

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析 徐彬,张泽锋,李艳伟,秦鑫,缪青,沈艳(1911)

南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响 于兴娜,马佳,朱彬,王红磊,严殊祺,夏航(1919)

南京北郊冬季霾天 PM_{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究 周瑶瑶,马嫣,郑军,崔芬萍,王荔(1926)

京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系 李梦,唐贵谦,黄俊,刘子锐,安俊琳,王跃思(1935)

长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征 莫梓伟,牛贺,陆思华,邵敏,勾斌(1944)

贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析 朱兆洲,李军,王志如(1952)

北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征 薛亦峰,闫静,田贺忠,熊程程,李敬东,吴晓清,王玮,朱家昕(1959)

北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征 胡月琪,马召辉,冯亚君,王琛,陈圆圆,何明(1966)

燃煤电厂湿烟筒降雨成因分析 欧阳丽华,庄焯,刘科伟,陈振宇,顾鹏(1975)

Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究 谭增强,牛国平,陈晓文,安振(1983)

办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露 李岫雯,曹辉,倪宏刚(1989)

森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳 黄柯,刘刚,周丽敏,李久海,徐慧,吴丹,洪蕾,陈惠雨,杨伟宗(1998)

北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能 王兵,王晓燕,牛香,张维康,汪金松(2005)

气相中乙酸乙酯光解的光子效率:波长和催化剂的影响 方雪慧,赵洁,舒莉,高永,叶招莲(2010)

长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析 刘洋洋,沈芳,李秀珍(2019)

深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征 刘宝林,张鸿,谢刘伟,刘国卿,王艳萍,王鑫璇,李静,董炜华(2028)

杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义 李静,朱广伟,朱梦圆,龚志军,许海,杨桂军(2038)

小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价 黄莹,李永霞,高甫威,徐民民,孙博,王宁,杨健(2046)

调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应 万由鹏,尹魁浩,彭盛华(2054)

三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系 张磊,蔚建军,付莉,周川, Douglas G. Haffner(2061)

藻华聚集的环境效应:对漂浮植物水葫芦光合作用的影响 包先明,顾东祥,吴婷婷,石祖良,刘国锋,韩士群,周庆(2070)

巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究 李超,王丹,杨金燕,王燕,丁士明(2077)

贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征 肖时珍,蓝家程,袁道先,王云,杨龙,敖向红(2085)

长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义 李广,章新平,张立峰,王跃峰,邓晓军,杨柳,雷超桂(2094)

元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征 张小娟,宋维峰,吴锦奎,王卓娟(2102)

植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究 黄俊杰,沈庆然,李田(2109)

Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究 丁春生,马海龙,傅洋洋,赵世督,李东兵(2116)

三维花状结构 α-FeOOH 协同 H₂O₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠 许俊鸽,李云琴,黄华山,苑宝玲,崔浩杰,付明来(2122)

UV/H₂O₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素 冯欣欣,杜尔登,郭迎庆,李华杰,刘翔,周方(2129)

钼掺杂 TiO₂ 光催化降解全氟辛酸 刘晴,喻泽斌,张睿涵,李明洁,陈颖,王莉,匡瑜,张搏,朱有慧(2138)

低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7 吴朋,吴军,高士祥,孙成,蒋正方(2147)

纳米 Fe₃O₄/CeO₂-H₂O₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解 孙正男,杨琦,纪冬丽,郑琳(2154)

流变相法制备包覆型 CMC-Fe⁰ 及降解水中 TCE 的研究 樊文井,成岳,余淑贞,范小丰(2161)

Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究 祁文智,王凡,王辉,施钦,逢磊,卞兆勇(2168)

锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制 肖少丹,刘露,姜理英,陈建孟(2175)

铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性 郑雯婧,林建伟,詹艳慧,王虹(2185)

聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附 张奕奕,廖运文,高和军,王忠志,帅超(2195)

大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径 杨敏,李亚明,魏源送,吕鑑,郁达伟,刘吉宝,樊耀波(2203)

污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究 孙衍卿,孙震,张景来(2210)

不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征 张海芹,王翻翻,李月寒,陈重军,沈耀良(2216)

基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素 贾瑞来,魏源送,刘吉宝(2222)

蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究 雍佳君,成小英(2232)

不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析 王润芳,王琴,张红,齐嵘(2239)

石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应 王佳楠,石妍云,郑力燕,王喆,蔡章,刘杰(2245)

Shewanella oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化 司友斌,孙林,王卉(2252)

根表铁氧化物胶膜对水稻吸收镉沙星的影响 马微,鲍艳宇(2259)

不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响 禄兴丽,廖允成(2266)

城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化 李晓燕,张舒婷(2274)

中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染特征 李彬,吴山,梁金明,梁文立,陈桂贤,李拥军,杨国义(2283)

经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟 张云惠,刘伟健,程芳芳,熊冠男,杨笑寒,王歆,陶澍,邢宝山,刘文新(2292)

生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响 陈威,胡学玉,陆海楠(2300)

改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用 曾炜铨,宋波,袁立竹,黄宇妃,伏凤艳(2306)

蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制 曾燕君,周志军,赵秋香(2314)

焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价 杨阳,蔡怡敏,白艳莹,陈卫平,杨秀超(2320)

《环境科学》征订启事(1965) 《环境科学》征稿简则(2115) 信息(1925, 2076, 2084, 2146)

南京北郊冬季霾天 $PM_{2.5}$ 水溶性离子的污染特征与消光作用研究

周瑶瑶^{1,2}, 马嫣^{1,2*}, 郑军^{1,2}, 崔芬萍^{1,2}, 王荔^{1,2}

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学江苏省大气环境监测与污染控制高新技术研究重点实验室, 南京 210044)

摘要: 为了探讨霾天下大气细颗粒物 ($PM_{2.5}$) 中水溶性离子的污染特征及其对大气消光的影响, 在 2013 年 1 月 25 日至 2 月 3 日于南京北郊进行了 $PM_{2.5}$ 连续在线监测. 利用颗粒物-液体转换采集系统 (PILS) 连续采集水溶性样品, 与离子色谱联用分析了其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的含量; 同时采用扫描电迁移率粒径谱仪 (SMPS) 和空气动力学粒径谱仪 (APS) 测量细粒子的粒径谱分布; 采用三波长光声黑碳光度计 (PASS-3) 实时在线测量细粒子的散射和吸收消光系数; 并实时监测痕量气体浓度. 结果表明, 观测期间霾与非霾天 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的总质量浓度分别为 $70.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $22.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 二次吸湿性组分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 为主要的污染离子. 霾天有利于 SO_2 和 NO_x 向 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的转化, 尤其是 NO_x 的氧化. 运用多元线性回归统计方法, 建立了 $PM_{2.5}$ 干消光系数与气溶胶化学成分之间的经验公式, 发现 NH_4NO_3 对南京冬季消光的贡献最大, 其次为 $(NH_4)_2SO_4$ 、有机碳 (OC) 和元素碳 (EC). 两次重污染事件中, 污染前体物的一次排放和二次转化的增加分别是造成离子浓度升高的主要原因.

