

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力分析 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 PM₁ 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, 王幸, 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, 刘娟, 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)

连作对党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, 胡锦涛, 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, 刘晶晶, 孙光明 (6412)

近 5 年我国部分城市群生活垃圾特性 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)

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¹, 杨露¹, 狄睿苗¹, 马南², 乔利平¹, 吴宇航¹, 周文鑫¹, 赵新华², 张越², 孙志华², 陈长虹¹, 陈学军^{2*}, 楼晟荣¹, 黄成¹

(1. 上海市环境科学研究院国家环境保护城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海 200233; 2. 河南省生态环境科学研究院, 郑州 450004)

摘要: 为研究周口市冬季大气细颗粒物污染特征及导致其暴发增长的主要影响因素, 利用城区环境空气在线高时间分辨仪器对 2022 年 1 月周口市大气常规污染因子、细颗粒物中水溶性离子等进行观测分析。结果表明, 二次无机气溶胶(SNA)、碳质气溶胶(CA, 包括有机碳 OC 和无机碳 EC) 以及重构后的地壳物质(CM, 如 Al_2O_3 、 SiO_2 、CaO 和 Fe_2O_3 等) 是 $PM_{2.5}$ 中含量前三的组成, 占比分别为 61.3%、24.3% 和 9.72%, SNA、CA、CM 和二次有机气溶胶(SOA) 浓度均随 AQI 升高而升高。1 月硫酸化率(SOR) 和氮氧化率(NOR) 分别为 0.53 和 0.46, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 增长速率 [$\mu g \cdot (m^3 \cdot h)^{-1}$] 分别为 0.027 (-5.89~9.47, 下同) 和 0.051 (-23.1~12.4)。重污染时段 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 增长速率分别为 0.13 $\mu g \cdot (m^3 \cdot h)^{-1}$ 和 0.24 $\mu g \cdot (m^3 \cdot h)^{-1}$, 较月均值高 4.8 倍和 4.7 倍。1 月整体 SOR 大于 NOR, 但由于气态前体物浓度和相对湿度变化等影响, NO_3^- 增长速率约是 SO_4^{2-} 的 1.8 倍, 重污染日 NO_3^- 增长速率显著高于 SO_4^{2-} 。高 AQI 和高湿度时段 SOR、NOR、SNA 和 SOA 浓度均高于低 AQI 和低湿时段, 大气氧化性 O_x ($NO_2 + O_3$) 随湿度增加而下降。SOA 夜间浓度高于白天, 夜间浓度随湿度增加幅度大于白天, SNA 昼夜浓度差异不显著随湿度有缓慢增加。结合周口本地情况, 在低温、高湿和低风速条件下, 需重点关注 SNA 气态前体物排放, 加强对 SO_2 和 NO_2 主要排放源如移动源和燃煤源提前管控, 可降低冬季大气重污染峰值。

关键词: 细颗粒物($PM_{2.5}$); 二次无机气溶胶(SNA); 氮氧化率(NOR); 硫酸化率(SOR); 二次无机盐增长速率
中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)11-5986-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202209093

Characteristics and Cause of $PM_{2.5}$ During Haze Pollution in Winter 2022 in Zhoukou, China

MA Ying-ge¹, YANG Lu¹, DI Rui-miao¹, MA Nan², QIAO Li-ping¹, WU Yu-hang¹, ZHOU Wen-xin¹, ZHAO Xin-hua², ZHANG Yue², SUN Zhi-hua², CHEN Chang-hong¹, CHEN Xue-jun^{2*}, LOU Sheng-rong¹, HUANG Cheng¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Formation and Prevention of Urban Air Pollution Complex, Shanghai Academy of Environmental Science, Shanghai 200233, China; 2. Henan Academy of Ecology and Environmental Science, Zhengzhou 450004, China)

Abstract: The characteristics and main factors of causes of haze in Zhoukou in January 2022 were analyzed. Six air pollutants, water-soluble ions, elements, OC, EC, and other parameters in fine particulate matter were monitored and analyzed using a set of online high-time-resolution instruments in an urban area. The results showed that the secondary inorganic aerosols(SNA), carbonaceous aerosols(CA, including organic carbon OC and inorganic carbon EC), and reconstructed crustal materials(CM, such as Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, and Fe_2O_3 , etc.) were the three main components, accounting for 61.3%, 24.3%, and 9.72% in $PM_{2.5}$, respectively. The concentrations of SNA, CA, CM, and SOA were increased, accompanied with higher AQI. The sulfur oxidation rate(SOR) and nitrogen oxidation rate(NOR) in January were 0.53 and 0.46, respectively. The growth rates [$\mu g \cdot (m^3 \cdot h)^{-1}$] of sulfate and nitrate were 0.027 (-5.89~9.47, range) and 0.051 (-23.1~12.4), respectively. During the haze period, the growth rates of sulfate and nitrate were 0.13 $\mu g \cdot (m^3 \cdot h)^{-1}$ and 0.24 $\mu g \cdot (m^3 \cdot h)^{-1}$, which were 4.8 and 4.7 times higher than the average value of January, respectively. Although the sulfur oxidation rate was greater than the nitrogen oxidation rate, the growth rate of nitrate was approximately 1.8 times that of sulfate owing to the difference in the concentration of gaseous precursors and the influence of relative humidity. The growth rates of nitrate in SNA were significantly higher than those of sulfate on heavily polluted days. The values of SOR, NOR, and concentrations of SNA and SOA during higher AQI and humidity periods were higher than those in lower AQI and humidity periods. The O_x ($NO_2 + O_3$) decreased with the increase in relative humidity. The SOA was higher at nighttime, increasing faster with the humidity than that in daytime. Under the situation of lower temperature, higher humidity, and lower wind speed, the emission of gaseous precursors of SNA requires further attention in Zhoukou in winter. Advanced control strategies of emissions of SO_2 and NO_2 , such as mobile sources and coal-burning sources, could reduce the peak of haze in winter efficiently.

