ENVIRONMENTAL SCIENCE

第44卷 第5期 2023年5月15日

目 次

```
COVID-19 管控前后不同污染阶段 PM<sub>2.5</sub>中二次无机离子变化特征 ·········· 姜楠,郝雪新,郝祺,魏云飞,张瑜,吕政卿,张瑞芹(2430)
基于在线观测的太原市冬季 PM<sub>2.5</sub>中金属元素污染水平及来源解析 ……… 崔阳,郭利利,李宏艳,李永麒,李滨,何秋生,王新明(2441)
青藏高原东缘黑碳气溶胶变化特征及其来源 ························王红磊,刘思晗,赵天良,卢文,夏俊荣,施双双(2450)
湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 ……… 庞晓蝶,高博,陈来国,刘明,陆海涛,王硕,赵伟,梁小明,郭送军(2461)
2021 年夏季新乡市城区臭氧超标日污染特征及敏感性 ······· 侯墨, 蒋小梅, 赵文鹏, 马琳, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (2472)
天津市空气污染的健康影响分析 ………………… 华琨, 罗忠伟, 贾斌, 薛倩倩, 李亚菲, 肖致美, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂 (2492)
2002~2020年中国河流环境质量演变及驱动因子分析 …… 杨传玺,薛岩,高畅,万孜恒,王小宁,刘永林,刘琳,刘长青,王炜亮(2502)
1990~2020 年黄河流域典型生态区生态环境质量时空格局及驱动力分析 …………… 王芳,李文慧,林妍敏,南雄雄,胡志瑞(2518)
长江上游小型水库枯水期水质对景观组成、配置和水库特征的响应 …… 钟泳林、冉娇娇、文雯、张名瑶、吕明权、吴胜军(2528)
宁夏人黄排水沟中典型内分泌干扰物的污染特征与风险评价 ………………… 李凌云,高礼,郑兰香,李富娟,陶红,马兰(2539)
微塑料及金属在黄浦江地表水环境的赋存特征及与金属抗性基因的相关性分析……………    陆嘉玮,徐晨烨,胡纯,刘树仁,李方(2551)
饮用水处埋过程中全氟化合物的分布、转化及去同 钟婷婷,林涛,刘威(2613)镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制 张华,李荣华,陈金雄,曾鸿鹄,黄海艺,Asfandyar Shahab(2622)纳米核壳 Co@ NC 催化剂活化过氧乙酸降解磺胺甲噻唑 郑婷露,张龙龙,陈家斌,张亚雷,周雪飞(2635)富里酸改性 FeMnNi-LDH 复合材料对水中砷镉的吸附性能与机制 何雅馨,柯心怡,魏世强,蒋珍茂(2646)富含钙/铝的污泥生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附机制 欧阳铸,曹露,王炳乾,丁丽,黄海明,祝采莹,邝晓彤(2661)污泥生物炭硼掺杂改性及其对水中1,2-二氯乙烷吸附行为和机制 周佳伟,施维林,许伟,魏晨军,吴建生,孟宪荣(2671) 清林生态系统对大气氮沉降降低的响应 谢丹妮,仰东星,段雷(2681)
黄土旱塬 24 a 不同秸秆还田土壤碳、氮、磷和胞外酶计量特征 ············ 姚志霞,周怀平,解文艳,杨振兴,陈浩宁,文永莉,程曼 (2746) 黄土高原子午岭植被自然恢复下的固碳特征 ······ 许小明,张晓萍,王浩嘉,贺洁,王妙倩,易海杰,薛帆,邹亚东,田起隆,何亮 (2756)
短期氮添加对黄土高原人工刺槐林土壤有机碳组分的影响 … 简俊楠,刘伟超,朱玉帆,李佳欣,温宇豪,刘付和,任成杰,韩新辉(2767)
基于乡镇尺度的地质高背景区耕地土壤重金属来源分析与风险评价 .....
广东海丰湿地生态恢复进程中不同生境的土壤微生物特征分析 ············· 马姣娇,高常军,易小青,吴琰,李佳鸿,曾向武,蔡坚(2908)
五台山不同退化程度亚高山草甸土壤微生物群落分类与功能多样性特征 ·············
长期生草栽培对山核桃人工林土壤真菌群落和酶活性的影响 …………… 胡颖槟、梁辰飞、金锦、王潇璇、叶子豪、吴家森(2945)
高密度聚乙烯微塑料胁迫对棉花生长、枯萎病发生和根际细菌群落的影响 ··· 张浩,孙洁,杨慧颖,董联政,滑紫微,韩辉,陈兆进(2955)
菌藻复合体系氮代谢性能及菌群特征 赵志瑞,吴海淼,马超,李书缘,李晴,袁凯倪,孟祥源,刘硕,方晓峰(2965)中国碳排放及影响因素的市域尺度分析 是张明显常的一块尺度分析 是张明显常的一块尺度分析 是健生,晋雪茹,王晗,冯喆,张丹妮,李雪尘(2974)碳交易政策如何影响工业碳生产率:来自中国省级数据的准自然实验 房设施 是健生,晋雪茹,王晗,冯喆,张丹妮,李雪尘(2983)
垃圾分类对碳减排的影响分析:以青岛市为例…………… 陈纪宏, 卞荣星, 张听雪, 高晨琦, 孙英杰, 李卫华, 张国栋, 占美丽 (2995)
《环境科学》征订启事(2480) 《环境科学》征稿简则(2538) 信息(2766, 2798, 2927)
```



COVID-19 管控前后不同污染阶段 PM2.5 中二次无机 离子变化特征

姜楠^{1,2}, 郝雪新^{1,2*}, 郝祺^{3*}, 魏云飞^{1,2}, 张瑜^{1,2}, 吕政卿^{1,2}, 张瑞芹^{1,2}

(1. 郑州大学生态与环境学院,郑州 450001; 2. 郑州大学环境科学研究院,郑州 450001; 3. 湖北省孝感市生态环境局,孝 感 432000)

摘要: 为探讨新冠肺炎疫情(COVID-19)管控前后不同污染阶段 PM, 。中二次无机离子变化特征, 使用高分辨率(1 h)在线仪 器对 2019 年 12 月 15 日至 2020 年 2 月 15 日郑州冬季气象、污染气体浓度和 PM,、中水溶性离子水平进行在线监测,分析此 次 COVID-19 管控前后霾过程的成因、大气污染物的日变化特征和在霾不同阶段下大气污染物的分布特征. 结果表明,郑州 主要受到高压脊控制,天气形势稳定,有利于大气污染物累积,二次无机气溶胶(SNA,包括 SO₄-、NO, 和 NH,)是水溶性离 子的主要组分,占比高达90%以上,COVID-19期间居家隔离措施对霾不同阶段下大气污染物的分布特征产生不同的影响, COVID-19 期间 PM, 5 在干净、发生和消散阶段的浓度比 COVID-19 前有所提高,但是发展阶段明显降低,居家隔离明显使 PM, ,高值降低了; NO, 、SO, 、NH, 和 CO 的浓度在霾发展阶段最高,呈现先增加后降低的趋势; COVID-19 前 O, 在发展阶段 浓度最低,但是 COVID-19 期间发展阶段浓度最高. COVID-19 前期间不同时段 $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ 与 $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 的线性相关 相关性均较强,说明居家隔离没改变 NO3 的生成方式,均相反应始终是 NO3 的主要生成方式之一,COVID-19 前不同时段 [excess-NH₄] 与[NO₃]的相关性均较高,郑州大气 PM, 5污染过程中 NO₃ 生成与 NH, 或 NH₄ 的增加有关.

