

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

不同国家农用地土壤环境标准比较与启示
李勣之, 姜璐, 王国庆, 陈玉东, 龙涛, 林玉锁

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年2月

第43卷 第2期
Vol.43 No.2

目次

综述

- 不同国家农用地土壤环境标准比较与启示 李勛之, 姜蓉, 王国庆, 陈玉东, 龙涛, 林玉锁 (577)
- 再生水水质稳定性评价指标与体系 张馨怡, 魏东斌, 杜宇国 (586)

研究报告

- 兰州市采暖期和非采暖期大气降尘重金属的分布特征及来源 黄文, 王胜利 (597)
- 基于多种新型受体模型的 PM_{2.5} 来源解析对比 王振宇, 李永斌, 郭凌, 宋志强, 许艳玲, 王丰, 梁维青, 史国良, 冯银厂 (608)
- 华中地区夏季 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源分析 苏业旺, 刘威杰, 毛瑶, 程铨, 石明明, 许安, 李星谕, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (619)
- 淄博 2021 年元宵节 PM_{2.5} 水溶性离子污染特征 陈巧, 吴丽萍, 徐勃, 张向炎, 李梦辉, 赵雪艳, 杨文 (629)
- 浙江省大气颗粒物 PM_{2.5} 中全氟化合物污染特征分析及健康风险评估 李冰洁, 陈金媛, 刘铮铮, 王静, 何士冲 (639)
- 2001~2019 年气象条件对江苏省 PM_{2.5} 分布的影响 潘晨, 康志明 (649)
- 基于神经网络和数值模型的重点区域 PM_{2.5} 预报比较分析 高愈霄, 汪巍, 黄永海, 王晓彦, 朱媛媛, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (663)
- 2015~2020 年海南省臭氧时空变化及其成因分析 符传博, 徐文帅, 丹利, 佟金鹤 (675)
- 济南市城区夏季臭氧污染过程及来源分析 孙晓艳, 赵敏, 申恒青, 刘杨, 杜明月, 张文娟, 许宏宇, 范国兰, 公华林, 李青松, 李大秋, 高晓梅, 张丽娜 (686)
- 山东临沂大气夏季典型时段臭氧污染特征及其控制因素分析 杨雪, 安馨悦, 刘玉启, 江春美, 张鹏程, 李灵婕, 赵世阳, 张书源 (696)
- 基于气团老化程度对挥发性有机物分类改善 PMF 源解析效果 朱玉凡, 陈强, 刘晓, 张瑞欣, 郭文凯 (707)
- 日照市夏季 VOCs 物种空间分布特征及其对臭氧生成的影响 姚维杰, 王大玮, 谢付堂, 朱宏伟, 孟祥宇, 田雨, 刘航, 刘晓咏, 张宇婷, 雷山东, 孙业乐, 吴林, 潘小乐, 王自发 (714)
- 泰山大气卤代烃的长期变化趋势与来源 赵峰, 陈天舒, 董灿, 李洪勇, 刘子璐, 毕于健, 国兆新, 王新锋, 杨凌霄, 王韬, 王文兴, 薛丽坤 (723)
- 典型内燃叉车尾气挥发性有机物与正构烷烃的排放特征 周文钦, 李成, 刘俊文, 朱曼妮, 桂小亮, 余飞, 廖松地, 姜帆, 李光辉, 蒋斌, 郑君瑜 (735)
- 2000~2020 年黄河流域植被时空演化驱动机制 田智慧, 任祖光, 魏海涛 (743)
- 西南喀斯特流域土地利用对河流溶解无机碳及其同位素的影响 徐森, 李思亮, 钟君 (752)
- 生物炭添加对太湖滨岸带土壤氮矿化和淋失特征的影响 熊钰婷, 袁旭音, 周慧华, 高一丹, 汪宜敏 (762)
- 不同降雨条件下北运河河岸带类型对径流污染削减效果的影响 朱利英, 赵凯, 张俊亚, 王春荣, 魏源送 (770)
- 雨源型城市河流污染特征及水质联合评价: 以深圳龙岗河为例 毕业亮, 王华彩, 夏兵, 姜参参, 吴伟业, 李志林, 李诗敏, 宿辉, 白志辉, 徐圣君, 庄绪亮 (782)
- 廊坊市区径流污染时空分布特征及来源解析 潘欣荣, 左剑恶, 张宇, 门聪, 张丽萍, 黄守斌 (795)
- 北运河京津冀段河道浮游微生物群落多样性变化分析 郭芝芝, 苏振华, 邱琰茗, 郭道宇 (803)
- 河北省典型景观水体反硝化菌群落时空分布特征及驱动因素: 以石家庄为例 陈召莹, 张紫薇, 张甜娜, 周石磊, 张艺冉, 董宛佳, 于明会, 张一凡, 张家丰 (813)
- 青海湖流域有色可溶性有机物来源与特征分析 俞晓琴, 孟先强, 吴华武, 陈慧敏, 李宇阳, 朱俊羽, 郭燕妮, 姚磊 (826)
- 鄱阳湖丰枯情景对有色可溶性有机物生物可利用性及收支平衡的影响 郭燕妮, 姚晓龙, 陈慧敏, 俞晓琴, 李宇阳, 朱俊羽, 韩龙飞, 周蕾, 周永强 (837)
- 鄱阳湖沉积物溶解性有机质光谱特征 罗燕清, 万智巍, 晏彩霞, 聂明华, 丁明军, 鞠民, 刘赞 (847)
- 汤逊湖表层沉积物重金属污染与潜在生态风险评价 李星谕, 李朋, 苏业旺, 石明明, 胡天鹏, 毛瑶, 刘力, 张雅, 邢新丽, 祁士华 (859)
- 基于核密度估计的城市基础要素与街尘营养元素含量特征关联 王子娇, 李叙勇 (867)
- 新冠疫情下武汉典型饮用水水源中 DBPs 污染特征与风险评估 张坤峰, 昌盛, 涂响, 付青, 杨光, 樊月婷, 孙兴滨 (878)
- 铁改性石英砂过滤协同控制饮用水含氮消毒副产物和条件致病菌 齐鹏, 胡春, 邢学群, 毕志浩, 李泽松 (887)
- 氮掺杂生物炭催化臭氧对于布洛芬的降解特性与机制 柴铨, 许路, 金鑫, 石炬, 吴晨曦, 金鹏康 (896)
- 环糊精多孔聚合物对水中染料分子的吸附性能及主客效应 赵传靓, 王子婕, 闫仪, 徐慧, 周俊垣, 杨利伟, 王东升 (907)
- 冷冻 PN/A 颗粒污泥快速活化过程中的污泥形态与菌群演化特征分析 黄子恒, 张立, 崔舒惠, 张琦英, 文言, 钱飞跃 (920)
- 不同阳离子聚丙烯酰胺有机脱水剂对污泥脱水性能的影响 冯齐云, 高宝玉, 岳钦艳, 石伟杰, 冯春晖, 周继柱, 王国瑞 (928)
- 云南某矿区小流域土壤重金属健康风险评价 刘洋, 何朝辉, 牛学奎, 张迪, 潘波 (936)
- 山地平原过渡带耕地土壤重金属空间特征及潜在生态风险因素探析 张丁, 黄容, 高雪松 (946)
- 地累积指数法评价多金属环境质量的方法优化探索: 以农业发达地区为例 鞠铁男, 雷梅 (957)
- 西南地质高背景区蔬菜 Pb 的安全生产阈值与土地质量类别划分 穆德苗, 孙约兵 (965)
- 典型锰矿区周边农田土壤-农作物重金属污染特征及生态风险评价 黄钟霆, 易盛炜, 陈贝贝, 彭锐, 石雪芳, 李峰 (975)
- 矿业废弃地不同生态修复模式下植物多样性及重金属富集迁移特征 周鹏飞, 张世文, 罗明, 魏洪斌, 宋强, 方兵, 庄红娟, 陈弘扬 (985)
- 不同种植年限蔬菜大棚土壤特性、重金属累积和生态风险 任强, 孙瑞玲, 郑凯旋, 刘祎丹, 阮心玲, 王洋洋 (995)
- 温室与大田种植方式对胡萝卜生长过程中重金属吸收的影响 曹春, 任丹, 吕贞英, 张鹏, 李锦超, 陈勋文, 王俊坚 (1004)
- 两种淹水模式下施用钝化材料对镉污染农田水稻安全性的影响 王港, 余海英, 李廷轩, 唐婵 (1015)
- 复合淋洗条件下农用地耕作层土壤去镉效率及其功能调节 曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (1023)
- 产多胺细菌调控根际细菌群落阻控小麦 Cd 吸收效应 李晓哲, 覃善梅, 陈兆进, 张君, 姚伦广, 李娜, 虎发虎, 韩辉 (1031)
- 土壤 *phoC* 和 *phoD* 微生物群落对化肥和有机肥配施生物炭的响应 杨文娜, 余冻, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 王子芳, 高明 (1040)
- 刺槐林恢复过程中土壤微生物碳降解酶的变化及与碳库组分的关系 李文杰, 张颖皎, 赵雅萍, 许森平, 任成杰, 杨改河, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娟, 韩新辉 (1050)
- 中亚热带不同林龄马尾松林土壤酶学计量特征 焦鹏宇, 郭文, 陈泽龙, 刘先, 胡亚林, 王玉哲 (1059)
- 稻田与旱地土壤中真菌和细菌对秸秆碳的利用特征 邓少虹, 郑小东, 毛婉琼, 陈香碧, 胡亚军, 程爱武, 何寻阳, 苏以荣 (1069)
- 模拟及实际根系分泌物对苤蓝土壤微生物群落的影响 韩博远, 张闻, 胡芳雨, 赵庆庆, 卢媛, 孔学, 吕俊岗 (1077)
- 德兴铜矿区抗生素抗性基因污染特征及其驱动因子 韩柳, 楼倩, 乔敏, 刘梦婷, 钟家有, 丁惠君 (1089)
- 陕西渭北旱塬区农田土壤有机质空间预测方法 尉芳, 刘京, 夏利恒, 徐仲伟, 龙小翠 (1097)
- 长三角农田轮作系统氨排放特征、转化机制和减排潜力 徐昶, 苗文亮, 倪远之, 沈根祥, 钱晓雍, 付侃, 高宗源, 王振旗 (1108)
- 《环境科学》征订启事(618) 信息(685, 935, 956)