Key words: fine particulate matter($PM_{2.5}$); secondary inorganic aerosol(SNA); nitrogen oxidation rate(NOR); sulfur oxidation rate(SOR); SNA growth rate

大气细颗粒物($PM_{2.5}$)中主要组分包括无机碳、有机碳、离子和元素等一次排放, 以及在大气中通

收稿日期: 2022-09-08; 修订日期: 2023-02-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3700603); 上海市科委项目(20dz1204000); 国家自然科学基金项目(41877373); 大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG2021-25); 上海市 2021 年度“科技创新行动计划”社会发展科技攻关项目(21DZ1202300)

作者简介: 马英歌(1973~), 女, 高级工程师, 主要研究方向为大气有机气溶胶, E-mail: mayg@saes.sh.cn

* 通信作者, E-mail: xjch222@sohu.com

过不同氧化途径生成的二次无机盐和有机物,不同的物质组成代表了特定的污染来源和颗粒物氧化生成方式^[1,2]. 京津冀^[3,4]和苏皖鲁豫区域^[4~6]秋冬季大气颗粒物污染频发,由于地理位置和工业分布等差异,以及本地排放和区域传输叠加气象因素^[5~7],导致造成 PM_{2.5} 污染的主控因子和特征各异^[8~10],通过对城市 PM_{2.5} 的中代表性污染物的污染特征及气象要素分析,可为污染过程解析以及防控政策的制定提供科学依据^[6,11~13].

硫酸盐(SO₄²⁻)、硝酸盐(NO₃⁻)和铵盐(NH₄⁺)是北方城市大气 PM_{2.5} 中重要组成成分^[4,14,15],统称为二次无机气溶胶(secondary inorganic aerosol, SNA),SNA 主要由煤炭等化石燃料燃烧、工业、机动车和农业畜牧业等排放的 SO₂、NO_x 和 NH₃ 等经大气氧化、吸附和沉降等物理化学过程二次转化生成,统称二次无机气溶胶^[9,12,16,17],在河南省濮阳市 2018 年 1 月污染时段 SNA 在 PM_{2.5} 占比为 66%^[18],在洛阳市 2019 年冬季占比为 47.3%^[13]. 冬季气团传输、煤炭和生物质燃烧、交通排放等均是重要的贡献源^[2,5,17],低温有利于 SNA 以颗粒态形式存在,静稳天气使颗粒物滞留时间变久,也有利于污染物的二次转化,使 SNA 成为冬季 PM_{2.5} 污染过程中主要贡献因子^[19],硫、氮氧化率以及 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 增长速率则是评价其对灰霾影响的重要指标^[20]. 碳质气溶胶(carbonaceous aerosol, CA)也是局地 and 区域性灰霾时段的重要污染物,一般分为无机碳(element carbon, EC)和有机碳(organic carbon, OC)^[21]. 北方城市秋冬季污染多以 SNA 为主,源解析结果显示,来自煤炭燃烧、工业过程、工业锅炉和机动车排放的 SO₂ 和 NO₂ 是生成颗粒物中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的主要前体物^[22~24]. EC 主要源于化石燃料或生物质燃料等含碳物质的不完全燃烧;OC 来源复杂,既有来自燃烧源的直接排放的一次有机碳(primary organic carbon, POC),又有通过大气的氧化作用形成的二次有机碳(secondary organic carbon, SOC)^[10,25~27],两者通常占 PM_{2.5} 总质量的 20%~40%. PM_{2.5} 中的 K⁺ 是秸秆焚烧的常用指示物^[5,16]. NO₂/SO₂ 通常代表移动源和燃烧源的来源贡献比例,NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 为 NO₂ 和 SO₂ 经大气化学反应生成的二次无机盐,NO₂/SO₂ 或 NO₃⁻/SO₄²⁻ 越大,除表示某类源贡献大^[23,28]之外,洛阳^[13]、北京、天津^[29]和部分亚洲东北部城市的研究结果表明^[30],大气细颗粒物中 NO₃⁻ 的占比和生成速率^[31,32]超过了 SO₄²⁻,成为细颗粒物中的主要增加组分^[13].

周口市位于黄淮平原腹地苏皖鲁豫区域,东临安徽省亳州市和阜阳市,属于苏皖鲁豫区域管控范围,整体空气质量在省内排名较前,但冬季在气象不利和区域污染时,颗粒物污染可达重度. 受观测仪器等条件所限,尚未有对其冬季细颗粒物污染主要推高因素的综合分析. 本文基于周口边界站高时间分辨率的在线观测数据,并基于 2022 年 1 月空气质量参数、细颗粒物中离子和元素等成分特征的统计,对细颗粒物污染分布特征和真实大气环境下 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 快速增长趋势及其潜在影响因素进行分析,研究结果可有助于进一步了解苏皖鲁豫和河南南部城市冬季 PM_{2.5} 生成特征,以期为当地大气污染管控提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测时间和观测点位

周口市位于河南省东南部(33°03'~34°20'N, 114°05'~115°39'E),东部与安徽省亳州市和阜阳市接壤,属于暖温带半湿润季风性气候,冬季寒冷少雨雪,风向以东北偏北为主,主要受蒙古冷高环流影响. 由省监测平台统计结果表明,2021 年年均和冬防期间(2021-10-01~2022-03-31)ρ(PM_{2.5})均值分别为 44 μg·m⁻³和 66 μg·m⁻³,分别超出我国《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)二级浓度限值 35 μg·m⁻³的 1.3 倍和 1.9 倍. 其中 2022 年 1 月,轻度~中度 17 d,重度 8 d,是冬防期间颗粒物污染天数最多的月份. 本市工业企业以塑编、家具制造、水泥制品和烧结砖瓦制品等中小企业为主,其中 2018 年成立的河南安钢周口钢铁有限责任公司位于市区东南约 60 km 的沈丘县,一期高炉和电炉等生产系统于 2020 年 4 月开始试运行.

