

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.10
第41卷 第10期

目次

青岛春节期间大气污染特征及烟花燃放一、二次贡献分析 方天歌, 姚小红, 孟赫, 陈春强 (4345)

基于在线观测的天津市 PM_{2.5} 污染特征及来源解析 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 元洁, 唐邈, 杨宁, 郑乃源, 陈魁 (4355)

2017~2018年北京大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子特征 李欢, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4364)

北京南部城区 PM_{2.5} 中碳质组分特征 董贵明, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4374)

成都市冬季3次灰霾污染过程特征及成因分析 冯小琼, 陈军辉, 尹寒梅, 徐雪梅, 熊文朋, 梅林德, 钱骏, 刘政 (4382)

南京北郊黑碳气溶胶分布特征及来源 谢锋, 林煜棋, 宋文怀, 鲍孟盈, 章炎麟 (4392)

2019年10~12月京津冀及周边“2+26”城市重污染减排效果评估 朱媛媛, 高愈霄, 汪巍, 鲁宁, 许荣, 刘冰, 李健军 (4402)

保定市大气污染变化趋势及特征 苟银寅, 张凯, 李金娟, 吕文丽, 竹双, 黎洁, 何珊珊, 郑悦, 支敏康 (4413)

郑州市 VOCs 组分排放清单及其臭氧生成潜势 卢轩, 张瑞芹, 韩跃钢 (4426)

郑州市少数民族运动会期间 O₃ 及 VOCs 污染特征的演变和评估 赵金帅, 于世杰, 王楠, 马双良, 王维思, 尹沙沙, 李一丹, 张栋, 张瑞芹 (4436)

我国木器涂料及汽车涂料中挥发性有机物特征 柯云婷, 孙宇航, 成海荣, 刘锐源, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (4446)

典型脱硫工艺对燃煤锅炉烟气颗粒物的影响 张进生, 吴建会, 吕瑞鹤, 宋丹林, 黄凤霞, 张裕芬, 冯银厂 (4455)

不同居民燃煤炉具大气污染物排放差异性及其减排分析 张熠晨, 薛陈利, 刘杰, 钟连红, 薛亦峰 (4462)

天津市2017年移动源高时空分辨率排放清单 刘庚, 孙世达, 孙露娜, 金嘉欣, 房键旭, 宋鹏飞, 王婷, 吴琳, 毛洪钧 (4470)

四川省基于第二次污染源普查数据的人为源大气污染源排放清单及特征 徐晨曦, 陈军辉, 李媛, 何敏, 冯小琼, 韩丽, 刘政, 钱骏 (4482)

抗大气复合污染的城市森林植物初步筛选 李品, 卫妍妍, 冯兆忠 (4495)

宝鸡市绿植叶片重金属空间分布及污染特征 张军, 梁青芳, 高煜 (4504)

潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估 秀措, 王尘辰, 吕永龙, 陆轶峰, 王聪, 张梦, 曹祥会 (4514)

泉州山美水库及入库河流沉积物中多溴二苯醚的时空分异和降解分析 韩文亮, 刘豫, 冯凯文 (4525)

长江上游典型山地农业小流域浅层地下水硝态氮时空变异特征及影响因素 江南, 周明华, 李红, 李子阳, 章熙峰, 朱波 (4539)

沱江流域典型农业小流域氮和磷排放特征 王宏, 徐娅玲, 张奇, 林超文, 翟丽梅, 刘海涛, 蒲波 (4547)

基于 DPeRS 模型的海河流域面源污染潜在风险评估 冯爱萍, 王雪蕾, 徐逸, 黄莉, 吴传庆, 王昌佐, 王洪亮 (4555)

降水空间异质性和非点源关键源区识别面积变化的影响 高晓曦, 左德鹏, 马广文, 徐宗学, 胡小红, 李佩君 (4564)

硅藻群落指示的近50年来大理西湖湖泊生态系统演变规律 张晨雪, 徐敏, 董一凡, 王荣, 方凤满 (4572)

海陆交互带土壤及河流沉积物中镉含量及形态分布特征 王芳婷, 陈植华, 包科, 赵信文, 孟宪萌, 黄长生 (4581)

内蒙古河套灌区排水干沟微塑料赋存特征及质量估算 王志超, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 杨建林, 秦一鸣, 李河 (4590)

透水/不透水格局特征对汇水单元径流污染的影响 姜智绘, 廖云杰, 谢文霞, 李佳, 房志达, 赵洪涛, 李叙勇 (4599)

铁铜双金属有机骨架 MIL-101(Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能 梁贺, 刘锐平, 安晓强, 刘会娟 (4607)

纳米 Cu⁰@Fe₃O₄ 活化 PMS 降解对-硝基苯酚的协同反应机制 石清清, 蒲生彦, 杨犀 (4615)

紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制 余韵, 陆金鑫, 吕贞, 彭明国, 徐彬煜, 杜尔登, 郑璐 (4626)

污水生物处理工艺低温下微生物种群结构 尚越飞, 王申, 宗倪, 杜海洲, 张鑫, 齐焱, 杨敏 (4636)

不同 DN 与 PN-ANAMMOX 耦合工艺处理中晚期垃圾渗滤液的微生物群落分析 陆明羽, 李祥, 黄勇, 殷记强, 方文焯 (4644)

全程自养颗粒污泥快速启动及混合营养型脱氮性能分析 齐泽坤, 王建芳, 钱飞跃, 刘雨馨, 乔伟, 李小蝶 (4653)

不同低碳氮比废水中好氧颗粒污泥的长期运行稳定性 袁强军, 张宏星, 陈芳媛 (4661)

潮土细菌及真菌群落对化肥减量配施有机肥和秸秆的响应 吴宪, 王蕊, 胡荷, 修伟明, 李刚, 赵建宁, 杨殿林, 王丽丽, 王欣奕 (4669)

不同轮作模式下作物根际土壤养分及真菌群落组成特征 孙倩, 吴宏亮, 陈阜, 康建宏 (4682)

酒糟生物炭短期施用对贵州黄壤氮素有效性及细菌群落结构多样性的影响 张萌, 刘彦伶, 魏全全, 苟久兰 (4690)

稻油不同轮作模式对农田甲烷和氧化亚氮排放的影响 陈友德, 赵杨, 高杜娟, 罗先富, 崔婷, 童中权, 吴家梅 (4701)

解淀粉芽孢杆菌生物有机肥防控土壤氮挥发 杨亚红, 薛莉霞, 孙波, 张宝, 庄绪亮, 庄国强, 白志辉 (4711)

外源磷对镉胁迫下水稻生长及镉累积转运的影响 霍洋, 仇银燕, 周航, 胡雨丹, 邓鹏辉, 魏宾纭, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (4719)

水稻不同生育期 As 胁迫下 As 累积关键生育期 邓鹏辉, 蔡雅琴, 周航, 刘雅, 杨文俊, 辜娇峰, 廖柏寒 (4726)

铅锌矿区玉米中重金属污染特征及健康风险评价 周艳, 王金忠, 李群, 黄剑波, 张胜田, 龙涛, 邓绍坡 (4733)

浙江省台州市电子垃圾拆解地多溴联苯醚浓度水平分布特征和迁移趋势 魏抱楷, 柳晨, 王英, 金军 (4740)

重庆市酉阳县南部农田土壤重金属污染评估及来源解析 王锐, 邓海, 严明书, 何忠库, 周皎, 梁绍标, 曾琴琴 (4749)

重庆市畜禽粪便及菜田土壤中四环素类抗生素生态风险评价 彭秋, 王卫中, 徐卫红 (4757)

《环境科学》征订启事 (4435) 《环境科学》征稿简则 (4445) 信息 (4606, 4625, 4732)

2017 ~ 2018 年北京大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子特征

李欢¹, 唐贵谦², 张军科^{1*}, 刘琴¹, 闫广轩³, 程萌田², 高文康², 王迎红², 王跃思²

(1. 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 611756; 2. 中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理与大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 3. 河南师范大学环境学院, 黄淮水环境污染与防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室, 新乡 453007)

摘要: 为探究近年来北京市空气质量持续改善过程中 PM_{2.5} 及其中水溶性无机离子 (WSIIs) 特征, 于 2017 ~ 2018 年在北京城区进行了连续 1 a 的 PM_{2.5} 样品采集, 对其中 9 种主要 WSIIs 进行了全面分析. 结果表明, 北京市 PM_{2.5} 年均浓度为 (77.1 ± 52.1) μg·m⁻³, 最高和最低值分别出现在春季 [(102.9 ± 69.1) μg·m⁻³] 和夏季 [(54.7 ± 19.9) μg·m⁻³]. WSIIs 年均浓度为 (31.7 ± 30.1) μg·m⁻³, 对 PM_{2.5} 贡献比例为 41.1%, 季节贡献特征为: 秋季 (45.9%) > 夏季 (41.9%) > 春季 (39.9%) ≥ 冬季 (39.2%). SNA 是 WSIIs 的重要组成, 春、夏、秋和冬季在总 WSIIs 中的占比分别可达 86.0%、89.5%、74.6% 和 73.0%. 随温度升高, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 分别呈现出了先升高后降低以及波动性升高的趋势; 而当相对湿度低于 90% 时, 2 种离子浓度均随相对湿度增加而升高, 反映了光化学和液相过程对 2 种离子组分的贡献差异. 随污染加重, WSIIs 整体贡献比例大幅升高, 且各类 WSIIs 演化特征各异, 其中, NO₃⁻ 浓度和贡献均持续升高, 而 SO₄²⁻ 和各类源自扬尘的离子组分 (Mg²⁺、Ca²⁺ 和 Na⁺) 贡献降低. 观测期间 WSIIs 主要来源包括二次转化、燃烧源和扬尘源, 对燃煤和机动车的管控是其减排的重要途径. 后向轨迹分析表明, 源自北京市南部和西部的的气团对应着较高的 PM_{2.5} 浓度和 WSIIs 占比, 且二次离子贡献显著; 而源自西北和北部的气团对应的 PM_{2.5} 浓度和 WSIIs 占比则较低, 但 Ca²⁺ 贡献较高.