淄博 2021 年元宵节 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性离子污染特征

陈巧^{1,2}, 吴丽萍^{1*}, 徐勃³, 张向炎³, 李梦辉², 赵雪艳^{2*}, 杨文²

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津 300384; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 3. 淄博生态环境监测中心, 淄博 255000)

摘要: 基于在线离子数据, 对淄博 2021 年元宵节一次 $\text{PM}_{2.5}$ 污染过程进行成因分析, 分析了水溶性离子组分污染特征, 探讨了二次无机离子 (SNA) 的形成机制, 并对比分析了污染前后颗粒物液态水含量 (LWC) 及 pH 值的变化特征. 结果表明, 元宵节前污染期间 (T1) 和元宵节夜间污染期间 (T2), $\rho(\text{WSIIs})$ 分别为 $46.83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $71.18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别是清洁时段的 2.3 倍和 3.6 倍. 其中, T1 时段 SNA 的增长倍数 (2.7 倍) 大于 $\text{PM}_{2.5}$ 的增长倍数 (2.1 倍), 可见 SNA 浓度增加是引起 T1 时段 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度上升的主因; 而 T2 时段 Cl^- 、 K^+ 和 Mg^{2+} 浓度增加显著, 分别是清洁时段的 4.0、14.8 和 16.5 倍, 反映出烟花爆竹燃放对 T2 时段 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度快速增长的影响. 污染期间 LWC 为 $49.37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 是清洁期的 2.9 倍; T1 时段 LWC 主要受 RH 和 NH_4^+ 的影响, T2 时段 LWC 还受到 Mg^{2+} 的影响. 淄博污染期间 pH 值为 4.79 ± 1.54 , 较清洁期下降了 0.14. T1 时段 pH 值受 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的综合影响使其较之清洁期有所下降; T2 时段 pH 值可能受烟花爆竹燃放排放的 K^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 影响, 导致其 pH 有所上升. 形成机制分析表明, 此次污染过程中 SO_4^{2-} 主要由非均相水解生成, 而 NO_3^- 则主要通过均相反应生成. 综合来看, 此次污染过程中, 元宵节前 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度增加主要由 SNA 生成增加导致, 元宵节夜间主要由烟花爆竹燃放导致.

关键词: 污染过程; 元宵节; 烟花爆竹; 形成机制; 液态水含量 (LWC); 颗粒物 pH

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)02-0629-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202105269

Pollution Characteristics of Water-soluble Ions in $\text{PM}_{2.5}$ During the Lantern Festival of 2021 in Zibo City

CHEN Qiao^{1,2}, WU Li-ping^{1*}, XU Bo³, ZHANG Xiang-yan³, LI Meng-hui², ZHAO Xue-yan^{2*}, YANG Wen²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Zibo Eco-Environment Monitoring Center, Zibo 255000, China)

Abstract: Based on the online ion data, we have analyzed the cause of a $\text{PM}_{2.5}$ pollution episode, which happened during the Lantern Festival in Zibo in 2021. The pollution characteristics of water-soluble ion components were analyzed, the formation mechanism of secondary inorganic ions (SNA) was discussed, and the changes in the liquid water content (LWC) and pH value of particulate matter before and after pollution were comparatively analyzed. The results showed that the pollution period before the Lantern Festival (T1) and the pollution period at night (T2) $\rho(\text{WSIIs})$ during the Lantern Festival were $46.83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $71.18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively, which were 2.3 times and 3.6 times that of the cleaning period, respectively. Among them, the growth multiple of SNA during the T1 period was greater [$\rho(\text{NO}_3^-)$ was 2.9 times, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ was 2.8 times, and $\rho(\text{NH}_4^+)$ was 2.4 times] than the growth multiple of $\text{PM}_{2.5}$ (2.1 times), which showed that the increase in SNA concentration during the T1 period was the main reason for the increase in $\text{PM}_{2.5}$ concentration. Furthermore, the Cl^- , K^+ , and Mg^{2+} concentrations, which were 4.0, 14.8, and 16.5 times that of the cleaning period, respectively, increased significantly during the T2 period, indicating that the fireworks and firecrackers caused the rapid increase in the $\text{PM}_{2.5}$ concentration during the T2 period. The LWC during the pollution period was $49.37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which was 2.9 times that of the cleaning period. LWC was mainly affected by RH and NH_4^+ during the T1 period and was also affected by Mg^{2+} during the T2 period. The average pH during the pollution period in Zibo was 4.79 ± 1.54 , which was 0.14 lower than that during the cleaning period. The pH during the T1 period was affected by the combined effects of SO_4^{2-} and NH_4^+ , which made it decrease 0.53 compared to that during the cleaning period. The pH value during the T2 period may be affected by the K^+ , Cl^- , and Mg^{2+} emitted from the fireworks and firecrackers, causing the pH to increase 0.65 compared to that during the cleaning period. The formation mechanism showed that SO_4^{2-} was mainly generated by heterogeneous hydrolysis during the pollution episode, whereas NO_3^- was mainly generated by homogeneous reactions. On the whole, during the pollution episode, the increase in $\text{PM}_{2.5}$ concentration before the Lantern Festival was mainly caused by the increase in SNA concentration, and the increase the night of the Lantern Festival was mainly caused by setting off fireworks and firecrackers.

Key words: pollution episode; Lantern Festival; fireworks; formation mechanism; liquid water content (LWC); particle pH

$\text{PM}_{2.5}$ (空气动力学当量直径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的大气颗粒物) 不仅影响大气能见度、交通安全和空气质量^[1,2], 还对人体健康产生危害^[3]. 因此 $\text{PM}_{2.5}$ 污染受到了广泛关注. 近年来, 随着国家各项减排措施的实施, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度虽然有较大程度地降低, 但是仍然有较多城市存在超标现象, 其中京津冀及周边区域由于其 $\text{PM}_{2.5}$ 污染较重而备受国内学者关注^[4,5]. 淄博作为京津冀大气污染传输通道城市之一, 空气污染一直较为严重. 2020 年淄博环境空气质量综合指

数在全国 168 个城市中排名倒数第 7, 年平均 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 $82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 相较于 2019 年恶化了 9.3%, 超过国家《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 二级标准 ($35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的 2.3 倍^[6]. 前人对

收稿日期: 2021-05-26; 修订日期: 2021-07-11

基金项目: 淄博生态环境局淄博大气复合污染综合监测网络建设项目

作者简介: 陈巧 (1997 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染控制理论与技术, E-mail: 1839245665@qq.com

* 通信作者, E-mail: wlpzr1106@126.com; zhaoyx@cares.org.cn

PM_{2.5}的化学特性和来源开展过许多研究^[7,8],同时在京津冀地区开展了大量的PM_{2.5}污染特征研究^[9~11]. PM_{2.5}的化学成分非常复杂,主要包括有机物质、水溶性无机离子(water-soluble inorganic ions, WSIs)、碳质物质、微量元素、液态水含量(liquid water content, LWC)和粉尘等^[8,12]. 有研究表明^[13], WSIs是PM_{2.5}中的主要组分,在PM_{2.5}中的质量分数≥50%,且污染期间占比更高;而SNA是WSIs的主要组分,在WSIs中的质量分数≥90%^[14]. 因此,开展污染期间PM_{2.5}中水溶性离子特别是二次无机离子的研究非常必要. LWC是PM_{2.5}主成分之一,会增加颗粒物粒径,影响颗粒物寿命和散射效率^[15];同时LWC也可以作为非均相反应水解的介质^[13]. 颗粒物pH的大小在很大程度上取决于颗粒物中NO₃⁻和SO₄²⁻的含量水平. 在排放控制政策的推动下,我国PM_{2.5}中 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{SO}_4^{2-})$ 自2000年以来呈逐渐增加趋势^[16]. 由于HNO₃-NO₃⁻系统的酸性强于HSO₄⁻-SO₄²⁻系统, $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{SO}_4^{2-})$ 的增加导致颗粒物的pH值变得更低^[17]. 颗粒物pH可以影响半挥发性物质的气粒分配^[18];同时,pH对SO₄²⁻和NO₃⁻的形成也具有重要作用^[19,20]. pH值的升高,会促进NO₃⁻的非均相反应形成,pH值趋于中性(5.4~7.0)时,会促进硫酸盐的非均相生成^[21].

特殊节假日受烟花爆竹燃放的影响会造成短时间内空气质量急剧恶化. 国内外已开展了大量特殊节日的污染研究,Singh等^[22]对Diwali(印度)、春节(中国)、Bastille Day(法国)、Guy Fawkes Night(英国)、Australia Day(澳大利亚)和独立日(美国)等节日前后的空气质量进行了探究. 国内学者则对我国春节、元宵节和元旦等节日开展了一系列研究^[23~26]. 节日期间受烟花爆竹燃放影响,会导致PM_{2.5}浓度快速增加,PM_{2.5}中的水溶性无机离子和碳组分等化学组分的组成也会发生较大改变. 其中,K⁺、Cl⁻和Mg²⁺的浓度变化最为明显^[23,25],相较于非燃放期浓度大幅增加. 然而,目前有关特殊节假日污染期间及污染前后PM_{2.5}中化学成分的研究较少.

淄博已开展过较多不同季节PM_{2.5}及其组分浓度特征分析方面的研究^[12,27,28],多集中于高湿和不利气象条件下的污染过程,而对春节和元宵节等特殊节假日的研究较少. 近年来,国内外学者利用热力学模型计算了我国雾-霾期间颗粒物pH和LWC,探讨了pH对二次离子形成的影响^[13,29~31]. 考虑到特殊节假日期间离子组分发生较大改变,可能会影响颗粒物LWC和pH值,而以往研究未对淄博污染过

程中LWC和pH值的特征开展过实验分析,因此,本文基于淄博超级站在线水溶性离子数据,对比分析了元宵节污染期间与元宵节前后非污染期间PM_{2.5}中水溶性离子浓度水平、质量分数、硫氧化率(sulfur oxidation ratio, SOR)和氮氧化率(nitrogen oxidation ratio, NOR)的变化特征,对SNA形成机制进行探讨,并使用ISORROPIA II模型计算了污染期间LWC和pH值,深入讨论了二者与各水溶性离子之间的相互影响作用,以期为淄博特殊节日大气污染防治提供参考依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域

采样点布设在淄博生态环境监测中心超级观测站,位于淄博高新区齐鲁安全科技产业园1号孵化器3楼(118.14°E, 36.86°N),距地面约12 m. 采样点与鲁泰大道(100 m)和鲁山大道(480 m)相邻,西面210 m有一加油站(山东壳牌石油有限公司). 此外,采样点周边无明显工业排放源,具体点位如图1所示,采样时间为2021年2月23~28日.



