

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.11
第41卷 第11期

目次

中国工业源挥发性有机物排放清单 梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 叶代启, 陈来国(4767)

中国水泥排放清单及分布特征 汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 郭静, 王鹏, 翟文慧, 崔维庚, 汪寿阳, 李时蓓, 董广霞(4776)

环境空气 PM_{2.5} 化学组分监测数据审核指标的建立:以长三角地区为例 张哲, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 郭会琴, 王红丽, 楼晟荣, 陶士康, 陈长虹(4786)

南京江北新区大气颗粒物化学组分的粒径分布特征 张毓秀, 于兴娜, 刘偲嘉, 安俊琳, 张程(4803)

郑州市 PM_{2.5} 化学组分的季节变化特征及来源解析 张剑飞, 姜楠, 段时光, 孙有昌, 郝祺, 张瑞芹(4813)

山西大学城 PM_{2.5} 中元素特征、来源及健康风险评估 李雪梅, 牟玲, 田妹, 郑利荣, 李杨勇(4825)

2000~2019年中国 PM_{2.5} 时空演化特征 夏晓圣, 汪军红, 宋伟东, 程先富(4832)

北京地区偏南风 and 偏东风条件下污染特征差异 尹晓梅, 乔林, 朱晓婉, 郭恒, 刘湘雪, 熊亚军(4844)

基于天气背景天津大气污染输送特征分析 蔡子颖, 杨旭, 韩素芹, 姚青, 刘敬乐(4855)

基于天气分型的上甸子大气本底站臭氧污染气象条件 吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 朱晓婉, 董璠(4864)

基于环境空气中 VOCs 在线监测数据精准识别化工园区 VOCs 排放源 孙佳宁, 谢绍东(4874)

芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析 高亢, 章慧, 刘梦迪, 赵晓宇, 吴婷, 贾其娜(4885)

密云水库上游白河地表水质对不同空间尺度景观格局特征的响应 张微微, 李晓娜, 王超, 赵春桥, 史瑞双(4895)

北京密云水库流域水体夏季 DOC 和 DIC 质量浓度及同位素组成初探 陈吉吉, 郭婧, 徐苏士, 陶蕾, 荆红卫(4905)

2009~2018年太湖湖泛强度变化及其影响因素 辛华荣, 朱广伟, 王雷松, 李骏, 陆隽(4914)

雷州半岛岭北地区地下水水文地球化学特征 张宏鑫, 吴亚, 罗炜宇, 陈雯, 刘怀庆(4924)

基于多环境介质氮素和同位素的滦平盆地地下水硝酸盐来源示踪 孙厚云, 卫晓锋, 贾凤超, 李多杰, 李健, 李霞, 殷志强(4936)

会仙岩溶湿地水体金属元素分布与健康风险评估 李军, 邹胜章, 梁永平, 林永生, 周长松, 赵一(4948)

太白山自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征 张文浩, 赵铎霖, 王晓毓, 郝强州, 李喜梅, 高鹏程(4958)

强降雨对平原河网区入湖河道氮、磷影响 连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海(4970)

长江流域淡水生态系统内分泌干扰物、药物和个人护理品的风险排序 苏超, 崔严(4981)

嘉兴市城市河网区多环芳烃污染源解析及生态风险评估 杨延梅, 赵航晨, 孟睿, 何连生, 赵昊, 杜士林, 丁婷婷(4989)

污水处理厂对漓江桂林市河段淡水生物中微塑料累积的影响 谢元沅, 张清科, 张漓杉, 钟山, 刘俊勇, 侯晓映, 王华, 冯静培, 梁祖鸿, 陈舞阳(4999)

村镇生活污水处理设施抗生素浓度分布规律 卢亚楠, 郭雅妮, 王坤, 陆伟东, 王拓, 柴玉峰, 柳蒙蒙, 钟慧, 陈梅雪, 魏源送(5008)

冬季小流域水体微生物多样性及影响因素 朱金山, 秦海兰, 孙启耀, 王宝珍, 高润霞, 郭锐利, 李武斌(5016)

水库热分层期沉积物中有机物特性及对好氧反硝化细菌脱氮的影响 王彤, 文刚, 黄廷林, 司凡, 王晨旭, 路林超, 林薇(5027)

长三角地区 MBBR 泥膜复合污水厂低温季节微生物多样性分析 韩文杰, 吴迪, 周家中, 何强, 阚渝姣(5037)

类群划分方法对南亚热带水库夏季浮游植物群落与环境响应关系的影响 郭芳, 顾继光, 赵剑, 余华章, 肖利娟(5050)

基于决策树的城市黑臭水体遥感分级 李玲玲, 李云梅, 吕恒, 徐杰, 杨子谦, 毕顺, 许佳峰(5060)

纳米零价铁强化微生物电催化-厌氧膜生物组合反应器抗膜污染能力及其调控机制 潘阳, 牛承鑫, 支忠祥, 王建辉, 陆雪琴, 戴金山, 甄广印, 孙彤彤, 康娜英(5073)

温度和基质浓度对厌氧氨氧化工艺中 N₂O 释放的影响 王丝可, 于恒, 左剑恶(5082)

以污泥发酵液与尾水混合液为补给碳源的 A²/O 污染物去除特性 荣懿, 邵劲博, 于优城, 石恒, 金鹏康(5089)

不同曝气比对连续流亚硝化颗粒污泥运行的影响 张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清(5097)

中温厌氧消化与高温厌氧消化对污泥重金属风险及稳定性的影响 田中科, 王芬, 闫钊(5106)

基于 PMF 模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价 韩琳, 徐夕博(5114)

再开发利用工业场地土壤重金属含量分布及生态风险 沈城, 刘霞雯, 吴健, 黄沈发, 王敏, 黄波涛(5125)

有机改性蒙脱土对苯的吸附机制和影响因子 侯静雯, 施维林, 高娟(5133)

硫酸亚铁和硝酸铁施用对根际土壤-水稻系统中镉迁移的影响 李义纯, 陈勇, 唐明灯, 李林峰, 林晓扬, 王艳红, 许迪豪, 艾绍英(5143)

叶用油菜和孔雀草间作对植物生长和镉累积的影响 闫秀秀, 徐应明, 王林, 陶雪莹, 孙约兵, 梁学峰(5151)

重金属固定细菌调控土壤铁氧化物阻控小麦 Cd 吸收效应 王晓宇, 韩辉(5160)

油-稻轮作模式下修复材料对土壤铜修复的持续性影响 赵颖颖, 李虹川, 胡宏祥, 薛中俊, 刘娜, 吴孟君(5168)

氮肥使用对北方夏玉米季氨挥发的影响 张薇, 倪邦, 许秀春, 杨轩, 孟凡乔(5176)

生物炭影响下土壤呼吸温度敏感性及细菌群落结构的变化 曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 黄洋(5185)

铜尾矿白羊草重金属含量对叶际和根际真菌群落的影响 贾彤, 郭婷艳, 王瑞宏, 柴宝峰(5193)

典型水环境微生物源异味物研究进展 张海涵, 苗雨甜, 黄廷林, 刘凯文, 刘祥, 黄鑫, 杨尚业, 司凡, 李程遥(5201)

广告:国家微生物科学数据中心 (前插)

《环境科学》征订启事(4785) 《环境科学》征稿简则(4947) 信息(5015, 5124, 5132)

环境空气 PM_{2.5} 化学组分监测数据审核指标的建立： 以长三角地区为例

张哲^{1,2}, 乔利平^{2*}, 周敏², 朱书慧², 郭会琴^{1,3*}, 王红丽², 楼晟荣², 陶士康², 陈长虹²

(1. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063; 2. 上海市环境科学研究院国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233; 3. 江西省持久性污染物控制与资源循环利用重点实验室, 南昌 330063)

摘要: 本研究基于2014~2017年长三角地区2100余组环境空气PM_{2.5}组分监测数据,建立了组分监测数据有效性的审核指标。以百分位数法($P_{2.5}$, $P_{97.5}$)确定了长三角地区阴离子(A)与阳离子(C)电荷当量浓度比(A/C)、所测组分浓度之和(\sum 组分)与PM_{2.5}实测浓度比、基于物质重构的PM_{2.5}质量浓度(PM_{2.5, 重构})与PM_{2.5}实测浓度比、S/SO₄²⁻和K/K⁺的双侧95%参考范围分别为:(0.82, 1.35)、(0.63, 0.94)、(0.62, 1.00)、(0.28, 0.50)和(0.66, 2.31),且上述指标各月的平均值和参考范围基本不受季节变化影响。NH₄⁺的理论浓度与实测浓度检验结果表明, NH₄⁺的化学形态呈现季节性变化,春夏季主要以NH₄NO₃和(NH₄)₂SO₄形态存在,秋冬季则主要以NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄和NH₄Cl形态存在。相关研究的验证结果表明,A/C指标的通过率为87.1%,其他4项指标的通过率高达100%,说明上述审核指标的参考范围不仅适用于长三角地区,在我国其他地区也具有参考价值。本研究还发现,审核指标的使用有一定条件,对于S/SO₄²⁻,夏季数据适用条件为PM_{2.5} ≥ 40 μg·m⁻³,春秋冬三季数据适用条件为60 μg·m⁻³ ≤ PM_{2.5} ≤ 140 μg·m⁻³;对于其他审核指标,当PM_{2.5} ≥ 60 μg·m⁻³时,上述参考范围基本能够全年普遍适用。

关键词: 细颗粒物; 化学组分; 审核指标; 参考范围; 长三角

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)11-4786-17 DOI: 10.13227/j.hjxx.202003313

Audit Indicators and Suggested Ranges for Data Validation of Chemical Components in Ambient PM_{2.5}: A Case Study of the Yangtze River Delta

ZHANG Zhe^{1,2}, QIAO Li-ping^{2*}, ZHOU Min², ZHU Shu-hui², GUO Hui-qin^{1,3*}, WANG Hong-li², LOU Sheng-rong², TAO Shi-kang², CHEN Chang-hong²

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of the Formation and Prevention of Urban Air Pollution Complex, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 3. Key Laboratory of Jiangxi Province for Persistent Pollutants Control and Resources Recycle, Nanchang 330063, China)

Abstract: Diagnostic indicators for the validation of PM_{2.5} compositional data were calculated, based on the monitoring results of approximately 2100 ambient samples collected in the Yangtze River Delta from 2014 to 2017. According to the results of a correlation analysis, we propose that the audit indexes of the monitoring data of PM_{2.5} components in ambient air should include: equivalent ratios of anion-cation charge balance(A/C), the consistency between sum of all measured components (\sum species) and weighed PM_{2.5}, the consistency between mass reconstructed PM_{2.5} (PM_{2.5, reconstructed}) and weighed PM_{2.5}, the chemical consistency between elemental S and water-soluble SO₄²⁻, elemental K and water-soluble K⁺, and the chemical consistency of theoretical and tested NH₄⁺. The double-sided 95% reference ranges of anion-cation equivalent balance (A/C), \sum species/PM_{2.5}, PM_{2.5, reconstructed}/PM_{2.5}, S/SO₄²⁻, and K/K⁺ ratios were determined in terms of $P_{2.5}$ and $P_{97.5}$ as follows: (0.82, 1.35), (0.63, 0.94), (0.62, 1.00), (0.28, 0.50), and (0.66, 2.31). These diagnostic indicators were helpful for judging the errors of chemical component analysis and retain seasonal variation stability. In most cases, NH₄⁺ existed in the form of NH₄NO₃ and (NH₄)₂SO₄ in spring and summer. With the approach of autumn and winter, it transformed to NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, and NH₄Cl. The results of literature verification showed the pass rate of A/C was 87.1% and the rate of other indexes was 100%, indicating that the above audit indexes we propose could be applied to not only the Yangtze River Delta but the entire country. Furthermore, there were certain conditions in applying the diagnostic indicators. The S/SO₄²⁻ ratio worked well with PM_{2.5} ≥ 40 μg·m⁻³ in summer and with 60 μg·m⁻³ ≤ PM_{2.5} ≤ 140 μg·m⁻³ in spring, autumn, and winter. Other audit indexes were available universally in all weathers under the condition of PM_{2.5} ≥ 60 μg·m⁻³.

Key words: fine particles; chemical components; audit indicators; reference ranges; Yangtze River Delta

收稿日期: 2020-03-30; 修订日期: 2020-05-11

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAC22B03); 国家环境保护公益项目(201409008); 国家重点研发计划项目(2018YFC0213800); 南昌航空大学研究生创新专项(YC2018007)

作者简介: 张哲(1993~),男,硕士研究生,主要研究方向为颗粒物化学组分, E-mail: signorcheung@163.com

* 通信作者, E-mail: qiaolp@saes.sh.cn; guohuiqin@nchu.edu.cn

PM_{2.5}是当前影响我国环境空气质量的重要污染物,也是造成秋冬季重污染的首要污染物^[1,2]. PM_{2.5}化学组分的定量信息不仅是了解颗粒物化学性质^[3]、重构 PM_{2.5}质量浓度^[4]、获取源示踪物信息^[5,6]和进行 PM_{2.5}源解析^[7,8]的重要前提,还是研究 PM_{2.5}生成机制、健康效应和气候效应等的重要基础^[9-11].

PM_{2.5}主要由水溶性离子、碳质组分和无机元素等物质构成^[12-14]. PM_{2.5}中常见的水溶性离子主要包括: Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺等,这 8 种离子占我国大气 PM_{2.5}质量浓度的 20%~70%^[15]. 其中,SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺等二次无机离子的贡献约占总水溶性离子的 80%以上^[16]. 利用 SO₄²⁻、NO₃⁻和 气态 SO₂、NO₂ 的浓度可以计算获得硫酸化率(SOR)、氮氧化率(NOR)以及 SO₄²⁻/NO₃⁻比值等,有助于定性判断二次污染过程以及移动源和固定源的相对贡献^[17-19]. 碳质组分占 PM_{2.5}质量浓度的 20%~50%^[20],主要分为有机碳(OC)和元素碳(EC),OC是大量有机化合物的集合,主要来自污染源直接排放的一次有机碳(primary organic carbon, POC)和由挥发性碳氢化合物经过光化学反应形成的二次有机碳(secondary organic carbon, SOC); EC是在不完全燃烧过程中热解产生的类似石墨结构的物质,具有良好的化学稳定性,通常可作为人为一次源排放的示踪物^[21,22]. 通过 OC和 EC的相关性及 OC/EC的比值可以初步判断含碳气溶胶的来源^[23],但目前国内外对 SOC的形成机制及化学组成尚缺乏全面的认识, SOC的识别和估算仍是气溶胶研究领域的热点和难点^[24],无论是基于观测数据的估算还是基于源排放清单的模拟,都需要准确、有效地化学组分监测数据作为支撑. 无机元素约占 PM_{2.5}质量浓度的 10%~35%^[25]. 其中, Si、Al、Fe和 Ca等是主要的地壳元素,大部分来自于沙尘或扬尘^[26], K元素在受体模型中常被用作生物质燃烧的示踪物^[27,28], Ni、Cr和 Cu等元素主要来自工业排放^[29], Sn、Zn、Mo、Pb和 Cd等与化石燃料燃烧和机动车尾气密切相关^[30]. 监测 PM_{2.5}的化学组分有助于了解其时空分布特征和环境健康效应,同时为来源解析和污染生成机制的研究提供基础^[31],这些都建立在获得准确可靠的 PM_{2.5}化学组分数据的基础上.

