

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第4期

Vol.39 No.4

**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

京津冀地区钢铁行业污染物排放清单及对PM<sub>2.5</sub>影响 ..... 段文娇, 郎建全, 程水源, 贾佳, 王晓琦 (1445)

京津冀内陆平原地区PM<sub>2.5</sub>浓度时空变化定量模拟 ..... 郝静, 孙成, 郭兴宇, 王卫, 刘方田, 党海燕 (1455)

成都市冬季相对湿度对颗粒物浓度和大气能见度的影响 ..... 刘凡, 谭钦文, 江霞, 蒋文举, 宋丹林 (1466)

华山地区PM<sub>2.5</sub>中无机离子垂直分布特征 ..... 曹聪, 王格慧, 吴灿, 李建军, 刘浪, 李瑾, 余兴 (1473)

烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)成分图谱 ..... 谢瑞加, 侯红霞, 陈永山 (1484)

长三角地区中小燃煤锅炉PM<sub>2.5</sub>成分谱特征 ..... 徐健, 黄成, 李莉, 陈勇航, 楼晟荣, 乔利平, 王鸿宇 (1493)

民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子 ..... 严沁, 孔少飞, 刘海彪, 王伟, 吴剑, 郑明明, 郑淑容, 杨国威, 吴方琪 (1502)

冬、春季青岛大气气溶胶中乙二酸的分布特征及影响因素 ..... 张帅, 石金辉, 姚小红, 高会旺 (1512)

青岛大气降水中微量元素的浓度及溶解度 ..... 李茜, 石金辉, 李鹏志, 姚小红, 高会旺 (1520)

辽东湾大气中多环芳烃的含量组成及气粒分配 ..... 张玉凤, 宋永刚, 田金, 赵海勃, 杨爽, 吴金浩 (1527)

典型地区大气新型卤代阻燃剂污染特征、来源分析及人体暴露 ..... 李琦路, 杨孔, 李军, 张干 (1537)

苏州工业园区室内外颗粒物中多溴联苯醚污染特征及人体暴露水平 ..... 王俊霞, 顾海东, 张占恩, 钱飞跃 (1544)

上海市大气污染对感冒疾病相对危险度的影响 ..... 杨丝絮, 马玉霞, 周建丁, 周骥 (1552)

城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性:以宁波市北仑区芦江为例 ..... 曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 纵亚男, 唐剑锋 (1560)

艾比湖区域景观格局与河流水质关系探讨 ..... 曹灿, 张飞, 阿依尼格·亚力坤, 朱世丹, 郭苗, 阿丽米热·塔力甫江, Kung Hsiangte (1568)

三峡澎溪河水华期间水体CH<sub>4</sub>浓度及其通量变化特征初探 ..... 秦宇, 张渝阳, 李哲, 马健荣 (1578)

漓江段地表水体旱季硝酸盐动态变化特征及其来源 ..... 苗迎, 章程, 肖琼, 赵海娟, 李成习 (1589)

柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价 ..... 张清华, 韦永著, 曹建华, 于爽 (1598)

黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析 ..... 刘佳, 雷丹, 李琼, 王亮, 张平, 肖尚斌 (1608)

白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估 ..... 高秋生, 焦立新, 杨柳, 田自强, 杨苏文, 安月霞, 贾海斌, 崔志丹 (1616)

典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟 ..... 高梓闻, 徐月, 亦如瀚 (1628)

河道水旁路处理中试工艺中PPCPs的去除效果及机制 ..... 李力, 朱楦, 白瑶, 赵健, 曹之淇, 郭泓利, 李凌云, 左剑勇 (1637)

茶普生在氯消毒过程中的去除、转化与风险评价 ..... 樊鑫鑫, 杜尔登, 李佳琦, 赵顺利, 王聿琳, 彭明国 (1645)

真空紫外/氯处理饮用水典型致嗅物质 ..... 孙昕, 张焱, 史路肖, 陈笑涵, 唐晓 (1654)

热活化过硫酸盐降解三氯生 ..... 蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 陆隽鹤 (1661)

水体模拟颗粒物对四环素的吸附特性及基本规律 ..... 徐龙凤, 魏群山, 吕强, 唐立朋, 刘亚男, 柳建设 (1668)

海水优化ANAMMOX包埋固定化及其处理含海水污水的脱氮性能 ..... 单晓静, 于德爽, 李津, 陈光辉, 冯莉, 吕廷廷, 邵青 (1677)

外源甜菜碱投加增强高盐废水厌氧氨氧化脱氮性能 ..... 于德爽, 吴国栋, 李津, 周同, 王晓静 (1688)

硝化污泥富集及其强化高氨氮冲击的中试研究 ..... 盛晓琳, 崔灿灿, 王家德, 刘锐, 徐峰, 陈吕军 (1697)

分段进水对改良A<sup>2</sup>/O-BAF双污泥系统反硝化除磷脱氮的影响 ..... 南彦斌, 彭永臻, 曾立云, 赵智超, 刘宏, 李慧, 陈永志 (1704)

不同温度下应用比值控制实现连续流好氧颗粒污泥短程硝化 ..... 梁东博, 卞伟, 阚睿哲, 王文啸, 赵青, 孙艺齐, 李军 (1713)

智能化曝气控制A/O工艺活性污泥特性演化对内源反硝化脱氮的作用机制 ..... 徐旻昉, 胡湛波, 张穗生, 李昊航 (1720)

温度对一体式厌氧流化床膜生物反应器运行效能及微生物群落结构的影响 ..... 李玥, 胡奇, 高大文 (1731)

污泥臭氧原位减量工艺中抗生素的去除 ..... 汪鲁, 黄伟伟, 李彦刚, 强志民 (1739)

零价铁对污泥厌氧消化过程中四环素抗性基因水平转移的作用影响 ..... 杨帆, 徐雯丽, 钱雅洁, 刘振鸿, 薛昱, 高品 (1748)

环境因子对全自养脱氮颗粒污泥功能菌协同效应的影响 ..... 陈希, 钱飞跃, 王建芳, 高军军, 沈耀良, 贾珣 (1756)

后置固相反硝化滤池工艺沿程微生物特性 ..... 张千, 吉芳英, 徐璇 (1763)

复合菌株YH01+YH02强化SBR好氧反硝化脱氮及菌群结构分析 ..... 陈海升, 曹刚, 张迪, 黄郑郑, 莫测辉 (1773)

氮磷失衡下膨胀污泥性能及膨胀菌群落结构变化 ..... 贺雪濛, 丁丽丽, 张璐璐, 顾卓江, 任洪强 (1782)

1株铜绿假单胞菌对苊的降解特性及代谢途径 ..... 李想, 张雪英, 周俊, 宋军, 王建刚, 雍晓雨, 贾红华 (1794)

铜尾矿库坝面土壤微生物群落动态的驱动因子 ..... 李磊, 景炬辉, 刘晋仙, 柴宝峰 (1804)

垦殖对桂林会仙喀斯特湿地土壤养分与微生物活性的影响 ..... 黄科朝, 沈育伊, 徐广平, 黄玉清, 张德楠, 孙英杰, 李艳琼, 何文, 周龙武 (1813)

黄土丘陵区退耕还林还草对土壤细菌群落结构的影响 ..... 陈孟立, 曾全超, 黄懿梅, 倪银霞 (1824)

河岸带表层土壤的铁氨氧化(Feammox)脱氮机制的探究 ..... 丁帮环, 李正魁, 朱鸿杰, 陈湜, 覃云斌, 杨建华, 胡优优 (1833)

藏猪扰动作用下的高寒草甸土壤退化特征及微生物群落结构变化 ..... 展鹏飞, 肖德荣, 闫鹏飞, 刘振亚, 马金成, 陈志明, 格茸, 田伟, 王行 (1840)

深圳湾典型红树植物根表铁膜及其重金属富集特征 ..... 沈小雪, 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉 (1851)

香港周边海域野生鱼体内DDTs和PCBs的含量分布和食用风险评估 ..... 苏杨, 鲍恋君, 曾永平 (1861)

偏远高山湿地土壤中PAHs污染特征:以神农架大九湖为例 ..... 胡天鹏, 邢新丽, 柯艳萍, 毛瑶, 黎荧, 郑煌, 喻月, 张家泉, 祁士华 (1872)

西南地区典型森林水库土壤和沉积物汞的迁移转化特征 ..... 孙涛, 马明, 王永敏, 安思危, 王定勇 (1880)

广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估 ..... 宋波, 杨子杰, 张云霞, 王佛鹏, 周浪, 李黎, 钟雪梅 (1888)

长期施肥对旱地红壤及作物中砷累积的影响 ..... 张蓉, 余光辉, 李亚青 (1901)

三元土壤调理剂对田间水稻镉累积转运的影响 ..... 辜娇峰, 周航, 贾润语, 王倩倩, 李虹呈, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (1910)

稻田土壤性质与水稻镉含量的定量关系 ..... 王梦梦, 何梦媛, 苏德纯 (1918)

钙基膨润土辅助对堆肥及土壤Cu、Zn形态转化和白菜吸收的影响 ..... 赵军超, 王权, 任秀娜, 李荣华, Mukesh Kumar Awasthi, Altaf Hussain Lahori, 张增强 (1926)

外源碳和氮输入对降水变化下土壤呼吸的短期影响 ..... 贺玉龙, 齐玉春, 彭琴, 董云社, 郭树芳, 闫钟清, 李兆林, 王丽芹 (1934)

模拟降水量减少对大豆-冬小麦轮作农田土壤呼吸的影响 ..... 王朝辉, 陈书涛, 孙鹭, 胡正华 (1943)

紫色土丘陵区农田源头沟渠一氧化氮排放的季节差异及影响因素 ..... 田琳琳, 任光前, 朱波 (1952)

季节非对称升温对喀斯特土壤CO<sub>2</sub>释放的影响 ..... 唐国勇, 张春华, 刘方炎, 李昆, 马艳 (1962)

《环境科学》征订启事 (1472) 《环境科学》征稿简则 (1511) 信息 (1755, 1839, 1925)

# 华山地区 PM<sub>2.5</sub> 中无机离子垂直分布特征

曹聪<sup>1,2</sup>, 王格慧<sup>1\*</sup>, 吴灿<sup>1,2</sup>, 李建军<sup>1</sup>, 刘浪<sup>1,2</sup>, 李瑾<sup>1,2</sup>, 余兴<sup>3</sup>

(1. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710061; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 陕西省气象科学研究所, 西安 710014)

**摘要:** 2016 年夏季在华山山腰及山脚设两个采样点(垂直高程相差约 700 m), 运用大流量采样器进行每 4 h 1 次 PM<sub>2.5</sub> 样品采集, 对其无机离子进行分析, 探讨其浓度、组成、垂直变化、日变化及酸度的特征. 结果表明: 采样期间, 华山山腰及山脚的 PM<sub>2.5</sub> 分别为: (46.9 ± 38.2) μg·m<sup>-3</sup> 和 (76.0 ± 44.3) μg·m<sup>-3</sup>, PM<sub>2.5</sub> 中无机离子分别为: (16.6 ± 15.7) μg·m<sup>-3</sup> 和 (24.0 ± 15.0) μg·m<sup>-3</sup>. 两个点位无机离子浓度依次为: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup>. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 为主要组分, 占华山山腰及山脚大气 PM<sub>2.5</sub> 总离子质量浓度的 89% 和 85%. 线性回归分析显示: PM<sub>2.5</sub> 中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在华山山腰主要以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的形式存在, 而在华山山脚主要以 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的形式存在. 华山山腰和山脚 PM<sub>2.5</sub> 及其离子呈现出不同的日变化特征: 山腰在 12:00 ~ 16:00 出现峰值, 主要是因为边界层抬升和山谷风输送地表污染物的缘故; 山脚则分别在白天 08:00 ~ 12:00 和夜晚 00:00 ~ 04:00 出现双峰值, 这主要是由于早高峰交通排放增加和夜间大型载货车流量增大所致. 利用阴阳离子当量平衡法及 ISORROPIA II 模型进一步探讨了 PM<sub>2.5</sub> 酸度特征, 结果表明: 华山山脚 PM<sub>2.5</sub> 的酸度 (pH = 2.9 ± 2.0) 强于山腰 (pH = 3.2 ± 2.3).

