

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.9
第41卷 第9期

目次

2020年天津市两次重污染天气污染特征分析·····	肖致美,徐虹,蔡子颖,李鹏,刘彬,元洁,郑乃源,唐遨,陈魁,邓小文(3879)
基于高分辨率MARGA分析成都市PM _{2.5} 中水溶性离子污染特征·····	尹寒梅,陈军辉,冯小琼,姜涛,钱骏,刘政(3889)
宿迁市PM _{2.5} 中水溶性无机离子的季节特征和来源分析·····	马红璐,赵欣,陆建刚,王辉,许纯领,欧阳琰,朱新胜,殷堂兵,漆丹,陆亚秋,汪玖阳,陆声兴(3899)
鼎湖山大气颗粒物中OC与EC的浓度特征及粒径分布·····	李安娜,温天雪,华维,杨员,孟泽,胡波,辛金元(3908)
鞍山市道路扬尘碳组分特征及来源解析·····	林孜,姬亚芹,林宇,国纪良,马妍,赵静琦(3918)
西安市冬季PM _{2.5} 中WSOC的光谱特性和来源解析·····	杨毅,张亚楠,刘焕武,田萍萍,李亚飞,雷颖,王一博(3924)
长三角地区气溶胶光学性质与新粒子生成观测·····	杜盈盈,陈军,张家洛,甘桂城,刘瑜存,苏明旭,楼晟荣,周敏,陶士康,乔利平(3932)
连云港市挥发性有机化合物的组分特征及来源解析·····	崔金梦,王体健,李秋潼,董立文,黄丛丞,曹云擎(3941)
成都市城区大气VOCs季节污染特征及来源解析·····	王成辉,陈军辉,韩丽,徐晨曦,王波,李英杰,刘政,钱骏(3951)
德州市夏季臭氧敏感性特征及减排方案·····	严茹莎(3961)
超低改造下中国火电排放清单及分布特征·····	屈加豹,王鹏,伯鑫,薛晓达,董广霞,崔磊,康明雄,王彤,汤铃,朱法华,李时蓓(3969)
浙江省人为源氨排放清单建立及分布特征·····	赵睿东,于兴娜,侯新红,沈丽(3976)
垃圾焚烧烟气中二噁英控制技术的评估与筛选·····	赵思岚,奚鹏飞,郭凤艳,邓双,贾建丽(3985)
兰州市两场典型降水事件稳定同位素特征及其水汽来源·····	韩婷婷,张明军,王圣杰,杜勤勤,马转转,郭蓉,曹晏风(3993)
然乌湖流域地表水水化学特征及控制因素·····	张涛,王明国,张智印,刘廷,何锦(4003)
河套灌区地下水化学演变特征及形成机制·····	崔佳琪,李仙岳,史海滨,孙亚楠,安海军,邢进平(4011)
石期河流域地下水化学特征及物质来源分析·····	李笑,于爽,李亮,郭永丽(4021)
长江中下游湖泊水体氮磷时空变化特征及其影响因素·····	季鹏飞,许海,詹旭,朱广伟,邹伟,朱梦圆,康丽娟(4030)
2016~2017年长荡湖流域湖库系统营养盐时空分布机制分析·····	李新艳,李恒鹏,姜三元,马培,赖锡军,邓建才,陈东强,耿建伟(4042)
菹草对湖泊水质及浮游植物群落结构的影响·····	康丽娟,许海,邹伟,朱广伟,朱梦圆,季鹏飞,陈洁(4053)
金泽水库库区细菌群落构建过程与关键驱动因子分析·····	刘明坤,童俊,朱慧峰,白晓慧(4062)
典型氟工业园周边河流沉积物中全(多)氟化合物的分布特征·····	孙琳婷,赵祯,唐建辉(4069)
微塑料对河水抗生素抗性基因的影响·····	周昕原,王言仔,苏建强,黄福义(4076)
莲花水库水体中抗生素污染特征及生态风险评价·····	廖杰,魏晓琴,肖燕琴,李青松,范洪勇,刘学军,庄马展,刘超翔(4081)
拟柱孢藻生长及碱性磷酸酶活性对不同磷浓度和磷形态响应的株系间差异·····	叶金梅,赵莉,罗旭,彭亮,雷腊梅(4088)
奶水河湿地植物作用及调水水质响应模拟·····	李亚娟,杜彦良,毕二平,王亮,陈翠柏(4095)
浅基质层干植草沟运行效果的现场实验·····	张佳炜,李田,张庭秀(4105)
海绵城市地块汇水区颗粒污染物的传输·····	李佳,谢文霞,姜智绘,单溪环,廖云杰,赵洪涛,李叙勇(4113)
天然黄铁矿吸附去除水中Sb(V):性能与机制·····	石松,吴乾元,李新正,黄满红(4124)
过硫酸盐氧化处理含苯磺酸废水·····	章晋门,卢钧,刘晓琛,陈泉源(4133)
温度对城市污水厌氧生物滤池运行效果与菌群结构的影响·····	刘智斌,刘秀红,周桐,章世勇,李健敏,杨庆(4141)
ABR-MBR耦合工艺启动及优化反硝化除磷性能·····	缪新年,汪倩,郭凯成,刘文如,沈耀良(4150)
低温下全自养脱氮颗粒污泥适应低基质效能·····	刘雨馨,王建芳,钱飞跃,陈倩苗,乔伟,沈聪(4161)
雄安新区土壤重金属地球化学监测关键问题探讨·····	郭志娟,周亚龙,杨峥,赵传冬,成杭新,孔牧,彭敏(4169)
基于土壤重金属及PAHs来源的人体健康风险定量评价:以北京某工业污染场地为例·····	吴志远,张丽娜,夏天翔,贾晓洋,李慧颖,王世杰(4180)
基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价·····	张富贵,彭敏,王惠艳,马宏宏,徐仁廷,成晓梦,侯召雷,陈子万,李括,成杭新(4197)
云南兰坪铅锌矿区优势植物重金属富集特性及应用潜力·····	张龙,张云霞,宋波,吴勇,周子阳(4210)
水培试验下水稻Pb吸收累积关键生育期·····	胡雨丹,周航,辜娇峰,霍洋,邓鹏辉,魏宾纭,刘俊,廖柏寒(4218)
田间条件下养分调控八宝景天Cd修复效率·····	郭俊梅,杨俊兴,杨军,郑国砥,周小勇,陈同斌,卞建林,孟晓飞,李玉峰(4226)
桉树枝条生物炭输入对桂北桉树人工林酸化土壤的作用效果·····	段春燕,沈育伊,徐广平,滕秋梅,张德楠,何成新,张中峰,周龙武,孙英杰(4234)
秸秆直接还田和炭化还田对红壤酸度、养分和交换性能的动态影响·····	杨彩迪,卢升高(4246)
土壤微生物群落结构对生活源和工业源再生水灌溉的差异化响应·····	王燕,程东会,檀文炳,余红,席北斗,姜永海,党秋玲(4253)
粪肥和有机肥施用对稻田土壤微生物群落多样性影响·····	理鹏,吴建强,沙晨燕,叶春梅,黄沈发(4262)
松花江下游沿江湿地土地利用变化对土壤细菌群落多样性的影响·····	张拓,徐飞,怀宝东,杨雪,隋文志(4273)
黄土高原草地土壤细菌群落结构对于降水变化的响应·····	李娜,王宝荣,安韶山,焦峰,黄倩(4284)
土地利用方式对会仙岩溶湿地土壤真菌群落和功能类群的影响·····	程跃扬,靳振江,王晓彤,贾远航,袁武,周军波(4294)
黑土真菌群落互作及其与梯度有机质碳分子结构的关系·····	尚秋彤,黄瑞林,倪浩为,隋跃宇,孙波,梁玉婷(4305)
贵州茂兰喀斯特森林不同演替下土壤真核微生物多样性·····	王显,龙健,李娟,刘灵飞,廖洪凯,李宜蓉,杨睿(4314)
玉米秸秆生物炭固化细菌对镉砷吸附·····	刘玉玲,朱虎成,彭鸥,李丹阳,杨蕊嘉,彭晶,铁柏清(4322)
无机态氮素转化机制及水土体氮源识别方法·····	梁杏,孙立群,张鑫,张洁,付鹏宇(4333)
《环境科学》征订启事(4061)	
《环境科学》征稿简则(4132)	
信息(4233, 4293, 4304)	

基于高分辨率 MARGA 分析成都市 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征

尹寒梅, 陈军辉*, 冯小琼, 姜涛, 钱骏, 刘政

(四川省生态环境科学研究院, 成都 610041)