本文所研究的空气质量污染因子数据来自位于川汇区政府站,该管控站点位于市中心区域,周边主要为高新科技企业园区、居民住宅及城市主干道中州大道和太清路,丰泉环保电力有限公司距离该点位约 2 km. 气象数据来自中国气象数据网(<http://data.cma.cn>)发布的城市小时数据,包括气温、相对湿度、风速和降水量等. 空气质量 AQI 的分类,根据河南省省辖市预报系统中采用的《环境空气质量评价计算规范(试行)》(HJ 663-2013)中对于小时和日评价时段和对应的统计方法,分为优(0~50)、良(51~100)、轻度(101~150)、中度(151~200)、重度(201~300)和严重污染(301~500)等不同污染时段和污染日. 本研究时段为 2022 年 1 月 1~31 日,其中包含了 4 次 PM_{2.5} 中度到重度污染过程,污染日采用日评价方法, AQI 分级统计采用小时评价

方法.

1.2 观测仪器

周口市川汇区政府站点位空气质量数据均来自在线仪器,其中水溶性离子如硫酸盐(SO_4^{2-})、硝酸盐(NO_3^-)、氯离子(Cl^-)、铵根离子(NH_4^+)和钾离子(K^+)等的测定,采用离子色谱分析仪(URG 9000, Thermo Fisher Scientific, 美国);元素如 Al、Si、Ca、Fe、Ti 和 K 等采用无机元素分析仪(AMMS-100, 聚光科技);EC 和 OC 采用在线 EC/OC 分析仪(RT-4, Sunset, 美国);常规空气 6 参数如 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 NO_2 、 SO_2 、CO 和 O_3 分析仪采用安徽蓝盾光电股份有限公司 LGH 系列仪器. 所用仪器检测方法和质控措施,遵从环境空气颗粒物(PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$)连续自动监测系统技术要求及检测方法(HJ 653-2013)和环境空气气态污染物(SO_2 、 NO_2 、 O_3 、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法(HJ 654-2013).

1.3 分析方法

已有研究中对 $\text{PM}_{2.5}$ 中阴阳离子组成、硫氧化率、氮氧化率和二次生成有机碳的计算,阴离子电荷当量用 AE 表示(anion equation, AE),阳离子电荷当量用 CE(cation equation, CE)表示^[33],如式(1)和式(2)所示.

$$\text{AE} = \frac{[\text{F}^-]}{19.0} + \frac{[\text{Cl}^-]}{35.45} + \frac{[\text{NO}_3^-]}{62.0} + 2 \times \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{96.06} \quad (1)$$

$$\text{CE} = \frac{[\text{Na}^+]}{22.99} + \frac{[\text{NH}_4^+]}{18.04} + \frac{[\text{K}^+]}{39.01} + 2 \times \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{24.31} + 2 \times \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{40.08} \quad (2)$$

通常用硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR)分别表示大气中气态的 SO_2 和 NO_2 在大气中经氧化反应后生成二次无机离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 转换效率^[4,18,23,33],如式(3)和式(4)所示.

$$\text{SOR} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_2]} \quad (3)$$

$$\text{NOR} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2]} \quad (4)$$

式中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_2 和 NO_2 均需换算为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 单位.

在大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中,通常存在未被监测到的有机物含量,为计算包含 C、H、O、N 和 S 等的有机物,常进行有机物(organic matter, OM)重构^[6],OM 采用有机碳 OC 来计算,如式(5):

$$[\text{OM}] = f \times [\text{OC}] \quad (5)$$

式中, f 为折算系数.

由于大气氧化程度各异,生成 OM 的 f 值范围通常在 1.2 ~ 2.6,数值从小到大分别代表了新鲜到逐步老化的气溶胶. 根据统计,我国北方城市冬季平均 f 值通常取 1.59 ± 0.18 ,本文中采用 $[\text{OM}] = 1.6 \times [\text{OC}]$ 来计算^[19]. 二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)^[25,33,34] 代表在大气氧化过程中二次生成的有机物,通常用公式 $\text{SOA} = 1.4 \times \text{SOC}$ 计算,二次有机碳(SOC)采用 OC/EC 最小比值法[式(6)]来估算:

$$\text{SOC} = (\text{OC}/\text{EC}) \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min} \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 1月空气质量及 $\text{PM}_{2.5}$ 组成特征

周口市 2022 年 1 月空气质量和主要气象参数(日均值)如表 1 所示,从中可知,1 月 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 均值为 $113 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,风速(WS)均值为 $1.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,相对湿度(RH)均值为 77%,风速较低,降水量较少,整体不利于污染物的扩散和清除. 观测值统计结果表明, $\text{PM}_{2.5}$ 占 PM_{10} 的质量分数为 83.8% (范围 16.7% ~ 99.5%),颗粒物中细颗粒物质量分数较高, NO_2/SO_2 为 4.57 (1.0 ~ 16.7),除 SO_2 有短时高值外,多数情况下 NO_2 浓度高于 SO_2 ,表明本地以移动源、锅炉等燃烧排放的 NO_2 对大气的贡献排放大于煤炭燃烧排放的 SO_2 ,但偶发性燃烧源贡献也不容忽视.