**关键词:** 华山; PM<sub>2.5</sub>; 无机离子; 垂直分布; 酸度

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)04-1473-11 DOI: 10.13227/j.hjkk.201708039

## Vertical Distributional Characteristics of Inorganic Ions of PM<sub>2.5</sub> at Mt. Huashan, Inland China

CAO Cong<sup>1,2</sup>, WANG Ge-hui<sup>1\*</sup>, WU Can<sup>1,2</sup>, LI Jian-jun<sup>1</sup>, LIU Lang<sup>1,2</sup>, LI Jin<sup>1,2</sup>, YU Xing<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Meteorological Institute of Shaanxi Province, Xi'an 710014, China)

**Abstract:** PM<sub>2.5</sub> was simultaneously collected using a high-volume sampler at 4 h intervals from the mountainside and the foot of the mountain in the Mt. Huashan region, inland China, during the summer of 2016, and the samples were analyzed for inorganic ions, to investigate the chemical characteristics and vertical distribution of the fine particles in the region. The results showed that the concentrations of PM<sub>2.5</sub> were (46.9 ± 38.2) μg·m<sup>-3</sup> and (76.0 ± 44.3) μg·m<sup>-3</sup> on the mountainside and at the foot of Mt. Huashan, respectively. The concentrations of inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> was higher at the foot of the mountain than on the mountainside, with the order of the mass concentrations of the major ionic species being SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup>. Among all the inorganic ions, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> are the dominant species, accounting for 89% and 85% of the total, on the mountainside and at the foot, respectively. The fine particulate NH<sub>4</sub><sup>+</sup> existed mostly in the forms of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> on the mountainside, and in the forms of NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> at the foot of the mountain. Mass concentrations of PM<sub>2.5</sub> and its major components on the mountainside showed clear diurnal variations, with maximums between 12:00-16:00, mainly due to the transport of the pollutants from the ground surface by the planetary boundary layer height variation and the valley breeze. In contrast, the diurnal variations of PM<sub>2.5</sub> and its major components at the foot are characterized with two maxima, peaking between 08:00-12:00 in the daytime and 00:00-04:00 in the nighttime, respectively, mainly due to the increased emissions from both the morning rush-hour traffic and the nighttime on-road heavy-duty vehicles. Acidity of the fine particles was estimated by using the equivalent ratio of anions to cations and the thermodynamic equilibrium model ISORROPIA II. Both methods showed that the acidity of PM<sub>2.5</sub> at the ground surface site is stronger than that on the mountainside in the Mt. Huashan region.

**Key words:** Mt. Huashan; PM<sub>2.5</sub>; water-soluble inorganic ions; vertical distribution; acidity

随着社会经济的迅速发展, 城市化和工业化加剧, 大气污染已成为 21 世纪我国民众面临的最大环境问题之一. 细颗粒物(动力学当量直径小于 2.5 μm 的颗粒物, 即 PM<sub>2.5</sub>)是造成大气环境污染的重要贡献因子, 能够显著降低大气能见度, 对人

收稿日期: 2017-08-06; 修订日期: 2017-09-18

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(41325014); 中国科学院战略性先导科技专项(XDB05200401)

作者简介: 曹聪(1992~), 男, 硕士, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: caocong@ieecas.cn

\* 通信作者, E-mail: wanggh@ieecas.cn

体健康产生危害,且对全球及区域气候具有显著影响<sup>[1,2]</sup>.无机离子是大气细颗粒物的重要组分,其化学组成直接决定了大气气溶胶的酸碱性和吸湿能力,从而影响颗粒物中二次无机和有机气溶胶的化学演化,并能改变气溶胶的光学性质、造成灰霾等大气污染事件.

目前,国内外在城市地表地区对颗粒物中的无机离子等的研究已经比较广泛,包括了无机离子的特征及来源分析<sup>[3~5]</sup>、季节变化<sup>[6~8]</sup>、粒径分布<sup>[9~12]</sup>,以及对大气酸度的影响<sup>[13~15]</sup>等.高山地区由于温度低,海拔高,以及强太阳辐射等特点,造就了其独特的大气环境.高山地区对流层气溶胶主要来自长距离运输,因此能够代表大尺度范围的大气特征<sup>[16]</sup>.此外,高山地区海拔高,接近边界层,气溶胶能直接作为云凝结核(cloud condensation nuclear, CCN),影响云的形成与演化,从而影响气候<sup>[17]</sup>,因此高山地区气溶胶组成的研究对探讨我国大气污染状况及环境、气候效应具有更加重要的意义.

国内外学者在高山地区大气污染研究方面已经取得一定成果.例如 Rosenfeld 等<sup>[18]</sup>对比了西安市及华山西峰顶近 50 多年的大气能见度、降雨以及相对湿度等气象数据,证实日趋严重的大气污染导致了我国内陆山区降雨量的减少.李建军<sup>[19]</sup>分析了冬夏两季华山大气  $PM_{10}$  的无机离子组成,发现华山冬夏季二次离子的主要存在形式为  $NH_4HSO_4$  及  $NH_4NO_3$ ,而  $(NH_4)_2SO_4$  的含量较低.苏彬彬等<sup>[20]</sup>对华东背景点武夷山,  $PM_{2.5}$  及  $PM_{2.5\sim 10}$  中无机离子变化特征进行分析,发现硫酸盐主要存在于细颗粒物中,且主要以  $(NH_4)_2SO_4$  和  $K_2SO_4$  的形式存在.文彬等<sup>[21]</sup>在长江三角洲背景点黄山,对不同海拔高度大气气溶胶不同粒径段的无机离子组分进行研究,其结果显示大气气溶胶无机离子成分随高度的增加呈递减趋势,且  $NH_4^+$  和  $SO_4^{2-}$  这两种离子主要结合成  $(NH_4)_2SO_4$  和少量的  $NH_4HSO_4$  存在于颗粒物中.尽管如此,当前国内外针对大气气溶胶理化性质的垂直分布特征研究相对较少,仅有的少量研究多为飞机观测或铁塔观测,存在时间较短或垂直高度较低等问题<sup>[15, 21, 22]</sup>.

关中平原作为以热力发电为主要经济产业的地区,是我国气溶胶污染最为严重的区域之一.有研究表明关中平原受到了燃煤排放以及不利气象条件的双重影响<sup>[23, 24]</sup>,导致其相比国内其它地区,冬夏季的大气污染均十分严重.此外,东亚沙尘传输和

生物质秸秆燃烧对关中大气环境也有显著影响<sup>[25]</sup>.华山具有海拔高、山势陡峭、直面关中平原和紧邻关中盆地人为污染源等特点,是研究大气污染垂直分布的理想场所<sup>[16, 24, 25]</sup>.本文以华山地区大气为研究对象,同步观测华山山腰及山脚大气  $PM_{2.5}$  中无机离子的组成和分布,探讨关中地区气溶胶化学组分的垂直分布和传输演化等特征,以期为全面理解关中地区大气气溶胶污染状况及其环境效应提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 采样地点

观测站点分为山腰点和山脚点.山腰点设在华山西峰的半山腰处,东经  $110^{\circ}3'$ ,北纬  $34^{\circ}29'$ ,海拔高度为 1 120 m.采样点处于山腰的山谷之中,周边视野开阔,且周围无明显大气污染源,基本能客观反映关中高山背景区域的空气质量状况.山脚点设在华山山脚附近的华山气象局,东经  $110^{\circ}5'$ ,北纬  $34^{\circ}32'$ ,海拔高度 398 m,两个站点高程相差约 700 m,水平距离约为 8 000 m(图 1).

### 1.2 样品采集

应用 TISCH 的 TE6070DV-BL 型号大流量采样器( $1.13\text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ )于 2016 年 8 月 27 日至 9 月 17 日在山腰及山脚观测站点同步收集  $PM_{2.5}$  样品,每 4 h 采集一个样品.观测期间高山及山脚分别共采集 122 和 125 个样品.所有样品均采用石英纤维滤膜(Whatman QM/A)收集.滤膜使用之前于马弗炉中  $450^{\circ}\text{C}$  灼烧 6 h 以去除可能存在的有机污染物.采样后滤膜保存于  $-4^{\circ}\text{C}$  冰箱中待分析,运输过程中用含干燥剂的封口袋密封,防止样品中物质的挥发和污染.

### 1.3 无机离子分析

无机离子采用(Dionex)DX-600 型离子色谱仪进行分析.首先剪取一定面积滤膜,加入 10 mL 超纯水( $R > 18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ),超声 4 次,每次 15 min,随后经脱色摇床振荡 1 h 后静置.萃取后水溶液用一次性针管和  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  水系过滤器(德国 MEMBRANA 公司生产)过滤,于  $-4^{\circ}\text{C}$  冰箱中保存,直至上机分析.