关键词: PM_{2.5}; 水溶性无机离子; 季节特征; 演化特征; 源解析; 北京

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)10-4364-10 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202003303

Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM_{2.5} in Beijing During 2017-2018

LI Huan¹, TANG Gui-qian², ZHANG Jun-ke^{1*}, LIU Qin¹, YAN Guang-xuan³, CHENG Meng-tian², GAO Wen-kang², WANG Ying-hong², WANG Yue-si²

(1. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory of Environmental Pollution Control, School of Environment, Henan Normal University, Xinxing 453007, China)

Abstract: To explore the characteristics of water-soluble inorganic ions (WSIIs) in PM_{2.5} during the process of continuous improvement of air quality in Beijing in recent years, a continuous collection of PM_{2.5} sample campaign was conducted in Beijing from 2017 to 2018. The PM_{2.5} mass concentration and WSIIs were then determined. The results showed that the average concentration of PM_{2.5} in Beijing was (77.1 ± 52.1) μg·m⁻³, with the highest and lowest values during spring [(102.9 ± 69.1) μg·m⁻³] and summer [(54.7 ± 19.9) μg·m⁻³], respectively. The average concentration of WSIIs was (31.7 ± 30.1) μg·m⁻³, accounting for 41.1% of the PM_{2.5} mass, and the seasonal contributions were: autumn (45.9%) > summer (41.9%) > spring (39.9%) ≥ winter (39.2%). SNA was an important component of the WSIIs that accounted for 86.0%, 89.5%, 74.6%, and 73.0% of the total WSIIs during spring, summer, autumn, and winter, respectively. With an increase in temperature, the concentration of NO₃⁻ increased initially and then decreased, while the concentration of SO₄²⁻ increased. When the relative humidity was less than 90%, the concentrations of both NO₃⁻ and SO₄²⁻ increased with an increase in relative humidity. With the aggravation of pollution, the overall contribution of WSIIs in PM_{2.5} increased significantly, and the evolution characteristics of different ions were different. Among them, the concentration and contribution of NO₃⁻ continued to increase, while the contributions of SO₄²⁻ and the ions from dust (Mg²⁺, Ca²⁺, and Na⁺) decreased. During the observation period, the primary sources of WSIIs were secondary conversion, combustion source, and dust. The control of coal combustion and motor vehicles is critical to reduce the emission of WSIIs. The backward trajectory analysis showed that the air masses from the south and west of Beijing corresponded to the high PM_{2.5} concentration and proportion of WSIIs, and the contribution of secondary ions was significant. However, the concentrations and proportions of the air masses from the northwest

收稿日期: 2020-03-30; 修订日期: 2020-04-26

基金项目: 四川省科技计划重点研发项目(2019YFS0476); 国家自然科学基金项目(41805095); 北京市重大科技项目(Z181100005418014); 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0101)

作者简介: 李欢(1996 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气灰霾形成机制, E-mail: 751566146@qq.com

* 通信作者, E-mail: zhangjunke@home.swjtu.edu.cn

and north were relatively low, but the contribution of Ca²⁺ was high.

Key words: PM_{2.5}; water-soluble inorganic ions; seasonal characteristics; evolution characteristics; source apportionment; Beijing

PM_{2.5} (即空气动力学当量直径小于或等于 2.5 μm 的颗粒物) 是影响我国诸多城市大气环境质量的重要物种, 也是引发灰霾污染的关键组分, 其对人体健康^[1]、大气能见度^[2] 以及气候环境^[3] 具有重要影响. 北京市作为我国首都, 长期以来受到灰霾污染的严重影响. 近年来, 随着一系列污染控制措施和政策(如《大气污染防治行动计划》) 的实施, 北京市 PM_{2.5} 减排显著, 如 Chen 等^[4] 的研究发现, 从 2013~2018 年, 北京市年均 PM_{2.5} 质量浓度从 89.5 μg·m⁻³ 下降到 51.0 μg·m⁻³, 且重污染天 (PM_{2.5} > 150 μg·m⁻³) 从 58 d 下降到 15 d. 然而, 该浓度水平依然高于我国国家环境空气质量二级标准 (NAAQS-II) (年均 35 μg·m⁻³) 及 WHO 指导标准 (年均 10 μg·m⁻³). 可见, 还需对北京市大气 PM_{2.5} 进一步减排才能满足公众健康生活的需求.

作为 PM_{2.5} 的重要化学组成, 水溶性无机离子 (WSIIs) 通常可占其质量的 30%~80%^[5], 被认为是引发灰霾污染的重要化学组分^[6]. 郭振东等^[7] 对长三角 4 个城市的观测发现, 在冬季, WSIIs 对 PM_{2.5} 的贡献为 63.0%~77.0%, 该比例在霾天会进一步升高, 达到 69.8%~80.3%; 在广州夏季, WSIIs 在 PM_{2.5} 的占比也可达到 47.9%^[8]; 而在北京, 杨懂艳等^[9] 的研究发现, 在灰霾期间, WSIIs 在 PM_{2.5} 中的占比为 48.1%; Zhang 等^[10] 的研究也发现, 在北京灰霾期间, WSIIs 浓度明显升高, 灰霾发生时其在 PM_{2.5} 中的占比高达 73%, 非灰霾期间也有 51%. 可见, WSIIs 对北京大气 PM_{2.5} 贡献重大, 对其减排是北京市 PM_{2.5} 整体减排和空气质量改善的关键. 值得注意的是, 不同减排政策或措施都有其针对性的污染源或排放过程, 这使得 PM_{2.5} 各组分 (包括 WSIIs) 的减排效果也会存在差异^[11,12], 如耿冠楠等^[11] 的研究指出, 2013~2017 年中国东部地区 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻ 人口加权平均浓度降幅达 40%, NH₄⁺ 降幅为 22%, 而 NO₃⁻ 降幅仅为 5%, 其中, 京津冀地区 SO₄²⁻ 降幅最大达到 49%, 而 NO₃⁻ 降幅仅为 10%. 可见, 随着污染减排, PM_{2.5} 中的 WSIIs 已经呈现出了一定的新特征, 而这些信息是制定新的、针对性减排政策的重要参考. 因此, 为了解当前大幅减排过程中北京大气 PM_{2.5} 中 WSIIs 特征, 本研究于 2017~2018 年在北京城区进行了连续 1 a 的样品采集, 对其中 9 种主要的 WSIIs 进行了测定分析, 获取的结果对了解当前北京市灰霾污染特征及未来污染治理具有重要参考价值.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究观测站点设置在北京市丰台区福海公园 (116.402°E, 39.847°N), 采样点高度为 8 m, 站点周围分布有居民区、道路、商业区和公园等功能区, 观测结果能客观反映当地大气污染水平. 于 2017 年 12 月 13 日~2018 年 12 月 15 日, 使用 TH-150C 采样器 (中国武汉天虹) 以 100 L·min⁻¹ 流量进行连续采样, 采样膜为 90 mm 的石英膜, 采样时间为首日早晨 08:30~次日早晨 08:00, 每天采集 1 个样品, 累计时间为 23.5 h. 本研究 4 季的划分时间为: 春季: 3~5 月; 夏季: 6~8 月; 秋季: 9~11 月; 冬季: 12 月~次年 2 月. 排除不合格样品, 本研究观测时期内共采集 345 个有效样品.

1.2 样品分析

取 1.5 cm² 膜样品于聚酯 (PET) 瓶中, 加入 25 mL 去离子水恒温超声振荡 1 h, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 用阴阳离子色谱 (Dionex ICS-90 USA) 同步测定其中阳离子 NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和阴离子 NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ 浓度. 阳离子检测采用 Ion Pac CS12A 4 mm × 250 mm 分离柱, CSRS 300-4mm 抑制器, 淋洗液为 22 mmol·L⁻¹ 的甲烷磺酸 (MSA); 阴离子检测用 Ion Pac AS14A 4 mm × 250 mm 分离柱, ASRS300-4mm 抑制器, 淋洗液为 3.5 mmol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 和 1.0 mmol·L⁻¹ 的 NaHCO₃ 混合溶液. 进样量为 100 μL 时, Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Cl⁻ 和 NO₂⁻ 最低检测限均小于 0.01 μg·m⁻³; Ca²⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 最低检测限均小于 0.03 μg·m⁻³. 实验期间各离子系统空白均低于 0.01 μg·m⁻³, 实验数据均已扣除系统空白.

