

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.11
第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征 沈吉, 曹念文(4743)

2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征 宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)

武汉市PM_{2.5}化学组分时空分布及聚类分析 张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)

郑州市某生活区大气PM_{2.5}中重金属污染特征及生态、健康风险评估 何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)

厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析 王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)

2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征 霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)

太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析 闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)

东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析 陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枫亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)

艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素 陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)

中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素 侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)

石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析 杨阳, 李杏茹, 刘水桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)

郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估 张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)

典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用 鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)

2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征 侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)

焦化厂建筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险 赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)

中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价 杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)

岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素 原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)

长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送 吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)

望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价 徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)

不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响 陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 笪文怡, 黄亚文(4924)

合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价 陈姗, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)

三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征 杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)

丹江口水库氮磷内源释放对比 王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)

不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性 李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王瑀(4962)

纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响 王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)

水生植物生物质炭去除水体中氮磷性能 刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)

MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性 王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)

微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响 王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)

基于铁锰泥的除砷颗粒吸附剂制备及其比较 曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)

氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B 张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)

天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估 陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)

废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征 姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)

全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行 印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)

FeCl₃-生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀 魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)

污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响 李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)

厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征 宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)

基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响 陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文焯, 倪敏(5066)

太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析 李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)

土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例 王锐, 张凤雷, 徐姝姝, 张永文(5082)

半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)

土壤调理剂对镉污染稻田修复效果 周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)

改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复 韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)

铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应 梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)

温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤 徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)

重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应 王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)

双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响 郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)

不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响 崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)

黄土高原地区两种土地利用方式CO₂和N₂O排放特征 韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)

生物质炭对华北平原4种典型土壤N₂O排放的影响 张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)

优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N₂O和CH₄排放的影响 胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)

《环境科学》征订启事(4995) 《环境科学》征稿简则(5039) 信息(4782, 4979, 5056)

2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征

宿文康, 鲍晓磊*, 倪爽英, 赵卫凤

(河北省环境科学研究院, 石家庄 050037)

摘要: 依托河北省灰霾污染防治重点实验室, 对2018年10月31日至12月3日期间石家庄市大气PM_{2.5}的质量浓度和化学组分进行连续在线观测, 解析石家庄市秋末冬初典型灰霾过程的特征. 观测期间, 石家庄市共发生4次霾污染过程, PM_{2.5}均为首要污染物, 日均浓度最大值分别为154、228、379和223 μg·m⁻³, 达到重度污染甚至严重污染. PM_{2.5}主要组分为无机水溶性离子(WSI)和含碳气溶胶, 两者质量浓度的平均占比分别为(60.7 ± 15.6)%和(21.6 ± 9.7)%. 相比优良天, 两者浓度分别上升了4.4倍和3.1倍, 是霾污染形成的主要原因. WSI中NO₃⁻为首要成分, SO₄²⁻和NH₄⁺次之, 三者(SNA)质量浓度之和占WSI质量浓度的(91.5 ± 17.3)%, 污染期间SNA的暴发式增长是推高PM_{2.5}浓度的主要原因. 非高湿条件下, 单位质量NO₃⁻和SO₄²⁻的变化速率差异不明显, 高湿条件触发SO₂的液相氧化过程后, SO₄²⁻二次转化被显著促进. 大气处于富NH₃状态, PM_{2.5}中n(NH₄⁺)与n(NO₃⁻ + 2 × SO₄²⁻)的比值 > 1, 过量NH₃加剧NO₃⁻和SO₄²⁻的转化. 霾污染时段, 燃煤和机动车排放的一次污染物的积累为含碳气溶胶浓度上升的主要原因, 相比优良天, 二次有机碳的生成受到抑制. 在采暖季开始之前的两次霾污染过程, 移动源为PM_{2.5}首要污染源, 平均占比30.8%和39.8%. 随着燃煤采暖污染排放的增加, 燃煤源贡献逐步增高至25.2%, 攀升为首要污染源.

关键词: 霾污染; PM_{2.5}成分分析; 无机水溶性离子; 含碳气溶胶; 来源解析; 石家庄市

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-4755-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201903241

Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang

SU Wen-kang, BAO Xiao-lei*, NI Shuang-ying, ZHAO Wei-feng

(Hebei Provincial Academy of Environmental Sciences, Shijiazhuang 050037, China)

Abstract: The mass concentration and chemical composition of fine particles were continuously observed on-line from October 31 to December 3, 2018 at Hebei Key Laboratory of Haze Pollution Prevention and Control in Shijiazhuang. The characteristics of haze pollution in autumn and winter in Shijiazhuang were analyzed. The results showed that during the observation period, four haze pollution episodes occurred with PM_{2.5} as the primary pollutant, and the maximum daily concentration was 154, 228, 379, and 223 μg·m⁻³, respectively, reaching a heavy pollution level or above. The main components of PM_{2.5} were water-soluble inorganic ions (WSI) and carbon-containing aerosols, accounting for (60.7 ± 15.6)% and (21.6 ± 9.7)% of PM_{2.5} mass concentration, respectively. Compared with clean days, the mass concentration of WSI and carbon aerosol during haze pollution increased by 4.4 times and 3.1 times, respectively, which was the main cause of haze pollution. NO₃⁻, SO₄²⁻, and NH₄⁺ (SNA) were the main components of WSI, accounting for (91.5 ± 17.3)% of the total WSI concentration, of which NO₃⁻ took up the highest proportion. The explosive growth of SNA during haze pollution was the main reason for the extremely high PM_{2.5} concentration. Under non-high humidity conditions, the formation rates of unit mass substrates (NO₃⁻, SO₄²⁻) were not significantly different, but the transformation of SO₄²⁻ was significantly promoted after the liquid phase oxidation of SO₂ was triggered under high humidity conditions. The atmosphere in Shijiazhuang is rich in NH₃, and the molar ratio of n(NH₄⁺) to n(NO₃⁻ + 2 × SO₄²⁻) in PM_{2.5} was greater than 1. The presence of a large amount of NH₃ could promote the transformation of NO₃⁻ and SO₄²⁻ and aggravate pollution. During the haze pollution period, the accumulation of primary pollutants from coal and motor vehicles was the main reason for the increase in carbon-containing aerosol. Compared with clean days, the formation of SOC was inhibited. Before the beginning of the warm season, the mobile form was the main pollution source of PM_{2.5}, contributing 30.8% and 39.8% of PM_{2.5} mass concentration. With the increase of coal combustion emissions, the contribution of coal-fired sources gradually increased to 25.5%, becoming the primary pollution source.

