

目次

基于机器学习方法研究气象及排放变化对长三角地区主要城市大气污染物的影响	付文星, 黄琳, 丁嘉豪, 秦墨梅, 于兴娜, 谢放尖, 胡建林 (5879)
不同行业减排对我国东部地区空气质量及大气温度的影响	龙籽谕, 朱佳, 李柯, 陈磊, 杜楠, 廖宏 (5889)
冬奥会期间京津冀及周边区域空气质量时空特征、气象影响和减排效果评估	侯露, 朱媛媛, 刘冰, 李健军 (5899)
中国印刷业 VOCs 排放趋势及未来减排潜力	梁小明, 吴彭珍, 陈来国, 刘明, 卢清, 朱李华, 孙西勃, 叶代启 (5915)
济南市典型行业 VOCs 排放特征及减排潜力分析	吴文璐, 单春艳, 赵菁林, 崔羽浓 (5924)
南京市溧水区大气挥发性有机物污染特征及来源解析	阮兆元, 燕鸥, 王体健, 王勤耕, 罗干, 文金科 (5933)
我国近 10 年城市生活垃圾处置单元温室气体排放时空变化及减排潜能分析	张昕雪, 高淑丹, 滕晓, 蒋旭彤, 陈纪宏, 高晨琦, 卞荣星, 孙英杰, 李卫华, 王亚楠, 王华伟 (5946)
中国重点城市大气污染与健康风险的时空分布特征	涂佩玥, 杨欢, 陈兰洲, 牛笑笑, 杨璐, 易嘉慧, 柯碧钦, 田雅, 叶志祥, 梅新, 洪松, 何超 (5954)
中国 PM ₁ 浓度时空特征及其与 AOD 的相关性分析(2014~2017 年)	袁丽梅, 马芳芳, 卞泽, 秦凯 (5964)
长株潭城市群 PM _{2.5} 中二次无机离子特征及生成机制	马杰利, 罗达通, 刘欣, 王蕾, 李幸, 刘湛, 沈健, 张俊丰, 李晟 (5975)
周口市 2022 年冬季重污染过程中细颗粒物污染特征及成因分析	马英歌, 杨露, 狄睿苗, 马南, 乔利平, 吴宇航, 周文鑫, 赵新华, 张越, 孙志华, 陈长虹, 陈学军, 楼晟荣, 黄成 (5986)
兰州市 PM _{2.5} 中多环芳烃的污染特征和来源解析	马可婧, 孙丽娟 (5997)
北京市门头沟区大气降尘污染特征及其化学组分特征与质量重构	王志焱, 姚琦, 吕富, 王雨薇, 王珊, 王铮, 胡月琪 (6007)
典型热带海滨城市臭氧污染特征与成因分析	韩淑艳, 张鑫, 谢荣富, 霍思思, 高利澳, 吴泓锦, 党娟, 徐文帅, 邢巧, 张庆竹, 王文兴 (6015)
珠江源块泽河流域地表水水化学特征及控制因素	陶兰初, 寸得欣, 涂春霖, 马一奇, 刘振南, 尹林虎, 和成忠, 庞龙, 张七道 (6025)
淮南煤矿区地表水和地下水水化学特征及控制因素	刘海, 康博, 管政亭, 宋阳, 柴义伦 (6038)
巴伊盆地平原区地下水水化学特征及污染源识别	姜凤, 周金龙, 周殷竹, 孙英, 韩双宝, 鲁涵 (6050)
滇池周边浅层地下水硝酸盐来源及转化过程识别	陈清飞, 陈安强, 崔荣阳, 叶远行, 闵金恒, 付斌, 闫辉, 张丹 (6062)
典型铅锌矿流域土壤重金属累积与分布的影响因素分析	潘泳兴, 陈盟, 王樯樯 (6071)
铅锌矿周边岩溶流域重金属污染及健康风险评价	廖红为, 蒋忠诚, 周宏, 覃小群, 黄奇波, 吴华英 (6085)
开封市主要河道沉积物重金属时空分布特征及生态风险评价	丁亚鹏, 卢希昊, 王晓婧, 武鲲鹏, 张浩杰, 李欢, 付贤志, 王洪涛 (6095)
霍邱县城湖泊沉积物重金属环境容量评价与预测	刘海, 魏伟, 宋阳, 潘杨 (6106)
基于宏条形码技术的白洋淀水华藻类识别及其驱动因子分析	陈婷, 杜珣, 陈义永, 郭道宇, 熊薇 (6116)
基于种群、功能群对比分析洞庭湖浮游植物群落驱动因素及水质评价	严广寒, 殷雪妍, 汪星, 黄民生, 黄代中, 王思瑞, 张韵宇 (6125)
南水北调东线山东境内调蓄湖库蓝藻种群分布特征及环境驱动因子	韦洁琳, 崔玉静, 李亦真, 张莎莎, 徐杭州, 庞一鸣, 裴海燕 (6137)
广东省药物活性化合物的污染特征及生态风险评价	罗嘉豪, 王煜凯, 原珂, 卢耀斌, 罗丽娟, 栾天罡 (6149)
紫外老化微塑料衍生 DOM 理化特性及其与磺胺嘧啶、铜的络合机制	王筱, 晏彩霞, 聂明华, 莫茜婷, 丁明军, 徐鳌雪, 邓思维 (6159)
共混塑料在海水中的光降解及海洋环境风险	张洪瑜, 高嘉蔚, 陈思宝, 林千惠, 葛安琪, 赵莎莎, 郑浩, 李锋民 (6172)
铁改型蓝藻生物炭的制备及对地表水中磷的协同吸附机制	韩杰, 黄鑫, 杨昆仑, 宋超凡, 缪恒锋 (6181)
基于改进输出系数模型的非点源污染评估及关键源区识别: 以北运河上游流域为例	李华林, 张守红, 于佩丹, 宋卓远, 谢晨新, 张建军 (6194)
农村黑臭水体沉积物细菌群落结构特征	任宏伟, 田彦芳, 路金霞, 石雅君, 王进, 岳正波, 刘晓玲 (6205)
气候变化背景下人类活动对承德坝区植被净初级生产力的影响	单振东, 刘顿, 骆汉, 刘建伟, 张丽梅, 魏宇航 (6215)
氮沉降对陆地生态系统土壤有机碳含量影响的 Meta 分析	杨灵芳, 孔东彦, 刁静文, 郭鹏 (6226)
生物炭施用 5 a 后对桂北桉树人工林土壤有机氮组分和活性氮的影响	曹杨, 沈育伊, 陈运霜, 王紫卉, 牟芝熠, 徐广平, 张德楠, 孙英杰, 毛馨月 (6235)
稻田微氧层和还原层土壤有机碳矿化对氮素添加的响应	毛婉琼, 夏银行, 马冲, 朱光旭, 王忠诚, 涂强, 陈香碧, 吴金水, 苏以荣 (6248)
保护性耕作对玉米田土壤中除草剂残留的影响	刘沅, 汪祖丞, 刘美华, 张天宇, 王健 (6257)
土壤中微塑料对陆生植物的毒性及其降解机制研究进展	刘微, 李宇欣, 荣飒爽, 汪晚晴, 王鑫鑫, 郭嘉朋, 韩冰, 王树涛 (6267)
南水北调丹江口库区土壤中微塑料分布特征及风险评估	王峰, 公玮, 刘哲, 朱重宁, 张润琴, 李志国, 刘毅 (6279)
北京市城市公园土壤铅累积特征、来源及健康风险	安江梅朵, 张瑞卿, 郭广慧, 王云涛 (6287)
锌冶炼废渣重金属在地块土壤中的垂向迁移特征及归趋	杨爱萍, 王小燕, 肖细元, 王倩如, 胡建华, 郭朝晖, 彭驰 (6297)
典型硫铁矿农区土壤-作物系统重金属生态风险及迁移富集特征	成晓梦, 赵辰, 吴超, 孙彬彬, 曾道明, 贺灵 (6309)
不同土壤-小麦体系中铅镉交互作用与转运特征	寇萌, 樊宇, 苏梦贤, 熊娟, 汪明霞, 谭文峰 (6319)
开花后小麦地上部镉、砷分布及其转运特征	王秋实, 华桂丽, 李翔宇, 冯柳旭, 唯康鑫, 耿丽平, 薛培英, 刘文菊 (6328)
黑河上游不同植被类型土壤细菌群落多样性、功能及季节动态	王竹, 刘扬, 王芳, 王义成 (6339)
典型煤炭产业园区土壤重金属污染对细菌群落结构的影响	郑丹凤, 刘娣, 苏超, 张红 (6354)
增氧模式对水稻根际微生物多样性和群落结构的影响	肖德顺, 徐春梅, 王丹英, 陈松, 褚光, 刘元辉 (6362)
紫色土硝化势和氨氧化微生物群落对化肥和有机肥配施生物炭的响应	李越, 王子芳, 贾丽娟, 谢军, 熊子怡, 高明 (6377)
连作对参根际土壤理化性质、微生物活性及群落特征的影响	杨阳, 李海亮, 马凯丽, 虞凡枫, 牛世全 (6387)
粪肥施用对抗生素在土壤上吸附的影响	罗珊, 胡锦昇, 唐翔宇, 耿春文, 程建华 (6399)
基于脱钩指数的工业园区碳排放与经济发展关系	陈四瑜, 刘晶茹, 孙光明 (6412)
近 5 年我国部分城市人群生活垃圾特性	王小波, 刘安琪, 钟慧琼, 赵增立 (6421)
《环境科学》征订启事(5963) 《环境科学》征稿简则(6193) 信息(5923, 6024, 6037)	

长株潭城市群 $\text{PM}_{2.5}$ 中二次无机离子特征及生成机制

马杰利^{1,2}, 罗达通², 刘欣^{1,2}, 王蕾², 王幸², 刘湛², 沈健¹, 张俊丰¹, 李晟^{2*}

(1. 湘潭大学环境与资源学院, 湘潭 411105; 2. 湖南省环境保护科学研究院, 长沙 410004)

摘要: 二次无机离子是大气 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组分, 其对城市霾污染的驱动作用愈发明显. 目前长株潭城市群秋冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 污染形势依旧严峻, 但该区域的二次转化对冬季霾污染过程以及秋冬季 SNA 差异特征的影响尚不明确. 2020 年 11 月和 2021 年 1 月在长株潭城市群 4 个典型站点进行 $\text{PM}_{2.5}$ 连续采样, 并定量分析了 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等组分. 结果显示, 秋季和冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 平均值 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 分别为 (5.2 ± 2.5) 、 (7.9 ± 4.8) 、 (4.1 ± 2.2) 和 (7.2 ± 4.2) 、 (17.1 ± 10.5) 、 (7.8 ± 5.2) . 在冬季霾污染过程中, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ (SNA) 的增量约占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度增量的 72.7%, 其中 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 占 41.2%, 因此霾污染形成主要由 NO_3^- 生成所驱动. 在霾污染过程的“污染阶段”, 较高的气溶胶含水量 (AWC) 促使 SNA 快速二次转化, 同时不利气象条件导致污染物的本地累积, 在“消散阶段”, 硫酸化率 (SOR) 和氮氧化率 (NOR) 值仍较高, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的降低并不是由于 SNA 的二次转化减弱, 而是一次排放的削减以及利好气象条件的形成; 长株潭城市群冬季较高的 AWC 浓度、pH 值以及较低的温度是导致 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 值、NOR 高于秋季的主要原因, 同时在高 AWC 浓度条件下区域 NO_3^- 的生成主要以非均相反应为主. 而受气溶胶 pH 值与生成速率影响, H_2O_2 液相氧化 SO_2 是长株潭城市群秋冬季 SO_4^{2-} 的主要生成途径, 冬季较高的 AWC 浓度也使得 SOR 高于秋季.