关键词: $PM_{2.5}$; 水溶性离子; 霾; 在线监测

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-1926-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.003

Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in $PM_{2.5}$ During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing

ZHOU Yao-yao^{1,2}, MA Yan^{1,2*}, ZHENG Jun^{1,2}, CUI Fen-ping^{1,2}, WANG Li^{1,2}

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

Abstract: To investigate the characteristics of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ and their contribution to light extinction in haze days, on-line monitoring of $PM_{2.5}$ was conducted at North Suburban Nanjing from 25 January through 3 February, 2013. Water-soluble components were collected with a particle-into-liquid sampler (PILS), and analyzed by ion chromatography (IC) for the contents of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} . Simultaneously particle size distributions were measured using scanning mobility particle sizer (SMPS) and Aerodynamic Particle Sizer (APS). The absorption and scattering coefficients were measured by three-wavelength photoacoustic soot spectrometer (PASS-3). Trace gases (SO_2 , NO_2 etc.) were also monitored. The results showed that the average concentrations of total water-soluble ions were 70.3 and $22.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in haze and normal days, respectively. Secondary hygroscopic components including SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ were the major ionic pollutants. Hazy days favored the conversion of SO_2 and NO_x to SO_4^{2-} and NO_3^- , respectively, and in particular the oxidation of NO_x . Using multiple linear regression statistical method, the empirical relationship between the dry aerosol extinction coefficient and the chemical composition was established. NH_4NO_3 was found to be the largest contributor to aerosol extinction in winter in Nanjing, followed by $(NH_4)_2SO_4$, OC and EC. In two heavy pollution events, the increase of ion concentrations was influenced by the increase of primary emissions and secondary transformation.

Key words: $PM_{2.5}$; water-soluble ions; haze; on-line monitoring

大气细颗粒物 ($PM_{2.5}$) 已成为我国许多城市和地区的主要污染物, 对气候、环境和人体健康有显著影响^[1]. $PM_{2.5}$ 可以吸收和散射太阳辐射, 从而导致大气能见度的降低, 是造成霾天的首要原因^[2]. EPA (美国环境保护署) 在 2006 颁布的 $PM_{2.5}$ 24 h 日均浓度标准为 $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 2012 年我国新修订的《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 中已将 $PM_{2.5}$

质量浓度纳入常规空气质量评价, 并规定 $PM_{2.5}$ 的日均浓度二级标准为 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

收稿日期: 2014-11-14; 修订日期: 2015-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21377059, 41275142, 41030962); 江苏省自然科学基金项目 (BK2012861)

作者简介: 周瑶瑶 (1990 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: saadiya0815@126.com

* 通讯联系人, E-mail: my_nj@163.com

随着经济规模迅速扩大以及城市化进程的加快,近年来我国中东部地区平均霾日数呈显著的增加趋势^[3],京津冀、长三角、珠三角地区均遭受到了霾的影响. 如2013年1月,我国中东部地区出现罕见的连续高强度霾污染,涉及了我国中东部、东北及西南共计10个省市自治区,受害人口达8亿以上. 南京地区作为长三角地区的一个中心城市,近年来不仅霾天数逐年增加,能见度也呈下降趋势^[4]. 据环境质量公报统计,在2000年南京的霾天数是112 d,而到了2009年发展为211 d. 2010年南京市委市政府在出台的《南京市蓝天行动计划(2010~2015)》中强调南京市霾的控制是重中之重.

研究表明^[5~8],大气颗粒物的化学组成与能见度密切相关,其中不同的化学组分对能见度的贡献率不同,硫酸盐、硝酸盐、碳质成分在许多地区降低能见度的关键成分,尤其是含量较高且与人类活动密切相关的硫酸盐、硝酸盐和铵盐等水溶性化合物可导致颗粒物发生吸湿增长,增强其散射消光,进而造成能见度显著降低.

目前对南京地区 $PM_{2.5}$ 中水溶性化合物的研究多侧重于其组成分析、季节变化和粒径分布^[9,10],而对于南京 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的小时变化规律及其消光作用的研究并不多. 因此,在线分析南京市

霾与非霾天 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的化学组成及其对大气消光的影响,对于正确认识南京霾天下细颗粒物污染特征及霾的成因具有重要意义. 本研究是基于2013年1月25日至2月3日在南京北郊开展的外场观测,采用颗粒物-液体转换采集系统(PILS)和离子色谱(IC)联用,考察了南京北郊冬季 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的变化特征,并同步监测了 $PM_{2.5}$ 的吸收和散射光学特性,分析了霾期间气溶胶化学组分与光学特性及气象条件的关系.

1 材料与方法

1.1 采样地点

如图1(a)所示,观测点位于南京市北郊——南京信息工程大学大气环境监测站(32.2°N,118.7°E). 南京钢铁厂、扬子石化等大型钢铁、化工、能源企业均建在南京北郊地区,因此工业废气和汽车尾气的排放造成了北郊地区的复合型空气污染. 观测点距离市中心约15 km,东北方向约10 km是南京化学工业园,东边为宁六公路,西边和北边是农田和居民区. 大气环境监测站位于学校中苑,地势平坦空旷,周围无高楼建筑,没有明显的污染排放源,空气流通性好. 因此,此观测点可作为南京北郊复合污染地区的代表点. 各仪器的布局如图1(b)所示. 观测时间为2013-01-25~2013-02-03.