Key words: haze pollution; PM_{2.5} component analysis; water-soluble inorganic ions; carbon-containing aerosols; source apportionment; Shijiazhuang

2013年以来,以细颗粒物(PM_{2.5})为首要污染物的霾污染过程在京津冀、汾渭平原和长三角等地区频繁发生^[1~3],其中京津冀尤其是河北省污染最为严重.石家庄市是河北省省会城市,位于河北省西南部,是全国74个重点城市中空气污染最严重的城市之一.出现大气霾污染过程的内因是污染物的大量排放,外因主要为不利的气象条件^[4~6].石

家庄颗粒物、NO_x和SO₂等污染物排放强度较高,此外,不利地形和气象因素,造成外来输送和本

收稿日期: 2019-03-26; 修订日期: 2019-06-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0213006, 2017YFC0213002)

作者简介: 宿文康(1988~),女,博士,工程师,主要方向为大气环境观测和数值模拟, E-mail: 9510053@qq.com

* 通信作者, E-mail: bxl5@163.com

地排放的大气污染物易于滞留汇聚,加剧污染。2018年11月,石家庄市共出现了4次霾污染天气过程,PM_{2.5}月均浓度相比2017年11月反弹了38%,具有影响范围大、持续时间长、污染程度重的特点。2018年冬季,京津冀及周边气温偏高、降水偏少,冬季风强度弱,不利于冷空气扩散南下,大气扩散条件较去年冬季偏差。因此,在2018年特定的气象条件下,阐明石家庄市霾污染过程的发生发展特征具有重要意义。

PM_{2.5}的污染特征和成因分析为近年来大气研究的热点领域^[7~9]。大量研究证明,无机水溶性离子和含碳气溶胶是PM_{2.5}的主要化学组分^[10~13],污染来源主要涉及燃煤源、移动源、工业源和扬尘等污染源^[14~16]。赵娜等^[17]归纳整理了河北省气象条件和大气污染的关系,污染期间,我省大气层结稳定、风速和混合层高度低,污染物在近地面积聚。刘景云等^[18]通过分析石家庄秋季典型霾污染过程中颗粒物水溶性离子的粒径谱分布,研究了无机离子的来源及形成机制,发现SNA在霾污染时段粒径模态会向液滴态转移。李璇等^[11]和杨丽丽等^[19]通过对PM_{2.5}的成分分析进行了颗粒物溯源,结果表明,随着冬季采暖的开始,固定燃煤源贡献逐渐增加。

为进一步系统分析石家庄市PM_{2.5}理化性质,需要在开展长期在线实时观测和归纳总结的基础上,对霾污染的规律进行探讨。本研究从气象要素特征、颗粒物成分和来源解析多方面,针对2018年秋末冬初石家庄市PM_{2.5}质量浓度和化学组分开展连续观测,对多次霾污染过程的发生发展特征进行归纳总结,以期对石家庄市大气污染防治决策和霾污染过程科学应对提供科技支撑。

1 材料与方法

1.1 观测点位和时间

河北省灰霾污染防治重点实验室位于石家庄学院尚知楼楼顶(38.0°N, 114.6°E),采样口距离地面约22 m,距离主干交通道路200 m以上,周围无显著遮挡物和局地排放源,可代表石家庄市内的大气环境状况。实验室的选址和建设以及在线监测仪器设备安装均符合国家生态环境部和美国环境保护署(EPA)相关标准。

观测起止时间为2018年10月28日00:00至2018年12月3日14:00,数据时间分辨率为1 h,采用小时均值和日均值对霾污染过程进行分析。

1.2 数据采集

颗粒物(PM₁₀、PM_{2.5}和PM₁)采用美国Met One

颗粒物在线监测仪(BAM-1020)进行连续采集分析。仪器采用β射线衰减法测量颗粒物的质量浓度,采样流量为16.7 L·min⁻¹,时间分辨率为1 h,检测限为1 μg·m⁻³。

气态前体物SO₂和NO₂的浓度检测分别采用Thermo Fisher紫外脉冲荧光法43i SO₂分析仪和化学发光法42i NO-NO₂-NO_x分析仪。采样流量分别为0.5 L·min⁻¹和0.7 L·min⁻¹,检测限小于1 × 10⁻⁹。本站点数据采集的时间分辨率为5 s,数据分析采用1 h分辨率。

气象常规参数采用芬兰维萨拉公司的WXT520气象常规参数检测仪,该仪器以超声波技术为核心,对大气压力、相对湿度、雨量、温度、风速和风向进行实时测量,本站点数据采集的时间分辨率为5 s,数据分析采用1 h分辨率。

PM_{2.5}中的无机水溶性离子采用瑞士万通集团在线气体组分及气溶胶监测系统(MARGA ADI2080)进行分析,该系统能连续测量气溶胶中Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺和痕量气体NH₃、HNO₂、HNO₃、HCl、SO₂质量浓度。MARGA ADI2080的采样流量为16.7 L·min⁻¹,时间分辨率为1 h。水溶性离子SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺的检测限分别为0.04、0.05和0.05 μg·m⁻³。

PM_{2.5}中的含碳气溶胶采用Sunset Laboratory Inc的在线大气气溶胶有机碳元素碳分析仪(OC/EC Model 4)进行数据采集和分析。大气颗粒物被收集在石英炉中直径约为1.6 cm的石英膜上,采样测试周期为1 h。石英膜在石英炉内先后经历两次程序升温,首先在氦气(He)的非氧化环境中分4阶段(310℃→480℃→615℃→840℃)逐渐升温至840℃,该过程中OC被加热挥发(也有部分OC被碳化);此后样品冷却至550℃,随后在氦气/氧气混合气(He/O₂)中逐渐升温至850℃,该过程中EC被氧化分解。这两个步骤产生的分解产物都被载气(He)携带进入二氧化锰(MnO₂)氧化炉,被转化为CO₂后由非色散红外进行定量检验。有机碳和元素碳检测限为0.5 μg·m⁻³。

大气细颗粒物信息采用广州禾信分析仪器有限公司生产的单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS 0515)进行采集。环境空气样品通过空气动力学透镜聚焦进样,气体进样流量为75 mL·min⁻¹。采用双激光测径系统以及双极飞行时间质量分析器对0.2~2.0 μm范围内的颗粒粒径及化学组分进行同时检测分析^[20]。颗粒质谱中离子峰的种类及强度的相似性采用自适应共振神经网络聚类法(ART-2a)对颗粒物进行分类分析,结合污染源指纹库进行来源

归属.

2 结果与讨论

2.1 大气污染物质量浓度水平

2018 年 10 月 31 日至 12 月 3 日期间, 颗粒物质量浓度和气象参数(风速、风向和相对湿度)如图 1 和图 2 所示. 为了分析污染过程从发生发展到消散的全过程, 污染过程开始时间选取 $PM_{2.5}$ 小时浓度连续上升, 日均浓度达到轻度污染 ($> 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 及以上当天的 00:00, 终止时间选取 $PM_{2.5}$ 小时浓度连续下降, 小时浓度达到良以下 ($< 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 当天的 23:00. 依据此标准, 观测期间 4 次大气霾污染过程的起止时间分别是 10 月 31 日 ~ 11 月 4 日、11 月 11 ~ 15 日、11 月 22 ~ 26 日和 11 月 27 日 ~ 12 月 3 日(分别标记为 Ep1、Ep2、Ep3 和 Ep4). 4 次污染过程中 $PM_{2.5}$ 均为首要污染物, 最大日均值分别为 154、228、379 和 223 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 达到重度污染甚至严重污染浓度水平, 小时浓度峰值分别达到 268、309、440 和 359 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 均达到严重污染浓度水平. 11 月 5 ~ 8 日、11 月 10 日、11 月 16 日和 11 月 18 日的 $PM_{2.5}$ 日均值小于 75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 为优良天. 污染过程和优良天颗粒物浓度的平均浓度信息见表 1.