1.3 质量控制

为去除滤膜中有机杂质对分析的影响, 石英滤膜在采样前均置于铝箔纸中, 在 500℃ 的马弗炉中预先灼烧 4 h, 随后在恒温 [(20 ± 1) °C] 恒湿 [(45 ± 5) %] 箱内平衡 48 h, 最后用精度为 0.1 mg 的天平 (TB-215D, 美国丹佛仪器公司) 称重, 采样完成后在同样恒温恒湿环境中平衡后进行称重, 2 次称重误差小于 0.5 mg. 大气 PM_{2.5} 的质量浓度由采样膜采样前后质量差与采样体积之比 (标况体积) 计算得出. 采样前需清洗切割器, 并校准采样流量, 采样过程中每 7 d 清洗一次切割器, 并在重污染出现时酌情增加清洗频率, 每 1 个月进行一次流量校准. 此

外,每 15d 进行一次空白样品采集,其测定结果用于最终实验数据的空白扣除.水溶性离子的标准样取自国家标准物质标准样品信息中心.

1.4 后向轨迹分析

利用美国国家海洋与大气局(NOAA)大气资源实验室(ARL)提供的气象数据和单粒子拉格朗日混合集成轨迹(HYSPLIT)模型对研究时段达到观测站点的气团后向轨迹进行分析^[13].本研究计算到达采样点的 48 h 后向轨迹,轨迹计算起始高度为 500 m.

2 结果与讨论

2.1 $PM_{2.5}$ 浓度水平及季节特征

整个观测时期,北京市夏季温度和相对湿度均为 4 季最高,分别达到 $(28.0 \pm 2.8)^\circ\text{C}$ 和 $(66.2 \pm 15.8)\%$,冬季温、湿度则降至最低,分别为 $(-1.3 \pm 3.3)^\circ\text{C}$ 和 $(32.4 \pm 14.4)\%$;最高风速出现在冬季,

均值为 $(1.9 \pm 0.8) \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$;北京市全年降水分布极不平衡,夏季的降水频率和强度均明显强于其他季节(图 1).

2017~2018 年北京市 $PM_{2.5}$ 年均浓度为 $(77.1 \pm 52.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,相比早期北京市研究结果(如 2013 年的 $89.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[9], 2014 年的 $88.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[14], 2015 年的 $79.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[15] 和 2016 年的 $82.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[16]) 有不同程度降低,然而,该浓度水平依然约 2 倍于我国 NAAQS-II 标准 $(35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$,且高于我国珠三角和长三角的相关研究报道,如上海 $(55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ ^[17] 和广州 $(62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ ^[18].因此,尽管北京市当前 $PM_{2.5}$ 减排显著,但污染形势依然严峻. $PM_{2.5}$ 浓度呈现出了明显的季节变化,最高值出现在春季,达到了 $(102.9 \pm 69.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,是污染最轻季节夏季 $[(54.7 \pm 19.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$ 的 1.9 倍,秋、冬季污染水平非常接近, $PM_{2.5}$ 浓度分别为 $(75.4 \pm 48.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(75.8 \pm 47.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.这种季节差

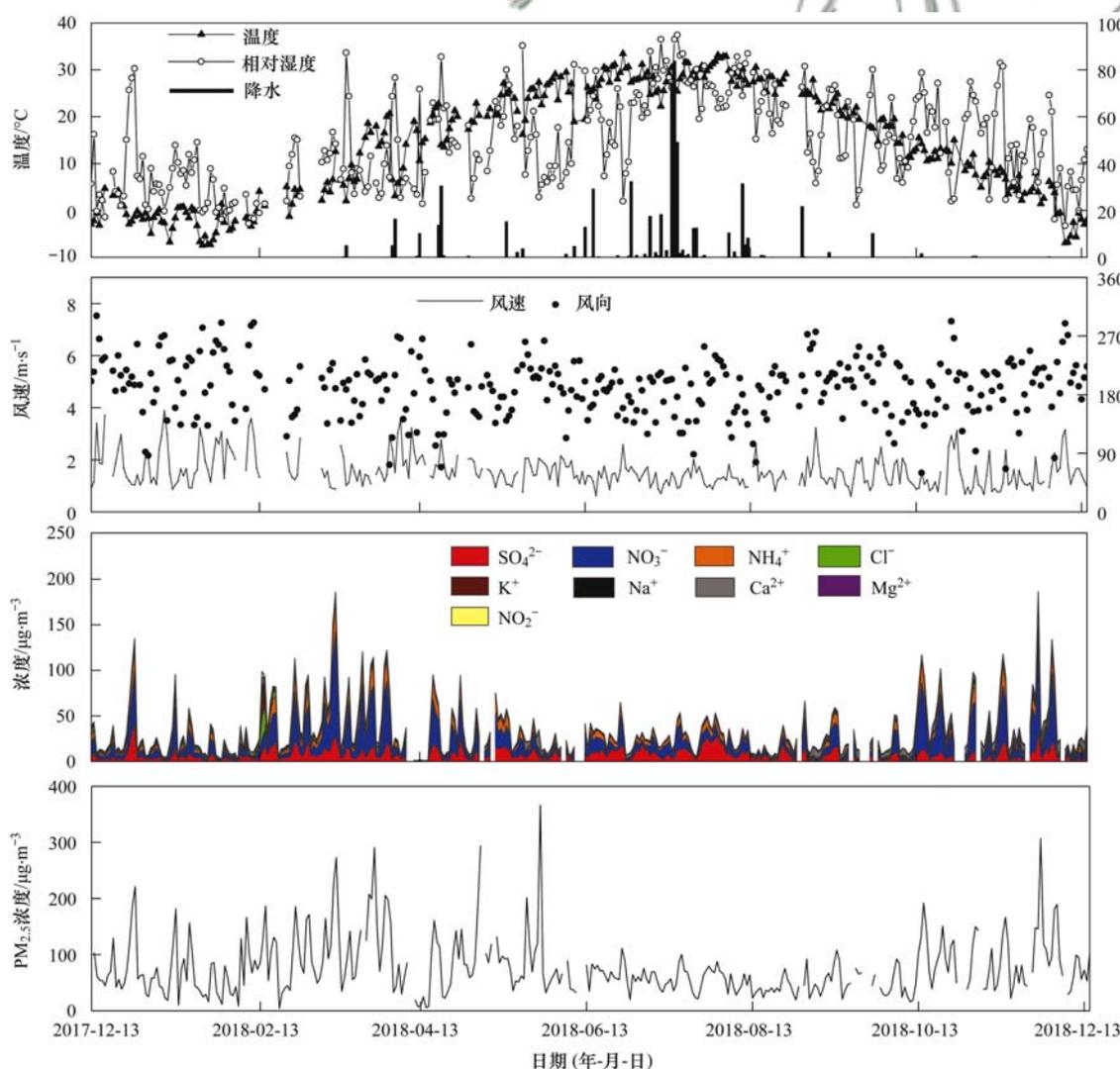


图 1 采样期间气象要素(温度、相对湿度、降水、风速和风向)及 WSIs 和 $PM_{2.5}$ 质量浓度时间序列

Fig. 1 Time series of meteorological parameters (temperature, relative humidity, precipitation, wind speed, and wind direction) and mass concentrations of WSIs and $PM_{2.5}$ during the sampling period

异与北京市生态环境局发布的同期全市PM_{2.5}整体变化趋势接近^[19],但异于以往北京市或华北地区的大部分研究结果,如Huang等^[20]的研究发现2015年北京市污染最重的季节为冬季,PM_{2.5}浓度达到 $(124.8 \pm 69.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; Xie等^[21]的研究发现石家庄PM_{2.5}浓度季节性变化表现为冬季最高 $[(234.0 \pm 139.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$,夏季最低 $[(93.3 \pm 50.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$.引起该差异的主要原因可能是:①本研究时段内,北京市冬季风速强于其他季节,这对于污染的清除具有重要作用;②长期以来冬季被认为是北京市污染最重的季节,因此,在2017~2018冬季,北京市及周边地区实施了严格的污染减排和控制措施^[22],冬季污染减排强度远强于其他季节,使其污染水平大幅降低.进入春季以后,减排措施强度有所缓解,加之春季仍有部分时段供暖以及源自西北地区的沙尘传输,使得该季节PM_{2.5}水平升高,这也与图1春季时段高水平的PM_{2.5}浓度变化趋势一致.因此,受气象和减排措施(尤其是冬季)的双重影响,本研究PM_{2.5}浓度季节特征发生了变化,这种变化对于减排措施效果评估和未来污染减排具有重要指导意义,如更加注重对除冬季以外的季节(如春季)污染的减排.