我国环境空气监测正从单纯的质量浓度向化学成分监测推进,目前的质量保证与质量控制主要集中在预处理和样品采集阶段,仅参照环境空气颗粒物手工监测方法技术规范^[32,33]及相关化学组分测

定标准^[34-39]等的相关要求对采样和实验分析等单一环节进行质量管控已不能满足数据管理的需要,亟需构建一套以颗粒物化学组分为核心的全过程质控体系和数据审核指标,以确保组分监测数据准确、有效、可比. 美国环保署(USEPA)组建的化学组分网^[40](chemical speciation networks, CSN)在颗粒物组分监测、质控和数据审核等方面起步较早,围绕细颗粒物(PM_{2.5})组分监测数据的内部一致性审核指标主要包括:同站点平行监测结果的比对、颗粒物质量浓度与所测化学物种浓度之和的对比、物理化学一致性检查和阴阳离子电荷平衡等,并对指标限值进行了具体规定^[41]. 然而,相关指标限值在我国的适用性尚未有相关验证.

本研究以 2014~2017 年长三角地区大气 PM_{2.5}组分监测数据为基础,参考美国化学组分网(CSN)数据审核管理办法和参考值范围的确定方法,建立了长三角地区环境空气 PM_{2.5}组分监测数据的审核指标,使得监测数据的科学性、准确性和可比性得以保障,以期为区域以及国家大气颗粒物组分监测数据的审核提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 监测点位和样品信息

表 1 给出了监测点位和样品的相关信息. 监测点位覆盖长三角地区 9 个城市,包括:上海、杭州、南京、嘉兴、常州、宁波、盐城、宿迁和泰州;点位类型包括城区、郊区和农村地区. 涵盖从 2014 年 11 月到 2017 年 4 月期间采集获得的 2 100 余组环境空气 PM_{2.5}样品.

1.2 样品采集与组分分析方法

环境空气 PM_{2.5}滤膜样品均使用四通道细颗粒物采样器(TH-16A,武汉天虹)采集获得,采样流量 16.7 L·min⁻¹. 为满足 PM_{2.5}重量分析以及不同化学组分(水溶性离子组分、元素碳、有机碳和无机元素等)的分析需求,采样器的 4 个通道分别装载 2 张特氟龙滤膜(47 mm,英国 Whatman 公司)和 2 张石英滤膜(47 mm,美国 Pall 公司),其中所采集的特氟龙滤膜样品主要用于 PM_{2.5}重量分析、主要水溶性离子组分分析和无机元素分析,所采集的石英滤膜主要用于 PM_{2.5}中碳质组分(元素碳和有机碳)的分析,并作为水溶性离子组分分析的补充(备用)滤膜使用.

PM_{2.5}质量浓度的分析方法参照《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工测量方法(重量法)技术规范(HJ 656-2013)》执行. 采样前后的滤膜在恒温恒湿[温度:(20±1)℃;相对湿度 RH:(50±5)%]环境中

表 1 监测点位和样品信息

Table 1 Detailed and information of sampling sites and samples

序号	省/直辖市	城市	点位	点位类型	纬度 N/(°)	经度 E/(°)	采样时段(年-月)	样品数
1			徐汇区	城区	31.171 7	121.425 3	2014-11 ~ 2015-07	104
2			南汇惠南	郊区	31.050 6	121.796 2	2014-11 ~ 2015-07	106
3			闵行浦江镇	郊区	31.074 2	121.499 7	2016-05 ~ 2016-08	83
4			闵行莘庄	城区	31.115 6	121.365 8	2016-05 ~ 2016-08	86
5			黄浦多稼路	城区	31.213 0	121.499 1	2015-08 ~ 2016-08	72
6	上海市	上海市	黄浦河南中路	城区	31.242 5	121.471 9	2015-08 ~ 2016-08	65
7			黄浦丽园路	城区	31.209 3	121.476 5	2015-08 ~ 2016-08	63
8			黄浦局门路	城区	31.228 5	121.405 8	2015-08 ~ 2016-08	73
9			卢湾师专附小	城区	31.234 2	121.468 8	2015-08 ~ 2016-08	72
10			黄浦社保中心	城区	31.212 9	121.496 7	2015-08 ~ 2016-08	47
11			黄浦思南路	城区	31.218 8	121.461 6	2015-08 ~ 2016-08	75
12		南京市	鼓楼	城区	32.057 8	118.775 0	2014-11 ~ 2015-07	97
13		常州市	洛阳	郊区	31.641 7	120.061 4	2014-11 ~ 2015-07	49
14		宿迁市	泗洪洪泽湖	农村	33.234 7	118.326 5	2014-11 ~ 2015-07	100
15	江苏省	盐城市	大丰三里闸	农村	33.504 4	120.559 1	2014-11 ~ 2015-07	108
16			海陵	城区	32.463 8	119.917 2	2016-09 ~ 2017-04	97
17		泰州市	高港	城区	32.321 6	119.882 3	2016-09 ~ 2017-04	98
18			溱湖	农村	32.613 7	120.079 1	2016-09 ~ 2017-04	99
19			西湖	城区	30.273 3	120.138 2	2014-11 ~ 2015-07	108
20			临安本底站	农村	30.302 5	119.754 8	2014-11 ~ 2015-07	108
21		杭州市	淳安新城	城区	29.609 0	119.072 3	2016-08 ~ 2017-05	54
22	浙江省		淳安主城	城区	29.599 6	119.048 1	2016-08 ~ 2017-05	108
23			淳安鸠坑口	农村	29.726 0	120.050 0	2016-08 ~ 2017-05	54
24		嘉兴市	嘉善	城区	30.835 6	120.923 3	2014-12 ~ 2015-07	108
25		宁波市	慈溪湿地	农村	30.312 5	121.164 2	2014-11 ~ 2015-07	107

平衡 24 h 后,并在相同的环境中采用检定分度为 0.001 mg 的分析天平进行称量,同一滤膜采样前、后两次称量质量之差控制在 ± 0.040 mg.

PM_{2.5} 中水溶性离子组分的测定采用离子色谱法.滤膜样品经超纯水低温超声水提 40 min 后,进行低温离心分离和过滤,之后利用离子色谱(Metrohm 940,瑞士万通公司)进行分析,分析的阴、阳离子组分包括:Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺和Mg²⁺.考虑到NO₂⁻和NO₃⁻在测量过程中可能会相互转化,本研究中测量获得的NO₂⁻统一折算为NO₃⁻的浓度.

PM_{2.5}中无机元素的测定采用能量色散-X射线荧光光谱法,滤膜样品无需前处理,直接使用能量色散-X射线荧光光谱仪(Epsilon 5 ED-XRF,荷兰PANalytical公司)进行分析,主要分析的无机元素包括:Na、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba和Pb等.

PM_{2.5}中碳质组分(元素碳EC和有机碳OC)的测定采用热光法有机碳/元素碳分析仪(DRI 2001A)进行分析,分析协议采用美国IMPROVE_A协议,光学校正采用热光反射法(TOR).

1.3 质量控制和质量保证

石英滤膜在采样前需经 550℃ 高温灼烧 5 h,以去除滤膜上可能吸附的有机杂质.定期对采样器的切割头和管路进行清洗、气密性检查和流量检查.每次采样均收集全程序空白样品.样品采集完成后,立即放入 -18℃ 的冰箱中冷冻保存,样品从现场到实验室的转运使用低温箱.水溶性离子组分分析每批次样品至少分析 2 个实验室空白和 1 个全程序空白,实验室空白和全程序空白的测定结果均应低于方法测定下限;每批次样品测定不低于 10% 的平行双样,平行双样 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺和K⁺等组分测定结果的相对偏差不高于 10%,NO₂⁻、Na⁺、Ca²⁺和Mg²⁺等组分测定结果的相对偏差应低于 20%;样品分析过程中,每 10 ~ 20 个样品轮流穿插高、低浓度的标准溶液,当测定结果与标准溶液浓度之间的相对误差超过 10% 时,重新绘制标准曲线.有机碳(OC)和元素碳(EC)每批次样品至少做一个实验室空白,其测定结果应低于方法检出下限;每批次样品测定不低于 10% 的平行双样,平行双样 OC、EC 和总碳(TC)测定结果的相对偏差应不高于 10%.无机元素分析每批次样品至少分析 2 个空白滤膜,空白滤膜目标元素的测定值应小于方法测定下限;每批次样品测定不低于 10% 的平行双样,平

行双样 Al、Si、S、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu 和 Zn 等组分测定结果的相对偏差应不高于 10%, 其他高于检出下限的组分的测定结果的相对偏差应不高于 20%; 每批次样品至少穿插 1 个 NIST SRM2783 标准滤膜的测量, 其测定值与标准值的相对误差应小于 10%.

1.4 数据分析

以 Excel 建立数据库进行数据录入, 采用 SPSS 13.0 进行资料整理和统计分析. 借鉴医学统计方法分别选用正态分布法 ($\pm 1.96s$) 和百分位数法 ($P_{2.5}, P_{97.5}$) 确定双侧 95% 的参考范围^[42].

2 结果与讨论

2.1 审核指标的筛选

环境空气 PM_{2.5} 的某些组分间或某些组分集之间存在明显的内在联系^[43], 是选择作为审核指标的前提. 这些相关关系主要包括 3 种形式: 一是基于电中性原理的阴阳离子之间的电荷平衡^[44]; 二是部分与整体之间的关系, 主要包括所测组分浓度之和与实测的 PM_{2.5} 质量浓度之间、基于物质重构的 PM_{2.5} 质量浓度与实测的 PM_{2.5} 质量浓度之间^[45]; 三是组分的化学一致性^[46], 主要存在于不同测量方法获得的不同化学形态的物质之间, 如元素硫与硫酸根离子、元素钾与钾离子等之间, 以及基于离子存在形态对特定组分的估算浓度和实测浓度之间.

2.1.1 阴阳离子电荷平衡检验

根据电中性原理, 如果 PM_{2.5} 中所有的离子均被检测出来, 那么阴阳离子的电荷浓度的回归方程的斜率应等于 1. 水溶性无机离子是大气 PM_{2.5} 的重要组成部分. 2014~2017 年, 长三角地区 PM_{2.5} 中水溶性无机离子的浓度从高到低依次为 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 分别贡献 PM_{2.5} 质量浓度的 17.9%、17.9%、11.9%、2.7%、1.3%、0.6%、0.6% 和 0.1%. 考虑到分析条件和仪器性能等因素, 贡献高的组分必须参与阴阳离子电荷浓度的计算, 取 1% 为分界线, 阴离子的电荷当量浓度计算见公式(1), 阳离子的电荷当量浓度见公式(2)和式(3).

$$A_{\text{eq}} = \frac{\text{Cl}^-}{35.5} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48} \quad (1)$$

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

$$c_{\text{eq}} = \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{K}^+}{39} \quad (3)$$

式中, A_{eq} 指阴离子的电荷当量浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), c_{eq} 指阳离子的电荷当量浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 根据上述公

式, 阴阳离子当量浓度有两种组合方法, 包括公式(1)与公式(2)组合作商, 公式(1)与公式(3)组合作商. 由图 1(a) 和表 2 可知, 两种组合表达的阴阳离子当量浓度的拟合曲线斜率 > 0.964 , 且不同季节具有较强的相关性 (Pearson 相关系数 $r > 0.976$), 说明两种组合均能反映离子色谱检测结果的电荷平衡情况, 季节变化对阴阳离子平衡基本没有影响. 对于长三角样本, 两种组合获得的拟合曲线斜率分别为 0.964 和 0.989, 截距均为正值, 且公式(1)与公式(3)组合拟合曲线截距是公式(1)与公式(2)组合的 4 倍多, 这是由于公式(1)与公式(3)组合缺少 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 离子的缓冲, 对电荷平衡有一定影响.