关键词: 二次无机离子; 污染特征; 二次转化; 霾污染; 长株潭城市群

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)11-5975-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202211170

Characteristics and Generation Mechanism of Secondary Inorganic Ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group

MA Jie-li^{1,2}, LUO Da-tong², LIU Xin^{1,2}, WANG Lei², WANG Xing², LIU Zhan², SHEN Jian¹, ZHANG Jun-feng¹, LI Sheng^{2*}

(1. College of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 2. Hunan Research Academy of Environmental Sciences, Changsha 410004, China)

Abstract: Secondary inorganic ions, the main components of atmospheric $\text{PM}_{2.5}$, are a dominant contributor to haze formation. The detailed characteristics and main generation mechanism of secondary inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ are still unclear in the Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group, which is suffering from severe haze pollution, particularly in the autumn and winter seasons. For our study, we collected $\text{PM}_{2.5}$ samples in November 2020 and January 2021 from four urban sites in the Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group. Secondary inorganic components such as SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ in $\text{PM}_{2.5}$ were quantified. The average values ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) of $\rho(\text{SO}_4^{2-})$, $\rho(\text{NO}_3^-)$, and $\rho(\text{NH}_4^+)$ in autumn and winter were (5.2 ± 2.5) and (7.9 ± 4.8) , (4.1 ± 2.2) and (7.2 ± 4.2) , and (17.1 ± 10.5) and (7.8 ± 5.2) , respectively. During the heavy haze pollution events in winter, the sum of $\rho(\text{SO}_4^{2-})$, $\rho(\text{NO}_3^-)$, and $\rho(\text{NH}_4^+)$ (SNA) contributed 72.7% to the growth of $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration, and $\rho(\text{NO}_3^-)$ accounted for 41.2%. This result suggested that the generation of NO_3^- was the key factor leading to the formation of winter haze pollution. In the polluted stage, high aerosol water content (AWC) promoted the rapid secondary generation of SNA, whereas adverse meteorological conditions also led to the accumulation of pollutants. The values of sulfur oxidation rate (SOR) and nitrogen oxidation rate (NOR) were still high in the dissipation stage. It indicated that the $\text{PM}_{2.5}$ concentration fell due to the reduction in primary emissions and favorable weather conditions in dissipation, instead of the weakening of secondary generation of SNA. Compared to that in autumn, the higher AWC concentration, pH value, and lower temperature in winter were the main factors for the higher $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})$ and NOR values in the Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group. At the same time, the heterogeneous reaction was the main generation pathway of NO_3^- , when the AWC concentration was high in winter. Affected by aerosol pH value and generation rate, the liquid-phase oxidation reactions of H_2O_2 and SO_2 were the main generation pathways of SO_4^{2-} in autumn and winter in the Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group. Compared to that in autumn, the higher AWC was more conducive to forming SO_4^{2-} , which led to higher SOR in winter.

Key words: secondary inorganic ions; pollution feature; secondary generation; haze pollution; Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group

近年来,我国大气细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 年均浓度逐步下降,但其仍是导致重污染天气发生的关键因子^[1-4]. 二次无机离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ (SNA) 已成为我国主要城市地区霾污染形成的重要因素^[3,5,6], 在冬季霾污染期间其对大气 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的贡献率可达 50.0%~70.0%^[7,8]. 已有研究结果表明,不同地区、不同季节 SNA 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献及主要生成途径均具有差异性. 京津冀及珠三角地区夏季霾污染期间 SNA 浓度增长以 SO_4^{2-} 为主,其增幅

远大于 NO_3^- ^[9,10]; 而四川盆地冬季霾污染期间 NO_3^- 增幅大于 SO_4^{2-} ^[11]. 一般认为,大气中 NO_3^- 的生成途径主要为日间 NO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 气相反应、夜间 NO_2 与 O_3 反应生成 N_2O_5 并通过非均相水解生成 NO_3^- ^[12]. SO_4^{2-} 的生成途径同样复杂,大致可分为

收稿日期: 2022-11-15; 修订日期: 2023-02-07

基金项目: 湖南省重点研发计划项目 (2022SK2062)

作者简介: 马杰利 (1999~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染成因机制分析, E-mail: 393133400@qq.com

* 通信作者, E-mail: 1157627670@qq.com

SO₂ 的气相氧化、液相氧化以及非均相氧化反应^[9,10,13~17]. 因此反应条件差异如前体物浓度、温度、大气氧化性、气溶胶含水量(AWC)和 pH 值等可能是影响 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 生成机制的重要原因^[18~22].

目前我国有关大气 PM_{2.5} 中二次无机组分特征及生成机制的研究多集中于华北平原、长三角、珠三角和成渝地区等主要区域^[9~11,23~25]. 近年来,长江中游地区特别是两湖(湖南-湖北)盆地秋冬季 PM_{2.5} 浓度和霾污染出现天数受“次盆地”地形、风场、外源传输以及下垫面类型变化影响而呈显著增长趋势^[26,27], 已成为一个新的区域性霾污染区. 两湖盆地重要城市群之一的长株潭城市群秋冬季 PM_{2.5} 污染问题突出,特别是冬季霾污染过程中区域 PM_{2.5} 浓度增幅可达 100.0%~200.0%,但是鲜见聚焦长株潭城市群地区秋冬季 SNA 组分特征、时空分布以及霾污染过程的研究,仅 Tang 等^[28] 在 2013 年对长株潭城市群的 SNA 浓度进行了测定,其二次转化对霾污染过程影响及 SNA 生成机制尚不明晰,亟待深入研究.

为厘清长株潭城市群 PM_{2.5} 中二次无机离子区域性特征及其对霾污染过程的影响差异,本研究基于秋冬季典型月份 PM_{2.5} 连续采样分析,着重探讨:①长株潭城市群秋冬季大气 PM_{2.5} 和 SNA 组分特征及时空分布;②SNA 对冬季霾污染的重要贡献;③二次转化生成对冬季霾污染过程以及秋冬季 SNA 差异特征的影响,以期为长株潭地区冬季霾污染研究及精准防治提供参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究选取长株潭城市群的典型城市站点进行 PM_{2.5} 连续采样. 长沙市选取麓谷高新管委会(麓谷高新)和湖南省环境保护科学研究院(省环科院)两个站点;株洲市选取银海学校(株洲银海)站点;湘潭市选取湘潭市环境监测中心站(湘潭市站)站点. 所有采样点均位于国控点或者国控点附近,周边无高大建筑和明显污染源,能够客观反映和代表长株潭城市群整体的大气污染情况,采样点具体位置如图 1 所示,样品采集信息如表 1 所示.

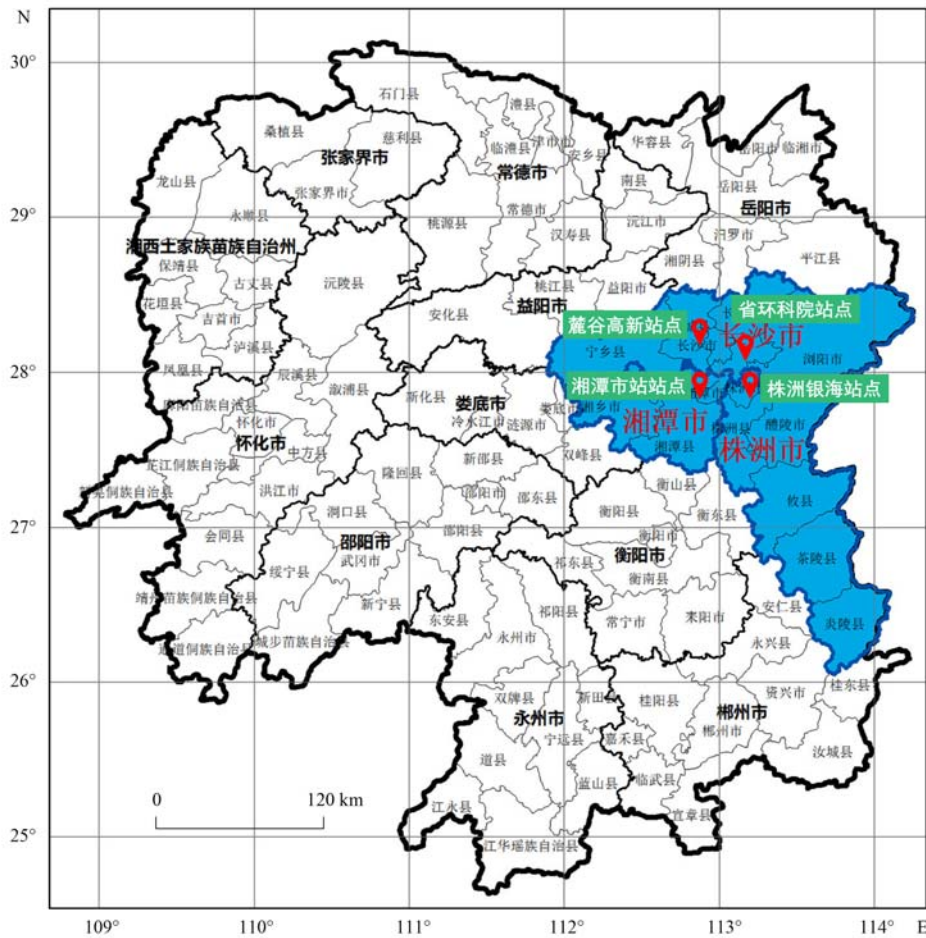


图 1 长株潭城市群采样点位示意

Fig. 1 Sampling sites of PM_{2.5} in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group