无机离子测试时采用国家有色金属及电子材料分析测试中心生产的国家标准样品配制标样,检测实际样品浓度.每测试 10 个样品后进行一次复检,复检方法为任意挑选 1 个样品进行重复检测.复检样品浓度为  $0.03\sim 0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  时,两次监测相对

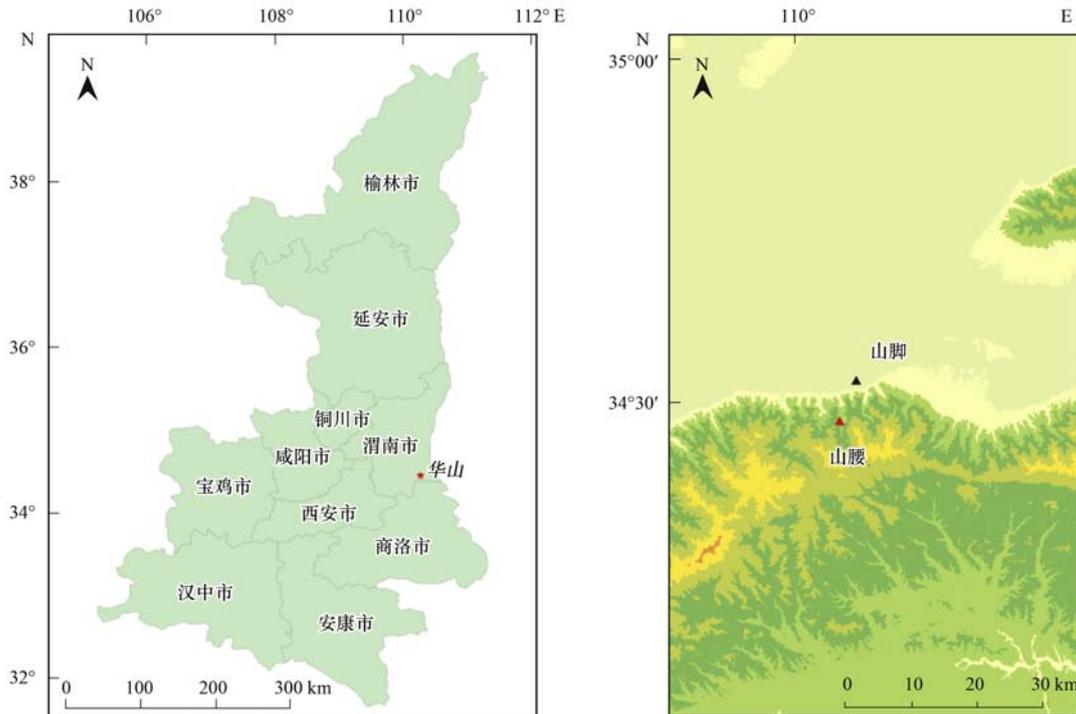


图1 华山山腰及山脚采样点

Fig. 1 Sampling sites on the mountainside and at the foot of Mt. Huashan

标准偏差应  $< \pm 30\%$ ; 样品浓度在  $0.1 \sim 0.15 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  之间时相对标准偏差应  $< \pm 20\%$ ; 样品溶液浓度  $> 0.15 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  时相对标准偏差应在  $\pm 10\%$  以内.

#### 1.4 PM<sub>2.5</sub> 酸度计算

本研究采用 ISORROPIA II 热力学模型计算 PM<sub>2.5</sub> 的酸度, 模型选用“forward”模式, 结合实际环境相对湿度和温度数据, 计算“Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>”气溶胶体系的平衡组成和液相水含量<sup>[26, 27]</sup>. 气溶胶实际 pH 值的计算公式如式(1)所示:

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{1000H_{\text{air}}^{+}}{\text{AWC}} \quad (1)$$

式中,  $H_{\text{air}}^{+}$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 是单位体积空气中颗粒水合氢离子浓度, AWC ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 是气溶胶含水量, 均由 ISORROPIA II 模式计算得出.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度

图 2 是观测期间华山山腰及山脚 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度与气象参数变化情况. 整个采样期间, 华山山腰及山脚的 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度均值分别为  $(46.9 \pm 38.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $(76.0 \pm 44.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 山脚比山腰高出 60%, 其中山脚略高于国家空气质量二级标准 (GB

3095-2012,  $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). 在整个 22d 采样时期, 华山山腰和山脚 PM<sub>2.5</sub> 浓度各有 2d 和 9d 超过国家二级标准, 超标率分别为 9% 和 41%. 地表人为活动更加频繁, 受工业排放、机动车尾气及居民生活排放的影响更加显著, 因此其空气污染较高山严重. 此外, 通过山腰和山脚气象参数的比较, 可以看到山腰的平均风速 ( $3.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 远远大于山脚的平均风速 ( $1.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [图 2(a) 和 2(d)], 说明山腰的大气湍流显著, 更利于污染物的扩散. 采样期间山腰的平均能见度 (22.2 km) 也明显优于山脚 (14.1 km) [图 2(c) 和 2(f)], 进一步表明高山地区空气质量更好.

从 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的时间变化 [图 2(c) 和 2(f)] 可以看出, 整个采样时期山腰与山脚的变化趋势基本一致, 且 9 月 12 日至 9 月 17 日出现较为明显的污染事件. 相比我国其他高山地区, 华山山腰 PM<sub>2.5</sub> 浓度水平高于 2013 年夏季庐山的 PM<sub>10</sub> ( $28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )<sup>[28]</sup>, 以及 2012 年夏季黄山的 PM<sub>2.5</sub> ( $21.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )<sup>[29]</sup>, 接近 2007 年夏季泰山的 PM<sub>2.5</sub> ( $59.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )<sup>[30]</sup>, 说明关中地区和华北地区区域大气污染问题更加严峻.

### 2.2 无机离子组成

华山山腰及山脚 PM<sub>2.5</sub> 中无机离子浓度如表 1 所示. 与 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的垂直分布特征类似, 山

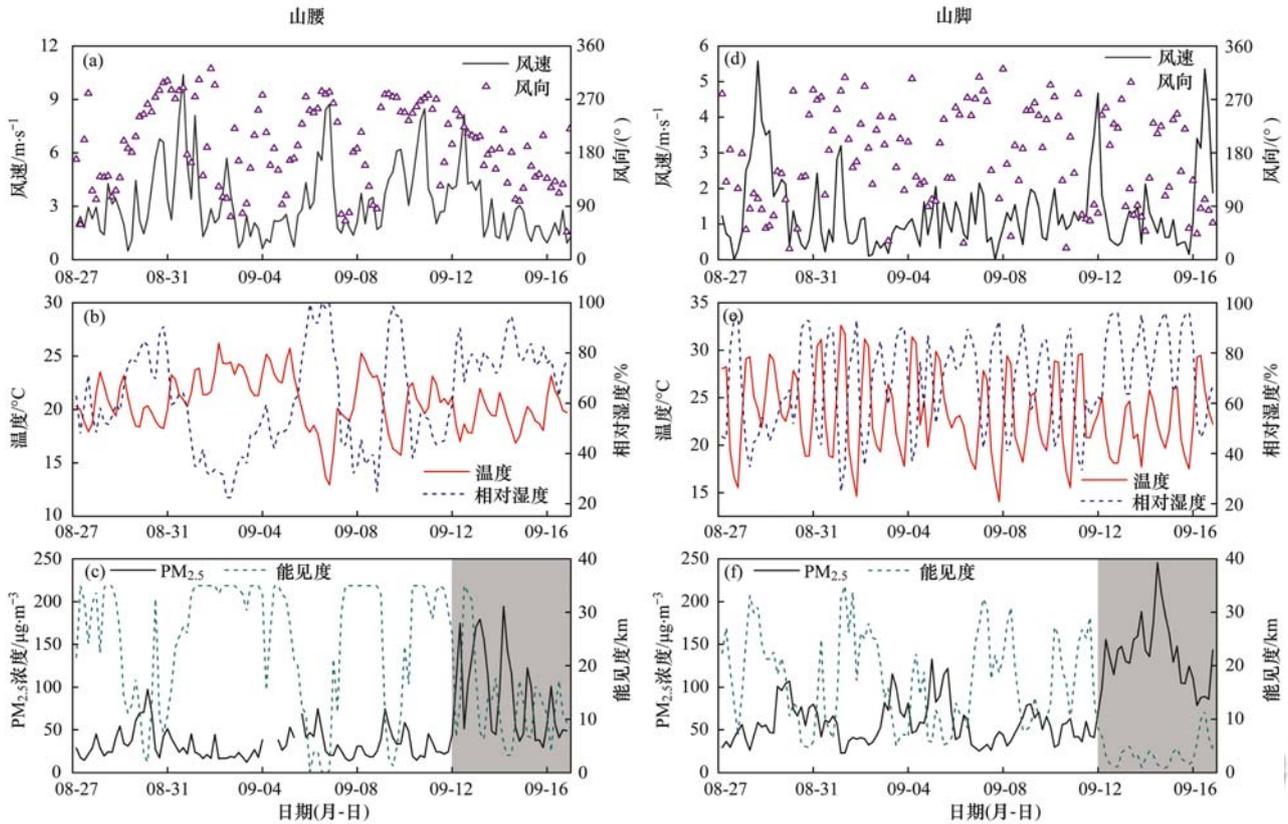


图2 华山山腰及山脚气象参数与PM<sub>2.5</sub>质量浓度时间序列变化

Fig. 2 Temporal variations of the meteorological parameters and PM<sub>2.5</sub> concentrations on the mountainside and at the foot side of Mt. Huashan

腰及山脚 PM<sub>2.5</sub> 中无机离子的总浓度分别为 18.6 μg·m<sup>-3</sup> 和 24.0 μg·m<sup>-3</sup>, 山脚比山腰高出约出 30%. 由图 3 可知两地 PM<sub>2.5</sub> 中各阳离子的浓度大小依次为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup>, 阴离子浓度大小依次为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>. 其中, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (sulfate, nitrate, ammonium, SNA) 为两地 PM<sub>2.5</sub> 中最主要的无机离子, 分别占山腰和山脚点总离子的 89% 和 85%. 与山腰相比, 山脚观测点大气中存在较高的金属离子, 例如 Ca<sup>2+</sup>, 其山腰

和山脚的质量浓度分别为 0.9 μg·m<sup>-3</sup> 和 2.5 μg·m<sup>-3</sup>, 山脚浓度是山腰的 2.8 倍, 这与 Li 等<sup>[29]</sup> 研究的黄山夏季高海拔地区 Ca<sup>2+</sup> 浓度远低于低海拔地区的结果相一致. 这说明近地面地区受地表粉尘的影响更大.