污染期间平均风速为 $(1.4 \pm 0.7) \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 以偏南弱风为主, 小于 $2.0 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的频率为 80%, 不利的扩散条件导致污染物在本地积累. 此外, 在污染期间, 相对湿度(RH)出现不同程度的上升. Ep2 污染过程 RH 为 $(65.9 \pm 12.5)\%$, 特别是夜间和清晨随温度降低, 大气近地面 RH 迅速升高, 是一次典型的“湿污染”过程. Ep2 时段 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的均值为 0.80 ± 0.09 , 为 4 次污染过程的最高值, $PM_1/PM_{2.5}$ 的均值为 (0.41 ± 0.12) , 为 4 次污染过程的最低值(表 1), $PM_{1-2.5}$ 在 PM_{10} 中的占比高达 47%, 相比优良天提高了 88%, 说明在高湿霾污染时段, 亚微米

细粒子粒径增长明显. 石家庄^[18]、唐山^[12] 和北京^[21~23] 等地的大气颗粒物粒径分布的研究中, 均发现粒子吸湿增长后, 由凝结模态 ($\sim 0.2 \mu\text{m}$) 向液滴模态 ($\sim 0.7 \mu\text{m}$) 转移.

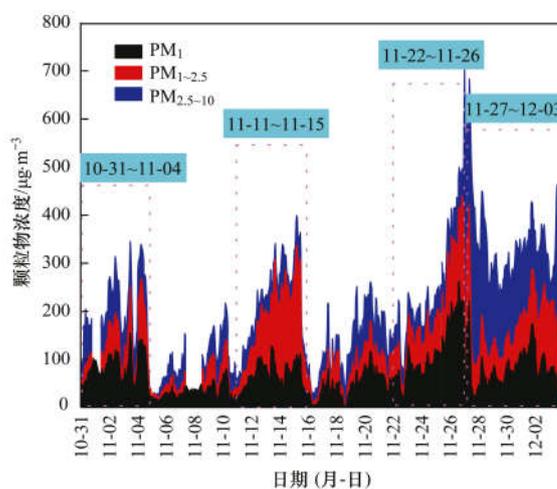


图 1 10-31 ~ 12-03 期间颗粒物小时浓度时间序列

Fig. 1 Hourly mass concentration of particulate from October 31 to December 3

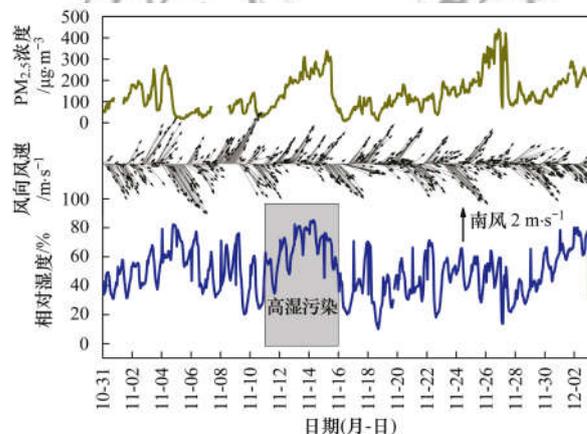


图 2 10-31 ~ 12-03 期间 $PM_{2.5}$ 和气象参数(风向、风速和相对湿度)时间序列

Fig. 2 Time series of $PM_{2.5}$ mass concentration and meteorological parameters (wind direction, wind speed and relative humidity) from October 31 to December 3

表 1 4 次霾污染过程和优良天的颗粒物质量浓度、粒径分布和气象参数平均值

Table 1 Average level of particulate concentration, size distribution, and meteorological parameters in four heavy pollution processes and fairly good air quality days

污染过程	PM_1 $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$PM_{2.5}$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	PM_{10} $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$PM_1/PM_{2.5}$	$PM_{2.5}/PM_{10}$	平均风速 $/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	相对湿度 $/\%$
Ep1	83 ± 32	134 ± 60	201 ± 72	0.63 ± 0.07	0.67 ± 0.12	1.5 ± 0.8	50.5 ± 12.4
Ep2	69 ± 26	182 ± 82	221 ± 88	0.41 ± 0.12	0.80 ± 0.09	1.3 ± 0.7	65.9 ± 12.5
Ep3	114 ± 58	195 ± 98	248 ± 109	0.58 ± 0.05	0.79 ± 0.08	1.3 ± 0.7	48.7 ± 12.4
Ep4	78 ± 40	167 ± 67	347 ± 88	0.45 ± 0.13	0.49 ± 0.16	1.3 ± 0.6	51.9 ± 17.4
Ep1 ~ Ep4 平均值	86 ± 44	170 ± 80	254 ± 108	0.52 ± 0.13	0.69 ± 0.18	1.4 ± 0.7	54.3 ± 15.6
优良天平均值	28 ± 15	49 ± 29	85 ± 42	0.57 ± 0.15	0.58 ± 0.18	1.5 ± 0.7	45.5 ± 17.6

2.2 $PM_{2.5}$ 化学组分特征分析

区域气象条件和排放源结构会导致 $PM_{2.5}$ 成分

的差异性^[24]. 本研究针对石家庄市 11 月发生的 4 次霾污染过程, 开展了 $PM_{2.5}$ 成分的本地化研究(图

3), 结果显示无机水溶性离子 (WSII) 和含碳气溶胶为 $PM_{2.5}$ 主要组分, 其质量浓度分别占 $PM_{2.5}$ 的 $(60.7 \pm 15.6)\%$ 和 $(21.6 \pm 9.7)\%$. 相比优良天, 污染时段 WSII 和含碳气溶胶浓度分别上升了 4.4 倍和 3.1 倍, 是霾污染形成的主要原因^[18,23,25,26]. WSII 中硝酸盐(NO_3^-)含量最高, 硫酸盐(SO_4^{2-})和铵根离子(NH_4^+)次之, 质量浓度平均值分别为 (50.7 ± 26.5) 、 (21.3 ± 16.2) 和 $(25.2 \pm 14.0) \mu g \cdot m^{-3}$, 三者(SNA)之和占 WSII 总质量的 $(91.5 \pm 17.3)\%$.

2.2.1 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的二次转化

SO_4^{2-} 和 NO_3^- 来源于 SO_2 和 NO_2 的化学转化, 硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)的大小可在一定程度上反映 SO_2 和 NO_2 二次转化的程度. 其中 $SOR = n(SO_4^{2-})/n(SO_4^{2-} + SO_2)$, $NOR = n(NO_3^-)/n(NO_3^- + NO_2)$. 通常把 SOR 值为 0.1 作为大气中 SO_2 发生二次转化的分界值^[27], 较高的 SOR 和 NOR 值表示大气中存在更明显的二次转化过程. 4 次霾污染过程, SOR 平均值是 0.38, NOR 平均值是 0.34, 表明污染期间二次转化反应剧烈^[13,28], NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的暴发式增长是推高 $PM_{2.5}$ 浓度的主要原因. Ep2 湿污染过程具有最大的 SOR 和 NOR 值, 分别达到 0.47 和 0.41, WSII 在 $PM_{2.5}$ 中的占比高

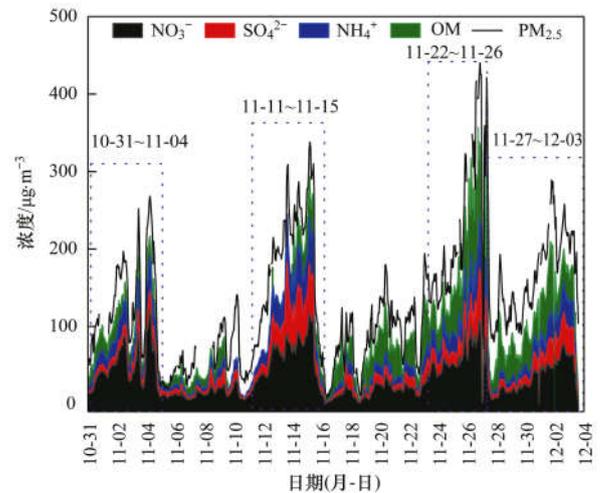


图3 10-31~12-03期间 $PM_{2.5}$ 组分小时浓度时间序列

Fig. 3 Hourly mass concentration of the major components of $PM_{2.5}$ from October 31 to December 3, 2018

达 72.3%, 尤其是 SO_4^{2-} 在 $PM_{2.5}$ 中占比为 4 次污染过程中最高, 达 17.9%, 其质量浓度和相对占比在部分时段出现高于 NO_3^- 的情况. 可见, 高湿条件可显著促进 SO_2 和 NO_2 的二次转化, 尤其对于 SO_4^{2-} 的生成促进作用更为显著.