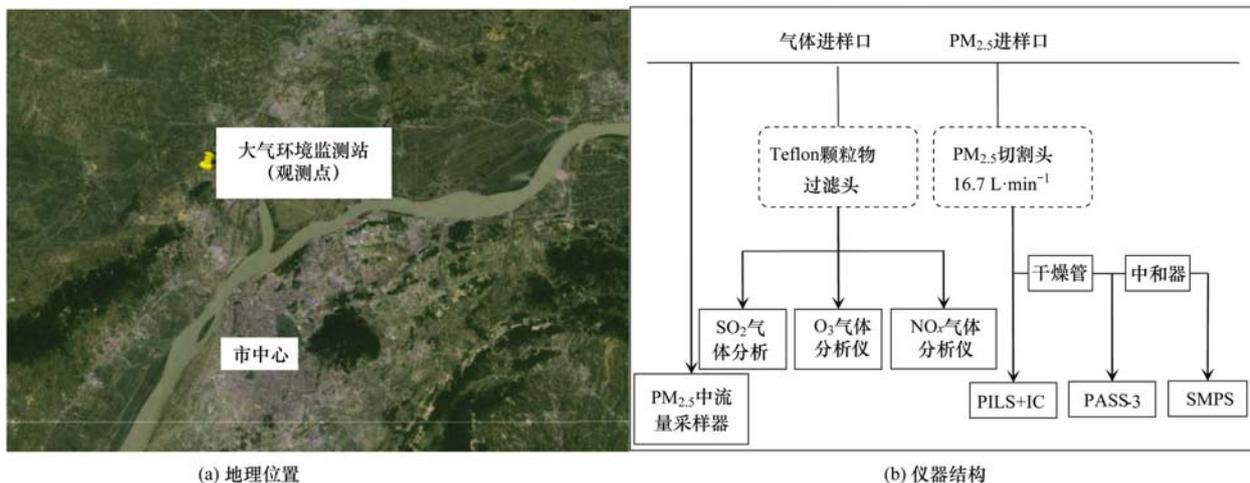


图1 观测点的地理位置以及仪器示意

Fig. 1 Location of the observation site and setup of the instruments

1.2 观测仪器与分析方法

采用高时间分辨率的 PILS^[11,12] 在线采集水溶性样品. 样气流经过 $PM_{2.5}$ 切割头后进入 PILS 装置,采样流量为 $16.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 该系统可半连续在线观测 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子浓度的实时变化,采样频率为 1 h. PILS 装置前端装有两个溶蚀器(denuder,

美国 URG 公司),分别用碳酸钠溶液和柠檬酸溶液作吸收液去除干扰性酸性气体(如 NH_3 、 HNO_3 、 SO_2). 而后进入蒸汽发生器和混合室,与蒸汽发生器产生的热饱和水蒸气混合,水蒸气形成液滴状并长大,随着气流打在撞击板上后,液体流向气泡分离器,收集的样品立即使用 IC 分析测量.

为了考察溶蚀器的去除效果,并扣除可能残留的干扰气体对 PILS 测量结果的干扰,实验期间每天定时采集背景. 采集背景的方法是在溶蚀器和 PILS 之间设置一个旁路,使样气流只通过旁路,旁路中用 Teflon 膜过滤装置在线去除颗粒物,此时测得的样品浓度即是由于干扰气体得到的,最后计算时扣除即可.

使用 Dionex ICS-3000 离子色谱仪分析气溶胶样品中阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})和 Dionex ICS-2000 离子色谱仪分析气溶胶样品中阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}). 阳离子检测采用 IonPac CS16(5 × 250 mm)型分离柱, IonPac CG16(5 × 50 mm)型保护柱, CSRS-4 mm 抑制器,淋洗液为 32 mmol·L⁻¹的甲烷磺酸; 阴离子采用 IonPac(4 × 250 mm)型分离柱, IonPac AG11-HC(4 × 50 mm)保护柱, ASRS-4 mm 抑制器,淋洗液为 10 mmol·L⁻¹的 KOH 溶液,均为电导检测器,流速均为 1 mL·min⁻¹,各离子的最低检测限均小于 0.01 μg·m⁻³. 制备标准曲线所采用药品的纯度均是优级纯或以上,样品分析过程中每个月更换一次标准曲线,标准曲线的跨度必须涵盖样品浓度. 仪器重启或更换淋洗液后采用已知浓度的标准液以测试仪器的稳定性.

采用中流量采样器(HY-100PM_{2.5}, 青岛恒远)采集 PM_{2.5}气溶胶样品. 采样流量为 100 L·min⁻¹, 采样膜选用石英滤膜(QM-Whatman, 20.3 cm × 25.4 cm, Φ90 mm). 滤膜称重保存前需在 450℃ 的马弗炉中焙烧 4 h 并置于 25℃、相对湿度 50% 的恒温恒湿箱中平衡 24 h. 每日采样两次,采样时间分别为早八点和晚八点,更换滤膜的同时记录温度、湿度、风速和风向等气象数据. 采样滤膜置于恒温恒湿箱中平衡 24 h 后称重,低温(-4℃)保存. 采用美国沙漠所(DRI)研制的 Model 2001A 热/光碳分析仪(OC/EC)对膜中的有机碳、元素碳进行定量分析.

PM_{2.5}气溶胶粒子的吸收和散射消光系数由三波长光声黑碳光度计(PASS-3, 美国 DMT)获得,采用光声法在 3 个波段(405 nm 蓝光、532 nm 绿光、781 nm 红光)对气溶胶光吸收系数进行测量,同时连续在线观测气溶胶光散射系数.

采用扫描电迁移率粒径谱仪(SMPS, 美国 TSI)测量 8.2 ~ 638.2 nm 颗粒物的电迁移率粒径谱分布,空气动力学粒径谱仪(APS, 美国 TSI)测量 0.5 ~ 15 μm 颗粒物的空气动力学粒径谱分布. 采用 TSI Data Merge Software 匹配 SMPS 和 APS 得到的粒径谱数据,匹配时将 APS 所测的空气动力学等效直

径转化为电迁移率等效直径,这样即可将 APS 所测的粒径段与 SMPS 的粒径段相对接,获得 PM_{2.5}(10.1 nm ~ 2.5 μm 颗粒物)的数浓度与体积浓度.

采用 Thermo SO₂、O₃ 和 NO_x 监测仪实时在线获取 SO₂、O₃ 和 NO_x 的浓度. 实时气象数据来自观测点的自动气象观测站.

为了研究不同气团来源对 PM_{2.5}化学组成变化的影响,采用 HYSPLIT NOAA 模型^[13],选取并模拟了南京北郊冬季观测期间的典型高空 500 m 处后推 72 h 的气流轨迹图.

2 结果与分析

2.1 水溶性离子的污染特征分析

采样期间,除正常维护、校准和停电等其他意外情况,共采集并分析 PILS 样品 196 个,PM_{2.5}中总水溶性离子的小时平均浓度为(62.1 ± 25.0) μg·m⁻³,变化范围为 4.2 ~ 144.9 μg·m⁻³,表明南京北郊冬季观测期间 PM_{2.5}的污染较为严重. 水溶性无机离子中 SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 浓度最高,占总离子质量分数的平均值分别为 48.3%、27.6% 和 16.2%,其余阴阳离子之和占水溶性总离子的 7.9%.

