

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.7
第40卷 第7期

目次

《大气污染防治行动计划》实施的环境健康效果评估	武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇, 冯涛, 蔡泽林 (2961)
基于达标约束的南京市环境空气质量情景模拟	谢放尖, 史之浩, 李婧祎, 郑新梅, 胡建林, 刘春蕾, 杨峰 (2967)
郑州市 PM _{2.5} 中水溶性离子特征及来源分析	杨留明, 王申博, 郝祺, 韩士杰, 李晨, 赵庆炎, 燕启社, 张瑞芹 (2977)
能见度与 PM _{2.5} 浓度关系及其分布特征	王继康, 张恒德, 桂海林, 饶晓琴, 张碧辉 (2985)
基于扩散模式反演的橡胶轮胎制造行业 VOCs 排放特征	白红祥, 魏巍, 王雅婷, 任云婷, 臧佳欣, 程水源 (2994)
太原市环境空气中挥发性芳香烃碳同位素组成及来源	李颖慧, 闫雨龙, 李志生, 郝爱胜, 李如梅, 杨帆, 彭林 (3001)
办公楼聚集区空气中 PBDEs 谱分布与污染特征	王琳, 邓雅佳, 廖晓勇, 曹红英, 焦杏春 (3008)
南北水调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征	张柳青, 彭凯, 周蕾, 石玉, 李元鹏, 周永强, 龚志军, 张运林, 杨艳 (3018)
黄土丘陵区小流域不同水体氢氧同位素特征	张荷惠子, 于坤霞, 李占斌, 李鹏, 赵宾华, 柯浩成, 蒋凯鑫 (3030)
基于碳氮同位素的澜沧江水库 TOC 来源差异性分析	王从锋, 胡子龙, 杨正健, 丹勇, 赵萍, 郝文超, 聂小芬, 聂睿, 徐刘得, 刘德富 (3039)
李家河水库污染物来源及水体分层对水质的影响	徐进, 黄廷林, 李凯, 杨尚业, 温成成, 林子深, 李衍庆, 刘雪晴 (3049)
水库淹没带土壤有机氯农药分布特征及风险评价	王霞, 张青琢, 赵高峰, 王晓燕 (3058)
银川市湿地表层水中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价	田大年, 党丽慧, 丁润梅, 蔡倩, 张鹏举, 汪岭, 杨慧芳 (3068)
人类活动影响下的垂直气候带岩溶泉地球化学特征对比: 以重庆金佛山水房泉、碧潭泉为例	谢国文, 杨平恒, 盛婷, 邓书金, 洪爱花 (3078)
漓江冲洪积扇地下水化学特征及控制因素分析	唐金平, 张强, 胡漾, 张宇, 聂保伟 (3089)
三峡库区蓄水期和非蓄水期附石藻类群落变化及其影响因子分析	付君珂, 刘黎, 贺新宇, 张红波, 董聪聪, 杨燕君, 施军琼, 吴忠兴 (3099)
降雨对香溪河库湾主要藻种原位生长的影响	翁传松, 刘德富, 张佳磊, 龚川, 沈旭舟 (3108)
绿狐尾藻分解及其氮磷释放特征	童雄, 罗沛, 刘锋, 黄敏, 陈哲, 肖润林, 吴金水 (3118)
微藻固定化条件优化及其污水氨氮去除潜力分析	刘祥, 王婧瑶, 吴娟娟, 彭飞, 王凯军 (3126)
钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附特性	张政, 冯长生, 张晓瑞, 郑建奎, 蒋彩云, 李攀杰, 王玉萍 (3135)
基于缺陷重构的类芬顿光催化剂在降解染料废水中的应用	唐清文, 安晓强, 兰华春, 刘会娟, 李海翔 (3146)
N 原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBK5 染料废水	于永波, 黄湾, 董正玉, 吴丽颖, 张倩, 洪俊明 (3154)
Cu ²⁺ 对以 NO ₃ ⁻ 为电子受体反硝化过程的影响	买文可, 彭永臻, 吉建涛 (3162)
CANON 中试反应器启动及性能优化	孙庆花, 吴迪, 周家中, 郑志佳 (3169)
好氧段碳源浓度对同步去除和富集磷酸盐生物膜的影响	徐林建, 潘杨, 章豪, 冯鑫, 魏攀龙, 尤星怡 (3179)
有机物特性对 AAO 系统污泥沉降性能的影响	刘小博, 袁林江, 陈希, 薛欢婷 (3186)
不同污泥浓度下缺氧 FNA 对硝化菌活性的影响	吕心涛, 周桐, 田夏迪, 谷鹏超, 杨岸明, 王佳伟, 张树军 (3195)
ANAMMOX 菌铁自养反硝化工艺的稳定性	张文静, 黄勇, 毕贞, 胡羽婷, 董石语 (3201)
在线 NaClO 反洗对倒置 A ² O-MBR 系统微生物群落的影响	王旭东, 高森, 王莹莹, 杨永哲, 刚家斌, 符国力, 王磊 (3208)
基于有机物释放和经济性的污泥预处理方法评价	袁悦, 谭学军, 郑舍予 (3216)
北京市清水与再生水协同利用优化模型	张田媛, 谭倩, 王淑萍 (3223)
N-亚硝胺在不同处理工艺污水处理厂中的分布及其去除	柳王荣, 赵建亮, 杨愿愿, 姚理, 刘有胜, 应光国 (3233)
北京市生活污水中曲马多和芬太尼的赋存	周子雷, 杜鹏, 白雅, 韩胜, 黄红梅, 徐泽琼, 李喜青 (3242)
贵阳市污水处理厂中典型抗生素的污染水平及生态风险	杨钊, 李江, 张圣虎, 向福亮, 唐涛涛, 杨娅红 (3249)
紫色土丘陵区畜禽养殖场土壤中抗生素抗性基因分布特征	程建华, 唐翔宇, 刘琛 (3257)
四环素对污泥蚯蚓粪中微生物种群和抗性基因的影响	陈景阳, 夏慧, 黄魁, 吴颖 (3263)
热水解污泥厌氧消化过程中肠球菌抗生素抗性基因与毒力基因的转归	李慧莉, 裴媛玫, 李姗, 何芙蓉, 杨月婷, 魏源送, 佟娟 (3270)
鸡粪与中药渣共堆肥对抗生素抗性基因的影响	武晋萍, 陈建文, 刘勇, 张红, 李君剑 (3276)
宁武亚高山湖泊细菌群落的时空格局及驱动机制	王雪, 刘晋仙, 柴宝峰, 罗正明, 赵鹏宇, 暴家兵 (3285)
石家庄市春季景观水体 nirS 型反硝化细菌群落特征分析	张艺冉, 李再兴, 孙悦, 霍然, 孟文茹, 王凌霄, 申邵恒, 杨子程, 周石磊 (3295)
磷差异性调控水稻根际 nirK/nirS 型反硝化菌组成与丰度	湛钰, 高丹丹, 盛荣, 魏文学, 秦红灵, 张文钊, 侯海军, 汤亚芳 (3304)
会仙岩溶湿地、稻田与旱地土壤细菌群落结构特征比较	贾远航, 靳振江, 袁武, 程跃扬, 邱江梅, 梁锦桃, 潘复静, 刘德深 (3313)
湘中典型稻田系统 Cd 平衡分析	蒋凯, 邓潇, 周航, 龙坚, 李欣阳, 董霞, 王树兵, 刘文辉, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (3324)
改良剂对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响	李义纯, 王艳红, 唐明灯, 巫彬芳, 李林峰, 艾绍英, 凌志祥 (3331)
重金属固定植物促生细菌的筛选及其阻控小麦富集重金属效应	韩辉, 王晓宇, 蔡红, 姚伦广, 蔡倩迪, 王逸雪, 陈兆进 (3339)
不同品种辣椒镉亚细胞分布和化学形态特征差异	彭秋, 李桃, 徐卫红, 焦璐琛, 邓继宝 (3347)
添加磷对水稻-油菜轮作土壤 N ₂ O 排放影响	孙正, 苏荣琳, 徐鹏, 吴宏涛, 胡金丽, 赵劲松, 胡荣桂 (3355)
渭北旱原土地利用方式对土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	刘杰, 马艳婷, 王宪玲, Sompouviset Thongsouk, 李利敏, 秦亚旭, 赵志远, 郑伟, 翟丙年 (3361)
不同土地利用类型的土壤中多环芳烃的纵向迁移特征	鲁垠涛, 向鑫鑫, 张士超, 刘明丽, 王静, 李爽, 姚宏, 孙绍斌 (3369)
西湖景区土壤中邻苯二甲酸酯污染水平、来源分析和空间分布特征	廖健, 邓超, 陈怡, 周文钊, 林春绵, 张辉 (3378)
生物炭对壤土土壤容重和团聚体的影响	李倩倩, 许晨阳, 耿增超, 张久成, 陈树兰, 王慧玲, 张妍, 负方悦, 杨林, 董胜虎 (3388)
《环境科学》征订启事 (3194)	《环境科学》征稿简则 (3222)
信息 (3256, 3284, 3323)	