图1 采样点位位置示意

Fig. 1 Location of sampling site

1.2 采样及分析方法

采用在线气体与颗粒物成分监测仪(In-situ gas and aerosol compositions monitor, IGAC, 中国台湾章嘉企业有限公司)监测PM_{2.5}中的11种水溶性离子组分(SO₄²⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、Cl⁻、PO₄³⁻、F⁻、Ca²⁺、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺)和5种气态污染物(NH₃、HCl、HNO₂、HNO₃、SO₂). 其中,Cl⁻、NO₂⁻和NO₃⁻的检出限为0.05 μg·m⁻³,SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺和Ca²⁺的检出限为0.08 μg·m⁻³,K⁺和Mg²⁺的检出

限为 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 水溶性离子数据的时间分辨率均为 1 h. 采用内标法对仪器分析数据进行质量保证和控制, 利用大于 400 次样品量检验内标法的重现性, 每两个月补充一次 LiBr 标准内标溶液. 此外, 定期对系统采样流量 ($16.67 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) 进行检查.

PM_{2.5}、NO₂、SO₂、CO 和 O₃ 的浓度数据均来自淄博超级站, 所用仪器分别为美国赛默飞世尔 5014i、42i、43i、48i 和 49i. 其中, PM_{2.5} 数据的时间分辨率为 1 h, NO₂、SO₂、CO 和 O₃ 的时间分辨率为 5 min. PM_{2.5} 仪器每个月进行一次流量检查, 实测流量与设定流量的误差在 $\pm 5\%$ 范围内. 气态污染物监测仪器每周至少进行一次零点和跨度校准, 每半年进行一次多点校准.

气象数据[温度(T)和相对湿度(RH)]来自淄博超级站的 WXT520 气象变送器(美国 Vaisala), 数据时间分辨率为 1 min.

1.3 ISORROPIA II 模型

本研究采用 ISORROPIA II 计算 PM_{2.5} 的 pH 值和 LWC, 该模型基于 SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - Na^+ - NH_4^+ - K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} -H₂O 热力学平衡公式, 在给定 T 和 RH 条件下对系统中的化学平衡组分进行计算. ISORROPIA II 热力学模型主要包括 forward(封闭模式)和 reverse(开放模式)两种模式, stable(稳态)和 metastable(亚稳态)这 2 种颗粒物状态. Guo 等^[32]的研究表明 reverse 模式计算的颗粒物 pH 不确定性较高, 因此本研究选用 forward 模式, 以无机离子组分及半挥发性组分的气态前体物 [SO_4^{2-} 、 NO_3^- ($\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3$)、 Cl^- ($\text{HCl} + \text{Cl}^-$)、 Na^+ 、 NH_4^+ ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$)、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}] 作为输入数据计算 pH 值和 LWC. 考虑到采样期间 RH 较高, 本研究选择 metastable 状态^[33]. 该模型估算 pH 公式如下:

$$\text{pH} = -\lg(1000\text{H}^+/\text{LWC}) \quad (1)$$

式中, H^+ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 LWC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 分别为平衡后的 H^+ 浓度和液态水浓度, 二者均由 ISORROPIA II 输出获得.

1.4 硫酸化率和氮氧化率

SOR 和 NOR 被广泛用于评价 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的二次转化程度^[11]. 本研究分别使用公式(2)和(3)计算了 SOR 和 NOR, 以探讨二次无机组分在此次元宵节污染过程中的转化程度.

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

$$\text{NOR} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2]} \quad (3)$$

式中, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{SO}_2]$ 、 $[\text{NO}_3^-]$ 和 $[\text{NO}_2]$ 分别代表 SO_4^{2-} 、 SO_2 、 NO_3^- 和 NO_2 的量浓度. 通常认为 SOR 和 NOR 均大于 0.1 即代表发生了二次转化^[34].

2 结果与讨论

2.1 污染特征分析

2.1.1 PM_{2.5} 及其水溶性离子组分污染特征分析

图 2 给出了 2 月 23~28 日 PM_{2.5} 和各离子组分小时浓度时间序列. 从中可以看出 2 月 25~27 日期间出现了一次明显的污染过程, 污染期间平均 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 $104 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 2 月 27 日 00:00 达到最大值 $233 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 将 PM_{2.5} 浓度超过环境空气质量(24 h 平均限值 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 二级标准的时段定义为污染期间. 按照元宵节(2 月 26 日)的时间节点, 将此次污染过程分为元宵节前 T1(2 月 25 日 07:00 至 2 月 26 日 18:00)和元宵节夜间 T2(2 月 26 日 19:00 至 2 月 27 日 12:00)两个污染时段, 并与此次污染过程前后的两个清洁时段(2 月 23 日 0:00 至 2 月 25 日 06:00, 2 月 27 日 13:00 至 2 月 28 日 23:00)开展对比研究. T1 和 T2 时段 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 分别为 $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (表 1), 分别是清洁期 [$\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 $39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 的 2.1 倍和 3.8 倍, T2 时段是 T1 时段的 1.9 倍. 本研究期间, 气态前体物随着 PM_{2.5} 浓度上升, 呈现增加的趋势. T1 和 T2 时段 $\rho(\text{NO}_2)$ 分别为 $49.15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $81.94 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别是清洁期的 [$\rho(\text{NO}_2)$ 为 $38.84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 的 1.3 倍和 2.1 倍; T1 和 T2 时段 $\rho(\text{SO}_2)$ 分别为 $17.28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $32.72 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别是清洁期 [$\rho(\text{SO}_2)$ 为 $17.74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 的 1.0 倍和 1.8 倍. T2 时段 SO₂ 和 NO₂ 浓度分别是 T1 时段的 1.7 倍和 1.9 倍, 表明 T2 时段 SO₂ 和 NO₂ 的污染更重. O₃ 常被用来作为光化学氧化反应的指标^[35]. T1 时段的 $\rho(\text{O}_3)$ ($40.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 高于清洁期 ($34.37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 T2 时段 ($33.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), T1 时段相对较高 O₃ 浓度可能会促进 SNA 的均相反应^[10]. 此外, T1 时段 $\rho(\text{CO})$ ($1.20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) 和清洁期 ($1.03 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) 相比没有明显变化, T2 时段 $\rho(\text{CO})$ ($2.35 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) 明显增加, 说明烟花爆竹燃放引起了碳组分的不完全燃烧. CO 为惰性气体, 主要受一次排放源和气象条件的影响, 可用来作为扣除气象扩散条件影响的指标^[36]. 为分析此次污染过程中排放源对 PM_{2.5} 浓度的直接影响, 扣除气象条件干扰, 将 CO 作为指示剂, 分析研究期间 PM_{2.5}/CO 的变化规律. 从图 2 可以看出, PM_{2.5}/CO 与 PM_{2.5} 变化趋势基本一致, 特别是 T2 时段浓度峰值时段, 说明 T2 阶段一次排放源(烟花爆

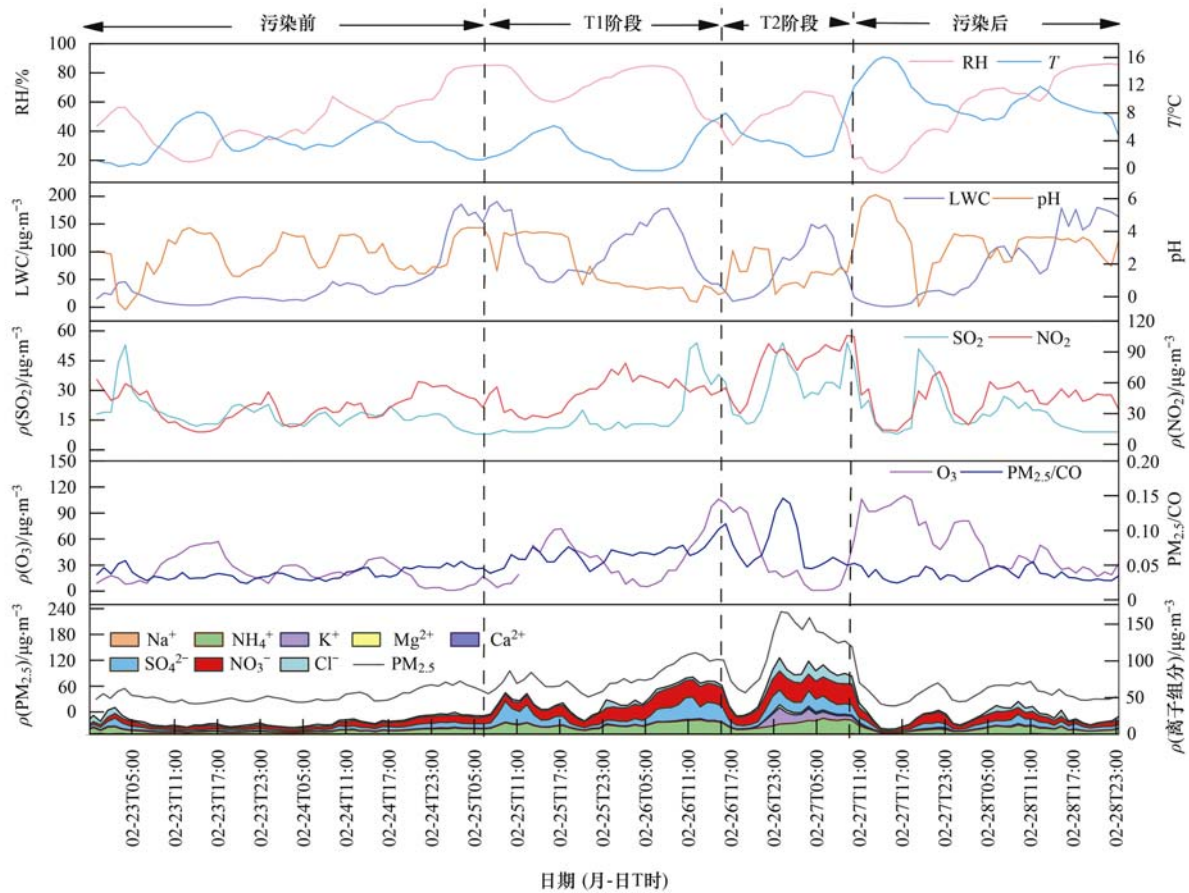


图2 $PM_{2.5}$ 、水溶性离子组分、 $\rho(SO_2)$ 、 $\rho(NO_2)$ 、 $\rho(O_3)$ 、 $PM_{2.5}/CO$ 、LWC、pH、 T 和 RH 时间序列

