因此, 因子 3 可以解释为人为源与生物源.

2.5 气溶胶中 Cl^- 的亏损与富集

海洋气溶胶中的 Cl^- 是对流层中气态氯的主要来源, 富含海盐的气溶胶会与气态 H_2SO_4 和 HNO_3 发生反应, 置换出海盐中 Cl^- 造成气溶胶出现氯亏损. 氯亏损反映了海气边界层中海盐与 H_2SO_4 (前体物 SO_2)、 HNO_3 (前体物 NO_x) 之间的相互作用, 其产生的卤素气体会参与到大体化学中多种反应, 必然对沿海地区的酸沉降以及对流层中的臭氧产生影响^[43]. 有研究表明, 中国沿海城市^[44,45] 存在明显的氯亏损现象, 氯亏损现象是海洋地区气溶胶常见的化学现象. 过量氯可以用下式进行衡量:

$$c_{\text{Cl过量}} = c_{\text{Cl样品}} - c_{\text{Cl参比}} \quad (9)$$

$$c_{\text{Cl参比}} = c_{\text{Na样品}} \times R_{\text{海洋}} \quad (10)$$

$$R_{\text{海洋}} = \left(\frac{\text{Cl}^-}{\text{Na}^+} \right)_{\text{海洋}} \quad (11)$$

式中, $c_{\text{Cl过量}}$ 表示样品中过量 Cl^- 浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), 正

值表示氯富集, 负值代表氯亏损. $c_{\text{Na样品}}$ 代表样品中 Na^+ 的浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); $c_{\text{Cl参比}}$ 表示样品由钠离子的浓度与海洋中氯钠比值的乘积计算得到 Cl^- 浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$); $R_{\text{海洋}}$ 是海水的氯钠量 (摩尔) 比常数 (1.17). $c_{\text{Cl过量}}$ 与 $c_{\text{Cl参比}}$ 的比值可反映氯亏损的情况.

图 8(a) 中显示了冬季嵊泗岛屿气溶胶样品出现两种情况. 其中 21 个样品表现为氯亏损, 亏损率为 $-57.4\% \sim -3.1\%$, 平均值为 -33.6% ; 剩余 13 个样品出现了不同程度的氯富集, 富集范围为 $6.4\% \sim 91.3\%$, 平均值为 38.5% . 这与王辉等^[38] 在冬季黄海西部地区氯富集的结果 (平均值: 34.6% , 变化范围: $3.6\% \sim 85.2\%$) 相似. 图 8(b) 显示夏季的气溶胶样品全都表现为氯亏损, 亏损平均值高达 -77.6% , 氯亏损范围在 $-96.9\% \sim -16.6\%$ 之间. 这说明研究区域夏季气溶胶中的 Cl^- 主要来自海洋地区, 而冬季 Cl^- 主要来自陆源输入. 冬季中国北方大陆燃煤供暖产生的 Cl^-/Na^+ 比值远大于海盐中的比值, 该过程释放的 Cl^- 通过冬季西北风输送 [图 5(a)] 导致嵊泗站气溶胶中出现氯富集. 此外, 大气温度与光照强度也是影响氯亏损的重要因素, 气溶胶中 Cl^- 被取代的速度与温度成正比, 同时光照也会加速氯亏损. 东海地区夏季高温、昼长夜短, 冬季低温、昼短夜长; 因此夏季氯亏损严重, 冬季氯亏损受到一定程度的抑制.