郑州市 PM_{2.5} 中水溶性离子特征及来源分析

杨留明^{1,2}, 王申博^{1,2}, 郝祺^{1,2}, 韩士杰^{1,2}, 李晨^{1,2}, 赵庆炎^{1,2}, 燕启社^{1,2}, 张瑞芹^{1,2*}

(1. 郑州大学化学与分子工程学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学环境科学研究院, 郑州 450001)

摘要: 为探究郑州市 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征, 本研究自 2017 年 12 月 1 日至 2018 年 11 月 30 日对郑州市 PM_{2.5} 中水溶性离子进行为期 1a 的高时间分辨率持续观测, 并基于高时间分辨率观测数据分析水溶性离子特征并对其进行来源分析。结果表明, 观测期间郑州市总水溶性离子平均质量浓度为 42.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 各离子质量浓度从大到小分别为: 硝酸根 (17.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、硫酸根 (10.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、铵根 (9.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、氯离子 (2.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、钾离子 (1.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、钠离子 (1.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、钙离子 (0.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和镁离子 (0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。总水溶性离子质量浓度表现为冬季最高, 秋季略高于春季, 夏季最低的季节特征, 在 PM_{2.5} 中的占比表现为秋季 (65.2%) > 冬季 (52.5%) > 夏季 (48.2%) > 春季 (43.0%)。除钠离子和钙离子外, 其余水溶性离子质量浓度均表现为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季的季节变化特征, 而钠离子表现为秋季最高, 夏季最低的季节变化特征, 钙离子表现为秋季最高, 冬季最低的季节变化特征。总水溶性离子质量浓度全年及春季、夏季和秋季均表现为单峰分布的日变化特征, 冬季没有显著的日变化特征。观测期间二次离子 (硫酸根、硝酸根和铵根) 质量浓度占 PM_{2.5} 的 43.8%, 是 PM_{2.5} 的重要组成部分, 主要以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在。观测期间郑州市存在较大程度的二次转化过程, 且相对湿度对硫氧化率的影响较大, 而温度对氮氧化率的影响较大。观测期间二次离子间具有较好的相关性, 钾离子与镁离子和氯离子也表现出较好的相关性。硝酸根、硫酸根和铵根的主要来源是气体污染物的二次转化, 镁离子和钙离子通常来源于土壤尘和建筑尘, 钾离子是主要的生物质燃烧标识物之一, 钠离子来自于海盐和土壤尘, 氯离子不仅来自于海盐, 也可来自生物质燃烧和化石燃料燃烧。主成分分析结果表明观测期间郑州市 PM_{2.5} 中水溶性离子主要受二次转化、燃烧源及土壤或建筑扬尘源排放影响。

关键词: 在线; PM_{2.5}; 水溶性离子; 季节变化; 二次转化; 来源解析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)07-2977-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201901137

Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM_{2.5} in Zhengzhou

YANG Liu-ming^{1,2}, WANG Shen-bo^{1,2}, HAO Qi^{1,2}, HAN Shi-jie^{1,2}, LI Chen^{1,2}, ZHAO Qing-yan^{1,2}, YAN Qi-she^{1,2}, ZHANG Rui-qin^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Research Institute of Environmental Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to explore the pollution characteristics of water-soluble ions in PM_{2.5} in Zhengzhou, high time resolution and continuous observation of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} was conducted from December 1, 2017, to November 30, 2018, in Zhengzhou. The results showed that during the observation period, the average concentration of total water-soluble ions in Zhengzhou was 42.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. The order of mass concentration of each ion, from large to small, was as follows: NO₃⁻ (17.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), SO₄²⁻ (10.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), NH₄⁺ (9.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), Cl⁻ (2.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), K⁺ (1.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), Na⁺ (1.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), Ca²⁺ (0.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), and Mg²⁺ (0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). The mass concentration of total water-soluble ions was the highest in winter, slightly higher in autumn than in spring, and lowest in summer. The diurnal variation in single peak distribution was observed across the whole year in spring, summer, and autumn, while there was no significant diurnal variation in winter. The mass concentration of secondary inorganic ions (SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺) accounted for 43.8% of PM_{2.5}, mainly in the form of (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃. There was a large degree of secondary transformation throughout the observation period; relative humidity had a significant influence on the sulfur oxidation rate, and temperature had a significant influence on the nitrogen oxidation rate. During the observation period, there was a good correlation between secondary ions, and K⁺ showed a good correlation with Mg²⁺ and Cl⁻. The main source of the secondary ions was the secondary conversion of gaseous pollutants. Mg²⁺ and Ca²⁺ were derived from soil dust and construction dust. K⁺ was one of the main biomarkers of biomass combustion. Na⁺ was mainly derived from sea salt and soil dust, and Cl⁻ was derived not only from sea salt but also biomass and fossil fuel combustion. The results of principal component analysis showed that the water-soluble ions in PM_{2.5} in Zhengzhou were mainly affected by secondary transformation, combustion sources, and dust emission from soil or building construction.

Key words: on-line; PM_{2.5}; water-soluble ions; seasonal variation; secondary transformation; source identification

收稿日期: 2019-01-15; 修订日期: 2019-02-22

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0212400)

作者简介: 杨留明 (1994 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为环境大气, E-mail: zzyulm@163.com

* 通信作者, E-mail: rqzhang@zzu.edu.cn

近年来,大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)污染问题日益突出,由于比表面积较大,容易携带污染物,且粒径较小,容易被人体吸入进入肺部及血液循环系统,因此对人体健康造成严重影响^[1,2].此外, $\text{PM}_{2.5}$ 也是导致大气能见度降低和全球气候变化等重大环境问题的主要因素之一^[3].大气 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组成较为复杂,其中水溶性离子,尤其是二次离子(SNA),是 $\text{PM}_{2.5}$ 重要的化学组分之一,且具有吸湿性,对大气能见度有较大的影响^[4,5].因此,对 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的研究引起了研究学者们的重视.

目前,已经有很多研究学者对大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子特征进行了研究.Liu等^[6]对广州和深圳地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子进行长期观测,并对水溶性离子的存在形式进行研究,结果表明水溶性离子的主要存在形式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 ,且SNA占总水溶性离子的80%以上.Zhang等^[7]对北京市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子进行观测研究,结果表明雾-霾期间有明显的SNA生成现象,且当湿度大于60%时,硫氧化率(SOR)增加更加显著.高嵩等^[8]在南京北郊针对气象要素对水溶性离子的影响做了研究,结果表明风速越大,风对水溶性离子的稀释作用越强,离子浓度下降越快,且SNA的主要生成方式是液相氧化反应.

郑州市位于河南省中部地区,是京津冀及周边“2+26”城市之一,近年来污染较为严重,根据文献[9]显示,2017年郑州市环境空气质量综合指数在74个城市中排名第66位.目前,对水溶性无机离子的主要研究方法分为两种:一种是基于传统的膜采样分析法,另一种是半连续在线分析方法.相对于传统的膜采样分析方法,半连续在线分析方法对挥发性物质具有较好的分析监测,以及时间分辨率高的特点,有助于研究颗粒物的形成机制.目前对于郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子进行高时间分辨率在线观测的研究较少,本研究利用在线水溶性离子监测仪对 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子浓度进行为期1 a的持续观测,分析郑州市水溶性离子污染特征及来源,并结合气象因素,探讨SNA转化机制及影响因素,以期为郑州市重污染控制政策的制定提供支持.