为了进一步定量研究 SO_2 和 NO_2 向 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的转化情况, 本工作对 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的质量浓度曲线进行一阶微分得到变化率(图 4). 从中可

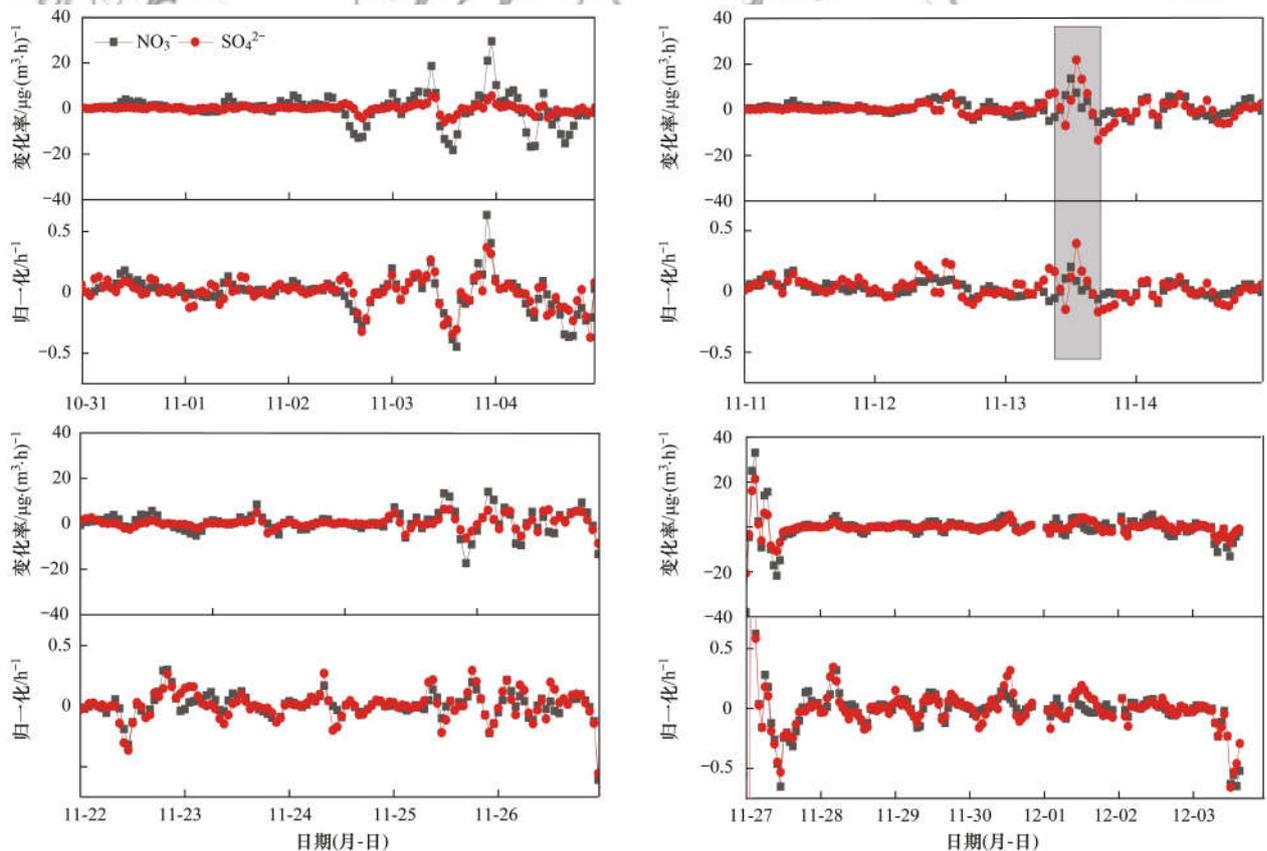


图4 4次霾污染过程 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 质量浓度一阶微分及归一化谱图

Fig. 4 First-order differential and normalized spectra of NO_3^- and SO_4^{2-} hourly mass concentrations in four heavy pollution processes

以看出, Ep2 污染期间某些时段 SO_4^{2-} 的变化率要大于 NO_3^- , 最大值达到 $21.9 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$, 其他污染过程中 NO_3^- 的变化率要大于 SO_4^{2-} . 变化率的差异主要来自于底物浓度和单位质量底物的变化速率两方面, 为了排除 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度对变化率的影响, 对变化率结果按照公式(1)~(2)进行归一化处理.

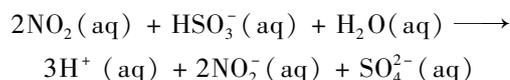
$$\text{SO}_4^{2-} \text{ 归一化} = \frac{\text{SO}_4^{2-} \text{ 变化率}}{\rho[\text{SO}_4^{2-}]} \quad (1)$$

$$\text{NO}_3^- \text{ 归一化} = \frac{\text{NO}_3^- \text{ 变化率}}{\rho[\text{NO}_3^-]} \quad (2)$$

式中, $\rho[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $\rho[\text{NO}_3^-]$ 分别为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

结果显示, 只在 Ep2 高湿污染过程中, SO_4^{2-} 归一化变化率出现明显大于 NO_3^- 的情况, 达到 $39\% \cdot \text{h}^{-1}$. 其他 3 次污染过程, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的归一化结果基本一致(数据在经过两次数学方法处理后, 误差和曲线噪声会变大), 即单位质量底物的变化速率差异不明显. 一般认为, SO_2 液相的反应速率显著高于 NO_2 , 可达到 $100\% \cdot \text{h}^{-1}$ 以上. 因此, 高湿过程(相对湿度 $> 60\%$)中, SO_2 与氧化剂在液滴相的氧化过程被加强后, SO_4^{2-} 浓度会显著升高^[29,30]. 此外, 根据 Cheng 等^[31] 的研究, SO_2 在碱性物质的

促进作用下, 被颗粒物中的水分吸收后, 可以被 NO_2 氧化, 发生如下的化学反应:



产物 NO_2^- 随后被氧化生成 NO_3^- , 在该反应过程中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的生成过程是耦合的, 这可能是导致在非高湿时段, 单位质量 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的二次转化反应速率基本相同的原因之一.

2.2.2 NH_4^+ 的二次转化

4 次污染过程中, NH_4^+ 与 $(\text{NO}_3^- + 2 \times \text{SO}_4^{2-})$ 浓度之和的回归分析显示二者之间存在高度的线性相关性 ($R^2 = 0.99$), slope = 1.1 (图 5). 表明 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 等形式存在, 并且 NH_4^+ 离子足以中和主要的酸根离子 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 是 $\text{PM}_{2.5}$ 中最主要的阳离子和酸根离子中和剂.