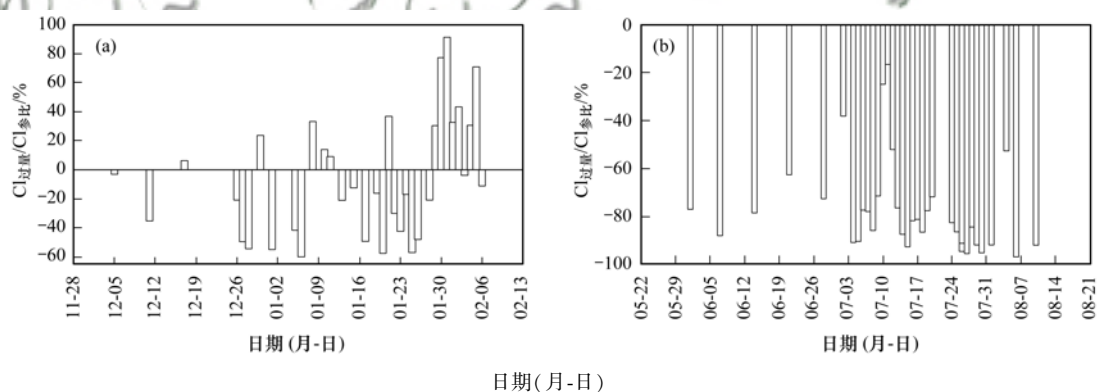


图 8 嵊泗岛屿气溶胶样品中氯亏损与富集

Fig. 8 Chloride depletion and enrichment in the aerosol samples over Shengsi Islet

3 结论

(1) 采样站点冬季总水溶性无机离子平均质量浓度为 $(26.5 \pm 16.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 明显高于夏季的 $(8.8 \pm 3.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 其中 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 nss-SO_4^{2-} 在冬、夏占 TWSIIs 的比例分别为 86.2% 和 74.9%, 说明二次无机离子是东海大气气溶胶重要组成部分. 后向轨迹聚类分析显示, 冬季气团主要来自西北方大陆, 夏季主要来自南方的海洋地区. 冬季受到近年来能源结构的调整以及季风输送污染物的影响导致

NO_3^- 是水溶性离子中质量浓度与占比最高的组分. 夏季则受到高温高湿和生物源的影响使得 SO_4^{2-} 在水溶性离子中占主导地位.

(2) 东海地区 TSP 中 K^+ 来源复杂, 冬季 nss-K^+ 来源复杂受到人为源的影响较大, 夏季 K^+ 主要来自海洋源和陆源矿物质. Ca^{2+} 在夏季来自地壳源, 冬季受到陆源与海洋源的共同影响. Mg^{2+} 来自陆源和海源共同输入. 冬季 NH_4^+ 主要来自人为源与自然源. 另外, 陆源输入是嵊泗地区 nss-SO_4^{2-} 的主要来源, 但夏季有 28.1% 的 nss-SO_4^{2-} 来自本地生物源的

贡献; 冬季生物源 SO_4^{2-} 对 nss-SO_4^{2-} 贡献为 5.9%.

(3) PCA 结果显示冬季水溶性离子主要来自人为污染源、海盐以及降尘与土壤尘, 贡献率分别为 35.8%、31.2% 和 26.4%; 夏季主要受到地壳矿物与海洋源、人为源与生物源的影响, 对总水溶性离子浓度的贡献分别为 40.4% 和 24.3%.

(4) TSP 样品中夏季 Cl^- 全部表现为氯亏损, 平均亏损率为 -77.6%; 冬季受到低温弱光照以及燃煤等人类活动的影响部分样品出现氯富集的现象, 富集因子平均值为 38.5%.

参考文献:

- [1] Xin J Y, Gong C S, Wang S G, *et al.* Aerosol direct radiative forcing in desert and semi-desert regions of northwestern China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **171**: 56-65.
- [2] Tian S L, Pan Y P, Wang Y S. Size-resolved source apportionment of particulate matter in urban Beijing during haze and non-haze episodes[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(1): 1-19.
- [3] Qiao L P, Cai J, Wang H L, *et al.* $\text{PM}_{2.5}$ constituents and hospital emergency-room visits in Shanghai, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(17): 10406-10414.
- [4] 肖红伟, 龙爱民, 谢露华, 等. 中国南海大气降水化学特征[J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 475-480.
Xiao H W, Long A M, Xie L H, *et al.* Chemical characteristics of precipitation in South China sea[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(2): 475-480.
- [5] Balasubramanian R, Karthikeyan S, Potter J, *et al.* Chemical characterization of aerosols in the equatorial atmosphere over the Indian Ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **78**: 268-276.
- [6] Yang J Y T, Hsu S C, Dai M H, *et al.* Isotopic composition of water-soluble nitrate in bulk atmospheric deposition at Dongsha island: sources and implications of external N supply to the northern South China sea[J]. *Biogeosciences*, 2014, **11**(7): 1833-1846.
- [7] Okin G S, Baker A R, Tegen I, *et al.* Impacts of atmospheric nutrient deposition on marine productivity: roles of nitrogen, phosphorus, and iron[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, **25**(2): GB2022.
- [8] Duce R A, LaRoche J, Altieri K, *et al.* Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean[J]. *Science*, 2008, **320**(5878): 893-897.
- [9] Feng J L, Hu J C, Xu B H, *et al.* Characteristics and seasonal variation of organic matter in $\text{PM}_{2.5}$ at a regional background site of the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**: 288-297.
- [10] Qu W J, Zhang X Y, Arimoto R, *et al.* Aerosol background at two remote CAWNET sites in western China[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(11): 3518-3529.
- [11] Sun Z Q, Mu Y J, Liu Y J, *et al.* A comparison study on airborne particles during haze days and non-haze days in Beijing [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **456-457**: 1-8.
- [12] Jacobson M C, Hansson H C, Noone K J, *et al.* Organic atmospheric aerosols: review and state of the science [J]. *Reviews of Geophysics*, 2000, **38**(2): 267-294.
- [13] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). *Climate change 2007: the physical science basis: contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [14] Fitzgerald J W. Marine aerosols: a review [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1991, **25**(3-4): 533-545.
- [15] Leck C, Rodhe H. Emissions of marine biogenic sulfur to the atmosphere of northern Europe [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1991, **12**(1): 63-86.
- [16] Charlson R J, Schwartz S E, Hales J M, *et al.* Climate forcing by anthropogenic aerosols [J]. *Science*, 1992, **255**(5043): 423-430.
- [17] 何玉辉, 杨桂朋, 张洪海, 等. 冬季中国东海大气气溶胶中水溶性离子的组成与来源分析[J]. *环境科学*, 2011, **32**(8): 2197-2203.
He Y H, Yang G P, Zhang H H, *et al.* Composition and source of atmosphere aerosol water soluble ions over the East China sea in winter [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(8): 2197-2203.
- [18] 石金辉, 张云, 高会旺, 等. 东海大气气溶胶的化学特征及来源[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(8): 1750-1757.
Shi J H, Zhang Y, Gao H W, *et al.* Characteristics and sources of atmospheric aerosols over the East China sea [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, **31**(8): 1750-1757.
- [19] Gao Y, Arimoto R, Duce R A, *et al.* Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China sea [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, **101**(D7): 12601-12611.
- [20] 周胜杰, 张洪海, 杨桂朋. 东海 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性离子的组成与化学特性[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(3): 900-909.
Zhou S J, Zhang H H, Yang G P. Distributions and chemical characteristics of water soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} over the East China sea [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(3): 900-909.
- [21] 罗签, 高树基, 肖化云, 等. 台湾彭佳屿岛春季 TSP 中水溶性离子源解析[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(12): 4452-4459.
Luo Q, Gao S J, Xiao H Y, *et al.* Source apportionment of water-soluble ions in spring TSP of Pengjia islet, Taiwan [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(12): 4452-4459.
- [22] 张国森, 陈洪涛, 张经, 等. 东、黄海大气湿沉降中常量阴离子组分的研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, **22**(2): 159-162.
Zhang G S, Chen H T, Zhang J, *et al.* Major anions in the wet deposition at the Yellow sea and the East China sea [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2003, **22**(2): 159-162.
- [23] Zhao M J, Zhang Y, Ma W C, *et al.* Characteristics and ship traffic source identification of air pollutants in China's largest port [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **64**: 277-286.
- [24] Koçak M, Kubilay N, Mihalopoulos N. Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(14): 2067-2077.
- [25] Ming L L, Jin L, Li J, *et al.* $\text{PM}_{2.5}$ in the Yangtze River Delta, China: chemical compositions, seasonal variations, and regional pollution events[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **223**: 200-212.
- [26] 王璐, 刘子锐, 温天雪, 等. 海南三亚大气颗粒物中水溶性