1 材料与方法

1.1 观测地点与时间

观测点位于郑州大学新校区资源与材料协同创新中心六楼楼顶($34^\circ48'\text{N}$, $113^\circ31'\text{E}$),观测高度距离地面约20 m,观测平台较为开阔,周围无高大

建筑物.观测点临近郑州市西四环道路,北侧距离连霍高速公路约2 km.观测时间为2017年12月1日至2018年11月30日,包括冬季(2017-12~2018-02)、春季(2018-03~2018-05)、夏季(2018-06~2018-08)和秋季(2018-09~2018-11).

1.2 观测仪器

本研究使用大气中气溶胶及气体组分在线离子色谱监测系统 Ambient Ion Monitor (AIM) (URG-9000D, URG, USA)对 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子进行持续观测,时间分辨率均为1 h.大气气流经采样管进入 $\text{PM}_{2.5}$ 旋风切割头,气流先通过湿式平行板扩散溶蚀器进行气-固分离,气体污染物通过湿式平行板扩散溶蚀器的选择性透过膜进入 H_2O_2 吸收液通道,被浓度约为 $12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 吸收,最后被收集在两个5 mL的气体样品收集注射器中;而气溶胶则通过湿式平行板扩散溶蚀器之后进入蒸汽发生器装置,在过饱和蒸汽下快速吸湿长大,冷凝后经过内部分流装置及小旋风惯性分离后进入两个5 mL颗粒物样品收集注射器中.利用离子色谱分析时,样品注射器会将气溶胶及气体样品依次泵入离子色谱分析系统(Dionex Aquion, Dionex, USA)进行分析.离子色谱分析系统分别由一个阴、阳离子色谱组成,其中阴离子色谱采用IonPac AS11-HC分离柱和IonPac AG11-HC保护柱,采取梯度淋洗,浓度梯度为 $1\sim49.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,流速为 $0.30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;阳离子色谱采用IonPac CS12-A分离柱和IonPac CS12-A保护柱,采取等浓度淋洗,浓度为 $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,流速为 $0.25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

本研究还利用Model QXZ1.0自动气象站及Model 43i型 SO_2 分析仪、Model 42i型 NO_x 分析仪和TEOM 1405型 $\text{PM}_{2.5}$ 监测仪,对气象参数包括温度和湿度及 SO_2 、 NO_2 和 $\text{PM}_{2.5}$ 数据进行同步观测,时间分辨率均为1 h.

1.3 质量保证及控制

样品采集及分析过程中,配件对污染物存在少量截留,为减少对后续样品的采集及分析,在观测过程中,定期更换仪器零配件及耗材,以及对采样流量进行校准;为了保证分析时的准确性,每两个月配制一系列阴阳离子标准溶液,绘制标准曲线,保证其相关系数 ≥ 0.999 ,以保证样品的保留时间和响应值的准确性.仪器的方法检出限及重复性如表1所示.

2 结果与讨论

2.1 水溶性离子污染特征

本研究针对郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中8种水溶性离子

(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺) 进行为期 1 a 的观测，观测期间共获得 7 276 1 506 组有效数据，其中冬季 1 824 组，春季 1 879 组，夏季 1 506 组，秋季 2 067 组，观测结果见表 2。

表 1 水溶性离子在线监测系统方法检出限及重复性

Table 1 Detection limit and repeatability of the on-line monitoring system for water-soluble ions

项目	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
检出限/μg·m ⁻³	0.002	0.02	0.06	0.02	0.08	0.08	0.007	0.06
重复性/%	4.1	0.7	4.4	6.9	3.6	2.2	2.5	15.7

表 2 PM_{2.5} 及主要水溶性离子平均质量浓度/μg·m⁻³

Table 2 Mass concentrations of PM_{2.5} and major water-soluble ions/μg·m⁻³

项目	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SNA	离子合计	PM _{2.5}
春	1.4±1.6	14.4±13.9	8.8±6.3	1.1±0.3	7.7±6.0	1.1±0.7	0.1±0.1	0.8±0.9	30.9±25.4	35.3±26.7	81.4±45.2
夏	0.3±0.4	5.0±4.7	7.2±4.1	1.0±0.5	4.6±2.6	0.5±0.1	0.04±0.04	0.5±0.8	16.8±10.2	19.2±10.7	40.1±19.7
秋	2.1±3.1	22.5±20.2	10.0±7.7	1.7±0.6	9.3±6.9	1.0±0.7	0.1±0.1	1.3±1.3	41.9±33.9	48.2±36.3	65.8±43.9
冬	5.2±4.1	26.1±25.2	14.4±14.8	1.3±0.4	13.5±11.5	2.5±2.8	0.2±0.2	0.4±0.5	54.0±50.1	63.6±54.9	108.2±80.7
全年	2.3±3.3	17.7±19.8	10.2±9.6	1.3±0.5	9.0±8.2	1.3±1.6	0.1±0.1	0.8±1.0	38.9±36.3	42.7±39.8	74.0±57.9

郑州市全年总水溶性离子年均质量浓度为 (42.7±39.8) μg·m⁻³，质量浓度高于上海 (10.42 μg·m⁻³)^[10] 和珠三角城市 (20.4 μg·m⁻³)^[6]，但低于北京 (53.8 μg·m⁻³)^[11] 和苏州 (43.9 μg·m⁻³)^[12]。郑州市总水溶性离子占 PM_{2.5} 的 52.1%，表明郑州市总水溶性离子对 PM_{2.5} 质量浓度具有重要的影响。各水溶性离子平均质量浓度从大到小顺序为：NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺。与 Jiang 等^[13] 在同一点位对郑州市 2015 年全年的研究结果 (66.1 μg·m⁻³，45%) 相比，总水溶性离子年均质量浓度下降了约 35.4%，但总水溶性离子在 PM_{2.5} 中的占比略有上升。

2.2 水溶性离子质量浓度时间变化特征

2.2.1 水溶性离子质量浓度季节变化特征

郑州市总水溶性离子质量浓度季节特征表现为：冬季>秋季>春季>夏季，平均质量浓度分别为 63.6、48.2、35.3 和 19.2 μg·m⁻³，在 PM_{2.5} 中的占比 (质量分数，下同) 分别为 52.5%、65.2%、43.0% 和 48.2%，与方团团^[14] 在浙江省沿海某城市的研究有相同的季节变化特征。其中 SNA 是主要水溶性离子组分，在冬季、秋季、春季和夏季的总水溶性离子比例分别为 80.2%、82.5%、83.4% 和 85.3%，在 PM_{2.5} 中占比分别为 42.6%、54.2%、37.1% 和 41.8%。与 Jiang 等^[13] 对郑州市 2015 年的研究结果相比，春季、夏季、秋季和冬季的总水溶性离子质量浓度分别下降了 42.7%、67.1%、12.0% 和 29.7%，SNA 质量浓度分别下降了 43.2%、67.9%、10.3% 和 22.6%。但是秋季和冬季的 SNA 在总水溶性离子及 PM_{2.5} 中的占比均高于之前的研究，表明郑州市秋冬季 SNA 对总水溶性离子及 PM_{2.5} 的贡献有所上升。各水溶性离子质量

浓度季节变化特征略有不同，除 Na⁺ 和 Ca²⁺ 外，其余水溶性离子均表现为冬季>秋季>春季>夏季的季节变化特征，而 Na⁺ 表现为秋季最高，夏季最低的季节变化特征；Ca²⁺ 表现为秋季最高，冬季最低的季节变化特征。