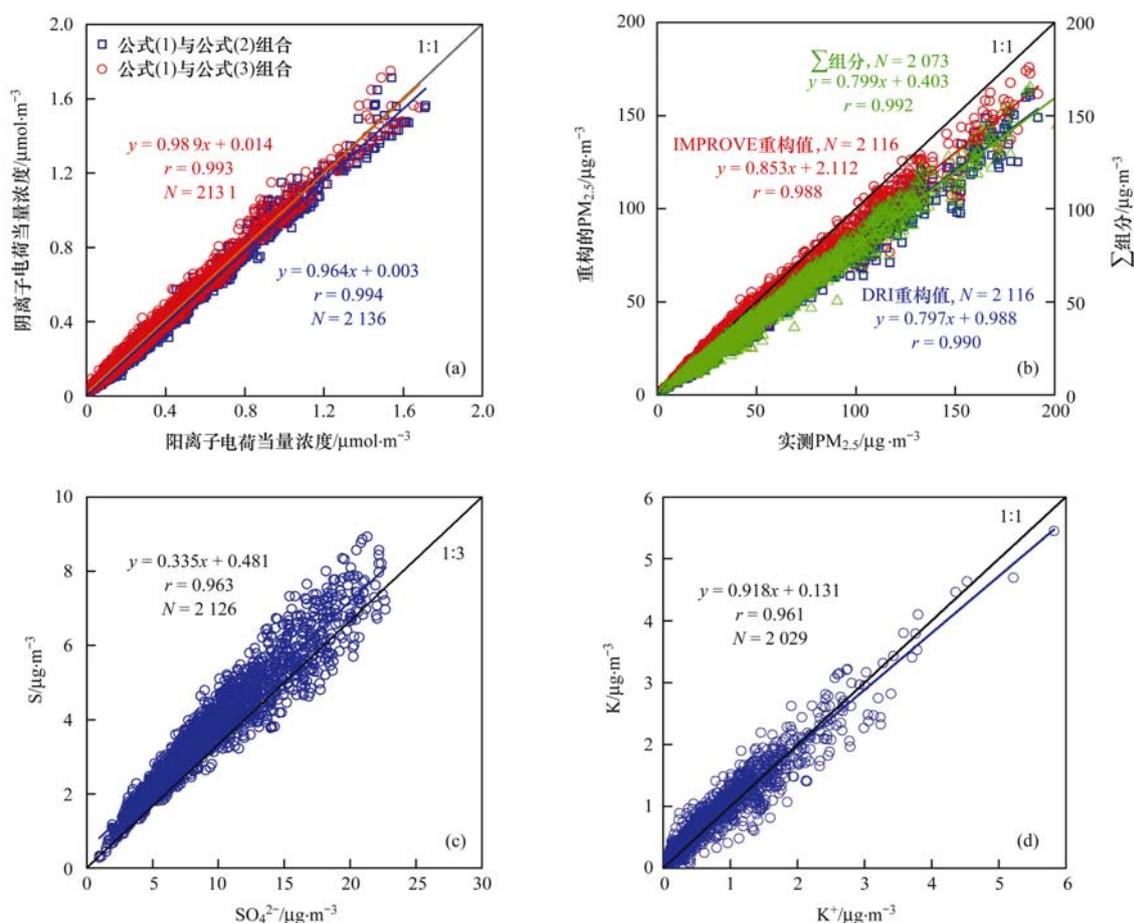
2.1.2 所测组分浓度之和与 PM_{2.5} 实测浓度之间的对比检验

所测量的 PM_{2.5} 样品的各化学组分浓度之和理论上应小于或等于实测的 PM_{2.5} 质量浓度. 本研究中无机离子组分和无机元素组分由于化学分析方法的不同, 所获得的组分之间存在重复测量的部分, 计算所测化学组分浓度之和时, 对于重复测量的组分, 优先选择代表范围更大 (如优先选择 SO₄²⁻、K 和 Ca, 而不选择 S、K⁺ 和 Ca²⁺) 或者测量准确度更高 (如优先选择 Cl⁻ 和 Na⁺, 而不选择 Cl 和 Na) 的组分参与计算^[47,48]; 碳组分以有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 的浓度参与计算; 未测量的无机离子、金属氧化物或与有机碳有关的氢和氧不参与计算^[49]. 由图 1(b)

和表 2 可见, 所测组分浓度之和 (\sum 组分) 与实测 PM_{2.5} 质量浓度相关性良好, 春、夏、秋、冬和四季样本的 Pearson 相关系数 $r > 0.982$, 拟合曲线斜率分别为 0.826、0.778、0.774、0.813 和 0.799, 表明夏季和秋季约 77% 的 PM_{2.5} 质量浓度可被有效检测, 春季和冬季 81%~83% 的 PM_{2.5} 质量浓度可被有效检测.

2.1.3 基于物质重构的 PM_{2.5} 质量浓度与实测浓度的对比检验

为了更好地了解污染源迁移和转化规律、时空分布特征、长期趋势以及对健康和环境的不利影响, Chow 等^[4] 将 PM_{2.5} 组分归为 6 个大类物质: ①硫酸盐, 以 [SO₄²⁻] 计, 或以 SO₄²⁻ 在大气中的主要存在形式 (NH₄)₂SO₄ 的浓度计, 即 $1.38 \times [\text{SO}_4^{2-}]$; ②硝酸盐, 以 [NO₃⁻] 计, 或以 NO₃⁻ 在大气中的主要存在形式 NH₄NO₃ 的浓度计, 即 $1.29 \times [\text{NO}_3^-]$; ③铵盐, 以 NH₄⁺ 浓度计, 若硫酸盐和硝酸盐以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 参与计算, 则铵盐不重复参与计算; ④有机物 (OM), 以系数 $\times [\text{OC}]$ 计, 常用系数范围 1.4~1.8; ⑤碳黑, 以 [EC] 计; ⑥地壳物质, 包含



(a) 阴离子与阳离子的电荷当量浓度; (b) 所测组分浓度之和、基于物质重构的 PM_{2.5} 质量浓度与实测 PM_{2.5} 质量浓度; (c) 元素 S 与 SO₄²⁻ 离子; (d) 元素 K 与 K⁺ 离子
图 1 长三角地区环境空气 PM_{2.5} 组分监测数据审核指标的散点分布

Fig. 1 Scatter plots of audit indicators for ambient PM_{2.5} samples collected in the Yangtze River Delta

Al、Si、Ca、Fe 和 Ti 等元素及其氧化物,地壳物质的主要成分为铝硅酸盐,以土壤粒子、尘埃和矿物尘的形态广泛分布于大气中^[50],目前有两种主流方法用于对地壳物质的估算重构^[47, 51],见公式(4)和式(5).

$$[\text{地壳物质}]_{\text{DRI重构}} = 1.89 \times [\text{Al}] + 2.14 \times [\text{Si}] + 1.4 \times [\text{Ca}] + 1.43 \times [\text{Fe}] \quad (4)$$

$$[\text{地壳物质}]_{\text{IMPROVE重构}} = 2.2 \times [\text{Al}] + 2.49 \times [\text{Si}] + 1.63 \times [\text{Ca}] + 2.42 \times [\text{Fe}] + 1.94 \times [\text{Ti}] \quad (5)$$

根据上述几大类物质可以对 PM_{2.5} 的质量浓度进行重构.基于物质重构的 PM_{2.5} 质量浓度的不确定度来源于对颗粒有机物(organic matter, OM)的估算,首先因为含碳颗粒物占大气气溶胶的质量分数大,一般占 PM_{2.5} 的 20%~50%^[22, 52],其次仪器误差和 OC 的季节变化不容忽视.通常情况下,有机物 [OM] 通过 [OC] 乘转换因子得到,之前的研究这一系数取值介于 1.4~2.2 之间^[53].决定系数的主要因素是有机气溶胶的来源和年龄^[54],实测 [OM]/[OC] 比值与采样地点密切相关,新排放气溶胶的

[OM]/[OC] 较老化气溶胶的 [OM]/[OC] 比值更低^[55].本研究使用了 2 种 PM_{2.5} 的重构方法,见公式(6)和公式(7).

$$\text{PM}_{2.5, \text{DRI重构}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{NH}_4^+] + 1.4 \times [\text{OC}] + [\text{EC}] + [\text{地壳物质}]_{\text{DRI重构}} \quad (6)$$

$$\text{PM}_{2.5, \text{IMPROVE重构}} = 1.38 \times [\text{SO}_4^{2-}] + 1.29 \times [\text{NO}_3^-] + 1.8 \times [\text{OC}] + [\text{EC}] + [\text{地壳物质}]_{\text{IMPROVE重构}} \quad (7)$$

式中, DRI 重构法选择较小的转换系数 1.4; IMPROVE 重构法中系数取 1.8,这与 Xing 等^[56]报道的中国 7 个南方城市(上海、武汉、杭州、重庆、厦门、广州和香港)的 [OM]/[OC] 比值 1.86 ± 0.14 吻合.

由图 1(b) 和表 2 可见,基于物质重构的 PM_{2.5} 质量浓度与 PM_{2.5} 实测浓度之间有很强的相关性,其中,春、夏、秋、冬和四季基于 DRI 重构法的 Pearson 相关系数 $r > 0.973$,拟合曲线斜率介于 0.783~0.821;基于 IMPROVE 重构法的 Pearson 相关系数 $r > 0.960$,拟合曲线斜率介于 0.841~0.872,

表 2 长三角地区环境空气 PM_{2.5} 组分监测数据审核指标的统计信息Table 2 Statistical information of the audit indicators for ambient PM_{2.5} samples collected in the Yangtze River Delta

化学组分	审核指标	季节	样本数(N)	Pearson 相关系数(r)	拟合曲线
阴离子(y)与阳离子(x)电荷当量浓度	公式(1)与公式(2)组合	春	417	0.992	$y = 0.980x + 0.002$
		夏	507	0.984	$y = 0.956x + 0.008$
		秋	501	0.996	$y = 0.964x - 0.007$
		冬	711	0.986	$y = 0.986x - 0.007$
		四季	2 136	0.994	$y = 0.964x + 0.003$
	公式(1)与公式(3)组合	春	421	0.992	$y = 0.980x + 0.002$
		夏	503	0.976	$y = 0.990x + 0.016$
		秋	501	0.993	$y = 0.974x + 0.014$
		冬	706	0.984	$y = 0.966x + 0.002$
		四季	2 131	0.993	$y = 0.989x + 0.014$
基于物质重构的 PM _{2.5} 质量浓度(y)与实测浓度(x)	DRI 重构/PM _{2.5}	春	412	0.984	$y = 0.821x + 0.493$
		夏	497	0.973	$y = 0.789x + 1.215$
		秋	493	0.984	$y = 0.783x + 1.290$
		冬	714	0.986	$y = 0.808x + 0.128$
		四季	2 116	0.990	$y = 0.797x + 0.988$
	IMPROVE 重构/PM _{2.5}	春	412	0.975	$y = 0.872x + 1.958$
		夏	497	0.960	$y = 0.856x + 2.251$
		秋	493	0.988	$y = 0.841x + 2.181$
		冬	714	0.982	$y = 0.870x + 0.870$
		四季	2 116	0.988	$y = 0.853x + 2.112$
所测组分浓度之和(y)与 PM _{2.5} 实测浓度(x)	$\sum \text{组分} / \text{PM}_{2.5}$	春	417	0.987	$y = 0.826x - 1.080$
		夏	501	0.982	$y = 0.778x + 0.193$
		秋	497	0.990	$y = 0.774x + 0.658$
		冬	716	0.993	$y = 0.813x - 0.420$
		四季	2 073	0.992	$y = 0.799x + 0.403$
元素 S(y)与 SO ₄ ²⁻ (x)	S/SO ₄ ²⁻	春	413	0.954	$y = 0.340x + 0.366$
		夏	502	0.960	$y = 0.368x + 0.400$
		秋	506	0.961	$y = 0.352x + 0.365$
		冬	705	0.938	$y = 0.309x + 0.618$
		四季	2 126	0.963	$y = 0.335x + 0.481$
元素 K(y)与 K ⁺ (x)	K/K ⁺	春	415	0.902	$y = 1.052x + 0.772$
		夏	473	0.925	$y = 1.040x + 0.059$
		秋	497	0.948	$y = 0.927x + 0.128$
		冬	644	0.921	$y = 0.857x + 0.190$
		四季	2 029	0.961	$y = 0.918x + 0.131$

IMPROVE 重构法的斜率相较 DRI 重构法更接近 PM_{2.5} 的实测值。值得注意的是, 当 PM_{2.5} ≤ 75 μg·m⁻³ (《环境空气质量标准 GB 3095-2012》规定的细颗粒物日均浓度二级限值) 时, 相较于 DRI 重构法, 基于 IMPROVE 重构法获得的 PM_{2.5} 质量浓度高于 PM_{2.5} 实测值的比例更高, 这可能是由于清洁天的气象条件相对较有利于污染物的扩散, 气溶胶的光化学年龄相对较短^[57], 采用 1.8 的系数进行 [OM] 的估算造成 IMPROVE 重构法的浓度被高估。

2.1.4 不同化学形态物质之间的化学一致性检验

采用能量色散-X 射线荧光光谱法测量获得元素硫(S)和元素钾(K)、采用离子色谱法测量获得的硫酸根(SO₄²⁻)和钾离子(K⁺)均具有较高的准确度, 可以进行不同测量方法获得的不同化学形态的物质之间的化学一致性检验。由图 1(c)、1(d)和表

2 可见, 元素 S 与 SO₄²⁻、元素 K 与 K⁺ 的浓度之间均具有良好的相关性, 两者的 Pearson 相关系数 r 分别为 >0.938 和 >0.902。春、夏、秋、冬和四季样本中, 元素 S 与 SO₄²⁻ 拟合曲线的斜率分别为 0.340、0.368、0.352、0.309 和 0.335, 都很接近元素 S 与 SO₄²⁻ 的分子质量之比(为 1:3), 说明 SO₄²⁻ 是元素 S 的主要存在形态。春、夏、秋、冬和四季样本中元素 K 与 K⁺ 的拟合曲线斜率分别为 1.052、1.040、0.927、0.857 和 0.918, 总体上略低于 1。理论上元素 K 的浓度应不低于水溶性 K⁺ 的浓度(即斜率应 ≥ 1), 说明春夏季测量结果较为准确, 秋冬季斜率小于理论值可能是由于不同分析方法的测量误差造成的。

2.1.5 NH₄⁺ 的化学一致性检验

大气 PM_{2.5} 中的 NH₄⁺ 通常以 NH₄NO₃、

(NH₄)₂SO₄、NH₄HSO₄ 和 NH₄Cl 等形式存在^[58,59], 在美国^[51] 和中国香港^[60] 等地的研究中, 通常认为 NH₄Cl 形态的铵盐的量可以忽略不计, 因此往往根据 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度对 NH₄⁺ 的理论浓度进行估算, 认为 NH₄⁺ 的理论上限为 NH₄NO₃ 和 (NH₄)₂SO₄ 形态存在的 NH₄⁺ 的浓度, 见公式(8); 理论下限为 NH₄NO₃ 和 NH₄HSO₄ 形态存在的 NH₄⁺ 的浓度, 见公式(9).