Fig. 2 Time series diagram of $PM_{2.5}$ components, $\rho(SO_2)$, $\rho(NO_2)$, $\rho(O_3)$, $PM_{2.5}/CO$, LWC, pH, T , and RH

竹燃放)排放迅速增加是导致 $PM_{2.5}$ 迅速上升的主要原因之一。

污染期间, $\rho(WSIIs)$ 为 $55.08 \mu g \cdot m^{-3}$, 占 $PM_{2.5}$ 的 53%, 与 2017 年淄博的研究结果接近^[37]. T1 和 T2 时段的 $\rho(WSIIs)$ 分别为 $46.83 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $71.18 \mu g \cdot m^{-3}$, 分别是清洁期 ($19.97 \mu g \cdot m^{-3}$) 的 2.3 倍和 3.6 倍, 两个时段 WSIIs 的增长速度与 $PM_{2.5}$ 接近. WSIIs 在 $PM_{2.5}$ 中的质量分数呈先上升后下降的趋势, 由清洁期的 51% 上升为 T1 时段的 59% 后下降为 T2 时段的 47%. 污染期间, $\rho(SNA)$ 为 $26.69 \mu g \cdot m^{-3}$, 是清洁期的 2.8 倍, 占 WSIIs 质量分数为 82%; 其中, T1 和 T2 时段 SNA 分别是清洁期的 2.7 倍和 3.1 倍, SNA/WSIIs 分别为 90% 和 68%, T1 时段较之清洁期该比值增加了 11%, T2 时段较之清洁期该比值下降了 11%. T1 时段 $\rho(NO_3^-)$ 、 $\rho(SO_4^{2-})$ 和 $\rho(NH_4^+)$ 分别为 16.96 、 13.41 和 $12.28 \mu g \cdot m^{-3}$, 分别是清洁期的 2.8、2.7 和 2.4 倍, 均超过 $PM_{2.5}$ 的增长倍数(2.1 倍); T2 时段这 3 种离子浓度分别为 22.29 、 13.49 和 $14.12 \mu g \cdot m^{-3}$, 分别是清洁期的 3.6、2.9 和 2.7 倍, 除 NO_3^- 增长倍数与 $PM_{2.5}$ (3.8 倍) 持平外, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 增长倍数均小于 $PM_{2.5}$. 可

见, T1 时段 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度增加是导致 $PM_{2.5}$ 浓度增加的主因之一。

除二次无机离子外, 污染过程中其他离子也有明显增加, 其中尤以 T2 时段的 Cl^- 、 K^+ 和 Mg^{2+} 增加最为显著, 分别是清洁时段的 4.0、14.9 和 17.0 倍. 以往研究中通常将 K^+ 和 Cl^- 作为烟花爆竹燃放的示踪剂^[26,38], 烟花爆竹的主要成分包括硫磺、碳粉、镁粉和高氯酸钾等, 同时掺入金属做着色剂, 如 Mg 和 Al 等^[39]. 因此判断 T2 时段 Cl^- 、 K^+ 和 Mg^{2+} 离子浓度增加主要是烟花爆竹燃放导致, 国内其他城市节日期间也观测到同样的变化趋势^[23,25,40]. 与其他城市春节期间的离子组分浓度相比(表 2), 淄博元宵节期间 $\rho(K^+)$ 低于天津 ($9.5 \mu g \cdot m^{-3}$) 和保定 ($16.75 \mu g \cdot m^{-3}$), 高于青岛 ($3.22 \mu g \cdot m^{-3}$); $\rho(Cl^-)$ 高于天津 ($8.90 \mu g \cdot m^{-3}$)、青岛 ($8.26 \mu g \cdot m^{-3}$) 和保定 ($9.24 \mu g \cdot m^{-3}$).

本研究期间, RH 整体变化符合夜间升高日间下降的趋势, 较之清洁期的 RH (52%), T1 时段 RH 上升了 18%, T2 时段与清洁期基本持平. 有研究表明^[36], 高 RH 低 T 条件会促进 SNA 的非均相形成. 研究期间 T 较低且变化不大, T1 时段的高湿条件有

利于 SNA 生成,即 T1 时段的不利气象条件有利于 SNA 的累积. 综合以上分析可知,SNA 的增加是引起 T1 时段 PM_{2.5} 浓度升高的原因,T2 时段 PM_{2.5} 浓度则由其他离子贡献.

表 1 气体浓度、PM_{2.5}及离子组分浓度、LWC 和 pH 值¹⁾

项目	$\rho/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$												pH	CO
	PM _{2.5}	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₂	NO ₂	LWC	O ₃	
清洁时段	39	6.12	4.65	5.18	2.58	0.56	0.54	0.09	0.25	17.74	38.84	16.78	34.37	4.93
污染期间	104	18.74	13.44	12.89	5.45	3.20	0.51	0.56	0.28	22.42	60.08	49.37	38.44	4.79
T1 时段	80	16.96	13.41	12.28	2.86	0.63	0.45	0.08	0.16	17.28	49.15	52.20	40.77	4.40
T2 时段	150	22.29	13.49	14.12	10.26	8.33	0.64	1.53	0.52	32.72	81.94	43.71	33.77	5.58

1)表中CO单位为mg·m⁻³, pH 无量纲

表 2 各城市节日前后 PM_{2.5}及离子组分浓度¹⁾/μg·m⁻³

城市	日期(年-月-日)	节日	PM _{2.5}	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
保定 ^[40]	2019-02-01 ~ 2019-02-09	除夕前后	—	5.40	5.20	3.30	2.80	2.50	0.20	0.30	0.50
	2019-02-04 ~ 2019-02-05	除夕	— ¹⁾	8.64	11.96	4.29	9.24	16.75	0.4	1.82	0.55
青岛 ^[23]	2020-02-03 ~ 2020-02-04	春节	104	24.07	19.35	17.10	8.26	3.22	—	1.22	—
天津 ^[25]	2020-01-18 ~ 2020-01-31	春节前	219	54.50	36.40	27.80	5.56	2.38	—	0.20	0.45
		春节	233.3	43.40	30.40	22.60	8.90	9.50	1.30	1.10	0.30

1)“—”表示文章中没有相关数据;保定选用接待中心监测数据

2.1.2 颗粒物 pH 和 LWC 变化趋势

图 3 给出了 ISORROPIA II 模型估算的离子组

分浓度与实测组分浓度的拟合结果,可以看出拟合结果较好,说明模型结果可靠. 整个研究期间 LWC

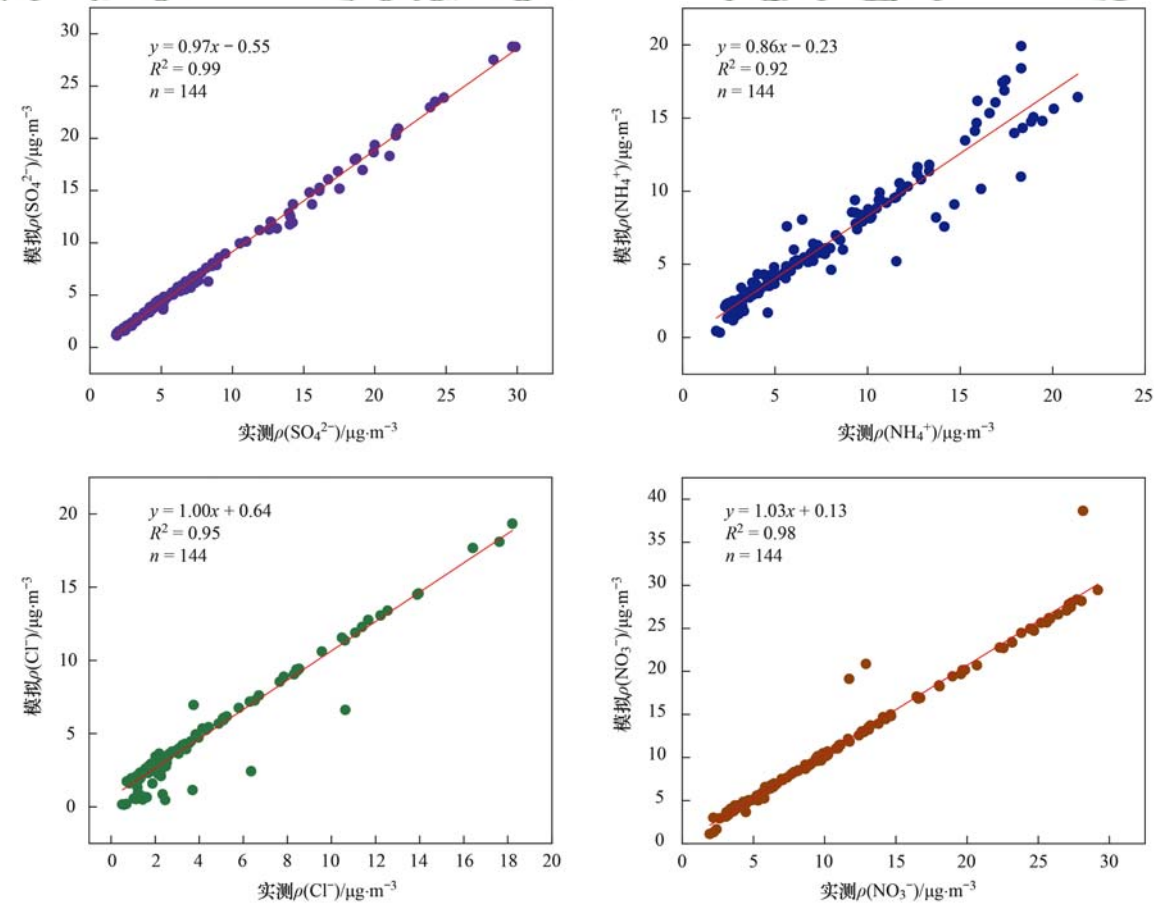


图 3 ISOROPPIA II 模型模拟结果与实际监测值对比

Fig. 3 Comparison of observed SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, and Cl⁻ with the predicted values by ISOROPPIA II