2.2.2 水溶性离子质量浓度月变化特征

观测期间水溶性离子质量浓度月变化趋势如图 1 所示，总水溶性离子质量浓度表现为 1 月最高，此后逐月下降，7 月达到最低，此后逐渐上升的变化特征。观测期间 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 质量浓度的变化趋势比较一致，质量浓度均在 1 月达到最高，此后逐渐下降，7 月之后逐渐上升的月变化特征。K⁺ 与 Mg²⁺ 质量浓度均在 2 月达到最高，之后逐渐降低，至 7 月达到最小，此后逐渐上升的变化特征。而 Ca²⁺ 和 Na⁺ 表现为 10 月或者 11 月最高，此后逐渐下降，7 月达到最低，此后持续上升的变化特征。

2.2.3 水溶性离子日变化特征

观测期间不同季节水溶性离子质量浓度日变化特征如图 2 所示，从中可以看出春季、夏季和秋季总水溶性离子质量浓度均呈单峰分布日变化特征，峰值出现在 09:00 左右，之后持续降低，17:00 左右质量浓度降至最低点，之后持续上升，这主要与夜晚边界层高度较低，大气扩散作用不强烈，而白天边界层抬升，污染物浓度被稀释有关^[15, 16]。冬季污染物质量浓度较高，但是没有明显的日变化特征。

不同水溶性离子日变化趋势有所不同，NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 日变化特征与总离子较为一致，但是 SO₄²⁻ 夏季和冬季日变化特征稍有差异，SO₄²⁻ 夏季峰值与谷值均稍晚于 NO₃⁻ 和 NH₄⁺，而冬季呈单峰分布，峰值出现在 18:00 左右；Cl⁻、K⁺ 和 Mg²⁺ 与总离子有相同的日变化特征，且冬季也呈现单峰分布的日

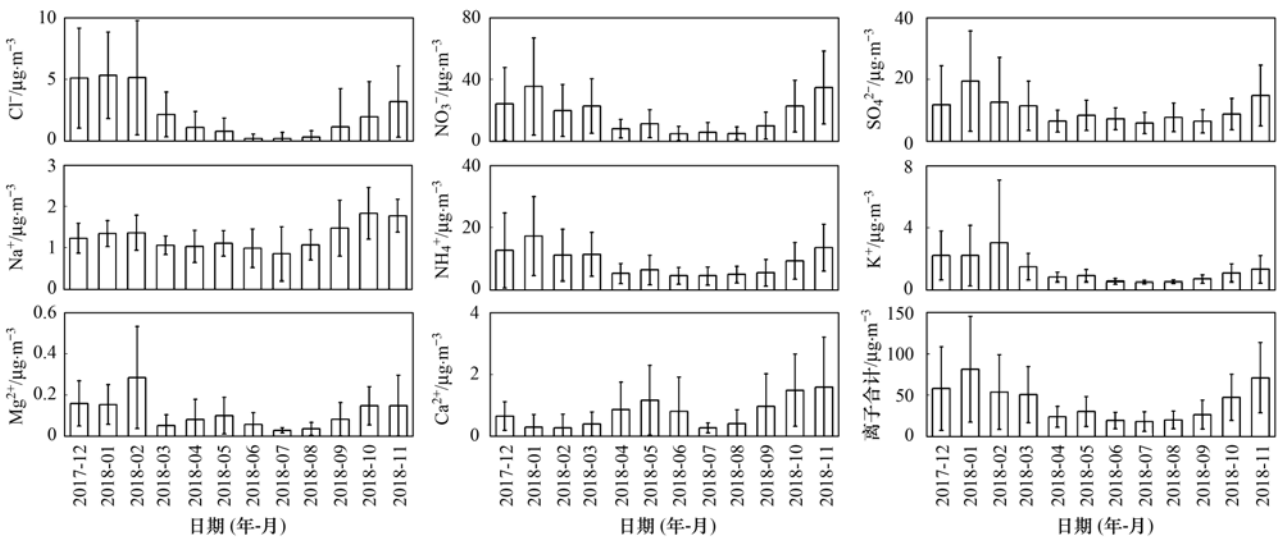


图1 水溶性离子质量浓度月变化特征

Fig. 1 Monthly variation of water-soluble ion mass concentrations

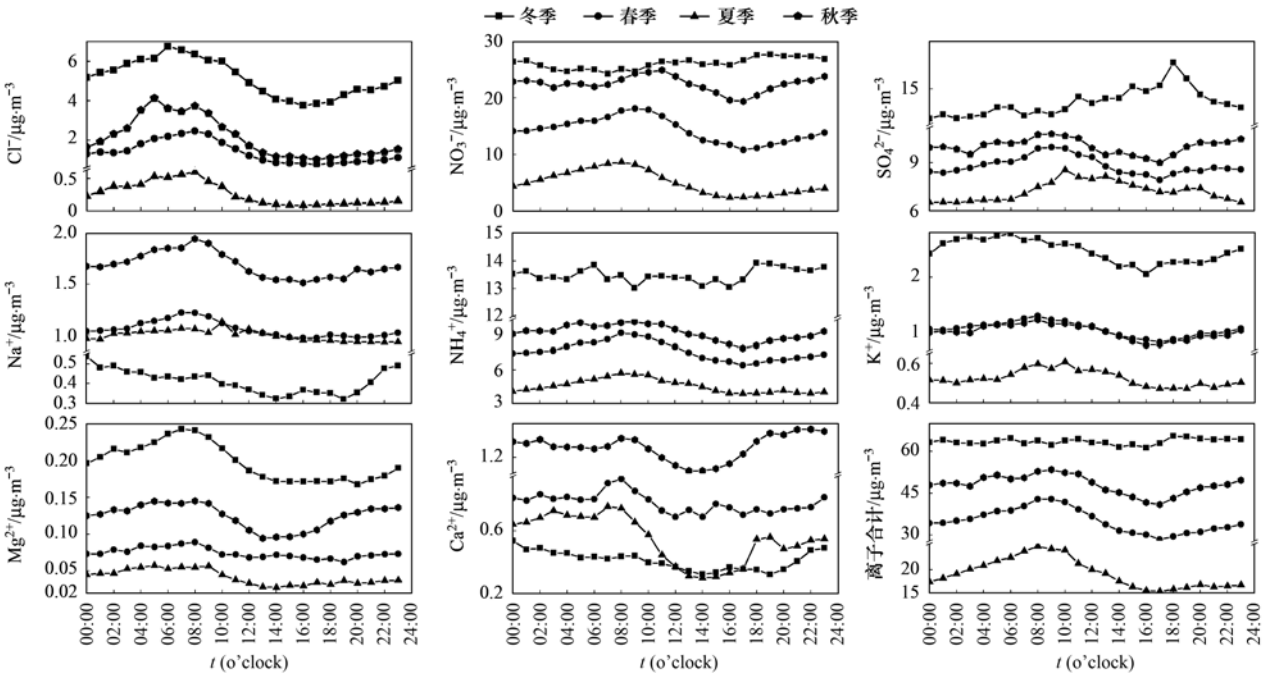


图2 水溶性离子质量浓度日变化特征

Fig. 2 Diurnal variation of water-soluble ion mass concentrations

变化特征, 峰值出现在 08:00 左右, 谷值出现在 16:00 左右; Na^+ 春季和秋季呈单峰分布的日变化特征, 夏季没有明显的日变化特征, 冬季呈白天持续下降, 18:00 左右达到最低值, 之后持续上升的日变化特征; Ca^{2+} 冬季呈现与 Na^+ 相同的日变化特征, 秋季呈 08:00 左右至 14:00 左右持续下降, 然后持续增长至 20:00 达到最高值的日变化特征, 春季和夏季均呈双峰分布的日变化特征, 峰值分别在 08:00、16:00 和 08:00、18:00 左右。

2.3 二次离子特征及影响二次转化效率的因素

2.3.1 二次离子质量浓度特征

观测期间, 郑州市全年 SNA 质量浓度占总水

溶性离子的 82.7%, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 43.8%, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 分别占总水溶性离子的 35.1%、26.8% 和 20.9% 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的 19.1%、13.6% 和 11.1%, 表明 SNA 是水溶性离子的主要成分, 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分. 与 Jiang 等^[13] 2015 年对郑州市的研究结果相比, SNA 质量浓度下降了约 30.4%, 但其在总水溶性离子及 $\text{PM}_{2.5}$ 中的贡献均有所上升, 表明近年来二次生成转化对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献增加, 因此, 深入了解二次转化机制对降低 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度有重要意义. NO_3^- 与 SO_4^{2-} 质量浓度比值通常被用来衡量大气中 N 和 S 受固定源与移动源影响的相对重要性^[17]. 本研究中 NO_3^- 与 SO_4^{2-}