大气中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 主要来源于 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 及 NH<sub>3</sub> 等气体经过光化学氧化和随后的气固相分配. 山腰 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的平均质量浓度分别为 9.0 μg·m<sup>-3</sup> 和 3.8 μg·m<sup>-3</sup>, 与山脚的平均质量浓

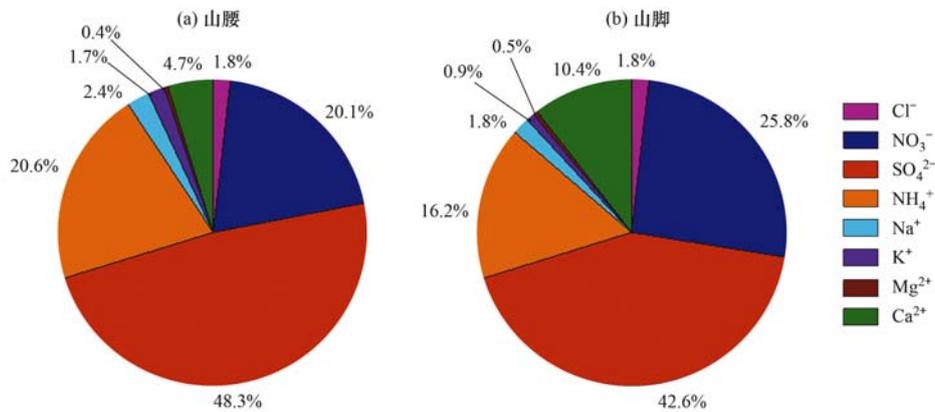


图3 华山山腰及山脚无机离子所占质量分数

Fig. 3 Mass fractions of inorganic ions on the mountainside and at the foot side of Mt. Huashan

度(10.1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和 3.9  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )相当, 但  $\text{NO}_3^-$  的含量明显较低(山腰 3.8  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 山脚 6.1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). 图 3 所示的离子相对贡献中, 山腰  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  占总离子的质量分数(48.3%, 20.6%)均较山脚(42.6%, 16.2%)有所增加, 但  $\text{NO}_3^-$  的相对贡献显著降低, 这主要与大气气溶胶及其前体物在传输过程中的化学演化有关. 图 4 中两地  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的三角组成对比可以发现, 高山地区  $\text{NO}_3^-$  的相对含量降低,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  升高. 这些结果均说明了由于硫酸盐的酸性较硝酸盐更强, 且关中地表地区  $\text{SO}_2$  的含量较高, 大气在由地面向高山地区传输过程中  $\text{SO}_2$  会持续氧化生成硫酸盐, 促进高山地区颗粒物中  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的生成, 同时抑制  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的形成.

表 2 对比了华山与国内其他高山地区 PM<sub>2.5</sub>

或 PM<sub>2.1</sub> 中的 SNA 浓度等参数. 华山 PM<sub>2.5</sub> 的 SNA 浓度均高于美国<sup>[31]</sup>、芬兰<sup>[32]</sup>、瑞士<sup>[33]</sup>、日本<sup>[19]</sup>等国的高山地区, 也高于我国南方的黄山<sup>[29]</sup>、武夷山<sup>[20]</sup> 和衡山<sup>[34]</sup>, 但明显低于污染较重的泰山<sup>[30]</sup>. 相比南方庐山<sup>[28]</sup>, 华山地区 PM<sub>2.5</sub> 中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  浓度更低, 但是其  $\text{NO}_3^-$  浓度相对高很多, 这是因为华山紧邻关中盆地, 受交通及燃煤等人为排放的  $\text{NO}_x$  影响更大. 另外表 2 还对各个高山地区的  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  的当量比进行了比较, 从中可以看出: 华山的  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  的当量比明显高于欧美的高山地区. Liu 等<sup>[35]</sup> 的研究表明中国对氮肥的大量使用导致  $\text{NH}_3$  的高排放, 使得大气 PM<sub>2.5</sub> 中  $\text{NH}_4^+$  的浓度和占比高于欧美地区. 表 2 还显示: 华山的  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  的当量比与日本及国内的高山地区大致处于同一水平.

表 1 华山山腰及山脚 PM<sub>2.5</sub> 中无机离子及 pH 统计汇总/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Inorganic ions and acidity (pH) of PM<sub>2.5</sub> on the mountainside and at the foot side of Mt. Huashan/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	山腰 (n=122)	山脚 (n=125)	山脚/山腰
Cl <sup>-</sup>	0.3±0.3 (0.0~1.6)	0.4±0.5 (0.0~4.7)	1.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.8±5.9 (0.0~26.7)	6.1±6.4 (0.6~34.4)	1.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9.0±7.1 (0.4~33.2)	10.1±6.4 (1.4~30.2)	1.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.8±3.5 (0.0~15.4)	3.9±3.3 (0.0~16.5)	1.0
Na <sup>+</sup>	0.5±0.6 (0.0~4.1)	0.7±0.8 (0.0~4.3)	1.4
K <sup>+</sup>	0.3±0.3 (0.0~1.7)	0.2±0.2 (0.0~0.8)	0.8
Mg <sup>2+</sup>	0.1±0.1 (0.0~0.3)	0.1±0.1 (0.0~0.7)	1.0
Ca <sup>2+</sup>	0.9±1.2 (0.0~6.9)	2.5±2.0 (0.0~12.7)	2.8
总离子	18.6±15.7 (1.8~76.3)	24.0±15.0 (4.8~83.0)	1.3
pH <sup>1)</sup>	3.2±2.3 (1.0~8.0)	2.9±2.0 (0.1~7.5)	1.1

1) pH 表示 ISORROPIA-II 模式计算出的酸碱度

表 2 华山与国内其它山区颗粒物中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  的浓度比较<sup>1)</sup>/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Comparison of the concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NH}_4^+$  in particles at the mountain sites in China and other countries/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

地点	海拔/m	采样时间 (年-月)	样品 类型	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\frac{\text{NH}_4^+}{\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-}$	文献
华山(34.5°N, 110.1°E)	1 119	2016-08~2016-09	PM <sub>2.5</sub>	9.0±7.1	3.8±5.9	3.8±3.5	0.85	本研究
泰山(36.3°N, 117.1°E)	1 534	2007-06~2007-07	PM <sub>2.5</sub>	22.9±16.7	4.0±4.0	8.0±6.3	0.82	[30]
黄山(30.1°N, 118.2°E)	1 840	2012-09~2012-10	PM <sub>2.1</sub>	5.7	1.0	2.3	0.95	[29]
庐山(29.6°N, 116.0°E)	1 165	2013-08~2013-09	PM <sub>2.5</sub>	18.4±8.0	0.7±1.0	6.7±3.3	0.94	[28]
武夷山(27.6°N, 117.7°E)	1 139	2013-03~2013-05	PM <sub>2.5</sub>	6.2±2.1	0.1±0.1	1.7±0.5	0.71	[20]
衡山(27.3°N, 112.7°E)	1 269	2009-03~2009-05	PM <sub>2.5</sub>	8.0±6.8	1.5±1.6	2.9±2.5	0.84	[34]
圣戈尔戈尼奥, 美国(34.1°N, 116.9°W)	1 705	2003-04	PM <sub>2.5</sub>	0.6±0.9	3.2±4.1	0.9±1.3	0.78	[31]
齐柏林山, 芬兰(78.5°N, 11.5°E)	470	2001-02~2001-03 2001-04~2001-05	PM <sub>2.5</sub>	0.8±0.5 1.8±2.2	0.04±0.04 0.05±0.04	0.07±0.05 0.08±0.03	0.21 0.12	[32]
少女峰, 瑞士(46.6°N, 8.0°E)	3 580	1998-07~1998-08	PM <sub>2.5</sub>	0.9±0.4	0.3±0.1	0.3±0.1	0.68	[33]
立山, 日本(36.6°N, 137.6°E)	2 450	1996~2000 春	PM <sub>2.1</sub>	2.26	0.64	0.91	0.88	[36]

1)  $\text{NH}_4^+ / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$  表示  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$  的当量比

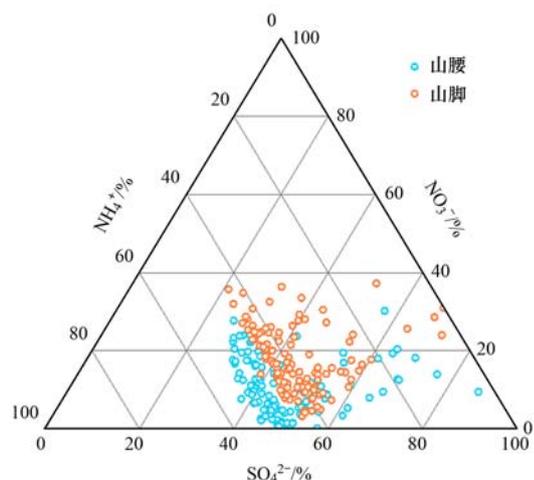


图4 华山山腰及山脚  $\text{PM}_{2.5}$  中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  组成三角分布

Fig. 4 Ternary diagram for the equivalent ratio of  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{NO}_3^-$ - $\text{NH}_4^+$  in  $\text{PM}_{2.5}$  on the mountainside and at the foot of Mt. Huashan

表3 华山山腰及山脚气象参数及化学组成昼夜变化

Table 3 Diurnal variations in meteorological parameters and chemical components on the mountainside and at the foot of Mt. Huashan

类型	项目	山腰			山脚		
		白天( $n=60$ )	夜间( $n=62$ )	白天/夜间	白天( $n=62$ )	夜间( $n=63$ )	白天/夜间
气象参数	温度/ $^{\circ}\text{C}$	$21.6 \pm 2.3$	$19.7 \pm 2.3$	1.1	$26.3 \pm 3.3$	$20.0 \pm 2.7$	1.3
	相对湿度/%	$62.5 \pm 19.2$	$63.3 \pm 21.2$	1.0	$57.7 \pm 15.0$	$80.0 \pm 14.1$	0.7
	能见度/km	$20.3 \pm 12.0$	$24.0 \pm 12.1$	0.8	$15.8 \pm 9.8$	$12.4 \pm 9.0$	1.3
	风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$2.7 \pm 1.5$	$3.7 \pm 2.3$	0.7	$1.5 \pm 0.9$	$1.2 \pm 1.2$	1.3
化学组分 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{PM}_{2.5}$	$57.8 \pm 45.4$	$36.3 \pm 25.8$	1.6	$71.8 \pm 41.2$	$80.2 \pm 47.1$	0.9
	$\text{Cl}^-$	$0.4 \pm 0.3$	$0.3 \pm 0.2$	1.3	$0.3 \pm 0.3$	$0.6 \pm 0.6$	0.5
	$\text{NO}_3^-$	$5.5 \pm 7.0$	$2.1 \pm 3.7$	2.6	$6.6 \pm 6.6$	$5.7 \pm 6.1$	1.2
	$\text{SO}_4^{2-}$	$10.5 \pm 8.1$	$7.5 \pm 5.7$	1.4	$11.1 \pm 6.8$	$9.2 \pm 5.9$	1.2
	$\text{Na}^+$	$1.8 \pm 3.2$	$1.6 \pm 3.1$	1.1	$0.5 \pm 0.7$	$0.8 \pm 1.0$	0.6
	$\text{NH}_4^+$	$4.7 \pm 4.1$	$3.0 \pm 2.6$	1.6	$4.4 \pm 3.3$	$3.4 \pm 3.1$	1.3
	$\text{K}^+$	$0.4 \pm 0.2$	$0.3 \pm 0.3$	1.3	$0.2 \pm 0.2$	$0.2 \pm 0.3$	1.0
	$\text{Mg}^{2+}$	$0.1 \pm 0.1$	$0.1 \pm 0.1$	1.0	$0.1 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.2$	0.5
	$\text{Ca}^{2+}$	$1.2 \pm 1.4$	$0.6 \pm 0.9$	2.0	$1.9 \pm 1.3$	$3.1 \pm 2.4$	0.6
	总离子	$24.5 \pm 18.5$	$15.5 \pm 11.4$	1.6	$25.0 \pm 15.5$	$23.1 \pm 14.4$	1.1