表 1 样品采集信息汇总

Table 1 Summary of sample collection information

站点	经纬度	PM _{2.5} 采样日期(年-月)	采样高度/m	有效样品数/个
省环科院	113.03°E, 28.13°N	2020-11 和 2021-01	15	40
麓谷高新	112.90°E, 28.22°N	2020-11 和 2021-01	15	40
株洲银海	113.14°E, 27.84°N	2020-11 和 2021-01	15	40
湘潭市站	112.92°E, 27.84°N	2020-11 和 2021-01	15	40

每个受体采样点位均利用青岛崂应 2050 型智能大气颗粒物采样器进行采样,采样流量控制为 100 L·min⁻¹,采样膜为直径 90 mm 的聚丙烯纤维滤膜.采样时间为 2020 年 11 月 6~25 日以及 2021 年 1 月 8~27 日,每日采样周期从 08:00 持续至次日 07:30 共 23.5 h,共获得有效滤膜样品 160 个,环境空白膜 16 个.同时本研究中涉及到的气象数据(风向、风速、温度、相对湿度)和 6 项污染物(NO₂、SO₂、CO、O₃、PM₁₀、PM_{2.5})浓度数据均来自同点位的自动监测站.

1.2 水溶性离子组分分析

实验采用瑞士万通 883 型离子色谱仪和美国 DIONEX 公司的 ICS-600IC 型离子色谱仪定量分析有机膜中的水溶性离子组分,包括阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)和阳离子(NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺).阴离子分离柱为 Metrosep A Supp 4,保护柱为 Metrosep Guard 4,阴离子抑制器型号为 MSM,使用 1.8 mmol·L⁻¹碳酸钠和 1.7 mmol·L⁻¹碳酸氢钠做淋洗液,流速设置为 1.0 mL·min⁻¹;阳离子分离柱为 DIONEX IonPac CS12A,保护柱为 IonPac CG 12A,阳离子抑制器型号 Dionex-CERS500,淋洗液为甲基磺酸(20 mmol·L⁻¹),流速设置为 1.0 mL·min⁻¹.

1.3 质量控制

采样结束后,从采样器上垂直取出采样头,检查滤膜有无破损和采样边界线是否清晰等情况,确认无误后,取出滤膜放入洁净的滤膜盒中,于 4℃ 条件下密封冷藏保存,并在 20 d 内完成平衡称重分析.水溶性离子测定前,分别使用各个离子对应的标准样品配成标准浓度系列后,绘制标准曲线,各离子的标准曲线相关性系数均达 99.9% 以上,保证标准溶液中各离子的测量误差在 10.0% 以内,阴阳离子的平均相对标准偏差分别为 3.0% 和 4.0%,在仪器达到测试要求时开始进样分析,各离子的重复性测试精度须优于 5.0%. 对每批样品采取空白样品、平行测试等质量控制和质量保证措施.

1.4 气溶胶 pH 值和 AWC 的模拟计算

pH 值是含水气溶胶的一个基本特性,主要由 H⁺ 浓度及离子强度、液态水含量决定,目前计算气

溶胶酸度的主流方法为基于化学热力学模型的原位酸度法^[29~31].本研究利用 ISORROPIA-II 热力学模型模拟计算气溶胶液态水含量(aerosol water content, AWC)以及气溶胶 pH 值.该模型对 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、Cl⁻、K⁺、Na⁺、Mg²⁺、H₂O 气溶胶体系的计算方法有两种,分别为正向模式和反向模式,已有研究通过敏感性实验证明正向模式对于气溶胶酸度的计算方法要优于反向模式^[32],因此本研究采用正向模式来计算气溶胶酸度.气溶胶 pH 值的计算公式如下:

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{1000H_{\text{air}}^{+}}{\text{AWC}} \quad (1)$$

式中, H_{air}⁺ 为大气气溶胶中自由 H⁺ 的浓度(nmol·m⁻³); AWC 为颗粒物液态水量(μg·m⁻³).

2 结果与讨论

2.1 长株潭城市群秋冬季 PM_{2.5}中 SNA 的组分特征及时空分布差异

图 2 为秋冬季采样期间长株潭城市群不同站点的 PM_{2.5}及 SNA 浓度变化.从季节分布来看,秋季 SNA 各组分的浓度平均值为: NO₃⁻ [(7.9 ± 4.8) μg·m⁻³] > SO₄²⁻ [(5.2 ± 2.5) μg·m⁻³] > NH₄⁺ [(4.1 ± 2.2) μg·m⁻³],在 PM_{2.5}中的占比分别为 17.6%、11.6% 和 9.2%;冬季 SNA 各组分的浓度平均值为: NO₃⁻ [(17.1 ± 10.5) μg·m⁻³] > NH₄⁺ [(7.8 ± 5.2) μg·m⁻³] > SO₄²⁻ [(7.2 ± 4.2) μg·m⁻³],在 PM_{2.5}中的占比分别为 21.2%、9.6% 和 8.8%.整体来看,长株潭城市群冬季 ρ(SNA)/ρ(PM_{2.5})、ρ(NO₃⁻)/ρ(PM_{2.5}) 和 ρ(NH₄⁺)/ρ(PM_{2.5}) 均高于秋季,仅冬季 ρ(SO₄²⁻)/ρ(PM_{2.5}) 较秋季有所下降.这表明长株潭城市群冬季 PM_{2.5}受 SNA 生成的影响更为显著,特别是在冬季霾污染期间,ρ(SO₄²⁻)/ρ(PM_{2.5})、ρ(NO₃⁻)/ρ(PM_{2.5}) 和 ρ(NH₄⁺)/ρ(PM_{2.5}) 最高可达 9.9%、29.3% 和 11.9%.

从空间分布来看,秋季 NH₄⁺ 浓度排序为:麓谷高新(4.7 μg·m⁻³) > 湘潭市站(4.2 μg·m⁻³) > 省环科院(4.1 μg·m⁻³) > 株洲银海(3.4 μg·m⁻³),冬

季为:麓谷高新 ($8.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 株洲银海 ($8.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 湘潭市站 ($7.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 省环科院 ($7.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 秋冬季麓谷高新站点的 NH_4^+ 浓度均为最高. 由于大气中的 NH_3 往往与 NH_4^+ 具有较好的一致性, 麓谷高新站点的高 NH_4^+ 浓度可能与当地密集的工业企业排放的 NH_3 有关, 另外在该站点周边的主干道有大量柴油车通行, 目前国 V 及以上排放标准的柴油车都装备有尿素罐, 同样也会造成较多的 NH_3 排放^[33]. 而省环科院和株洲银海站点秋季 NH_4^+ 浓度相对较低, 原因可能是两个站点周边主要是住宅和商业区, 无较大 NH_3 排放源.

秋季 SO_4^{2-} 浓度排序为: 麓谷高新 ($6.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 省环科院 ($5.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 湘潭市站 ($4.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 株洲银海 ($3.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 冬季为: 麓谷高新 ($7.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 株洲银海 ($7.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) = 湘潭市站 ($7.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 省环科院 ($6.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 秋冬季麓谷高新站点的 SO_4^{2-} 浓度均为最高. 由于大气氧化性以及气溶胶含水量等环境条件均会影响 SO_4^{2-} 的二次转化进而影响其浓度^[11], 由表 2 中 4 个站点的秋冬季 O_3 、 NO_2 、 SO_2 浓度以及气温和相对湿度数据可知, 麓谷高新站点的高 O_3 浓度以及较高的相对湿度均有利于 SO_4^{2-} 的生成. 同

时麓谷高新站点附近的密集工业企业排放的大量金属粒子也可能会促进 SO_4^{2-} 的非均相生成. 值得注意的是, 冬季株洲银海和湘潭市站站点的 O_3 浓度均低于麓谷高新站点, 但其 SO_4^{2-} 浓度却与麓谷高新站点十分相近, 这可能是由于冬季两个站点的相对湿度远高于麓谷高新站点.

秋季 NO_3^- 浓度排序为: 麓谷高新 ($8.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 省环科院 ($8.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 湘潭市站 ($7.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 株洲银海 ($6.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 冬季为: 麓谷高新 ($18.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 株洲银海 ($17.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 湘潭市站 ($17.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) > 省环科院 ($14.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 秋冬季麓谷高新站点的 NO_3^- 浓度均为最高. 由于 NO_3^- 的氧化生成与大气氧化性直接相关^[34], 白天大气中 $\cdot\text{OH}$ 浓度决定了 NO_2 氧化生成 HNO_3 的速率, 而 $\cdot\text{OH}$ 往往与 O_3 的浓度具有较好的一致性, 夜晚 NO_2 通过与 O_3 反应转化生成 NO_3^- , 因此麓谷高新站的高浓度 NO_3^- 与其较高的大气氧化性直接相关. 同时麓谷高新站点大气中较高浓度的 NH_3 也会大大促进酸性气体转变成颗粒相的无机离子. 另外, 麓谷高新站点的平均气温处于所有站点最低, 由于 NO_3^- 易分解挥发, 因此较低的气温也利于 NO_3^- 在颗粒相累积.