- 无机离子浓度及其粒径分布特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1298-1306.
- Wang L, Liu Z R, Wen T X, *et al.* Characteristics of the size distribution of water soluble inorganic ions in Sanya, Hainan[J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1298-1306.
- [27] 刘寿冬, 张莉, 张园园, 等. 温湿度对南京北郊 PM_{2.5} 中二次无机离子生成演化的影响[J]. 生态环境学报, 2018, **27**(4): 714-721.
- Liu S D, Zhang L, Zhang Y Y, *et al.* Influences of temperature and humidity on formation and evolution of secondary aerosol inorganic ions of PM_{2.5} at northern suburban Nanjing [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, **27**(4): 714-721.
- [28] Boreddy S K R, Kawamura K. A 12-year observation of water-soluble ions in TSP aerosols collected at a remote marine location in the western North Pacific: an outflow region of Asian dust[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(11): 6437-6453.
- [29] Wang L, Qi J H, Shi J H, *et al.* Source apportionment of particulate pollutants in the atmosphere over the Northern Yellow sea[J]. Atmospheric Environment, 2013, **70**: 425-434.
- [30] Yang Y R, Liu X G, Qu Y, *et al.* Characteristics and formation mechanism of continuous extreme hazes in China: a case study in autumn of 2014 in the North China Plain [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2015, **15**(7): 10987-11029.
- [31] 范美溢, 曹芳, 张园园, 等. 徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2017, **38**(11): 4478-4485.
- Fan M Y, Cao F, Zhang Y Y, *et al.* Characteristics and sources of water soluble inorganic ions in fine particulate matter during winter in Xuzhou[J]. Environmental Science, 2017, **38**(11): 4478-4485.
- [32] Hsu S C, Lee C S L, Huh C A, *et al.* Ammonium deficiency caused by heterogeneous reactions during a super Asian dust episode[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2014, **119**(11): 6803-6817.
- [33] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust[J]. Reviews of Geophysics, 1995, **33**(2): 241-265.
- [34] Li J, Pósfai M, Hobbs P V, *et al.* Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2, Compositions and aging of inorganic particles [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003, **108**(D13): 8484.
- [35] Ayers G P, Ivey J P, Goodman H S. Sulfate and methanesulfonate in the ocean and the marine atmosphere: a global view[J]. Science, 1986, **221**: 744-747.
- [36] 张洪海, 杨桂朋. 北黄海二甲基硫(DMS)的海-气释放及其对气溶胶中非海盐硫酸盐的贡献[J]. 中国海洋大学学报, 2009, **39**(4): 750-756.
- Zhang H H, Yang G P. Biogenic Emission of dimethylsulfide (DMS) from the North Yellow sea and its contribution to non-sea-salt sulfate in aerosol[J]. Periodical of Ocean University of China, 2009, **39**(4): 750-756.
- [37] Nakamura T, Matsumoto K, Uematsu M. Chemical characteristics of aerosols transported from Asia to the East China sea: an evaluation of anthropogenic combined nitrogen deposition in autumn[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(9): 1749-1758.
- [38] 王辉, 李建龙, 张洪海, 等. 冬季黄海西部海域气溶胶中主要水溶性离子的化学组成与特性研究[J]. 海洋环境科学, 2018, **37**(3): 349-355.
- Wang H, Li J L, Zhang H H, *et al.* Chemical composition and characteristics of main water soluble ions in atmospheric aerosol over the western Yellow sea during winter [J]. Marine Environmental Science, 2018, **37**(3): 349-355.
- [39] Kim K H, Lee G, Kim Y P. Dimethylsulfide and its oxidation products in coastal atmospheres of Cheju island [J]. Environmental Pollution, 2000, **110**(1): 147-155.
- [40] Savoie D L, Prospero J M, Saltzman E S. Nitrate, non-seasalt sulfate and methanesulfonate over the Pacific Ocean [A]. In: Riley J P, Chester R, Duce R A (Eds.). Chemical Oceanography [M]. London: Academic Press, 1989. 219-250.
- [41] 宋雨辰, 周胜杰, 张洪海, 等. 夏季黄海渤海上空大气颗粒物中水溶性离子浓度分布与化学特征[J]. 环境科学研究, 2016, **29**(11): 1575-1581.
- Song Y C, Zhou S J, Zhang H H, *et al.* Distribution and chemical characteristics of water soluble ions in particulate matter over the Yellow sea and the Bohai sea in summer[J]. Research of Environmental Sciences, 2016, **29**(11): 1575-1581.
- [42] 张秋晨, 朱彬, 龚佃利. 南京地区大气气溶胶及水溶性无机离子特征分析[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(2): 311-316.
- Zhang Q C, Zhu B, Gong D L. Characterization of water-soluble ion species of aerosol in Nanjing, China [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(2): 311-316.
- [43] Chameides W L, Stelson A W. Aqueous-phase chemical processes in deliquescent sea-salt aerosols: a mechanism that couples the atmospheric cycles of S and sea-salt[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1992, **97**(D18): 20565-20580.
- [44] 姚小红, 郝吉明, 王玮, 等. 厦门海岸气溶胶中氯亏损研究[J]. 中国环境科学, 1998, **18**(1): 34-38.
- Yao X H, Hao J M, Wang W, *et al.* Chloride depletion in coastal aerosol at Xiamen [J]. China Environmental Science, 1998, **18**(1): 34-38.
- [45] 王珉, 胡敏. 青岛沿海大气气溶胶中氯亏损的研究[J]. 环境科学学报, 2000, **20**(S1): 40-43.
- Wang M, Hu M. Chloride depletion in Qingdao coastal aerosol [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, **20**(S1): 40-43.