进一步对环境空气中氨气 (NH_3) 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 离子的分析结果显示(图 6), 11 月 1 日至 12 月 3 日期间, NH_3 和 NH_4^+ 离子的小时摩尔浓度平均值分别为 $(1.42 \pm 0.56) \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(1.01 \pm 0.78) \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$. 在霾污染期间, 受不利扩散条件和大气增湿的影响, NH_3 浓度也会出现一定程度地上升, 但相比优良天, NH_3 浓度的变化幅度要小于 NH_4^+ , 表明 NH_3 在大气中的含量相对较为稳定, 能

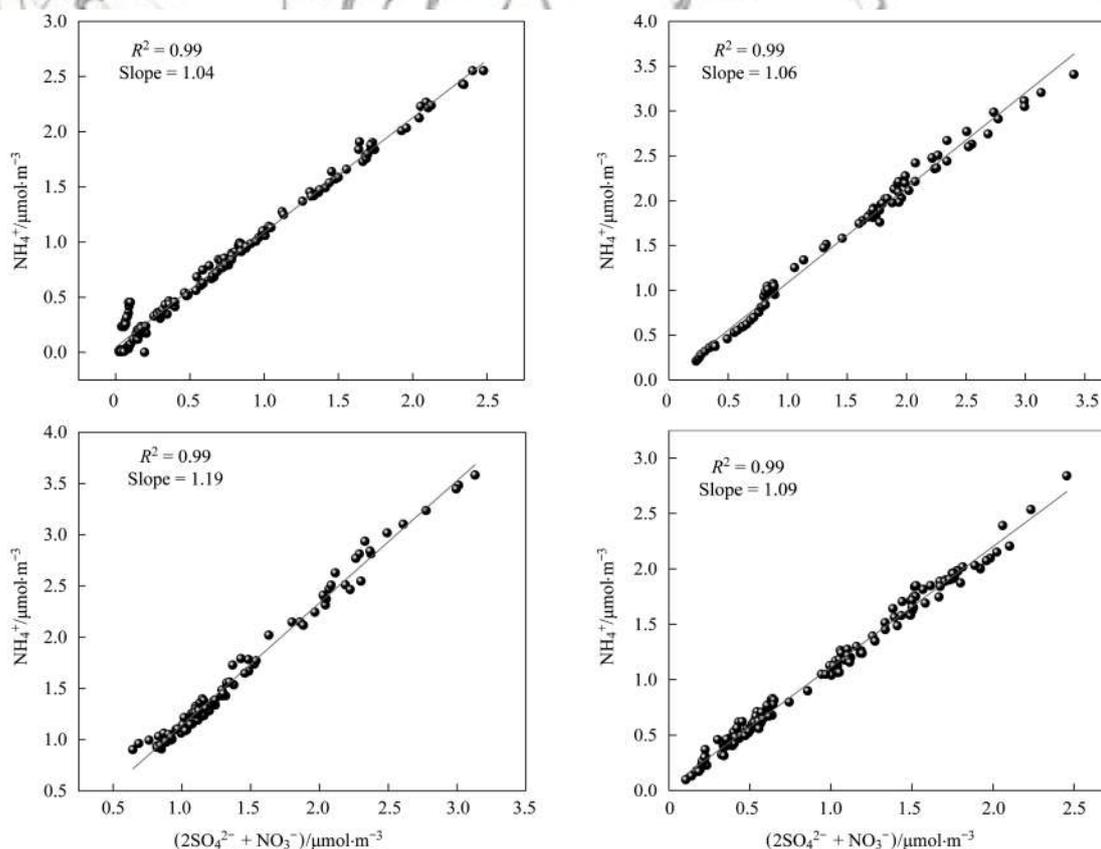


图 5 4 次霾污染过程 NH_4^+ 与 $(\text{NO}_3^- + 2 \times \text{SO}_4^{2-})$ 摩尔浓度的相关性关系

Fig. 5 Correlation analysis of molar concentration of NH_4^+ and $(\text{NO}_3^- + 2 \times \text{SO}_4^{2-})$ in four heavy pollution processes

够在重污染期间形成充足的 NH_4^+ 。

以上数据显示石家庄处于富氨状态。Cheng 等^[31] 和 Behera 等^[32] 的研究表明, 在污染过程中, 较高含量的 NH_3 有利于提高酸性气态污染物的溶解性和反应速率常数, 促进气态污染物通过酸碱中和和液相反应等过程转变成颗粒态污染物, 从而进一步加剧污染的形成, 这可能是石家庄市污染较重的原因之一。

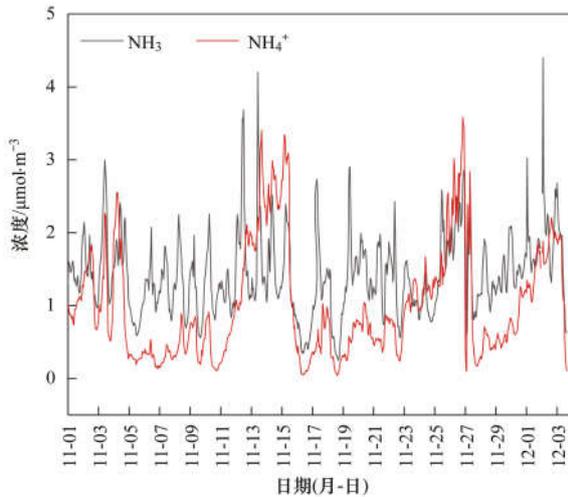


图 6 11-01 ~ 12-03 期间 NH_3 和 NH_4^+ 离子小时浓度时间序列
Fig. 6 Hourly mass concentration of NH_3 and NH_4^+ from November 1 to December 3, 2018

2.2.3 含碳气溶胶

图 7 为含碳气溶胶浓度的时间序列, 4 次污染过程含碳气溶胶质量浓度分别为 (20.9 ± 6.6) 、 (32.7 ± 10.7) 、 (57.6 ± 32.5) 和 $(42.8 \pm 20.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比分别达到 $(15.6 \pm 5.3)\%$ 、 $(18.0 \pm 4.2)\%$ 、 $(29.5 \pm 7.6)\%$ 和 $(25.6 \pm 10.9)\%$, 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要化学组分。含碳气溶胶的质量浓度在采暖后增加了 87.3%, 一方面是由于大气温度逐渐降低, 低温条件会改变有机物的气粒分配, 有利于碳氢化合物(HC)凝结在颗粒物的表面, 另一方面, 在采暖季开始后, 燃煤源排放增加也会导致含碳气溶胶浓度上升^[33]。

含碳气溶胶主要分为有机碳(OC)和元素碳(EC)。EC 主要来自一次排放, 在大气中相对稳定。OC 分为一次 OC(POC)和二次 OC(SOC), POC 为直接燃烧排放并伴随 EC 的产生, SOC 为一次排放的有机气态前体物的二次转化, 有研究将 EC 作为 POC 的示踪物。OC 和 EC 的相关性分析常用来判断 OC 中 POC 和 SOC 的相对含量^[34]。4 次霾过程中污染最重日(非大风影响时段)和优良天 OC 和 EC 相关系数平均值分别为 0.98 和 0.94(图 8), OC/EC 分别为 3.00 ± 0.44 和 3.42 ± 0.09 , 污染期间 OC 和 EC 相关