摘要: 利用高分辨率 MARGA 对 2019 年成都市 PM_{2.5} 中水溶性离子展开连续监测, 结合气象参数分析水溶性离子污染特征。结果表明, MARGA 监测的 8 种水溶性离子质量浓度与 PM_{2.5} 变化趋势一致, 水溶性离子年均浓度为 $(23.1 \pm 13.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在 PM_{2.5} 中占比为 48.6%, 表明水溶性离子为 PM_{2.5} 重要组分。各离子质量浓度大小顺序依次为: NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Na^+ , 其中二次离子 (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+) 年均质量浓度为 $(20.2 \pm 2.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在水溶性离子占比为 87.2%。水溶性离子质量浓度季节变化趋势为: 冬季 > 春季 ≈ 秋季 > 夏季, 逐月变化呈“U”型, 1 月和 12 月浓度最高, 6 ~ 8 月浓度最低。无论有无降雨, 能见度均随水溶性离子浓度的增加呈幂指数递减规律, 且 SNA 为首要影响因素。降小雨 (日累计降雨量 < 10 mm) 对水溶性离子无清除作用, 中雨及以上时清除作用显著。SNA 在 0.01 水平上显著相关 (两两之间相关系数均大于 0.7), 表明二次离子生成机制及在大气中演变过程具有较高的相似性。硫酸化率 (SOR) 和氮氧化率 (NOR) 年均值分别为 0.42 和 0.12, 与温度和 O_3 均呈负相关性, 与湿度均呈正相关性, 表明 SO_4^{2-} 来源主要为液相非均相氧化反应, NO_3^- 来源主要为夜间非均相氧化反应。阳离子和阴离子电荷比 (CE/AE) 年均值为 1.2, 二次离子中和率 (NR) 年均值为 1.1, 表明气溶胶整体呈弱碱性。成都市大气环境处于富氨状态, 二次离子存在形式主要为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 。

关键词: 水溶性离子; 二次离子; PM_{2.5}; 气象参数; 成都市

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)09-3889-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.202003042

Analysis of Characteristics of Water-soluble Ions in PM_{2.5} in Chengdu Based on the MARGA

YIN Han-mei, CHEN Jun-hui*, FENG Xiao-qiong, JIAN Tao, QIAN Jun, LIU Zheng

(Sichuan Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Water-soluble ions in PM_{2.5} were serially on-line monitored using the MARGA sampling and measurement system in Chengdu in 2019. Pollution characteristics of water-soluble ions were analyzed using the meteorological monitoring data. The results show that variations in the concentrations of eight water-soluble ions were consistent with the variations in PM_{2.5} in Chengdu. The annual average mass concentration of the total water-soluble ions was $(20.2 \pm 12.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for 48.6% of the PM_{2.5} mass, which indicates that water-soluble ions were the major components of PM_{2.5}. The mass concentrations of all the ions were in the order of $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. The annual average mass concentration of secondary ions was $(20.2 \pm 12.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for 87.2% of total water-soluble ions. The concentrations of total water-soluble ions in different seasons were in the order of winter > spring ≈ autumn > summer. Monthly variations in total water-soluble ion concentrations followed a U-shaped curve; mass concentrations were the highest in January and December and lowest from June to August. Monthly variations in the concentrations of NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^- , Na^+ , and K^+ were consistent with the total water-soluble ion concentrations, while the concentrations of Ca^{2+} and Mg^{2+} were the highest in June. Visibility declined with the increase in the concentration of water-soluble ions, especially secondary water-soluble ions regardless of the rainfall. Light rain (accumulated rainfall in 24 h < 10 mm) had no scavenging effect on water-soluble ions, while moderate and heavy rainfall had a significant effect. There was a significant positive correlation between NO_3^- , SO_4^{2-} , and NH_4^+ (all the correlation coefficients were over 0.7), indicating that the mechanisms of evolution of secondary water-soluble ions in the atmosphere are highly similar to each other. The annual mean values of SOR and NOR were 0.42 and 0.12, respectively, which were negatively correlated with temperature and O_3 and positively correlated with humidity, indicating that the main source of SO_4^{2-} was heterogeneous oxidation reactions in the liquid phase and the main source of NO_3^- was heterogeneous oxidation reactions at night. The annual mean values of CE/AE and NR were 1.2 and 1.1, respectively, indicating that most aerosols in the study area were relatively alkaline. The atmospheric environment of Chengdu is rich in ammonia; thus, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 were the main forms of secondary ions.

Key words: water-soluble ions; secondary ions; PM_{2.5}; meteorological parameters; Chengdu

大气 PM_{2.5} (细颗粒物) 是指环境空气中空气动力学当量直径小于或等于 2.5 μm 的颗粒物, 由于其能较长时间悬浮于空气中, 对空气质量、人体健康具有重要影响^[1~5]。PM_{2.5} 中主要包含有机碳、元素

收稿日期: 2020-03-04; 修订日期: 2020-04-01

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC0214006)

作者简介: 尹寒梅 (1991 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为大气污染防治, E-mail: hanmeiyin@126.com

* 通信作者, E-mail: 9503062@qq.com

碳、水溶性离子、地壳元素及微量元素等,水溶性离子是其重要组成部分,主要包含 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等离子,在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比高达 60% 以上^[6,7]. 由于水溶性离子具有亲水性,对云的宏观特征^[8]、大气能见度和降水酸碱度等具有重要影响^[9~11],因此对 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的研究具有重要意义.

以往研究主要集中于离线膜采样方法,该方法存在周期长、分辨率低等缺点,近年来国内许多城市已经利用 $\text{PM}_{2.5}$ 在线监测展开水溶性离子研究. 有研究分析了杭州和重庆主城区春节期间水溶性离子污染特征^[12,13]; 有研究利用连续在线监测数据分析武汉和南京灰霾过程,并与清洁时段对比得出灰霾污染特征及主要来源^[14,15]; 有研究利用 MARGA 数据分析桂林市和太原市春季 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子特征,并研究能见度等气象因素与 SNA 的相互影响^[16,17]; 有研究分析了广州及珠江三角地区气溶胶特征^[18,19].

成都市是国家重要的高新技术产业基地、商贸物流中心,是西部地区重要的中心城市,近年来针对成都市大气颗粒物已有大量研究^[20~23],然而利用在线监测研究 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的报道较少,本文基于高分辨率 MARGA 分析 2019 年成都市水溶性离子污染特征、相关性分析和影响因素等,以期对未来成都市大气污染防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测地点

观测地点位于四川省生态环境科学研究院顶楼 (30.632 543°N, 104.072 849°E), 距离地面约 20 m, 位于成都市人民南路四段, 为城区交通主干道, 周围为居民区及餐饮.

1.2 观测仪器

水溶性离子数据来源于瑞士 Metrohm 公司 MARGA 1S 在线监测仪器, 测定组分包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等 8 种离子. NH_3 、 SO_2 和 NO_2 数据来源于澳大利亚 ECOTECH 公司的 EC9842、EC9850 和 EC9841 型在线监测仪器. 气象数据来源于美国戴维斯公司 DAVIS Vantage Pro2 Plus. 数据分辨率均为 1 h.

1.3 数据有效性及代表性分析

此次数据采样时间为 2019 年 1 月 1 日~12 月 31 日, 确保数据的有效性, 剔除仪器定期维护、校准和质量控制过程中的无效数据.