表 2 2020 年和 2021 年长株潭城市群秋冬季 O_3 、 NO_2 、 SO_2 浓度以及气温、相对湿度数据
Table 2 O_3 , NO_2 , SO_2 concentrations, temperature, and relative humidity data in autumn and winter of Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group in 2020 and 2021

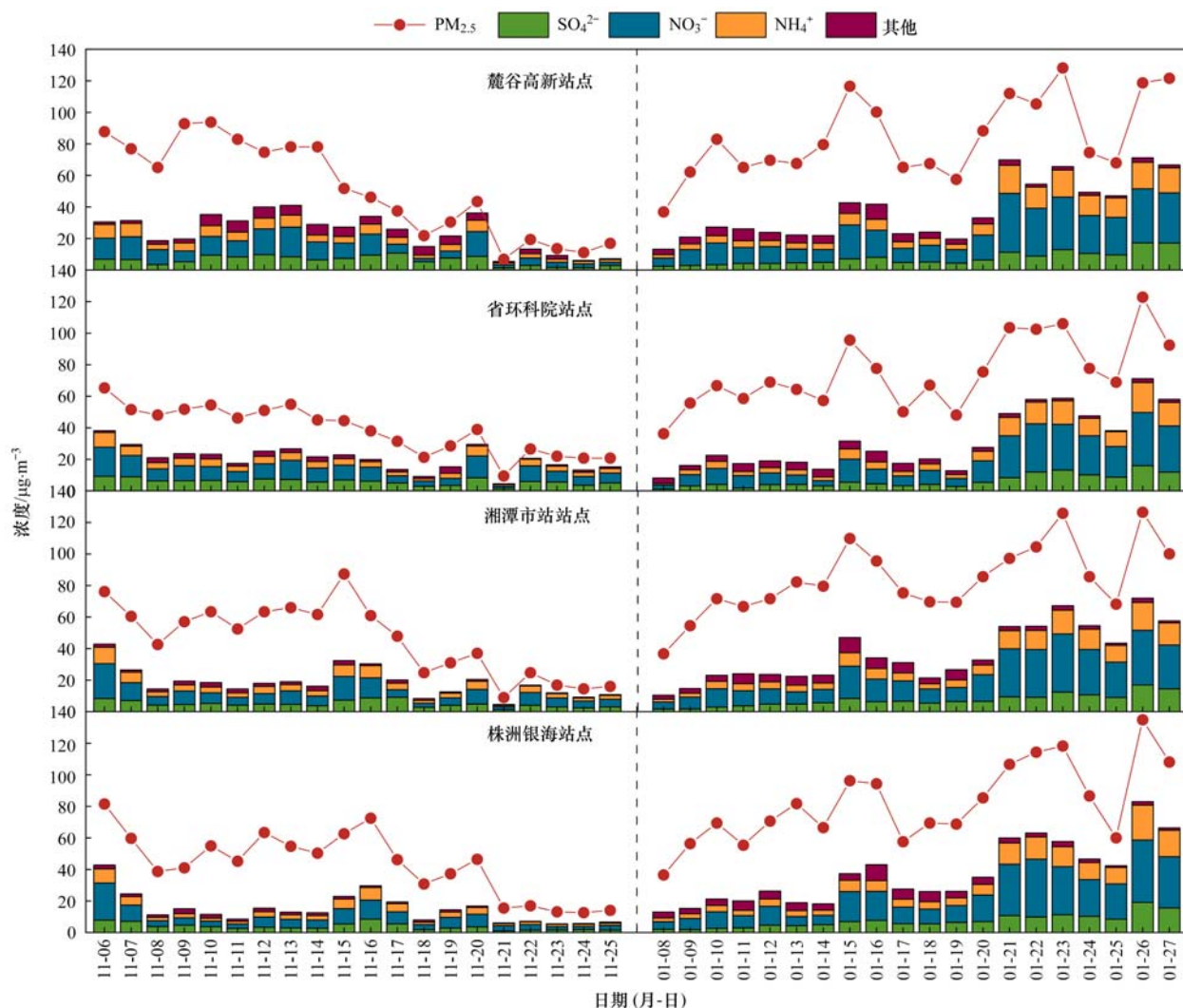
季节	站点名称	$\rho(\text{O}_3)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{NO}_2)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{SO}_2)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	气温/ $^{\circ}\text{C}$	相对湿度/%
冬季	麓谷高新	63.2	43.2	6.5	7.8	53.5
	省环科院	62.6	45.7	8.5	8.4	48.8
	株洲银海	57.4	50.4	7.7	8.7	68.2
	湘潭市站	55.4	49.2	10.4	8.1	65.1
秋季	麓谷高新	89.2	35.8	6.6	15.0	68.2
	省环科院	80.7	30.2	6.2	15.8	62.4
	株洲银海	76.0	41.5	10.1	16.3	70.8
	湘潭市站	62.8	48.8	6.9	15.9	76.9

2.2 SNA 对霾污染的重要贡献

在本次采样观测过程中, 冬季 4 个站点均在同一时段(2021 年 1 月 19 ~ 25 日)观测到一次完整的霾污染形成过程. 2021 年 1 月 19 ~ 23 日, 麓谷高新、省环科院、株洲银海和湘潭市站站点的 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 分别从 57.5、48.1、68.7 和 69.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 持续上升至峰值 128.1、106.0、118.2 和 125.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 1 月 24 日 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 开始下降并于 1 月 25 日降至 75.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下, 因此本研究将 1 月 19 日 [$\rho(\text{PM}_{2.5}) \leq 75.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 时段划分为“清洁阶段”、将 1 月 20 ~ 23 日划分 [$\rho(\text{PM}_{2.5}) > 75.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 为“污染阶段”、将 1 月 24 ~ 25 日 ($\text{PM}_{2.5}$ 浓度开始下降) 划分为“消散阶段”. 长株潭城市群

冬季霾污染过程中的相关数据如表 3 所示.

从霾污染过程的 SNA 浓度变化来看, 4 个站点的 SNA 浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度变化一致, 均呈现先升高后降低的趋势并于“污染阶段”达到浓度峰值(表 3). $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 在麓谷高新站点分别从“清洁阶段”的 4.4、8.6 和 3.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 上升至“污染阶段”的 9.9、29.2 和 13.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 再下降至“消散阶段”的 9.7、24.0 和 12.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 在省环科院站点分别从“清洁阶段”的 2.9、5.0 和 2.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 上升至“污染阶段”的 9.8、24.9 和 11.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 再下降至“消散阶段”的 9.4、22.1 和 10.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 株洲银海站点分别从“清洁阶段”的 6.4、10.7 和 4.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 上升至“污染阶段”的

图2 长株潭城市群采样期间 PM_{2.5} 和 SNA 各组分浓度变化Fig. 2 Variations in PM_{2.5} and SNA concentration during sampling period in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group

9.8、29.1 和 11.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 再下降至“消散阶段”的 9.4、22.8 和 10.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 湘潭市站站点分别从“清洁阶段”的 6.5、8.9 和 4.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 上升至“污染阶段”的 9.4、28.6 和 11.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 再下降至“消散阶段”的 9.3、25.6 和 11.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。在本次霾污染过程中 4 个站点“污染阶段”的 SNA、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度增量分别占 PM_{2.5} 浓度增量的 67.2%~71.4%、37.3%~48.6%、7.2%~12.9% 和 15.6%~19.8%, 这表明 SNA 浓度大幅度上升特别是 NO_3^- 浓度的大幅度上升是导致本次霾污染发生的主要因素。

值得注意的是, 在“消散阶段”中, SNA 浓度削减量在 PM_{2.5} 浓度削减量中占比仅为 11.1%~23.8%, 远小于“污染阶段”的增量占比, 这可能表明 SNA 浓度的下降并不是导致本次霾污染过程消散的主要原因。同时由于 4 个站点的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度平均降幅 (4.1%~21.6%) 均远低于前体物 SO_2 和 NO_2 浓度的平均降幅 (28.3%~62.4%), 其中

SO_4^{2-} 浓度降幅仅为 1.1%~4.1%, 因此“消散阶段”的 SNA 浓度下降可能并不是由于二次转化反应减弱, 而是由于 4 个站点在“消散阶段”较高的平均风速以及增幅为 44.2% 的大气边界层高度变化 (数据来源于 <https://cds.climate.copernicus.eu/#!/home>), 有利的大气扩散条件使得区域 PM_{2.5} 浓度快速下降, 而此时 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 可能仍存在二次转化生成, 从而导致其浓度降幅较低。

2.3 二次转化分析

2.3.1 二次转化对霾污染过程的影响

大气中气态 SO_2 、 NO_2 向 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的二次转化程度通常用硫氧化率 (SOR) 和氮氧化率 (NOR) 来表示^[35]。正四价含硫化合物 S(IV) 的氧化反应类型可分为气相氧化、液相氧化和非均相氧化^[36]。有研究表明^[10], 在一般的大气氧化条件下, 仅考虑 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用, SO_2 的大气寿命约为一周, 而在夏季大气氧化性增强时, SO_2 的气相反应是 H_2SO_4 气溶胶和 SO_4^{2-} 的主要来源^[37~44]。由于长株

表 3 长株潭城市群冬季霾污染过程的相关数据

Table 3 Relevant data of winter haze pollution process in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group

站点	霾污染阶段	$\rho(\text{PM}_{2.5})$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{O}_3)$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{NO}_2)$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{NO}_3^-)$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{SO}_2)$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho(\text{NH}_4^+)$ $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	风速 $/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	相对湿度/%	温度 $/^\circ\text{C}$	大气边界层 高度/m
麓谷高新站点	清洁阶段	49.0	100.0	43.0	8.6	10.0	4.4	3.5	2.3	31.4	11.0	273.3
	污染阶段	101.5	45.8	48.3	29.2	5.0	9.9	13.9	1.9	69.8	8.9	262.3
	消散阶段	82.5	39.5	29.0	24.0	2.0	9.7	12.6	3.1	82.5	7.2	378.2
省环科院站点	清洁阶段	43.0	98.0	36.0	5.0	12.0	2.9	2.6	2.1	29.8	10.8	273.3
	污染阶段	96.3	53.0	46.0	24.9	7.0	9.8	11.6	1.7	63.4	9.8	262.3
	消散阶段	70.5	38.5	33.0	22.1	3.5	9.4	10.3	2.4	75.3	8.3	378.2
株洲银海站点	清洁阶段	51.0	99.0	46.0	10.7	10.0	6.4	4.9	0.1	55.5	10.5	273.3
	污染阶段	92.3	38.3	57.5	29.1	7.3	9.8	11.8	0.1	81.1	10.3	262.3
	消散阶段	65.0	43.5	40.5	22.8	5.0	9.4	10.6	0.3	90.1	9.6	378.2
湘潭市站点	清洁阶段	57.0	89.0	59.0	8.9	17.0	6.5	4.9	0.2	54.2	9.7	273.3
	污染阶段	97.5	43.3	55.8	28.6	9.3	9.4	11.2	0.9	76.9	9.8	262.3
	消散阶段	76.5	36.0	38.0	25.6	3.5	9.3	11.8	1.9	88.1	8.6	378.2

潭城市群地区秋冬季温度较低(平均气温 $< 15^\circ\text{C}$)、且往往光照强度较弱,因此 $\cdot\text{OH}$ 气相氧化 SO_2 生成 SO_4^{2-} 的贡献可能不显著,而长株潭城市群秋冬季平均相对湿度均 $> 50.0\%$ (冬季高达 81.0%),因此 SO_2 的液相反应及非均相反应可能是长株潭城市群冬季 SO_4^{2-} 的主要生成途径;而 NO_3^- 的主要生成途径为:白天 NO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 在大气中通过气相氧化反应生成 NO_3^- ,夜晚 NO_2 则是与 O_3 反应生成 N_2O_5 并通过非均相水解反应生成 NO_3^- . 因此 NO_3^- 的生成速率往往受 $\cdot\text{OH}$ 与气溶胶含水量 (AWC) 的影响,同时低温也可以抑制 NO_3^- 的分解,从而使得其在颗粒相中累积.