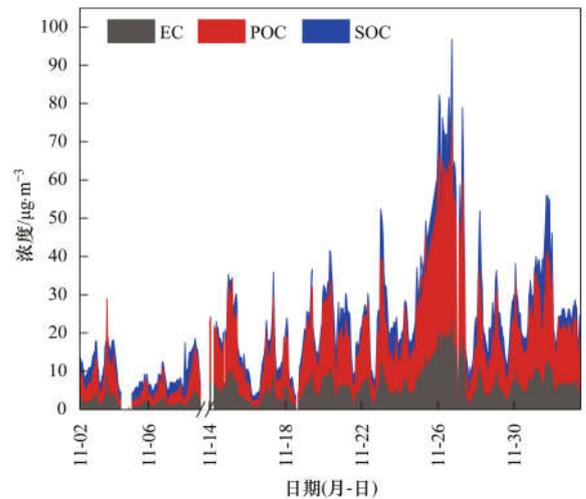


图 7 11-02 ~ 12-03 期间含碳气溶胶(OC、EC、SOC)浓度时间序列

Fig. 7 Hourly mass concentration of OC, EC, SOC from November 2 to December 3, 2018

性较高, 相应的 OC 与 EC 比值较低, 表明 SOC 在 OC 中的占比在污染期间相对较低。

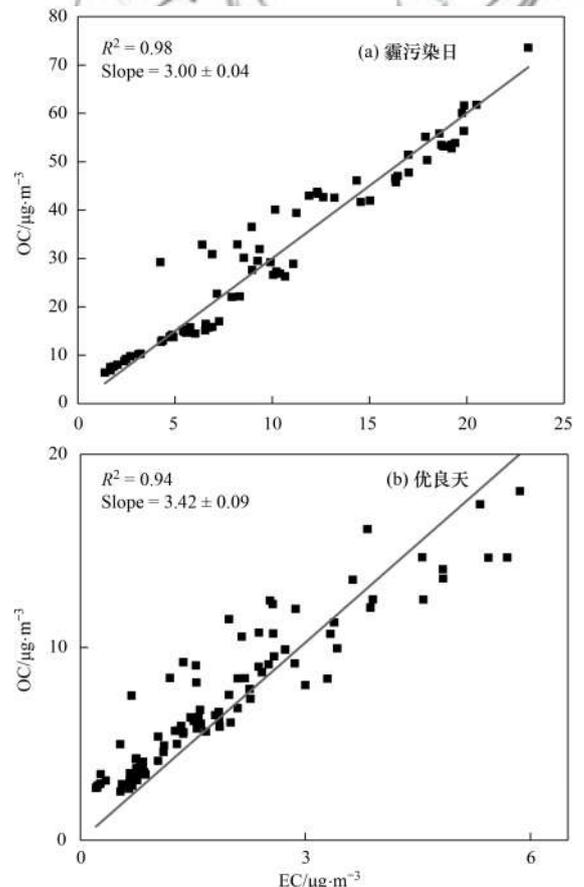


图 8 霾污染过程和优良天 OC 与 EC 质量浓度相关性
Fig. 8 Correlation analysis of OC and EC mass concentration in heavy pollution processes and fairly good air quality days

采用 OC/EC 最小比值法对 SOC 进行估算。剔除异常值后, 选取观测期间 OC/EC 值最低的 10 个样本, 用 10 个样本的 $\rho[\text{OC}]$ 与 $\rho[\text{EC}]$ 做线性回归

分析,斜率即 OC/EC 的最小值. 依此方法, 确定最小值为 2.29, 根据公式: $SOC = OC - EC \times (OC/EC)_{\min}$, 估算了 4 次污染过程中污染最重日(非大风影响时段)的 SOC 产生量. SOC 浓度分别为 (3.3 ± 0.3) 、 (2.2 ± 1.0) 、 (11.5 ± 3.2) 和 $(10.6 \pm 5.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, SOC 在 OC 中的占比分别为 $(41.1 \pm 7.1)\%$ 、 $(15.1 \pm 7.5)\%$ 、 $(21.7 \pm 4.0)\%$ 和 $(31.4 \pm 14.9)\%$. 该结果与李璇等^[11]在 2016 年对石家庄市冬季得到的 65% 的占比结果相差较大, 同时也低于此次观测期间优良天的 $(48.2 \pm 16.5)\%$, 说明在霾污染期间, SOC 的生成受到抑制, 含碳气溶胶的污染主要源于 POC 一次排放的积累. 该结果与北京^[23]和上海^[35]霾污染期间 SOC 生成被促进的观测结果有所不同, 可能是由于石家庄在霾污染期间, $\text{PM}_{2.5}$ 的消光作用导致近地面光辐射强度降低, 同时伴随还原性气态前体物排放积累, 大气氧化性转差^[2], 抑制了有机气态前体物向 SOC 转化的光化学反应.

2.3 污染物来源解析

2.3.1 基于无机离子分析的污染物来源

移动源和固定燃煤源排放的一次气态污染物中 NO_x/SO_x 比值具有明显的差异性, 汽油和柴油燃烧排放的 NO_x/SO_x 质量比为 8.0~13.0, 燃煤排放的 NO_x/SO_x 质量比为 0.5, 导致不同来源的二次颗粒物中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相对含量存在一定差异. 常用 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的质量浓度比值来衡量大气中固定燃煤源和移动源的重要性^[13,19,27], 本研究中 4 次污染过程 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的质量浓度比值为 4.3、1.8、2.5 和 2.0, 高于北京 2012~2013 年的年均观测结果 $(1.1)^{[36]}$, 说明石家庄市移动源排放贡献突出^[37].

2.3.2 基于含碳有机物分析的污染物来源

一般认为 OC 与 EC 比值为 1.0~4.2 时, 主要排放源为机动车尾气^[38,39], 比值范围为 2.5~10.5 时, 主要排放源为燃煤源^[40], 比值范围为 16.8~40.0 时, 主要排放源为生物质燃烧^[41,42]. 本研究中 4 次污染过程, OC 与 EC 的比值分别为 4.0、2.9、3.1 和 3.8, 表明 OC 和 EC 为燃煤和机动车混合型来源. 本研究 OC 与 EC 的比值低于北京^[43,44]、上海^[35]和西安^[45]等城市大气的研究结果, 说明石家庄市在霾污染期间移动源贡献更为突出.

2.3.3 基于 SPAMS 分析的污染物来源

由单颗粒气溶胶飞行时间质谱 (SPAMS) 显示的污染物来源解析结果可以看出, 石家庄市 4 次污染过程的主要污染源均为移动源、燃煤源和二次无机源.

采暖开始前, 首要污染源为移动源, 在 Ep1 和 Ep2 过程中, 占比分别高达 30.8% 和 39.8% (表

2). 11 月中旬以来, 天气转冷, 城市供暖锅炉和农村地区散煤采暖炉具逐步启用, 各地燃煤污染物排放增加, 燃煤源贡献逐渐加大, 从第一次污染过程的 6.8% 升高至 25.2%, 相应地移动源贡献降低至 14.9%. 除 Ep4 期间, 霾污染期间二次无机源的占比保持在 20% 以上. Ep4 的污染过程由于受到沙尘传输的影响, 二次无机源的占比仅为 9.4%.