的变化范围较大,介于 $0.68 \sim 117.80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间,平均值为 $(29.00 \pm 28.34) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 污染期间 LWC 为 $49.37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, T1 和 T2 时段的 LWC 分别为 $52.20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $43.71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 均明显高于清洁时段 ($16.78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 污染期间 LWC 是清洁期的 2.9 倍. 前人研究发现 LWC 与 RH 有关^[41], 本研究期间 LWC 与 RH 的变化一致, 且 LWC 与 RH 存在明显相关性 ($R=0.75$). 此外, $\text{PM}_{2.5}$ 中 SNA 具有高吸湿性, 高 RH 条件下 SNA 会导致 LWC 升高. T1 时段高 RH 和高浓度水平的 SNA 使得 LWC 明显高于清洁时段. T2 时段 RH 与清洁期基本持平, 而 T2 时段 LWC 也明显高于清洁期, 表明 LWC 除受 SNA 和 RH 影响外, 还受到其他因素的影响.

有研究表明^[33], pH 主要由 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 释放出的 H^+ 贡献, 非特殊节日污染天气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的 pH 值受 LWC 和氨含量变化影响. 污染期间, 淄博平均 pH 值为 4.79 ± 1.54 , 与华北平原相近^[18], 比清洁期 (pH 值为 4.93 ± 0.47) 下降了 0.14, 呈现中等酸性. T1 和 T2 时段的 pH 值分别为 4.40 ± 0.24 和 5.58 ± 0.64 , T1 时段 pH 值较清洁期降低, T2 时段较清洁期则有所回升. 污染期间淄博 LWC 高于清洁期, 且整个研究期间 $\text{PM}_{2.5}$ 呈现“富铵”环境, T1 和 T2 时段 pH 与清洁期相比却呈现出相反的变化规律, 因此推测特殊节日期间 pH 值可能受到了 LWC 和氨之外其余因素的影响.

为探讨 LWC 和 pH 值的影响因素, 将 LWC 和 pH 值分别与各无机离子组分及 RH 进行相关性分析, 结果显示, T1 时段 LWC 与 RH ($R=0.78$, $P<0.01$)、 Cl^- ($R=0.42$, $P<0.05$) 和 NH_4^+ ($R=0.38$, $P<0.01$) 具有明显相关性, pH 值与 SO_4^{2-} ($R=-0.87$, $P<0.01$)、 NH_4^+ ($R=0.70$, $P<0.01$)、 Mg^{2+} ($R=0.42$, $P<0.05$) 和 NO_3^- ($R=-0.41$, $P<0.05$) 存在明显相关性; T2 时段 LWC 与 Mg^{2+} ($R=0.87$, $P<0.01$)、RH ($R=0.85$, $P<0.01$)、 K^+ ($R=0.83$, $P<0.01$)、 SO_4^{2-} ($R=0.82$, $P<0.01$)、 Cl^- ($R=0.81$, $P<0.01$)、 NO_3^- ($R=0.63$, $P<0.01$) 和 NH_4^+ ($R=0.54$, $P<0.05$) 存在明显相关性, 而 pH 值与离子组分和 LWC 之间并不存在相关性.

为进一步分析各影响因素对 LWC 和 pH 值的影响大小, 利用 SPSS 分别对 T1 和 T2 时段 LWC 和 pH 值的影响因素进行多元线性回归分析, 结果如下.

T1 时段:

$$\text{LWC} = -111.53 + 3.49\text{NH}_4^+ + 2.05\text{Cl}^- + 165.77\text{RH}$$

$$\text{pH} = 4.63 - 0.04\text{SO}_4^{2-} + 0.40\text{NH}_4^+ - 0.01\text{NO}_3^- + 0.09\text{Mg}^{2+}$$

T2 时段:

$$\begin{aligned} \text{LWC} = & -34.31 + 0.66\text{SO}_4^{2-} + 5.33\text{NH}_4^+ - \\ & 2.91\text{NO}_3^- - 3.32\text{Cl}^- + 3.07\text{K}^+ + \\ & 9.93\text{Mg}^{2+} + 103.74\text{RH} \end{aligned}$$

结果表明, T1 时段 LWC 主要受到 RH 的影响, 其次是 NH_4^+ 和 Cl^- , 三者对 LWC 均表现为促进作用. T2 时段 LWC 也主要受 RH 影响, 同时受到 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 的促进作用与 NO_3^- 和 Cl^- 的抑制作用, 尤其以 Mg^{2+} 和 NH_4^+ 的影响最大. T1 时段 pH 值受到 NH_4^+ 和 Mg^{2+} 的正影响作用与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的负影响作用, 且 NH_4^+ 的影响系数最大, Mg^{2+} 次之, 然而考虑到 T1 时段 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度增加大于 NH_4^+ , 最终多因素综合作用导致 T1 时段 pH 值较之清洁期有所下降. T2 时段 pH 值与离子组分之间并不存在明显相关性, 这意味着 T2 时段的 pH 值的影响因素可能更加复杂.

上述方程式只是一个粗略的计算. 回归分析结果中, 存在高常数项, 且 T2 时段数据量较少, 回归结果并不一定吻合, 这表明 LWC 和 pH 值的影响因素可能比目前给出的要复杂得多. 一般来说, LWC 主要受到 RH 和 SNA 的影响, 本文也印证了这点. pH 值由酸性盐 (SO_4^{2-} 和 NO_3^-) 所贡献, NH_4^+ 对其进行缓冲. 而此次污染过程 T2 时段由于烟花爆竹燃放的影响, 结合相关性分析和 SPSS 回归结果可知, T2 时段 K^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} 对 LWC 和 pH 的影响不可忽略.

2.2 SNA 的形成机制

T1 时段 SOR 和 NOR 分别为 0.35 和 0.21, T2 时段分别为 0.21 和 0.17, 均明显高于清洁期的 SOR (0.16) 和 NOR (0.11), 由此可见, 污染期间 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的二次转化明显增强, 特别是 T1 时段, 二次转化更为显著. 此外, 可以看出整个研究期间 SOR 均大于 NOR, 说明 SO_4^{2-} 二次转化程度高于 NO_3^- .

SO_4^{2-} 主要由两种过程产生: 一是由 $\cdot\text{OH}$ 或 $\text{HO}_2\cdot$ 均相氧化生成^[34]; 二是在 H_2O_2 或 O_3 溶解的条件下, 由过渡金属催化氧化非均相反应形成^[8]. NO_3^- 主要由 NO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 的光化学反应和 N_2O_5 的非均相水解反应形成^[25]. RH 和 O_3 常被作为非均相反应和光化学反应的指标, 高 LWC 可以促进 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的二次形成. 此外, pH 也会影响 SNA 的形成. 因此, 本研究对 SOR 和 NOR 与 O_3 、RH、LWC 和 pH 的相关性进一步分析 (表 3), 以进一步探讨 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的形成机制.

表 3 不同影响因素与 SOR、NOR 相关性分析¹⁾

Table 3 Correlation analysis of different factors with SOR and NOR

	清洁期		T1		T2	
	NOR	SOR	NOR	SOR	NOR	SOR
RH	-0.19	0.79 **	-0.18	0.44 **	0.42	0.67 **
O ₃	0.41 **	0.04	0.62 **	0.11	-0.42	-0.53 *
LWC	0.01	0.90 **	-0.20	0.43 **	0.44	0.83 **
pH	0.34 **	0.30 **	0.04	0.38 **	0.28	-0.44

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

从表 3 可以看出,清洁期和 T1 时段 NOR 与 O₃ 呈现明显正相关关系,与 RH 并无明显相关性,这表明了清洁期和 T1 时段的 NO₃⁻ 主要是由气相均相反应形成. T2 时段 NOR 与 4 个影响因素之间不存在明显相关性,说明 T2 时段 NO₃⁻ 生成机制较为复杂,可能受到了均相和非均相的共同作用. T1 时段的 O₃ 浓度高于清洁期和 T2 时段,与此同时 T1 时段的 NOR 大于清洁期和 T2 时段,这也反映出 T1 时段受光学反应强于 T2 时段,促进了 T1 时段 NO₃⁻ 的均相生成. 清洁期、T1 和 T2 时段 SOR 均与 RH、LWC 呈现明显相关,说明 3 个时段 SO₄²⁻ 均由非均相反应生成. T1 时段 SOR 与 RH 相关性系数小于 T2 时段,而 T1 时段 SOR 大于 T2 时段,且 T1 时段 SOR 与 pH 值之间存在显著相关性. 这说明, T1 时段 SO₄²⁻ 的形成同时受到了 RH 和 pH 值的共同影响.

如图 4 所示,当 RH > 35% 时, SOR 随 RH 增加而增加,表明高 RH 易促进 SO₄²⁻ 的二次生成. 如前所述, T1 时段 SOR 大于 T2 时段, T1 时段的 RH (70%) > T2 的 (50%), 也反映出高湿条件对硫酸盐二次生成的促进作用. 研究表明 SO₄²⁻ 具有较强的吸水性^[39], SO₄²⁻ 浓度的增加会导致 PM_{2.5} 的 LWC 增加,同时 LWC 增加,会反过来促进 SO₄²⁻ 的

非均相生成. 研究期间 SO₄²⁻ 与 LWC 呈显著正相关,验证了 SO₄²⁻ 主要由非均相反应生成.