CONTENTS

Evolution of the Distribution of PM _{2.5} Concentration in the Yangtze River Economic Belt and Its Influencing Factors	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1013)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in Atmosphere Aerosols over the East China Sea Island During Winter and Summer	FANG Yan, CAO Fang, FAN Mei-yi, <i>et al.</i>	(1025)
Analysis of Chemical Components and Sources of PM _{2.5} During Autumn and Winter in Yangquan City	WANG Cheng, YAN Yu-long, XIE Kai, <i>et al.</i>	(1036)
Chemical Compositions and Sources of <i>n</i> -Alkanes and Saccharides in PM _{2.5} from Taian City During the Summer	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, YANG Qian-cai, <i>et al.</i>	(1045)
Physical and Chemical Characteristics of Atmospheric Particles in Autumn in Mt. Huangshan	BIAN Yi-shu, YIN Yan, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(1056)
Characteristics of Aerosol Optical Depth in the Urban Area of Beibei and Its Correlation with Particle Concentration	ZENG Wei, HAO Qing-ju, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1067)
Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industries in Zibo	WANG Yu-yan, WANG Xiu-yan, DU Miao, <i>et al.</i>	(1078)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Atmospheric VOCs in Ezhou City	FU Yu-meng, YANG Hong-gang, LU Min-yu, <i>et al.</i>	(1085)
Producing Coefficients and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Automobile Manufacturing Industry in Zhejiang Province	TENG Fu-hua, YANG Zhong-ping, DONG Shi-bi, <i>et al.</i>	(1093)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds Emission from the Metal Packaging Industry Based on Analysis of Process	WANG Di, NIE Lei, ZHAO Wen-juan, <i>et al.</i>	(1099)
Profile Characteristics of VOCs from Wood and Economic Crop Burning	NIU Zhen-zhen, KONG Shao-fei, YAN Qin, <i>et al.</i>	(1107)
Accounting Methods of VOCs Emission Associated with Production Processes in a Fine Chemical Industrial Park	YE Han-yun, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun	(1116)
HONO Observation and Assessment of the Effects of Atmospheric Oxidation Capacity in Changzhou During the Springtime of 2017	SHI Xiao-wen, GE Yi-feng, ZHANG Yu-chan, <i>et al.</i>	(1123)
Analysis of Activity and Its Emissions Trend for Construction Equipment in China	PANG Kai-li, ZHANG Kai-shan, MA Shuai, <i>et al.</i>	(1132)
Air Pollutant Emission Inventory from LTO Cycles of Aircraft in the Beijing-Tianjin-Hebei Airport Group, China	HAN Bo, KONG Wei-kai, YAO Ting-wei, <i>et al.</i>	(1143)
Particle Size Distribution of PM Emission from In-use Gasoline and Diesel Vehicles	WANG Rui-ning, HU Qing-yao, REN Hong-juan, <i>et al.</i>	(1151)
Impact of Parameterization on the Estimation of Ammonia Emissions: A Case Study over the Yangtze River Delta	ZHANG Qi, HUANG Ling, YIN Si-jia, <i>et al.</i>	(1158)
Characteristics and Source Apportionment of Dustfall Pollution in the Coal Mine Area and Surrounding Areas of Wuhai City in Spring	WU Hong-xuan, SHI Chang-qing, ZHANG Yan, <i>et al.</i>	(1167)
Variations of Stable Oxygen and Deuterium Isotopes in River and Lake Waters During Flooding Season Along the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River Regions	LI Jing, WU Hua-wu, ZHOU Yong-qiang, <i>et al.</i>	(1176)