质量浓度比值年均值为 1.7, 高于南京^[18]、苏州^[19]和上海^[20]等地, 且高于之前对郑州的研究结果^[13], 表明郑州市相比较于固定源, 移动源的排放比重较大, 与郑州市能源结构的调整及机动车保有量的增加有关。

SNA 的结合方式一直以来受到研究学者的广泛关注, 研究表明, NH_4^+ 通常会优先于 SO_4^{2-} 结合形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 , 剩余的 NH_4^+ 会与 NO_3^- 结合, 形成 NH_4NO_3 。本研究利用摩尔当量浓度 ($\mu\text{eq}\cdot\text{m}^{-3}$) 来分析水溶性离子的存在方式, NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的摩尔当量浓度分别用 $[\text{NH}_4^+]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{NO}_3^-]$ 表示。根据前者研究表明^[21, 22], 当 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值大于 0.75 时, 则表明大气处于富氨条件, 反之则表明处于贫氨条件。本研究对 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和进行线性拟合,

拟合结果如图 3 所示。全年 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 线性拟合斜率为 2.22, 且比值大于 1, 表明郑州市年均处于富氨条件, 且 SO_4^{2-} 能够完全被 NH_4^+ 中和, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的结合方式主要为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 的线性拟合斜率为 0.95, 假定 SO_4^{2-} 先被 NH_4^+ 完全中和, 结果表明 NH_4^+ 不能将 NO_3^- 完全中和, 因此除了 NH_4NO_3 外, NO_3^- 可能还以其他形式存在。冬季、春季与秋季郑州市均处于富氨条件, 其中冬季和秋季 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 中和之后均有 NO_3^- 剩余, 而春季 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 几乎完全中和。夏季郑州市依然处于富氨条件, 但与其他季节不同的是 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 中和之后仍有剩余, 表明夏季可能有 NH_4Cl 的存在, 这可能与夏季氮肥施用量增加有关。

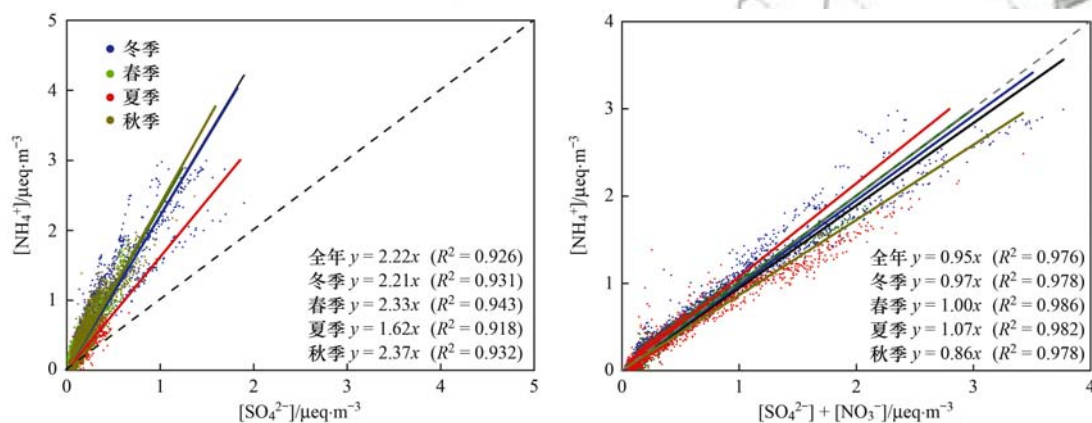


图3 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 散点及线性拟合

Fig. 3 Scatter and linear fitting graph of $[\text{NH}_4^+]$ vs. $[\text{SO}_4^{2-}]$ and $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$

2.3.2 二次离子转化效率及影响因素

硫酸化率 (SOR) 和氮氧化率 (NOR) 通常用来分别表示气体污染物 SO_2 和 NO_2 向 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的转化程度^[23, 24], 根据前人研究, 当 SOR 和 NOR 高于 0.1, 表明有明显的二次转化反应发生^[17]。SOR 和 NOR 计算公式如下:

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

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

式中, $n(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $n(\text{SO}_2)$ 、 $n(\text{NO}_3^-)$ 和 $n(\text{NO}_2)$ 分别表示 SO_4^{2-} 、 SO_2 、 NO_3^- 和 NO_2 的浓度 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)。观测期间, SOR 和 NOR 全年平均值分别为 0.30 和 0.21, 均高于 0.1, 表明郑州市存在明显的由 SO_2 和 NO_2 向 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的二次转化过程。观测期间各季节 SOR 与 NOR 值均大于 0.1, 但季节变化特征却有所差异, SOR 表现为夏季 (0.42) 最高, 春季

(0.29)、秋季 (0.28)、冬季 (0.26) 最低的季节特征; 而 NOR 表现为冬季 (0.25) 最高, 秋季 (0.23)、春季 (0.21) 次之, 夏季 (0.14) 最低的季节特征。考虑到相对湿度和温度均表现为夏季 > 春季 > 秋季 > 冬季的季节特征, 因此, 夏季 SOR 较高的原因可能是由于光化学反应增强, 湿度较高, 有利于 SO_2 向 SO_4^{2-} 转化, 而 NOR 较低的原因是由于光化学反应较强, 温度较高, 有利于 HNO_3 向 NO_2 的转化及 NH_4NO_3 易分解^[25], 导致 NOR 降低。而冬季相对湿度较低, 不利于 SO_2 向 SO_4^{2-} 转化, 光化学反应较弱, 温度较低, 不利于 NH_4NO_3 分解, 导致 NO_3^- 浓度积累, NOR 上升。

降水过程会对污染物浓度造成影响, 进而影响转化率的计算, 因此, 研究过程中去除降水期间数据。观测期间 SOR 与 NOR 随相对湿度的变化情况及与温度的关系如图 4 所示。从中可以看出 SOR 与 NOR 均随着相对湿度的增加呈上升趋势, 但 SOR

相对于 NOR 来说趋势更加明显,对 SOR 和 NOR 与相对湿度进行相关性分析,相关系数分别为 0.638 和 0.332,同样表明相对湿度对 SOR 影响大于对 NOR 的影响.从中可以看出 SOR 与温度并没有很

好的相关性,而 NOR 却随着温度的增加呈现下降的趋势,对 NOR 与温度进行相关性分析,结果表明 NOR 与温度呈显著负相关,相关系数为 -0.358 ,表明温度对 NOR 的影响大于对 SOR 的影响.