图 2 中给出了观测期间 PM_{2.5}中各水溶性无机离子的质量浓度(μg·m⁻³)及气象数据[温度(℃)、相对湿度(%)、气压(hPa)、风速(m·s⁻¹)、风向、能见度(km)]的变化特征,从中可见能见度与各离子尤其是二次离子浓度呈较好的负相关性. 污染离子浓度出现了两次高峰值(图中阴影部分),期间主导风向分别为东南风和西北风,且风速很低,有利于污染物的积聚. 1月31日的降雨及大风天气过后,2月1日凌晨离子浓度出现明显下降,雨停后又迅速发生攀升. SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻ 浓度变化基本趋势一致,具有良好的对应关系,说明三者可能受相同因素的影响.

离子平衡算法经常被用来研究气溶胶或其他大气样品的离子之间的酸碱平衡. 以下公式通常用来计算阴阳离子电荷平衡:

$$\begin{aligned} \text{阳离子} &= [\text{Na}^+]/23 + [\text{NH}_4^+]/18 + [\text{K}^+]/39 \\ &\quad + [\text{Mg}^{2+}]/12 + [\text{Ca}^{2+}]/20 \\ \text{阴离子} &= [\text{SO}_4^{2-}]/48 + [\text{NO}_3^-]/62 + \\ &\quad [\text{Cl}^-]/35.5 \end{aligned}$$

观测期间阴离子/阳离子的值为 0.72,显然观测期间水溶性离子是呈碱性的,表明水溶性离子中存在一定的阴离子亏损. 同时通过摩尔当量比的计

算可知硫酸和硝酸可全部被氨中和,因此铵盐主要是以硫酸铵和硝酸铵的形式存在。

由于 CO₃²⁻ 的碱性,可影响 SO₂ 和 NO_x 的吸收以及在颗粒物表面 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的转化,从而可影响大气化学和气溶胶活性^[14]。赵亚楠等^[15]认为长白山 PM_{2.5} 中水溶性离子存在一定的阴离子亏损,这可能

是由于 PM_{2.5} 中没有检测的 CO₃²⁻ 造成的。本研究使用的分析手段也不能直接测量样品中的 CO₃²⁻ 的浓度,但可以通过 $\sum(\text{阳离子浓度}) - \sum(\text{阴离子浓度})$ 推测 CO₃²⁻ 的浓度,由此估算出的 CO₃²⁻ 的平均质量浓度为 0.16 μg·m⁻³,占整个水溶性离子的 0.2%,其质量浓度低于所有已测出的离子的质量浓度。

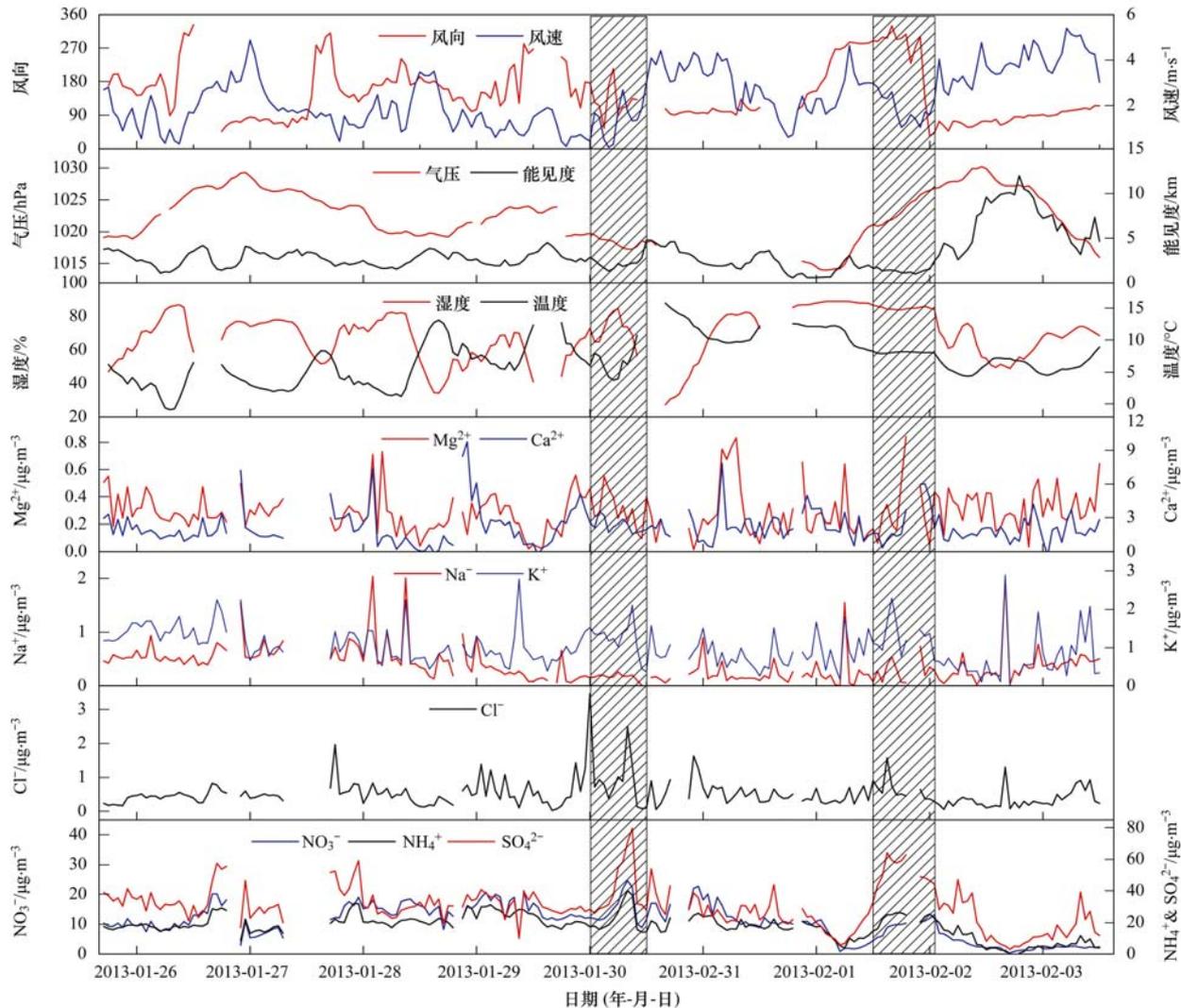


图2 PM_{2.5} 中各水溶性离子浓度与主要气象因素的时间变化序列

Fig. 2 Temporal variation of the concentrations of water-soluble ions in PM_{2.5} and the major meteorological factors