关键词:新冠肺炎疫情; PM_{2.5}; 霾不同阶段; 典型水溶性离子; 污染气体

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)05-2430-11 **DOI**: 10.13227/j. hjkx. 202206170

Changes in Secondary Inorganic Ions in PM_{2.5} at Different Pollution Stages Before and After COVID-19 Control

 $\text{JIANG Nan}^{1,2} \text{, HAO Xue-xin}^{1,2\,*} \text{, HAO Qi}^{3\,*} \text{, WEI Yun-fei}^{1,2} \text{, ZHANG Yu}^{1,2} \text{, LÜ Zheng-qing}^{1,2} \text{, ZHANG Rui-qin}^{1,2}$

(1. College of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Institute of Environmental Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Xiaogan Ecological Environment Bureau of Hubei Province, Xiaogan 432000, China)

Abstract: To investigate the change characteristics of secondary inorganic ions in PM2.5 at different pollution stages before and after COVID-19, the online monitoring of winter meteorological and atmospheric pollutant concentrations in Zhengzhou from December 15, 2019 to February 15, 2020 was conducted using a high-resolution (1 h) online instrument. This study analyzed the causes of the haze process of COVID-19, the diurnal variation characteristics of air pollutants, and the distribution characteristics of air pollutants at different stages of haze. The results showed that Zhengzhou was mainly controlled by the high-pressure ridge during the haze process, and the weather situation was stable, which was conducive to the accumulation of air pollutants. SNA was the main component of water-soluble ions, accounting for more than 90%. Home isolation measures during COVID-19 had different impacts on the distribution characteristics of air pollutants in different haze stages. After COVID-19, the concentration of PM2 5 in the clean, occurrence, and dissipation stages increased compared with that before COVID-19 but significantly decreased in the development stage. The home isolation policy significantly reduced the high value of PM2.5. The concentrations of NO2, SO2, NH3, and CO were the highest in the haze development stage, showing a trend of first increasing and then decreasing. The concentration of O_3 was lowest in the pre-COVID-19 development stage but highest in the post-COVID-19 development stage. The linear correlation between [NH₄⁺]/[SO₄²⁻] and [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] at different time periods before and after COVID-19 was strong, indicating that the home isolation policy of COVID-19 did not change the generation mode of NO₃ , and the corresponding reaction was always the main generation mode of NO₃ . The correlation between [excess-NH₄ and NO₃ was high in different periods before COVID-19, and NO₃ generation was related to the increase in NH₃ or NH₄ in the process of PM_{2.5} pollution in Zhengzhou.

Key words: COVID-19; PM, 5; different stages of haze; typical water-soluble ions; pollutant gases

据报道,每年由于长期暴露在 PM,5环境中而过 早死亡的人数达 100 万以上, 占总死亡人数的 10%^[1]. 此外,PM_{2.5}对能见度会产生较大影响^[2],也 是灰霾的重要污染物^[3]. PM₂₅的来源分为一次源和 二次源[4].一次源又可分为人为源和自然源,如扬 尘和工业直排等. 二次源主要是由 SO2、NO2和 $ext{VOCs}$ 等前体物经过大气化学反应转化而成 $^{[4]}$,包 括二次硝酸盐和二次硫酸盐等.

中国秋冬季空气污染严重,PM,5含量极高,易 造成严重的雾-霾事件[5~7],二次无机气溶胶 (sulfate-nitrate-ammonium, SNA,包括SO4-、NO3 和

收稿日期: 2022-06-15; 修订日期: 2022-07-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(52170117); 河南省重点研发与推广专项(212102310065)

作者简介: 姜楠(1983~),女,博士,副教授,主要研究方向为 PM_{2.5} 中二次无机气溶胶形成机制及其影响因素, E-mail: jiangn@

* 通信作者, E-mail; 15536853571@163. com; haoqi12596@163. com

NH₄⁺)是 PM₂₅的主要组分,通常占 30%~40%,重污 染天占比超过 50% [8],其暴发增长是推高 PM_{2.5}浓 度的重要原因^[9]. 已有多位学者对大气 PM,5中水 溶性离子(WSIIs,包括 NO, \SO_4 \Cl_ \Na + \ NH₄ 、K⁺、Mg²⁺和 Ca²⁺)特征进行了研究,如 Liu 等[10]对广州等地区 PM25中 WSIIs 进行观测,发现 SNA占 WSIIs 的80%以上,且主要存在形式为 (NH₄),SO₄ 和 NH₄NO₃. Zhang 等[11] 对北京 PM,5 中 WSIIs 进行研究,结果表明雾-霾期间有明显 SNA 生成现象. 2019 年底,新冠肺炎疫情(COVID-19)暴 发期间,中国政府迅速采取了一系列措施,包括交通 管制和关闭工厂,减少人群聚集.在这种极端减排条 件下,中国大部分地区 NO。浓度降至前所未有的低 值[12~14], NO₂全国平均变化率为-35.7%[14]. Huang 等[12] 发现中国东部 NO, 下降超过 60%, 率先 采取封城措施的武汉 NO, 浓度下降 55.6% [14]. 然 而,SO。浓度保持稳定,O。浓度进一步增加[15].此 外,华北平原也出现了意想不到的霾事件[16],尽管 气体前体物浓度下降,但 SNA 的增强部分解释了令 人费解的雾-霾事件. 例如,上海在封城期间监测到 SNA 浓度比去年同期高出 60% [17]. 观测和模式研 究表明,大气氧化能力的增强促进了次级物种的形 成,几乎抵消了初级排放的减少[12].

近几年郑州空气质量明显改善,但冬季 PM_{2.5}重污染问题突出,已有学者对郑州严重雾-霾事件的 WSIIs 组成、来源和特征进行了研究^[17,18],并且也有研究分析了 COVID-19 管控措施对郑州 PM_{2.5}浓度、粒径分布、组分和来源的影响^[19],但对富氨地区 COVID-19 管控前后霾过程进行精细化分解来分析霾不同阶段 SNA 和气态污染物特征的研究还较少.本研究利用在线仪器监测 2019 年 12 月 15 日至2020 年 2 月 15 日 PM_{2.5}化学成分、气态污染物和气象等逐时数据,分析 COVID-19 管控前后典型富氨城市郑州不同阶段下 SNA 的理化特征以及大气组分的变化特征,以期为大气复合污染治理提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 监测仪器

选取郑州大学 2019 年 12 月 15 日至 2020 年 2 月 15 日(时间分辨率为 1 h)进行研究,使用 TEOM 1405 型 $PM_{2.5}$ 监测仪、Model 42i 型 NO_x 分析仪、Model 43i 型 SO_2 分析仪,对 $PM_{2.5}$ 、 NO_x 、 SO_2 进行同步观测.使用 Model QXZ1.0 自动气象站可得到气象条件:风速(WS)、风向(WD)、温度(T)和相对

湿度(RH). 使用在线离子色谱监测系统(ambient ion monitor, AIM, 型号: URG-9000D) 采集和测量大气中 WSIIs, 仪器基本原理及分析方法见杨留明等^[18]的研究.

在监测过程中对所有在线仪器进行质量保证和控制,定期更换仪器零配件及耗材,以及对采样流量进行校准. 为保证 AIM 仪器分析时的准确性,按照每两个月配制一系列阴阳离子标准溶液和绘制标准曲线的标准进行维护. AIM 仪器的方法检出限及重复性见杨留明^[20]的研究.

1.2 热力学模型估计气溶胶 pH 和 AWC

假设气溶胶系统处于平衡状态,结合气溶胶热力学模型 ISORROPIA $\Pi^{[21]}$ 可以得到在不同 T 和RH 条件下气溶胶 pH 和气溶胶含水量 $^{[22]}$ (AWC, μ g·m $^{-3}$).本文在"Forward"模式和"Metastable"状态下,计算单位体积空气中水合氢离子浓度 $[c(H_{air}^+), \mu$ g·m $^{-3}]$ 和 AWC. pH 值估计为:

$$pH \approx -\log_{10} \frac{1000\gamma_{H^{+}} + c(H_{air}^{+})}{AWC}$$
 (1)

式中, γ_{H+} 为水合氢离子活度系数(假设为 1). 该模型可靠性已在文献[23~25]中得到验证.

2 结果与讨论

2.1 常规污染物和气象条件特征

由图 1(b) 可知,气象条件(RH、WS、T 和 WD 等)对整个观测过程至关重要,有研究证实 $[^{26,27}]$,低 WS 和低 T 会导致大气出现静稳态效应,使得大气污染物不易扩散和消减.由图 1(d) 可知, SNA 是 $PM_{2.5}$ 的主要组分,在 WSIIs 中占比最高的是 NO_3^- (48.9%),其次是 NH_4^+ (25.6%)和 $SO_4^2^+$ (17.8%),此外由图 1(e) 还可知,观测过程硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR)的平均值分别为 0.4 (±0.1)和 0.3 (±0.1),因此在整个观测期间均存在二次转化过程,此外 CE/AE 变化范围为 0.2 ~ 1.2

参考环境空气质量指数 (AQI) 技术规定 (HJ 633-2012) 要求,将 ρ (PM_{2.5}) 小时值 < 75 μ g·m⁻³定义为清洁 (clean, CL) 时段, ρ (PM_{2.5}) 小时值 > 115 μ g·m⁻³定义为重污染 (heavily Polluted, HP) 时段,从 ρ (PM_{2.5}) 小时值 < 75 μ g·m⁻³开始增长达到污染过程最大值 [ρ (PM_{2.5}) 小时值 > 115 μ g·m⁻³] 的过程定义为重污染增长 (heavily polluted growth, HPG) 时段. 由表 1 可知,WSIIs 在 HP 时段的浓度均比 CL 时段高,SNA 在 CL、HPG 和 HP 时段分别占 WSIIs的 90.3%、92.5% 和 93.1%. 从中还可知,在 PM_{2.5}浓度增加时,SOR 和 NOR 从 CL 时段的 0.3 (±0.1)