海洋和大气管理局)的 READY 存档气象在线计算程序(<http://ready.arl.noaa.gov/READYamet.php>),按照每3h1次的频率计算了采样期间华山地区大气边界高度变化的时间序列<sup>[37]</sup>。经分析发现:山腰点边界层高度随时间变化而变化,高值出现在下午14:00左右,采样期间白天边界层高度的均值在1500m左右,夜间在400~500m范围内,表明:山腰采样点白天处于边界层内,夜间则在边界层外。

结合图5(a)和5(c)的离子质量浓度日变化,发现山腰离子浓度存在很明显的昼夜变化,白天浓度高于晚上,峰值出现在白天12:00~16:00,这是由于山腰采样点地处山谷地区,存在较强的对流作用,白天谷风明显,地表污染物随着边界层抬升,

### 2.3 $\text{PM}_{2.5}$ 及其无机离子的日变化特征

华山山腰及山脚气象参数及化学组成的昼夜变化如表3所示。山腰  $\text{PM}_{2.5}$  明显白天污染重于夜间,而山脚正好相反。进一步分析9月12~17日污染期间两地  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度的变化趋势(图2),发现山腰及山脚近地面地区  $\text{PM}_{2.5}$  的质量浓度变化出现较为明显的昼夜差异。由于该时期风速降低,气象条件趋于稳定,地表  $\text{PM}_{2.5}$  持续累积,形成重霾污染,因此其昼夜变化趋势消失。而山腰昼夜差异在9月12~17日反而更加明显[图2(c)],主要是因为华山地区白天温度升高,边界层迅速抬升超过山腰高度,加之白天山上大气受谷风主导,高山地区气溶胶主要来自于地面污染物的传输,因此  $\text{PM}_{2.5}$  浓度与地表相接近,浓度较高;反之,夜晚边界层降低,山腰采样点位于边界层上层,  $\text{PM}_{2.5}$  浓度与之前非污染期夜间浓度相当。运用NOAA(美国国家

向上传输所致。与此相对照,山脚点存在两个峰值,分别为白天08:00~12:00,夜间00:00~04:00。白天的峰值可以看出主要是由于  $\text{NO}_3^-$  浓度的升高造成的,这与车辆交通早高峰有关,而夜间峰值除了边界层降低导致污染物升高之外,也和夜间大型载货车流量显著增加带来的尾气排放增多有关。Ren等<sup>[38]</sup>的观测显示:由于夜间大型载货车尾气排放更多黑碳<sup>[39]</sup>,导致OC/EC比值夜间( $3.1 \pm 1.1$ )显著低于白天( $4.1 \pm 0.9$ )。

由图5(b)和5(d)可知,山腰  $\text{SO}_4^{2-}$  占总离子的比重存在较为明显的日变化趋势,夜间占比较白天高,这是因为夜间低温、高湿的气象条件更有利于  $\text{SO}_4^{2-}$  的生成<sup>[2]</sup>。另外,山脚  $\text{Ca}^{2+}$  夜间的相对贡

献远高于白天, 这是因为采样期间, 夜间车速较快的大型卡车增多, 且建筑等施工活动频繁, 地表扬

尘排放增强, 所以夜间的 Ca<sup>2+</sup> 相对贡献在 00:00 ~ 04:00 达到峰值。

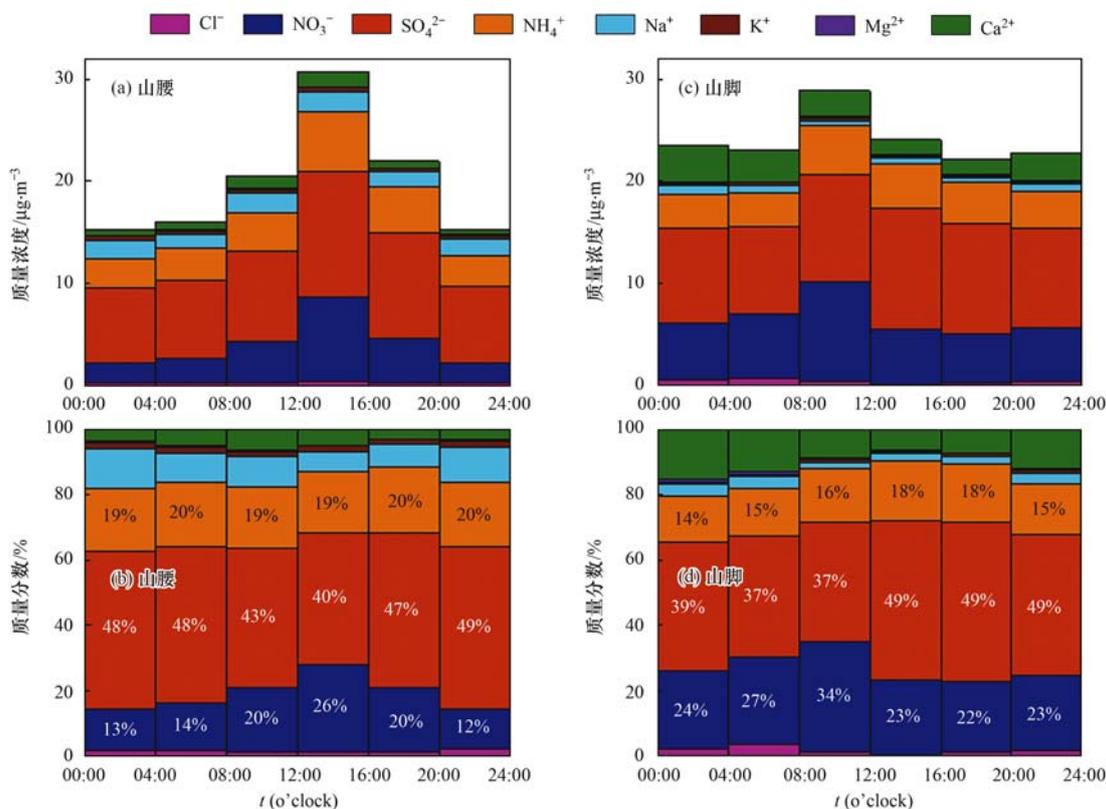


图 5 华山山腰及山脚无机离子质量浓度及所占质量分数日变化

Fig. 5 Diurnal variations in mass concentrations and percentages of inorganic ions on the mountainside and at the foot of Mt. Huashan

## 2.4 无机离子赋存形态及来源

离子间的相关性分析可以揭示气溶胶中离子的赋存形态和来源<sup>[40]</sup>. 华山山腰及山脚不同离子之间的相关系数如表 4 所示. 由于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 均来自于二次转化生成, 三者的相关性在两地都很强(相关系数 > 0.88). 且根据 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的性质可以得知这两种离子可通过 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 两种形式存在, 而 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 则以 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 形式存在. 当 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 主要以 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 的形式存在时, 颗粒物中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的浓度可通过式(2)直接计算得出; 而以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的形式存在时, 颗粒物中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的浓度可通过式(3)直接计算得出<sup>[41, 42]</sup>:

$$\text{NH}_4^+ = 0.9\text{NO}_3^- + 0.19\text{SO}_4^{2-} \quad (2)$$

$$\text{NH}_4^+ = 0.29\text{NO}_3^- + 0.38\text{SO}_4^{2-} \quad (3)$$

计算所得 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度与实测数据的相关性如图 6 所示, 拟合的斜率表明单一以 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 或 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的存在形式计算 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度均存在较为明显的偏差, 因此 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 是以 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 和

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 两种形式共存. 此外图 6(c) 较图 6(a) 的拟合斜率更接近于 1, 表明华山山腰 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的存在形式主要是 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 反之图 6(b) 和 6(d) 的对比表明山脚 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的主要存在形式则为 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>. 运用上述方法对山腰点样品按照清洁期和污染期分类, 进一步开展离子赋存形态分析, 从图 7(a) 和 7(b) 的斜率可以看出: 山腰点清洁期 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 几乎完全以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 形式存在, 而在污染期则 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 以两种形态同时存在[图 7(c) 和 7(d)].

PM<sub>2.5</sub> 中 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 浓度主要来自地表矿物粉尘<sup>[7, 43]</sup>, 因此两个点位 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 也存在较强的相关性(0.72 和 0.78). 此外, 山腰 K<sup>+</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 存在较好的相关性(0.75)(表 4). K<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 均可由生物质燃烧和海盐的排放产生<sup>[43, 44]</sup>, 但华山地处内陆地区, 基本不受海盐离子的影响, 因此高山地区 K<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 主要来源于生物质燃烧的排放. 而山脚地区 K<sup>+</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 相关性较差, 说明其来源更加复杂, 可能还与地表粉尘和燃煤排放等因素有关.