表 2 4 次霾污染过程移动源、燃煤源和二次无机源对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献/%

污染过程	移动源	燃煤源	二次无机源
Ep1	30.8	6.8	22.4
Ep2	39.8	15.4	20.3
Ep3	27.2	18.9	22.8
Ep4	14.9	25.2	9.4

3 结论

(1) 10 月 31 日至 12 月 3 日期间, 石家庄市以 $\text{PM}_{2.5}$ 为首要污染物的大气污染过程频发, 污染程度重, 最大小时浓度均达到严重污染水平. 污染期间以偏南弱风为主, 环境相对湿度增加促进粒子的吸湿增长.

(2) $\text{PM}_{2.5}$ 主要组分为无机水溶性离子和含碳气溶胶, 分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 $(60.7 \pm 15.6)\%$ 和 $(21.6 \pm 9.7)\%$. 相比优良天, 两者浓度上升了 4.4 倍和 3.1 倍, 是霾污染形成的主要原因.

(3) 霾污染期间, 无机水溶性离子中 NO_3^- 为首要成分, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 次之, 三者污染期间的暴发式增长是推高 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的主要原因. 非高湿条件下, 单位质量底物 (NO_3^- 和 SO_4^{2-}) 的生成速率差异不明显, 但在高湿条件触发 SO_2 的液相氧化过程后, SO_4^{2-} 二次转化被显著促进. 大气处于富 NH_3 状态, 过量 NH_3 加剧 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的转化.

(4) 在霾污染期间, 有机气态前体物向 SOC 转化的光化学反应减弱, SOC 的生成受到抑制, 含碳气溶胶的污染主要源于燃煤和机动车 POC 排放的积累.

(5) 采暖季前, 移动源为首要污染源, 随着燃煤采暖污染排放的增加, 移动源贡献逐渐降低, 燃煤源贡献逐渐攀升成为首要污染源.

参考文献:

- [1] 王跃思, 张军科, 王莉莉, 等. 京津冀区域大气霾污染研究意义、现状及展望[J]. 地球科学进展, 2014, 29(3): 388-396.
- [2] Zheng Y S, Zhang J K, Wang L L, et al. Researching significance, status and expectation of haze in Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. Advances in Earth Science, 2014, 29(3): 388-396.
- [3] Zheng G J, Duan F K, Su H, et al. Exploring the severe winter

- haze in Beijing: the impact of synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(6): 2969-2983.
- [3] 王跃思, 王莉莉. 大气霾污染来源、影响与调控[J]. *科学与社会*, 2014, **4**(2): 9-18.
Wang Y S, Wang L L. Sources, influences, and control policies of atmospheric haze pollution[J]. *Science and Society*, 2014, **4**(2): 9-18.
- [4] 王跃, 王莉莉, 赵广娜, 等. 北京冬季 PM_{2.5} 重污染时段不同尺度环流形势及边界层结构分析[J]. *气候与环境研究*, 2014, **19**(2): 173-184.
Wang Y, Wang L L, Zhao G N, *et al.* Analysis of different-scales circulation patterns and boundary layer structure of PM_{2.5} heavy pollutions in Beijing during winter [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2014, **19**(2): 173-184.
- [5] 王珊, 廖婷婷, 王莉莉, 等. 西安一次霾重污染过程大气环境特征及气象条件影响分析[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(11): 3452-3462.
Wang S, Liao T T, Wang L L, *et al.* Atmospheric characteristics of a serious haze episode in Xi'an and the influence of meteorological conditions [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(11): 3452-3462.
- [6] 唐宜西, 张小玲, 熊亚军, 等. 北京一次持续霾天气过程气象特征分析[J]. *气象与环境学报*, 2013, **29**(5): 12-19.
Tang Y X, Zhang X L, Xiong Y J, *et al.* Meteorological characteristics of a continuous haze process in Beijing [J]. *Journal of Meteorology and Environment*, 2013, **29**(5): 12-19.
- [7] 樊梦, 朱蓉, 朱克云, 等. 2015 年 11 月京津冀持续重污染过程模拟研究[J]. *高原山地气象研究*, 2016, **36**(1): 7-14.
Fan M, Zhu R, Zhu K Y, *et al.* Numerical simulation study on lasting heavy air pollution in Beijing-Tianjin-Hebei region in November, 2015 [J]. *Plateau and Mountain Meteorology Research*, 2016, **36**(1): 7-14.
- [8] 贾佳, 韩力慧, 程水源, 等. 京津冀区域 PM_{2.5} 及二次无机组分污染特征研究[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(3): 801-811.
Jia J, Han L H, Cheng S Y, *et al.* Pollution characteristic of PM_{2.5} and secondary inorganic ions in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(3): 801-811.
- [9] 李梦, 唐贵谦, 黄俊, 等. 京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 1935-1943.
Li M, Tang G Q, Huang J, *et al.* Characteristics of winter atmospheric mixing layer height in Beijing-Tianjin-Hebei region and their relationship with the atmospheric pollution [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 1935-1943.
- [10] 李杏茹, 白羽, 陈曦, 等. 北京冬季重污染过程大气细颗粒物化学组成特征及来源分析[J]. *环境化学*, 2018, **37**(11): 2397-2409.
Li X R, Bai Y, Chen X, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during winter in Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(11): 2397-2409.
- [11] 李璇, 赵晓楠, 俞磊, 等. 石家庄市采暖前后大气颗粒物及其碳组分特征[J]. *环境科学研究*, 2018, **31**(4): 679-687.
Li X, Zhao X N, Yu L, *et al.* Characteristics of carbon components in atmospheric particles before and during the heating period in Shijiazhuang City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(4): 679-687.
- [12] 苗红妍, 温天雪, 王丽, 等. 唐山大气颗粒物中水溶性无机盐的观测研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1225-1231.
Miao H Y, Wen T X, Wang L, *et al.* Water-soluble inorganic salts in ambient aerosol particles in Tangshan [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(4): 1225-1231.
- [13] 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.
- [14] 娄拴柱, 刘乙森, 任春雷, 等. 基于卫星遥感及 SPAMS 的石家庄市 2017 年秋冬季首次污染过程研究[J]. *河北工业科技*, 2018, **35**(5): 354-362.
Lou S Z, Liu Y M, Ren C L, *et al.* Study on the first pollution process in autumn-winter of 2017 in Shijiazhuang City based on satellite remote sensing and SPAMS [J]. *Hebei Journal of Industrial Science and Technology*, 2018, **35**(5): 354-362.
- [15] 韩霄, 张美根. 2013 年 1 月华北平原重霾成因模拟分析[J]. *气候与环境研究*, 2014, **19**(2): 127-139.
Han X, Zhang M G. Model analysis of haze formation over the North China Plain in January 2013 [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2014, **19**(2): 127-139.
- [16] 吴文景, 常兴, 邢佳, 等. 京津冀地区主要排放源减排对 PM_{2.5} 污染改善贡献评估[J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 867-875.
Wu W J, Chang X, Xing J, *et al.* Assessment of PM_{2.5} pollution mitigation due to emission reduction from main emission sources in the Beijing-Tianjin-Hebei Region [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 867-875.
- [17] 赵娜, 马翠平, 李洋, 等. 河北重度污染天气分型及其气象条件特征[J]. *干旱气象*, 2017, **35**(5): 839-846, 856.
Zhao N, Ma C P, Li Y, *et al.* Weather classification of heavy pollution in Hebei province and its meteorological condition analysis [J]. *Journal of Arid Meteorology*, 2017, **35**(5): 839-846, 856.
- [18] 刘景云, 刘子锐, 温天雪, 等. 石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(9): 3258-3267.
Liu J Y, Liu Z R, Wen T X, *et al.* Characteristics of the size distribution of water soluble inorganic ions during a typical haze pollution in the autumn in Shijiazhuang [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3258-3267.
- [19] 杨丽丽, 冯媛, 靳伟, 等. 石家庄市大气颗粒物中水溶性无机离子污染特征研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2014, **26**(6): 17-21.
Yang L L, Feng Y, Jin W, *et al.* Pollution characteristic of water soluble inorganic ion in atmospheric particles in Shijiazhuang [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2014, **26**(6): 17-21.
- [20] 蒋斌, 陈多宏, 王伯光, 等. 鹤山大气超级站旱季单颗粒气溶胶化学特征研究[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(3): 670-678.
Jiang B, Chen D H, Wang B G, *et al.* Single-particle chemical characterization of aerosols at the Heshan atmospheric supersite during the dry season [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(3): 670-678.
- [21] 徐宏辉, 王跃思, 温天雪, 等. 北京大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布和垂直分布[J]. *环境科学*, 2007, **28**(1): 14-19.
Xu H H, Wang Y S, Wen T X, *et al.* Size distributions and vertical distributions of water soluble ions of atmospheric aerosol in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(1): 14-19.
- [22] 胡敏, 赵云良, 何凌燕, 等. 北京冬、夏季颗粒物及其离子