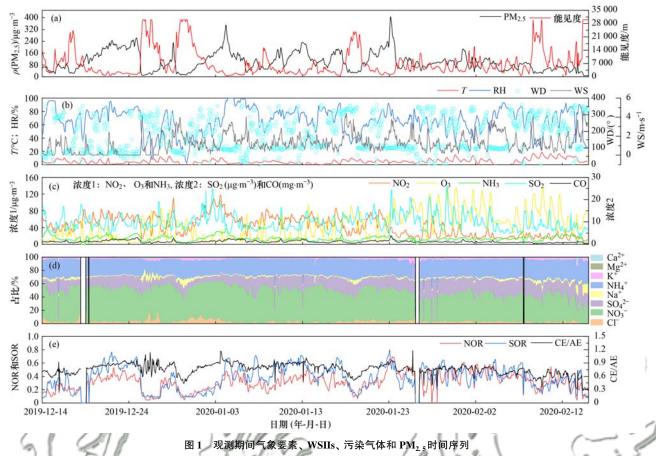


Fig. 1 Time series of meteorological elements, WSIIs, pollutant gases, and PM_{2.5} during observation

和 $0.2(\pm 0.1)$,到 HPG 时段的 $0.4(\pm 0.1)$ 和 $0.3(\pm 0.1)$,最后到 HP 时段的 $0.5(\pm 0.1)$ 和 $0.4(\pm 0.1)$,这是由于二次转化会导致 SO_2 和 NO_2 转化为 SO_4^{-1} 和 NO_3^{-1} ,从而提高 SOR 和 $NOR^{[28]}$. O_3 浓度随 $PM_{2.5}$

浓度升高而逐渐降低,其原因一是因为气溶胶浓度增加,导致紫外线辐射减少和光化学反应速率下降,从而限制了 O_3 的产生;二是因为气溶胶可作为多种反应的场所, O_3 的消耗可能影响二次气溶胶的生成[29].

表 1 PM_{2.5}、WSIIs 与污染气体浓度¹⁾

		Table 1	PM _{2.5} , WSIIs, an	nd pollution gas c	concentration		
项目	CL	HPG	HP	项目	CL	HPG	HP
NO ₃	11.8 ± 6.1	30.5 ± 8.4	48.5 ± 14.4	NO_2	30.7 ± 17.8	49.1 ± 19.0	60.4 ± 19.4
SO ₄ -	4.8 ± 2.8	10.5 ± 5.1	16.3 ± 6.4	SO_2	8.7 ± 2.9	9.8 ± 3.3	10.2 ± 3.6
$\mathrm{NH_4}^+$	7.4 ± 3.2	15.4 ± 3.9	23.1 ± 5.9	NH_3	12.3 ± 6.0	13.8 ± 8.0	17.0 ± 5.7
Cl -	1.0 ± 0.7	2.2 ± 1.2	3.4 ± 1.4	O_3	50.3 ± 29.7	38.9 ± 33.5	25.0 ± 26.6
Na +	0.8 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.2	CO	0.8 ± 0.2	1.2 ± 0.3	1.8 ± 0.5
K +	0.7 ± 0.4	1.3 ± 0.5	1.8 ± 0.7	PM _{2.5}	44.4 ± 18.1	108.1 ± 27.4	177.7 ± 48.0
Mg^{2+}	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.2	0.0 ± 0.0	NOR	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1
Ca ^{2 +}	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.2	SOR	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1

1)数值为平均值 ± 标准偏差; CO 单位为mg·m⁻³,其他物种单位均为 μg·m⁻³

2.2 不同时段 PM_{2.5}典型化学组分变化特征

COVID-19 发生后,2020 年 1 月 25 日,河南省宣布启动突发公共卫生事件 I 级响应机制,因此将观测数据分为两部分,2019 年 12 月 15 日至 2020 年 1 月 25 日为 COVID-19 前,2020 年 1 月 25 日至 2 月 15 日为 COVID-19 期间. 由图 1 可知居家隔离期间,郑州仍出现重污染过程,图 2 和图 3 展示了郑州 COVID-19 管控前后不同时段 PM_{2.5}典型化学组分变

化特征.

NO₂ 主要来自汽车尾气、工业排放和生物燃料的燃烧等^[30],其中主要来源为交通污染源^[31],由图 2(a)可知 COVID-19 期间 3 个时段的 NO₂ 浓度相较于 COVID-19 前均有所下降,居家隔离减少了交通排放.在 COVID-19 前不同时段中 NO₂ 日变化均为双峰型分布,峰值位于 06:00~08:00 和 18:00~21:00. COVID-19 前 HP 时段浓度最高,但是

COVID-19 期间 HPG 时段浓度最高,虽然 COVID-19 期间实行了严格居家隔离措施,但是保障民生的交通运输以及必要部门的交通出行仍正常进行,且 HPG 时段 WS 较低($0.7~\text{m·s}^{-1}$), T 较低(7.9° C), 在不利的气象条件下,NO₂ 可以大量累积.

SO₂ 主要来自工业燃煤^[32],在郑州冬季主要来自电厂燃煤,由图 2(b)可发现 3 个过程 SO₂ 日变化均为单峰型分布,峰值时间位于 12:00 左右,从08:00~12:00 SO₂ 的浓度开始快速上升,城市活动逐渐增多,而此时太阳辐射强度仍处于较低水平,SO₂ 的光化学消耗量较低,这使得 SO₂ 浓度快速增加,并出现峰值. COVID-19 期间 HPG、HP时段的峰值远高于 COVID-19 前,居家隔离使 NO₂浓度降低,SO₂ 日变化出现明显波峰波谷,表明SO₂氧化活性升高^[33],静稳的气象条件也使 SO₂不易扩散和消减.

NH₃ 主要来自施用以 NH₃ 为基础肥料的农业和畜牧业^[34],工业作业、家庭活动和机动车使用也

会向大气中释放 NH₃^[35,36]. 由图 2(c)可知,HP 时段 NH₃ 浓度要高于 HPG、CL 时段,COVID-19 期间相较于 COVID-19 前 NH₃ 浓度有所下降,居家隔离使人为农业排放可能减少,工业作业、家庭活动和机动车使用量减少,NH₃ 排放量下降. 峰值出现在10:00和16:00 左右,图 2(c)发现,NH₃ 和 NH₄⁺ 的日变化趋势相反,NH₃ 达到峰值时,NH₄⁺ 处于谷值,其原因主要是 NH₄⁺ 随温度上升而进入气相,NH₃ 浓度上升,NH₄⁺ 浓度下降.

由图 2(d) 可发现在不同时段中 O_3 目变化均为单峰型分布(COVID-19 期间 HP 时段除外),峰值出现在 $12:00 \sim 16:00$ (COVID-19 前 HPG 时段除外). 在 HP、HPG 时段中 O_3 的峰值浓度较高,这说明在污染过程中大气氧化性较强,有利于非均相化学的发生,进而加剧污染. 此外 COVID-19 期间 O_3 浓度要高于 COVID-19 前,这主要是由于 COVID-19 期间 NO 急剧降低,NO 对 O_3 的滴定作用减弱,进而造成 O_3 质量浓度增加 O_3 质量浓度增加 O_3 质量浓度增加 O_3

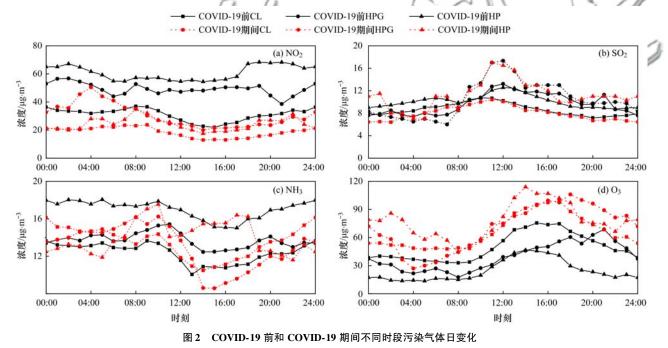


Fig. 2 Diurnal variation in air pollution at different times before and during COVID-19