表 1 周口市 2022 年 1 月空气质量与主要气象参数¹⁾

Table 1 Air quality and main meteorological parameters of Zhoukou in January 2022

项目	均值	中位值	最小值	最大值
AQI	149	142	67	246
$\rho(\text{PM}_{10})/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	127	119	57	223
$\rho(\text{PM}_{2.5})/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	113	108	48	196
$\rho(\text{SO}_2)/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	8.4	7.0	4.0	26
$\rho(\text{NO}_2)/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	32	30	18	54
$\rho(\text{CO})/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.1	1.1	0.7	1.6
$\rho(\text{O}_3\text{-8h})/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	55	57	13	86
RH/%	77	79	45	100
$T/^\circ\text{C}$	2.9	2.8	0.2	5.4
$\text{WS}/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	1.1	1.1	0	1.2
降水量/mm	0.8	0	0	5.2

1) 数据为日均值统计

周口市 1 月小时 AQI 范围为 19 ~ 275,以 100 为单位将数据分为 3 个污染段,不同污染小时指标按 AQI 分: 0 ~ 100(优良)、101 ~ 200(轻度 ~ 中度)和 201 ~ 300(重度),不同污染等级下细颗粒物和主要组成变化如表 2 所示,其为主要污染因子和离子、元素(小时值)在不同污染段的分布特征. 由表 2 可见,随着污染程度的增加,粗、细颗粒物浓度增加,

细颗粒物在粗颗粒物中所占质量分数在轻~中、重度污染分别是优良时段的 1.10 倍和 1.16 倍,大气氧化性在中度污染时是清洁时段的 0.99 倍,重度污染时是清洁时段的 1.10 倍). SOR 在重污染时段轻~中度和优良时段增加了 1.23 倍和 1.46 倍, NOR 则分别为 1.33 倍和 1.45 倍, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 比值在重度污染时段是优良时段的 1.16 倍,轻~中度污染时段比值与清洁时段相似. 在重度污染时段,大气氧化性升高, NOR 和 SOR 的升高导致了 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 氧化率和增长速率的升高,来自机动车和锅炉等燃烧排放的氮氧化物不仅增强了大气氧化性,也为大气氧化反应生成 NO_3^- 提供了气态前体物.

周口市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 较高,比北京清洁

和污染时段的 1.12 和 1.17 均高出约 2~3 倍^[19],且在重度污染时段 NO_3^- 增加量超过 SO_4^{2-} , $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 在 3 个不同的污染段均值分别为 2.66、2.66 和 3.07. 1 月 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 均值为 2.75 (范围 0.82~6.64),也略高于本省工业城市洛阳市 2019 年 10 月至 2020 年 1 月的均值 2.4^[13,22],说明机动车和锅炉等排放对周口市细颗粒物的影响大于燃煤,氮氧化物排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献要高于北京、洛阳等北方城市. SNA 浓度在重度污染时段是优良和轻-中度污染时段的 2.89 倍和 1.75 倍, SNA 中 NO_3^- 的快速增长是造成 1 月 $\text{PM}_{2.5}$ 重污染的主要原因. CA 和 SOA 随污染程度加重也有所增加,仅 CM 呈下降趋势.

表 2 周口市 1 月不同污染程度下 $\text{PM}_{2.5}$ 组成分布特征¹⁾

Table 2 Distribution of atmosphere parameters during different AQI level periods

项目	$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$			$\rho(\text{O}_3 + \text{NO}_2)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$			$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$		
	0~100	101~200	201~300	0~100	101~200	201~300	0~100	101~200	201~300
AQI	0~100	101~200	201~300	0~100	101~200	201~300	0~100	101~200	201~300
均值	0.76	0.84	0.88	67.7	67.2	74.8	2.66	2.66	3.07
最小值	0.19	0.17	0.77	18.0	14.0	48.0	1.21	0.82	1.55
最大值	0.99	0.99	0.99	116	125	135	5.01	6.64	6.61
均值与优良时段比值	/	1.10	1.16	/	0.99	1.10	/	1.00	1.16
项目	SOR			NOR			$\rho(\text{SNA})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		
AQI	0~100	101~200	201~300	0~100	101~200	201~300	0~100	101~200	201~300
均值	0.41	0.55	0.60	0.37	0.46	0.54	35.5	62.1	102.4
最小值	0.15	0.13	0.14	0.17	0.15	0.33	13.2	14.7	55.1
最大值	0.66	0.85	0.87	0.58	0.68	0.73	93.9	121.3	130.9
均值与优良时段比值	/	1.33	1.45	/	1.23	1.46	/	1.75	2.89
项目	$\rho(\text{CA})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$			$\rho(\text{CM})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$			$\rho(\text{SOA})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		
AQI	0~100	101~200	201~300	0~100	101~200	201~300	0~100	101~200	201~300
均值	18.6	25.2	38.9	12.8	9.06	7.54	3.13	3.67	5.06
最小值	9.26	8.55	20.8	2.70	1.16	1.23	0.06	0.09	0.08
最大值	43.4	53.2	63.1	62.3	50.0	13.6	8.83	14.7	15.3

1) 数据为小时值统计; “/”表示无数值

对细颗粒物中组分结果进行统计分析,1 月周口市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 AE 与 CE 相关性 R^2 为 0.985,斜率 1.00,说明在线观测数据质量可靠,细颗粒物中 SNA 来源相对稳定,无机盐组成接近分子形态. 在优良时段,AE 与 CE 相关性 R^2 为 0.911,斜率 1.05,轻~重度污染时段, R^2 为 0.982,斜率 1.01,为污染时段阴离子如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 占比升高所致. 1 月 $\text{PM}_{2.5}$ 中 AE 与 CE 均值分别为 0.93(0.20~1.84)和 0.94(0.25~1.90),CE 略高于 AE,阴阳离子分布特征相似.