有研究发现^[25], NO₃⁻ 主要是在“贫铵”条件下由 N₂O₅ 非均相水解形成,或在“富铵”条件下由气态 HNO₃ 或 HONO 均相反应形成. 以往研究中通常将 $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}] = 1.5$ 作为“富铵”和“贫铵”的判别条件^[26]. 如图 5(a) 所示,整个研究期间, $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ 比值均大于 1.5, 平均为 6.0, 表明研究期间淄博市 PM_{2.5} 为“富铵”状态. 在不同浓度的 SO₄²⁻ 中, NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 之间的关系常被用来指示 NO₃⁻ 形成的途径,即 $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 与 $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ 之间存在线性相关性表明 NO₃⁻ 是由均相反应形成的, 否则,则表明 NO₃⁻ 主要通过水解产生^[35].

图 5(a) 显示,清洁时段的线性拟合 R^2 过小, T1 时段和 T2 时段拟合线性回归线 $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ 横轴截距分别为 1.15 (与上海 1.18 接近) 和 1.51 (与北京 1.50 相当)^[36], 回归方程分别为 $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}] = 0.54 [NH_4^+]/[SO_4^{2-}] - 0.62$ 和 $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}] = 0.37 [NH_4^+]/[SO_4^{2-}] + 0.56$. 这表明, T1 和 T2 时段在富铵条件下均相生成 NH₄NO₃. 进一步做线性相关分析,将超过 1.5 倍 $[SO_4^{2-}]$ 的 $[NH_4^+]$ 定义为“过量铵”(即: $[NH_4^+]_{exc} = [NH_4^+]/[SO_4^{2-}] - 1.5 \times [SO_4^{2-}]$)^[37], 当 $[NH_4^+]_{exc} > 0$ 时, NO₃⁻ 明显形成,如图 5(b). 这表明已有足量 NH₄⁺ 先与 SO₄²⁻ 发生中和反应生成硫酸盐,当 $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}] > 1.5$ 时 NH₄⁺ 与 NO₃⁻ 发生中和反应,均相形成 NH₄NO₃. 图 5(b) 中可见 3 个时段均有较好的拟合,其中 T1 时段拟合系数最好 ($R^2 = 0.73$), 再次验证均相反应是 T1 时段 NO₃⁻ 形成的主要机制.

2.3 硫酸盐和硝酸盐的存在形式

为了解不同离子物种之间的存在形式和关系, 引入离子当量浓度 ($\mu eq \cdot m^{-3}$) 用来表示各水溶性离子的浓度^[34]. 离子的当量浓度是由离子的浓度除以相对分子质量,然后乘以离子的电荷数计算而得. 图 6 给出了污染期间 (T1 + T2) 各阴阳离子当量浓度之间的线性回归.

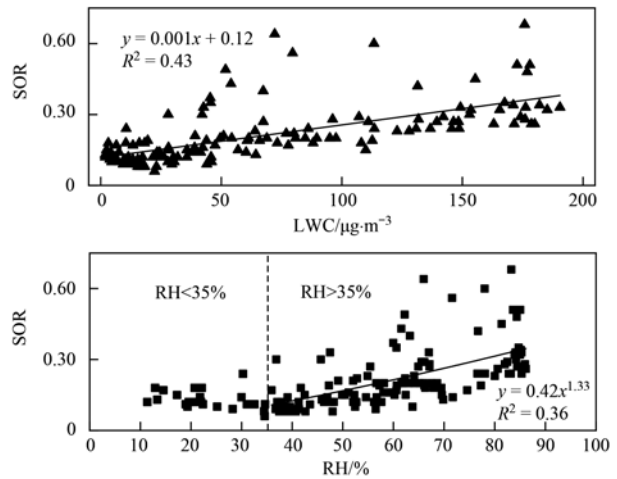


图 4 研究期间 SOR 与 RH 和 LWC 的关系

Fig. 4 Relationship between SOR, RH, and LWC during the study period

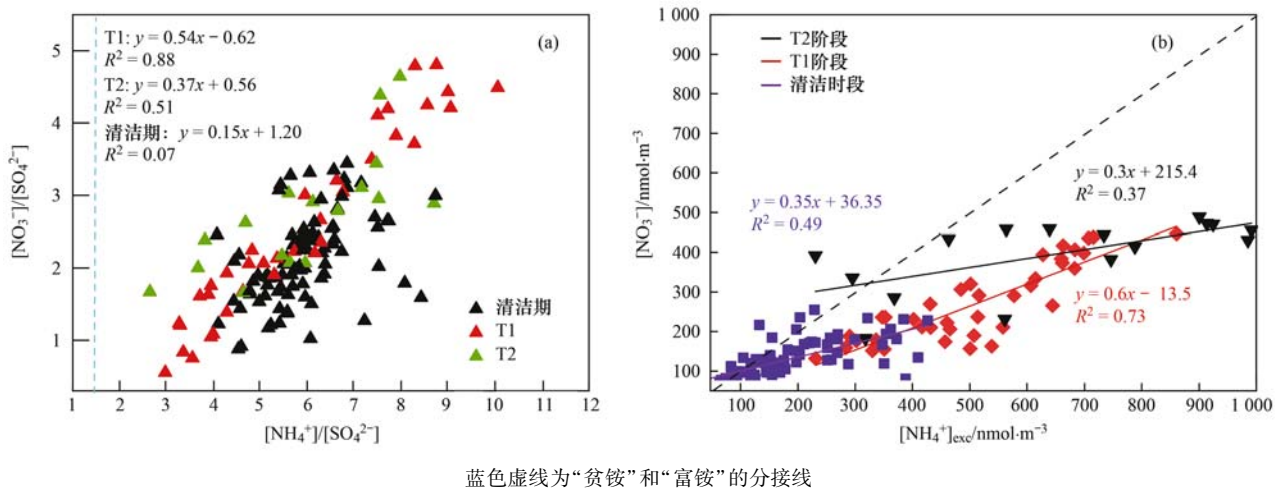


图5 “富铵”条件下 NH_4NO_3 的均相形成和 $[\text{NO}_3^-]$ 与 $[\text{NH}_4^+]_{\text{exc}}$ 的关系

Fig. 5 Homogeneous formation of NH_4NO_3 under “rich ammonium” conditions and the relationship between $[\text{NO}_3^-]$ and $[\text{NH}_4^+]_{\text{exc}}$

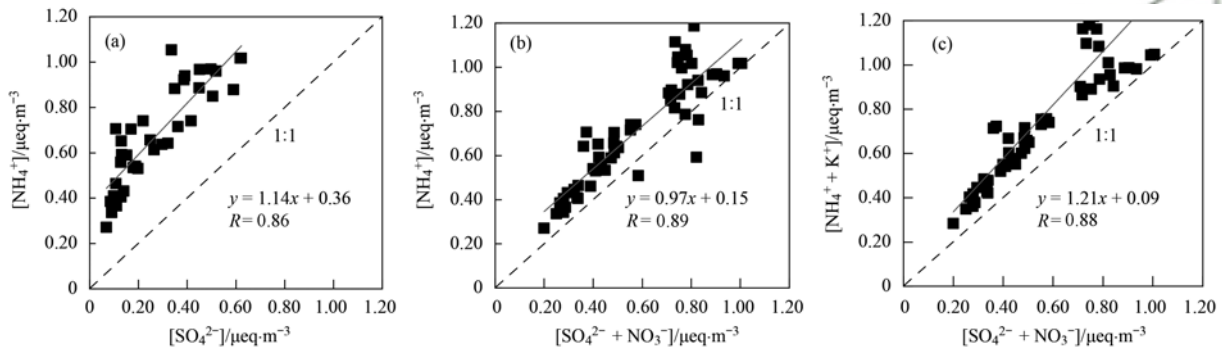


图6 阳离子和阴离子之间的相关关系

Fig. 6 Correlation between cations and anions

如图6(a)所示, $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的回归系数和相关系数分别为 1.14 和 0.86, 表明 SO_4^{2-} 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在. 且该回归系数 > 1 , 表明存在过量的 NH_4^+ . 图6(b)中 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 的相关系数为 0.89, 优于 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 之间的相关性系数, 表明除 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 外同时存在 NH_4NO_3 . $[\text{NH}_4^+ + \text{K}^+]$ 与 $[\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 线性拟合后 [图6(c)], 回归系数 (1.21) 略高于 1, 且拥有较高相关系数 (0.88), 这一结果暗示了 K_2SO_4 和 KNO_3 的存在.

3 结论

(1) 淄博 2021 年元宵节前污染期间 (T1) 的 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 和 $\rho(\text{WSHs})$ 分别为 $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $46.83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, SNA 浓度增加是引起 T1 时段 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度上升的主要原因, 且以 SO_4^{2-} 增幅最为明显, 是清洁期的 2.9 倍. T1 时段高 RH 和较低 T 的不利气象条件导致了 T1 时段的 SNA 累积. 最大小时 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 出现在元宵节夜间 (T2) 污染期间, 该时段平均 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 和 $\rho(\text{WSHs})$ 分别为 $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 71.18

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. T2 时段气态前体物的增长速度均大于 T1 时段, $\text{PM}_{2.5}/\text{CO}$ 的比值也呈明显增加趋势, Cl^- 、 K^+ 和 Mg^{2+} 浓度大幅增加, 分别是清洁时段的 4.0、14.8 和 16.5 倍, 反映出 T2 时段受到烟花爆竹燃放直接影响.

(2) 利用 ISORROPIA II 热力学模型计算了 LWC 和 pH 值, 污染期间 LWC 和 pH 值分别为 $49.37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 4.79 ± 1.54 , T1 时段拥有最高 LWC ($52.20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和最低 pH 值 (4.40 ± 0.24). LWC 在 T1 时段受 RH 影响最大, 其次是 NH_4^+ 和 Cl^- 的影响; T2 时段受 Mg^{2+} 影响次于 RH, 再次才是 SNA 的影响. pH 值 T1 时段受 NH_4^+ 影响最大, T2 时段的影响因素比较复杂, 不排除受烟花爆竹燃放的影响.

(3) 污染期间非均相反应为 SO_4^{2-} 形成机制, 不同污染时段 NO_3^- 的形成机制有所不同, T1 时段 NO_3^- 主要由均相反应生成, T2 时段则由均相反应和非均相反应共同形成. 离子存在形成分析结果显示二次硫酸盐主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 K_2SO_4 形式存在, 二次硝酸盐主要以 NH_4NO_3 和 KNO_3 形式存在.