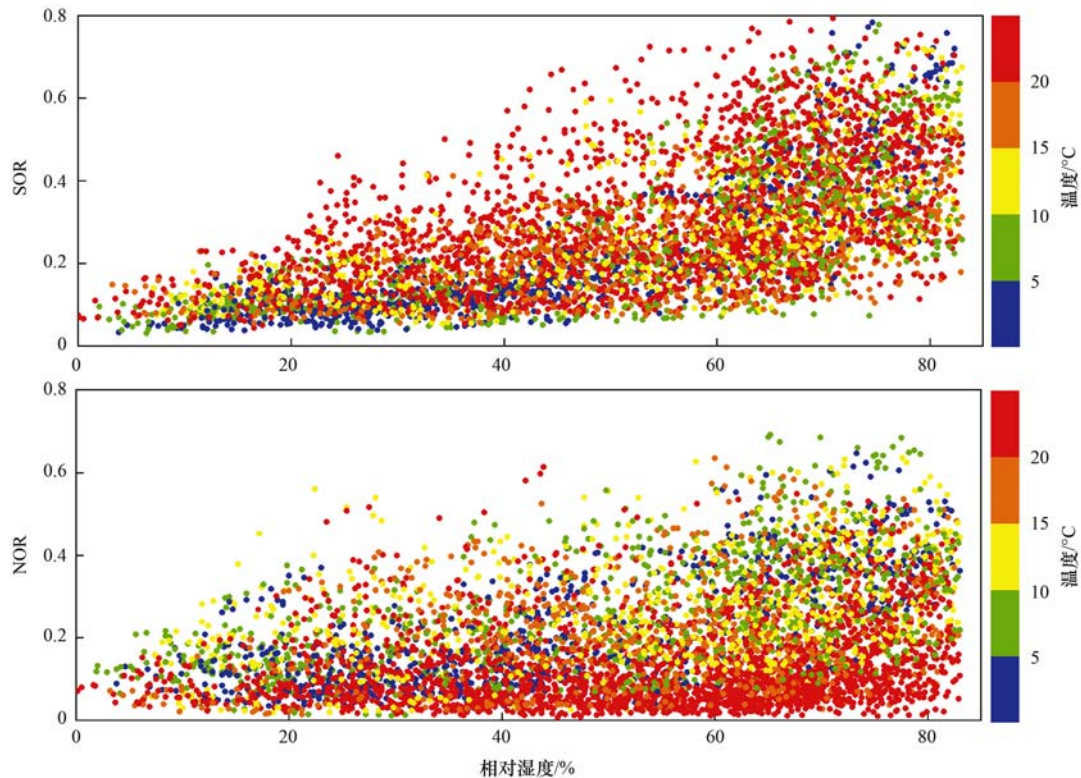


图4 SOR 和 NOR 与相对湿度和温度的关系

Fig. 4 Relationship between SOR and NOR relative to humidity and temperature

2.4 水溶性离子间相关性及来源分析

本研究通过对 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子进行相关性分析,对 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子之间的相关性进行了研究,结果如表 3 所示. NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 一般是由各自前体污染物如 NH_3 、 NO_2 和

SO_2 二次转化生成,三者具有较好的相关性,相关系数均大于 0.8;此外, K^+ 与 Mg^{2+} 和 Cl^- 之间具有良好的相关性,相关系数分别为 0.707 和 0.723,表明三者可能具有相同来源,如生物质燃烧源等.

表3 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子间相关系数¹⁾

Table 3 Correlation coefficients for water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$								
	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Cl^-	1							
NO_3^-	0.593 **	1						
SO_4^{2-}	0.559 **	0.834 **	1					
Na^+	0.387 **	0.306 **	0.254 **	1				
NH_4^+	0.662 **	0.949 **	0.919 **	0.279 **	1			
K^+	0.723 **	0.606 **	0.651 **	0.241 **	0.656 **	1		
Mg^{2+}	0.571 **	0.358 **	0.366 **	0.362 **	0.344 **	0.707 **	1	
Ca^{2+}	0.056 **	0.088 **	-0.002	0.346 **	-0.021	-0.025 *	0.451 **	1

1) ** 表示在 0.01 水平上显著相关, * 表示在 0.05 水平上显著相关

本研究利用主成分分析法对观测期间水溶性离子数据进行来源分析,主成分分析法可从质量浓度数据中提取出几个潜在因子,用来解释被测样品的关系,是一种被广泛应用的多元统计模型^[26].表 4 为郑州市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的旋转后因子载

荷矩阵,3 个因子解释了水溶性离子来源的 84.2%,其中因子 1 贡献最大,达到 39.1%,载荷较大的离子有 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ;因子 2 贡献 26.4%,载荷较大的离子有 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Cl^- ;因子 3 贡献 18.7%,其中 Ca^{2+} 和 Na^+ 作用较为显著.研

究表明, NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 的主要来源是气体污染物的二次转化, Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 通常来源于土壤尘和建筑尘, K⁺ 是主要的生物质燃烧标识物之一, Na⁺ 来自于海盐和土壤尘, Cl⁻ 不仅来自于海盐, 也可来自生物质燃烧和化石燃料燃烧^[6, 17, 27]. 同样有研究表明烟花爆竹的燃放可能会排放大量的 K⁺、Cl⁻ 和 Mg²⁺^[28, 29]. 综上所述, 郑州市 PM_{2.5} 中水溶性离子主要受二次转化、燃烧源及土壤或建筑尘源排放影响. 因此, 通过控制二次离子的气体前体物如 NH₃、NO₂ 及 SO₂ 排放, 减少二次转化对 PM_{2.5} 的贡献, 对控制 PM_{2.5} 的质量浓度具有重要意义.

表 4 PM_{2.5} 中水溶性离子的旋转因子载荷矩阵

离子组分	因子 1	因子 2	因子 3
Cl ⁻	0.508	0.682	0.104
NO ₃ ⁻	0.915	0.224	0.141
SO ₄ ²⁻	0.894	0.272	0.033
Na ⁺	0.295	0.118	0.729
NH ₄ ⁺	0.949	0.270	0.034
K ⁺	0.473	0.827	-0.055
Mg ²⁺	0.087	0.862	0.404
Ca ²⁺	-0.125	0.111	0.873
贡献率/%	39.1	26.4	18.7
特征值	3.1	2.1	1.5

3 结论

(1) 观测期间, 郑州市总水溶性离子平均浓度为 42.7 μg·m⁻³, 在 PM_{2.5} 中占比达 52.1%, 各离子质量浓度从大到小顺序为 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺, 与 2015 年相比, 总水溶性离子年均质量浓度有所下降, 但在 PM_{2.5} 中的占比却略有上升.

(2) 郑州市总水溶性离子质量浓度表现出冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季的季节变化特征, 且表现出 1 月最高, 此后逐月下降, 至 7 月最低, 之后逐渐上升的月变化特征. 总水溶性离子春季、夏季和秋季均呈单峰分布的日变化特征, 峰值在 9:00 左右, 谷值在 17:00 左右, 而冬季没有明显的日变化特征.

(3) 郑州市全年 SNA 占总水溶性离子的 82.7%, 占 PM_{2.5} 的 43.8%, 是 PM_{2.5} 的重要组成部分, 与 2015 年相比, 二次离子质量浓度下降了约 30.4%, 但其在总水溶性离子及 PM_{2.5} 中的贡献均有所上升; 郑州市全年平均处于富氨条件, 且 SNA 的存在形式主要为 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃.

(4) 郑州市全年均存在显著的 SO₂ 向 SO₄²⁻ 及 NO₂ 向 NO₃⁻ 的二次转化过程, 且 SOR 表现为夏季 > 春季 > 秋季 > 冬季的季节特征, 而 NOR 表现为

冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季的季节特征, 这与夏季温度和相对湿度较高, 大气光化学反应较强, 以及冬季温度和相对湿度较低, 大气光化学反应较弱有关; 相对湿度对 SOR 影响大于对 NOR 的影响, 而温度对 NOR 的影响大于对 SOR 的影响; 观测期间, SNA 之间表现出较高的相关性, K⁺ 与 Mg²⁺ 和 Cl⁻ 也具有较好的相关性, 表明 K⁺ 与 Mg²⁺ 和 Cl⁻ 可能存在相同或相近来源.

(5) 郑州市 PM_{2.5} 中水溶性离子主要受二次转化、燃烧源及土壤或建筑扬尘源排放影响, 其中, 二次转化对水溶性离子贡献率为 39.1%, 燃烧源贡献率为 26.4%, 尘源贡献率为 18.7%, 表明郑州市 PM_{2.5} 中水溶性离子主要受二次转化源影响较大. 因此, 通过控制气体污染物如 NH₃、NO₂ 及 SO₂ 排放, 进而减少二次转化对 PM_{2.5} 的贡献, 对控制 PM_{2.5} 的质量浓度具有重要意义.