1 月 SOR 和 NOR 分别为 0.53(0.13~0.87)和 0.46(0.17~0.73),SOR 约为 NOR 的 1.15 倍,分别高于濮阳 2017~2018 年秋冬季的 2.4 倍和 2.1 倍^[18]. 随着污染等级的增加, SOR 和 NOR 随之增加, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 同步升高,该趋势与 2018 年和

2019 年河南北部城市 SNA 分布趋势相似^[6,13]. $\text{PM}_{2.5}$ 在 PM_{10} 中的占比在优良和轻中度污染时段分别为 76%(18%~98%)和 85%(33%~98%),重度污染时段为 89%(80%~97%). 同时, SOA 随 AQI 升高而升高,但在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比下降,由优良时段的 4.28%(0.82%~9.63%)到轻-中度的 2.29%(0.09%~4.55%)和重度的 1.90%(0.31%~3.03%). 可能由于冬季污染时段 SOA 气相氧化通道作用变弱,导致了污染程度增加, SOA 浓度上升但在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的贡献率下降.

2.2 重污染过程分析

2022 年 1 月共经历了 4 次细颗粒物由中度到重度的污染过程(如图 1 和图 2 中阴影部分所示),其中 1 月 2、10、12 和 24 日为中度污染, $\rho(\text{PM}_{2.5})$

日均值为 $116 \sim 140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 1月3~4、11、16~19和26日为重度污染, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 日均值为 $156 \sim 196 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 1月4日00:00达1月小时最高值 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ $236 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 如图1和图2所示, 在中~重度污染前期, CO 、 NO_2 和 SO_2 浓度有不同程度上升. 与优良时段相比, 污染状态下 AE 和 CE 均同步升高, 但 AE/CE 基本稳定, SOR、NOR 和 SOA 呈不同程度升高, 二次有机气溶胶 SOA 和碳质气溶胶 CA 对颗粒物浓度升高有一定贡献. 在1月的4次污染过程中, 随着污染过程加重, 由于污染过程中气态前体物浓

度不同程度地升高, SOR 和 NOR 升高, 二次离子生成速率加快, 导致颗粒物中二次无机盐 SNA 含量增加. 同时, 污染时段相对湿度增加, 风速变小, 气象条件也有利于细颗粒物的二次生成和聚集. 高排放和高的二次转化率, 叠加高湿、低风速的静稳天气, 是周口市1月的4次污染过程的主要原因. 污染过程后期, 随着前体物浓度降低, 风速增大, 二次离子生成速率呈下降趋势(表现为负值, 负值绝对值越小, 表明逐小时下降速度越快), SNA 浓度下降, 颗粒物浓度也迅速下降至污染解除.

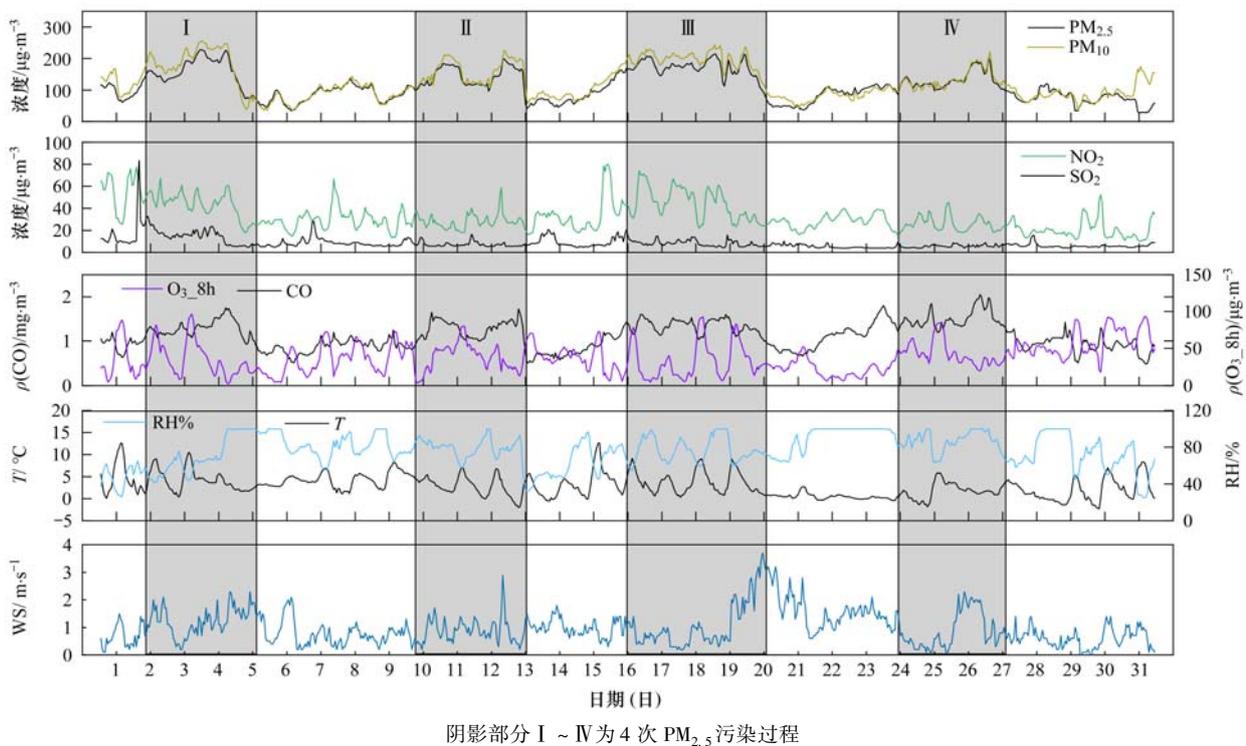


图1 周口市2022年1月空气质量与主要气象参数时间变化

Fig. 1 Time series of air quality and main meteorological parameters of Zhoukou in January 2022