参考文献:

- [1] Yang H L, Zhang Y, Li L, *et al.* Characteristics of aerosol pollution under different visibility conditions in winter in a coastal mega-city in China[J]. *Journal of Tropical Meteorology*, 2020, **26**(2): 231-238.
- [2] Yang Y C, Ge B Z, Chen X S, *et al.* Impact of water vapor content on visibility: fog-haze conversion and its implications to pollution control[J]. *Atmospheric Research*, 2021, **256**, doi: 10.1016/j.atmosres.2021.105565.
- [3] Wang W Q, Zhang W L, Dong S Y, *et al.* Characterization, pollution sources, and health risk of ionic and elemental constituents in PM_{2.5} of Wuhan, central China[J]. *Atmosphere*, 2020, **11**(7), doi: 10.3390/atmos11070760.
- [4] Sun Y L, Chen C, Zhang Y J, *et al.* Rapid formation and evolution of an extreme haze episode in Northern China during winter 2015[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**(1), doi: 10.1038/srep27151.
- [5] Li J D, Liao H, Hu J L, *et al.* Severe particulate pollution days in China during 2013-2018 and the associated typical weather patterns in Beijing-Tianjin-Hebei and the Yangtze River Delta regions[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **248**: 74-81.
- [6] 中华人民共和国生态环境部. 2020 年中国生态环境状况公报[R]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2021.
- [7] Tan J H, Zhang L M, Zhou X M, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Lanzhou, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **601-602**: 1743-1752.
- [8] Ma X Y, Xiao Z H, He L Z, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} in urban areas of Xiangtan, central south China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, **16**(4), doi: 10.3390/ijerph16040539.
- [9] Chen C R, Zhang H X, Li H Y, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment of ambient PM_{1.0} and PM_{2.5} in a polluted city in North China plain[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **242**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117867.
- [10] Pang N N, Gao J, Che F, *et al.* Cause of PM_{2.5} pollution during the 2016-2017 heating season in Beijing, Tianjin, and Langfang, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **95**: 201-209.
- [11] Xu W, Liu X J, Liu L, *et al.* Impact of emission controls on air quality in Beijing during APEC 2014: implications from water-soluble ions and carbonaceous aerosol in PM_{2.5} and their precursors[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **210**: 241-252.
- [12] Li M H, Wu L P, Zhang X Y, *et al.* Comparison of PM_{2.5} chemical compositions during haze and non-haze days in a heavy industrial city in north China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2020, **20**(9): 1950-1960.
- [13] Tian M, Wang H B, Chen Y, *et al.* Highly time-resolved characterization of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in a humid and acidic mega city in Sichuan Basin, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **580**: 224-234.
- [14] Tian M, Wang H B, Chen Y, *et al.* Characteristics of aerosol pollution during heavy haze events in Suzhou, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(11): 7357-7371.
- [15] Duan J Y, Lyu R, Wang Y Y, *et al.* Particle liquid water content and aerosol acidity acting as indicators of aerosol activation changes in Cloud Condensation Nuclei (CCN) during pollution eruption in Guangzhou of South China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2019, **19**(12): 2662-2670.
- [16] Wang S X, Xing J, Jang C, *et al.* Impact assessment of ammonia emissions on inorganic aerosols in East China using response surface modeling technique[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(21): 9293-9300.
- [17] Craig R L, Nandy L, Axson J L, *et al.* Spectroscopic determination of aerosol pH from acid-base equilibria in inorganic, organic, and mixed systems[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, **121**(30): 5690-5699.
- [18] Guo H Y, Liu J M, Froyd K D, *et al.* Fine particle pH and gas-particle phase partitioning of inorganic species in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(9): 5703-5719.
- [19] Cao Y S, Zhang Z Y, Xiao H W, *et al.* How aerosol pH responds to nitrate to sulfate ratio of fine-mode particulate[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(28): 35031-35039.
- [20] Song S J, Gao M, Xu W Q, *et al.* Fine-particle pH for Beijing winter haze as inferred from different thermodynamic equilibrium models[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(10): 7423-7438.
- [21] Wang G H, Zhang F, Peng J F, *et al.* Particle acidity and sulfate production during severe haze events in China cannot be reliably inferred by assuming a mixture of inorganic salts[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(14): 10123-10132.
- [22] Singh A, Pant P, Pope F D. Air quality during and after festivals: aerosol concentrations, composition and health effects[J]. *Atmospheric Research*, 2019, **227**: 220-232.
- [23] 方天歌, 姚小红, 孟赫, 等. 青岛春节期间大气污染特征及烟花燃放一、二次贡献分析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(10): 4345-4354.
- [24] Fang T G, Yao X H, Meng H, *et al.* Analysis of pollution characteristics and primary, secondary contributions of fireworks burnings in Qingdao during the Spring Festival[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4345-4354.
- [25] 赵晴, 李岩岩, 贺克斌, 等. 2019 年元宵节重污染期间济宁市 PM_{2.5} 化学组分特征及污染成因分析[J]. *环境化学*, 2020, **39**(4): 900-910.
- [26] Zhao Q, Li Y Y, He K B, *et al.* Analysis of PM_{2.5} chemical characteristics and causes during heavy pollution in Jining City around the Lantern Festival of 2019[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(4): 900-910.
- [27] 肖致美, 蔡子颖, 李鹏, 等. 2020 年春节期间天津市重污染天气污染特征分析[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(12): 4442-4452.
- [28] Xiao Z M, Cai Z Y, Li P, *et al.* Characterization of heavy air pollution events during the 2020 Spring Festival in Tianjin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(12): 4442-4452.
- [29] 周静博, 段青春, 王建国, 等. 2019 年元旦前后石家庄市重污染过程 PM_{2.5} 污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 39-49.
- [30] Zhou J B, Duan J C, Wang J G, *et al.* Analysis of pollution characteristics and sources of PM_{2.5} during heavy pollution in Shijiazhuang City around New Year's Day 2019[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 39-49.
- [31] 欧盛菊, 吴丽萍, 王信梧, 等. 典型“组团式”城市夏季大气颗粒物中水溶性离子化学特征及来源[J]. *环境科学研究*, 2018, **31**(4): 669-678.
- [32] Ou S J, Wu L P, Wang X W, *et al.* Chemical characteristics and sources of water-soluble ions of airborne particles during summer

- in the typical ‘group’ city [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(4): 669-678.
- [28] 张显. 典型“组团式”城市秋冬季大气 PM_{2.5} 污染特征研究 [D]. 天津: 天津师范大学, 2019.
- Zhang X. Study on atmospheric PM_{2.5} pollution characteristics of the typical “group” city in autumn and winter [D]. Tianjin: Tianjin Normal University, 2019.
- [29] Guo H Y, Weber R J, Nenes A. High levels of ammonia do not raise fine particle pH sufficiently to yield nitrogen oxide-dominated sulfate production [J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**(1), doi: 10.1038/s41598-017-11704-0.
- [30] Liu M X, Song Y, Zhou T, *et al.* Fine particle pH during severe haze episodes in northern China [J]. *Geophysical Research Letters*, 2017, **44**(10): 5213-5221.
- [31] Huang W, Yang Y, Wang Y H, *et al.* Exploring the inorganic and organic nitrate aerosol formation regimes at a suburban site on the North China Plain [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **768**, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.144538.
- [32] Guo H, Xu L, Bougiatioti A, *et al.* Fine-particle water and pH in the southeastern United States [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(9): 5211-5228.
- [33] 高洁, 史旭荣, 卫昱婷, 等. 基于天津市在线数据评估 ISORROPIA-II 模式结果及气溶胶 pH 的影响因素 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(8): 3458-3466.
- Gao J, Shi X R, Wei Y T, *et al.* Evaluation of different ISORROPIA-II modes and the influencing factors of aerosol pH based on Tianjin Online Data [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(8): 3458-3466.
- [34] Yang L M, Wang S B, Duan S G, *et al.* Characteristics and formation mechanisms of secondary inorganic ions in PM_{2.5} during winter in a central city of China: based on a high time resolution data [J]. *Atmospheric Research*, 2020, **233**, doi: 10.1016/j.atmosres.2019.104696.
- [35] Cheng Y F, Zheng G J, Wei C, *et al.* Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China [J]. *Science Advances*, 2016, **2**(12), doi: 10.1126/sciadv.1601530.
- [36] Liu Z R, Hu B, Ji D S, *et al.* Characteristics of fine particle explosive growth events in Beijing, China: seasonal variation, chemical evolution pattern and formation mechanism [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **687**: 1073-1086.
- [37] Li H, Ma Y L, Duan F K, *et al.* Typical winter haze pollution in Zibo, an industrial city in China: characteristics, secondary formation, and regional contribution [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **229**: 339-349.
- [38] Feng J L, Yu H, Su X F, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during Chinese Spring Festival at Xinxiang, a heavily polluted city in North China: fireworks and health risks [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **182**: 176-188.
- [39] Kong S F, Li L, Li X X, *et al.* The impacts of firework burning at the Chinese Spring Festival on air quality: insights of tracers, source evolution and aging processes [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(4): 2167-2184.
- [40] 吕文丽, 张凯, 曹晴, 等. 烟花爆竹燃放对大气污染物及 PM_{2.5} 组分影响 [J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(8): 3303-3311.
- Lü W L, Zhang K, Cao Q, *et al.* Impacts of fireworks burning on atmospheric pollutants and water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} [J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(8): 3303-3311.
- [41] Moch J M, Dovrou E, Mickley L J, *et al.* Contribution of hydroxymethane sulfonate to ambient particulate matter: a potential explanation for high particulate sulfur during severe winter haze in Beijing [J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, **45**(21): 11969-11979.