由图 1 和表 1 可知,3 个时段 SNA 在 WSIIs 占比均在 90% 以上. 由图 3 可知,COVID-19 期间 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度相较于 COVID-19 前有所下降,但是 SO_4^{2-} 却高于 COVID-19 前, SO_4^{2-} 变化趋势与 SO_2 相同[图 2(b)], SO_2 主要来自工业燃煤过程^[32],可能是 NO_2 浓度降低之后, SO_2 日变化出现明显波峰波谷,表明 SO_2 氧化活性升高^[33],更容易产生 SO_4^{2-} . COVID-19 前和 COVID-19 期间 SNA 在不同时段时均为多峰型分布,峰值出现在①00:00~04:00、②10:00~13:00 和③18:00~20:00,其中峰值②和

③与王振彬等^[37]研究的结果一致,主要是因为夜间 边界层高度较低,大气扩散作用较弱,污染物容易累 积,到白天边界层高度增加,污染物扩散作用增强, 浓度降低,并且 NO₂ 峰值时间与其对应,早高峰期 间汽车尾气排放也是主要原因之一.此外日出期间, 温度升高,光化学反应增强,大气中的 SO₂ 和 NO₂ 易在气溶胶表面发生液相或气相的非均相反应生成 SO²- 和 NO₃^{-[38]},从而在 13:00 左右达到最大值. 到 了傍晚边界层高度开始降低,有利于污染物的累积, 加上晚高峰机动车排放增强,导致在 20:00 左右又 出现一个峰值. 王振彬等^[37]的研究中 00:00~04:00 为 SNA 的谷值,原因是其观测时段夜晚出现降水,而降水可以有效地清除污染物,而本文观测时段在冬季,并无明显降水,且夜晚 RH 较高,颗粒物吸湿增长,使得 AWC 迅速增加,SO,可与溶解在水中氧

化剂发生液相反应,使得 SO_4^{2-} 的生成速率大幅提升 $[^{39}]$; NO_3^{-} 主要是氮通过干、湿沉降过程生成 $[^{40}]$, RH 增加,加速了 N_2O_5 在液相中非均相水解 $[^{30,41}]$,在本研究中凌晨 RH 较高,因此在 $00:00\sim04:00$ 出现峰值

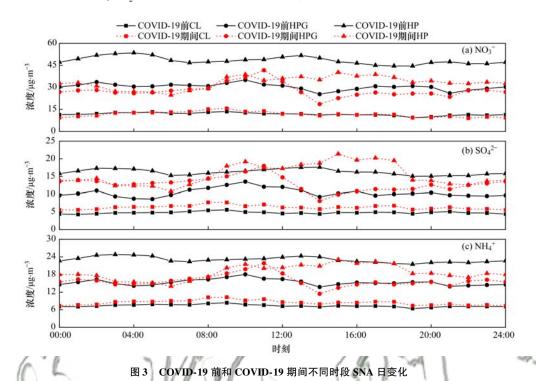


Fig. 3 Diurnal changes in SNA at different times before and during COVID-19

HPG 时段 SOR 和 NOR 分别为 0.4 ± 0.1 和 0.3 ±0.1, HP 时段分别为 0.5 ±0.1 和 0.4 ±0.1, 均明 显高于 CL 时段的 0.3 ± 0.1 和 0.2 ± 0.1, 由此可 见,污染期间 SO_4^2 和 NO_5 的二次转化明显增强. SO²⁻ 主要由两种过程产生:一是由·OH或HO₂·均相 氧化生成[42]; 二是在H,O,或 O,溶解的条件下,由 过渡金属催化氧化非均相反应形成[43]. NO; 主要 由 NO₂ 与·OH的光化学反应和N₂O₅ 的非均相水解 反应形成[44]. RH 和 O3 常被作为非均相反应和光化 学反应的指标,pH 不仅可以探究 PM,5组分在增长 过程中酸碱度,也可用于研究 PM,5污染的物理反应 和化学反应机制[45],也是影响 PM,5吸湿性生长、 非均相反应等的关键因素[46,47],其主要驱动力是 WSIIs. AWC 可以为大气中的多相化学提供介质[5], 并有助于将水溶性、极性的气态前体物分配到液 相,从而增加 SNA 的浓度[5]. 因此,对 NOR 和 SOR 与 O₃、RH、AWC 和 pH 的相关性进一步分析(表 2),进一步讨论 COVID-19 管控前后 SO₄ 和 NO₃ 的影响因素.

从表 2 可知, COVID-19 前这 3 个时段的 NOR与 RH、 O_3 和 AWC 均呈现正相关关系, 这表明了

COVID-19 前这 3 个时段的 NO; 生成机制较为复 杂,可能受到了均相和非均相的共同作用,而 COVID-19 期间 CL 时段 NOR 与 RH、O3、AWC 和 pH 均呈现正相关关系, NOR 与 pH 呈现正相关的原 因是此时处于 CL 时段,且 TNO,[总硝酸(气体+气 溶胶)]浓度小于 30 μg·m^{-3[48]}: 另外 COVID-19 前 3个时段 SOR 与 RH、AWC 相关系数最高,液相反 应是 SO₄ 生成的主要原因; COVID-19 期间 HPG 时段 NOR 只与 O, 呈现明显相关关系, HP 时段 NOR与O,相关系数最高,说明COVID-19期间在 HPG、HP 时段高 RH 的条件下 NO, 仍然会发生气 相均相反应形成 NO3, HP 时段的 O3 浓度低于 HPG 时段和 CL 时段, HP 时段的 NOR 大于 CL 时段和 HPG 时段,这也反映出 HP 时段受均相反应强于其 他时段,促进了 HP 时段 NO; 的均相生成. CL 时 段、HPG 时段和 HP 时段 SOR 均与 RH、AWC 呈现 明显相关,说明3个时段SO²⁻均由非均相反应生 成. HP 时段 SOR 与 RH 相关性系数小于 HPG 时段, 而 HP 时段 SOR 大于 HPG 时段,且 HPG 时段 SOR 与pH 值之间存在显著相关性,这说明,HPG 时段 SO_4^{2-} 的形成同时受到了 RH 和 pH 值的共同影响.

项目		CL 时段		HPG 时段		HP 时段	
		NOR	SOR	NOR	SOR	NOR	SOR
COVID-19 前	RH	0. 437 **	0. 667 **	0. 360 **	0. 811 **	0. 273 **	0. 590 **
	O_3	0. 296 **	-0.053	0. 493 **	-0. 234 **	0. 569 **	0.064
COVID-17 hij	AWC	0. 146 **	0. 550 **	0. 442 **	0. 800 **	0. 500 **	0.618**
	pН	-0.515 **	-0.498 **	-0.364**	-0.739 **	-0. 270 **	-0.211 **
COVID-19 期间	RH	0. 150 *	0. 546 **	-0.371	0. 661 **	-0.318*	0. 238
	O_3	0. 264 **	-0.365 **	0. 565 **	-0.370 **	0. 882 **	-0.081
	AWC	0. 226 **	0. 593 **	-0.078	0. 702 **	0.089	0. 298 *

0. 246 **

表 2 COVID-19 前和 COVID-19 期间不同影响因素与 NOR 和 SOR 相关性分析 $^{1)}$

1) * 表示 P < 0.05, ** 表示 P < 0.01

2.3 PM2.5不同时段 NO3 变化及形成机制

由表 1 可知,NO₃ 对 PM_{2.5}贡献率最高,是污染过程最主要成分,为了解 COVID-19 管控前后 NO₃ 的变化和形成机制,分析了不同时段 NO₃ 与 RH、AWC 和 pH 的相关性. 在 COVID-19 管控前后 3 个时段均出现了高 RH 下 NO₃ 浓度降低的情况(图 4),因为当 RH 偏大时,空气中水汽含量增大,PM_{2.5}周围被水分包裹,导致 PM_{2.5}颗粒物密度变小,浓度变低,同时重力增大造成一定程度沉降,从而减小PM_{2.5}浓度^[49],所以 RH 超过一定范围时,NO₃ 浓度也随着 PM_{2.5}浓度的下降有所降低. 由图 4(a)和图 4(b)可知,COVID-19 期间 CL 时段 NO₂、NO₃ 浓度比 COVID-19 前有所降低,COVID-19 前和 COVID-