Water Sources and Factors Controlling Hydro-chemical Compositions in the Yiluo River Basin	LIU Song-tao, ZHANG Dong, LI Yu-hong, <i>et al.</i>	(1184)
Chemical Evolution of Groundwater in the Tacheng Basin of Xinjiang in the Process of Urbanization	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(1197)
Remote Sensing Monitoring on Spatial Differentiation of Suspended Sediment Concentration in a River-Lake System Based on Sentinel-2 MSI Imaging: A Case for Shengjin Lake and Connected Yangtze River Section in Anhui Province	WANG Hang-hang, WANG Jie, CUI Yu-huan	(1207)
CDOM Optical Characteristics and Related Environmental Factors of High-turbidity Waters on the Loess Plateau	LIANG Xiao-wen, SHAO Tian-tian, WANG Tao	(1217)
Effects of Artificial Destratification and Induced-natural Mixing on Water Quality Improvement in a Drinking Water Reservoir	WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1227)
Effect of Filter Speed and Water Quality on Ammonia Removal in Groundwater Containing Iron, Manganese, and Ammonia at Low Temperature	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i>	(1236)
Long-term Variation Characteristics of Zooplankton Community Structure in Meiliang Bay, Lake Taihu	YANG Jia, ZHOU Jian, QIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1246)
Community of Benthic Diatoms and Their Relationship with Aquatic Environmental Factors in the Tangwang River, China	XUE Hao, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i>	(1256)
Succession Characteristics and Water Quality Responsiveness Evaluation of FG and MBFG in Yanlong Lake Water Source Ecological Purification System	WANG Lian, LI Xuan, MA Wei-xing, <i>et al.</i>	(1265)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output and Loss Flux in the Shipanqiu Watershed, Three Gorges Reservoir Area	CHEN Shi-qi, LONG Yi, YAN Dong-chun, <i>et al.</i>	(1276)
Effect of Optimized Fertilization and Biochar Application on Phosphorus Loss in Purple Soil Sloping Farmland	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i>	(1286)
Use of Iron-modified Calcite as an Active Capping Material to Control Phosphorus Release from Sediments in Surface Water Bodies	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1296)
Preparation of Tea Waste Biochar and Its Application in Tetracycline Removal from Aqueous Solution	FAN Shi-suo, LIU Wen-pu, WANG Jing-tao, <i>et al.</i>	(1308)
Adsorption Characteristics of Sulfamethazine on Three Typical Porous High-temperature Modified Solid Waste Materials	WANG Jing, ZHU Xiao-li, HAN Zi-yu, <i>et al.</i>	(1319)
Sorption of Polybrominated Diphenyl Ethers by Virgin and Aged Microplastics	XU Peng-cheng, GUO Jian, MA Dong, <i>et al.</i>	(1329)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Ruxi Tributary of the Three Gorges Reservoir	FANG Zhi-qing, WANG Yong-min, WANG Xun, <i>et al.</i>	(1338)
Distribution and Risk Assessment of OCPs in Surface Water, Sediments, and Fish from Lake Gucheng and Inflow and Outflow Rivers	KAN Ke-cong, GU Xiao-hong, LI Hong-min, <i>et al.</i>	(1346)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Hengshui Lake	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LÜ Yi-fan, <i>et al.</i>	(1357)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Organophosphate Esters in Beijing Municipal Wastewater Treatment Plant and the Receiving Water	ZHANG Zhen-fei, LÜ Jia-pei, PEI Ying-ying, <i>et al.</i>	(1368)