为检验本研究数据区域代表性, 对比分析本研究 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度与成都市 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度 (数据来源于四川

省监测站), 发现二者具有良好的相关性, $y = 0.917\,3x + 8.124\,1$, $R^2 = 0.888\,2$; 对比分析本研究 SO_2 浓度与成都市 SO_2 浓度, 二者相关性较好, $y = 0.873\,7x - 0.302$, $R^2 = 0.680\,1$, 表明该站点数据具有一定的区域代表性. 分别利用式 (1) 和式 (2)^[18] 计算阴阳离子所带电荷浓度, 阴阳离子所带电荷具有显著相关性, $y = 0.959\,7x + 0.084\,7$, $R^2 = 0.912\,6$, 表明数据具有可靠性和有效性, 分析的离子能够代表 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要的离子组分.

$$\text{CE} = \frac{[\text{Na}^+]}{23} + \frac{[\text{NH}_4^+]}{18} + \frac{[\text{K}^+]}{39} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12} + \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20} \quad (1)$$

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

式中, CE 为阳离子所带电荷浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), AE 为阴离子所带电荷浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), $[\text{Na}^+]$ 等为相应离子质量浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

2 结果与讨论

2.1 水溶性离子污染特征

成都市总水溶性离子浓度为 $(23.1 \pm 13.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 质量浓度低于郑州 ($42.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[24]、桂林市 ($28.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[16] 和北京 ($53.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[25], 高于上海 ($10.42 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[26] 和珠三角城市 ($20.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)^[27]. 总水溶性离子在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比为 48.6%, 表明水溶性离子对 $\text{PM}_{2.5}$ 有较大贡献, SNA 年均质量浓度为 $(20.2 \pm 12.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在水溶性离子占比为 87.2%, 表明二次离子为水溶性离子主要组分. 各水溶性离子质量浓度大小顺序依次为: NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Na^+ , 与 2015 年^[21] 同一点位研究结果相比, 总水溶性离子质量浓度及在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比均有所降低; NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 年均质量浓度分别为 9.34 、 5.74 和 $5.09 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 与 2014 年^[20] 成都城区研究结果相比质量浓度分别下降了 52.6%、82.5% 和 51.1%, 表明近年来二次污染有所改善.

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

如表 1 所示, 成都市 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度及总水溶性离子季节变化特征趋势为: 冬季 > 春季 $\approx$ 秋季 > 夏季, 总水溶性离子质量浓度分别为 34.7 、 21.9 、 21.8 和 $14.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比分别为 48.1%、49.4%、53.3% 和 40.6%; SNA 质量浓度呈现一致季节变化特征, 在总离子中占比分别为 89.1%、87.6%、86.8% 和 83.1%, 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比分别为 42.9%、43.3%、46.3% 和 33.7%, 与 2014 年成

都市城区^[20]的研究结果相比 4 个季节中 SNA 在 PM_{2.5} 中占比均降低。Ca²⁺ 质量浓度夏季最高, Mg²⁺ 质量浓度春季最高, 有研究表明 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 主要来源于建筑扬尘和土壤扬尘^[28], 表明成都市夏季和春季扬尘贡献率可能较高, 当 Mg²⁺/Ca²⁺ 大于 0.09

时, 同时受到人为源的影响, 4 个季节中 Mg²⁺/Ca²⁺ 均大于 0.09, 说明可能还受到工业源、燃烧源等人为源的影响^[29]; Cl⁻ 和 K⁺ 秋冬季质量浓度较高, Cl⁻ 和 K⁺ 主要来源于生物质燃烧^[30], 可能受秋冬季周边秸秆焚烧影响。

表 1 PM_{2.5} 及水溶性离子质量浓度/μg·m⁻³

Table 1 Mass concentration of PM _{2.5} and 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	0.687±0.419	8.90±5.52	5.50±2.32	0.389±0.094	4.80±2.21	0.411±0.158	0.429±0.151	0.803±0.741	19.2±11.1	21.9±11.7	44.3±18.6
夏	0.355±0.135	4.17±2.51	4.43±1.83	0.324±0.129	3.04±1.41	0.388±0.129	0.388±0.131	0.908±0.741	11.6±5.03	14.0±5.44	34.5±13.3
秋	0.829±0.486	8.74±6.00	5.40±2.86	0.363±0.112	4.79±2.61	0.421±0.154	0.391±0.155	0.868±0.657	18.9±10.7	21.8±11.2	40.9±21.0
冬	1.70±0.984	15.6±8.23	7.61±2.48	0.373±0.132	7.72±3.43	0.572±0.361	0.394±0.122	0.742±0.259	30.9±13.6	34.7±14.2	72.1±29.3
全年	0.90±0.780	9.34±7.23	5.74±2.67	0.368±0.117	5.09±3.05	0.452±0.239	0.399±0.140	0.843±0.907	20.2±12.7	23.1±13.4	47.5±25.4

2.2.2 水溶性离子质量浓度逐月变化特征

总水溶性离子质量浓度逐月变化特征如图 1 所示。NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻ 和 K⁺ 质量浓度和总离子浓度呈现一致逐月变化特征, 整体呈现“U”型趋势, 1 月和 12 月为浓度高值, 6~8 月为低值区域。Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 月均质量浓度均在 6 月达峰值, 可能受 2019 年 6 月本站点周边地铁 8 号线开始施工的影响, 且 6 月降水较小, 累计降水量仅为 3 mm, 对扬尘清除作用较小^[16]。

2.3 相关性分析

2.3.1 水溶性离子间相关性分析

水溶性离子间相关系数如表 2 所示, SNA 间具

有显著的相关性, 其中 NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 相关系数为 0.756, NH₄⁺ 与 NO₃⁻、SO₄²⁻ 相关系数分别为 0.941、0.860, 表明二次离子产生机制及在大气中的演变过程具有较高的相似性。Cl⁻ 与 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、K⁺ 均具有较好的相关性, 相关系数均大于 0.5, 说明 Cl⁻ 与 K⁺ 具有相似来源, 如生物质露天焚烧、垃圾焚烧等, 存在形式可能为 KCl 和 NH₄Cl。Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 具有较高相关性, 相关系数为 0.639, 表明 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 具有相似来源, 如土壤扬尘、建筑扬尘等。Mg²⁺ 与 Cl⁻ 相关性较高, 其存在形式可能为 MgCl₂。

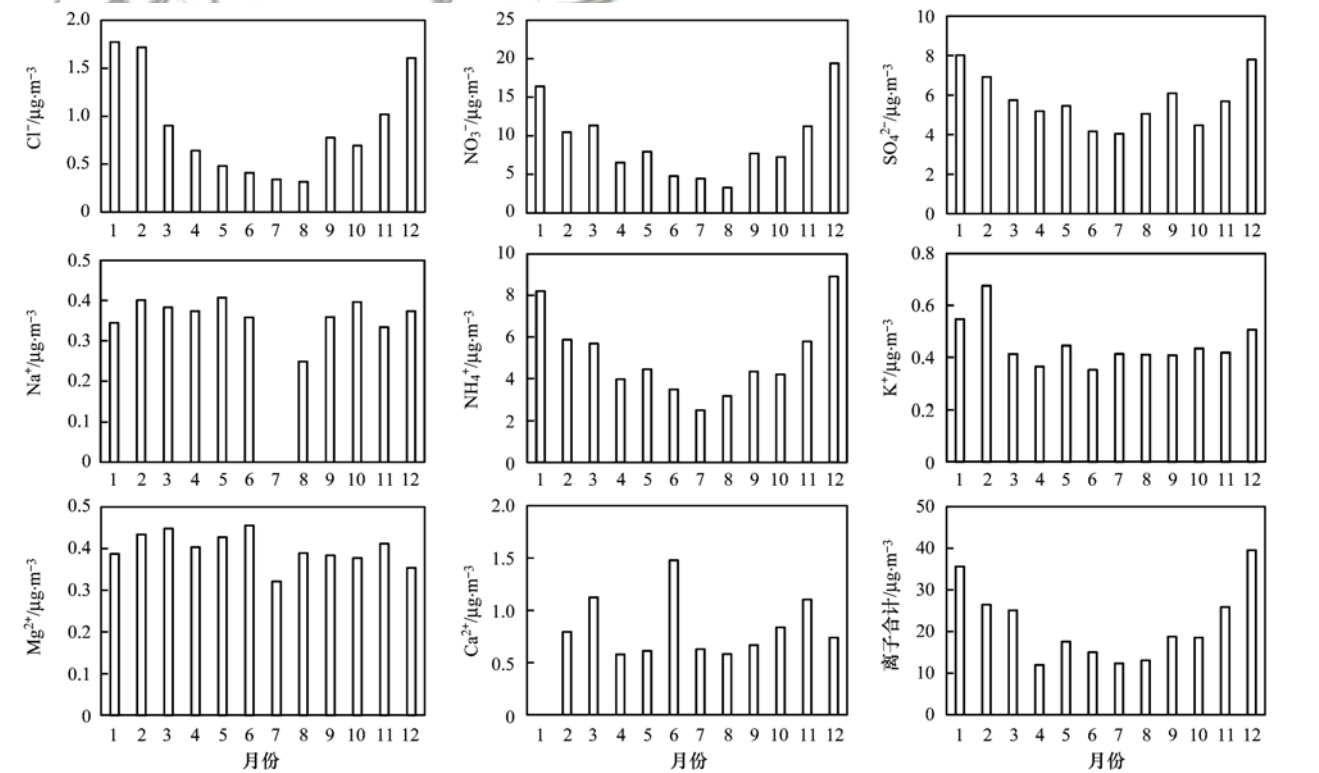


图 1 水溶性离子逐月变化特征

Fig. 1 Monthly variations in mass concentrations of water-soluble ions

表 2 水溶性离子相关性¹⁾

Table 2 Correlations of water-soluble ions

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1.00							
NO ₃ ⁻	0.658 **	1.00						
SO ₄ ²⁻	0.550 **	0.756 **	1.00					
Na ⁺	0.178 **	0.174 **	0.167 **	1.00				
NH ₄ ⁺	0.653 **	0.941 **	0.860 **	-0.114	1.00			
K ⁺	0.595 **	0.107 *	0.226 **	-0.249 **	0.072	1.00		
Mg ²⁺	0.387 **	0.077	0.051	-0.163 **	0.077	0.366 **	1.00	
Ca ²⁺	0.113 **	-0.058	-0.166 **	-0.015	-0.013	-0.020	0.639 **	1.00