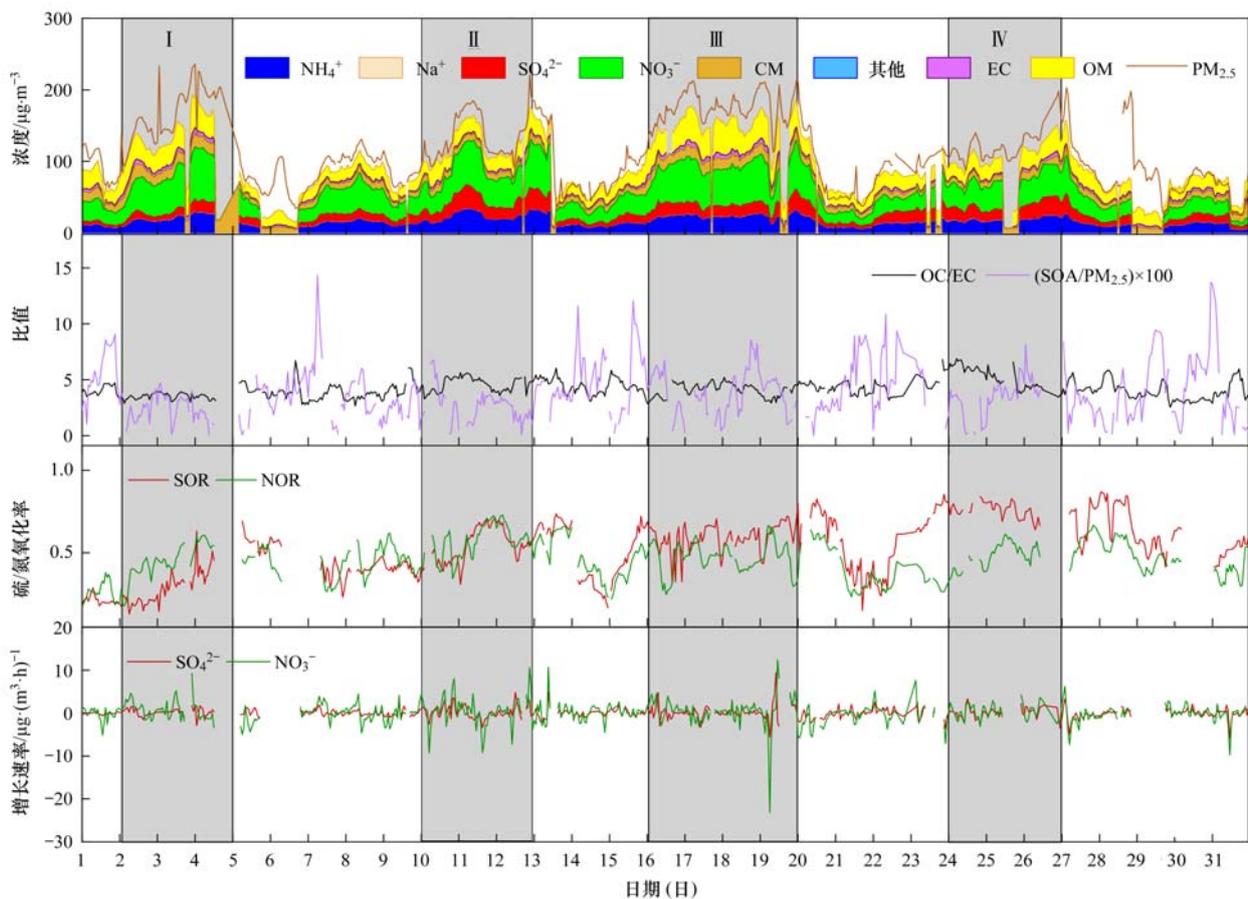
除 SO_2 的短时高值外, NO_2 和 SO_2 均低于文献报道中濮阳相应数值, 可能由于位于市区的观测站点周边分布了较多的固定源和移动源, 汽车尾气排放的 NO_x 、碳质气溶胶和钢铁厂或散煤燃烧排放的 SO_2 以及与喷涂等有关的工厂 VOCs 排放, 在冬季大气环境中发生氧化反应, 造成了较高的 SOR 和 NOR, 因此在较低的气态前体物情况下导致了较高浓度的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 对 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 SNA 生成起到了促进作用.

2.3 重污染过程成因分析

硫/氮氧化率数值与大气氧化性、温度和相对湿度等相关, 直接影响大气中 SO_2 和 NO_2 的二次无机盐生成效率和增长速率. 当 SOR 和 NOR 大于 0.25 和 0.1 时, 表明大气中发生了较强的光氧化反应^[4]. 由表1和图2可知, 1月周口市的 SOR 和

NOR 均在 0.25 和 0.1 以上, 表明大气中存在着较多的 SO_2 和 NO_2 氧化反应. 如图2所示, 在1月的 I~IV 次污染过程中, SOR 和 NOR 呈上升趋势, 多数时段 SOR 高于 NOR.