19 期间 RH 在区间 $0\% \sim 80\%$ 时 AWC 无明显变化,但是 RH 在区间 $80\% \sim 100\%$ 时 COVID- 19 期间 AWC 比 COVID- 19 前明显降低,AWC 降低,NO₂ 非均相反应减弱,并且在高湿条件下 NO₂ 与·OH反应速率下降;RH 在区间 $0\% \sim 40\%$ 时 COVID- 19 期间 pH 比 COVID- 19 前降低,由公式(1)可知,pH 的变化与 AWC 密不可分,并且 pH 也是影响非均相反应的关键因素 $[^{46,47}]$,气溶胶 pH 降低,酸度增加,会阻止 NH₄NO₃ 的形成,从而降低 PM_{2.5} 的浓度 $[^{47}]$. HPG、HP 时段 RH 集中在 $40\% \sim 100\%$,相比较 CL 时段 RH 增加,随着 RH 增加,颗粒物从周围吸湿增长,表面会形成水膜,AWC 迅速增加,从而增加了污染增长过程中 NO₃ 的浓度 $[^{51}]$. COVID- 19 期间在

-0.296 **

0.240

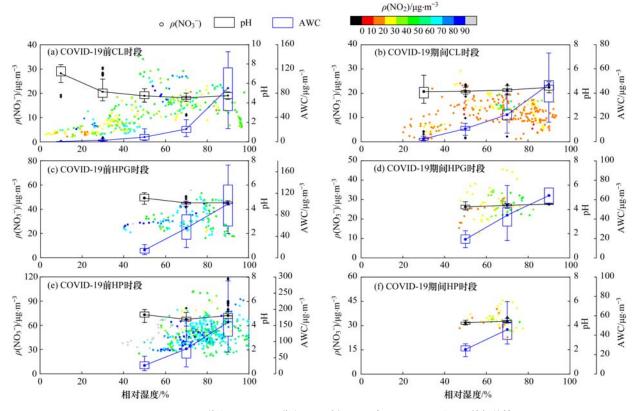


图 4 COVID-19 前和 COVID-19 期间不同时段 NO₃ 与 RH、AWC 和 pH 的相关性

Fig. 4 Correlation between NO₃ and RH, AWC, and pH at different times before and during COVID-19

HPG、HP 时段 RH 高值相较于 COVID-19 前偏低, 这也是这 2 个时段在 COVID-19 期间 NO_3^- 浓度降低的原因之一, COVID-19 管控前后 HPG 和 HP 时段 AWC 变化趋势与 CL 时段基本一致, pH 无明显变化.

为进一步了解 NO_3^- 的主要生成途径,对 $[NH_4^+]/[SO_4^{2^-}]$ (当量浓度比,下同)和 $[NO_3^-]/[SO_4^{2^-}]$ 进行线性相关计算,以此来研究 NO_3^- 在 COVID-19 管控前后不同时段、不同 $SO_4^{2^-}$ 浓度负载下的形成方式. 杨溢巍[50] 的研究表明,在硝酸和硫酸共存的混合体系中,NH₃ 先中和硫酸,剩余的 NH₃ 再中和硝酸, NO_3^- 的形成与过量的 NH_4^+ (excess- NH_4^+ ,计算方式见文献[51])有关. 由图 $5(a1) \sim 5$ (c1)可知, COVID-19 管控前后 CL、HPG 和 HP 时段 $[NH_4^+]/[SO_4^{2^-}]$ 与 $[NO_3^-]/[SO_4^{2^-}]$ 的线性相关分别为 0.76 和 0.58、0.97 和 0.88、0.93 和 0.90,在不同时段相关性均较强,在 HPG、HP 时段高湿条

件下 NO_2 仍然存在均相反应生成 NO_3^- ,这是导致重污染积累和暴发的重要原因.

由图 5 (a2) ~ 5 (c2) 可知, COVID-19 前和 COVID-19 期间 3 个时段 [excess-NH $_4^+$] 与 [NO $_3^-$] 的相关性均较高,相关系数分别为 0. 89 和 0. 91、0. 91 和 0. 95、0. 90 和 0. 94, HPG、HP 时段总是在富氨状态下发现较高浓度 NO_3^- 产生,说明郑州大气 $PM_{2.5}$ 污染过程中 NO_3^- 生成与 NH_3 或 NH_4^+ 的增加有关,与北京 [52] 和南京 [53] 的结果相近.在早前研究中,由于当时高 SO_4^{2-} 浓度条件下产生较低的 excess- NH_4^+ ,因此 NH_3 排放对于 NO_3^- 生成作用被忽视 [51]。2010 年中国政府制定严格的政策,从根源上控制 SO_2 的排放量 [54],因此,近些年控制 SO_2 排放量从而降低了大气中 SO_4^{2-} 的浓度,且河南省 NH_3 排放量逐年上升,产生更多的 excess- NH_4^+ ,最终导致郑州在富氨状态下形成大量的 NH_4NO_3 .

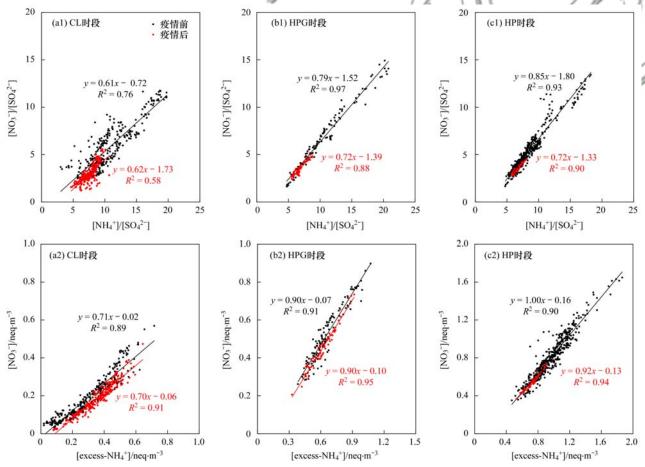


图 5 COVID-19 前和 COVID-19 期间霾不同时段[NH₄⁺]/[SO₄²⁻]与[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]和[excess-NH₄⁺]与[NO₃⁻]的线性拟合关系
Fig. 5 Linear fitting relationship between [NH₄⁺]/[SO₄²⁻] and [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] and [excess-NH₄⁺]
and [NO₃⁻] at different periods of haze before and during COVID-19

2.4 霾污染不同阶段典型大气组分变化特征

2020年冬季我国暴发了新冠肺炎疫情,期间郑州及周边区域实施管控措施,机动车、工业和工地

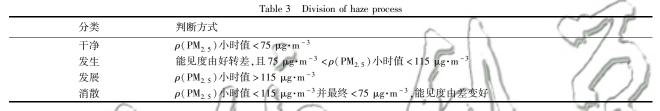
扬尘等人为源排放减少,是一次典型的极限减排情景,但是仍出现霾污染事件,因此在本节中使用PM,5小时值和能见度对霾过程进行进一步精细化

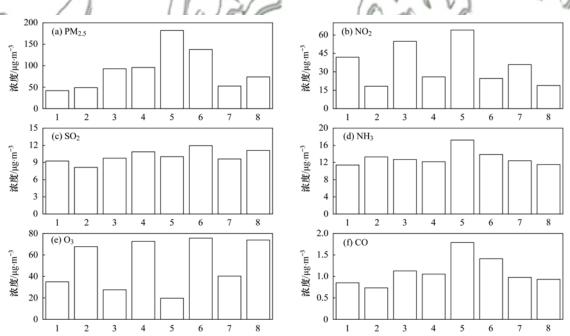
分解[55,56],如表3所示.

由图 6 可知 COVID-19 前和 COVID-19 期间 PM_{2.5}、NO₂、NH₃和 CO 的浓度均从干净到发生再到 发展阶段持续上升,在消散阶段下降,其中 NH₃下降 速度低于 NO₂,首先是因为城市 NH₃ 排放也主要来自 交通源,其次是因为铵在大气中主要是转化为气溶胶 铵盐,而期间经湿沉降和干沉降去除. 由图 6(a)可知,COVID-19 期间 PM_{2.5}的浓度在干净、发生和消散 阶段比 COVID-19 前升高,发展阶段降低;从图 1(e)中也可看出,居家隔离有效减少高值 PM_{2.5}的产生,减少重污染的发生,但是保障民生的交通运输及工业生产部门还在运作,仍有污染物排放,造成轻度污染;从图 6(b)中可知 COVID-19 期间 NO₂ 各阶段的浓度

相较于 COVID-19 前大幅下降,居家隔离减少了交通排放,大幅度减少了 NO₂ 的浓度;而 SO₂ 各阶段浓度增加,可能是 NO₂ 浓度降低之后,SO₂ 日变化出现明显波峰波谷,表明 SO₂ 氧化活性升高^[33],SO₂ 的浓度呈现波动变化,在消散阶段最高,在干净阶段最低,这与 RH 的波动变化有关,当 RH 较低时 SO₂的液相转化较弱,当 RH 较高时,转化强度较强;由图 6(e) 还可发现,O₃ 的浓度从干净到发生阶段再到发展阶段持续下降,在消散阶段上升,浓度在消散阶段最高,在发展阶段最低,COVID-19 期间 O₃ 各阶段的浓度相较于 COVID-19 前大幅增加,这主要是由于在 COVID-19 期间 NO₄ 急剧降低,NO 对 O₃ 的滴定作用减弱,进而造成 O₃ 浓度增加^[32].