1) * * 表示在 0.01 水平上显著相关

2.3.2 水溶性离子与能见度、气象因素相关性分析

由表 3 可知,风速与 PM_{2.5}及离子浓度均呈负相关性,表明风速越大越利于污染物的扩散. 风速与 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 Cl⁻ 相关性较为密切,相关系数分别为 -0.326、0.269、-0.306 和 -0.266.

温度与污染物整体呈负相关性,表明温度越高越有利于污染物的扩散和输送. 温度与 NO₃⁻、NH₄⁺ 和 Cl⁻ 相关性较为密切,相关系数均大于 0.4,与 SO₄²⁻ 相关系数为 -0.313. SNA 来源包括气相氧化和液相氧化^[31,32],温度是影响 SNA 生成气相反应路径的重要因素,湿度和颗粒物比表面积是液相路径主要影响因素^[16,33]. SNA 与温度均呈显著负相关性同时与湿度呈轻微正相关性,液相反应对 SNA 生成影响较大而非气相反应,此外温度与 NO₃⁻、NH₄⁺、Cl⁻ 的负相关性较强还可能是由于半挥发性化合物 NH₄NO₃、

NH₄Cl 的不稳定性^[34]. Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 主要来源于扬尘,与温度呈正相关性,与湿度呈负相关性,是由于湿度较大不利于扬尘扩散相反温度越高扬尘易扩散.

能见度与 PM_{2.5} 及各项离子均呈负相关性,与 SNA 相关性更为密切,相关系数均大于 0.6,与 Cl⁻ 相关性系数为 -0.524. 由于水溶性离子具有亲水性,在一定湿度环境下易发生吸湿增长形成云的凝结核从而影响大气能见度^[8],为进一步研究水溶性离子与能见度的相关性,同时为避免降雨对能见度的影响,将观测期分为有降雨日和无降雨日,分别拟合 SNA 和总水溶性离子与能见度的相关性,如图 2 所示. 结果显示, SNA、总水溶性离子与能见度均呈幂指数递减规律,且在无降水日相关性更为密切,说明水溶性离子是影响大气能见度的重要因素,且 SNA 是主要影响因素.

表 3 水溶性离子与能见度、气象因素相关性¹⁾

Table 3 Correlation of water-soluble ions with visibility and meteorological factors

	PM _{2.5}	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
风速	-0.346 **	-0.266 **	-0.326 **	-0.269 **	-0.135 *	-0.306 **	-0.100	-0.067	-0.028
湿度	-0.198 **	-0.179 *	0.087	0.011	0.114	0.120 *	-0.220 **	-0.180 *	-0.149 *
温度	-0.455 **	-0.560 **	-0.514 **	-0.313 **	-0.034	-0.475 **	-0.117 *	0.047	0.012
气压	0.131 *	0.104	0.127 *	0.107	0.001	0.115 *	0.018	0.048	0.039
能见度	-0.650 **	-0.524 **	-0.703 **	-0.689 **	0.092	-0.758 **	-0.092	-0.003	-0.002

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

考虑到温度和风速对水溶性离子的显著影响,筛选小时风速小于 1 m·s⁻¹,日内温差较小(3 月 9 日的日内温差为 8℃,其余天日内温差均小于 4℃),日内连续性降雨的时段作为代表分析,如表 4 所示. 小雨时,离子质量浓度不减反增,与陈静等^[33]的研究结果不一致,可能是由于湿度与 SNA 呈正相关性,湿度增加反而助推二次转化;中雨至暴雨,对 SNA 和总离子质量浓度均有较好的清除作用,与黄炯丽等^[16]的研究结果一致;暴雨清除作用最为显著,各项清除率均超过 30%,而中雨时各项清除率均

大于大雨,可能是由于 3 月 9 日温度较高,最高温度相比 3 月 7 日高出 7℃,而温度与 SNA 呈显著负相关性,叠加温度影响促使 3 月 9 日清除率较高. 选取日累计降雨量大于 5 mm 的有效降雨日与离子浓度进行线性拟合,结果显示降雨量与各项离子浓度均呈负相关,但整体相关系数较小,与 NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 相关系数分别为 -0.013 1 和 -0.70,与 SO₄²⁻、Cl⁻ 和 K⁺ 相关系数较高,分别为 -0.210、-0.182 和 -0.368,表明降雨对离子质量浓度影响较为复杂,而非简单的线性相关,与黄炯丽等^[16]的研究结果较

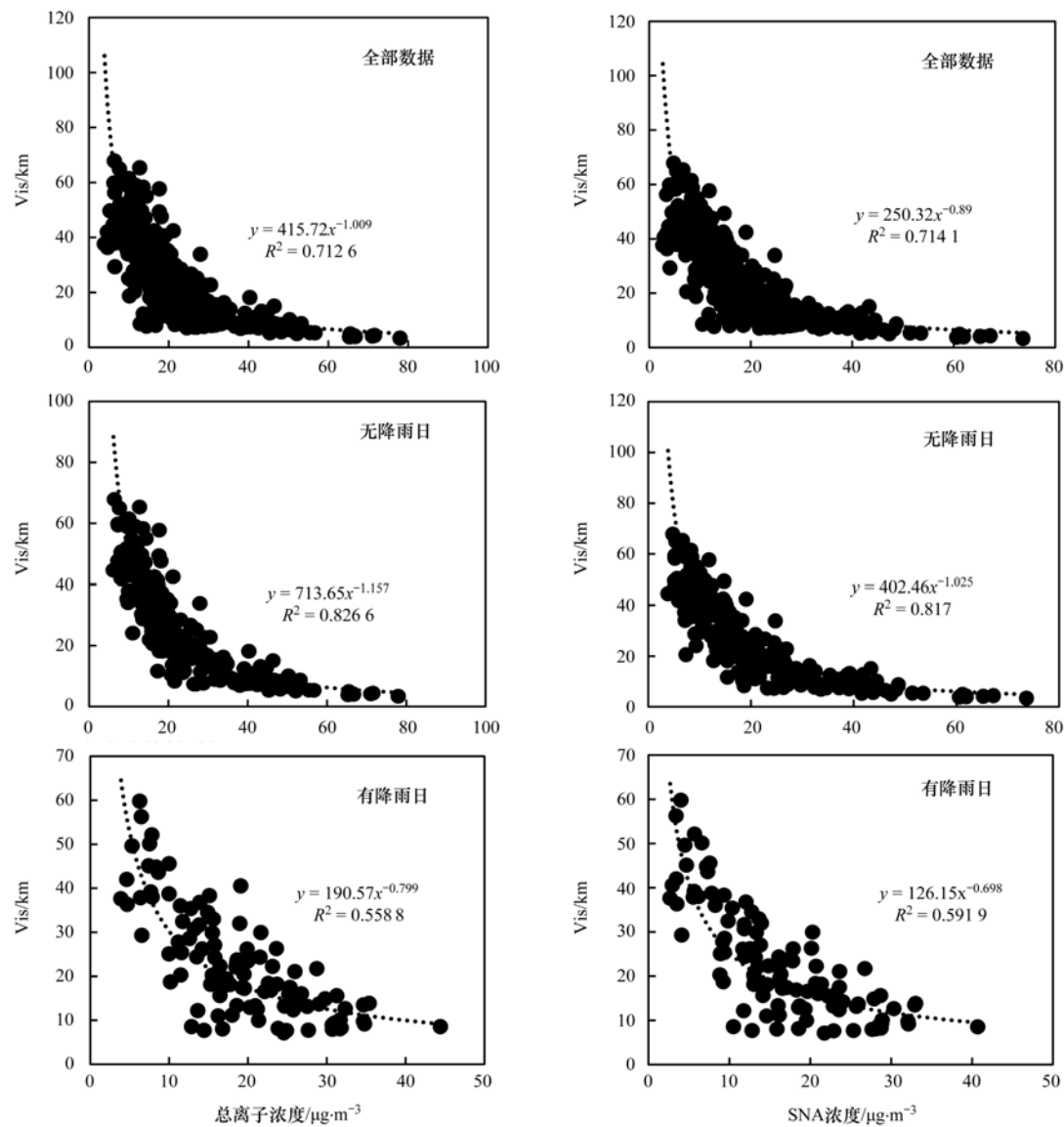


图2 水溶性离子与能见度相关性分析

Fig. 2 Correlations of water-soluble ions with visibility

表4 降雨对离子质量浓度影响/μg·m⁻³

Table 4 Mass concentrations of water-soluble ions at different rain fall totals/μg·m⁻³