在本次霾污染过程中,4 个站点的 SOR 和 NOR 均在“清洁阶段”最低,之后逐渐升高并于“消散阶段”达到最大值,由于站点间的 SOR 和 NOR 的变化趋势一致,因此利用区域数据来分析霾污染过程的 3 个阶段的 SOR 和 NOR 变化.长株潭城市群冬季霾污染 3 个阶段中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度及 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比变化如图 3 所示.

在长株潭城市群霾污染过程的“清洁阶段”,SOR 和 NOR 分别为 0.2 和 0.1,此时二次转化反应较弱, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 仅为 $5.0\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $8.3\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 8.2% 和 13.6% .虽然该阶段 $\text{PM}_{2.5}$ 以及 SNA 浓度还未大幅度上升,但是大气中 NO_2 和 SO_2 浓度已出现累积趋势,同时较高的 O_3 浓度使得大气氧化性显著增强,而由于此时大气相对湿度较低,气溶胶含水量 (AWC) 也处于低值 (仅为 $2.5\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),暂时抑制了 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的液相氧化,从而使得 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 、SOR 和 NOR 较低;而到“污染阶段”,SOR 和 NOR 上升至 0.5 和 0.3,此时二次转化反应已显著增强,同时 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 、

$\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 也分别上升至 $9.7\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $28.0\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 9.2% 和 26.6% .原因可能在于 AWC 的大幅度上升,从“清洁阶段”的 $2.5\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 上升至 $64.6\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,从而更有利于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的非均相生成.在本阶段中,受长株潭地区大气污染应急响应政策的影响,大量工业企业停产导致 SO_2 排放量及浓度均显著降低,而市内道路机动车依旧在排放大量的 NO_2 并受“静稳高湿”的不利气象条件影响, NO_2 浓度累积上升;“消散阶段”的 SOR 上升至 0.7,而 NOR 仍旧保持为 0.3,该阶段 SO_4^{2-} 的二次转化反应进一步加强,这可能是由于 AWC 升高至 $88.3\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 并使得非均相转化得到进一步增强,这在图 4 显示的 NOR、SOR 与 AWC 相关性分析中可以得到验证,在冬季,长株潭城市群的 SOR 和 NOR 均与 AWC 呈显著正相关,而且随着 AWC 浓度升高,SOR 以及 NOR 上升速率逐渐减缓.同时 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 开始下降至 $9.6\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $23.6\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,由于该阶段的二次转化依旧显著,因此 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 的下降可能是由于大气边界层高度的增加,扩散条件有利.“消散阶段”的 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 进一步上升至 13.2% 和 32.1% ,这可能是与区域采取大气管控措施相关,使得一次排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献快速降低,但无法快速降低二次污染物浓度,从而导致二次污染物在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比进一步增加.值得注意的是,在本次霾污染过程中,SOR 均高于 NOR,这可能表明 SO_4^{2-} 的二次转化生成主要受 AWC 浓度影响,而 NO_3^- 的二次转化生成可能还受其他因素影响,由于此次霾污染过程 3 个阶段的 O_3 浓度逐步递减,因此较低的 O_3 浓度可能是制约 NOR 上升的主要原因.

在本次霾污染过程中, NH_4^+ 浓度及在 $\text{PM}_{2.5}$ 中

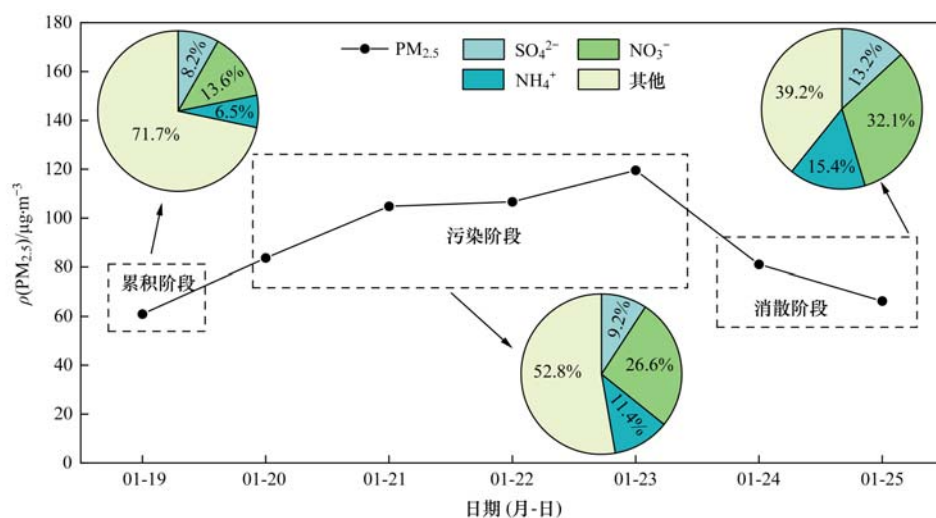


图3 长株潭城市群冬季霾污染过程的3个阶段中 PM_{2.5} 浓度及 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 在 PM_{2.5} 中的占比变化

Fig. 3 PM_{2.5} concentration and the changes in the proportion of SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ in PM_{2.5} during three stages of winter haze pollution in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group

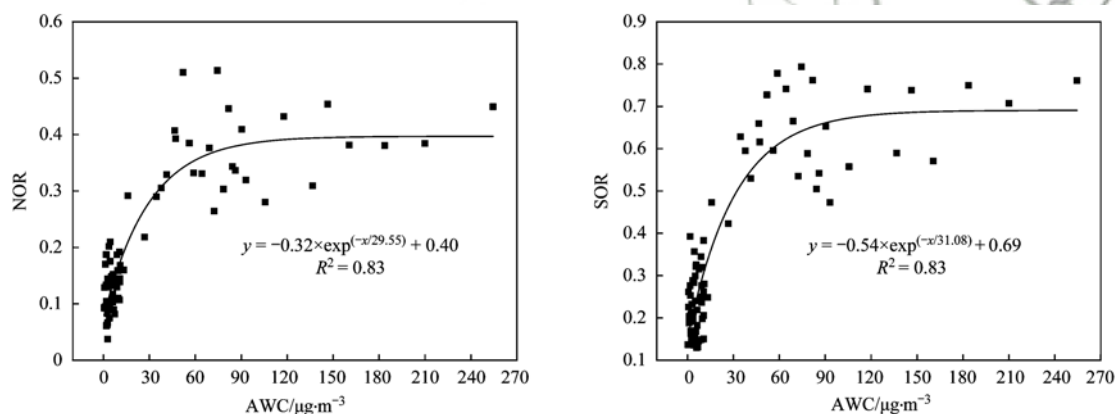


图4 长株潭城市群冬季 NOR、SOR 与 AWC 的相关性

Fig. 4 Correlation around NOR, SOR, and AWC in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group in winter

的占比与 SOR 和 NOR 的变化基本一致,这表明 NH₄⁺ 浓度上升有利于颗粒相 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的生成. 同时长株潭城市群地区的 SOR 远高于 NOR,但是 SO₄²⁻ 浓度却远低于 NO₃⁻ 浓度,这可能是由于较低的 SO₂ 浓度所导致的. 与 Tang 等^[28] 的研究相比,2014 年长株潭城市群冬季霾污染过程中 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 峰值可达 30.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho(\text{SO}_2)$ 平均值为 31.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 而本研究中,长株潭城市群冬季霾污染过程中 $\rho(\text{SO}_2)$ 平均值仅为 6.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 因此低浓度的 SO₂ 可能是导致本次长株潭城市群霾污染过程中 SO₄²⁻ 浓度远低于 NO₃⁻ 浓度的主要原因.

2.3.2 二次转化对长株潭城市群秋冬季 SNA 差异影响

长株潭城市群的 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+)/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 在秋季和冬季分别为 11.6%、8.8%、17.6% 和 21.1%、9.2%、9.6%,冬季 SOR(0.4 ± 0.2) 和 NOR(0.2 ± 0.1) 均

高于秋季(0.3 ± 0.07 和 0.1 ± 0.06). 基于图 5 中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度与 NO₂ 和 SO₂ 浓度无显著的线性相关性,表明 SNA 中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 占比差异不仅仅与 SO₂ 和 NO₂ 等前体物的浓度相关,其生成还受其他因素影响.