表 3 霾过程划分





1. 干净(COVID-19 前); 2. 干净(COVID-19 期间); 3. 发生(COVID-19 前); 4. 发生(COVID-19 期间);

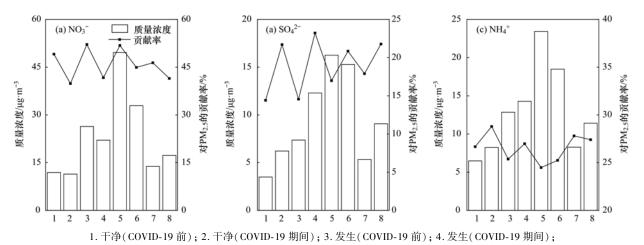
5. 发展(COVID-19 前); 6. 发展(COVID-19 期间); 7. 消散(COVID-19 前); 8. 消散(COVID-19 期间)

图 6 COVID-19 前和 COVID-19 期间霾不同阶段 PM2.5和污染气体变化

Fig. 6 Changes of $PM_{2.5}$ and pollution gases at different haze stages before and during COVID-19

由图 7 可知, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的浓度在 COVID-19 前期间均从干净到发生阶段再到发展阶段持续上升, 在消散阶段下降, 浓度在发展阶段最高, 在干净阶段最低, 3 种离子浓度增速在发展阶段最大, 并且增速排序为: $NO_3^- > NH_4^+ > SO_4^{2-}$. 但 3 种离子对 $PM_{2.5}$ 的贡献率变化存在明显差异, NO_3^- 贡

献率从干净到发生阶段再到发展阶段持续上升,在消散阶段下降,在发展阶段贡献率最高,在干净阶段贡献率最低,但是相较于 COVID-19 前,NO $_3$ 贡献率降低, COVID-19 期间 NH $_4$ 和 SO $_4$ 贡献率比 COVID-19 前增加. SO $_4$ 贡献率从干净到发生阶段有小幅度上升,从发生阶段到发展阶段下降,在消散



5. 发展(COVID-19 前); 6. 发展(COVID-19 期间); 7. 消散(COVID-19 前); 8. 消散(COVID-19 期间)

Fig. 7 SNA concentration and its relative contribution to PM_{2.5} at different haze stages before and during COVID-19

COVID-19 前和 COVID-19 期间霾不同阶段 SNA 浓度以及对 PM25的贡献率

阶段上升,在消散阶段贡献率最高,在发展阶段贡献率最低. NH_4^+ 的贡献率从干净到发展阶段明显下降,但从发展到消散阶段贡献率上升. 此外 NO_3^- 的贡献率在 COVID-19 前期间各阶段都远大于 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ ,霾过程主要由 NO_3^- 导致.

3 结论

- (1)在不同阶段下, SNA 均是 WSIIs 的主要组分, NO₃⁻ 的贡献率在各阶段都远大于 SO₄⁻ 和 NH₄⁺, 霾过程主要由 NO₃⁻ 导致; COVID- 19 期间 NO₃⁻ 浓度的下降显著, 使得 PM_{2.5} 浓度下降约37.1%; COVID- 19 期间, NH₄⁺ 和 SO₄²⁻ 贡献率增加.
- (2)管控期间机动车、工业和扬尘等排放量下降显著,使得 $PM_{2.5}$ 浓度削峰明显. 机动车排放和工业排放的下降是管控期间大气中 NO_2 、 NH_3 、CO 和 NO_3 浓度下降的重要因素,二次生成和燃烧排放贡献的上升是大气中 SO_2 和 SO_4^{2-} 浓度上升的重要因素,而 O_3 的增加则是因为 NO_4 急剧降低,NO 对 O_3 的滴定作用减弱,进而造成 O_3 浓度增加. 因此,未来应持续加强对燃烧排放、机动车排放和工业排放的管控,可有效降低 $PM_{2.5}$ 浓度. 二次生成对 $PM_{2.5}$ 浓度也有显著贡献,所以也应重视冬季大气氧化性的研究,降低二次气溶胶的贡献.
- (3)居家隔离政策并没改变 NO_3^- 的生成方式,均相反应始终是 NO_3^- 的主要生成方式之一,COVID-19 管控前后 CL、HPG 和 HP 时段,[excess- NH_4^+]与[NO_3^-]的相关性均较高,大气 $PM_{2.5}$ 污染过程中 NO_3^- 生成与 NH_3 或 NH_4^+ 的增加有关,因此,未来应加强对 NH_3 排放的管控,从而有效降低 $PM_{2.5}$ 中 NH_4NO_3 浓度.

参考文献:

- [1] Xue T, Liu J, Zhang Q, et al. Rapid improvement of PM_{2.5} pollution and associated health benefits in China during 2013-2017[J]. Science China Earth Sciences, 2019, 62(12): 1847-1856.
- [2] Li X, Li S S, Xiong Q L, et al. Characteristics of PM_{2.5} chemical compositions and their effect on atmospheric visibility in urban Beijing, China during the heatingseason[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15 (9), doi: 10.3390/ijerph15091924.
- [3] 唐兆康, 吴峡生, 高嵩, 等。南京冬季一次重霾污染事件 PM_{2.5}区域传输收支分析[J]. 环境科学学报, 2018, **38** (12): 4605-4611.
 - Tang Z K, Wu X S, Gao S, *et al.* Analysis on PM_{2.5} regional transport and budget of a winter heavy haze pollution event in Nanjing [J]. ActaScientiae Circumstantiae, 2018, **38** (12): 4605-4611.
- [4] 姜洪进,解静芳. PM_{2.5}分析方法、组分特征及来源研究进展 [J]. 环境卫生工程,2019,**27**(2):15-20. Jiang H J, Xie J F. Advances in analytical methods, component characteristics and sources of PM_{2.5} [J]. Environmental Sanitation Engineering, 2019, **27**(2):15-20.
- [5] 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.
- [6] Sun W W, Wang D F, Yao L, et al. Chemistry-triggered events of PM_{2.5} explosive growth during late autumn and winter in Shanghai, China[J]. Environmental Pollution, 2019, 254, doi: 10.1016/j.envpol.2019.07.032.
- [7] Wang Y S, Yao L, Wang L L, et al. Mechanism for the formation of the January 2013 heavy haze pollution episode over central and eastern China [J]. Science China Earth Sciences, 2014, 57(1): 14-25.
- [8] Liu Z R, Hu B, Zhang J K, et al. Characteristics of aerosol size distributions and chemical compositions during wintertime pollution episodes in Beijing[J]. Atmospheric Research, 2016, 168: 1-12.
- [9] 杨孝文,周颖,程水源,等.北京冬季一次重污染过程的污染特征及成因分析[J].中国环境科学,2016,36(3):679-686.

- Yang X W, Zhou Y, Cheng S Y, et al. Characteristics and formation mechanism of a heavy winter air pollution event in Beijing[J]. China Environmental Science, 2016, 36(3): 679-686.
- [10] 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.
- [11] Zhang R, Sun X S, Shi A J, et al. Secondary inorganic aerosols formation during haze episodes at an urban site in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2018, 177: 275-282.
- [12] Huang X, Ding A J, Gao J, et al. Enhanced secondary pollution offset reduction of primary emissions during COVID-19 lockdown in China[J]. National Science Review, 2021, 8(2), doi: 10. 1093/nsr/nwaa137.
- [13] Xu J Z, Ge X L, Zhang X H, et al. COVID-19 impact on the concentration and composition of submicron particulate matter in a typical city of Northwest China [J]. Geophysical Research Letters, 2020, 47(19), doi: 10.1029/2020GL089035.
- [14] Zheng H, Kong S F, Chen N, et al. Significant changes in the chemical compositions and sources of PM_{2.5} in Wuhan since the city lockdown as COVID- 19 [J]. Scienceof the Total Environment, 2020, 739, doi: 10. 1016/j. scitotenv. 2020. 140000.
- [15] Pei Z P, Han G, Ma X, et al. Response of major air pollutants to COVID- 19 lockdowns in China [J]. Scienceof the Total Environment, 2020, 743, doi: 10. 1016/j. scitotenv. 2020. 140879.
- [16] Wang P F, Chen K Y, ZhuS Q, et al. Severe air pollution events not avoided by reduced anthropogenic activities during COVID-19 outbreak [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 158, doi: 10.1016/j. resconrec. 2020. 104814.
- [17] Chang Y H, Huang R J, Ge X L, et al. Puzzling haze events in China during the coronavirus (COVID-19) shutdown [J]. Geophysical Research Letters, 2020, 47 (12), doi: 10.1029/ 2020GL088533.
- [18] 杨留明, 王申博, 郝祺, 等. 郑州市 PM_{2.5}中水溶性离子特征及来源分析[J]. 环境科学, 2019, **40**(7): 2977-2984.