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{理论}} = 0.375 \times [\text{SO}_4^{2-}] + 0.29 \times [\text{NO}_3^-] \quad (8)$$

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{理论}} = 0.1875 \times [\text{SO}_4^{2-}] + 0.29 \times [\text{NO}_3^-] \quad (9)$$

基于式(8)和式(9)估算的 NH₄⁺ 的理论上下限浓度与 NH₄⁺ 的实测浓度的散点图见图 2(a1)~2(d1). 将拟合曲线强制过原点后可以看见, 春季和夏季拟合曲线的斜率分别为 1.034 和 1.069, 非常接近 1:1 线, 说明春夏季时 NH₄⁺ 主要以 NH₄NO₃ 和 (NH₄)₂SO₄ 的形式存在. 但秋冬季时, 基于 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 两种阴离子估算的 NH₄⁺ 的理论最大浓度普遍低于 NH₄⁺ 的实测浓度, 这可能是由于秋冬季污染物的排放使 NH₄Cl 形态的铵盐增多. 因此, 引入 Cl⁻ 参与对 NH₄⁺ 的理论浓度的估算, 即 NH₄⁺ 的理论上限为 NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄ 和 NH₄Cl 这 3 种形态存在的 NH₄⁺ 的浓度, 见公式(10), 理论下限为 NH₄NO₃、NH₄HSO₄ 和 NH₄Cl 这 3 种形态存在的 NH₄⁺ 的浓度, 见公式(11).

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{理论}} = 0.375 \times [\text{SO}_4^{2-}] + 0.29 \times [\text{NO}_3^-] + 0.51 \times [\text{Cl}^-] \quad (10)$$

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{理论}} = 0.1875 \times [\text{SO}_4^{2-}] + 0.29 \times [\text{NO}_3^-] + 0.51 \times [\text{Cl}^-] \quad (11)$$

基于公式(10)和公式(11)估算的 NH₄⁺ 的理论上下限浓度与 NH₄⁺ 的实测浓度的散点图见图 2(a2)~2(d2). 可以看见, 不同季节下 NH₄⁺ 的实测浓度均介于理论估算的 NH₄⁺ 的上限浓度与下限浓度之间, 且更逼近于理论上限浓度, 说明 NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄ 和 NH₄Cl 是长三角地区 NH₄⁺ 的主要存在形式.

观测期间 Cl⁻ 浓度呈现明显的季节波动, 春夏秋冬四季 Cl⁻ 的平均值分别为 (0.59 ± 0.69)、(0.29 ± 0.45)、(1.01 ± 1.26) 和 (3.18 ± 3.05) μg·m⁻³, 秋季和冬季 Cl⁻ 在 PM_{2.5} 中的占比分别为 1.73% 和 3.69%, Cl⁻ 和 NH₄⁺ 的相关系数分别为 0.428 和 0.536, 春夏季 Cl⁻ 的比重分别下降到 1.08% 和 0.68%, Cl⁻ 和 NH₄⁺ 的相关系数分别下降

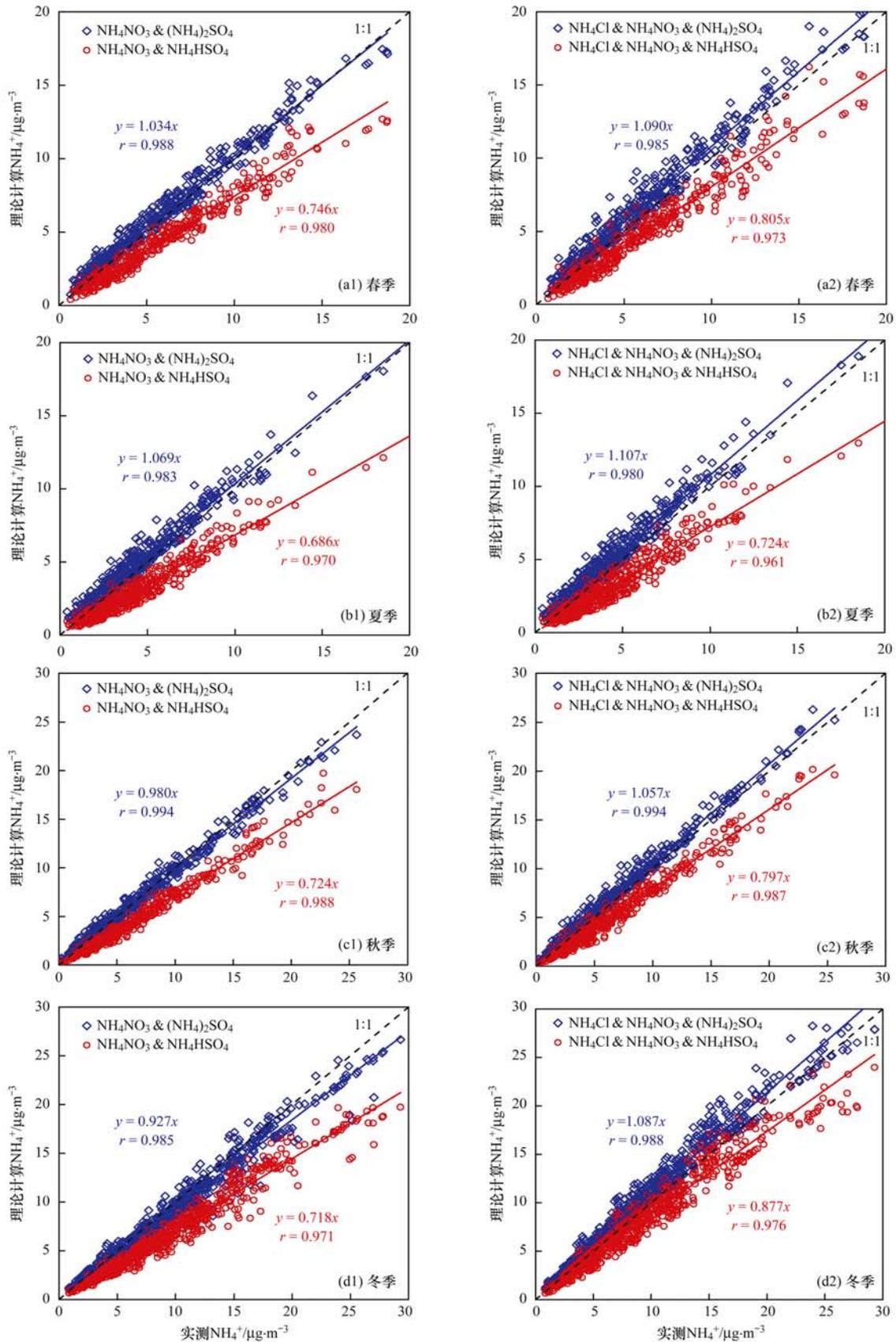
到 0.312 和 0.291. NH₃ 在低浓度时优先与 H₂SO₄ 中和生成 NH₄HSO₄ 或 (NH₄)₂SO₄, 秋冬季低温高湿的条件则有利于 NH₄NO₃ 和 NH₄Cl 生成^[59], 由于燃煤、工业排放和不利气象条件影响, 长三角秋冬季大气中 NH₃ 过剩^[61], 同时 PM_{2.5} 中也含有较丰富的 Cl⁻ (平均贡献 2.76%)^[62,63], 使秋冬季 NH₄Cl 的贡献增加. 北京地区^[54] 冬季细粒子中 Cl⁻ 浓度可高达 6.8 μg·m⁻³; Tao 等^[64] 对珠三角地区污染源排放的调查中也发现垃圾焚烧和工业溶剂使用导致的高氯污染. 此外, 地区受西伯利亚高压季节性控制时, 北风和西北风带来的沙尘裹挟盐湖沉积物与盐渍土等, 也会使大气 PM_{2.5} 中 Cl⁻ 含量维持较高水平^[65]; 中国素有燃放烟花爆竹以示喜庆祥和的传统习俗, 烟花爆竹燃放也会造成大气 PM_{2.5} 中 Cl⁻ 浓度的显著增加^[66].

2.2 审核指标的参考范围

构建审核指标的参考范围有利于判断样本监测数据的数据质量. 对化学组分的数据进行作商处理 (即: A/C、∑ 组分 / PM_{2.5}、PM_{2.5, DRI}重构 / PM_{2.5}、PM_{2.5, IMPROVE}重构 / PM_{2.5}、S/SO₄²⁻ 和 K/K⁺) 之后, 形成数据集, 利用 SPSS 软件中 Kolmogorov-Smirnov 进行正态分布、对数正态分布等检验, 均不符合. 因此, 本研究采用百分位数法选择 (P_{2.5}, P_{97.5}) 作为参考范围, 表 3 据此给出了审核指标四季和全年的参考范围, 图 3 和表 4 给出了 2014~2017 年长三角地区环境空气 PM_{2.5} 化学组分监测数据的审核指标逐月的分布和统计结果.

可以看出, 两种阴阳离子电荷当量浓度比值的月分布情况总体一致. 公式(1)与公式(2)组合计算获得的数据全部落在 (0.70, 1.64) 之间, 样本极差为 0.94, 全年的双侧 95% 参考范围 (P_{2.5}, P_{97.5}) 为 (0.82, 1.20), 其中, 夏季的参考范围最大, 为 (0.77, 1.48), 冬季的参考范围最小, 为 (0.78, 1.14); 公式(1)与公式(3)组合计算获得的数据范围在 (0.82, 1.71) 之间, 样本极差为 0.89, 全年的双侧 95% 参考范围 (P_{2.5}, P_{97.5}) 为 (0.90, 1.35), 夏季的参考范围区间长度为 0.79, 冬季的参考范围区间长度为 0.30, 同样呈现夏季参考范围最大, 冬季参考范围最小的特征.

对比 EPA 推荐的全年参考范围 (0.86, 2.82), 可以看见, 本研究两种阳离子处理方法获得的比值的 P_{2.5} 分位数与 EPA 推荐的参考下限相接近, 而长三角地区 A/C 的最大值 (1.64) 也远低于 EPA 的参考上限, 这反映出长三角地区的大气 PM_{2.5} 更偏电中性. 综合上述两种阴阳离子电荷当量浓度的统计结

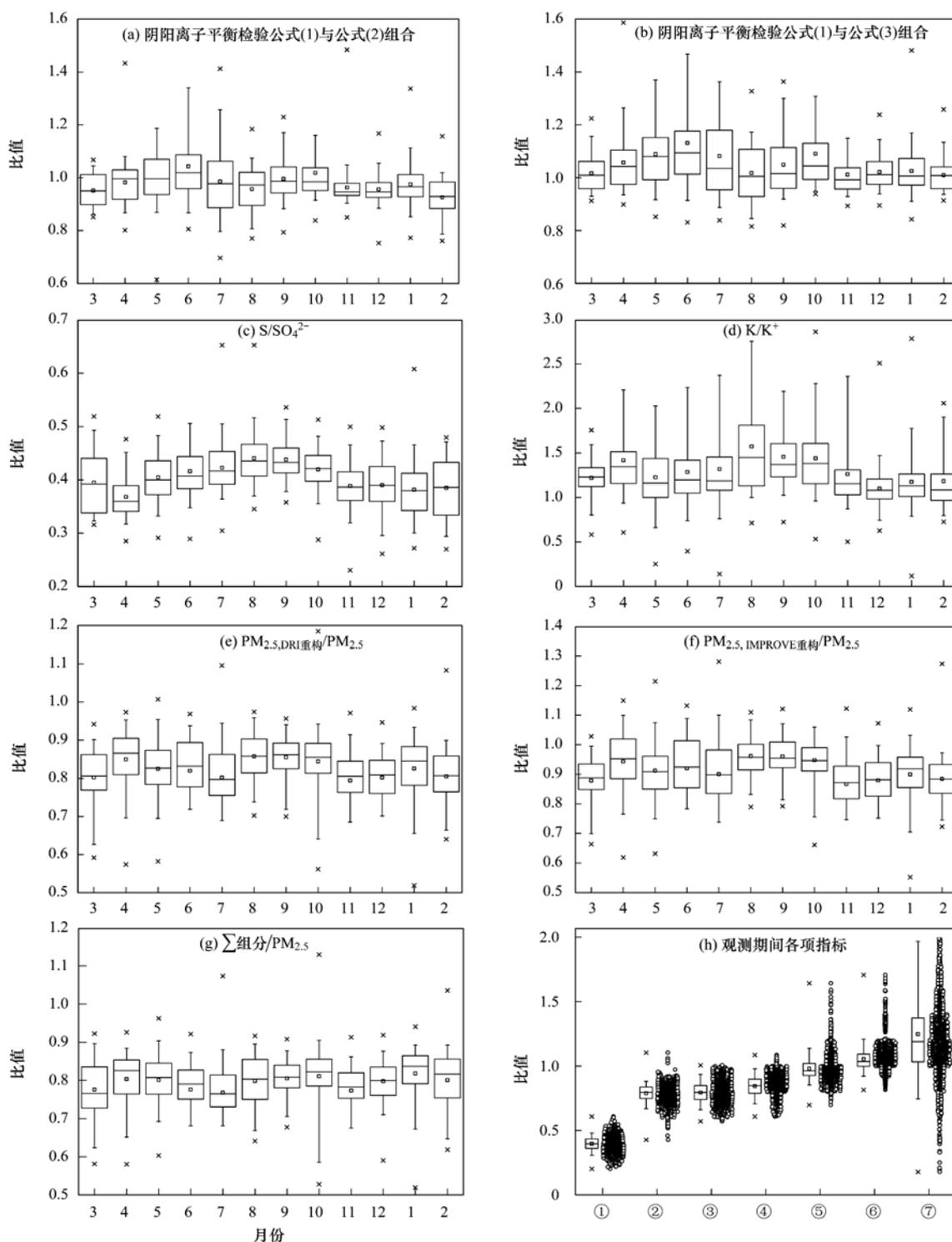


(a1) ~ (d1) 以 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 两种阴离子估算的 NH₄⁺ 的理论上下限与实测浓度;

(a2) ~ (d2) 以 Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 这三种阴离子估算的 NH₄⁺ 的理论上下限与实测浓度

图 2 长三角地区 PM_{2.5} 中 NH₄⁺ 的理论浓度与实测浓度的散点及线性拟合

Fig. 2 Scatter plots and linear fitting of ammonium concentration in ambient PM_{2.5} samples collected in the Yangtze River Delta



箱型图的上下边缘分别表示 P_{75} 和 P_{25} 分位数, 中间横线表示 P_{50} 分位数, \square 表示样本均值, 短横线表示 $P_{97.5}$ 和 $P_{2.5}$ 分位数, \times 表示极值; (h) 中①表示 S/SO_4^{2-} ; ②表示 $\sum \text{组分}/PM_{2.5}$; ③表示 $PM_{2.5, DRI}$ 重构/ $PM_{2.5}$; ④表示 $PM_{2.5, IMPROVE}$ 重构/ $PM_{2.5}$; ⑤表示公式(1)与公式(2)组合(A/C); ⑥表示公式(1)与公式(3)组合(A/C); ⑦表示 K/K^+