2.2 WSIIIs 变化特征

观测时段内,WSIIIs平均浓度为 $(31.7 \pm 30.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占PM_{2.5}质量浓度的41.1%,该比值高于我国部分华北城市的观测结果,如郑州(36%)^[23]、承德(24%)^[24]和石家庄(36%)^[24],凸显了WSIIIs对北京市污染的重要贡献.WSIIIs最高浓度出现在春季 $[(41.1 \pm 36.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$,秋季次之 $[(34.6 \pm 33.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$,夏季最低 $[(22.9 \pm 13.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$.与质量浓度呈现出明显的季节差异不同,WSIIIs对PM_{2.5}的贡献在冬、春和夏季接近,分别为39.2%、39.9%和41.9%,在秋季(45.9%)略高于其他3个季节.SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺(SNA)平均浓度和为 $(25.4 \pm 27.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,是WSIIIs的主要成分,贡献比例季节特征为:夏季(89.5%)>春季(86.0%)>秋季(74.6%)>冬季(73.0%),平均贡献比例为80.1%,这与以往我国其他城市的研究结果类似,如郑州(82.7%)^[25]、武汉(89.9%)^[26]和安阳(87.1%)^[5].

NO₃⁻最高浓度出现在春季,达到 $(20.1 \pm 21.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别占SNA和WSIIIs的56.9%和48.9%,是该季节贡献最高的离子组分;最低浓度出现在夏季 $[(8.2 \pm 6.4) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$,分别占SNA和WSIIIs的40.2%和35.8%.NO₃⁻主要通过NO₂与·OH的均

相气相氧化反应(白天)以及N₂O₅在潮湿表面的非均相水解反应(夜间)生成^[24,27].NH₄NO₃稳定性较弱,在高温环境中会发生逆向反应分解为气态HNO₃及NH₃,因此,低温和高湿环境通常被认为有利于其以颗粒态形式存在,引起大气中NO₃⁻浓度水平的升高^[27].

SO₄²⁻最高浓度出现在夏季,为 $(9.3 \pm 6.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别占SNA及WSIIIs的45.2%和40.6%,最低浓度出现在秋季 $[(6.0 \pm 5.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$,占SNA和WSIIIs的23.1%和17.3%.SO₄²⁻主要形成机制包括:①光化学过程,即大气中的SO₂与·OH反应随后生成硫酸,最后进一步形成硫酸盐;②液相过程,在云雾、水雾和气溶胶的水相中,SO₂通过非均相反应被氧化成硫酸盐^[27].夏季的高温 $[(28.0 \pm 2.8) ^\circ\text{C}]$ 及高湿 $[(66.2 \pm 15.8) \%$]环境非常有利于以上2种反应过程的进行.尽管冬季的燃煤供暖会使得大气中SO₂水平升高,但较低的温度 $[(-1.3 \pm 3.3) ^\circ\text{C}]$ 和相对湿度 $[(32.4 \pm 14.4) \%$]限制了其向SO₄²⁻的转化.

NO₃⁻和SO₄²⁻浓度比值常用作判别移动源和固定源对大气污染的相对贡献强度^[24,28],当比值大于1时,表明移动源贡献大于固定源;反之,当比值小于1时,表明固定源贡献强于移动源.本研究中,NO₃⁻/SO₄²⁻的年均比值为1.9,凸显了移动源对北京市空气质量的重要影响,同时,该值高于我国部分城市的观测结果,如苏州(1.05)^[29]、邯郸(1.06)^[30]和广州(0.52)^[31].此外,受各季节2种组分浓度水平的影响,其4季比值顺序为:秋季(2.9)>春季(2.4)>冬季(1.8)>夏季(0.9),这与北京市2018年源解析结果相呼应,即移动源已成为北京市局地源中最重要的PM_{2.5}贡献来源(45%)^[32].

NH₄⁺通常是与SO₄²⁻和NO₃⁻共存的最重要的化学组分,其浓度水平和季节变化与SO₄²⁻和NO₃⁻形成机制和季节差异密切相关.本研究中,NH₄⁺的最低浓度出现在冬季 $[(5.3 \pm 6.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$,最高值出现在春季 $[(8.5 \pm 7.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$.Mg²⁺和Ca²⁺是扬尘源的典型标识物,二者在春季的浓度分别为 $(0.5 \pm 0.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(5.6 \pm 3.0) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,高于其他季节(Mg²⁺: 0.2~0.3 μg·m⁻³, Ca²⁺: 1.0~2.5 μg·m⁻³),这与春季频繁的西北地区沙尘传输现象一致.K⁺和Cl⁻通常被作为生物质和燃煤燃烧的重要示踪物^[33],呈现出了相同的季节变化趋势,均为冬季最高 $[(1.4 \pm 3.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$ 和 $(3.0 \pm 3.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$,夏季最低 $[(0.5 \pm 0.3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$ 和 $(0.3 \pm 0.2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$.尽管当前北京市政府已对周边生物

质燃烧进行了严格管控,以往大面积秸秆焚烧已经大幅减少,但冬季仍有部分农村地区会通过燃烧生物质进行取暖;另外,北京市及周边区域整个冬季都有燃煤供暖的排放,使得其大气中 Cl^- 的含量大幅升高.

2.3 $\text{PM}_{2.5}$ 酸碱性及 SNA 特征

2.3.1 $\text{PM}_{2.5}$ 酸碱性

颗粒物酸碱性是决定其气候、环境和人体健康效应的重要属性之一. 以往研究指出,阴阳离子电荷当量浓度比值是判断大气颗粒物酸碱性的重要方法之一^[34], 即若阴离子电荷当量 AE (anion equivalent)/阳离子电荷当量 CE (cation equivalent) 比值小于 1, 则 $\text{PM}_{2.5}$ 呈碱性, 比值大于 1, 则 $\text{PM}_{2.5}$ 呈酸性. AE 和 CE 计算公式为:

$$\begin{aligned} \text{AE} &= \rho(\text{Cl}^-)/35.5 + \rho(\text{SO}_4^{2-})/48 + \\ &\quad \rho(\text{NO}_3^-)/62 + \rho(\text{NO}_2^-)/46 \\ \text{CE} &= \rho(\text{Na}^+)/23 + \rho(\text{NH}_4^+)/18 + \rho(\text{K}^+)/39 + \\ &\quad \rho(\text{Ca}^{2+})/20 + \rho(\text{Mg}^{2+})/12 \end{aligned}$$

式中, ρ 指离子的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), AE 和 CE 分别为阴离子和阳离子电荷当量浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

计算得知,北京市全年 AE/CE 值为 0.80, $R^2 = 0.85$, $\text{PM}_{2.5}$ 呈碱性; 春、夏、秋和冬这 4 季的 AE/CE 值及对应的 R^2 分别为 0.83 ($R^2 = 0.92$)、1.1 ($R^2 = 0.87$)、0.65 ($R^2 = 0.85$) 和 0.80 ($R^2 = 0.88$). 可以看出, 4 季 AE 和 CE 始终保持了较强的相关性, 实验数据准确可靠; 同时也反映出, 春、秋和冬季北京大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中阴离子均完全被中和, 阳离子相对剩余, $\text{PM}_{2.5}$ 表现为碱性, 这与北京市近年来对 SO_2 和 NO_x 大幅减排密切相关; 而夏季呈微弱酸性的 $\text{PM}_{2.5}$ 可能与该季节较高的 SO_4^{2-} 浓度水平相关. 同时, 该结果与以往北京^[29] 以及其他城市 (如苏州^[35]) 的研究结果存在一定的差异, 体现了不同城市及同一城市不同时期大气颗粒酸碱性的动态变化特征.

2.3.2 SNA 存在形式

SNA 是 WSIs 的主要成分, 其存在形式广受关注. 有研究表明, NH_4^+ 通常会优先与 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 ^[25]. 当 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 浓度比值大于 2 时, SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 全部转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 而非 NH_4HSO_4 . 本研究中, 北京市 4 个季节的 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 浓度比值均大于 2, 分别为 4.6 (春季)、2.4 (夏季)、4.5 (秋季) 和 4.0 (冬季), 说明在 4 个季节大气中的 SO_4^{2-} 全部与 NH_4^+ 结合生成了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 且 NH_4^+ 还有剩余. 为了进一步探究

SNA 的存在形式, 绘制了 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 的浓度散点图 (图 2), 可以看出, 4 个季节 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 存在很强的相关性 (R^2 均大于 0.94), 且斜率小于 1, 说明 NH_4^+ 分别与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 结合之后, NO_3^- 有剩余, 即 4 季中 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在, 而过剩的 NO_3^- 则可能与其他阳离子结合.