根据 ISORROPIA-II 热力学模型结果,长株潭城市群秋冬季大气气溶胶整体呈强酸性,秋季和冬季气溶胶 pH 分别为 2.8 ± 0.8 和 4.4 ± 1.3; 秋季和冬季 AWC 分别为 (13.6 ± 16.6) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 (31.7 ± 47.5) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,在冬季霾污染中气溶胶的 AWC 可急剧上升至 102.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Pathak 等^[45] 和 Wang 等^[46] 的研究表明,NO₃⁻ 的生成途径不仅有气相、非均相水解反应,还存在气态 HNO₃ 与颗粒态 NO₃⁻ 的气粒分配反应,Guo 等^[40] 研究中的 NO₃⁻ 半挥发态 S 曲线表明,气溶胶 pH 值与 NO₃⁻ 在颗粒相中的沉积率呈正比,因此以 $\varepsilon(\text{NO}_3^-)$ 来反映 NO₃⁻ 在颗粒相中的占比,计算式可

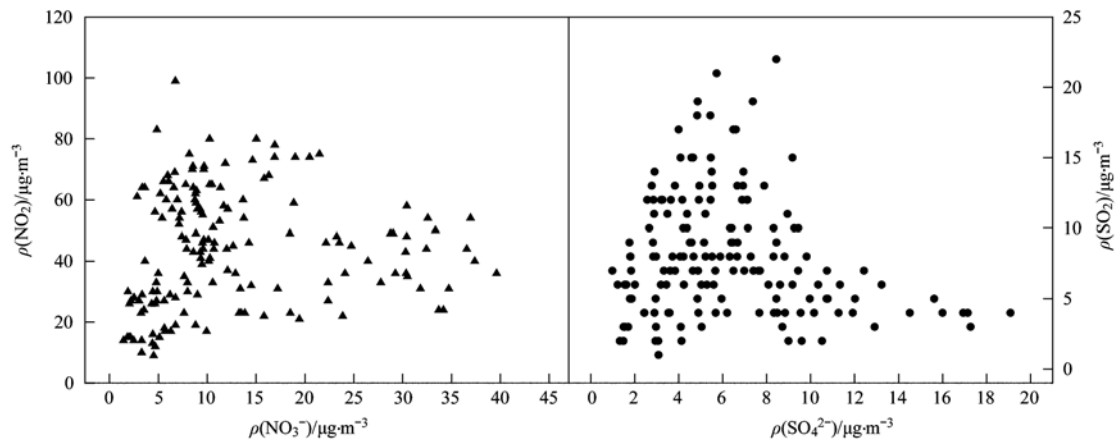


图5 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度与 SO_2 和 NO_2 浓度的散点图

Fig. 5 Scatter plot of SO_4^{2-} , NO_3^- concentration and SO_2 , NO_2 concentration

简化为:

$$\varepsilon(\text{NO}_3^-) = n(\text{NO}_3^-) / [n(\text{NO}_3^-) + n(\text{HNO}_3)] \quad (2)$$

式中, $n(\text{NO}_3^-)$ 和 $n(\text{HNO}_3)$ 分别为气溶胶中 NO_3^- 和气相中 HNO_3 的物质的量 (mol).

2020 年和 2021 年长株潭城市群秋季和冬季 $\varepsilon(\text{NO}_3^-)$ 分别为 $(75.0 \pm 16.0)\%$ 和 $(96.0 \pm 7.0)\%$. 这与 Song 等^[42] 在北京冬季气溶胶 pH 为 4.2 的环境中计算的 $\varepsilon(\text{NO}_3^-) = 99.0\%$ 基本一致, 表明长株潭城市群冬季气态 HNO_3 基本上均转化为颗粒态 NO_3^- , 而秋季则由于较低的 pH 值使得部分颗粒态 NO_3^- 分解为气态 HNO_3 . 值得注意的是, 图 6 中显示 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 与气溶胶 pH 值并无显著正相关性, 这可能表明还有其他因素对 NO_3^- 生成的影响远远大于气溶胶 pH 值. 而图 7 中显示 NO_3^- 浓度与 AWC 呈较显著的正相关, 这可能是由于 AWC 的升高促进 N_2O_5 的非均相水解反应从而生成大量的 NO_3^- , 当长株潭城市群冬季霾污染中 AWC 上升至峰值 $102.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, NO_3^- 浓度的增幅达 291.3%. 这也表明在高 AWC 浓度条件下区域 NO_3^-

的生成主要以非均相反应为主. 因此长株潭城市群地区冬季的高 AWC 浓度是导致 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 值和 NOR 高于秋季的主要原因.

SO_4^{2-} 的液相生成途径十分复杂, 基于前人的研究^[19,39,43,44,46], 当气溶胶 pH < 3 时, 金属 (TMI) 催化条件下正四价含硫化合物 S(IV) 反应生成 SO_4^{2-} 是主要途径; 当 pH 处于 3~7 区间时, S(IV) 氧化过程以 H_2O_2 和 NO_2 途径为主; 当 pH > 7 时, O_3 氧化 S(IV) 途径占据主导. 由此推断, 受气溶胶 pH 值影响, 长株潭城市群秋冬季 SO_4^{2-} 的主要生成途径可能以 H_2O_2 和 NO_2 液相氧化为主. 此外, 根据 Wang 等^[43] 研究表明, 只有在具有较高的气溶胶 pH 值 (> 5.5) 以及高 AWC 含量的条件下, NO_2 以及 HONO 才可以快速液相氧化 SO_2 生成 SO_4^{2-} . 同时有研究表明^[39], 在涉及 TMI、 NO_2 以及 HONO 液相氧化 SO_2 的反应途径中, SO_4^{2-} 的生成速率强烈依赖于气溶胶 pH 值, 即 pH 变化 1 个单位会导致 SO_4^{2-} 的生成速率变化 1~2 个数量级. 而在本研究中, 当气溶胶 pH 值变化 1 个单位时, SO_4^{2-} 浓度的变化幅度小于 5.0%, 而在 H_2O_2 氧化 S(IV) 的途径中, SO_4^{2-}

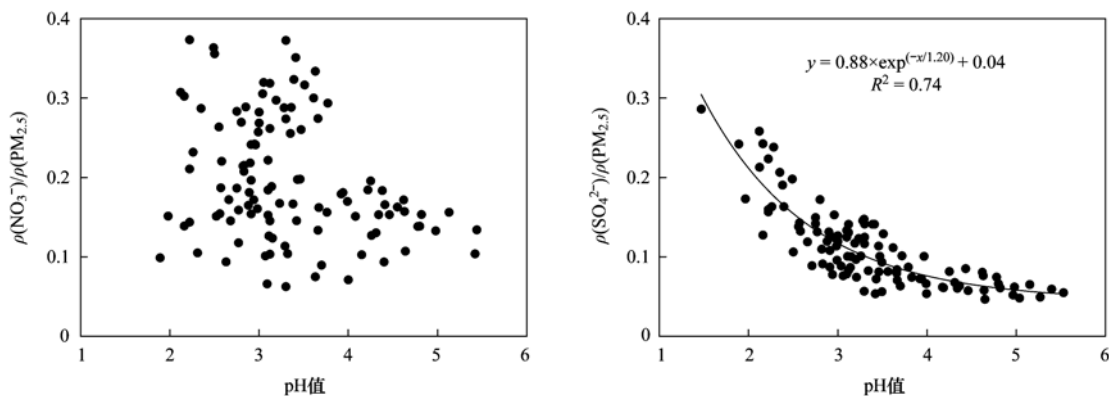


图6 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 与气溶胶 pH 值的相关性

Fig. 6 Correlation among $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{PM}_{2.5})$, $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})$, and aerosol pH-value

的生成速率不随 pH 值的变化而变化,其值均保持在 $10^{-1} \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$ 左右^[39,43,44]. 因此基于气溶胶 pH 值的限制影响以及 SO_4^{2-} 的生成速率变化,可推测出长株潭城市群秋冬季 SO_4^{2-} 的主要生成途径可能为 H_2O_2 液相氧化 SO_2 生成 SO_4^{2-} .

值得注意的是,虽然长株潭城市群冬季 SO_4^{2-} 浓度较秋季增长 38.2%,这是由于冬季较高的 AWC

更利于 SO_4^{2-} 的液相生成(图 7)并使得冬季 SOR 高于秋季,但是受低浓度 SO_2 限制使得冬季 SO_4^{2-} 浓度增幅要远小于 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度增幅,因此使得秋季的 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 大于冬季. 同时图 6 中显示 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 与 pH 值呈显著负相关,这可能是导致秋冬季 pH 值差异性的主要原因,进而影响 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的二次转化生成.

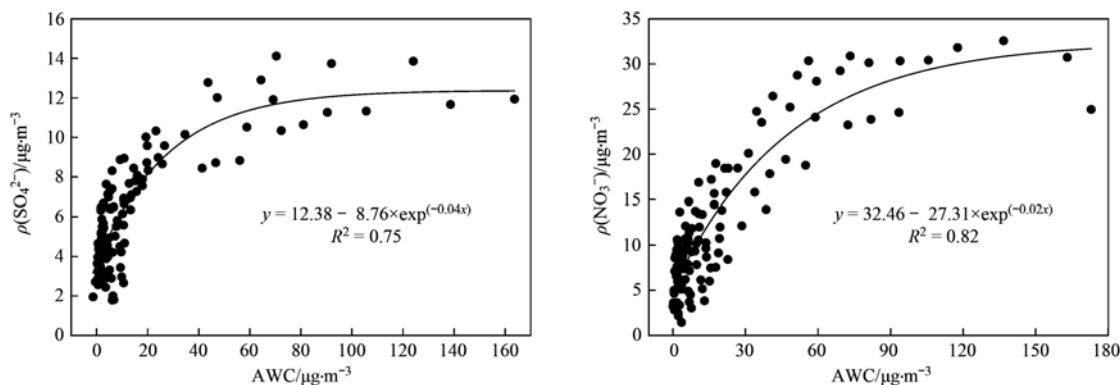


图 7 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度与 AWC 的相关性

Fig. 7 Correlation between SO_4^{2-} , NO_3^- concentration and AWC

3 结论

(1)长株潭城市群秋季和冬季 SNA 各组分浓度平均值为: NO_3^- [$(7.9 \pm 4.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$], SO_4^{2-} [$(5.2 \pm 2.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$], NH_4^+ [$(4.1 \pm 2.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] 和 NO_3^- [$(17.1 \pm 10.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$], NH_4^+ [$(7.8 \pm 5.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$], SO_4^{2-} [$(7.2 \pm 4.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]. 秋冬季麓谷高新站的高 NH_4^+ 可能与当地密集的工业企业以及大量装有尿素罐的柴油货车通行排放的 NH_3 有关,同时较高的 O_3 浓度、 NH_3 浓度、相对湿度以及较低的气温则导致该站点 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度高于其他站点.

(2)长株潭城市群冬季霾污染过程中 4 个站点“污染阶段”的 SNA、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度增量分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度增量的 67.2%~71.4%、37.3%~48.6%、7.2%~12.9% 和 15.6%~19.8%,因此 SNA 浓度大幅度上升(特别是 NO_3^- 浓度的大幅度上升)是导致本次霾污染发生的主要原因.

(3)AWC 大幅度上升是导致长株潭城市群冬季霾污染过程中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 快速二次转化的主要原因,同时不利气象条件叠加导致污染物的本地累积. 而本次霾污染的消散并不是由于二次转化减弱,而是一次排放的削减以及利好气象条件的形成. 在霾污染过程中不断降低的 O_3 浓度也限制了 NO_3^- 的二次转化使得 NOR 低于 SOR,而低 SO_2 浓度可能是导致冬季霾污染过程中 SO_4^{2-} 浓度远低于 NO_3^-

浓度的主要原因.