CONTENTS

A Comparative Study of Soil Environmental Standards for Agricultural Land Among Different Countries and Its Implication for China	LI Xu-zhi, JIANG Rong, WANG Guo-qing, <i>et al.</i>	(577)
Evaluation Parameters and System for Reclaimed Water Quality Stability	ZHANG Xin-yi, WEI Dong-bin, DU Yu-guo	(586)
Distribution Characteristics and Sources of Heavy Metals in Atmospheric Deposition During Heating and Non-heating Period in Lanzhou	HUANG Wen, WANG Sheng-li	(597)
PM _{2.5} Source Apportionment Based on a Variety of New Receptor Models	WANG Zhen-yu, LI Yong-bin, GUO Ling, <i>et al.</i>	(608)
Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Pollution in PM _{2.5} During Summer in Central China	SU Ye-wang, LIU Wei-jie, MAO Yao, <i>et al.</i>	(619)
Pollution Characteristics of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During the Lantern Festival of 2021 in Zibo City	CHEN Qiao, WU Li-ping, XU Bo, <i>et al.</i>	(629)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Perfluorinated Compounds in PM _{2.5} in Zhejiang Province	LI Bing-jie, CHEN Jin-yuan, LIU Zheng-zheng, <i>et al.</i>	(639)
Impact of Meteorological Conditions on PM _{2.5} in Jiangsu Province from 2001 to 2019	PAN Chen, KANG Zhi-ming	(649)
Comparison and Analysis of PM _{2.5} Forecast in Key Areas Based on the Neural Network Model and Numerical Model	GAO Yu-xiao, WANG Wei, HUANG Yong-hai, <i>et al.</i>	(663)
Temporal and Spatial Variations in Ozone and Its Causes over Hainan Province from 2015 to 2020	FU Chuan-bo, XU Wen-shuai, DAN Li, <i>et al.</i>	(675)
Ozone Formation and Key VOCs of a Continuous Summertime O ₃ Pollution Event in Ji'nan	SUN Xiao-yan, ZHAO Min, SHEN Heng-qing, <i>et al.</i>	(686)
Pollution Characteristic and Control Factor Analysis of Atmospheric Ozone During Summer Typical Periods in Linyi, Shandong	YANG Xue, AN Xin-yue, LIU Yu-qi, <i>et al.</i>	(696)
Improved Performance of PMF Source Apportionment for Volatile Organic Compounds Based on Classification of VOCs' Aging Degree in Air Mass	ZHU Yu-fan, CHEN Qiang, LIU Xiao, <i>et al.</i>	(707)
Spatial Distribution Characteristics of VOCs and Its Impact on Ozone Formation Potential in Rizhao City in Summer	YAO Wei-jie, WANG Da-wei, XIE Fu-ying, <i>et al.</i>	(714)
Long-term Trends and Sources of Atmospheric Halocarbons at Mount Taishan, Northern China	ZHAO Feng, CHEN Tian-shu, DONG Can, <i>et al.</i>	(723)
Emission Characteristics of VOCs and <i>n</i> -alkanes from Diesel Forklifts	ZHOU Wen-qin, LI Cheng, LIU Jun-wen, <i>et al.</i>	(735)
Driving Mechanism of the Spatiotemporal Evolution of Vegetation in the Yellow River Basin from 2000 to 2020	TIAN Zhi-hui, REN Zu-guang, WEI Hai-tao	(743)
Effects of Land Use on Riverine Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in a Karst River Basin, Southwestern China	XU Sen, LI Si-liang, ZHONG Jun	(752)
Effects of Biochar Addition on Soil Nitrogen Mineralization and Leaching Characteristics in Riparian Zone of Taihu Lake	XIONG Yu-ting, YUAN Xu-yin, ZHOU Hui-hua, <i>et al.</i>	(762)
Impacts of Riparian Buffer Zone Type on Reduction in Runoff Pollution in the North Canal River Under Different Rainfall Events	ZHU Li-ying, ZHAO Kai, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i>	(770)
Pollution Characterization and Comprehensive Water Quality Assessment of Rain-source River: A Case Study of the Longgang River in Shenzhen	BI Ye-liang, WANG Hua-cai, XIA Bing, <i>et al.</i>	(782)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Runoff Pollution in Langfang City	PAN Xin-rong, ZUO Jian-e, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(795)
Analysis on Diversity of Plankton Microbial Community in the Beijing-Tianjin-Hebei Section of the North Canal River	GUO Zhi-zhi, SU Zhen-hua, DI Yan-ming, <i>et al.</i>	(803)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Bacterial Community Structure from Landscape Water in Hebei Province: Taking Shijiazhuang as Example	CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i>	(813)
Source and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Watershed of Lake Qinghai	YU Xiao-qin, MENG Xian-qiang, WU Hua-wu, <i>et al.</i>	(826)
Influences of Hydrological Scenarios on the Bioavailability, Fate, and Balance of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Poyang	GUO Yan-ni, YAO Xiao-long, CHEN Hui-min, <i>et al.</i>	(837)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Sediments from Poyang Lake	LUO Yan-qing, WAN Zhi-wei, YAN Cai-xia, <i>et al.</i>	(847)
Pollution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Tangxun Lake	LI Xing-yu, LI Peng, SU Ye-wang, SHI Ming-ming, <i>et al.</i>	(859)
Identifying Relationship Between Nutrient Contents in Road-Deposited Sediment and Urban Basic Elements Based on Kernel Density Estimation	WANG Zi-qiao, LI Xu-yong	(867)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of DBPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan Under the COVID-19 Pandemic	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, TU Xiang, <i>et al.</i>	(878)
Synergistic Control of Nitrogenous Disinfection By-products and Opportunistic Pathogens in Drinking Water by Iron-Modified Quartz Sand Filtration	QI Peng, HU Chun, XING Xue-ci, <i>et al.</i>	(887)
Degradation Characteristics and Mechanism of Ibuprofen by Ozone Catalyzed by Nitrogen-Doped Biochar	CHAI Cheng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(896)
Adsorption Properties and Host-guest Effects of Porous Cyclodextrin Polymers for Dye Molecules in Water	ZHAO Chuan-liang, WANG Zi-jie, YAN Yi, <i>et al.</i>	(907)
Characterization of Sludge Morphology and Bacterial Community Evolution in the Rapid Activation of Freeze-stored PV/A Granular Sludge	HUANG Zi-heng, ZHANG Li, CUI Shu-hui, <i>et al.</i>	(920)
Effect of Different Cationic Polyacrylamide Organic Dehydrating Agents on Sludge Dewatering Performance	FENG Qi-yun, GAO Bao-yu, YUE Qin-yan, <i>et al.</i>	(928)
Health Risk Assessment of Soil Heavy Metals in a Small Watershed of a Mining Area in Yunnan	LIU Yang, HE Zhao-hui, NIU Xue-kui, <i>et al.</i>	(936)
Spatial Characteristics and Potential Ecological Risk Factors of Heavy Metals in Cultivated Land in the Transition Zone of a Mountain Plain	ZHANG Ding, HUANG Rong, GAO Xue-song	(946)
Geo-accumulation Index Method to Optimize the Evaluation Method of Polymetallic Environment Quality: Taking Developed Agricultural Areas as an Example	JU Tie-nan, LEI Mei	(957)
Safety Production Threshold and Land Quality Classification of Vegetable Pb in High Geological Background Area of Southwest China	MU De-miao, SUN Yue-bing	(965)
Pollution Properties and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils and Crops Around a Typical Manganese Mining Area	HUANG Zhong-ting, YI Sheng-wei, CHEN Bei-bei, <i>et al.</i>	(975)
Characteristics of Plant Diversity and Heavy Metal Enrichment and Migration Under Different Ecological Restoration Modes in Abandoned Mining Areas	ZHOU Peng-fei, ZHANG Shi-wen, LUO Ming, <i>et al.</i>	(985)
Soil Properties, Heavy Metal Accumulation, and Ecological Risk in Vegetable Greenhouses of Different Planting Years	REN Qiang, SUN Rui-ling, ZHENG Kai-xuan, <i>et al.</i>	(995)
Effects of Greenhouse and Open-field Cultivation on Heavy Metal Uptake During Carrot Growth	CAO Chun, REN Dan, LÜ Zhen-ying, <i>et al.</i>	(1004)
Effects of Different Amendments on Cadmium Accumulation in Rice Safety in Cadmium-Contaminated Farmland Under Two Flooding Treatments	WANG Gang, YU Hai-ying, LI Ting-xuan, <i>et al.</i>	(1015)
Effect of Composite Leaching on Cadmium Removal Efficiency in Plow Layer Soil of Agricultural Land and Its Functional Regulation	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i>	(1023)
Polyamine-producing Bacteria Regulated the Community Structure of Rhizosphere Bacteria and Reduced the Absorption of Cd in Wheat	LI Xiao-zhe, QIN Shan-mei, CHEN Zhao-jin, <i>et al.</i>	(1031)
Responses of Soil <i>PhoC</i> and <i>PhoD</i> Gene Microbial Communities to the Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers	YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i>	(1040)
Changes in Soil Microbial Carbon-Degrading Enzymes and Their Relationships with Carbon Pool Components During the Restoration Process of <i>Robinia pseudoacacia</i>	LI Wen-jie, ZHANG Zhen-jiao, ZHAO Ya-ping, <i>et al.</i>	(1050)
Soil Enzyme Stoichiometric Characteristics of <i>Pinus massoniana</i> Plantations at Different Stand Ages in Mid-subtropical Areas	JIAO Peng-yu, GUO Wen, CHEN Ze-long, <i>et al.</i>	(1059)
Characteristics of Microbial Utilization for Crop Residue-Derived C in Paddy and Upland Soils	DENG Shao-hong, ZHENG Xiao-dong, MAO Wan-qiong, <i>et al.</i>	(1069)
Influence of Artificial Root Exudates and Actual Root Exudates on the Microbial Community in Pyrene-contaminated Soil	HAN Bo-yuan, ZHANG Wen, HU Fang-yu, <i>et al.</i>	(1077)
Pollution Characteristics and Driving Factors of Antibiotic Resistance Genes in Dexing Copper Mine	HAN Liu, LOU Qian, QIAO Min, <i>et al.</i>	(1089)
Spatial Prediction Method of Farmland Soil Organic Matter in Weiwei Dryland of Shaanxi Province	WEI Fang, LIU Jing, XIA Li-heng, <i>et al.</i>	(1097)
Emission Characteristics, Transformation Mechanism, and Reduction Potential of Ammonia Emissions from a Crop Rotation System in Yangtze River Delta	XU Chang, MIAO Wen-liang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i>	(1108)