表 4 华上山腰及山脚无机离子相关性分析<sup>1)</sup>

Table 4 Correlation analysis of inorganic ions on the mountainside and at the foot side of Mt Huashan

山腰	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup>	1							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.35	1						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.29	<b>0.75</b>	1					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.33	<b>0.89</b>	<b>0.95</b>	1				
Na <sup>+</sup>	-0.08	-0.1	0.02	-0.14	1			
K <sup>+</sup>	<b>0.75</b>	0.35	0.44	0.42	0.18	1		
Mg <sup>2+</sup>	-0.12	-0.24	-0.22	-0.36	0.52	0.05	1	
Ca <sup>2+</sup>	0.04	-0.14	-0.13	-0.2	0.02	0.1	<b>0.72</b>	1
山脚	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup>	1							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.41	1						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.3	0.69	1					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.39	<b>0.88</b>	<b>0.93</b>	1				
Na <sup>+</sup>	-0.04	-0.2	-0.26	-0.35	1			
K <sup>+</sup>	0.27	0.51	0.38	0.48	-0.05	1		
Mg <sup>2+</sup>	0.15	-0.14	-0.16	-0.26	0.37	-0.27	1	
Ca <sup>2+</sup>	0.22	-0.13	-0.13	-0.23	0.19	-0.25	<b>0.78</b>	1

1)加粗字体表示在 P < 0.01 水平上显著相关

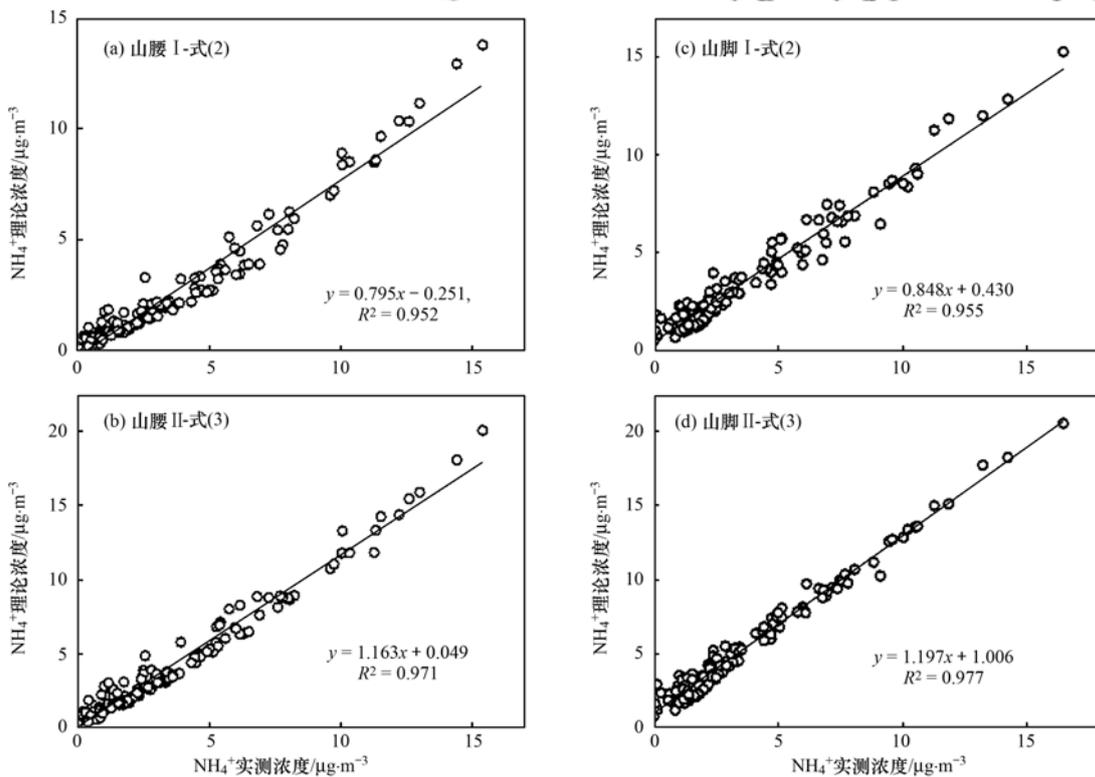


图 6 两种方法下华上山腰及山脚的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 实测浓度与理论计算浓度对比

Fig. 6 Comparison of the measured and theoretically calculated concentrations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> on the mountainside and at the foot of Mt. Huashan

2.5 PM<sub>2.5</sub> 酸碱性分析

离子平衡计算可被用来估计气溶胶的酸碱平衡, 其中阴离子电荷当量计算公式 AE (anion equivalent) 和阳离子电荷当量计算公式 CE (cation

equivalent) 如式(4)和式(5)所示(ρ表示该离子的质量浓度):

$$AE = \frac{\rho(\text{SO}_4^{2-})}{48} + \frac{\rho(\text{NO}_3^-)}{62} + \frac{\rho(\text{Cl}^-)}{35.5} \quad (4)$$

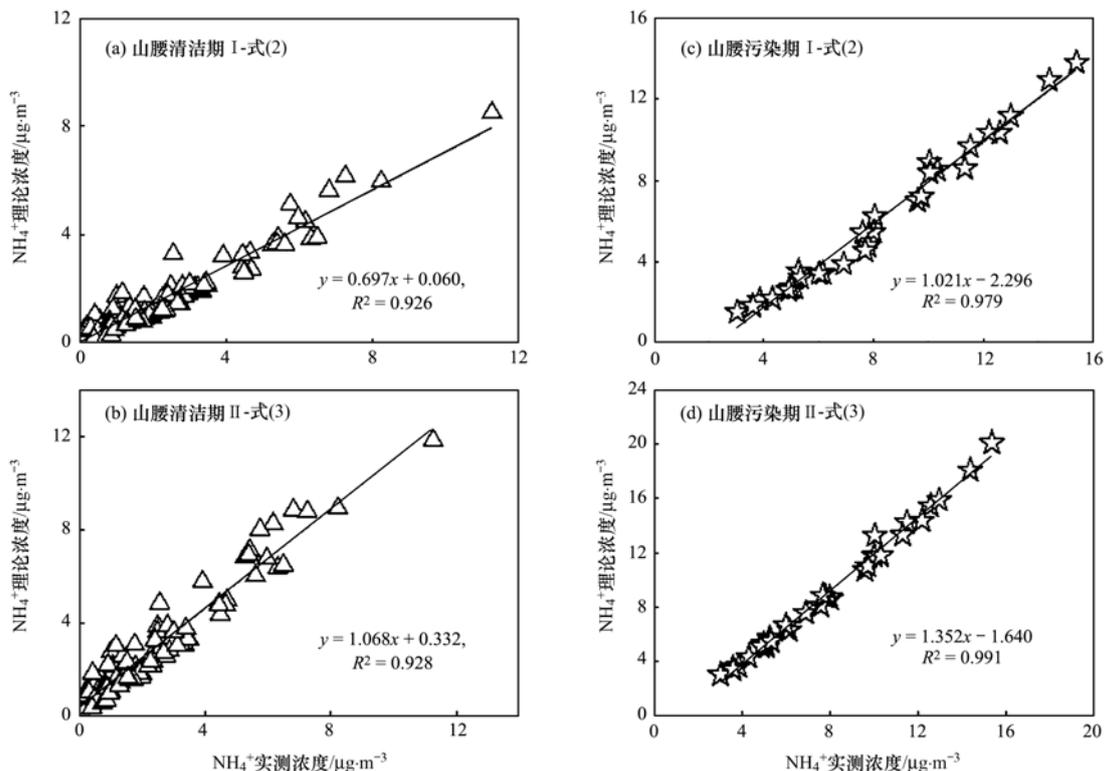


图7 两种方法下华山山腰清洁期及污染期的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 实测浓度与理论计算浓度对比

Fig. 7 Comparison of the measured and theoretically calculated concentrations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> during the clean and polluted period on the mountainside of Mt. Huashan

$$CE = \frac{\rho(\text{Na}^+)}{23} + \frac{\rho(\text{NH}_4^+)}{18} + \frac{\rho(\text{K}^+)}{39} + \frac{\rho(\text{Mg}^{2+})}{12} + \frac{\rho(\text{Ca}^{2+})}{20} \quad (5)$$

图8所示为两地阴、阳离子电荷当量的相关关系，其相关系数均高于0.92。山腰及山脚的线性回归线斜率(阳离子/阴离子)均低于1(~0.8)，表明气溶胶颗粒呈酸性特征<sup>[45]</sup>。比较图8(a)和8(b)的斜率可知，山腰的斜率 < 山脚的斜率，表明山脚的

气溶胶酸性略强于山腰。Li等<sup>[29]</sup>对黄山不同高度的PM<sub>2.1</sub>样品进行当量平衡分析，其结果是低海拔比高海拔更酸，说明华山与黄山的细颗粒物在不同海拔的酸度差异相类似。本研究运用热力学模型ISORROPIA II对两个站点PM<sub>2.5</sub>酸度进行定量计算，结果显示：华山山腰及山脚的pH值分别为3.2 ± 2.3和2.9 ± 2.0(表1)，与阴阳离子当量平衡计算的结论一致，进一步表明华山地区近地面大气气溶胶的酸性更强。

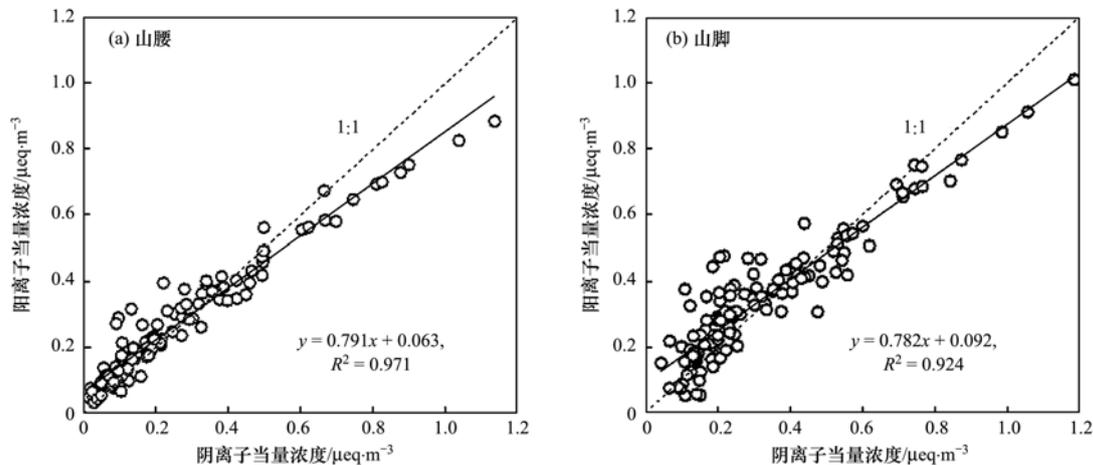


图8 华山山腰及山脚 PM<sub>2.5</sub> 中阴阳离子平衡

Fig. 8 Equivalent ratios of cations to anions in PM<sub>2.5</sub> on the mountainside and at the foot of Mt. Huashan

### 3 结论

(1) 2016 年夏季华山地区山腰及山脚大气  $PM_{2.5}$  的浓度水平分别为  $(46.9 \pm 38.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $(76.0 \pm 44.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $PM_{2.5}$  中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  浓度分别占总离子的 48%、20%、21% (山腰) 和 43%、26%、16% (山脚)。

(2)  $PM_{2.5}$  中各离子浓度呈现出山腰浓度低于山脚的垂直分布特征, 其中山脚  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  分别是山腰的 1.6 倍和 2.8 倍, 这主要是华山山脚受人为污染影响更显著, 尤其是机动车的影响, 机动车不仅会造成  $\text{NO}_3^-$  前体物, 即氮氧化物排放的增多, 还会造成更多的扬尘, 从而导致  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度远高于山腰。