二次无机盐中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 增长速率的计算, 是用当前小时 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 浓度值减去前 N 个小时相应浓度值, 分母即为时间间隔 N 个小时. 本文采用 1h 时间间隔, 分母为 1, 该值可代表细颗粒物中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 小时变化趋势, 比如在颗粒物污染增长期间, 该值为正, 数值越高代表 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 SNA 增加越快, 在污染消退阶段, 该值为负, 负值绝对值越大代表了 $\text{PM}_{2.5}$ 污染消退越快, 数值大小与前体物排放浓度变化强度、SOR/NOR 大小以及风速和相对湿度等有关. 如在前体物高排放时段叠加 SOR 和 NOR 增加, 增长速率呈正值, 表现在颗粒物中为二



阴影部分 I ~ IV 为 4 次细颗粒物污染过程; $(SOA/PM_{2.5}) \times 100$ 表示曲线为 $(SOA/PM_{2.5})$ 原数值乘相应倍数后数值

图 2 周口市 2022 年 1 月细颗粒物中主要组分及组成变化

Fig. 2 Time series of variation in main components in $PM_{2.5}$ of Zhoukou in January 2022

次无机盐浓度增加,如前体物排放降低、SOR 和 NOR 增长趋缓或风速加大或降雨时段,二次无机盐的增长速率则为负值,表明此阶段细颗粒物中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度呈下降趋势。

在第一次污染过程中,空气质量日 AQI 值从 1 月 1 日轻度到 1 月 2 日的中度、3~4 日的重度,再降低到 5 日的良, $\rho(SNA)$ 由 1 月 1 日轻度污染时的均值 $38.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 增加到了 3~4 日重污染日的 $96.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,升高了近 2.5 倍, SO_4^{2-} 浓度从 1 月 1 日的 $4.86 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,逐渐增加到 2~4 日的 8.14 、 10.3 和 $16.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,与此同时, NO_3^- 浓度也从 $24.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 增加到 39.5 、 54.7 和 $70.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。SOA 则由 1 月 1 日的 $4.89 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 降到了 3~4 日的 $3.44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,下降了约 70%,此次污染过程中二次组分的增加以 SNA 为主,SOA 对本市冬季细颗粒物污染贡献不显著。

在此过程中, SOR 日均值在 1 月 1~5 日分别为: 0.21 、 0.20 、 0.30 、 0.47 和 0.55 , NOR 分别为: 0.26 、 0.36 、 0.46 、 0.54 和 0.46 ,可见随着污染程度的升高, SOR 在逐步升高,在污染消退时仍处于升高趋势, NOR 日均值则从升高到 5 日有所下降,

说明在污染抬升过程中, SOR 和 NOR 同时促进了 SNA 的快速生成, NOR 略高于 SOR,但在污染消退阶段, NOR 下降, SOR 仍持续上升,重度污染时段约是优良时段的 1.4 倍。

同时, 1 月 1~5 日 SO_4^{2-} 日均增长速率分别为: -0.07 、 0.11 、 0.40 、 -0.53 和 $-0.16 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$, NO_3^- 日均增长速率分别为: -0.25 、 1.03 、 1.15 、 -1.24 和 $-2.14 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$,在污染增长初期阶段, $PM_{2.5}$ 中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 有短时的增长和消减,日均增长速率为负,随着污染加重, 1 月 2~3 日两种离子均呈现出增长趋势, NO_3^- 增长速率是 SO_4^{2-} 的近 10 和 3 倍,虽然 1 月 4 日仍是重污染,但由图 1 可见,由于风速增大, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 日均增长速率均为负值,表现为下降趋势,到 1 月 5 日 AQI 转良时下降速度更快。1 月 2~4 日 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 增长速率分别同比 1 日同时段升高了 $0.25 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $1.0 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ 。结合图 1 可见,在 1 月 3 日,温度下降, RH% 增加, WS 变小,低温和高湿促进了 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的转化和生成,低风速加剧了 SNA 本地聚集。

II ~ IV次污染过程呈现类似情形,快速升高的SOR和NOR使得 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 更快地生成,在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的浓度快速增加,表现为1月污染时段较高的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 增长速率和被迅速推高的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度,说明在冬季污染过程中,污染时段更高的SOR和NOR是导致细颗粒物浓度增加的重要因素。

在1月I~IV(图2阴影部分)4次细颗粒物污染过程中,SNA(NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})和有机物OM是细颗粒物中含量较高且增加较显著的组分,OC/EC在2.54~6.89范围之内,污染日OC/EC增加不明显,OC和SOA在污染时段有所升高,但SNA是污染期间升高最显著组分,且以 NO_3^- 增加为主。