(4)长株潭城市群冬季的高 AWC 浓度是导致 $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 和 NOR 高于秋季的主要原因,同时高 AWC 浓度条件下区域 NO_3^- 的生成主要以非均相反应为主. 而受气溶胶 pH 值与生成速率影响, H_2O_2 液相氧化 SO_2 是长株潭城市群秋冬季 SO_4^{2-} 的主要生成途径,因此冬季的高 AWC 浓度使得 SOR 高于秋季,同时受 SO_2 浓度限制影响使得冬季 SO_4^{2-} 浓度增幅要远小于 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度增幅,因此秋季 $\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{PM}_{2.5})$ 大于冬季.

参考文献:

- [1] Shi G Q, Liu J X, Zhong X N. Spatial and temporal variations of $\text{PM}_{2.5}$ concentrations in Chinese cities during 2015-2019[J]. International Journal of Environmental Health Research, 2022, 32(12): 2695-2707.
- [2] Zhu M L, Guo J Y, Zhou Y Y, et al. Exploring the spatiotemporal evolution and socioeconomic determinants of $\text{PM}_{2.5}$ distribution and its hierarchical management policies in 366 Chinese cities[J]. Frontiers in Public Health, 2022, 10, doi: 10.3389/fpubh.2022.843862.
- [3] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521): 218-222.
- [4] 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.
- [5] Wang Y H, Wang Y S, Wang L L, et al. Increased inorganic aerosol fraction contributes to air pollution and haze in China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, 19(9): 5881-5888.
- [6] Li H Y, Zhang Q, Zheng B, et al. Nitrate-driven urban haze pollution during summertime over the North China Plain[J].

- Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(8): 5293-5306.
- [7] Cheng Z, Luo L N, Wang S X, *et al.* Status and characteristics of ambient PM_{2.5} pollution in global megacities[J]. Environment International, 2016, **89-90**: 212-221.
- [8] 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.
- [9] Wang Y C, Chen J, Wang Q Y, *et al.* Increased secondary aerosol contribution and possible processing on polluted winter days in China[J]. Environment International, 2019, **127**: 78-84.
- [10] 谢郁宁. 长江三角洲西部地区细颗粒硫酸盐变化特征及形成机制研究[D]. 南京: 南京大学, 2017.
- Xie Y N. Study on the characteristics and formation mechanisms of fine particulate sulfate in western Yangtze River Delta, China [D]. Nanjing: Nanjing University, 2017.
- [11] Tian M, Liu Y, Yang F M, *et al.* Increasing importance of nitrate formation for heavy aerosol pollution in two megacities in Sichuan Basin, southwest China[J]. Environmental Pollution, 2019, **250**: 898-905.
- [12] Alexander B, Hastings M G, Allman D J, *et al.* Quantifying atmospheric nitrate formation pathways based on a global model of the oxygen isotopic composition ($\Delta^{17}\text{O}$) of atmospheric nitrate [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**(14): 5043-5056.
- [13] Qiao B Q, Chen Y, Tian M, *et al.* Characterization of water soluble inorganic ions and their evolution processes during PM_{2.5} pollution episodes in a small city in southwest China[J]. Science of the Total Environment, 2019, **650**: 2605-2613.
- [14] 刘文彬, 王宇骏, 黄祖照, 等. 广州市冬季PM_{2.5}污染过程二次水溶性无机离子组分特征[J]. 环境监测管理与技术, 2017, **29**(4): 65-68.
- Liu W B, Wang Y J, Huang Z Z, *et al.* Characteristic of the secondary water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} during the winter pollution episode in Guangzhou [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2017, **29**(4): 65-68.
- [15] Xie Y N, Ding A J, Nie W, *et al.* Enhanced sulfate formation by nitrogen dioxide: implications from in situ observations at the SORPES station [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2015, **120**(24): 12679-12694.
- [16] Liang F C, Xiao Q Y, Huang K Y, *et al.* The 17-y spatiotemporal trend of PM_{2.5} and its mortality burden in China [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, **117**(41): 25601-25608.
- [17] Kong L D, Du C T, Zhanakova A, *et al.* Trends in heterogeneous aqueous reaction in continuous haze episodes in suburban Shanghai: an in-depth case study[J]. Science of the Total Environment, 2018, **634**: 1192-1204.
- [18] Li X, Bei N, Hu B, *et al.* Mitigating NO_x emissions does not help alleviate wintertime particulate pollution in Beijing-Tianjin-Hebei, China[J]. Environmental Pollution, 2021, **279**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116931.
- [19] Zhang Q, Zheng Y X, Tong D, *et al.* Drivers of improved PM_{2.5} air quality in China from 2013 to 2017[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, **116**(49): 24463-24469.
- [20] Zhang T, Shen Z X, Su H, *et al.* Effects of aerosol water content on the formation of secondary inorganic aerosol during a winter heavy PM_{2.5} pollution episode in Xi'an, China[J]. Atmospheric Environment, 2021, **252**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118304.
- [21] Kang Y N, Liu M X, Song Y, *et al.* High-resolution ammonia emissions inventories in China from 1980 to 2012 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(4): 2043-2058.
- [22] Su J, Zhao P S, Ding J, *et al.* Insights into measurements of water-soluble ions in PM_{2.5} and their gaseous precursors in Beijing[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, **102**: 123-137.
- [23] 冯小琼, 陈军辉, 尹寒梅, 等. 成都市冬季3次灰霾污染过程特征及成因分析[J]. 环境科学, 2020, **41**(10): 4382-4391.
- Feng X Q, Chen J H, Yin H M, *et al.* Characteristics and formation mechanism of three haze pollution processes in Chengdu in winter[J]. Environmental Science, 2020, **41**(10): 4382-4391.
- [24] 王曼婷, 朱彬, 王红磊, 等. 长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(7): 2337-2345.
- Wang M T, Zhu B, Wang H L, *et al.* Composition and regional characteristics of atmosphere aerosol and its water soluble ions over the Yangtze River Delta Region in a winter haze period[J]. Environmental Science, 2015, **36**(7): 2337-2345.
- [25] 钱骏, 冯小琼, 陈军辉, 等. 四川盆地典型城市PM_{2.5}污染过程组分特征和来源解析[J]. 环境科学学报, 2021, **41**(11): 4366-4376.
- Qian J, Feng X Q, Chen J H, *et al.* Composition characteristics and source apportionment of PM_{2.5} pollution process in typical cities in the Sichuan Basin[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, **41**(11): 4366-4376.
- [26] 张一伟, 赵天良, 胡未央, 等. 两湖盆地襄阳地区PM_{2.5}重污染过程区域传输的观测和模拟分析[J]. 环境科学学报, 2022, **42**(11): 318-329.
- Zhang Y W, Zhao T L, Hu W Y, *et al.* Observation and simulation analysis of regional PM_{2.5} transport in heavy air pollution process in Xiangyang Area over the Twain-Hu Basin [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, **42**(11): 318-329.
- [27] 朱燕, 赵天良, 白永清, 等. 两湖盆地冬季区域大气颗粒物污染特征及独特的风场和下垫面影响[J]. 环境科学, 2021, **42**(10): 4669-4677.
- Zhu Y, Zhao T L, Bai Y Q, *et al.* Characteristics of atmospheric particulate matter pollution and the unique wind and underlying surface impact in the Twain-Hu Basin in winter [J]. Environmental Science, 2021, **42**(10): 4669-4677.
- [28] Tang X B, Chen X H, Tian Y. Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5}-A case study from one year continuous sampling in the Chang-Zhu-Tan urban agglomeration [J]. Atmospheric Pollution Research, 2017, **8**(5): 885-899.
- [29] Zhang Q, Jimenez J L, Worsnop D R, *et al.* A case study of urban particle acidity and its influence on secondary organic aerosol [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(9): 3213-3219.
- [30] Pathak R K, Wu W S, Wang T. Summertime PM_{2.5} ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**(5): 1711-1722.
- [31] Behera S N, Betha R, Liu P, *et al.* A study of diurnal variations of PM_{2.5} acidity and related chemical species using a new thermodynamic equilibrium model [J]. Science of the Total Environment, 2013, **452-453**: 286-295.
- [32] Hennigan C J, Izumi J, Sullivan A P, *et al.* A critical evaluation of proxy methods used to estimate the acidity of atmospheric

- particles[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15** (5): 2775-2790.
- [33] Li S, Liu T Y, Song W, *et al.* Emission factors of ammonia for on-road vehicles in urban areas from a tunnel study in south China with laser-absorption based measurements [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **280**, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2021.116972.
- [34] 周维. 北京硝酸盐的季节变化、垂直分布和夜间生成机制研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.
Zhou W. Seasonal characteristics, vertical distribution and nocturnal formation mechanism of particulate nitrate in Beijing [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [35] 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.
- [36] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [37] Ortiz-Montalvo D L, Häkkinen S A K, Schwiier A N, *et al.* Ammonium addition (and aerosol pH) has a dramatic impact on the volatility and yield of glyoxal secondary organic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(1): 255-262.
- [38] Hung H M, Hoffmann M R. Oxidation of gas-phase SO₂ on the surfaces of acidic microdroplets: implications for sulfate and sulfate radical anion formation in the atmospheric liquid phase [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (23): 13768-13776.
- [39] 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.
- [40] Guo H Y, Sullivan A P, 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] Wang J F, Li J Y, Ye J H, *et al.* Fast sulfate formation from oxidation of SO₂ by NO₂ and HONO observed in Beijing haze [J]. *Nature Communications*, 2020, **11** (1), doi: 10.1038/s41467-020-16683-x.
- [44] Gao J, Shi G L, Zhang Z C, *et al.* Targeting atmospheric oxidants can better reduce sulfate aerosol in China: H₂O₂ aqueous oxidation pathway dominates sulfate formation in haze [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(15): 10608-10618.
- [45] Pathak R K, Wang T, Wu W S. Nighttime enhancement of PM_{2.5} nitrate in ammonia-poor atmospheric conditions in Beijing and Shanghai: plausible contributions of heterogeneous hydrolysis of N₂O₅ and HNO₃ partitioning [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(5): 1183-1191.
- [46] Wang G H, Zhang R Y, Gomez M E, *et al.* Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, **113**(48): 13630-13635.