图3 样本审核指标的箱型图和散点图

Fig. 3 Box and scatter diagrams of each parameter

果,认为长三角地区全年阴阳离子电荷当量浓度比值(A/C)的双侧95%参考范围($P_{2.5}$, $P_{97.5}$)为(0.82, 1.35)。

所测化学组分浓度之和与 $PM_{2.5}$ 实测浓度的比

值($\sum \text{组分}/PM_{2.5}$)理论上应从左侧趋近于1,但局限于分析手段和成本,不能对 $PM_{2.5}$ 的全部化学组分进行定量表征. 本研究中, $\sum \text{组分}/PM_{2.5}$ 的样本

表 3 审核指标四季和全年的参考范围($P_{2.5}$, $P_{97.5}$)Table 3 Parameter ranges of audit indicators in four seasons and all weather($P_{2.5}$, $P_{97.5}$)

审核指标	春季	夏季	秋季	冬季	全年
S/SO ₄ ²⁻	(0.30, 0.50)	(0.29, 0.58)	(0.27, 0.53)	(0.23, 0.49)	(0.28, 0.50)
K/K ⁺	(0.55, 2.87)	(0.61, 3.17)	(0.80, 2.62)	(0.69, 2.08)	(0.66, 2.31)
公式(1)与公式(2)组合	(0.83, 1.29)	(0.77, 1.48)	(0.88, 1.26)	(0.78, 1.14)	(0.82, 1.20)
公式(1)与公式(3)组合	(0.91, 1.40)	(0.83, 1.62)	(0.89, 1.36)	(0.90, 1.20)	(0.90, 1.35)
\sum 组分/PM _{2.5}	(0.61, 0.92)	(0.66, 0.90)	(0.56, 0.95)	(0.64, 0.91)	(0.63, 0.94)
PM _{2.5} , DRI重构/PM _{2.5}	(0.62, 0.96)	(0.67, 0.96)	(0.60, 0.98)	(0.64, 0.95)	(0.62, 0.95)
PM _{2.5} , IMPROVE重构/PM _{2.5}	(0.69, 1.13)	(0.73, 1.11)	(0.69, 1.11)	(0.69, 1.07)	(0.67, 1.00)

表 4 审核指标各月的平均值、标准偏差和参考范围¹⁾

Table 4 Average value, standard deviation, and reference ranges of monthly audit indexes

月份	S/SO ₄ ²⁻			K/K ⁺			公式(1)与公式(2)组合			公式(1)与公式(3)组合		
	均值	标准偏差	参考范围	均值	标准偏差	参考范围	均值	标准偏差	参考范围	均值	标准偏差	参考范围
3	0.39	0.06	(0.32,0.50)	1.22	0.21	(0.78,1.61)	0.95	0.06	(0.86,1.05)	1.02	0.07	(0.93,1.16)
4	0.37	0.04	(0.30,0.46)	1.42	0.46	(0.87,2.87)	0.95	0.08	(0.85,1.09)	1.06	0.11	(0.92,1.33)
5	0.41	0.05	(0.32,0.50)	1.22	0.41	(0.55,2.17)	1.01	0.12	(0.83,1.29)	1.09	0.14	(0.91,1.40)
6	0.41	0.06	(0.29,0.53)	1.28	0.46	(0.61,2.58)	1.04	0.15	(0.82,1.48)	1.13	0.24	(0.87,1.62)
7	0.42	0.05	(0.32,0.53)	1.32	0.48	(0.62,2.61)	0.99	0.13	(0.77,1.29)	1.08	0.17	(0.88,1.47)
8	0.45	0.06	(0.37,0.58)	1.57	0.61	(0.99,3.17)	0.96	0.09	(0.78,1.09)	1.02	0.11	(0.83,1.21)
9	0.44	0.04	(0.37,0.53)	1.46	0.41	(1.00,2.53)	1.00	0.08	(0.88,1.18)	1.05	0.12	(0.89,1.31)
10	0.42	0.04	(0.35,0.49)	1.44	0.42	(0.80,2.48)	1.02	0.15	(0.90,1.26)	1.09	0.20	(0.94,1.36)
11	0.38	0.05	(0.27,0.48)	1.26	0.43	(0.83,2.62)	0.96	0.06	(0.89,1.10)	1.01	0.09	(0.92,1.24)
12	0.38	0.06	(0.23,0.48)	1.10	0.23	(0.69,1.60)	0.96	0.05	(0.87,1.11)	1.02	0.06	(0.92,1.17)
1	0.38	0.06	(0.28,0.49)	1.17	0.32	(0.75,2.08)	0.97	0.08	(0.84,1.14)	1.03	0.08	(0.90,1.20)
2	0.39	0.06	(0.28,0.47)	1.18	0.33	(0.76,1.97)	0.93	0.08	(0.78,1.05)	1.01	0.06	(0.93,1.16)
全年	0.40	0.06	(0.28,0.50)	1.26	0.42	(0.66,2.31)	0.98	0.10	(0.82,1.20)	1.05	0.13	(0.90,1.35)

月份	\sum 组分/PM _{2.5}			PM _{2.5} , DRI重构/PM _{2.5}			PM _{2.5} , IMPROVE重构/PM _{2.5}		
	均值	标准偏差	参考范围	均值	标准偏差	参考范围	均值	标准偏差	参考范围
3	0.78	0.08	(0.61,0.90)	0.80	0.08	(0.62,0.91)	0.88	0.08	(0.69,1.00)
4	0.80	0.07	(0.63,0.89)	0.85	0.08	(0.67,0.96)	0.94	0.10	(0.71,1.13)
5	0.80	0.07	(0.63,0.92)	0.83	0.08	(0.64,0.96)	0.91	0.10	(0.71,1.10)
6	0.79	0.06	(0.68,0.89)	0.83	0.07	(0.71,0.94)	0.94	0.09	(0.78,1.10)
7	0.77	0.06	(0.66,0.90)	0.81	0.08	(0.67,0.96)	0.91	0.11	(0.73,1.11)
8	0.80	0.07	(0.66,0.90)	0.86	0.06	(0.73,0.96)	0.96	0.07	(0.83,1.09)
9	0.80	0.05	(0.71,0.88)	0.86	0.06	(0.71,0.94)	0.96	0.07	(0.81,1.09)
10	0.81	0.09	(0.56,0.95)	0.84	0.09	(0.60,0.98)	0.95	0.11	(0.69,1.11)
11	0.78	0.05	(0.63,0.87)	0.80	0.06	(0.66,0.93)	0.88	0.08	(0.74,1.05)
12	0.80	0.05	(0.70,0.89)	0.80	0.06	(0.67,0.90)	0.88	0.08	(0.72,1.02)
1	0.82	0.07	(0.64,0.91)	0.83	0.08	(0.64,0.95)	0.90	0.10	(0.69,1.07)
2	0.80	0.08	(0.64,0.90)	0.81	0.08	(0.66,0.90)	0.88	0.08	(0.74,1.00)
全年	0.80	0.06	(0.63,0.94)	0.82	0.08	(0.62,0.95)	0.91	0.10	(0.67,1.00)

1) 1、5 和 7 月为 2015~2017 年采样数据, 6、9 月和 10 月为 2015~2016 年采样数据, 11 月和 12 月为 2014~2016 年采样数据, 2、3 和 4 月为 2016~2017 年采样数据, 全年为 2014~2017 年的采样数据

区间为(0.43, 1.76), 样本极差为 1.33; 中位值为 0.82, 说明所测化学组分能够较好地表征长三角地区 PM_{2.5} 的组成特征, 但仍有 18% 的 PM_{2.5} 质量浓度未能被测量, 其中可能包含水分、有机物中的氧、氢及其他杂原子^[64] 和微量元素的氧化物等. 不同季节的 \sum 组分/PM_{2.5} 参考范围变化很小, 全年的 \sum 组分/PM_{2.5} 双侧 95% 参考范围($P_{2.5}$, $P_{97.5}$) 为(0.63, 0.94), 落在 EPA 推荐的参考范围(0.60, 1.32) 区间内, 认为可作为长三角地区的参考范围.

基于物质重构的 PM_{2.5} 质量浓度与实测浓度的比值 (PM_{2.5}, DRI重构/PM_{2.5} 和 PM_{2.5}, IMPROVE重构/PM_{2.5}) 的样本区间分别为(0.54, 1.01) 和(0.59, 1.21), 样本极差分别为 0.47 和 0.62; 中位值分别为 0.83 和 0.91, 说明两种重构方法纳入的物质能够较好地代表长三角地区 PM_{2.5} 的组成特征. 可以看到, 不同季节的参考范围变化很小, 全年 PM_{2.5}, DRI重构/PM_{2.5} 和 PM_{2.5}, IMPROVE重构/PM_{2.5} 的双侧 95% 参考范围($P_{2.5}$, $P_{97.5}$) 分别为(0.62~0.95) 和(0.67~

1.00),综合两种方法的结果,认为长三角地区基于物质重构的 $PM_{2.5}$ 质量浓度与实测浓度的比值 ($PM_{2.5, \text{重构}}/PM_{2.5}$) 的双侧 95% 参考范围 ($P_{2.5}, P_{97.5}$) 为(0.62, 1.00).

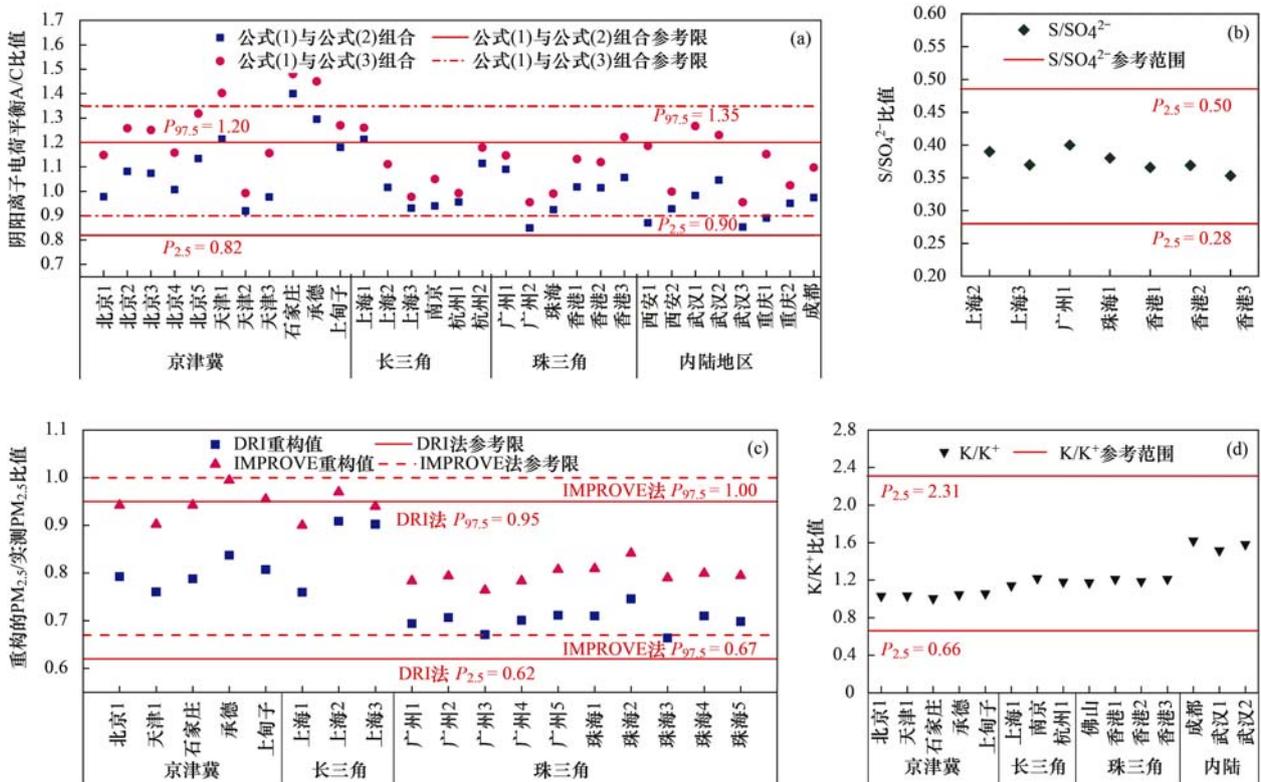
假设所有元素硫均以硫酸盐的形式存在, X 射线荧光光谱法测定 S 的误差设为 20%, 离子色谱测量 SO_4^{2-} 的误差设置 10%, 那么 S/SO_4^{2-} 的理论范围应该为 0.24 ~ 0.44. 本研究中, 元素 S/ SO_4^{2-} 比值的样本区间为(0.20, 0.61), 样本极差 0.41; 中位值为 0.40; 不同季节的参考范围几乎一致, 全年的双侧 95% 参考范围 ($P_{2.5}, P_{97.5}$) 为(0.28, 0.50), 与 EPA 推荐的参考范围(0.25, 0.45)和理论范围[0.24, 0.44]均较为接近, 可作为 S/SO_4^{2-} 的参考范围.

理论上, K/K^+ 的比值应不低于 1. 假设所有元素钾均以 K^+ 的形式存在, X 射线荧光光谱法测定 K 和离子色谱测量 K^+ 的误差均设为 20%, 那么 K/K^+ 的理论范围应该为(0.67, 1.50). 本研究中, K/K^+ 的样本区间在(0.18, 3.69), 样品极差为 3.48, 中

位值为 1.19; 不同季节参考范围的变化较小, 全年的双侧 95% 参考范围 ($P_{2.5}, P_{97.5}$) 为(0.66, 2.31). 其中, $P_{2.5}$ 分位数与理论范围下限 0.66 相接近; $P_{97.5}$ 分位数远高于理论范围的上限, 反映了不同分析方法的测量误差.

2.3 推荐参考范围合理性的验证

收集了我国不同地区 $PM_{2.5}$ 化学组分的数据资料, 对本研究使用双侧 95% ($P_{2.5}, P_{97.5}$) 方法确定的阴阳离子电荷当量浓度比值 (A/C)、 $PM_{2.5, \text{重构值}}/PM_{2.5}$ 比值、 K/K^+ 和 S/SO_4^{2-} 等审核指标的参考范围进行了验证, 见图 4. 对于 A/C 比值, 长三角地区收集到的 6 组数据中, 有 5 组数据的 A/C 比值落在参考范围内, 有 1 组数据超限, 且仅高出上限 0.01. 京津冀地区的 11 组数据中有 8 组数据的指标落在参考范围之内, 天津、承德和石家庄这 3 组数据高出上限. 珠三角和其他城市共 14 组数据的 A/C 比值均在本研究提出的审核指标参考范围之内. 31 组数据中有 27 组落入参考范围内, 验证通过率为 87.1%.