参考文献:

- [1] Li W J, Zhang D Z, Shao L Y, *et al.* Individual particle analysis of aerosols collected under haze and non-haze conditions at a high-elevation mountain site in the North China plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11** (22): 11733-11744.
- [2] Guo S, Hu M, Zamora M L, *et al.* Elucidating severe urban haze formation in China [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, **111** (49): 17373-17378.
- [3] 吴兑, 刘敏汉, 梁延刚, 等. 粤港细粒子 (PM_{2.5}) 污染导致能见度下降与灰霾天气形成的研究 [J]. *环境科学学报*, 2012, **32** (11): 2660-2669.
- [4] Wu D, Lau A K H, Leung Y K, *et al.* Hazy weather formation and visibility deterioration resulted from fine particulate (PM_{2.5}) pollutions in Guangdong and Hong Kong [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32** (11): 2660-2669.
- [5] 蒋琳, 朱彬, 王红磊, 等. 霾与轻雾天气下水溶性离子的组分特征——冬季长江三角洲地区一次污染过程分析 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (10): 3601-3610.
- [6] Jiang L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics of water-soluble ions in the haze and mist days in winter in Yangtze River Delta [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37** (10): 3601-3610.
- [7] 李永麒, 张国斌. 太原市春季大气 PM_{2.5} 中水溶性离子在线观测分析 [J]. *环境化学*, 2017, **36** (8): 1777-1784.
- [8] Li Y Q, Zhang G B. Continuous online observation analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} from the atmosphere in spring in Taiyuan [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36** (8): 1777-1784.
- [9] Liu J, Wu D, Fan S J, *et al.* A one-year, on-line, multi-site observational study on water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} over the Pearl River Delta region, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **601-602**: 1720-1732.
- [10] Zhang R, Sun X S, Shi A J, *et al.* Secondary inorganic aerosols formation during haze episodes at an urban site in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **177**: 275-282.
- [11] 高嵩, 程迪, 任晓宇, 等. 应用高分辨率在线大气与气溶胶检测系统监测分析南京北郊 PM_{2.5} 中水溶性离子特征 [J].

- 科学技术与工程, 2018, **18**(5): 331-340.
- Gao S, Cheng D, Ren X Y, *et al.* Analysis of water-soluble ion characteristics of PM_{2.5} in the north suburb of Nanjing based on high-resolution monitor for aerosols and gases in ambient air monitoring[J]. Science Technology and Engineering, 2018, **18**(5): 331-340.
- [9] 中华人民共和国生态环境部. 2017 中国生态环境状况公报 [EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201805/W020180531606576563901.pdf>, 2018-05-22.
- [10] 张胜华, 黄伊宁, 毛文文, 等. 上海大气颗粒物中无机离子的粒径分布及其季节变化[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(1): 72-79.
- Zhang S H, Huang Y N, Mao W W, *et al.* Seasonal variations of the size distributions of inorganic ions in the atmospheric particles in Shanghai[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(1): 72-79.
- [11] Huang X J, Liu Z R, Zhang J K, *et al.* Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing [J]. Atmospheric Research, 2016, **168**: 70-79.
- [12] 王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4482-4489.
- Wang N F, Chen Y, Hao Q J, *et al.* Seasonal variation and source analysis of the water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Suzhou[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4482-4489.
- [13] Jiang N, Guo Y, Wang Q, *et al.* Chemical composition characteristics of PM_{2.5} in three cities in Henan, central China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2017, **17**(10): 2367-2380.
- [14] 方团团. 浙江沿海某城市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子组分特征及其影响因素[D]. 杭州: 浙江大学, 2016. 1-71.
- [15] 刘景云. 北京及周边地区大气细颗粒物中水溶性离子的理化特征及来源解析[D]. 北京: 北京化工大学, 2017. 1-80.
- [16] Ram K, Sarin M M. Day-night variability of EC, OC, WSOC and inorganic ions in urban environment of Indo-Gangetic Plain: Implications to secondary aerosol formation [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(2): 460-468.
- [17] Yao X H, Chan C K, Fang M, *et al.* The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(26): 4223-4234.
- [18] 高嵩, 范美益, 曹芳, 等. 基于高分辨率在线气溶胶监测仪数据分析南京北郊冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特性[J]. 科学技术与工程, 2018, **18**(11): 337-342.
- Gao S, Fan M Y, Cao F, *et al.* Characteristics and source of water soluble inorganic ions in PM_{2.5} based on high resolution MARGA data in Nanjing [J]. Science Technology and Engineering, 2018, **18**(11): 337-342.
- [19] Hsu C Y, Chiang H C, Chen M J, *et al.* Ambient PM_{2.5} in the residential area near industrial complexes: Spatiotemporal variation, source apportionment, and health impact[J]. Science of the Total Environment, 2017, **590-591**: 204-214.
- [20] Ming L L, Jin L, Li J, *et al.* PM_{2.5} in the Yangtze River Delta, China: Chemical compositions, seasonal variations, and regional pollution events[J]. Environmental Pollution, 2017, **223**: 200-212.
- [21] Pathak R K, Yao X H, Chan C K. Sampling artifacts of acidity and ionic species in PM_{2.5} [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(1): 254-259.
- [22] Pathak R K, Chan C K. Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of PM_{2.5} in filter-based samplers [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(9): 1597-1607.
- [23] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(21): 3771-3784.
- [24] 陈仕意, 曾立民, 董华斌, 等. 华北地区乡村站点(曲周)夏季 PM_{2.5} 中二次无机组分的生成机制与来源解析[J]. 环境科学, 2015, **36**(10): 3554-3565.
- Chen S Y, Zeng L M, Dong H B, *et al.* Transformation mechanism and sources of secondary inorganic components in PM_{2.5} at an agriculture site (Quzhou) in the North China Plain in summer[J]. Environmental Science, 2015, **36**(10): 3554-3565.
- [25] Geng N B, Wang J, Xu Y F, *et al.* PM_{2.5} in an industrial district of Zhengzhou, China: Chemical composition and source apportionment[J]. Particuology, 2013, **11**(1): 99-109.
- [26] 闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 等. 郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1545-1552.
- Yan G X, Zhang J W, Lei H J, *et al.* Seasonal variation and source analysis of the water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Zhengzhou [J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1545-1552.
- [27] Li X H, Wang S X, Duan L, *et al.* Particulate and trace gas emissions from open burning of wheat straw and corn Stover in China [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(17): 6052-6058.
- [28] 沈建东, 焦荔, 何曦, 等. 杭州城区春节 PM_{2.5} 中水溶性离子在线观测[J]. 中国环境监测, 2014, **30**(2): 151-157.
- Shen J D, Jiao L, He X, *et al.* Online Measurement of the water-soluble ions in PM_{2.5} during Spring Festival in Hangzhou [J]. Environmental Monitoring in China, 2014, **30**(2): 151-157.
- [29] 马莹, 吴兑, 刘建. 珠三角春节期间 PM_{2.5} 及水溶性离子成分的变化——以 2012 年为例[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(10): 2890-2895.
- Ma Y, Wu D, Liu J. The characteristics of PM_{2.5} and its water soluble ions during Spring Festival in PRD in 2012 [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(10): 2890-2895.