CONTENTS

Elucidating the Impacts of Meteorology and Emission Changes on Concentrations of Major Air Pollutants in Major Cities in the Yangtze River Delta Region Using a Machine Learning De-weather Method	FU Wen-xing, HUANG Lin, DING Jia-hao, <i>et al.</i> (5879)
Impact of Emission Reduction in Different Sectors on Air Quality and Atmospheric Temperature in Eastern China	LONG Zi-yu, ZHU Jia, LI Ke, <i>et al.</i> (5889)
Analysis of Spatio-temporal Characteristics of Air Quality, Meteorological Impact, and Emission Reduction Effect During the Winter Olympics in Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Areas	HOU Lu, ZHU Yuan-yuan, LIU Bing, <i>et al.</i> (5899)
Emission Trends and Reduction Potential of VOCs from Printing Industry in China	LIANG Xiao-ming, WU Peng-zhen, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> (5915)
Analysis of VOCs Emission Characteristics and Emission Reduction Potential of Typical Industries in Jinan, China	WU Wen-lu, SHAN Chun-yan, ZHAO Jing-lin, <i>et al.</i> (5924)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Lishui Area of Nanjing	RUAN Zhao-yuan, YAN Ou, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (5933)
Spatio-temporal Change in City-level Greenhouse Gas Emissions from Municipal Solid Waste Sector in China During the Last Decade and Its Potential Mitigation	ZHANG Ting-xue, GAO Shu-dan, TENG Xiao, <i>et al.</i> (5946)
Spatiotemporal Distribution Characteristics of Air Pollution and Health Risks in Key Cities of China	TU Pei-yue, YANG Huan, CHEN Lan-zhou, <i>et al.</i> (5954)
Spatial and Temporal Variations in PM ₁ Concentration and its Correlation with AOD in China from 2014 to 2017	YUAN Li-mei, MA Fang-fang, BIAN Ze, <i>et al.</i> (5964)
Characteristics and Generation Mechanism of Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group	MA Jie-li, LUO Da-tong, LIU Xin, <i>et al.</i> (5975)
Characteristics and Cause of PM _{2.5} During Haze Pollution in Winter 2022 in Zhoukou, China	MA Ying-ge, YANG Lu, DI Rui-miao, <i>et al.</i> (5986)
Characterization and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} in Lanzhou	MA Ke-jing, SUN Li-juan (5997)
Characteristics of Atmospheric Dust Fall Pollution and Its Chemical Composition and Mass Reconstruction in Mentougou District of Beijing	WANG Zhi-yao, YAO Qi, LÜ Fu, <i>et al.</i> (6007)
Ozone Pollution Characteristics and Formation Mechanism in a Typical Tropical Seaside City	HAN Shu-yan, ZHANG Xin, XIE Rong-fu, <i>et al.</i> (6015)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Surface Water in Kuaize River Basin at the Upper Pearl River	TAO Lan-chu, CUN De-xin, TU Chun-lin, <i>et al.</i> (6025)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Surface Water and Groundwater in Huainan Coal Mine Area	LIU Hai, KANG Bo, GUAN Zheng-ting, <i>et al.</i> (6038)
Hydrochemical Characteristics and Pollution Source Identification of Groundwater in Plain Area of Barkol-Yiwu Basin	JIANG Feng, ZHOU Jin-long, ZHOU Yin-zhu, <i>et al.</i> (6050)
Identification of Nitrate Source and Transformation Process in Shallow Groundwater Around Dianchi Lake	CHEN Qing-fei, CHEN An-qiang, CUI Rong-yang, <i>et al.</i> (6062)
Analysis of Influencing Factors on the Accumulation and Distribution of Heavy Metals in Soil of a Typical Lead-zinc Mine Watershed	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (6071)
Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment in Karst Basin Around a Lead-Zinc Mine	LIAO Hong-wei, JIANG Zhong-cheng, ZHOU Hong, <i>et al.</i> (6085)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Heavy Metals in Main Rivers Sediments and Ecological Risk Assessment in Kaifeng City	DING Ya-peng, LU Xi-hao, WANG Xiao-jing, <i>et al.</i> (6095)
Evaluation and Prediction of Environmental Capacities of Heavy Metals in the Surface Sediments of Lakes in Huoqiu County	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (6106)
Metabarcoding Profiling of Phytoplankton Communities Associated with Algal Blooms and Determining Related Drivers in Baiyangdian Lake ...	CHEN Ting, DU Xun, CHEN Yi-yong, <i>et al.</i> (6116)
Driving Factors Analyze of Phytoplankton Community by Comparison of Population and Functional Groups and Water Quality Evaluation in Dongting Lake	YAN Guang-han, YIN Xue-yan, WANG Xing, <i>et al.</i> (6125)
Distribution Characteristics and Environmental Driving Factors of Cyanobacteria Community in Impounded Lakes and Reservoirs in Shandong on the East Route of South-to-North Water Diversion Project	WEI Jie-lin, CUI Yu-jing, LI Yi-zhen, <i>et al.</i> (6137)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical Active Compounds in Guangdong Province	LUO Jia-hao, WANG Yu-kai, YUAN Ke, <i>et al.</i> (6149)
Characteristics of Microplastic-derived Dissolved Organic Matter(MPDOM) and the Complexation Between MPDOM and Sulfadiazine/Cu ²⁺	WANG Xiao, YAN Cai-xia, NIE Ming-hua, <i>et al.</i> (6159)
Photodegradation of Plastic Blends in Seawater and Its Risk to the Marine Environment	ZHANG Hong-yu, GAO Jia-wei, CHEN Si-bao, <i>et al.</i> (6172)
Preparation of Iron-improved Blue Algae Biochar and Its Co-adsorption Mechanism for Phosphorus in Surface Water	HAN Jie, HUANG Xin, YANG Kun-lun, <i>et al.</i> (6181)
Estimation and Critical Source Area Identification of Non-point Source Pollution Based on Improved Export Coefficient Models; A Case Study of the Upper Beiyun River Basin	LI Hua-lin, ZHANG Shou-hong, YU Pei-dan, <i>et al.</i> (6194)
Characteristics of Bacterial Community Structure in the Sediment of Rural Black and Odorous Water Bodies	REN Hong-wei, TIAN Yan-fang, LU Jin-xia, <i>et al.</i> (6205)
Impacts of Human Activities on the Net Primary Productivity of Vegetation in Chengde's Transitional Region from Plateau to Plain in the Context of Climate Change	SHAN Zhen-dong, LIU Dun, LUO Han, <i>et al.</i> (6215)
Meta-analysis on the Effects of Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Content in Terrestrial Ecosystems	YANG Ling-fang, KONG Dong-yan, DIAO Jing-wen, <i>et al.</i> (6226)
Effects of Biochar Application on Soil Organic Nitrogen Component and Active Nitrogen in <i>Eucalyptus</i> Plantations After Five Years in Northern Guangxi	CAO Yang, SHEN Yu-yi, CHEN Yun-shuang, <i>et al.</i> (6235)
Response of Organic Carbon Mineralization to Nitrogen Addition in Micro-aerobic and Anaerobic Layers of Paddy Soil	MAO Wan-qiong, XIA Yin-hang, MA Chong, <i>et al.</i> (6248)
Effects of Conservation Tillage on Herbicide Residues in Maize Field Soil	LIU Yuan, WANG Zu-cheng, LIU Mei-hua, <i>et al.</i> (6257)
Research Progress on Toxicity of Microplastics in Soil to Terrestrial Plants and Their Degradation Mechanism	LIU Wei, LI Yu-xin, RONG Sa-shuang, <i>et al.</i> (6267)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Soil in Danjiangkou Reservoir Area of South-to-North Water Diversion Project	WANG Feng, GONG Wei, LIU Zhe, <i>et al.</i> (6279)
Accumulation Characteristics, Sources, and Health Risks of Soil Lead of Urban Parks in Beijing	AN Jiang-mei-duo, ZHANG Rui-qing, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (6287)
Vertical Migration Characteristics and Fate of Heavy Metals from Zinc Smelting Slag in Soil Profile	YANG Ai-ping, WANG Xiao-yan, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (6297)
Ecological Risk Assessment and Migration and Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soil-crop System from Typical Pyrite Mining Area	CHENG Xiao-meng, ZHAO Chen, WU Chao, <i>et al.</i> (6309)
Interaction and Transport Characteristics of Lead and Cadmium in Different Soil-wheat Systems	KOU Meng, FAN Yu, SU Meng-xian, <i>et al.</i> (6319)
Distribution and Transport of Cadmium and Arsenic in Different Aboveground Parts of Wheat After Flowering	WANG Qiu-shi, HUA Gui-li, LI Xiang-yu, <i>et al.</i> (6328)
Effects of Vegetation Types and Seasonal Dynamics on the Diversity and Function of Soil Bacterial Communities in the Upper Reaches of the Heihe River	WANG Zhu, LIU Yang, WANG Fang, <i>et al.</i> (6339)
Ecological Responses of Soil Bacterial Communities to Heavy Metal Contamination Surrounding a Typical Coal-based Industrial Region	ZHENG Dan-feng, LIU Di, SU Chao, <i>et al.</i> (6354)
Effects of Aeration Methods on Microbial Diversity and Community Structure in Rice Rhizosphere	XIAO De-shun, XU Chun-mei, WANG Dan-ying, <i>et al.</i> (6362)
Response of Nitrification Potential and Ammonia Oxidation Microbial Community in Purple Soils to the Application of Biochar Combined with Chemical Fertilizer and Manure	LI Yue, WANG Zi-fang, JIA Li-juan, <i>et al.</i> (6377)
Effect of Continuous Cropping on the Physicochemical Properties, Microbial Activity, and Community Characteristics of the Rhizosphere Soil of <i>Codonopsis pilosula</i>	YANG Yang, LI Hai-liang, MA Kai-li, <i>et al.</i> (6387)
Effect of Manure Application on the Adsorption of Antibiotics to Soil	LUO Shan, HU Jin-sheng, TANG Xiang-yu, <i>et al.</i> (6399)
Relationship Between Carbon Emissions and Economic Development of Industrial Parks Based on Decoupling Index	CHEN Si-yu, LIU Jing-ru, SUN Guang-ming (6412)
Characteristics of Municipal Solid Waste in Some Urban Agglomeration in the Past Five Years	WANG Xiao-bo, LIU An-qi, ZHONG Hui-qiong, <i>et al.</i> (6421)