2.2 PM_{2.5} 化学组成与消光系数的相关性分析

PM_{2.5} 引起的大气消光是造成能见度降低的主要原因。为研究 PM_{2.5} 的消光作用,本研究中利用同步观测的吸收和散射消光系数分析造成消光的主要颗粒物化学组分。本次观测期间元素碳(EC)的平均浓度为(16.9 ± 8.1) μg·m⁻³,有机碳(OC)的平均浓度为(3.5 ± 1.1) μg·m⁻³。通过表 1 中 EC、OC、水溶性离子总量及吸收系数(β_{abs})分析发现,与以往研究^[16]一致,本研究中 PM_{2.5} 的吸收系数(β_{abs})与

表 1 吸收系数与水溶性离子总量及 OC、EC 的相关性¹⁾

Table 1 Correlation of absorption coefficient with total water-soluble ions and OC, EC

	水溶性离子总量	EC	OC	β _{abs}
水溶性离子总量	1			
EC	0.12	1		
OC	0.30	0.93 **	1	
β _{abs}	0.05	0.95 **	0.88 **	1

1) ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关,下同

EC 有很好的相关性 ($R^2 = 0.95$), 表明 EC 是影响颗粒物吸光的主要因子. 同时本研究中也发现 β_{abs} 与 OC 显著相关 ($R^2 = 0.88$), 表明 OC 可能对颗粒物吸光也有贡献, 或者可能由于 OC 和 EC 的充分内混. 研究表明, OC 主要在紫光波段有吸收, 但燃烧等过程形成的 OC 在可见光波段 (532 nm) 也有吸收^[17].

因此, 将 β_{abs} 与 EC、有机物 (OM) 进行多元回归相关统计, OM 的质量浓度可以用 OC 的 1.6 倍代替^[18]. 从而得到多元回归统计公式:

$\beta_{\text{abs}} \approx 12.3[\text{EC}] + 0.4[\text{OM}] - 1.2$ ($R^2 = 0.97$) 式中, $[\text{OM}]$ 和 $[\text{EC}]$ 的单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, β_{abs} 的单位为 Mm^{-1} . 由此得到的 EC 的质量吸光系数为 $12.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 与以往研究中相对老化和污染的气团的测量值相近^[18]. 在观测期间, 气溶胶气流均经过干燥 (相对湿度 $< 15\%$), 因此所测散射系数不受环境相对湿度的影响. 由表 2 可见 β_{sca} 与 NO_3^- 、 NH_4^+ 、OC 和 SO_4^{2-} 的相关性最为显著, 相关系数分别为 0.79、0.81、0.87 和 0.48, 表明硝酸铵、硫酸铵和有机物对散射系数 (β_{sca}) 的影响最大.

表 2 散射系数与水溶性离子及 OC 的相关性

Table 2 Correlation of scattering coefficient with water-soluble ions and OC

	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	OC	β_{sca}
Na^+	1									
K^+	0.53**	1								
Mg^{2+}	0.13	0.08	1							
Ca^{2+}	0.26**	0.17*	0.32**	1						
Cl^-	0.06	0.30**	0.07	0.13	1					
NH_4^+	0.05	0.27**	-0.07	0.07	0.40**	1				
NO_3^-	0.10	0.10	-0.05	0.05	0.31**	0.77**	1			
SO_4^{2-}	0.07	0.32**	0.01	0.05	0.38**	0.70**	0.44**	1		
OC	-0.80**	0.10	0.30	0.20	0.30	0.29	0.43	-0.16	1	
β_{sca}	0.000	0.32**	-0.06	0.13	0.41**	0.81**	0.79**	0.48**	0.87**	1

因此将 β_{sca} 与 OM、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 进行多元回归相关统计, 其中 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 用 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的 1.375 倍代替, $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ 用 $[\text{NO}_3^-]$ 的 1.29 倍代替. 得到多元回归统计公式:

$$\beta_{\text{sca}} \approx 2.5[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + 6.9[\text{NH}_4\text{NO}_3] + 3.8[\text{OM}] + 21.4 \quad (R^2 = 0.9)$$

上述公式中 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 、 $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ 的单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, β_{sca} 的单位为 Mm^{-1} . 由 β_{abs} 与 β_{sca} 之和可得干燥条件下的 $\text{PM}_{2.5}$ 总消光系数 (β_{ext}) 计算公式:

$$\beta_{\text{ext}} \approx 2.5[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + 6.9[\text{NH}_4\text{NO}_3] + 4.2[\text{OM}] + 12.3[\text{EC}] + 20.2$$

与美国 IMPROVE 的气溶胶消光系数计算公式^[19] $[\beta_{\text{ext}} = 3f(\text{RH})[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3] + 4[\text{POM}] + 10[\text{LAC}] + 1[\text{fine soil}] + 0.6[\text{coarse mass}] + 10, \text{RH} < 20\%$ 时 $f(\text{RH}) = 1$] 相比, 本研究中得到的 OM 和 EC 的贡献系数与 IMPROVE 公式中相近; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的贡献系数略低; 常数项略高, 可能是由于观测中忽略了土壤细粒子和粗粒子的影响; 而 NH_4NO_3 的贡献系数较高, 表明观测期间本地 NH_4NO_3 的消光贡献要大于美国和中国部分地区^[20]. 此外还可计算出各影响因子对总消光系

数的贡献率, NH_4NO_3 的贡献率为 38.8%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的贡献率为 27.7%, OM 的贡献率为 20.8%, EC 的贡献率为 9.3%. 表明 NH_4NO_3 的消光贡献最大, 其次为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、OC 和 EC. 研究表明, NH_4NO_3 的潮解点为 61.8%^[20], 而 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的潮解点为 80%^[21], 本观测期间的平均相对湿度为 69%, 而大部分时间的相对湿度在 80% 以下, 未达 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的潮解点, 因此, 实际大气条件下 NH_4NO_3 更易发生吸湿增长, 对颗粒物散射消光可能有更高的贡献.

2.3 霾与非霾天的比较

根据能见度分类, 1月25日17:00至1月31日12:00均属于霾天, 2月2日10:00至2月3日12:00属于非霾天. 由表3中可以看出, 霾天水溶性离子的平均浓度达到 $70.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 远远高于非霾天的 $22.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 同时霾天各离子的浓度普遍高于非霾天, 尤其是二次离子 (NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-}).