数据来源:北京 1 为文献[67];北京 2 为文献[54];北京 3 为文献[68];北京 4 为文献[69];北京 5 和天津 1 为文献[70];天津 2 为文献[71];天津 3、石家庄、承德和上甸子为文献[69];上海 1 为文献[67];上海 2 为文献[72];上海 3 和杭州 1 为文献[73];杭州 2 为文献[69];广州 1 为文献[73];广州 2 和珠海为文献[64];香港 1、香港 2 和香港 3 为文献[73];西安 1 为文献[69];西安 2 为文献[73];武汉 1 和武汉 2 为文献[74];武汉 3 为文献[73];重庆 1 为文献[69];重庆 2 为文献[73];成都为文献[75]

图 4 数据审核参考范围的验证

Fig. 4 Validation of suggested ranges for audit indicators

对于 $PM_{2.5, \text{重构值}}/PM_{2.5}$, 长三角、京津冀和珠三角这 3 个地区共 18 组数均在建议的上下限之间, 验

证通过率达到 100%, 其中承德的 $PM_{2.5, \text{IMPROVE 重构值}}/PM_{2.5}$ 比值最高, 为 0.99; 珠海的比值最低, 为 0.66.

对于 K/K⁺, 长三角、京津冀和珠三角这 3 个地区以及其他城市共计 15 组数据参与验证, 验证通过率为 100%, 由双侧 95% ($P_{2.5}$, $P_{97.5}$) 方法确定的 K/K⁺ 参考范围能较好地囊括我国 K/K⁺ 的地区差异。

对比 S/SO₄²⁻, 共收集到 7 组 S/SO₄²⁻ 的资料, 这些数据均介于本研究提出的 S/SO₄²⁻ 的参考范围内, 通过率为 100% 且不同地区的 S/SO₄²⁻ 比值差异很小。

2.4 PM_{2.5} 质量浓度对审核指标参考范围适用性的影响

对审核指标参考范围的样本随 PM_{2.5} 质量浓度的分布特征进行了分析, 见图 5、图 6 和表 5。由图 5

(a1) ~ (d1) 和图 6 (a1) ~ (c1) 可以看到, 当 PM_{2.5} 质量浓度较低时, 公式 (1) 与公式 (2) 组合、公式 (1) 与公式 (3) 组合、S/SO₄²⁻、K/K⁺、PM_{2.5}、DRI 重构/PM_{2.5}、PM_{2.5}、IMPROVE 重构/PM_{2.5} 和 \sum 组分/实测 PM_{2.5} 等指标超出 ($P_{2.5}$, $P_{97.5}$) 参考范围的样本量明显较多。这可能是由于 PM_{2.5} 浓度较低时, 组分的浓度也相对较低, 同一方法对低浓度的分析误差要相对高于高浓度的分析误差。国家环境保护标准规定的颗粒物中水溶性离子^[35,36]、无机元素^[37,38] 或金属元素^[39] 检测方法中, 被测物质浓度低时, 实验室内和实验室间相对标准偏差更大, 且方法的重现性表现也相对较差。

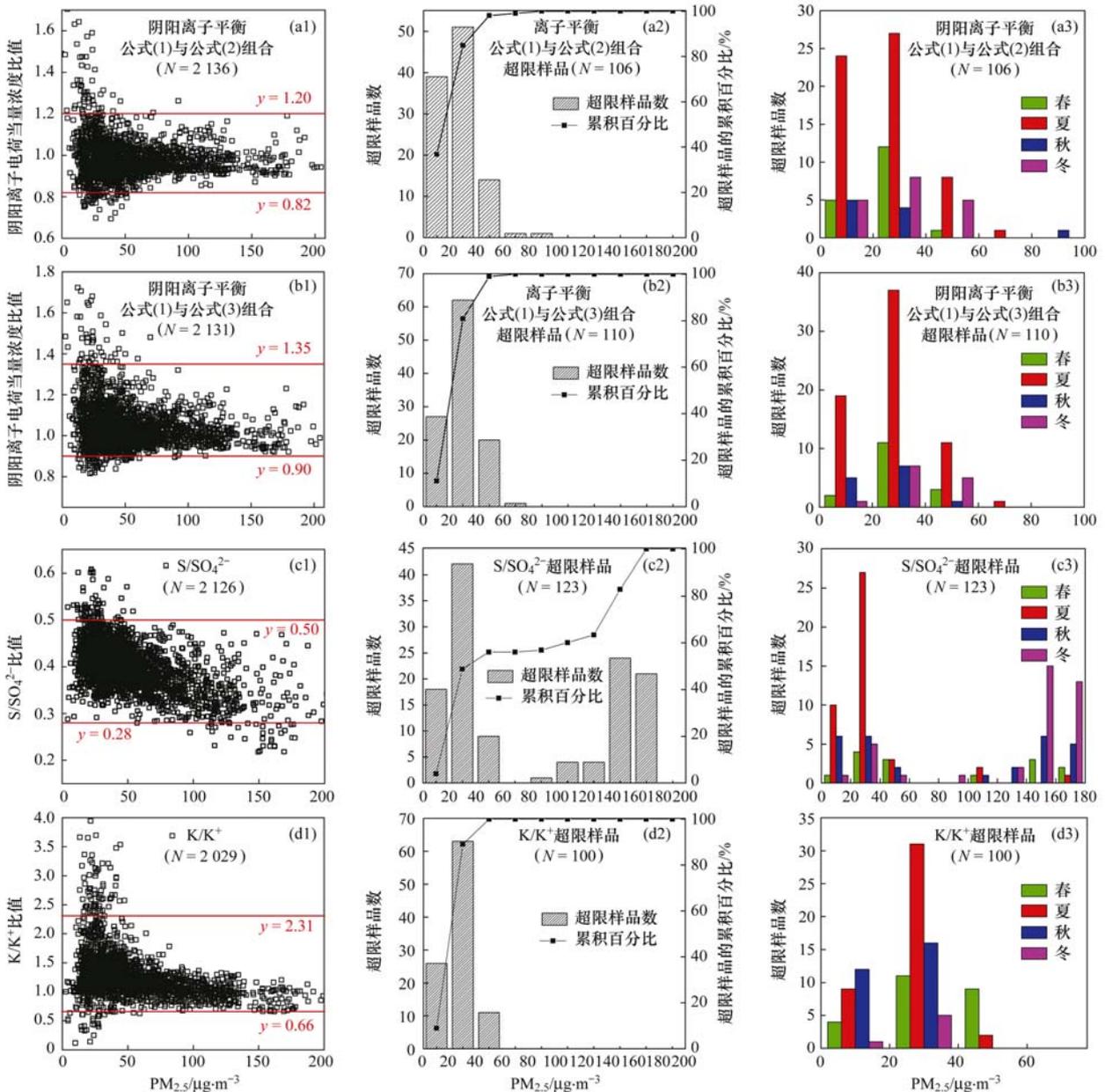


图 5 超出审核指标参考范围的样本与 PM_{2.5} 质量浓度的关系

Fig. 5 Distributions of samples that exceeded the suggested ranges for audit indicators in terms of PM_{2.5} mass concentration

图 5 (a2) ~ (d2) 和图 6 (a2) ~ (c2) 展示了超出 ($P_{2.5}$, $P_{97.5}$) 参考范围的样本的统计结果, 发现对于 A/C 比值而言, 超出 ($P_{2.5}$, $P_{97.5}$) 参考范围的 216 个样本有 98.6% 集中在 $PM_{2.5} < 60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 区域; 对于 $PM_{2.5, \text{重构}}/PM_{2.5}$ 比值而言, 超出 ($P_{2.5}$, $P_{97.5}$) 参考范围的 410 个数据中 96.8% 集中在 $PM_{2.5} < 60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 区域, 且 $PM_{2.5, \text{IMPROVE 重构}}/PM_{2.5}$ 的超限样本占该项指标超限样本的 82.9%, 说明 $PM_{2.5}$ 低浓度时, IMPROVE 重构值较实测值偏高. K/K^+ 比值超出 ($P_{2.5}$, $P_{97.5}$) 参考范围的 100 个数据全部落在 $PM_{2.5} < 60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围; 当 $PM_{2.5} < 60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, S/SO_4^{2-} 比值超出 ($P_{2.5}$, $P_{97.5}$) 参考范围的数据占超限样本的 56.1%, 值得注意的是, 当 $PM_{2.5} > 120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,

S/SO_4^{2-} 比值低于 $P_{2.5}$ 下限的样本数有显著增加, 占超限样本的 39.8%, 这主要是由于当滤膜样本的 $PM_{2.5}$ 载荷较高时, X 射线荧光光谱法分析 S 等轻元素的内在缺陷造成的^[54].

图 5 (a3) ~ (d3) 和图 6 (a3) ~ (c3) 展示了各指标超限样本的季节分布, 阴阳离子电荷平衡指标的 2 组公式、 K/K^+ 和 $PM_{2.5, \text{重构}}/PM_{2.5}$ 比值的超限样本多集中在 $PM_{2.5} < 60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时的春季和夏季; \sum 组分/实测 $PM_{2.5}$ 的超限样本多出现在 $PM_{2.5} < 60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时的春季和秋季; S/SO_4^{2-} 有 2 块高频超限区域, 夏季超限值集中在 $PM_{2.5} < 40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 区域, 冬季超限值集中在 $PM_{2.5} \geq 140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 区域. 各指标的参考范围和适用条件见表 5.

表 5 审核指标季节和全年的参考范围及适用条件

Table 5 Reference ranges and applicable conditions for audit indicators in seasons and years

检验项目	审核指标	季节	参考范围	适用条件 ($PM_{2.5}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
阴阳离子电荷平衡	公式(1)与公式(2)组合	春	(0.83, 1.29)	≥ 40
		夏	(0.77, 1.48)	≥ 60
		秋	(0.88, 1.26)	≥ 40
		冬	(0.78, 1.14)	≥ 60
		全年	(0.82, 1.20)	≥ 60
	公式(1)与公式(3)组合	春	(0.91, 1.40)	≥ 40
		夏	(0.83, 1.62)	≥ 60
		秋	(0.89, 1.36)	≥ 40
		冬	(0.90, 1.20)	≥ 60
		全年	(0.90, 1.35)	≥ 60
基于物质重构的 $PM_{2.5}$ 质量浓度与实测浓度的一致性	$PM_{2.5, \text{DRI 重构}}/PM_{2.5}$	春	(0.62, 0.96)	≥ 60
		夏	(0.67, 0.69)	≥ 80
		秋	(0.60, 0.98)	≥ 60
		冬	(0.64, 0.95)	≥ 60
		全年	(0.62, 0.95)	≥ 60
	$PM_{2.5, \text{IMPROVE 重构}}/PM_{2.5}$	春	(0.69, 1.13)	≥ 60
		夏	(0.73, 1.11)	≥ 60
		秋	(0.69, 1.11)	≥ 60
		冬	(0.69, 1.07)	≥ 60
		全年	(0.67, 1.00)	≥ 60
所测组分浓度之和与 $PM_{2.5}$ 实测浓度的一致性	\sum 组分/ $PM_{2.5}$	春	(0.61, 0.92)	≥ 40
		夏	(0.66, 0.90)	≥ 40
		秋	(0.56, 0.95)	≥ 60
		冬	(0.64, 0.91)	≥ 60
		全年	(0.63, 0.94)	≥ 60
S 与 SO_4^{2-} 的化学一致性	S/SO_4^{2-}	春	(0.30, 0.50)	60 ~ 140
		夏	(0.29, 0.58)	60 ~ 160
		秋	(0.27, 0.53)	40 ~ 140
		冬	(0.23, 0.49)	40 ~ 140
		全年	(0.28, 0.50)	40 ~ 140
K 与 K^+ 的化学一致性	K/K^+	春	(0.55, 2.87)	≥ 60
		夏	(0.61, 3.17)	≥ 60
		秋	(0.80, 2.62)	≥ 40
		冬	(0.69, 2.08)	≥ 40
		全年	(0.66, 2.31)	≥ 60

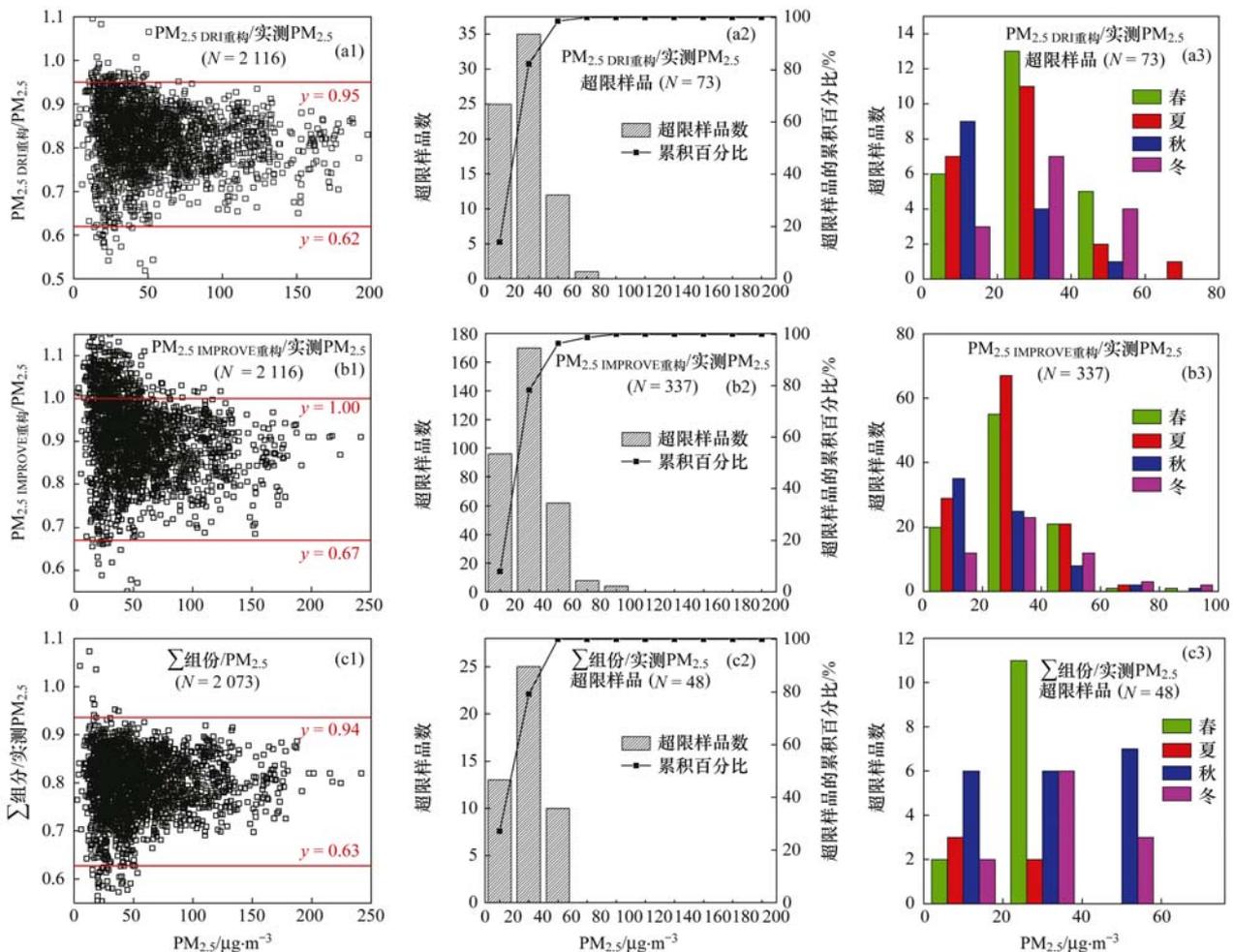
图6 超出审核指标参考范围的样本与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的关系