日期(月-日)	类型	降雨量/mm	时段	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	SNA	总离子
02-26	小雨	5.74	降雨前	13.5	7.98	8.57	30.1	34.5
			降雨期间	11.0	8.92	7.60	27.5	30.7
			降雨后	17.5	9.61	9.12	36.2	38.5
			清除率/%	29.5	20.4	6.4	20.5	11.6
03-09	中雨	17.5	降雨前	18.3	9.58	8.95	36.8	40.3
			降雨期间	12.3	7.21	7.62	27.1	28.9
			降雨后	12.6	7.24	5.64	25.5	26.9
			清除率/%	-31.1	-24.4	-37.0	-30.8	-33.2
03-07	大雨	43.4	降雨前	11.2	4.63	4.99	20.9	23.5
			降雨期间	6.75	4.96	4.07	15.8	18.4
			降雨后	8.74	3.80	3.94	16.5	18.1
			清除率/%	-22.2	-17.9	-21.0	-21.0	-22.8
03-17	暴雨	90.8	降雨前	23.7	6.3	8.6	38.6	40.0
			降雨期间	14.8	5.6	7.1	27.5	29.1
			降雨后	11.3	4.2	4.4	19.9	21.5
			清除率/%	-52.3	-32.3	-48.8	-48.3	-46.2

为一致.

2.4 不同污染程度水溶性离子污染特征及气象因素分析

基于前文研究结果可知,气象参数对污染物浓度具有重要影响,在排放因子相对稳定的情况下,气象参数是主要影响因素.有研究表明,不同类型天气下水溶性离子污染特征存在差异^[16,33],基于气候特征,选择5种典型天气型对水溶性离子污染特征展开进一步讨论,5种典型天气型如表5所示,分别为:A型,小雨,相对湿度(RH)>75%,能见度(Vis)>10 km的清洁天;B型,无雨,RH<75%,Vis>10 km的清洁天;C型,小雨,RH>75%,Vis<10 km的轻度污染天;D型,无雨,RH<75%,Vis<10 km的轻度污染天;E型,无雨,RH<75%,Vis<10 km的中度污染天.具体各项水溶性离子质量浓度占比如图3所示.

结果表明,在5种典型天气中SNA质量浓度及

占比顺序均为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+$,与以往该站点的研究结果一致^[21],与文献[16,33]的研究结果不一致(均为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$),可能是由于本研究监测点位于城区内交通主干道,车流量较大,受机动车排放影响较大.5种典型天气中,A~E型平均温度整体呈降低趋势, NO_3^- 占比最高出现在E型中,对应为温度最低湿度较高的污染天,与前文相关性研究结果相互印证,低温高湿利于 NO_3^- 生成;而 SO_4^{2-} 占比在C~E型天气中呈轻微下降趋势,是由于气象参数与 NO_3^- 相关性更为密切, NO_3^- 质量浓度增幅更大,反向导致 SO_4^{2-} 占比轻微降低; NH_4^+ 占比无明显变化,表明其来源较为稳定; Cl^- 占比无明显变化规律,表明其来源影响因素较为复杂; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 在A和B型天气下占比突出,且在高温低湿的B型天气中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 占比稍高,表明在高温时应注意扬尘及生物质燃烧管控.

表5 典型天气型气象要素及空气质量状况
Table 5 Meteorological parameters and air quality under typical weather conditions

天气类型	平均气温 /℃	平均风速 /m·s ⁻¹	平均相对湿度 /%	平均能见度 /km	首要污染物	空气质量状况
A型:小雨,RH>75%,Vis>10 km,清洁天	21.3	1.13	80.9	24.6	PM _{2.5}	/
B型:无雨,RH<75%,Vis>10 km,清洁天	20.1	0.881	63.7	32.9	PM _{2.5}	/
C型:小雨,RH>75%,Vis<10 km,轻度污染	12.2	0.446	80.1	7.96	PM _{2.5}	轻度污染
D型:无雨,RH<75%,Vis<10 km,轻度污染	12.8	0.648	71.3	7.91	PM _{2.5}	轻度污染
E型:无雨,RH>75%,Vis<10 km,中度污染	11.5	0.553	76.9	5.97	PM _{2.5}	中度污染

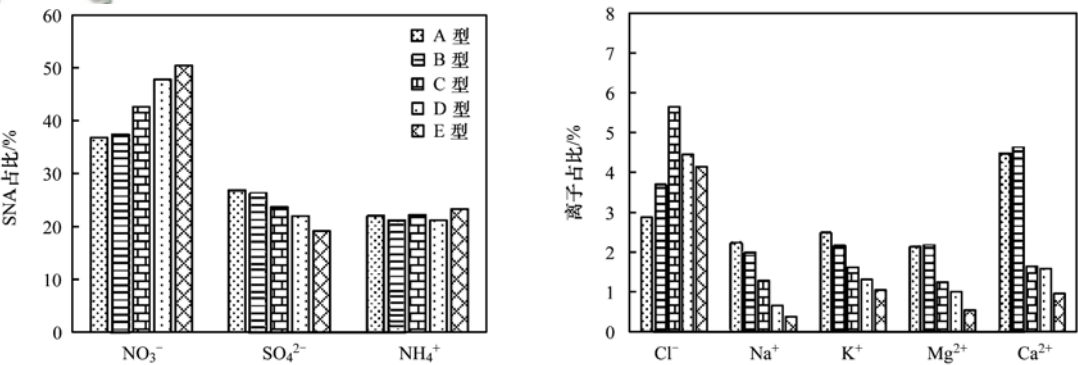


图3 不同类型天气下水溶性离子组成特征

Fig. 3 Characteristics of water-soluble ions under different weather types

2.5 二次转化机制探讨

SOR和NOR与相关参数相关性如表6所示.SOR和NOR年均值分别为0.42和0.12,SOR大于郑州^[24]和桂林^[16],低于南京^[14]和武汉^[15]等城市,NOR与桂林^[16]相当,低于郑州^[24]、南京^[14]和武汉^[15]等城市.SOR和NOR与湿度均呈正相关性,且SOR与湿度相关性更强,相关系数为0.241,表明SOR受湿度影响更大,与杨留明等^[24]的研究结果一致;与温度均呈负相关性,NOR与温度相关性更

大,相关系数为0.571,是由于 NH_4NO_3 的不稳定性导致.

SO_4^{2-} 来源主要包括气相氧化和液相氧化两种路径^[31,32],气相氧化是 SO_2 与大气中 O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 反应,液相氧化是在水汽及气溶胶表面 SO_2 与 HONO 、 H_2O_2 等氧化剂在Mn和Fe等催化剂作用下的非均相氧化反应.温度是影响气相反应的主要因素而湿度则是影响液相反应的主要因素,由相关性分析结果可知,SOR与温度和 O_3 呈显著负相关,相关系数

分别为 -0.502 和 0.235,而与湿度呈密切正相关,表明 SO_4^{2-} 来源主要为液相非均相氧化反应。

NO_3^- 来源路径主要有两种^[31, 32],白天在紫外线作用下 NO_x 被 $\cdot\text{OH}$ 等氧化为 HNO_3 ,继而发生气相或非均相反应生成 NO_3^- ;夜晚在 O_3 作用下被氧

化为 N_2O_5 ,继而在气溶胶表面发生非均相水解生成硝酸盐.从相关性结果来看,NOR 与 O_3 和温度均呈显著负相关性,相关系数分别为 -0.459 和 -0.571;而与湿度呈正相关性,相关系数为 0.202;表明夜间非均相反应为 NO_3^- 主要来源。