 Yang L M, Wang S B, Hao Q, et al. Characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} in Zhengzhou [J]. Environmental Science, 2019, **40**(7): 2977-2984.
- [19] 黄兵役, 王申博, 和兵, 等. 新冠疫情管控措施对郑州市 PM_{2.5}浓度、粒径分布、组分和来源的影响[J]. 环境科学, 2022, 43(6): 2840-2850. Huang B Y, Wang S B, He B, et al. Influence of COVID-19 prevention and control measures on PM_{2.5} concentration, particle size distribution, chemical composition, and source in Zhengzhou, China[J]. Environmental Science, 2022, 43(6): 2840-2850.
- [20] 杨留明. 基于在线监测的郑州市 PM_{2.5} 中水溶性离子特征研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- [21] Fountoukis C, Nenes A. ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K⁺-Ca²⁺-Mg²⁺-NH₄⁺-N a⁺-SO₄²⁻-NO₃⁻-Cl⁻-H₂O aerosols [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, **7**(17): 4639-4659.
- [22] Bian Y X, Zhao C S, Ma N, et al. A study of aerosol liquid water content based on hygroscopicity measurements at high relative humidity in the North China Plain [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(12): 6417-6426.
- [23] 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.
- [24] Guo H Y, Sullivan AP, Campuzano-Jost P, et al. Fine particle pH and the partitioning of nitric acid during winter in the northeastern United States[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2016, 121(17): 10355-10376.
- [25] Xu J, Chen J, Zhao N, et al. Importance of gas-particle partitioning of ammonia in haze formation in the rural agricultural environment[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, 20 (12): 7259-7269.
- [26] Wang S B, Yin S S, Zhang R Q, et al. Insight into the formation of secondary inorganic aerosol based on high-time-resolution data during haze episodes and snowfall periods in Zhengzhou, China [J]. Science of the Total Environment, 2019, 660; 47-56.
- [27] 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.
- [28] Sun Y L, Zhuang G S, Tang A H, et al. Chemical characteristics of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in haze-fog episodes in Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (10): 3148-3155.
- [29] 何国文,邓涛,欧阳珊珊,等.广州地区秋季 PM_{2.5}和臭氧复合污染的观测研究[1]. 环境科学学报, 2022, **42**(6): 250-259.

 He G W, Deng T, OuYang S S, *et al.* Observation studies on the PM_{2.5} and O₃ complex episodes during autumn in Guangzhou

[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(6): 250-259.

- [30] 肖化云, 刘丛强. 大气环境氮同位素示踪及生物监测[J]. 地学前缘, 2010, 17(2): 417-424.

 Xiao H Y, Liu C Q. Nitrogen isotope as a tracer in atmospheric environment and bio-indicators [J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(2): 417-424.
- [31] Streets D G, Bond T C, Carmichael G R, et al. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000 [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003, 108 (D21), doi: 10.1029/2002jd003093.
- [32] Wang H L, Miao Q, Shen L J, et al. Air pollutant variations in Suzhou during the 2019 novel coronavirus (COVID-19) lockdown of 2020; high time-resolution measurements of aerosol chemical compositions and source apportionment [J]. Environmental Pollution, 2021, 271, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116298.
- [33] Liu P F, Ye C, Xue C Y, et al. Formation mechanisms of atmospheric nitrate and sulfate during the winter haze pollution periods in Beijing: gas-phase, heterogeneous and aqueous-phase chemistry [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, 20 (7): 4153-4165.
- [34] Paulot F, Jacob D J, Pinder R W, et al. Ammonia emissions in the United States, European Union, and China derived by high-resolution inversion of ammoniumwet deposition data: Interpretation with a new agriculturalemissions inventory (MASAGE-NH₃) [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2014, 119(7): 4343-4364.
- [35] Suarez-Bertoa R, Mendoza-Villafuerte P, Riccobono F, et al. On-road measurement of NH₃ emissions from gasoline and diesel passenger cars during real world driving conditions [J]. Atmospheric Environment, 2017, 166: 488-497.
- [36] Zheng J, Ma Y, Chen M D, et al. Measurement of atmospheric amines and ammonia using the high resolution time-of-flight

- chemical ionization mass spectrometry [J]. AtmosphericEnvironment, 2015, 102:249-259.
- [37] 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.
- [38] Xu X G, Wang J, Henze D K, et al. Constraints on aerosol sources using GEOS-Chem adjoint and MODIS radiances, and evaluation with multisensor (OMI, MISR) data[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, 118 (12): 6396-6413.
- [39] 徐昶. 中国特大城市气溶胶的理化特性、来源及其形成机制 [D]. 上海: 复旦大学, 2010.
- [40] 杨周,李晓东,雷国良,等.成都市PM_{2.5}中无机组分与硝酸 盐氮氧同位素变化特征[J].地球与环境,2020,48(1):10-16.
 - Yang Z, Li X D, Lei G L, et al. Characteristics of inorganic components and nitrate nitrogen-oxygen isotopes of $PM_{2.5}$ in the Chengdu city[J]. Earth and Environment, 2020, 48(1): 10-16.
- [41] Liu L, Bei N F, Hu B, et al. Wintertime nitrate formation pathways in the north China plain: Importance of N_2O_5 heterogeneous hydrolysis [J]. Environmental Pollution, 2020, 266, doi: 10.1016/j. envpol. 2020. 115287.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 肖致美, 蔡子颖, 李鵬, 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.
 - 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.
- [45] Shi G L, Xu J, Peng X, et al. pH of aerosols in a polluted

- atmosphere; source contributions to highly acidic aerosol [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51** (8); 4289-4296
- [46] Bougiatioti A, Nikolaou P, Stavroulas I, et al. Particle water and pH in the Eastern Mediterranean: source variability and implications for nutrient availability [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16(7): 4579-4591.
- [47] 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.
- [48] 陈莹,徐瑞欣,郝祺,等. 富氨地区秋冬季不同 PM_{2.5}污染级 别气溶胶酸性及其影响因素[J]. 中国环境科学, 2022, **42** (1): 43-51.
 - Chen Y, Xu R X, Hao Q, et al. Aerosol acidity and its influencing factors at different PM_{2.5} pollution levels in ammoniarich area in autumn and winter [J]. China Environmental Science, 2022, 42(1); 43-51.
- [49] Zheng B, Tong D, Li M, et al. Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, 18 (19): 14095-14111.
- [50] 杨溢巍. 基于高时间分辨率观测的 PM_{2.5}粒子酸性特征研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2014.
- [51] Pathak R K, Wu W S, Wang T. Summertime PM_{2,5} ionic species in four major cities of China; nitrate formation in an ammoniadeficient atmosphere [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(5): 1711-1722.
- [52] Dao X, Lin Y C, Cao F, et al. Introduction to the national aerosol chemical composition monitoring network of China: objectives, current status, and outlook [J]. Bulletin of the American Meteorological Society, 2019, 100 (12): ES337-ES351.
- [53] Peng X, Vasilakos P, Nenes A, et al. Detailed analysis of estimated pH, activity coefficients, and ion concentrations between the three aerosol thermodynamic models [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53 (15): 8903-8913.
- [54] Tang M J, Huang X, Lu K D, et al. Heterogeneous reactions of mineral dust aerosol: implications for tropospheric oxidation capacity [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, 17 (19): 11727-11777.
- [55] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [56] HJ 633-2012, 环境空气质量指数(AQI) 技术规定(试行) [S].