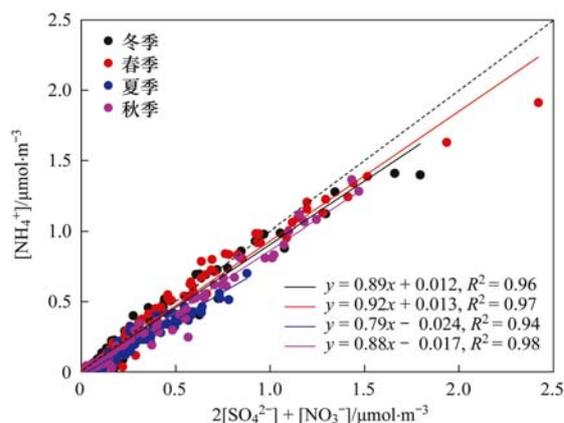


图 2 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ 散点及线性拟合

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

2.3.3 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 与温湿度关系

SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是 2 种典型的二次离子, 可占整体 WSIs 的 67.2%. 温、湿度被认为是影响这 2 类离子组分形成的关键气象要素^[36], 分别影响着它们的光化学和液相形成过程. 因此, 研究这 2 种组分与温湿度的关系对于理清它们在大气中的形成机制意义重大. 图 3 为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 以及二者转化率 (SOR 和 NOR) 随温、湿度的演化特征, 可以看出, 随着温度升高, NO_3^- 的浓度呈现出了先升高后降低的变化趋势, 当温度较低时 ($< 10^\circ\text{C}$), 其浓度随温度几乎呈线性快速升高, 而当温度大于 15°C 后, 其浓度则快速降低, NOR 也呈现出了相似的变化趋势. 这主要是因为, 当温度较低时, 随着温度升高, 光化学反应增强, 硝酸盐大量生成并以颗粒态形式存在; 而当温度大于 15°C 后, 硝酸盐的分解逐渐强于形成过程, 使得其总量呈降低趋势, 且随着温度升高降低更为明显. 与 NO_3^- 不同, SO_4^{2-} 浓度和 SOR 随温度升高呈波动性增大, 尤其是温度大于 20°C 后快速升高, 体现了光化学过程对于 SO_4^{2-} 形成的关键作用.

与对温度的响应不同, 当相对湿度小于 90% 时, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度及它们的转换率均随着相对湿度的增加呈现出了明显的上升趋势, 因此, 液相过程是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 形成的重要途径; 而当相对湿度大于 90% 后, 随着湿清除加强, 两者浓度快速降低.

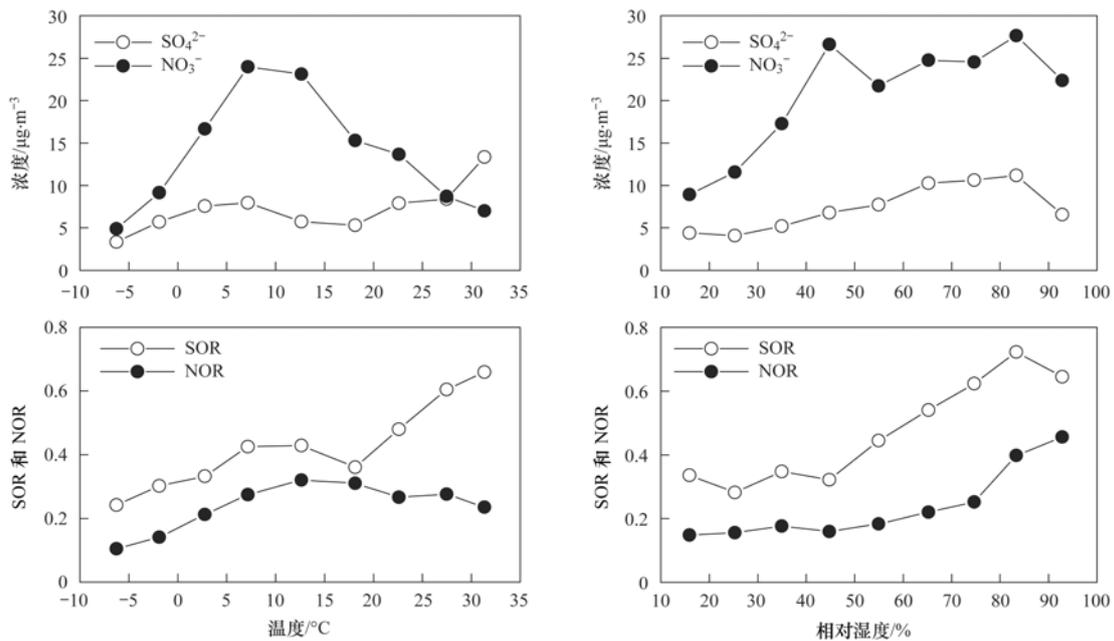


图 3 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 及其转化率 (SOR 和 NOR) 随温度、相对湿度演化特征

Fig. 3 Evolution characteristics of SO₄²⁻ and NO₃⁻ and their conversion rates (SOR and NOR) with temperature and relative humidity

2.4 WSIs 随污染演化特征

随着污染加重, 气象条件、污染物构成及其形成机制等均会发生变化, 因此, 要实现空气质量的改善, 就需要对不同污染时段, 尤其是重污染时段及重点污染物进行针对性研究和减排. 鉴于 WSIs 对 PM_{2.5} 的重要贡献, 研究其在不同污染水平的演化特征显得异常必要. 参考我国《环境空气质量指数技术规范》(HJ 633-2012) 中的 PM_{2.5} 污染分级标准, 该部分将整个观测时段分为非污染 [$\rho(\text{PM}_{2.5}) \leq 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]、轻中度污染 [$75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} < \rho(\text{PM}_{2.5}) \leq 150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 和重度污染 [$\rho(\text{PM}_{2.5}) > 150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] [20], 经统计, 3 种类型的天数分别为 213、103 和 29 d, 分别占观测期的 61.7%、29.9% 和 8.4%.

随着污染加重, WSIs 浓度及其在 PM_{2.5} 中的占比均呈升高趋势, 非污染、轻中度污染及重度污染天

对应的 WSIs 浓度和对 PM_{2.5} 的贡献分别为 15.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (37.5%)、48.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (46.3%) 和 107.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (47.3%). 由图 4 可以看出, 各类 WSIs 贡献随污染加重变化趋势各异. 在 3 个时段, NO₃⁻ 始终占据主导地位, 且随着污染加重, 贡献比例大幅增加, 从非污染天的 30.0% 升高至重污染天的 50.0%. 通过对比不同类型天典型气态前体物浓度可知 (表 1), 重污染天大气中 NO₂ 浓度 (51.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 近 2 倍于非污染天 (26.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 这种高浓度的 NO₂ 为 NO₃⁻ 的形成提供了充足的前体物, 加之随着污染加重逐渐降低的温度, 更有利于 NO₃⁻ 以颗粒态形式存在. 相反, SO₄²⁻ 的贡献则随着污染的加重降低, 从非污染天的 27.2% 降至重污染天的 17.8%. 由表 1 可知, 尽管 SO₂ 随着污染加重有一定程度的升高, 但整体浓度水平较低, 另外, 随

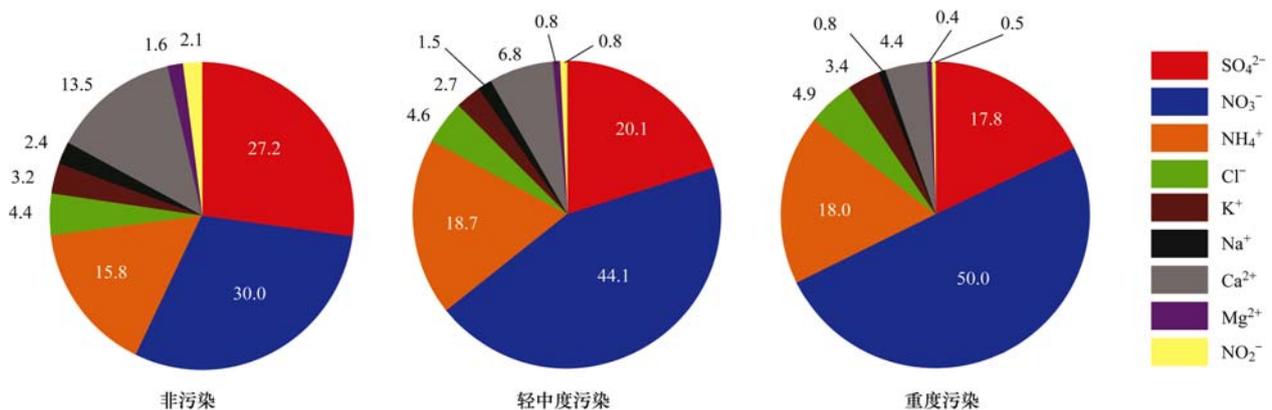


图 4 非污染、轻中度污染及重度污染天 WSIs 构成

Fig. 4 Compositions of WSIs during nonpolluted, light and moderately polluted, and heavily polluted days

污染加重呈降低趋势的温度也减缓了其光化学二次生成。 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值从非污染天至重污染天的演化过程中出现了大幅升高,在重污染天达到了 2.9,进一步凸显了移动源对北京市重污染的贡献.此外, NH_4^+ 也从非污染天的 $2.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 升高到重污染天的 $17.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,对应的比例分别为 15.8% 和 18.0%; Cl^- 浓度从 $0.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 升高到 $4.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,但贡献比例变化不大(4.4%~4.9%);而随着污染的加重,风速逐渐减弱导致扬尘的贡献逐渐降低,相关离子(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Na^+) 的占比均呈降低趋势.