表 6 SOR、NOR、SO₂、NO_x、O₃、温度、湿度及风速相关性¹⁾

	SOR	NOR	SO ₂	NO _x	O ₃	温度	湿度	风速
SOR	1.00							
NOR	0.579 **	1.00						
SO ₂	-0.522 **	-0.020	1.00					
NO _x	-0.248 **	0.194 **	0.583 **	1.00				
O ₃	-0.235 **	-0.459 **	0.143 **	-0.346 **	1.00			
温度	-0.502 **	-0.571 **	0.324 **	-0.035	0.716 **	1.00		
湿度	0.241 **	0.202 **	-0.391 **	-0.055	-0.412 **	-0.083	1.00	
风速	-0.124 *	-0.270 **	-0.143 **	-0.257 **	0.208 **	0.178 **	0.064	1.00

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

2.6 气溶胶酸碱性分析

阴阳离子电荷比常被用于评价水溶性离子的中和程度以及酸碱性^[18,24].四季的 CE 和 AE 均具有良好的相关性,如图 4 所示,春、夏、秋和冬季线性相关系数分别为 0.772、0.717、0.824 和 0.906,拟合

斜率均大于 1,表明有更多的阳离子存在.由于阴离子种类的复杂性及大气中有机酸不易观测,可能是导致阳离子所带电荷偏多的原因.全年数据拟合曲线为: $y = 1.173x$, $R^2 = 0.8512$,表明整体而言成都市大气气溶胶偏弱碱性。

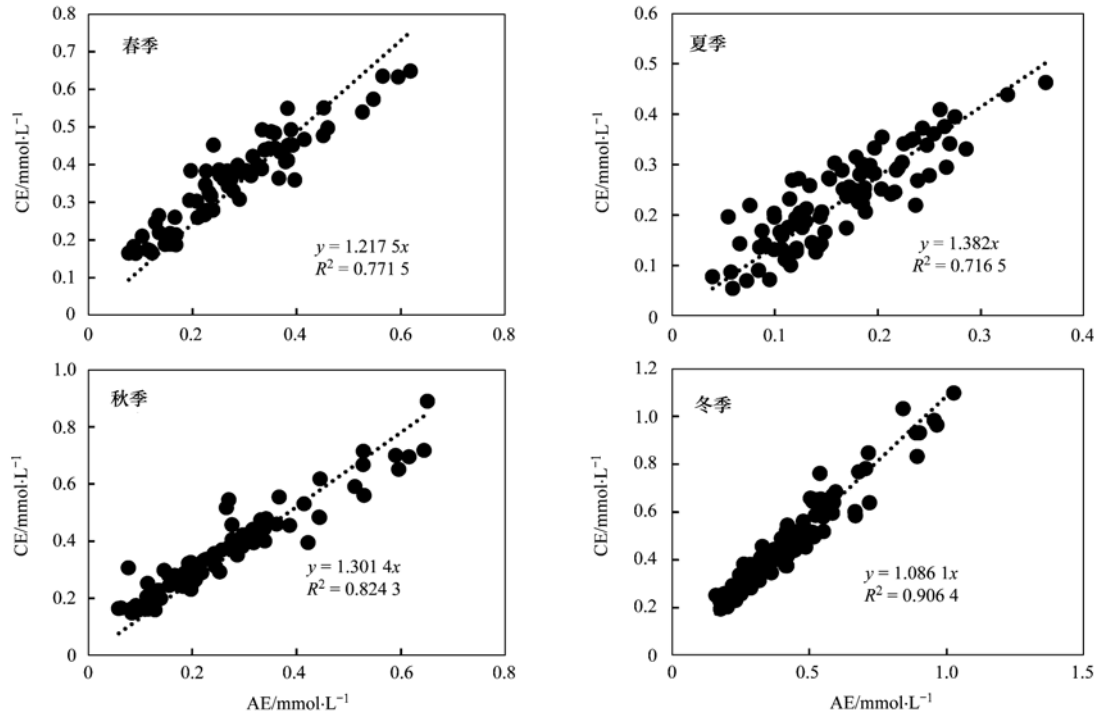


图 4 不同季节阴阳离子平衡

Fig. 4 Relationship between cations and anions in different seasons

由于 SNA 在 PM_{2.5} 中占比较大,全年平均占比为 42.4%,而其他离子组分质量浓度占比较低,对气溶胶酸度影响较小,SNA 则是对气溶胶酸度影响较大的主要离子,因此可通过 NR 来探讨气溶胶酸性^[32].NR 计算公式如下:

$$\text{NR} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{18} \bigg/ \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{48} + \frac{[\text{NO}_3^-]}{62} \right)$$

一般认为 $\text{NR} > 1$ 时,气溶胶呈碱性, $\text{NR} < 1$ 时,气溶胶呈酸性.不同季节 NR 值如图 5 所示,四季 NR 值均大于 1,NR 年均值为 1.1,表明气溶胶呈弱

碱性. 由于铵盐稳定顺序为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{NH}_4\text{Cl}$, 大气中 NH_4^+ 会优先于 SO_4^{2-} 结合, 其次再与 NO_3^- 、 Cl^- 结合. 有研究表明^[11], 当 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 摩尔当量浓度比值大于 0.75 时, 大气为富氨状态, 反之为贫氨. 对全年 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 摩尔当量浓度进行线性拟合, 曲线为: $y = 2.4581x$, $R^2 = 0.7543$, 斜率大于 0.75, 表明大气为富氨状态. 对全年 NH_4^+ 与 $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 摩尔当量浓度进行线性拟合, 曲线为: $y = 0.9392x$, $R^2 = 0.9333$, 假设 NH_4^+ 首先用于完全将 SO_4^{2-} 中和, 表明 NO_3^- 不能完全被中和, 二次离子主要存在形式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 .

成都市气溶胶为弱碱性, 与北京市^[1] 和黄石市^[30] 等研究结果不一致, 与桂林市^[16] 研究结果一致. 离子平衡方法探讨气溶胶酸碱性过程中, 由于忽略了大气中有机酸及其他类阴离子的影响, 导致对气溶胶酸度的探究存在不确定性, 这也是导致本研究结果与其他城市存在差异的主要原因.

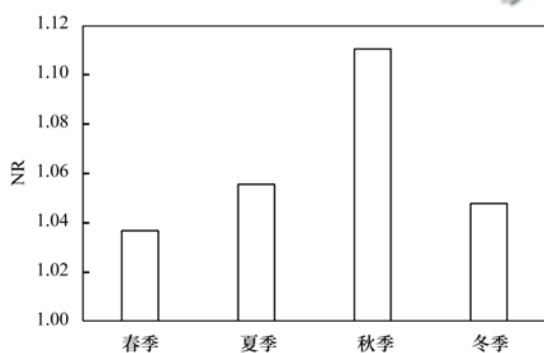


图 5 不同季节 NR 值

Fig. 5 NR in different seasons

3 结论

(1) 观测期间 MARGA 监测的 $\text{PM}_{2.5}$ 中 8 种水溶性离子总质量浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度变化保持一致, 总水溶性离子浓度为 $(23.1 \pm 13.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比为 48.6%, 各水溶性离子质量浓度大小顺序依次为: NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Na^+ , 其中 SNA 年均质量浓度为 $(20.2 \pm 12.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在总水溶性离子中占比为 87.2%, 是成都市 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组成成分.

(2) 成都市总水溶性离子质量浓度季节变化特征为: 冬季 > 春季 ≈ 秋季 > 夏季, 逐月变化呈“U”型, 1 月和 12 月浓度最高, 6~8 月浓度最低. 受站点周边地铁建设的影响, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 质量浓度在 6 月最高, 其余离子逐月变化趋势与总离子一致.

(3) 无论有无降雨能见度均随水溶性离子质量浓度的增加呈幂函数递减规律, 且 SNA 是首要影响因素. 降小雨对水溶性离子不具备清除作用, 反而导

致浓度增加, 而中雨及以上时清除作用显著.

(4) 不同类型天气下, NO_3^- 占比均最大. NO_3^- 占比最大出现于无雨的低温高湿污染天; NH_4^+ 占比在不同类型天气中无明显变化; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在高温低湿的清洁天占比最大, 应注意扬尘源管控.

(5) SNA 在 0.01 水平上具有显著相关性 (相关系数 > 0.70), 表明二次离子产生机制以及在大气中的演变过程具有较高的相似性. SOR 和 NOR 年均值分别为 0.42 和 0.12, 与温度均呈负相关, 与湿度均呈正相关, 其中湿度对 SOR 影响大于对 NOR 的影响, 而温度对 NOR 影响更强. 此外, SOR 和 NOR 还与 O_3 呈显著负相关, 表明 SO_4^{2-} 来源主要为液相非均相氧化反应, NO_3^- 来源主要为夜间非均相氧化反应.