Fig. 6 Distributions of samples that exceed the suggested ranges for audit indicators in terms of $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration

3 结论

(1) 基于 2014 ~ 2017 年长三角地区 2 100 余组环境空气 $\text{PM}_{2.5}$ 组分监测数据, 通过相关分析发现, 长三角地区不同季节阴离子电荷当量浓度 (A) 与阳离子电荷当量浓度 (C) 之间均强相关, 2 种组合表达的阴离子与阳离子当量浓度的拟合曲线斜率 > 0.956 , Pearson 相关系数 $r > 0.976$; 不同季节基于物质重构的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度与实测 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度之间均强相关, $\text{PM}_{2.5, \text{DRI 重构}}$ 与实测 $\text{PM}_{2.5}$ 的拟合曲线斜率介于 $0.783 \sim 0.821$ 之间, Pearson 相关系数 $r > 0.973$, $\text{PM}_{2.5, \text{IMPROVE 重构}}$ 与实测 $\text{PM}_{2.5}$ 的拟合曲线斜率介于 $0.841 \sim 0.872$ 之间, Pearson 相关系数 $r > 0.960$; 不同季节所测组分浓度之和 (\sum 组分) 与 $\text{PM}_{2.5}$ 实测浓度之间强相关, (\sum 组分) 与 $\text{PM}_{2.5}$ 实测浓度的拟合曲线斜率介于 $0.774 \sim 0.826$ 之间, Pearson 相关系数 $r > 0.982$; 不同季节 S 与 SO_4^{2-} 、 K 与 K^+ 也都呈现较强的相关性, 相关系数 r 分别为 $>$

0.938 和 > 0.902 , 拟合曲线斜率分别介于 $0.309 \sim 0.368$ 和 $0.857 \sim 1.052$ 之间。

(2) 选择具有较强相关性的两个参数作商, 以其比值作为审核指标, 基本可以消除季节变化对审核指标的干扰. 以百分位数法 ($P_{2.5}, P_{97.5}$) 确定的阴阳离子电荷当量浓度比 (A/C)、 \sum 组分/ $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{2.5, \text{重构}}/\text{PM}_{2.5}$ 、 S/SO_4^{2-} 和 K/K^+ 的全年参考范围分别为 $(0.82, 1.35)$ 、 $(0.63, 0.94)$ 、 $(0.62, 1.00)$ 、 $(0.28, 0.50)$ 和 $(0.66, 2.31)$. 通过与已有报道的我国不同地区的组分监测数据进行验证, A/C 指标通过率为 87.1% , 其他 4 项指标通过率为 100% , 上述提出的参考范围不仅适用于长三角地区, 在我国京津冀、珠三角以及其他内陆城市也都具有较高的参考价值。

(3) 长三角地区 NH_4^+ 的理论浓度的估算必须同时考虑 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 这 3 种离子, 即理论上限为 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4Cl 这 3 种形式结合的 NH_4^+ 的浓度, 理论下限为 NH_4NO_3 、 NH_4HSO_4 和 NH_4Cl 这 3 种形式结合的 NH_4^+ 的浓度, 春夏季

NH_4^+ 多以 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式存在, 秋冬季 NH_4^+ 多以 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4Cl 这 3 种形式共同存在。

(4) 基于现有观测数据, 超出 ($P_{2.5}$, $P_{97.5}$) 参考范围的数据主要落在 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度较低的区间 ($\text{PM}_{2.5} < 60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 阴阳离子电荷平衡指标、 K/K^+ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{NH}_4^+/\text{PM}_{2.5}$ 比值的超限样本主要集中在 $\text{PM}_{2.5} < 60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时的春季和夏季; $\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ 的夏季超限值集中在 $\text{PM}_{2.5} < 40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 区域, 冬季超限值集中在 $\text{PM}_{2.5} \geq 140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 区域。

参考文献:

- [1] Liu H J, Wu B B, Liu S H, *et al.* A regional high-resolution emission inventory of primary air pollutants in 2012 for Beijing and the surrounding five provinces of North China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **181**: 20-33.
- [2] 徐冉, 张恒德, 杨孝文, 等. 北京地区秋冬季大气污染特征及成因分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(8): 3405-3414.
Xu R, Zhang H D, Yang X W, *et al.* Concentration characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ and the causes of heavy air pollution events in Beijing during autumn and winter[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(8): 3405-3414.
- [3] Tian J, Wang Q Y, Han Y M, *et al.* Contributions of aerosol composition and sources to particulate optical properties in a southern coastal city of China[J]. *Atmospheric Research*, 2020, **235**: 104744.
- [4] Chow J C, Lowenthal D H, Chen L W A, *et al.* Mass reconstruction methods for $\text{PM}_{2.5}$: a review [J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2015, **8**(3): 243-263.
- [5] Hong Z Y, Zhang H, Zhang Y R, *et al.* Secondary organic aerosol of $\text{PM}_{2.5}$ in a mountainous forest area in southeastern China: Molecular compositions and tracers implication [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **653**: 496-503.
- [6] Zhu W F, Cheng Z, Luo L N, *et al.* Investigation of fungal spore characteristics in $\text{PM}_{2.5}$ through organic tracers in Shanghai, China[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018, **9**(5): 894-900.
- [7] Zhang W H, Liu B S, Zhang Y F, *et al.* A refined source apportionment study of atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ during winter heating period in Shijiazhuang, China, using a receptor model coupled with a source-oriented model [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **222**: 117157.
- [8] 史芳天, 罗彬, 张巍, 等. 成都平原 $\text{PM}_{2.5}$ 中碳质组分时空分布特征与来源[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 520-528.
Shi F T, Luo B, Zhang W, *et al.* Spatio-temporal variations and source apportionment of carbonaceous species in $\text{PM}_{2.5}$ across multiple sampling locations in the Chengdu Plain [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 520-528.
- [9] 高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 等. 上海夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机物的组分特征、空间分布和来源[J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 1978-1986.
Gao Y Q, Wang H L, Jing S A, *et al.* Chemical characterization, spatial distribution, and source identification of organic matter in $\text{PM}_{2.5}$ in summertime Shanghai, China[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 1978-1986.
- [10] 刘素, 马彤, 杨艳, 等. 太原市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分特征与来源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1537-1544.
Liu S, Ma T, Yang Y, *et al.* Chemical composition characteristics and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ during winter in Taiyuan [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1537-1544.
- [11] Wang J Z, Zhang X Y, Li D, *et al.* Interdecadal changes of summer aerosol pollution in the Yangtze River Basin of China, the relative influence of meteorological conditions and the relation to climate change[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **630**: 46-52.
- [12] 王振彬, 刘安康, 卢文, 等. 霾不同发展阶段下污染气体和水溶性离子变化特征分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5213-5223.
Wang Z B, Liu A K, Lu W, *et al.* Change in characteristics of pollution gas and water-soluble ions at different development stages of haze [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5213-5223.
- [13] 徐宏辉, 徐婧莎, 何俊, 等. 杭甬地区大气中含碳气溶胶特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(8): 3511-3517.
Xu H H, Xu J S, He J, *et al.* Characteristics and source analysis of atmospheric carbonaceous aerosols in the cities of Hangzhou and Ningbo[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(8): 3511-3517.
- [14] 乔宝文, 刘子锐, 胡波, 等. 北京冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中金属元素浓度特征和来源分析[J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 876-883.
Qiao B W, Liu Z Z, Hu B, *et al.* Concentration characteristics and sources of trace metals in $\text{PM}_{2.5}$ during wintertime in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 876-883.
- [15] Zhou J B, Xing Z Y, Deng J J, *et al.* Characterizing and sourcing ambient $\text{PM}_{2.5}$ over key emission regions in China I: water-soluble ions and carbonaceous fractions [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **135**: 20-30.
- [16] Zhao L, Wang L T, Tan J H, *et al.* Changes of chemical composition and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ during 2013-2017 in urban Handan, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **206**: 119-131.
- [17] 吴明, 吴丹, 夏俊荣, 等. 成都冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 76-85.
Wu M, Wu D, Xia J R, *et al.* Analysis of pollution characteristics and sources of $\text{PM}_{2.5}$ chemical components in Chengdu in winter[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 76-85.
- [18] 陈仕意, 曾立民, 董华斌, 等. 华北地区乡村站点(曲周)夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ at an agriculture site (Quzhou) in the North China Plain in summer[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(10): 3554-3565.
- [19] 张逸琴, 王杰, 高健, 等. 2016~2017年采暖期华北平原东部 $\text{PM}_{2.5}$ 组分特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5202-5212.
Zhang Y Q, Wang J, Gao J, *et al.* Chemical composition characteristics and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ during the heating period of 2016-2017 in the eastern part of the North China Plain[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5202-5212.
- [20] Wang Y C, Wang Q Y, Ye J H, *et al.* Chemical composition and sources of submicron aerosols in winter at a regional site in Beijing-Tianjin-Hebei region: implications for the Joint Action Plan [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **719**: 137547.

- [21] Han Y M, Chen L W A, Huang R J, *et al.* Carbonaceous aerosols in megacity Xi'an, China: implications of thermal/optical protocols comparison [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **132**: 58-68.
- [22] Cao J J, Lee S C, Chow J C, *et al.* Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, **112** (D22): D22S11.
- [23] 杜博涵, 黄晓锋, 何凌燕, 等. 宁波市 PM_{2.5} 中碳组分的时空分布特征和二次有机碳估算[J]. *环境科学*, 2015, **36**(9): 3128-3134.
- Du B H, Huang X F, He L Y, *et al.* Seasonal and spatial variations of carbon fractions in PM_{2.5} in Ningbo and the estimation of secondary organic carbon [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(9): 3128-3134.
- [24] 郑玫, 闫才青, 李小滢, 等. 二次有机气溶胶估算方法研究进展[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(3): 555-564.
- Zheng M, Yan C Q, Li X Y, *et al.* A review of methods for quantifying secondary organic aerosol [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(3): 555-564.
- [25] Shahid I, Kistler M, Mukhtar A, *et al.* Chemical characterization and mass closure of PM₁₀ and PM_{2.5} at an urban site in Karachi-Pakistan [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **128**: 114-123.
- [26] Sun J, Shen Z X, Zhang L M, *et al.* Chemical source profiles of urban fugitive dust PM_{2.5} samples from 21 cities across China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **649**: 1045-1053.
- [27] 徐足飞, 曹芳, 高嵩, 等. 南京北郊秋季 PM_{2.5} 碳质组分污染特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(7): 3033-3041.
- Xu Z F, Cao F, Gao S, *et al.* Characteristics and source analysis of carbonaceous components of PM_{2.5} during autumn in the northern suburb of Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(7): 3033-3041.
- [28] Massimi L, Simonetti G, Buiarelli F, *et al.* Spatial distribution of levoglucosan and alternative biomass burning tracers in atmospheric aerosols, in an urban and industrial hot-spot of Central Italy [J]. *Atmospheric Research*, 2020, **239**: 104904.
- [29] 董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 等. 扬州市 PM_{2.5} 中重金属来源及潜在健康风险评估[J]. *环境科学*, 2019, **40**(2): 540-547.
- Dong S H, Xie Y, Huangfu Y Q, *et al.* Source apportionment and health risk quantification of heavy metals in PM_{2.5} in Yangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(2): 540-547.
- [30] 周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 等. 2011~2012 年北京大气 PM_{2.5} 中重金属的污染特征与来源分析[J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4054-4060.
- Zhou X M, Zheng N J, Li Y H, *et al.* Chemical characteristics and sources of heavy metals in fine particles in Beijing in 2011-2012 [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4054-4060.
- [31] 李明燕, 杨文, 魏敏, 等. 典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1550-1560.
- Li M Y, Yang W, Wei M, *et al.* Characteristics and sources apportionment of fine particulate matter in a typical coastal city during the heating period [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1550-1560.
- [32] HJ 194-2017, 环境空气质量手工监测技术规范[S].
- [33] HJ 618-2011, 环境空气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的测定 重量法[S].
- [34] HJ 656-2013, 环境空气颗粒物 (PM_{2.5}) 手工监测方法 (重量法) 技术规范[S].
- [35] HJ 799-2016, 环境空气 颗粒物中水溶性阴离子 (F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 的测定 离子色谱法 [S].
- [36] HJ 800-2016, 环境空气 颗粒物中水溶性阳离子 (Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺) 的测定 离子色谱法 [S].
- [37] HJ 829-2017, 环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法 [S].
- [38] HJ 830-2017, 环境空气 颗粒物中机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法 [S].
- [39] HJ 657-2013, 空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法 [S].
- [40] USEPA. Particulate matter (PM_{2.5}) speciation guidance final draft, edition 1 [EB/OL]. <https://www3.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/spec/specfinl.pdf>, 1999-10-07.
- [41] USEPA. Quality assurance project plan: PM_{2.5} chemical speciation sampling at trends, NCore, supplemental and tribal sites [EB/OL]. http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/spec/CSN_QAPP_v120_05-2012.pdf, 2012-06-05.
- [42] 王蕴慧, 张培, 赵会丹, 等. 妊娠期特异性甲状腺功能正常参考值范围 [J]. *中山大学学报 (医学科学版)*, 2013, **34**(6): 996-1000.
- Wang Y H, Zhang P, Zhao H D, *et al.* Trimester-specific reference ranges for thyroid tests in pregnant women [J]. *Journal of Sun Yat-sen University (Medical Sciences)*, 2013, **34**(6): 996-1000.
- [43] Kim Y H, Kim K H, Ma C J, *et al.* An investigation into the relationship between the major chemical components of particulate matter in urban air [J]. *Chemosphere*, 2014, **95**: 387-394.
- [44] He Q S, Yan Y L, Guo L L, *et al.* Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ionic species in PM_{2.5} in Taiyuan city, China [J]. *Atmospheric Research*, 2017, **184**: 48-55.
- [45] Hand J L, Prenni A J, Schichtel B A, *et al.* Trends in remote PM_{2.5} residual mass across the United States: implications for aerosol mass reconstruction in the IMPROVE network [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **203**: 141-152.
- [46] Dong Z S, Su F C, Zhang Z C, *et al.* Observation of chemical components of PM_{2.5} and secondary inorganic aerosol formation during haze and sandy haze days in Zhengzhou, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **88**: 316-325.
- [47] Chow J C, Watson J G, Fujita E M, *et al.* Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the Southern California air quality study [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**(12): 2061-2080.
- [48] Chow J C, Watson J G, Lu Z Q, *et al.* Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SIVAQS/AUSPEX [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**(12): 2079-2112.
- [49] Chow J C, Watson J G, Robles J, *et al.* Quality assurance and quality control for thermal/optical analysis of aerosol samples for organic and elemental carbon [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, **401**(10): 3141-3152.
- [50] Genga A, Ielpo P, Siciliano T, *et al.* Carbonaceous particles and aerosol mass closure in PM_{2.5} collected in a port city [J]. *Atmospheric Research*, 2017, **183**: 245-254.
- [51] Malm W C, Sisler J F, Huffman D, *et al.* Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1994, **99**(D1): 1347-1370.
- [52] Feng Y L, Chen Y J, Guo H, *et al.* Characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} samples in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Research*, 2009, **92**(4): 434-442.