表 1 不同污染水平时的气象条件和气态污染物浓度

Table 1 Meteorological conditions and mass concentrations of gaseous pollutants at different pollution levels

项目	非污染	轻中度污染	重度污染
温度/ $^{\circ}\text{C}$	15.7	12.5	10.4
相对湿度/%	50.2	50.5	46.9
风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	1.8	1.5	1.3
$\text{SO}_2/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	4.1	7.1	10.7
$\text{NO}_2/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	26.8	42.5	51.7

2.5 WSIs 来源分析

2.5.1 主成分分析

使用 SPSS 24 软件对全年 WSIs 进行主成分分析,结果如表 2 所示.前 3 个因子累计解释方差 72.6%,因子 1 中荷载较大的是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ ,方差解释比例为 31.3%,这 3 种离子组分主要是其气态前体物(SO_2 、 NO_x 和 NH_3) 经过均相或非均相反应二次生成^[37],因此,因子 1 可以认为是二次生成.因子 2 中荷载较大的是 K^+ 和 Cl^- ,方差解释比

例为 23.1%, K^+ 和 Cl^- 分别是生物质燃烧和燃煤燃烧的指示物^[5],因此,该因子可以认为是燃烧源.因子 3 中荷载较大的是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,方差解释比例为 18.2%,这 2 种离子通常来源于道路扬尘和土壤尘,因此,该因子代表的是扬尘源.众所周知,机动车是城市 NO_x 的最主要来源,其对城市大气中 NH_3 也有一定贡献;燃煤是 SO_2 和 NO_x 的共同来源;再考虑到机动车行驶和燃煤过程中对扬尘的贡献可知,对这 2 种过程的控制可在不同程度实现以上 3 种源的同时减排,因此,对燃煤和机动车的管控是北京大气 WSIs 减排的重要途径之一.

表 2 $\text{PM}_{2.5}$ 中 WSIs 的旋转因子荷载矩阵¹⁾

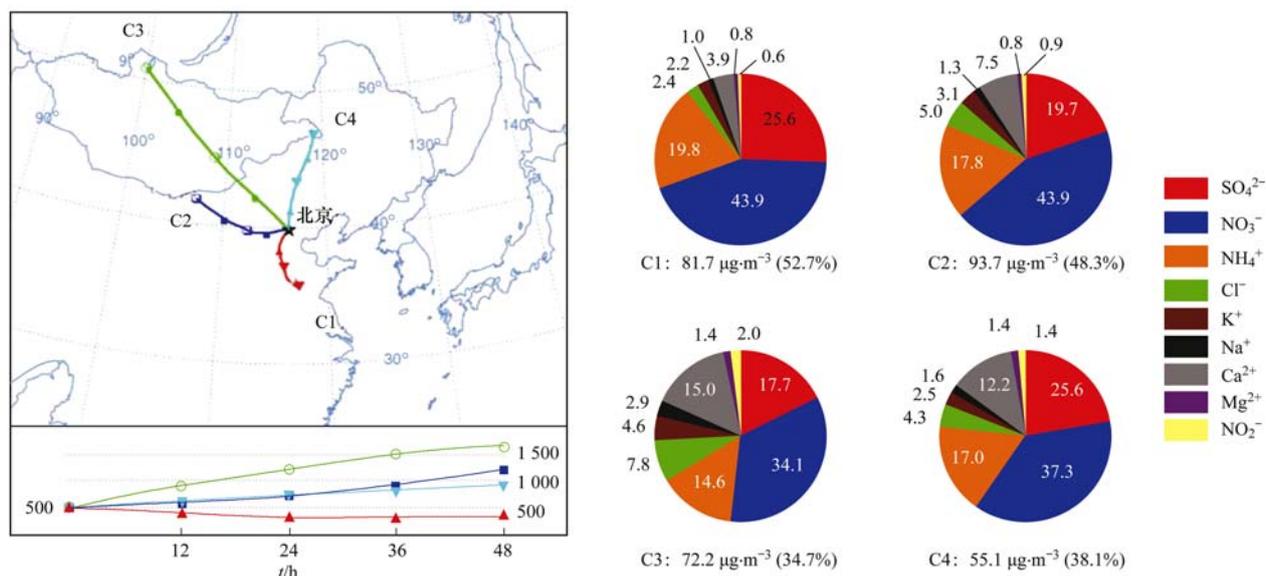
Table 2 Rotation factor loading matrix of WSIs in $\text{PM}_{2.5}$

离子组分	因子 1	因子 2	因子 3
SO_4^{2-}	0.820	0.188	-0.158
NO_3^-	0.929	0.111	0.109
NH_4^+	0.971	0.130	-0.047
Cl^-	0.411	0.750	0.093
K^+	0.256	0.913	-0.003
Na^+	0.211	0.015	0.482
Ca^{2+}	-0.170	0.096	0.845
Mg^{2+}	-0.069	0.475	0.717
NO_2^-	-0.150	0.310	0.432
总计	2.813	2.079	1.640
解释方差/%	31.252	23.104	18.223
累计/%	31.252	54.356	72.578
来源	二次生成	燃烧源	扬尘源

1) 黑体字表示该因子中荷载较大的离子对应的荷载

2.5.2 远距离传输特征

图 5 为整个观测时段到达北京市的所有气团的聚类分析结果,主要分为 4 类,即 C1、C2、C3 和 C4.



饼图为各聚类对应的 WSIs 构成百分比(%),饼图标题为聚类号、对应的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度及其中的 WSIs 占比

图 5 整个观测时段后向轨迹聚类结果

Fig. 5 Results of backward trajectories clustering during the entire study period

可以看出,不同聚类之间 PM_{2.5} 和 WSII_s 特征存在较大差异. 源自北京市南部的 C1 和源自西部 C2 聚类对应的 PM_{2.5} 浓度均超过我国空气质量二级标准 (75 μg·m⁻³), 分别为 81.7 μg·m⁻³ 和 93.7 μg·m⁻³. C1 聚类占比 31%, 起始于山东省南部, 随后经过河北省, 最终到达北京, 经过的区域覆盖了济南市、德州市、沧州市和廊坊市等诸多空气质量较差或传统的重污染城市. 同时, C1 聚类气团运行速度为 4 个聚类中最慢, 高度最低, 意味着该聚类气团很容易携带其经过区域的污染物, 最终加重北京当地的污染. C2 聚类气团贡献为 20%, 该类气团起始于内蒙古, 起始高度达到 1000m 以上, 约在 24h 后进入位于北京市西部的山西省, 此时高度大幅降低, 运行速度减缓, 随后进入河北省, 最后到达北京市. 该聚类气团经过了数个重污染区域或城市 (如大同市), 因此, 也会携带大量的污染物进入北京, 加重北京污染. 因此 C1 和 C2 聚类气团可被认为是“污染”型气团. C3 和 C4 对应的 PM_{2.5} 浓度相对较低, 分别为 72.2 μg·m⁻³ 和 55.1 μg·m⁻³. 其中, C3 聚类气团起始高度最高, 达到 1500m 以上, 运行速度最快, 在到达北京之前仅经过了河北省空气质量较好的北部地区, 因此, 携带的污染物较为有限, 同时较高的风速有利于北京当地污染的清除. C4 聚类气团起始于内蒙古, 在到达北京之前几乎未经任何污染城市, 是典型的“清洁”气团, 对应着最低的 PM_{2.5} 浓度, 因此 C3 和 C4 聚类气团可被认为是“清洁”型气团.

不同轨迹对应的 WSII_s 占比和构成也存在明显差异, 2 类“污染”型聚类气团对应的 WSII_s 占比分别达到了 52.7% (C1) 和 48.3% (C2), 其中 SNA 对 WSII_s 的贡献分别为 89.3% (C1) 和 81.4% (C2), 二次离子贡献重大; 而“清洁”型聚类气团对应的 WSII_s 占比相对较低, 分别为 34.7% (C3) 和 38.1% (C4), 其中 SNA 对 WSII_s 的贡献分别为 66.3% (C3) 和 76.6% (C4). 此外, 由于经过了我国西北或北部地区, 加之较快的移动速度, C3 和 C4 对应的 Ca²⁺ 占比 (分别为 15.0% 和 12.2%) 要高于 C1 (3.9%) 和 C2 (7.5%).