Advanced Nitrogen Removal Characteristics of Low Carbon Source Municipal Wastewater Treatment via Partial-denitrification Coupled with ANAMMOX	MA Bin, XU Xin-xin, GAO Mao-hong, <i>et al.</i>	(1377)
Stable Nitrite Accumulation and Phosphorus Removal from High-nitrate and Municipal Wastewaters in a Combined Process of Partial Denitrification and Denitrifying Phosphorus Removal (PD-DPR)	WANG Qiu-ying, YU De-shuang, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(1384)
Start-up of CANON Process and Short-cut Nitrification in a Pilot-scale MBBR Reactor	FU Kun-ming, YANG Zong-yue, LIAO Min-hui, <i>et al.</i>	(1393)
Influence of Antibiotics on the Denitrification Process of Antibiotic Resistant Denitrifying Bacteria and the Analysis of Microbial Community Structure	DAI Sha, LI Peng, PENG Wu-qing, <i>et al.</i>	(1401)
Aerobic Granular Sludge System with Multiple Influent-Aeration Operation Strategy	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i>	(1409)
Effect of Alkaline Sludge Fermentation Products on the Nitrification Process and Performance	QIU Sheng-jie, LIU Jin-jin, LI Xi-yao, <i>et al.</i>	(1418)
Effect of Sulfate on the Migration and Transformation of Methylmercury in Advanced Anaerobic Digestion of Sludge	HE Xiang-lin, LIU Ji-bao, YIN Yong-guang, <i>et al.</i>	(1425)
Spatial-temporal Variation and Source Change of Heavy Metals in the Cropland Soil in the Industrial City	LI Yan-ling, LU Yi-fu, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>	(1432)
Assessment and Spatial Characteristics Analysis of Human Health Risk of Heavy Metals in Cultivated Soil	JI Chao, HOU Da-wei, LI Fa-zhi, <i>et al.</i>	(1440)
Microbial Diversity and Physicochemical Properties of Rhizosphere Microenvironment in Saline-alkali Soils of the Yellow River Delta	ZHAO Jiao, XIE Hui-jun, ZHANG Jian	(1449)
Effects of Different Land Use Typess on the Molecular Ecological Network of Soil Bacteria	LI Bing, LI Yu-shuang, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(1456)
Responses of Soil Organic Carbon Fractions to Land Use Types in Hilly Red Soil Regions, China	ZHANG Xiao-fang, ZHENG Sheng-meng, XIA Yin-hang, <i>et al.</i>	(1466)
Effect of Organic Fertilizer and Inorganic Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from Fluvo-aquic Soil in the North China Plain	SUN He-yang, WAN Zhong-mei, LIU De-yan, <i>et al.</i>	(1474)
Characteristics of Heavy Metal Absorption by Winter Wheat and Its Quantitative Relationship with Influencing Factors	WANG Yi-wen, RUI Yu-kui, LI Zhong-yang, <i>et al.</i>	(1482)
Effect of Calcium Magnesium Phosphate on Remediation Paddy Soil Contaminated with Cadmium Using Lime and Sepiolite	YAN De-mei, GUO Zhao-hui, HUANG Feng-lian, <i>et al.</i>	(1491)
Passivation and Remediation Effects and Mechanisms of Plant Residual Modified Materials on Lead-Contaminated Soils	FANG Ya-li, ZHU Zong-qiang, ZHAO Ning-ning, <i>et al.</i>	(1498)
Effects of Exogenous Spermidine on Seed Germination and As Uptake and Accumulation of Rice Under As ⁵⁺ Stress	LIU Shu-jin, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i>	(1505)