本观测中所测的大部分离子为一次源, 它们具有较稳定的排放源, 在霾天浓度的增加可归因于物理富集. 如图3所示, 与非霾天相比, 霾天各离子的质量浓度都出现了升高, 而二次离子 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度的升高幅度明显高于其它离子, 分别为非

表 3 霾天与非霾天主要水溶性离子的浓度水平/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ Table 3 Levels of major water-soluble ions in haze and normal days/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

空气状况	浓度	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	水溶性离子总量
霾天	平均值	0.3	1.1	0.2	2.2	0.5	20.4	13.0	32.6	70.3
	标准偏差	0.4	0.4	0.1	1.8	0.4	4.9	4.1	8.6	15.5
非霾天	平均值	0.3	0.8	0.2	1.9	0.4	4.7	2.0	12.9	22.9
	标准偏差	0.2	0.8	0.1	0.9	0.3	2.5	0.6	7.8	11.3

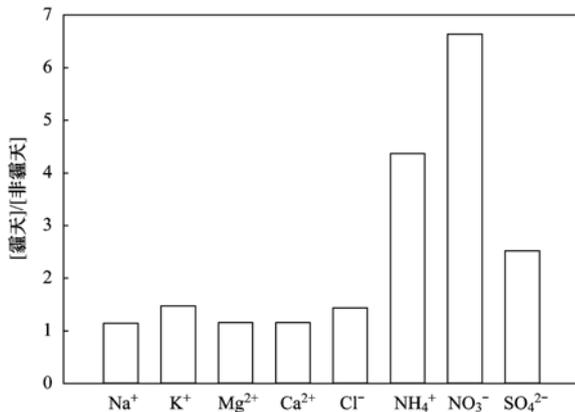


图 3 霾天与非霾天下各水溶性离子平均浓度的比值
Fig. 3 Ratios of average concentrations of water-soluble ions in haze and normal days

霾天的 6.6、4.4 和 2.5 倍,其中硝酸盐浓度的增长幅度最大. 表明这 3 种二次离子除物理富集外还有化学富集,即其气态前体物的化学转化.

2.3.1 SO₄²⁻、NO₃⁻ 及其前体物的浓度日变化及相互消规律分析

为探讨 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 及其前体物 SO₂、NO_x 和 O₃ 浓度的日变化规律及相互消规律,将观测期间 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 以及 SO₂、NO_x 和 O₃ 的小时平均浓度的日变化廓线绘于图 4.

由图 4 可见,霾期间 SO₂ 的浓度高值出现在

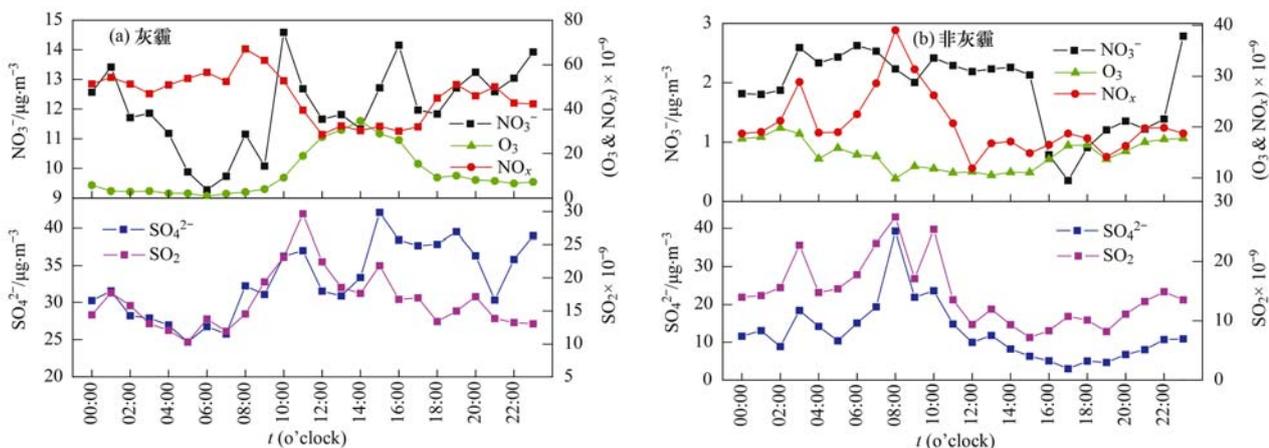


图 4 霾天与非霾天的 SO₄²⁻、NO₃⁻ 浓度及 SO₂、NO_x、O₃ 平均浓度的日变化

Fig. 4 Diurnal variation of the average concentrations of SO₄²⁻、NO₃⁻、SO₂、NO_x、O₃ in haze and normal days

上午 11:00 左右,SO₄²⁻ 的浓度在下午出现峰值,这是由于下午温度较高、太阳辐射强度较大,大气活性高,有利于 SO₂ 转化为 SO₄²⁻. 非霾期间,SO₂ 的总体浓度与霾天基本相当;由于当天为阴天,光化学过程较弱,SO₄²⁻ 的浓度在下午无显著升高.

霾天 NO_x 和 NO₃⁻ 的浓度在早晚高峰时出现峰值,体现出明显的交通源排放特征,表明交通排放对霾天 NO₃⁻ 污染有重要贡献. 午后 NO_x 浓度出现最低值,O₃ 浓度达到高值,NO₃⁻ 浓度也出现峰值,为明显的光化学反应特征. 而非霾天 NO_x 和 NO₃⁻ 的浓度都远低于霾期间,早晚高峰的影响不显著,可能由于当天为周末,交通排放较少;同时,非霾天的 O₃ 浓度较低且波动不大,也显示当天光化学过程较弱.

2.3.2 硫和氮的转化率

为了更好地研究硫酸盐和硝酸盐的形成机制,很多学者用硫的转化率 SOR [SOR = SO₄²⁻ / (SO₄²⁻ + SO₂)] 和氮的转化率 NOR [NOR = NO₃⁻ / (NO₃⁻ + NO_x)] 表示 SO₂ 和 NO_x 向硫酸盐和硝酸盐的转化程度和过程^[22]. 观测期间 SOR 和 NOR 的总体均值分别为 0.57 和 0.18,明显高于一次排放特征值 0.1^[23],表明 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 主要来自 SO₂ 和 NO_x 的氧化. 对比非霾天和霾天的 SOR 和 NOR,由图 5 可以看出,霾天的 SOR 和 NOR 要远高于非霾天:非霾天的 SOR 和 NOR 分别为 0.35 和 0.10,而霾天的

SOR 和 NOR 平均值分别为 0.6 和 0.33, 分别为非霾天的 1.7 和 3.3 倍, 表明霾天有利于 SO_2 和 NO_x 向 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的转化, 尤其是 NO_x 的氧化. SO_2 在大气条件下的氧化机制分为两类, 即气相均相氧

化和云、雾水中或气溶胶液滴表面的非均相氧化, 霾天的相对湿度普遍高于非霾天, 可促进 SO_2 的液相反应, 有利于其向 SO_4^{2-} 的转化; 霾天较高的颗粒物浓度和高相对湿度也可能促进 NO_x 的氧化.