3 结论

(1) 2017~2018 年北京市 PM_{2.5} 年均质量浓度为 (77.1 ± 52.1) μg·m⁻³, WSII_s 贡献显著, 其浓度和对 PM_{2.5} 的贡献比例分别为 (31.7 ± 30.1) μg·m⁻³ 和 41.1%. SNA 是 WSII_s 的主导组分, 占总体 WSII_s 的 80.1%. NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的最高浓度分别出现在春季和夏季.

(2) 温湿度是影响 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 形成的重要因素, NO₃⁻ 浓度随温度先升高后降低, 而 SO₄²⁻ 浓度则随温度升高增加; NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 均随相对湿度快速升高, 当相对湿度大于 90% 以后, 2 种离子组分浓度快速降低.

(3) 随污染加重, WSII_s 浓度及其在 PM_{2.5} 中的占比均大幅升高, 其中 NO₃⁻ 的浓度和贡献均持续升高, 是污染加重的主导组分; NO₃⁻/SO₄²⁻ 比值在重污染天达到了 2.9, 突出了移动源对北京市重污染的重要贡献.

(4) WSII_s 的主要来源包括二次转化、燃烧源和扬尘源, 对燃煤和机动车的严格管控是减排的重要途径. 源自北京市南部和西部地区的气团对应着较高的 PM_{2.5} 浓度和 WSII_s 占比, 二次离子贡献显著; 而源自西北和北部的气团对应的 PM_{2.5} 浓度和其中的 WSII_s 占比均较低, 但 Ca²⁺ 贡献明显.

参考文献:

- [1] 孙志豪, 崔燕平. PM_{2.5} 对人体健康影响研究概述[J]. 环境科技, 2013, 26(4): 75-78.
Sun Z H, Cui Y P. An overview of PM_{2.5} impacts on human health[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 26(4): 75-78.
- [2] 杨毅红, 瞿群, 刘随心, 等. 夏季珠江三角洲地区 PM_{2.5} 化学组分特征及其对大气能见度的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 2758-2767.
Yang Y H, Qu Q, Liu S X, et al. Chemical compositions in PM_{2.5} and its impact on visibility in summer in Pearl River Delta, China[J]. Environmental Science, 2015, 36(8): 2758-2767.
- [3] 杨冬冬, 张华, 沈新勇, 等. 全球和中国地区 PM_{2.5} 时空变化特征的模拟[J]. 中国环境科学, 2016, 36(4): 990-999.
Yang D D, Zhang H, Shen X Y, et al. Simulation of global distribution of temporal and spatial variation of PM_{2.5} concentration[J]. China Environmental Science, 2016, 36(4): 990-999.
- [4] Chen Z J, Cui L L, Cui X X, et al. The association between high ambient air pollution exposure and respiratory health of young children: a cross sectional study in Jinan, China[J]. Science of the Total Environment, 2019, 656: 740-749.
- [5] 孙有昌, 姜楠, 王申博, 等. 安阳市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子季节特征及来源解析[J]. 环境科学, 2019, 41(1): 75-81.
Sun Y C, Jiang N, Wang S B, et al. Seasonal characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} of Anyang City[J]. Environmental Science, 2019, 41(1): 75-81.
- [6] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521): 218-222.
- [7] 郭振东, 朱彬, 王红磊, 等. 长江三角洲霾天气 PM_{2.5} 中水溶性离子特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2019, 39(3): 928-938.
Guo Z D, Zhu B, Wang H L, et al. Characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} in the haze weather over in Yangtze River Delta[J]. China Environmental Science, 2019, 39(3): 928-938.
- [8] 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.
- [9] 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 等. 2012~2013年间北京市PM_{2.5}中水溶性离子时空分布规律及相关性分析[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 768-773.
- Yang D Y, Liu B X, Zhang D W, *et al.* Correlation, seasonal and temporal variation of water-soluble ions of PM_{2.5} in Beijing during 2012-2013[J]. Environmental Science, 2015, **36**(3): 768-773.
- [10] Zhang Y, Huang W, Cai T Q, *et al.* Concentrations and chemical compositions of fine particles (PM_{2.5}) during haze and non-haze days in Beijing [J]. Atmospheric Research, 2016, **174-175**: 62-69.
- [11] 耿冠楠, 肖清扬, 郑逸璇, 等. 实施《大气污染防治行动计划》对中国东部地区PM_{2.5}化学成分的影响[J]. 中国科学: 地球科学, 2020, **50**(4): 469-482.
- Geng G N, Xiao Q Y, Zheng Y X, *et al.* Impact of China's air pollution prevention and control action plan on PM_{2.5} chemical composition over eastern China [J]. Science China Earth Sciences, 2019, **62**(12): 1872-1884.
- [12] Wang Y S, Li W J, Gao W K, *et al.* Trends in particulate matter and its chemical compositions in China from 2013-2017 [J]. Science China Earth Sciences, 2019, **62**(12): 1857-1871.
- [13] Draxler R R. HYSPLIT_4 User's Guide [EB/OL]. https://www.arl.noaa.gov/wp_arl/wp-content/uploads/documents/reports/arl-230.pdf, 1999-06.
- [14] 李令军, 王占山, 张大伟, 等. 2013~2014年北京大气重污染特征研究[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(1): 27-35.
- Li L J, Wang Z S, Zhang D W, *et al.* Analysis of heavy air pollution episodes in Beijing during 2013~2014 [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(1): 27-35.
- [15] 丁萌萌, 周健楠, 刘保献, 等. 2015年北京城区大气PM_{2.5}中NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻及前体气体的污染特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1307-1316.
- Ding M M, Zhou J N, Liu B X, *et al.* Pollution characteristics of NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ in PM_{2.5} and their precursor gases during 2015 in an urban area of Beijing [J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1307-1316.
- [16] 李立伟, 肖致美, 陈魁, 等. 京津冀区域PM_{2.5}中碳组分污染特征研究[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(4): 1306-1016.
- Li L W, Xiao Z M, Chen K, *et al.* Characteristics of carbonaceous species of PM_{2.5} in the region of Beijing, Tianjin and Hebei, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, **38**(4): 1306-1016.
- [17] 张懿华, 王东方, 赵倩彪, 等. 上海城区PM_{2.5}中有机碳和元素碳变化特征及来源分析[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3263-3270.
- Zhang Y H, Wang D F, Zhao Q B, *et al.* Characteristics and sources of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in Shanghai urban area [J]. Environmental Science, 2014, **35**(9): 3263-3270.
- [18] 朱倩茹, 刘永红, 徐伟嘉, 等. 广州PM_{2.5}污染特征及影响因素分析[J]. 中国环境监测, 2013, **29**(2): 15-21.
- Zhu Q R, Liu Y H, Xu W J, *et al.* Analysis on the pollution characteristics and influence factors of PM_{2.5} in Guangzhou [J]. Environmental Monitoring in China, 2013, **29**(2): 15-21.
- [19] 北京市生态环境局. 空气质量月报 [EB/OL]. <http://sthjj.beijing.gov.cn/bjhrb/index/xxgk69/1718889/index.html>, 2019-01-24.
- [20] Huang X J, Liu Z R, Liu J Y, *et al.* Chemical characterization and source identification of PM_{2.5} at multiple sites in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, **17**(21): 12941-12962.
- [21] Xie Y Z, Liu Z R, Wen T X, *et al.* Characteristics of chemical composition and seasonal variations of PM_{2.5} in Shijiazhuang, China: impact of primary emissions and secondary formation [J]. Science of the Total Environment, 2019, **677**: 215-229.
- [22] 中华人民共和国生态环境部. 关于印发《京津冀及周边地区2017-2018年秋冬季大气污染综合治理攻坚行动方案》的通知 [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201708/t20170824_420330.htm, 2017-08-21.
- [23] 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 water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Zhengzhou [J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1545-1552.
- [24] 赵普生, 张小玲, 孟伟, 等. 京津冀区域气溶胶中无机水溶性离子污染特征分析[J]. 环境科学, 2011, **32**(6): 1546-1549.
- Zhao P S, Zhang X L, Meng W, *et al.* Characteristics of inorganic water-soluble ions from aerosols in Beijing-Tianjin-Hebei area [J]. Environmental Science, 2011, **32**(6): 1546-1549.
- [25] 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.
- [26] 程渊, 吴建会, 毕晓辉, 等. 武汉市大气PM_{2.5}中水溶性离子污染特征及来源[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(1): 189-196.
- Cheng Y, Wu J H, Bi X H, *et al.* Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in ambient PM_{2.5} in Wuhan, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(1): 189-196.
- [27] Zhang R Y, Wang G H, Guo S, *et al.* Formation of urban fine particulate matter [J]. Chemical Reviews, 2015, **115**(10): 3803-3855.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Zhao L, Wang L T, Tan J H, *et al.* Changes of chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during 2013-2017 in urban Handan, China [J]. Atmospheric Environment, 2019, **206**: 119-131.
- [31] 吴耕晨. 广州大气气溶胶水溶性组分分布特征的研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2015.
- [32] 北京市生态环境局. 2018北京市生态环境状况公报 [EB/OL]. <http://sthjj.beijing.gov.cn/bjhrb/index/xxgk69/>

- sthjlyzwg/1718880/1718881/1718882/index.html, 2019-05-09.
- [33] 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 厦门市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(7): 1947-1954.
Zhang Z W, Hu G R, Yu R L, *et al.* Characteristics and sources apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} of Xiamen City, China[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(7): 1947-1954.
- [34] Zhou J B, Xing Z Y, Deng J J, *et al.* Characterizing and sourcing ambient PM_{2.5} over key emission regions in China I: water-soluble ions and carbonaceous fractions[J]. Atmospheric Environment, 2016, **135**: 20-30.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] Duan J C, Tan J H. Atmospheric heavy metals and arsenic in China: situation, sources and control policies[J]. Atmospheric Environment, 2013, **74**: 93-101.