(3) 华山山腰  $PM_{2.5}$  中离子浓度白天远高于夜间, 且在 12:00 ~ 16:00 达到峰值, 这主要因为白天受山谷风影响以及边界层抬升, 使得地表污染物被输送到山腰的缘故; 而山脚  $PM_{2.5}$  中离子浓度分别在白天 08:00 ~ 12:00 和夜间 00:00 ~ 04:00 出现峰值, 这是因为上午交通流量大幅增高导致机动车尾气排放增加以及夜间边界层降低带来的污染物累积效应所致, 此外, 夜间地表大型载货车流量增高带来的污染物排放增加也是重要因素之一。

(4) 无机离子赋存形态分析表明: 华山山腰 SNA 存在形式主要是  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 而山脚 SNA 的存在形式主要是  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . 当量平衡和热力学模型计算均表明: 华山地表  $PM_{2.5}$  比山腰酸度更强。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Zhang R Y, Wang G H, Guo S, *et al.* Formation of urban fine particulate matter [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115** (10): 3803-3855.
- [ 2 ] Wang G H, Zhang R Y, Gomez M E, *et al.* Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, **113**(48): 13630-13635.
- [ 3 ] Tian M, Wang H B, Chen Y, *et al.* Highly time-resolved characterization of water-soluble inorganic ions in  $PM_{2.5}$  in a humid and acidic mega city in Sichuan Basin, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2017, **580**: 224-234.
- [ 4 ] He Q S, Yan Y L, Guo L L, *et al.* Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ionic species in  $PM_{2.5}$  in Taiyuan city, China [J]. *Atmospheric Research*, 2017, **184**: 48-55.
- [ 5 ] Galindo N, Yubero E, Nicolás J F, *et al.* Regional and long-range transport of aerosols at Mt. Aitana, Southeastern Spain [J]. *Science of The Total Environment*, 2017, **584-585**: 723-730.
- [ 6 ] Zhang T, Cao J J, Tie X X, *et al.* Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources [J]. *Atmospheric Research*, 2011, **102** (1-2): 110-119.
- [ 7 ] Wang P, Cao J J, Shen Z X, *et al.* Spatial and seasonal variations of  $PM_{2.5}$  mass and species during 2010 in Xi'an, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2015, **508**: 477-487.
- [ 8 ] Saxena M, Sharma A, Sen A, *et al.* Water soluble inorganic species of  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  at an urban site of Delhi, India: Seasonal variability and sources [J]. *Atmospheric Research*, 2017, **184**: 112-125.
- [ 9 ] Bian Q, Huang X H H, Yu J Z. One-year observations of size distribution characteristics of major aerosol constituents at a coastal receptor site in Hong Kong-Part 1: Inorganic ions and oxalate [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14** (17): 9013-9027.
- [ 10 ] Li X R, Wang L L, Ji D S, *et al.* Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions in the Jing-Jin-Ji urban agglomeration: Spatial/temporal variability, size distribution and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 250-259.
- [ 11 ] Guo S, Hu M, Wang Z B, *et al.* Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: implication of regional secondary formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(3): 947-959.
- [ 12 ] Agarwal S, Aggarwal S G, Okuzawa K, *et al.* Size distributions of dicarboxylic acids, ketoacids,  $\alpha$ -dicarbonyls, sugars, WSOC, OC, EC and inorganic ions in atmospheric particles over Northern Japan: implication for long-range transport of Siberian biomass burning and East Asian polluted aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(13): 5839-5858.
- [ 13 ] Hu G Y, Zhang Y M, Sun J Y, *et al.* Variability, formation and acidity of water-soluble ions in  $PM_{2.5}$  in Beijing based on the semi-continuous observations [J]. *Atmospheric Research*, 2014, **145-146**: 1-11.
- [ 14 ] Fu X X, Guo H, Wang X M, *et al.*  $PM_{2.5}$  acidity at a background site in the Pearl River Delta region in fall-winter of 2007-2012 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **286**: 484-492.
- [ 15 ] Guo H Y, Sullivan A P, Campuzano-Jost P, *et al.* Fine particle pH and the partitioning of nitric acid during winter in the northeastern United States [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, **121**(17): 10355-10376.
- [ 16 ] Wang G, Li J, Cheng C, *et al.* Observation of atmospheric aerosols at Mt. Hua and Mt. Tai in central and east China during spring 2009-Part 1: EC, OC and inorganic ions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(9): 4221-4235.
- [ 17 ] Andreae M O, Rosenfeld D. Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols [J]. *Earth-Science Reviews*, 2008, **89**(1-2): 13-41.
- [ 18 ] Rosenfeld D, Dai J, Yu X, *et al.* Inverse relations between amounts of air pollution and orographic precipitation [J]. *Science*, 2007, **315**(5817): 1396-1398.
- [ 19 ] 李建军. 关中平原高山气溶胶化学组成、粒径分布及源解析 [D]. 西安: 西安交通大学, 2011. 1-122.
- Li J J. Chemical composition, size distribution and source apportionment of atmospheric aerosols at an Alpine Site in Guanzhong Plain, China [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2011. 1-122.

- [20] 苏彬彬, 张智胜, 陶俊, 等. 春季华东高山背景区域 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>2.5-10</sub> 中水溶性无机离子特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(4): 1195-1201.  
Su B B, Zhang Z S, Tao J, *et al.* Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5-10</sub> in mountain background region of east China in spring [J]. Environmental Science, 2015, **36**(4): 1195-1201.
- [21] 文彬, 银燕, 秦彦硕, 等. 夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1973-1981.  
Wen B, Yin Y, Qin Y S, *et al.* Chemical characteristics of water-soluble components of aerosol particles at different altitudes of the Mount Huang in the summer[J]. Environmental Science, 2013, **34**(5): 1973-1981.
- [22] 陈辰, 高志球, 徐惟琦, 等. APEC 前后北京 SO<sub>2</sub> 垂直分布特征及其对二次硫酸盐生成的影响[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(6): 2131-2141.  
Chen C, Gao Z Q, Xu W Q, *et al.* Vertical distribution of SO<sub>2</sub> and its impact on the formation of secondary sulfate in urban Beijing during 2014 APEC summit [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(6): 2131-2141.
- [23] Cao J J, Lee S C, Chow J C, *et al.* Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2007, **112** (D22): D22S11.
- [24] Li J J, Wang G H, Zhou B H, *et al.* Chemical composition and size distribution of wintertime aerosols in the atmosphere of Mt. Hua in central China[J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(6): 1251-1258.
- [25] Wang G H, Zhou B H, Cheng C L, *et al.* Impact of Gobi desert dust on aerosol chemistry of Xi'an, inland China during spring 2009: differences in composition and size distribution between the urban ground surface and the mountain atmosphere [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(2): 819-835.
- [26] Fountoukis C, Nenes A. ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K<sup>+</sup>-Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O aerosols [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2007, **7**(1): 1893-1939.
- [27] Hennigan C J, Izumi J, Sullivan A P, *et al.* A critical evaluation of proxy methods used to estimate the acidity of atmospheric particles[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(5): 2775-2790.
- [28] Li W J, Chi J W, Shi Z B, *et al.* Composition and hygroscopicity of aerosol particles at Mt. Lu in South China: Implications for acid precipitation [J]. Atmospheric Environment, 2014, **94**: 626-636.
- [29] Li L, Yin Y, Kong S F, *et al.* Altitudinal effect to the size distribution of water soluble inorganic ions in PM at Huangshan, China[J]. Atmospheric Environment, 2014, **98**: 242-252.
- [30] Zhou Y, Wang T, Gao X M, *et al.* Continuous observations of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> at Mount Tai (1534 m a. s. l.) in central-eastern China [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2009, **64**(2-3): 107-127.
- [31] Lee T, Yu X Y, Kreidenweis S M, *et al.* Semi-continuous measurement of PM<sub>2.5</sub> ionic composition at several rural locations in the United States [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(27): 6655-6669.
- [32] Teinilä K, Hillamo R, Kerminen V-M, *et al.* Chemistry and modal parameters of major ionic aerosol components during the NICE campaigns at two altitudes [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(10): 1481-1490.
- [33] Krivácsy Z, Hoffer A, Sárvári Z, *et al.* Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(36): 6231-6244.
- [34] Gao X M, Xue L K, Wang X F, *et al.* Aerosol ionic components at Mt. Heng in central southern China: Abundances, size distribution, and impacts of long-range transport [J]. Science of The Total Environment, 2012, **433**: 498-506.
- [35] Liu X J, Zhang Y, Han W X, *et al.* Enhanced nitrogen deposition over China [J]. Nature, 2013, **494** (7438): 459-462.
- [36] Kido M, Osada K, Matsunaga K, *et al.* Diurnal variation of ionic aerosol species and water-soluble gas concentrations at a high-elevation site in the Japanese Alps [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2001, **106** (D15): 17335-17345.
- [37] Kong S F, Li L, Li X X, *et al.* The impacts of firework burning at the Chinese Spring Festival on air quality: insights of tracers, source evolution and aging processes [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(4): 2167-2184.
- [38] Ren Y, Zhou B, Tao J, *et al.* Composition and size distribution of airborne particulate PAHs and oxygenated PAHs in two Chinese megacities [J]. Atmospheric Research, 2017, **183**: 322-330.
- [39] Ban-Weiss G A, Lunden M M, Kirchstetter T W, *et al.* Measurement of black carbon and particle number emission factors from individual heavy-duty trucks [J]. Environmental science & technology, 2009, **43**(5): 1419-1424.
- [40] 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<sub>2.5</sub>) at Xi'an [J]. Ecology and Environment, 2007, **16**(4): 1993-1998.
- [41] Shen Z, Arimoto R, Cao J, *et al.* Seasonal variations and evidence for the effectiveness of pollution controls on water-soluble inorganic species in total suspended particulates and fine particulate matter from Xi'an, China [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2008, **58**(12): 1560-1570.
- [42] Kang C M, Lee H S, Kang B W, *et al.* Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM<sub>2.5</sub> species during hazy episodes in Seoul, South Korea [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(28): 4749-4760.
- [43] 张凯, 王跃思, 温天雪, 等. 北京大气 PM<sub>10</sub> 中水溶性金属盐的在线观测与浓度特征研究 [J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 246-252.  
Zhang K, Wang Y S, Wen T X, *et al.* On-line analysis and mass concentration characters of the alkali metal ions of PM<sub>10</sub> in Beijing [J]. Environmental Science, 2008, **29**(1): 246-252.
- [44] Andreae M O. Soot carbon and excess fine potassium: long-range transport of combustion-derived aerosols [J]. Science, 1983, **220**(4602): 1148-1151.
- [45] Kerminen V M, Hillamo R, Teinilä K, *et al.* Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(31): 5255-5265.

## CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory from Iron and Steel Industry in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and Its Impact on PM <sub>2.5</sub> .....	DUAN Wen-jiao, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (1445)
Simulation of the Spatio-temporally Resolved PM <sub>2.5</sub> Aerosol Mass Concentration over the Inland Plain of the Beijing-Tianjin-Hebei Region .....	HAO Jing, SUN Cheng, GUO Xing-yu, <i>et al.</i> (1455)
Effect of Relative Humidity on Particulate Matter Concentration and Visibility During Winter in Chengdu .....	LIU Fan, TAN Qin-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1466)
Vertical Distributional Characteristics of Inorganic Ions of PM <sub>2.5</sub> at Mt. Huashan, Inland China .....	CAO Cong, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (1473)
Analysis of the Composition of Atmospheric Fine Particles (PM <sub>2.5</sub> ) Produced by Burning Fireworks .....	XIE Rui-jia, HOU Hong-xia, CHEN Yong-shan (1484)
Chemical Composition Characteristics of PM <sub>2.5</sub> Emitted by Medium and Small Capacity Coal-fired Boilers in the Yangtze River Delta Region .....	XU Jian, HUANG Cheng, LI Li, <i>et al.</i> (1493)
Emission Factors of Heavy Metals in Size-resolved Particles Emitted from Residential Coal Combustion .....	YAN Qin, KONG Shao-fei, LIU Hai-biao, <i>et al.</i> (1502)
Distribution of Oxalate in Atmospheric Aerosols and the Related Influencing Factors in Qingdao, During Winter and Spring .....	ZHANG Shuai, SHI Jin-hui, YAO Xiao-hong, <i>et al.</i> (1512)
Concentrations and Solubility of Trace Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao .....	LI Qian, SHI Jin-hui, LI Peng-zhi, <i>et al.</i> (1520)
Occurrence and Gas-particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air of Liaodong Bay .....	ZHANG Yu-feng, SONG Yong-gang, TIAN Jin, <i>et al.</i> (1527)
Analysis of Sources, Pollution Characteristics, and Human Exposure to Atmospheric New Halogenated Flame Retardants in Selected Areas .....	LI Qi-lu, YANG Kong, LI Jun, <i>et al.</i> (1537)
Contamination Characterization and Human Exposure Levels to Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor and Outdoor Air in Industrial Park of Suzhou City .....	WANG Jun-xia, GU Hai-dong, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Air Pollution on the Cold Disease in Shanghai .....	YANG Si-xu, MA Yu-xia, ZHOU Jian-ding, <i>et al.</i> (1552)
Fluorescent Dissolved Organic Matter and Its Correlation with Water Quality in a Urban River; A Case Study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo .....	CAO Chang-li, LIANG Meng-qi, HE Gui-ying, <i>et al.</i> (1560)
Relationship Between Landscape Pattern and Water Quality in the Ebinur Lake Region .....	CAO Can, ZHANG Fei, Ayinigeer·Yalikun, <i>et al.</i> (1568)
CH <sub>4</sub> Fluxes During the Algal Bloom in the Pengxi River .....	QIN Yu, ZHANG Yu-yang, LI Zhe, <i>et al.</i> (1578)
Dynamic Variations and Sources of Nitrate During Dry Season in the Lijiang River .....	MIAO Ying, ZHANG Cheng, XIAO Qiong, <i>et al.</i> (1589)
Heavy Metal Pollution of the Drinking Water Sources in the Lujiang River Basin, and Related Health Risk Assessments .....	ZHANG Qing-hua, WEI Yong-zhu, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (1598)
Characteristics of Phosphorus Fractions and Phosphate Diffusion Fluxes of Sediments in Cascade Reservoirs of the Huangbai River .....	LIU Jia, LEI Dan, LI Qiong, <i>et al.</i> (1608)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Baiyangdian Lake .....	GAO Qiu-sheng, JIAO Li-xin, YANG Liu, <i>et al.</i> (1616)
Simulating the Fate of Typical Organochlorine Pesticides in the Multimedia Environment of the Pearl River Delta .....	GAO Zi-wen, XU Yue, YI Ru-han (1628)
Mechanisms and Efficiencies of Removal of PPCPs by Pilot River Water Bypass Treatment Process .....	LI Li, ZHU Bing, BAI Yao, <i>et al.</i> (1637)
Chlorination of Naproxen; Removal, Transformation and Risk Assessment .....	FAN Xin-xin, DU Er-deng, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (1645)
Removing Typical Odorants in Drinking Water by Vacuum Ultraviolet Combined with Chlorine .....	SUN Xin, ZHANG Yi, SHI Lu-xiao, <i>et al.</i> (1654)
Degradation of Triclosan by Heat Activated Persulfate Oxidation .....	JIANG Meng-di, ZHANG Qing-yue, JI Yue-fei, <i>et al.</i> (1661)
Adsorption of Tetracycline on Simulated Suspended Particles in Water .....	XU Long-feng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (1668)
Characteristics and Performance of Embedded ANAMMOX Bacteria in Treating Saline Wastewater .....	SHAN Xiao-jing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1677)
Enhanced Nitrogen Removal of ANAMMOX Treating Saline Wastewater With Betaine Addition .....	YU De-shuang, WU Guo-dong, LI Jin, <i>et al.</i> (1688)
Pilot-scale Experiment on Enrichment of Nitrifying Activated Sludge and Its Application in Enhancing a Wastewater Biological Treatment System Against Ammonia Shocking Loads .....	SHENG Xiao-lin, CUI Can-can, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (1697)
Effect of Step Feed on Denitrifying Phosphorus and Nitrate Removal in a Modification of the Two Sludge A <sup>2</sup> /O-BAF System .....	NAN Yan-bin, PENG Yong-zhen, ZENG Li-yun, <i>et al.</i> (1704)
Achieving Partial Nitrification in a Continuous-flow Aerobic Granular Sludge Reactor at Different Temperatures Through Ratio Control .....	LIANG Dong-bo, BIAN Wei, KAN Rui-zhe, <i>et al.</i> (1713)
Mechanism of Action of Activated Sludge Properties in Nitrogen Removal by Endogenous Denitrification Through an Intelligent Aeration-controlled A/O Process .....	XU Min-yang, HU Zhan-bo, ZHANG Sui-sheng, <i>et al.</i> (1720)
Effect of Temperature on the Performance and Microbial Community Structure in an Integrated Anaerobic Fluidized-bed Membrane Bioreactor Treating Benzothiazole Wastewater .....	LI Yue, HU Qi, GAO Da-wen (1731)
Removal of Antibiotics During In-situ Sludge Ozone-reduction Process .....	WANG Lu, BEN Wei-wei, LI Yan-gang, <i>et al.</i> (1739)
Effect of Zero Valent Iron on the Horizontal Gene Transfer of Tetracycline Resistance Genes During Anaerobic Sludge Digestion Process .....	YANG Fan, XU Wen-li, QIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1748)
Effects of Environmental Factors on the Synergy of Functional Bacteria in Completely Autotrophic Granular Sludge .....	CHEN Xi, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (1756)
Microbiological Characteristics of a Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process .....	ZHANG Qian, JI Fang-ying, XU Xuan (1763)
Aerobic Denitrification and Microbial Community Shift in SBR Bioaugmented with Strains YH01 and YH02 .....	CHEN Hai-sheng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (1773)
Performance, Sludge Characteristics, and the Microbial Community Dynamics of Bulking Sludge Under Different Nitrogen and Phosphorus Imbalances .....	HE Xue-meng, DING Li-li, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1782)
Degradation Characteristics and Metabolic Pathway of a Pyrene-Degrading <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain .....	LI Xiang, ZHANG Xue-ying, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (1794)
Driving Factors of the Dynamics of Microbial Community in a Dam of Copper Mine Tailings .....	LI Cui, JING Ju-hui, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (1804)
Effects of Reclamation on Soil Nutrients and Microbial Activities in the Huixian Karst Wetland in Guilin .....	HUANG Ke-chao, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (1813)
Effects of the Farmland-to-Forest/Grassland Conversion Program on the Soil Bacterial Community in the Loess Hilly Region .....	CHEN Meng-li, ZENG Quan-cho, HUANG Yi-mei, <i>et al.</i> (1824)
Insight into the Mechanism of Feamnox in the Surface Soils of a Riparian Zone .....	DING Bang-jing, LI Zheng-kui, ZHU Hong-jie, <i>et al.</i> (1833)
Soil Degradation-Associated Microbial Community Structure Changes in an Alpine Meadow Under Tibetan Pig Herding .....	ZHAN Peng-fei, XIAO De-rong, YAN Peng-fei, <i>et al.</i> (1840)
Characteristics of Iron Plaque and Its Heavy Metal Enrichment in Typical Mangrove Plants in Shenzhen Bay, China .....	SHEN Xiao-xue, LI Rui-li, CHAI Min-wei, <i>et al.</i> (1851)
Spatial Distribution of DDTs and PCBs in Wild Fish from Hong Kong Coastal Areas and Potential Human Health Risk Assessment .....	SU Yang, BAO Lian-jun, ZENG Eddy Y (1861)
Pollution Characteristics of PAHs in Soil from a Remote Mountain Wetland-Dajuhu Lake, Shengnongjia .....	HU Tian-peng, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1872)
Migration and Transformation of Mercury in Unsubmerged Soil and Sediment at One Typical Forest Reservoir in Southwest China .....	SUN Tao, MA Ming, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (1880)
Accumulation of Cd and Its Risks in the Soils of the Xijiang River Drainage Basin in Guangxi .....	SONG Bo, YANG Zi-jie, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (1888)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on As Accumulation in Upland Red Earth and the Crops Growing on It .....	ZHANG Rong, YU Guang-hui, LI Ya-qing (1901)
Effects of a Tribasic Amendment on Cadmium and Arsenic Accumulation and Translocation in Rice in a Field Experiment .....	GU Jiao-feng, ZHOU Hang, JIA Run-yu, <i>et al.</i> (1910)
Quantitative Relationship Between Paddy Soil Properties and Cadmium Content in Rice Grains .....	WANG Meng-meng, HE Meng-yuan, SU De-chun (1918)
Effect of Ca-bentonite on Cu and Zn Forms in Compost and Soil, and Their Absorption by Chinese Cabbage .....	ZHAO Jun-chao, WANG Quan, REN Xiu-na, <i>et al.</i> (1926)
Effects of Short-term Exogenous Nitrogen and Carbon Input on Soil Respiration Under Changing Precipitation Pattern .....	HE Yun-long, QI Yu-chun, PENG Qin, <i>et al.</i> (1934)
Effects of Simulated Precipitation Reduction on Soil Respiration in a Soybean-Winter Wheat Rotation Cropland .....	WANG Zhao-hui, CHEN Shu-tao, SUN Lu, <i>et al.</i> (1943)
Seasonal Variation in Nitric Oxide Emission from an Agricultural Headwater Ditch in the Hilly Purple Soil Area and the Factors Influencing Emission .....	TIAN Lin-lin, REN Guang-qian, ZHU Bo (1952)
Effects of Seasonal Asymmetric Warming on Soil CO <sub>2</sub> Release in Karst Region .....	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (1962)