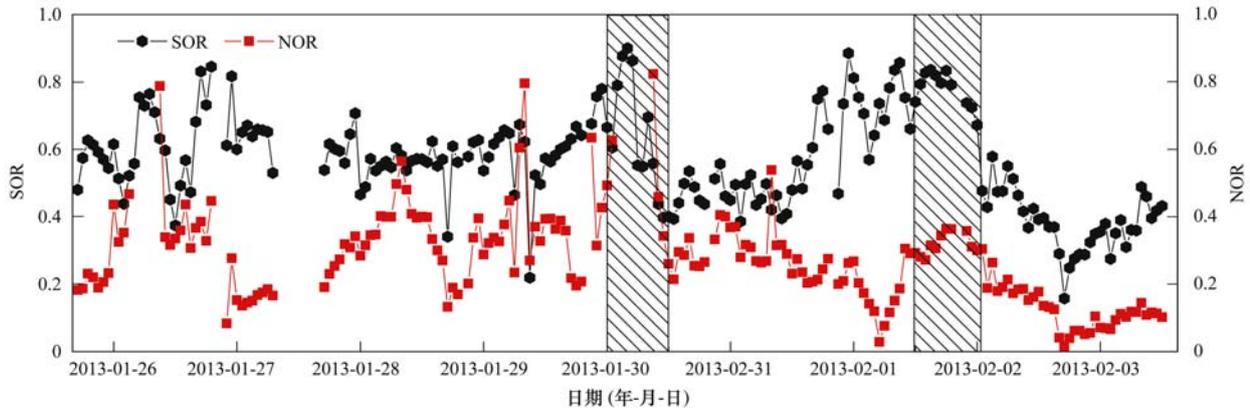


图 5 SOR 和 NOR 的时间变化序列

Fig. 5 Temporal variation of SOR and NOR

$[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的质量浓度比可作为比较固定源和移动源对大气中硫和氮污染的相对贡献的一个重要指标^[24]. 通常以大气颗粒物中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值是否大于 1 来判断污染来源是以移动源为主还是以固定源为主^[25]. 观测期间 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的总体比例是 0.55, 变化范围为 0.12 ~ 1.2, 其值与 2002 年 Wang 等^[26] 在南京市市区所测的值 0.4 ~ 1.0 相近, 表明观测地点还是以固定源污染

为主. 霾期间 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的平均比值为 0.60, 非霾期的 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值为 0.27, 表明霾期间移动污染源的相对贡献高于非霾期.

2.4 污染事件分析

图 6 给出了观测期间小时平均的总离子浓度 (所检出的各离子浓度之和)、 NO_x 浓度、 SO_2 浓度、总消光系数、SSA (单次散射反照率, 表示散射在总消光中所占比率)、颗粒物的体积浓度和数浓度.

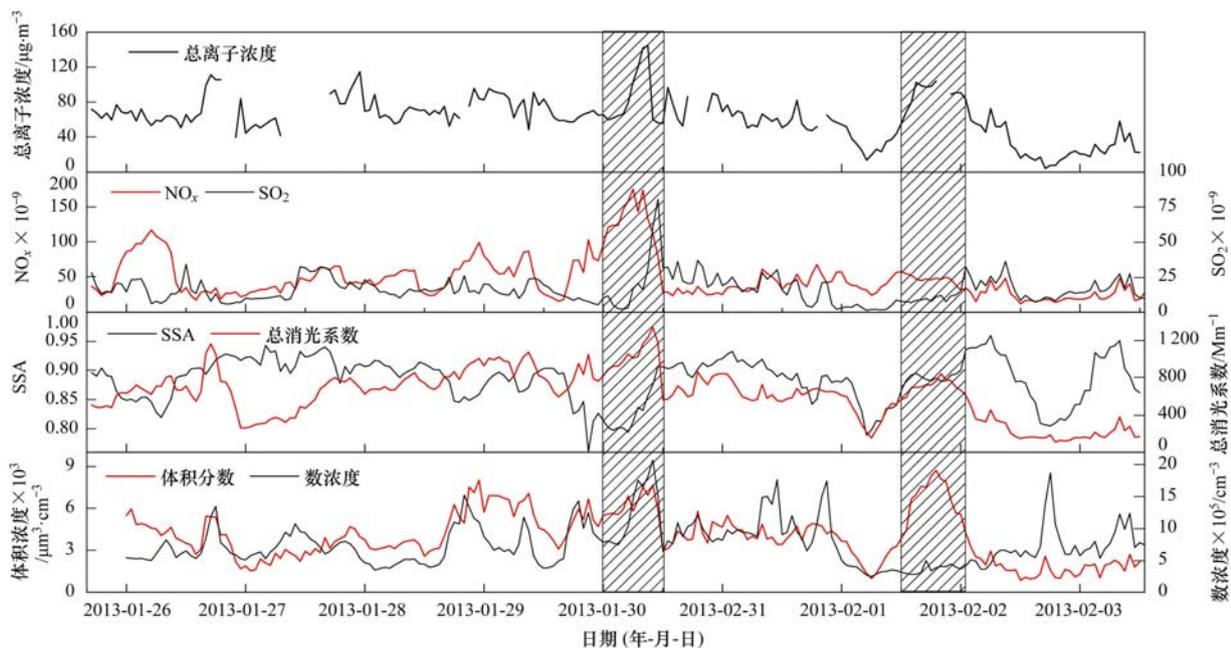


图 6 总离子浓度、 NO_x 和 SO_2 浓度、532 nm 的总消光系数和单次散射反照率 (SSA)、 $\text{PM}_{2.5}$ 体积浓度与数浓度的时间变化序列

Fig. 6 Time series of total ion concentrations, NO_x and SO_2 concentrations, β_{ext} and SSA at 532 nm, aerosol volume and number concentrations of $\text{PM}_{2.5}$

在整个观测时间段中可分出两个典型的重污染事件,第一次事件为 1 月 30 日 00:00 至 1 月 30 日 12:00,第二次事件为 2 月 1 日 12:00 至 2 月 2 日 02:00,对应水溶性离子浓度的两次峰值,如图 6 中阴影所示。

在污染事件一中,SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 的浓度均出现极大值(见图 2)。如图 7 所示,从后向轨迹图中可以看出,~30 h 内气团盘旋在苏锡常和南京地区,不利于污染物的扩散。结合图 5 与图 6 可见,这段时间的 NO_x 浓度和 NOR 均出现高数值,颗粒物体积浓度和数浓度均较高;而 SSA 处于低值,表明颗粒物中吸光性黑碳组分的贡献较大。因此,城市机动车尾气排放可能是造成此次污染事件的主要原因。