- [53] Wang J Z, Ho S S H, Cao J J, *et al.* Characteristics and major sources of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} from Sanya, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **530-531**: 110-119.
- [54] Zhang R, Jing J, Tao J, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13** (14): 7053-7074.
- [55] 牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 等. 利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(6): 2071-2080.
- Mu Y Y, Lou S R, Chen C H, *et al.* Aging and mixing state of particulate matter during aerosol pollution episode in autumn Shanghai using a single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) [J]. *Environmental Science*, 2013, **34** (6): 2071-2080.
- [56] Xing L, Fu T M, Cao J J, *et al.* Seasonal and spatial variability of the OM/OC mass ratios and high regional correlation between oxalic acid and zinc in Chinese urban organic aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(8): 4307-4318.
- [57] Zhang Y L, Deng W, Hu Q H, *et al.* Comparison between idling and cruising gasoline vehicles in primary emissions and secondary organic aerosol formation during photochemical ageing [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **722**: 137934.
- [58] Baek B H, Aneja V P. Measurement and analysis of the relationship between ammonia, acid gases, and fine particles in eastern North Carolina [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2004, **54** (5): 623-633.
- [59] Ye X N, Tao Y, Liu Y X, *et al.* Size-fractionated water-soluble ions during autumn and winter: insights into volatile ammonium formation mechanisms in Shanghai, a megacity of China [J]. *Atmospheric Environment: X*, 2019, **2**: 100011.
- [60] 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.
- [61] Su X, Tie X X, Li G H, *et al.* Effect of hydrolysis of N₂O₅ on nitrate and ammonium formation in Beijing China: WRF-Chem model simulation [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **579**: 221-229.
- [62] Ming L L, Jin L, Li J, *et al.* PM_{2.5} in the Yangtze River Delta, China: Chemical compositions, seasonal variations, and regional pollution events [J]. *Environmental pollution*, 2017, **223**: 200-212.
- [63] Fu X, Wang S X, Zhao B, *et al.* Emission inventory of primary pollutants and chemical speciation in 2010 for the Yangtze River Delta region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **70**: 39-50.
- [64] Tao J, Zhang L M, Cao J J, *et al.* Source apportionment of PM_{2.5} at urban and suburban areas of the Pearl River Delta region, south China- With emphasis on ship emissions [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **574**: 1559-1570.
- [65] Zhang H Y, Cheng S Y, Li J B, *et al.* Investigating the aerosol mass and chemical components characteristics and feedback effects on the meteorological factors in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **244**: 495-502.
- [66] 乔利平. 利用在线高分辨观测手段研究烟花爆竹燃放的大气污染物理化特征 [J]. *环境科学学报*, 2014, **34** (9): 2398-2406.
- Qiao L P. Chemical and physical characterization of atmospheric pollutants during the firework episodes based on the high time-resolution observation methods [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34** (9): 2398-2406.
- [67] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40** (16): 2935-2952.
- [68] Cao J J, Wu F, Chow J C, *et al.* Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5** (11): 3127-3137.
- [69] Cao J J, Shen Z X, Chow J C, *et al.* Winter and summer PM_{2.5} chemical compositions in fourteen Chinese cities [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2012, **62** (10): 1214-1226.
- [70] Zhao P S, Dong F, He D, *et al.* Characteristics of concentrations and chemical compositions for PM_{2.5} in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13** (9): 4631-4644.
- [71] Tao J, Zhang L M, Cao J J, *et al.* A review of current knowledge concerning PM_{2.5} chemical composition, aerosol optical properties and their relationships across China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17** (15): 9485-9518.
- [72] Yao X H, Chan C K, Fang M, *et al.* The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36** (26): 4223-4234.
- [73] Louie P K K, Chow J C, Chen L W A, *et al.* PM_{2.5} chemical composition in Hong Kong: urban and regional variations [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **338** (3): 267-281.
- [74] Zhang F, Wang Z W, Cheng H R, *et al.* Seasonal variations and chemical characteristics of PM_{2.5} in Wuhan, central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **518-519**: 97-105.
- [75] Tan J, Duan J, Ma Y, *et al.* Long-term trends of chemical characteristics and sources of fine particle in Foshan City, Pearl River Delta: 2008-2014 [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **565**: 519-528.

CONTENTS

Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, XU Jian-tie, <i>et al.</i> (4767)
Contribution of Emissions from Cement to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (4776)
Audit Indicators and Suggested Ranges for Data Validation of Chemical Components in Ambient PM _{2.5} : A Case Study of the Yangtze River Delta ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (4786)
Size Distribution of Particulate Chemical Components in Nanjing Jiangbei New Area	ZHANG Yu-xiu, YU Xing-na, LIU Si-jia, <i>et al.</i> (4803)
Seasonal Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhengzhou	ZHANG Jian-fei, JIANG Nan, DUAN Shi-guang, <i>et al.</i> (4813)
Characteristics, Sources, and Health Risks of Elements in PM _{2.5} in Shanxi University Town	LI Xue-mei, MU Ling, TIAN Mei, <i>et al.</i> (4825)
Spatio-temporal Evolution of PM _{2.5} Concentration During 2000-2019 in China	XIA Xiao-sheng, WANG Jun-hong, SONG Wei-dong, <i>et al.</i> (4832)
Differences in Pollution Characteristics Under the Southerly and Easterly Wind in Beijing	YIN Xiao-mei, QIAO Lin, ZHU Xiao-wan, <i>et al.</i> (4844)
Transport Characteristics of Air Pollution in Tianjin Based on Weather Background	CAI Zi-ying, YAN Xu, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4855)
Influence of Meteorological Conditions on Ozone Pollution at Shangdianzi Station Based on Weather Classification	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4864)
Accurate Identification of Ambient VOCs Emission Sources in an Industrial Park Using On-Line Monitoring Data	SUN Jia-ning, XIE Shao-dong (4874)
Characteristics, Atmospheric Reactivity, and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Wuhu	GAO Kang, ZHANG Hui, LIU Meng-di, <i>et al.</i> (4885)
Water Quality Response to Landscape Pattern at Different Spatial Scales in Baihe River in the Upper Reaches of the Miyun Reservoir	ZHANG Wei-wei, LI Xiao-na, WANG Chao, <i>et al.</i> (4895)
Concentration and Carbon Isotope Composition of DOC and DIC in the Miyun Reservoir Watershed in Summer	CHEN Ji-ji, GUO Jing, XU Su-shi, <i>et al.</i> (4905)
Variation and Driving Factors of Black Water Event Intensity in Lake Taihu During 2009 to 2018	XIN Hua-rong, ZHU Guang-wei, WANG Xue-song, <i>et al.</i> (4914)
Hydrogeochemical Investigations of Groundwater in the Lingbei Area, Leizhou Peninsula	ZHANG Hong-xin, WU Ya, LUO Wei-yu, <i>et al.</i> (4924)
Source of Groundwater Nitrate in Luanping Basin Based on Multi-environment Media Nitrogen Cycle and Isotopes	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, JIA Feng-chao, <i>et al.</i> (4936)
Metal Distributions and Human Health Risk Assessments on Waters in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, LIANG Yong-ping, <i>et al.</i> (4948)
Absorption and Three Dimensional Fluorescence Spectra of CDOM in the Water of the Taibaishan Nature Reserve	ZHANG Wen-hao, ZHAO Duo-lin, WANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (4958)
Effect of Heavy Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Concentrations in Rivers at River-net Plain	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4970)
Risk Ranking of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in the Aquatic Environment of the Yangtze River Basin	SU Chao, CUI Yan (4981)
Sources and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Jiaxing River Network	YANG Yan-mei, ZHAO Hang-chen, MENG Rui, <i>et al.</i> (4989)
Impact of a Sewage Treatment Plant on the Accumulation of Microplastics in Freshwater Organisms in the Lijiang River of the Guilin Urban Section XIE Yuan-shan, ZHANG Qing-ke, ZHANG Li-shan, <i>et al.</i> (4999)
Distribution of Antibiotic Concentration in Domestic Wastewater Treatment Facilities in Villages and Towns	LU Ya-nan, GUO Ya-ni, WANG Kun, <i>et al.</i> (5008)
Microbial Diversity and Influencing Factors in a Small Watershed in Winter	ZHU Jin-shan, QIN Hai-lan, SUN Qi-yao, <i>et al.</i> (5016)
Characteristics of Organic Matter in Sediments During the Thermal Stratification of a Reservoir and Effects on an Aerobic Denitrifier	WANG Tong, WEN Gang, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5027)
Microbial Diversity Analysis of WWTPs Based on Hybrid-MBBR Process in a Low Temperature Season in the Yangtze River Delta	HAN Wen-jie, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (5037)
Effects of Phytoplankton Classifications on the Relationship Between Phytoplankton Community and Environment in Summer Subtropical Reservoirs, Southern China GUO Fang, GU Ji-Guang, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (5050)
Remote Sensing Classification of Urban Black-odor Water Based on Decision Tree	LI Ling-ling, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (5060)
Enhanced Membrane Anti-fouling Ability of Anaerobic Membrane Bioreactor Equipped with Bio-electrochemical System Using Nano-zero-valent Iron and Its Regulation Mechanism PAN Yang, NIU Cheng-xin, ZHI Zhong-xiang, <i>et al.</i> (5073)
Effects of Temperature and Substrate Concentration on N ₂ O Release of ANAMMOX Process	WANG Si-ke, YU Heng, ZUO Jian-e (5082)
Characteristics of Nutrient Removal in a Pilot-scale A ² /O with Mixture of Sludge Fermentation Liquor and Tail Water as External Carbon Source RONG Yi, SHAO Jin-bo, YU You-cheng, <i>et al.</i> (5089)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Operation of a Continuous-Flow Reactor with Partial Nitrification Granules ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i> (5097)
Effects of Mesophilic Anaerobic Digestion and Thermophilic Anaerobic Digestion on the Risk and Stability of Heavy Metals in Sludge	TIAN Zhong-ke, WANG Fen, YAN Zhao (5106)
Quantitative Evaluation of Human Health Risk of Heavy Metals in Soils Based on Positive Matrix Factorization Model and Geo-statistics	HAN Lin, XU Xi-bo (5114)
Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in the Soil of Redevelopment Industrial Sites	SHEN Cheng, LIU Fu-wen, WU Jian, <i>et al.</i> (5125)
Investigating Adsorption of Naphthalene to Organo-Modified Montmorillonites and Influencing Factors	HOU Jing-wen, SHI Wei-lin, GAO Juan (5133)
Effects of Ferrous Sulfate and Ferric Nitrate on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, CHEN Yong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (5143)
Effects of Intercropping of <i>Brassica chinensis</i> L. and <i>Tagetes patula</i> L. on the Growth and Cadmium Accumulation of Plants	YAN Xiu-xiu, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (5151)
Effects of Heavy Metal-immobilizing Bacteria on Reducing Wheat Uptake Cd by Regulation Soil Iron Oxides	WANG Xiao-yu, HAN Hui (5160)
Sustained Effects of Remediation Materials on Soil Copper Remediation Under Oil-Rice Rotation	ZHAO Ying-ying, LI Hong-chuan, HU Hong-xiang, <i>et al.</i> (5168)
Impacts of Nitrogen Application on Ammonia Volatilization During Maize Season in Northern China	ZHANG Wei, NI Bang, XU Xiu-chun, <i>et al.</i> (5176)
Effect of Biochar on Changes of the Temperature Sensitivity of Soil Respiration and Bacterial Community Structure	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (5185)
Effects of Heavy Metal Contents on Phyllosphere and Rhizosphere Fungal Communities for <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings Area JIA Tong, GUO Ting-yan, WANG Rui-hong, <i>et al.</i> (5193)
Advances in Microbe-Derived Taste and Odor Compounds in Typical Aquatic Ecosystems	ZHANG Hai-han, MIAO Yu-tian, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5201)