(6) CE/AE 年均值为 1.2, NR 年均值为 1.1, 表明气溶胶整体呈弱碱性. 成都市大气环境处于富氨状态, SNA 存在形式主要为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 .

参考文献:

- [1] Hu G Y, Zhang Y M, Sun J Y, et al. Variability, formation and acidity of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing based on the semi-continuous observations[J]. Atmospheric Research, 2014, **145-146**: 1-11.
- [2] Tadano Y S, Borillo G C, Godoi A F L, et al. Gaseous emissions from a heavy-duty engine equipped with SCR aftertreatment system and fuelled with diesel and biodiesel: assessment of pollutant dispersion and health risk[J]. Science of the Total Environment, 2014, **500-501**: 64-71.
- [3] 程玉婷, 王格慧, 孙涛, 等. 西安冬季非灰霾天与灰霾天 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性有机氮污染特征比较[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2468-2476.
- [4] Cheng Y T, Wang G H, Sun T, et al. Characteristics of water-soluble organic nitrogen of $\text{PM}_{2.5}$ in Xi'an during wintertime non-haze and haze periods[J]. Environmental Science, 2014, **35**(7): 2468-2476.
- [5] 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.
- [6] 张敬巧, 王涵, 胡君, 等. 本溪市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子季节性变化特征及来源分析[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(2): 246-252.
- [7] Zhang J Q, Wang H, Hu J, et al. Seasonal variation and source analysis of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Benxi City[J]. Research of Environmental Science, 2019, **32**(2): 246-252.
- [8] 林昕, 曹芳, 翟晓瑶, 等. 中国典型城市冬季大气细颗粒物水溶性离子特征及来源分析[J]. 生态环境学报, 2019, **28**(2): 307-315.
- [9] Lin X, Cao F, Zhai X Y, et al. Characterization and sources of water soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ in winter in typical cities of China[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2019, **28**(2): 307-315.
- [10] 薛国强, 朱彬, 王红磊. 南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1633-

- 1643.
- Xue G Q, Zhu B, Wang H L. Size distributions and source apportionment of soluble ions in aerosol in Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1633-1643.
- [8] 李曼. 上海市 PM_{2.5} 中水溶性有机组分的组成特征、季节变化及来源解析[D]. 上海: 上海大学, 2013.
- [9] 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.
- 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.
- [10] 吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 等. 杭州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献[J]. *环境科学*, 2017, **38**(7): 2656-2666.
- Wu D, Lin S L, Yang H Q, *et al.* Pollution characteristics and light extinction contribution of water-soluble ions of PM_{2.5} in Hangzhou[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(7): 2656-2666.
- [11] 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.
- [12] 李礼, 翟崇治, 王军, 等. 重庆市主城区大气水溶性离子在线观测分析[J]. *中国环境监测*, 2017, **33**(5): 22-27.
- Li L, Zhai C Z, Wang J, *et al.* Online detection and analysis of atmospheric water-soluble Ions in Chongqing urban area [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, **33**(5): 22-27.
- [13] 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.
- [14] 刘安康, 王红磊, 陈魁, 等. 南京市一次霾污染过程中水溶性离子分布特征[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(5): 1793-1803.
- Liu A K, Wang H L, Chen K, *et al.* Distribution characteristics of water-soluble ions during a haze pollution process in Nanjing [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(5): 1793-1803.
- [15] 操文祥, 陈楠, 田一平, 等. 武汉地区秋冬季清洁与重污染过程的水溶性离子特征研究[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(1): 82-88.
- Cao W X, Chen N, Tian Y P, *et al.* Characteristic analysis of water-soluble ions during clean and heavy pollution processes in autumn and winter in Wuhan[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(1): 82-88.
- [16] 黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 等. 基于高分辨率 MARGA 分析桂林市 PM_{2.5} 水溶性离子特征[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(4): 1390-1404.
- Huang J L, Chen Z M, Mo Z Y, *et al.* Analysis of characteristics of water-soluble ions in PM_{2.5} in Guilin based on the MARGA [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(4): 1390-1404.
- [17] 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.
- 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.
- [18] 廖碧婷, 吴兑, 常越, 等. 广州地区 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 与相关气体污染特征研究[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(6): 1551-1559.
- Liao B T, Wu D, Chang Y, *et al.* Characteristics of particulate SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ and related gaseous pollutants in Guangzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(6): 1551-1559.
- [19] 陈慧忠. 基于高时间分辨率 MARGA 数据分析珠三角地区气溶胶的特征[D]. 北京: 中国气象科学研究院, 2013.
- [20] 李友平, 周洪, 张智胜, 等. 成都市城区 PM_{2.5} 中二次水溶性无机离子污染特征[J]. *环境科学*, 2014, **35**(12): 4439-4445.
- Li Y P, Zhou H, Zhang Z S, *et al.* Pollution characteristics of secondary water-soluble inorganic ions of PM_{2.5} in urban Chengdu, China [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(12): 4439-4445.
- [21] 袁小燕, 朱羽蒙, 廖瑞雪, 等. 成都市重污染期间 PM_{2.5} 中水溶性离子特征分析[J]. *四川环境*, 2017, **36**(S1): 28-31.
- Yuan X Y, Zhu Y M, Liao R X, *et al.* Water-soluble ions characteristics of fine particulate matter during heavy pollution period in Chengdu [J]. *Sichuan Environment*, 2017, **36**(S1): 28-31.
- [22] 陶月乐, 李亲凯, 张俊, 等. 成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4034-4043.
- Tao Y L, Li Q K, Li J, *et al.* Seasonal variations in particle size distribution and water-soluble ion composition of atmospheric particles in Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4034-4043.
- [23] 张彩艳, 吴建会, 张普, 等. 成都市冬季大气颗粒物组成特征及来源变化趋势[J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(7): 782-789.
- Zhang C Y, Wu J H, Zhang P, *et al.* Particulate composition and source apportionment trends in winter in Chengdu [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(7): 782-789.
- [24] 杨留明, 王申博, 郝祺, 等. 郑州市 PM_{2.5} 中水溶性离子特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(7): 2977-2984.
- Yang L M, Wang S B, Hao Q, *et al.* Characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(7): 2977-2984.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Zhang X Y, Cao J J, Li L M, *et al.* Characterization of atmospheric aerosol over Xi'an in the south margin of the Loess Plateau, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(26): 4189-4199.

- [30] 郑敬茹, 瞿厚淑, 付山, 等. 黄石市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子浓度特征及来源分析[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(7): 1170-1178.
- Zheng J R, Zhai H S, Fu S, *et al.* Characteristics and source analysis of water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Huangshi City [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(7): 1170-1178.
- [31] Gao Y, Arimoto R, Duce R A, *et al.* Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China sea [J]. Journal of Geophysical Research, 1996, **101** (D7): 12601-12611.
- [32] Kerminen V M, Hillamo R, Teinilä K, *et al.* Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples; implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(31): 5255-5265.
- [33] 陈静, 杨鹏, 韩军彩, 等. 基于高分辨率 MARGA 数据分析石家庄 $\text{PM}_{2.5}$ 成分谱特征[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(9): 2594-2604.
- Chen J, Yang P, Han J C, *et al.* Analysis of $\text{PM}_{2.5}$ spectrum characteristics in Shijiazhuang based on high resolution MARGA data[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(9): 2594-2604.
- [34] He Q S, Yan Y L, Guo L L, *et al.* Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ionic species in $\text{PM}_{2.5}$ in Taiyuan city, China [J]. Atmospheric Research, 2017, **184**: 48-55.