CONTENTS

Health Benefit Evaluation for Air Pollution Prevention and Control Action Plan in China	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (2961)
Scenario Simulation Study Constrained by the Ambient Air Quality Standards in Nanjing	XIE Fang-jian, SHI Zhi-hao, LI Jing-yi, <i>et al.</i> (2967)
Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Zhengzhou	YANG Liu-ming, WANG Shen-bo, HAO Qi, <i>et al.</i> (2977)
Relationship Between Atmospheric Visibility and PM _{2.5} Concentrations and Distributions	WANG Ji-kang, ZHANG Heng-de, GUI Hai-lin, <i>et al.</i> (2985)
Characteristics of VOCs Emitted from the Rubber Tire Manufacturing Industry Based on the Inverse-Dispersion Calculation Method	BAI Hong-xiang, WEI Wei, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (2994)
Stable Carbon Isotope Compositions and Source Apportionments of Volatile Aromatic Compounds in the Urban Atmosphere of Taiyuan, China	LI Ying-hui, YAN Yu-long, LI Zhi-sheng, <i>et al.</i> (3001)
Spectral Distribution and Pollution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Air of an Office Building Clustered Area	WANG Lin, DENG Ya-jia, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (3008)
Characterizing Chromophoric Dissolved Organic Matter in Key Lakes in the Middle Reaches of the East Route of the South-North Water Diversion Project	ZHANG Liu-qing, PENG Kai, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (3018)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes in Different Water Bodies in Hilly and Gully Regions of the Loess Plateau	ZHANG He-hui-zi, YU Kun-xia, LI Zhan-bin, <i>et al.</i> (3030)
Analysis of Total Organic Carbon Source Differences Between New and Old Cascade Reservoirs using Carbon and Nitrogen Isotopes	WANG Cong-feng, HU Zi-long, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (3039)
Pollution Sources and the Stratification Effects on Water Quality in Lijiahe Reservoir	XU Jin, HUANG Ting-lin, LI Kai, <i>et al.</i> (3049)
Distribution and Potential Risk of Organochlorine Pesticides in the Soil of a Submerged Area Around Miyun Reservoir	WANG Xia, ZHANG Qing-zhuo, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3058)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Waters of the Yinchuan Wetlands	TIAN Da-nian, DANG Li-hui, DING Run-mei, <i>et al.</i> (3068)
Comparison of the Geochemical Characteristics of Karst Springs of a Vertically Zoned Climate Region under Human Activity: A Case of Shuifang Spring and Bitan Spring in the Jinfo Mountain Area, Chongqing	XIE Guo-wen, YANG Ping-heng, SHENG Ting, <i>et al.</i> (3078)
Groundwater Chemical Characteristics and Analysis of Their Controlling Factors in an Alluvial Fan of Jianjiang River	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (3089)
Dynamics of Epilithic Algae Communities and Their Relationship with Environmental Factors During Storage and Non-storage Periods in the Three Gorges Reservoir	FU Jun-ke, LIU Li, HE Xin-yu, <i>et al.</i> (3099)
Influence of Rainfall on the <i>in situ</i> Growth of Dominant Algae Species in Xiangxi River	WENG Chuan-song, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (3108)
Decomposition of <i>Myriophyllum aquaticum</i> and the Associated Release of Nitrogen and Phosphorus	TONG Xiong, LUO Pei, LIU Feng, <i>et al.</i> (3118)
Optimization of the Parameters for Microalgae Immobilization and Analysis of Its Recovery Potential for Ammonia Nitrogen in Wastewater	LIU Xiang, WANG Jing-yao, WU Juan-juan, <i>et al.</i> (3126)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Titanate Nanotubes	ZHANG Zheng, FENG Chang-sheng, ZHANG Xiao-nui, <i>et al.</i> (3135)
Application of Fenton-like Photocatalysts Based on Defect Reconstruction in Degradation of Dye Wastewater	TANG Qing-wen, AN Xiao-qiang, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (3146)
Degradation of RBK5 with Peroxymonosulfate Efficiently Activated by N-Doped Graphene	YU Yong-bo, HUANG Wan, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (3154)
Effect of Cu ²⁺ on Denitrification Using NO ₂ ⁻ as an Electron Acceptor	MAI Wen-ke, PENG Yong-zhen, JI Jian-tao (3162)
Start-up and Performance Optimization of a CANON Pilot Reactor	SUN Qing-hua, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (3169)
Effects of Aerobic Carbon Sources on Biofilm with Simultaneous Phosphate Removal and Enrichment	XU Lin-jian, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Organic Characteristics on Sludge Settability in an AAO System	LIU Xiao-bo, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (3186)
Effect of Free Nitrous Acid on the Activity of Nitrifying Bacteria in Different Sludge Concentrations Under Anoxic Conditions	LÜ Xin-tao, ZHOU Tong, TIAN Xia-di, <i>et al.</i> (3195)
Stability of ZVI-dependent Autotrophic Denitrification by ANAMMOX Bacteria	ZHANG Wen-jing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3201)
Effect of On-line NaClO Backwashing on Microbial Communities in an Inverted A ² O-MBR System	WANG Xu-dong, GAO Miao, WANG Ying-ying, <i>et al.</i> (3208)
Evaluation of Organic Matter Release and Economy for Various Pretreatments of Sewage Sludge	YUAN Yue, TAN Xue-jun, ZHENG She-yu (3216)
Model-based Optimization for the Coordinated Supply of Clear and Reclaimed Water in the Central Districts of Beijing, China	ZHANG Tian-yuan, TAN Qian, WANG Shu-ping (3223)
Occurrence and Removal of N-nitrosamines in the Wastewater Treatment Plants Using Different Treatment Processes	LIU Wang-rong, ZHAO Jiang-liang, YANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3233)
Occurrence of Tramadol and Fentanyl Use in Domestic Wastewater in Beijing	ZHOU Zi-lei, DU Peng, BAI Ya, <i>et al.</i> (3242)
Pollution Level and Ecological Risk of Typical Antibiotics in Guiyang Wastewater Treatment Plants	YANG Zhao, LI Jiang, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Various Livestock Feedlot Soils of the Hilly Purple Soil Region	CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, LIU Chen (3257)
Effects of Tetracycline on Microbial Communities and Antibiotic Resistance Genes of Vermicompost from Dewatered Sludge	CHEN Jing-yang, XIA Hui, HUANG Kui, <i>et al.</i> (3263)
Fate of Antibiotic Resistance Genes and Virulence Genes in Enterococci During Anaerobic Digestion Process of Thermal Hydrolyzed Sludge	LI Hui-li, PEI Yuan-mei, LI Shan, <i>et al.</i> (3270)
Effect of Co-composting of Chicken Manure with Chinese Medicinal Herbal Residues on Antibiotic Resistance Genes	WU Jin-ping, CHEN Jian-wen, LIU Yong, <i>et al.</i> (3276)
Spatio-temporal Patterns of Microbial Communities and Their Driving Mechanisms in Subalpine Lakes, Ningwu, Shanxi	WANG Xue, LIU Jin-xian, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (3285)
Community Structure Characteristics of <i>nirS</i> Denitrifying Bacteria of Spring Typical Parkland Waterbodies in Shijiazhuang City	ZHANG Yi-ran, LI Zai-xing, SUN Yue, <i>et al.</i> (3295)
Differential Responses of Rhizospheric <i>nirK</i> - and <i>nirS</i> -type Denitrifier Communities to Different Phosphorus Levels in Paddy Soil	ZHAN Yu, GAO Dan-dan, SHENG Rong, <i>et al.</i> (3304)
Comparison of Soil Bacterial Community Structure Between Paddy Fields and Dry Land in the Huixian Karst Wetland, China	JIA Yuan-hang, JIN Zhen-jiang, YUAN Wu, <i>et al.</i> (3313)
Cd Balance Analysis of a Typical Rice Paddy System in Central Hunan	JIANG Kai, DENG Xiao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3324)
Effects of an Amendment on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, WANG Yan-hong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (3331)
Isolation of Heavy Metal Immobilizing and Plant Growth-Promoting Bacteria and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Wheat	HAN Hui, WANG Xiao-yu, CAI Hong, <i>et al.</i> (3339)
Differences in the Cadmium-Enrichment Capacity and Subcellular Distribution and Chemical Form of Cadmium in Different Varieties of Pepper	PENG Qiu, LI Tao, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (3347)
Effect of Phosphorus Addition on N ₂ O Emissions from Rice-Rapeseed Rotation Soils	SUN Zheng, SU Rong-lin, XU Peng, <i>et al.</i> (3355)
Impact of Land Use Type on the Stability and Organic Carbon Content of Soil Aggregates in the Weibei Dryland	LIU Jie, MA Yan-ting, WANG Xian-ling, <i>et al.</i> (3361)
Vertical Distribution Characteristics of PAHs in Soils with Different Land Use Types During Rapid Urbanization	LU Yin-tao, XIANG Xin-xin, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (3369)
Pollution Levels, Sources, and Spatial Distribution of Phthalate Esters in Soils of the West Lake Scenic Area	LIAO Jian, DENG Chao, CHEN Yi, <i>et al.</i> (3378)
Impact of Biochar on Soil Bulk Density and Aggregates of Lou Soil	LI Qian-qian, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (3388)