CONTENTS

Analysis of Pollution Characteristics and Primary, Secondary Contributions of Firework Burnings in Qingdao During the Spring Festival	FANG Tian-ge, YAO Xiao-hong, MENG He, <i>et al.</i> (4345)
Characterization and Source Apportionment of PM _{2.5} Based on the Online Observation in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Li-wei, <i>et al.</i> (4355)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} in Beijing During 2017-2018	LI Huan, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4364)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Southern Beijing	DONG Gui-ming, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4374)
Characteristics and Formation Mechanism of Three Haze Pollution Processes in Chengdu in Winter	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, YIN Han-mei, <i>et al.</i> (4382)
Distribution Characteristics and Source of Black Carbon Aerosols in the Northern Suburbs of Nanjing	XIE Feng, LIN Yu-chi, SONG Wen-huai, <i>et al.</i> (4392)
Assessment of Emergency Emission Reduction Effect During the Heavy Air Pollution Episodes in Beijing, Tianjin, Hebei, and Its Surrounding Area(“2+26” Cities) from October to December 2019	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, WANG Wei, <i>et al.</i> (4402)
Variational Trend and Characteristics of Air Pollution in Baoding City	GOU Yin-yin, ZHANG Kai, LI Jin-juan, <i>et al.</i> (4413)
Emission Inventory of VOCs Components in Zhengzhou and Their Ozone Formation Potential	LU Xuan, ZHANG Rui-qin, HAN Luo-kai (4426)
Evolution and Evaluation of O ₃ and VOCs in Zhengzhou During the National Traditional Games of Ethnic Minorities Period	ZHAO Jin-shuai, YU Shi-jie, WANG Nan, <i>et al.</i> (4436)
Characteristics of Volatile Organic Compounds in Wood Coatings and Automotive Coatings in China	KE Yun-ting, SUN Yu-hang, CHENG Hai-rong, <i>et al.</i> (4446)
Influence of Typical Desulfurization Process on Flue Gas Particulate Matter of Coal-fired Boilers	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, LÜ Rui-he, <i>et al.</i> (4455)
Investigation on the Emission Difference of Air Pollutants from Common Residential Coal Stoves and Suggestions for Emission Reduction	ZHANG Yi-chen, XUE Chen-li, LIU Jie, <i>et al.</i> (4462)
Mobile Source Emission Inventory with High Spatiotemporal Resolution in Tianjin in 2017	LIU Geng, SUN Shi-da, SUN Lu-na, <i>et al.</i> (4470)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollution Sources Based on Second Pollution Source Census Data in Sichuan Province	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (4482)
Preliminary Screening for the Urban Forest Against Combined Air Pollution	LI Pin, WEI Yan-yan, FENG Zhao-zhong (4495)
Spatial Distribution and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Plant Leaves in Baoji City	ZHANG Jun, LIANG Qing-fang, GAO Yu (4504)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Aquatic Organisms in Chaoshan Coastal Area along the South China Sea	XIU Cuo, WANG Chen-chen, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (4514)
Spatiotemporal Differentiation and Degradation Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of Shanmei Reservoir and Its Inflowing River, Quanzhou, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, FENG Kai-wen (4525)
Spatial-temporal Variations and the Regulators of Nitrate Status in Shallow Groundwater of the Typical Mountainous Agricultural Watershed in the Upper Reaches of the Yangtze River	JIANG Nan, ZHOU Ming-hua, LI Hong, <i>et al.</i> (4539)
Emission Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Typical Agricultural Small Watershed in Tuojiang River Basin	WANG Hong, XU Ya-ling, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4547)
Assessment of Potential Risk of Diffuse Pollution in Haihe River Basin Based Using DPERS Model	FENG Ai-ping, WANG Xue-lei, XU Yi, <i>et al.</i> (4555)
Impact of Spatial Heterogeneity of Precipitation on the Area Change in Critical Source Area of Non-point Sources Pollution	GAO Xiao-xi, ZUO De-peng, MA Guang-wen, <i>et al.</i> (4564)
Sedimentary Diatom Records Reveal the Succession of Ecosystem in Lake Xihu, Dali over the Past 50 Years	ZHANG Chen-xue, XU Min, DONG Yi-fan, <i>et al.</i> (4572)
Content and Distribution of Cadmium in Soil and Fluvial Sediments in the Sea-Land Interaction Zone	WANG Fang-ting, CHEN Zhi-hua, BAO Ke, <i>et al.</i> (4581)
Occurrence Characteristics and Quality Estimation of Microplastics in Drainage Ditches in Hetao Irrigation District of Inner Mongolia	WANG Zhi-chao, YANG Fan, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (4590)
Influence of Pervious/Impervious Pattern on Runoff and Pollution in Parcel-based Catchment	JIANG Zhi-hui, LIAO Yun-jie, XIE Wen-xia, <i>et al.</i> (4599)
Activating Efficiency of Iron-copper Bimetallic Organic Framework MIL-101(Fe, Cu) Toward H ₂ O ₂ for Degradation of Dyes	LIANG He, LIU Rui-ping, AN Xiao-qiang, <i>et al.</i> (4607)
Synergistic Reaction Mechanism of Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ Activated PMS for Degradation of <i>p</i> -nitrophenol	SHI Qing-qing, PU Sheng-yan, YANG Xi (4615)
Kinetics and Mechanism of Sucralose Degradation in Water Using UV-activated Persulfate Process	YU Yun, LU Jin-xin, LÜ Zhen, <i>et al.</i> (4626)
Microbial Community Structure for Sewage Wastewater Treatment Plants in Winter	SHANG Yue-fei, WANG Shen, ZONG Ni, <i>et al.</i> (4636)
Microbial Community Analysis of Different DN and PN-ANAMMOX Coupling Modes for Mature Landfill Leachate Treatment	LU Ming-yu, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4644)
Analysis of Rapid Start-up and Mixed Nutritional Nitrogen Removal Performance of Complete Autotrophic Granular Sludge	QI Ze-kun, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4653)
Long-term Stability of Aerobic Granular Sludge Under Low Carbon to Nitrogen Ratio	YUAN Qiang-jun, ZHANG Hong-xing, CHEN Fang-yuan (4661)
Response of Bacterial and Fungal Communities to Chemical Fertilizer Reduction Combined with Organic Fertilizer and Straw in Fluvo-aquic Soil	WU Xian, WANG Rui, HU He, <i>et al.</i> (4669)
Characteristics of Soil Nutrients and Fungal Community Composition in Crop Rhizosphere Under Different Rotation Patterns	SUN Qian, WU Hong-liang, CHEN Fu, <i>et al.</i> (4682)
Effects of Short-term Application of Moutai-flavor Vinasse Biochar on Nitrogen Availability and Bacterial Community Structure Diversity in Yellow Soil of Guizhou Province	ZHANG Meng, LIU Yan-ling, WEI Quan-quan, <i>et al.</i> (4690)
Effects of Different Rotation Patterns of Oil-Rice on Methane and Nitrous Oxide Emissions in Rice Fields	CHEN You-de, ZHAO Yang, GAO Du-juan, <i>et al.</i> (4701)
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> Biofertilizer Mitigating Soil Ammonia Volatilization	YANG Ya-hong, XUE Li-xia, SUN Bo, <i>et al.</i> (4711)
Effects of Exogenous Phosphorus on Rice Growth and Cadmium Accumulation and Transportation Under Cadmium Stress	HUO Yang, QIU Yin-yan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4719)
Key Stage of As Accumulation in Rice Under As Stress at Different Growth Stages	DENG Peng-hui, CAI Ya-qin, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4726)
Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment of Corn Grains from a Pb-Zn Mining Area	ZHOU Yan, WAN Jin-zhong, LI Qun, <i>et al.</i> (4733)
Polybrominated Diphenyl Ether in E-waste Dismantling Sites in Taizhou City, Zhejiang Province: Concentration, Distribution, and Migration Trend	WEI Bao-kai, LIU Chen, WANG Ying, <i>et al.</i> (4740)
Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils in Southern Youyang County, Chongqing	WANG Rui, DENG Hai, YAN Ming-shu, <i>et al.</i> (4749)
Ecological Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Livestock Manure and Vegetable Soil of Chongqing	PENG Qiu, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong (4757)