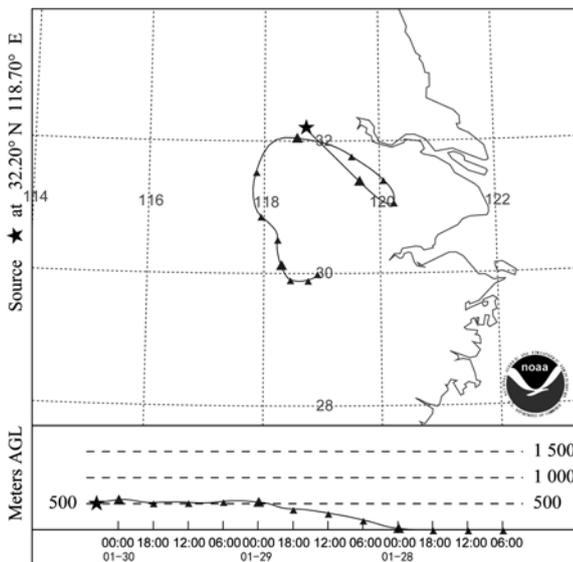


图 7 1 月 30 日的大气气团后向轨迹分析

Fig. 7 Back-trajectories analysis on January 30

在污染事件二中,SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 的浓度亦出现峰值(见图 2)。该事件之前发生了降雨,导致污染物浓度的急剧降低,而雨停后,污染物浓度迅速升高。由图 6 可见,这段时间颗粒物数浓度没有明显变化,而体积浓度明显增加,表明颗粒物粒径发生了增长;同时 SO₂ 和 NO_x 浓度也无明显变化,而结合图 5 可见,SOR 和 NOR 出现了明显的上升,其可能原因为该时段湿度较大(>80%),有利于 SO₂ 和 NO_x 向 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的异相转化,从而导致颗粒物增长。

3 结论

(1)南京北郊冬季观测期间的主要污染离子为

SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺。

(2)PM_{2.5} 主要化学成分中,NH₄NO₃ 对南京冬季消光的贡献最大,其次为(NH₄)₂SO₄、OC 和 EC。

(3)霾天的二次离子除正常的物理富集外还有化学富集。霾天的 SOR 和 NOR 均高于非霾天,尤其 NOR 上升幅度更大,表明霾天有利于 SO₂ 和 NO_x 向 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的转化,尤其是 NO_x 的氧化。

(4)两次典型重污染事件中,污染前体物的一次排放和二次转化的增加分别是造成离子浓度升高的主要原因。

参考文献:

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Climate change 2007- The physical science basis [M]. UK: Cambridge University Press, 2007.
- [2] US Environmental Protection Agency (US EPA). How air pollution affects the view[Z]. 2006. EPA-456/F-06e001.
- [3] 陈秋方,孙在,谢小芳. 杭州灰霾天气超细颗粒物浓度分布特征[J]. 环境科学, 2014, 35(8): 2851-2856.
- [4] 童尧青,银燕,钱凌,等. 南京地区霾天气特征分析[J]. 中国环境科学, 2007, 27(5): 584-588.
- [5] 王荟,王格慧,高士祥,等. 南京市大气颗粒物春季污染的特征[J]. 中国环境科学, 2003, 23(1): 55-59.
- [6] 赵亚南,王跃思,温天雪. 鼎湖山 PM_{2.5} 中水溶性离子浓度特征分析[J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1232-1235.
- [7] 廖晓农,张小玲,王迎春,等. 北京地区秋冬季持续性雾-霾发生的环境气象条件对比分析[J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2031-2044.
- [8] 高岑,王体健,吴建军,等. 2009 年秋季南京地区一次持续性灰霾天气过程研究[J]. 气象科学, 2012, 32(3): 246-252.
- [9] 张秋晨,朱彬,苏继峰,等. 南京 3 类不同大气污染过程下气溶胶水溶性无机离子的特征研究[J]. 环境科学, 2012, 33(6): 1944-1951.
- [10] 王静,牛生杰,许丹,等. 南京一次典型雾霾天气气溶胶光学特性[J]. 中国环境科学, 2013, 33(2): 201-208.
- [11] Orsini D A, Ma Y L, Sullivan A, et al. Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(9-10): 1243-1259.
- [12] Sorooshian A, Brechtel F J, Ma Y L, et al. Modeling and Characterization of a Particle-into-Liquid Sampler (PILS) [J]. Aerosol Science and Technology, 2006, 40(6): 396-409.
- [13] Draxler R R, Hess G D. Description of the HYSPLIT_4 modeling system[R]. NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 1997.
- [14] Jankowski N, Schmidl C, Marr L L, et al. Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM₁₀ aerosol samples[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(34): 8055-8064.
- [15] 赵亚南,王跃思,温天雪,等. 长白山 PM_{2.5} 中水溶性离子季

- 节变化特征研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(1): 9-14.
- [16] Andreae M O, Schmid O, Yang H, *et al.* Optical properties and chemical composition of the atmospheric aerosol in urban Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6335-6350.
- [17] Andreae M O, Gelencsér A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, **6**: 3131-3148.
- [18] Cao J J, Wu F, Chow J C, *et al.* Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5**: 3127-3137.
- [19] Pitchford M, Malm W, Schichtel B, *et al.* Revised algorithm for estimating light extinction from IMPROVE particle speciation data [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2007, **57**(11): 1326-1336.
- [20] Lightstone J M, Onasch T B, Imre D. Deliquescence, efflorescence, and water activity in ammonium nitrate and mixed ammonium nitrate/succinic acid microparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, **104**(1): 9337-9346.
- [21] Xu J, Imre D, McGraw R, *et al.* Ammonium sulfate: equilibrium and metastability phase diagrams from 40 to -50°C [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1998, **102**(38): 7462-7469.
- [22] Cao J J, Wang Q Y, Chow J C, *et al.* Impacts of aerosol compositions on visibility impairment in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **59**: 559-566.
- [23] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* The ion chemistry and the source of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **39**(21): 3771-3784.
- [24] Yao X H, Chan C K, Fang M, *et al.* The water-soluble ionic composition of $\text{PM}_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(26): 4223-4234.
- [25] Kato N. Analysis of structure of energy consumption and dynamics of emission of atmospheric species related to the global environmental change (SO_x , NO_x , and CO_2) in Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(5): 757-785.
- [26] Wang G H, Huang L M, Gao S X, *et al.* Characterization of water-soluble species of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ aerosols in urban area in Nanjing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(1): 1299-1307.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smeectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人