- 成分质量浓度谱分布[J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 1-6.
- Hu M, Zhao Y L, He L Y, *et al.* Mass size distribution of Beijing particulate matters and its inorganic water-soluble ions in winter and summer[J]. Environmental Science, 2005, **26**(4): 1-6.
- [23] Wang Y H, Liu Z R, Zhang J K, *et al.* Aerosol physicochemical properties and implications for visibility during an intense haze episode during winter in Beijing[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(6): 3205-3215.
- [24] 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.
- [25] Dongarrà G, Manno E, Varrica D, *et al.* Study on ambient concentrations of PM₁₀, PM_{10-2.5}, PM_{2.5} and gaseous pollutants. Trace elements and chemical speciation of atmospheric particulates[J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(39): 5244-5257.
- [26] 刘子锐, 王跃思, 刘全, 等. 鼎湖山秋季大气细粒子及其二次无机组分的污染特征及来源[J]. 环境科学, 2011, **32**(11): 3160-3166.
- Liu Z R, Wang Y S, Liu Q, *et al.* Pollution characteristics and source of the atmospheric fine particles and secondary inorganic compounds at Mount Dinghu in autumn season [J]. Environmental Science, 2011, **32**(11): 3160-3166.
- [27] 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.
- [28] Gao X M, Yang L X, Cheng S H, *et al.* Semi-continuous measurement of water-soluble ions in PM_{2.5} in Jinan, China; temporal variations and source apportionments[J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(33): 6048-6056.
- [29] 刘寿东, 张莉, 张园园, 等. 温湿度对南京北郊 PM_{2.5} 中二次无机离子生成演化的影响[J]. 生态环境学报, 2018, **27**(4): 714-721.
- Liu S D, Zhang L, Zhang Y Y, *et al.* Influences of temperature and humidity on formation and evolution of secondary aerosol inorganic ions of PM_{2.5} at Northern Suburban Nanjing [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, **27**(4): 714-721.
- [30] 陶俊, 张仁健, 董林, 等. 夏季广州城区细颗粒物 PM_{2.5} 和 PM_{1.0} 中水溶性无机离子特征[J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1417-1424.
- Tao J, Zhang R J, Dong L, *et al.* Characterization of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} and PM_{1.0} in summer in Guangzhou[J]. Environmental Science, 2010, **31**(7): 1417-1424.
- [31] Cheng Y F, Zheng G J, Wei C, *et al.* Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China [J]. Science Advances, 2016, **2**(12): e1601530.
- [32] Behera S N, Sharma M. Degradation of SO₂, NO₂ and NH₃ leading to formation of secondary inorganic aerosols: an environmental chamber study [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(24): 4015-4024.
- [33] 康苏花, 李海峰, 杨丽杰, 等. 石家庄市大气颗粒物碳组分特征分析[J]. 科学技术与工程, 2014, **14**(30): 280-282, 288.
- Kang S H, Li H F, Yang L J, *et al.* Carbon fraction analysis of atmospheric particles in Shijiazhuang [J]. Science Technology and Engineering, 2014, **14**(30): 280-282, 288.
- [34] 云龙龙, 陆钊, 张天舒, 等. 无锡市冬季典型天气 PM_{2.5} 中碳组分的污染特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3280-3286.
- Yun L L, Lu F, Zhang T S, *et al.* Pollution characteristics of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} during typical winter days in Wuxi City[J]. Environmental Science, 2014, **35**(9): 3280-3286.
- [35] 周敏, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海秋季典型大气高污染过程中有机碳和元素碳的变化特征[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(1): 181-188.
- Zhou M, Chen C H, Wang H L, *et al.* The variation characteristics of organic and element carbon during air pollution episodes in autumn in Shanghai, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(1): 181-188.
- [36] Wang Z S, Zhang D W, Liu B X, *et al.* Analysis of chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing over a 1-year period [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2016, **73**(4): 407-425.
- [37] 梁林林, 孙俊英, 张养梅, 等. 临安夏季霾和清洁天气 PM_{2.5} 化学组成特征比较[J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3042-3050.
- Liang L L, Sun J Y, Zhang Y M, *et al.* Comparison of chemical components characteristics of PM_{2.5} between haze and clean periods during summertime in Lin'an [J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3042-3050.
- [38] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁ - C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(6): 1169-1180.
- [39] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks[J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(10): 1578-1587.
- [40] Chen Y J, Zhi G R, Feng Y L, *et al.* Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw coal combustion in China [J]. Geophysical Research Letters, 2006, **33**(20): L20815.
- [41] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁ - C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood[J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(9): 1716-1728.
- [42] 罗达通, 张敬巧, 刘湛, 等. 郴州市大气 PM_{2.5} 碳组分污染特征及其来源分析[J]. 环境科学研究, 2018, **31**(11): 1858-1866.
- Luo D T, Zhang J Q, Liu Z, *et al.* Characteristics and sources of carbonaceous species in atmospheric PM_{2.5} in Chenzhou City[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, **31**(11): 1858-1866.
- [43] 安欣欣, 赵越, 魏强, 等. 北京城区 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳的变化特征[J]. 环境科学与技术, 2015, **38**(8): 214-219.
- An X X, Zhao Y, Wei Q, *et al.* Characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in urban of Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **38**(8): 214-219.
- [44] 林安国, 梁云平, 张战平, 等. 2012—2013 年北京市大气 PM_{2.5} 污染成分分析[J]. 生态环境学报, 2017, **26**(7): 1174-1179.
- Lin A G, Liang Y P, Zhang Z P, *et al.* The chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing from 2012 to 2013 [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, **26**(7): 1174-1179.
- [45] 钱婧, 韩婧, 阮幸. 西安市冬季重污染天 PM_{2.5} 高分辨率及其中碳气溶胶污染特征分析[J]. 生态环境学报, 2014, **23**(3): 464-471.
- Qian J, Han J, Ruan X. Analysis of the high resolution variation of PM_{2.5} and its carbonaceous components at Xi'an during high pollution period in winter [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, **23**(3): 464-471.

CONTENTS

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