环境科学

CONTENTS

Characterization of Two Heavy Pollution Episodes in Tianjin in 2020	XIAO Zhi-mei, XU Hong, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (3879)
Analysis of Characteristics of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Chengdu Based on the MARGA	YIN Han-mei, CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, <i>et al.</i> (3889)
Seasonal Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} in Suqian City	MA Hong-lu, ZHAO Xin, LU Jian-gang, <i>et al.</i> (3899)
Characterization and Size Distribution of Carbonaceous Aerosols at Mountain Dinghu	LI An-na, WEN Tian-xue, HUA Wei, <i>et al.</i> (3908)
Characteristics and Source Apportionment of Carbon Components in Road Dust in Anshan	LIN Zi, JI Ya-qin, LIN Yu, <i>et al.</i> (3918)
Spectral Characteristics and Source Analysis of WSOC of PM _{2.5} in Winter of Xi'an	YANG Yi, ZHANG Ya-nan, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (3924)
Observation of Aerosol Optical Properties and New Particle Formation in the Yangtze River Delta	DU Ying-ying, CHEN Jun, ZHANG Jia-luo, <i>et al.</i> (3932)
Component Characteristics and Source Appointment of Volatile Organic Compounds in Lianyungang City	CUI Jin-meng, WANG Ti-jian, LI Qiu-tong, <i>et al.</i> (3941)
Seasonal Pollution Characteristics and Analysis of the Sources of Atmospheric VOCs in Chengdu Urban Area	WANG Cheng-hui, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3951)
Ozone Sensitivity Analysis and Emission Controls in Dezhou in Summer	YAN Ru-sha (3961)
Inventory and Distribution Characteristics of China's Thermal Power Emissions Under Ultra-Low Reconstruction	QU Jia-bao, WANG Peng, BO Xin, <i>et al.</i> (3969)
Establishment and Spatial Distribution of Anthropogenic Ammonia Emission Inventory in Zhejiang Province	ZHAO Rui-dong, YU Xing-na, HOU Xin-hong, <i>et al.</i> (3976)
Evaluation and Screening of Dioxin Control Technology in Waste Incineration Flue Gas	ZHAO Si-lan, XI Peng-fei, GUO Feng-yan, <i>et al.</i> (3985)
Characteristics of Stable Isotopes and Moisture Sources of Two Typical Precipitation Events in Lanzhou City	HAN Ting-ting, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, <i>et al.</i> (3993)
Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of the Surface Water in Ranwu Lake Basin	ZHANG Tao, WANG Ming-guo, ZHANG Zhi-yin, <i>et al.</i> (4003)
Chemical Evolution and Formation Mechanism of Groundwater in Hetao Irrigation Area	CUI Jia-qi, LI Xian-yue, SHI Hai-bin, <i>et al.</i> (4011)
Chemical Characteristics of Groundwater and Material Sources Analysis in Shiqi River Basin	LI Xiao, YU Shi, LI Liang, <i>et al.</i> (4021)
Spatial-temporal Variations and Driving of Nitrogen and Phosphorus Ratios in Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	JI Peng-fei, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (4030)
Spatiotemporal Variations in Nutrient Loads in River-lake System of Changdang Lake Catchment in 2016-2017	LI Xin-yan, LI Heng-peng, JIANG San-yuan, <i>et al.</i> (4042)
Influence of <i>Potamogeton crispus</i> on Lake Water Environment and Phytoplankton Community Structure	KANG Li-juan, XU Hai, ZOU Wei, <i>et al.</i> (4053)
Phylogenetic Processes and Key Driving Factors of Bacterial Communities in Jinze Reservoir	LIU Ming-kun, TONG Jun, ZHU Hui-feng, <i>et al.</i> (4062)
Distribution Characteristics of Per-/polyfluoralkyl Substances in River Sediments Around Typical Fluorine Industrial Parks	SUN Lin-ting, ZHAO Zhen, TANG Jian-hui (4069)
Microplastics-Induced Shifts of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in River Water	ZHOU Xin-yuan, WANG Yan-zi, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4076)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Lianhua Reservoir	LIAO Jie, WEI Xiao-qin, XIAO Yan-qin, <i>et al.</i> (4081)
Intraspecific Variation in Growth and Alkaline Phosphatase Activity of <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> Strains in Response to Different Phosphorus Concentrations and Sources	YE Jin-mei, ZHAO Li, LUO Xu, <i>et al.</i> (4088)
Simulation of Water Quality Response of Guishui River Wetland Plants and Water Diversion	LI Ya-juan, DU Yan-liang, BI Er-ping, <i>et al.</i> (4095)
Performance Assessment of Field-scale Dry Grass Swale with Shallow Substrate Layer	ZHANG Jia-wei, LI Tian, ZHANG Ting-xiu (4105)
Transition of Particulate Pollutant in the Parcel-based Catchment of Sponge City	LI Jia, XIE Wen-xia, JIANG Zhi-hui, <i>et al.</i> (4113)
Adsorption of Sb(V) in Water by Natural Pyrite: Performance and Mechanism	SHI Song, WU Qian-yuan, LI Xin-zheng, <i>et al.</i> (4124)
Treatment of Wastewater Containing Naphthalene Sulfonic Acid by Persulfate Oxidation	ZHANG Jin-men, LU Jun, LIU Xiao-chen, <i>et al.</i> (4133)
Effect of Temperature on Performance and Microbial Community Structure of Anaerobic Biofilter-Treated Domestic Wastewater	LIU Zhi-bin, LIU Xiu-hong, ZHOU Tong, <i>et al.</i> (4141)
Start-up and Optimization of Denitrifying Phosphorus Removal in ABR-MBR Coupling Process	MIAO Xin-nian, WANG Qian, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (4150)
Adaptability of Completely Autotrophic Nitrogen Removal over Granular Sludge to Low-Strength at Low Temperature	LIU Yu-xin, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4161)
Discussion on Key Issues of Geochemical Monitoring of Soil Heavy Metal in Xiongan New District	GUO Zhi-juan, ZHOU Ya-long, YANG Zheng, <i>et al.</i> (4169)
Quantitative Assessment of Human Health Risks Based on Soil Heavy Metals and PAHs Sources: Take a Polluted Industrial Site of Beijing As an Example	WU Zhi-yuan, ZHANG Li-na, XIA Tian-xiang, <i>et al.</i> (4180)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals at Township Scale in the High Background of Heavy Metals, Southwestern, China	ZHANG Fu-gui, PENG Min, WANG Hui-yan, <i>et al.</i> (4197)
Potential of Accumulation and Application of Dominant Plants in Lanping Lead-zinc Mine, Yunnan Province	ZHANG Long, ZHANG Yun-xia, SONG Bo, <i>et al.</i> (4210)
Key Growth Stage of Pb Accumulation in Rice Through a Hydroponic Experiment with Pb Stress	HU Yu-dan, ZHOU Hang, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (4218)
Effect of Nutrient Regulation and Control on Cd Accumulation Efficiency of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Field Conditions	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i> (4226)
Effects of <i>Eucalyptus</i> Branches Biochar Application on Soil Physicochemical Properties of Acidified Soil in a <i>Eucalyptus</i> plantation in Northern Guangxi	DAUN Chun-yan, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (4234)
Dynamic Effects of Direct Returning of Straw and Corresponding Biochar on Acidity, Nutrients, and Exchangeable Properties of Red Soil	YANG Cai-di, LU Sheng-gao (4246)
Different Responses of Soil Microbial Community Structure to Irrigation with Treated Wastewater from Domestic and Industrial Sources	WANG Yan, CHENG Dong-hui, TAN Wen-bing, <i>et al.</i> (4253)
Effects of Manure and Organic Fertilizer Application on Soil Microbial Community Diversity in Paddy Fields	LI Peng, WU Jian-qiang, SHA Chen-yan, <i>et al.</i> (4262)
Effects of Land Use Changes on Soil Bacterial Community Diversity in the Riparian Wetland Along the Downstream of Songhua River	ZHANG Tuo, XU Fei, HUAI Bao-dong, <i>et al.</i> (4273)
Response of Soil Bacterial Community Structure to Precipitation Change in Grassland of Loess Plateau	LI Na, WANG Bao-rong, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (4284)
Effect of Land-use on Soil Fungal Community Structure and Associated Functional Group in Huixian Karst Wetland	CHENG Yue-yang, JIN Zhen-jiang, WANG Xiao-tong, <i>et al.</i> (4294)
Interactions of Fungi Community and Relationship with the Carbon Structure in Arable Mollisols with Gradient Organic Matter Content	SHANG Qiu-tong, HUANG Rui-lin, NI Hao-wei, <i>et al.</i> (4305)
Diversity of Soil Eukaryotic Microbes in Different Succession Stages in Maolan Karst Forest of Guizhou	WANG Xian, LONG Jian, LI Juan, <i>et al.</i> (4314)
Adsorption of Cadmium and Arsenic by Corn Stalk Biochar Solidified Microorganism	LIU Yu-ling, ZHU Hu-cheng, PENG Ou, <i>et al.</i> (4322)
Mechanism of Inorganic Nitrogen Transformation and Identification of Nitrogen Sources in Water and Soil	LIANG Xing, SUN Li-qun, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4333)