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 44 No. 5 May 15, 2023

CONTENTS

CONTENTS
Pollution Characteristics and Factors Influencing the Reduction in Ambient PM _{2.5} in Beijing from 2018 to 2020 LIU Bao-xian, LI Qian, SUN Rui-wen, et al. (2409)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of Secondary Aerosol in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration in Winter
Changes in Secondary Inorganic Ions in PM2 5 at Different Pollution Stages Before and After COVID-19 Control
On-line Measurement of Trace Elements in PM _{2.5} in Winter in Urban Taiyuan, China: Levels and Source Apportionment
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon Over the Eastern Tibetan Plateau WANG Hong-lei, LIU Si-han, ZHAO Tian-liang, et al. (2450)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Zhanjiang in Summer PANG Xiao-die, GAO Bo, CHEN Lai-guo, et al. (2461)
Ozone Pollution Characteristics and Sensitivity During the Ozone Pollution Days in Summer 2021 of Xinxiang City HOU Mo, JIANG Xiao-mei, ZHAO Wen-peng, et al. (2472)
Influence of Typhoon Nangka Process on Ozone Pollution in Hainan Island FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, et al. (2481)
Health Impacts of Air Pollution in Tianjin HUA Kun, LUO Zhong-wei, JIA Bin, et al. (2492)
Health Impacts of Air Pollution in Tianjin HUA Kun, LUU Zhong-wei, Jila Bin, et al. (2492.)
Analysis of Change and Driving Factors of River Environmental Quality in China from 2002 to 2020
Spatiotemporal Pattern and Driving Force Analysis of Ecological Environmental Quality in Typical Ecological Areas of the Yellow River Basin from 1990 to 2020
WANG Fang, LI Wen-hui, LIN Yan-min, et al. (2518)
Response of Water Quality in Small Reservoirs to Landscape Composition, Landscape Configuration, and Reservoir Characteristics in the Upper Reaches of the Yangtze River During Dry Season ZHONG Yong-lin, RAN Jiao-jiao, WEN Wen, et al. (2528)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Endocrine Disrupting Chemicals in Drains Flowing into the Yellow River of Ningxia
LI Ling-yun, GAO Li, ZHENG Lan-xiang, et al. (2539)
Occurrence Characteristics of Microplastics and Metal Elements in the Surface Water of Huangpu River and Their Associations with Metal Resistance Genes
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Urban River Surface Sediments from the Lanzhou Reach of the Vellow River
LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, et al. (2562)
Distribution and Release Potential of Soil Phosphorus Fractions in Water-level Fluctuation Zone of the Tributary Bay, Three Gorges Reservoir
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of Lake in Huoqiu County LIU Hai, ZHAO Guo-hong (2583)
Analysis of Influencing Factors of Chlorophyll-a in Lake Taihu Based on Bayesian Network LIU Jie, HE Yun-chuan, DENG Jian-ming, et al. (2592)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Shunping County, Hebei Province
Distribution, Tansformation, and Fate of Per-and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment
Removal of Cr. (VI) via a Nickel Ferrite@Activated Carbon Composite Under Batch Experiments, Study of Characterization, Performance, and Mechanism
ZHANG Hua, LI Rong-hua, CHEN Jin-xiong, et al. (2622)
Degradation of SMX with Peracetic Acid Activated by Nano Core-shell Co@NC Catalyst
Adsorption Characteristics of Arsenic and Cadmium by FeMnNi-LDH Composite Modified by Fulvic Acid and Its Mechanisms
Adsorption Mechanism for Phosphate in Aqueous Solutions of Calcium/Aluminum-rich Sludge Biochar Composite
Sludge Biochar Modified by B-doped and Its Adsorption Behavior and Mechanism of 1,2-DCA in Water
Response of Forest Ecosystems to Decreasing Atmospheric Nitrogen Deposition
Impacts of Climate Change and Human Activities on Vegetation Restoration in Typical Grasslands of China
Spatial-temporal Variation in Net Primary Productivity in Terrestrial Vegetation Ecosystems and Its Driving Forces in Southwest China XU Yong, HUANG Hai-yan, DAI Qiang-yu, et al. (2704)
Effects of Different Carbon Inputs on Soil Stoichiometry in Tianshan Mountains
Effects of Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Nutrient Content and Stoichiometry in Desert Grassland
Effect of Spartina alterniflora Invasion on Soil C: N: P Stoichiometry in Coastal Wetland of Hangzhou Bay
Effects of 24 Years Different Straw Return on Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland of the Loess Plateau, China
YAO Zhi-xia, ZHOU Huai-ping, XIE Wen-yan, et al. (2746)
Carbon Sequestration Characteristics Under Natural Vegetation Restoration in Ziwuling Area of the Loess Plateau
Effects of Short-term Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Components in Robinia pseudoacacia L. Plantation
Enteres of short-term futnogen admition on organic carroin Components in rooman pseudoducted L. Frantation
Response of Soil Organic Carbon Accumulation in Paddy Fields in Fujian Province to Future Temperature Increases CHE Yan, QIU Long-xia, WU Ling-yun, et al. (2775)
Species, Habitat Characteristics, and Screening Suggestions of Cadmium Hyperaccumulators in China
Research Progress on Spatial Differentiation and Influencing Factors of Soil Heavy Metals Based on Geographical Detector
Geochemical Background and Baseline Value of Soil Chemical Elements in Hebei Province ZHANG Li-ting, CHENG Hang-xin, XIE Wei-ming, et al. (2817)
Distribution Characteristics, Ecological Risks, and Source Identification of Heavy Metals in Cultivated Land Under Non-grain Production QIU Le-feng, ZHU Jin-xia, PAN Yi, et al. (2829)
Source Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Arable Soil at the Geological High Background, Based on the Township Scale
YU Fei, WANG Jia-bin, WANG Rui, et al. (2838)
Solid-solution Partitioning Coefficients and Environmental Risk of Cd and Pb in Soil in Chang-Zhu-Tan Area
Ecological Risk and Migration Patterns of Heavy Metals in Soil and Crops in the Lead-Zinc Mining Area in Guizhou, China
Mercury Pollution in Dryland Soil and Evaluation of Maize Safety Production in Guizhou Province
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs in the Soil of Wild Forsythia Suspensa in Shanxi
Effects of P on the Uptake and Transport of Cd and As in Wheat Seedlings
Effects of Silicon Application on Arsenic Sequestration in Iron Plaque and Arsenic Translocation in Rice
Characteristics of Soil Microbial Community in Different Habitats in the Process of Ecological Restoration of Haifeng Wetland in Guangdong MA Jiao-jiao, GAO Chang-jun, YI Xiao-qing, et al. (2908)
Taxonomic and Functional Diversity of Soil Microbial Communities in Subalpine Meadow with Different Degradation Degrees in Mount Wutai
LUO Zheng-ming, LIU Jin-xian, HU Yan-qiu, et al. (2918)
Effects of the Transformation from Natural Alpine Grassland to Mixed Artificial Grassland on the Characteristics of Soil Microbial Community
Effects of Chinese Milk Vetch Returning Incorporated with Chemical Fertilizer Reduction on the Composition and Function of Soil Bacterial Communities in Paddy Fields
ZHANG Ji-shi, LIU Chun-zeng, ZHENG Chun-feng, et al. (2936)
Effects of Long-term Sod Cultivation on Chinese Hickory Plantation Soil Fungal Community and Enzyme Activities Effects of Long-term Sod Cultivation on Chinese Hickory Plantation Soil Fungal Community and Enzyme Activities HU Ying-bing, LIANG Chen-fei, JIN Jin, et al. (2945)
Energies of Long-term sou contration on Chinese fuctory ramation son rungar community and Lizyme Activities
Effects of Microplastic High-density Polyethylene on Cotton Growth, Occurrence of Fusarium wilt, and Rhizosphere Soil Bacterial Community
ZHANG Hao, SUN Jie, YANG Hui-ying, et al. (2955)
Nitrogen Metabolism and Flora Characteristics of Bacteria Algae Complex System
Analysis of Carbon Emissions and Influencing Factors in China Based on City Scale
T D O I M N DN I M T I I I O I D I I I O I D I I I O I D I I I O I D I I I D I I I D I I I O I T I O I I I O I
How Do Carbon Trading Policies Affect Industrial Carbon Productivity: Quasi-natural Experiments from Chinese Provincial Data
Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions. A Case Study of Oingdao City, China
Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions; A Case Study of Qingdao City, China CHEN Ji-hong, BIAN Rong-xing, ZHANG Ting-xue, et al. (2995)
Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions; A Case Study of Qingdao City, China CHEN Ji-hong, BIAN Rong-xing, ZHANG Ting-xue, et al. (2995) Quantitative Analysis of Spatio-temporal Evolution Characteristics of Seasonal Average Maximum Temperature and Its Influence by Atmospheric Circulation in China from 1950 to 2019
Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions. A Case Study of Oingdao City, China