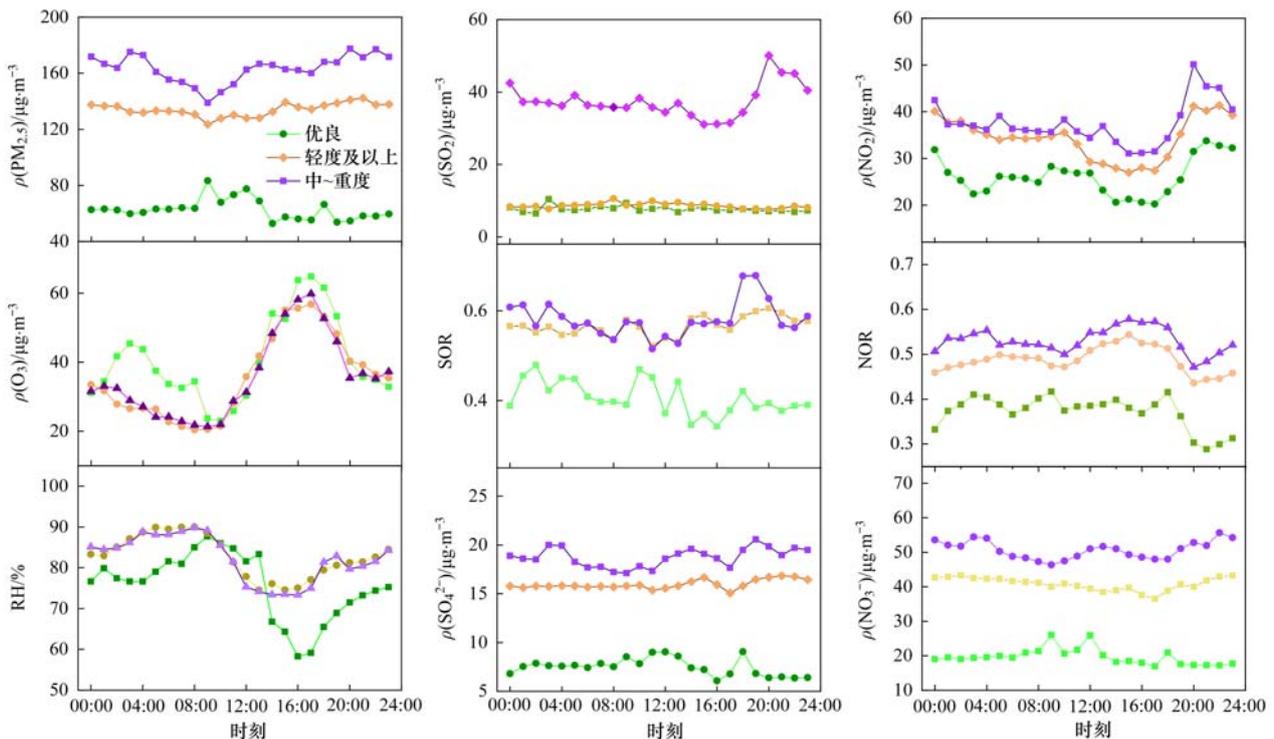
在细颗粒物污染消退阶段,虽然SOR和NOR仍呈增加趋势,但由于气态前体物浓度下降,风速增加,两种无机离子浓度在同步下降,表现为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 增长速率呈负值。1月 NO_3^- 下降的极值出现在1月19日06:00, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的增长速率分别为 $-5.59 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $-23.1 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$,两者分别由05:00的 $15.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $55.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 下降到了06:00的 $9.47 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $32.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,此时风速由 $0.3 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 增为 $1.4 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 也由 $199 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 降到 $155 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

在真实的大气环境下,1月 NO_3^- 的平均增长速率 $[0.05 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}]$ 略高于 SO_4^{2-} 平均增长速率

$[0.03 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}]$, NO_3^- 浓度在细颗粒物污染过程阶段较 SO_4^{2-} 上升更快,在污染消退阶段下降速率也大于 SO_4^{2-} 。由于尚未证实气态前体物与SNA线性对应关系^[35],因此气象不利情况下,需对 NO_3^- 的气态前体物氮氧化物进行提前管控,将有助于污染峰值削减。

基于在线小时时间分辨率的观测数据,对不同污染等级时段分为优良、轻度及以上和中~重度污染这3个不同污染范围,分析不同污染等级范围中主要污染因子日变化规律,结果如图3所示。由图3可见,在优良天 $\text{PM}_{2.5}$ 呈现出早晚交通高峰升高的趋势,在轻度及以上污染时夜间 $\text{PM}_{2.5}$ 略有增加,在中~重度污染时段下午开始有明显增加,与 O_3 的高值时段吻合,增加趋势持续到夜间和凌晨。同时,污染时段相对湿度高出优良时段约10%,高相对湿度也促进了SNA的二次生成和向颗粒相转化。

气态前体物 SO_2 在中~重度污染时段浓度显著高于清洁时段,也高于轻度及以上污染时段, SO_2 高值时段仅在部分中~重度污染时段出现,显著升高时段出现在夜间。SOR也随着污染加重而升高,中~重度污染的高值时段接近 SO_2 高值时段,在轻度及以上时段SOR显著高于优良时段, SO_4^{2-} 则呈现明显分层,中~重度污染范围下 SO_4^{2-} 浓度高于轻度及以上和优良时段,日变化呈现出下午、夜间和凌



绿色系点线表示优良时段,橙色系点线表示轻度及以上污染,紫色系点线表示中~重度污染时段

图3 不同污染等级时段下颗粒物及其组成元素和离子分布特征

Fig. 3 Distribution characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ and its components during three AQI level periods

晨高值,与 SOR 和 SO_2 高值时段吻合. 不同污染程度下 NO_2 的高峰在夜间有明显抬升, NOR 峰值出现在下午和凌晨时段,与 O_3 高值时段重合. SOR 在优良、轻度、中度和重度时段均值分别为 0.41、0.54、0.54 和 0.62, NOR 在这些污染等级下的均值分别为 0.36、0.41、0.49 和 0.54, 重污染时段 SOR 与 NOR 高于优良时段约 1.5 倍,这与北京冬季(SOR 霾天和清洁天分别为 0.20 和 0.15, NOR 分别为 0.23 和 0.10)^[33]、郑州年均(SOR 为 0.35, NOR 为 0.19)^[4]、郑州冬季(SOR 霾天和清洁天分别为 0.28 和 0.15, NOR 分别为 0.29 和 0.09)^[19]、濮阳(重污染时段 SOR 为 0.32, NOR 为 0.36)^[18]和川南地区(NOR 在清洁天为 0.11~0.17, 污染天为 0.24~0.32; SOR 在清洁天为 0.22~0.51, 污染天为 0.30~0.53)^[11]等研究的结果趋势一致, SOR 和 NOR 与濮阳接近,高于其他地区,说明周口市冬季大气氧化性和 SNA 转化率较高. 同时,一次污染物普遍存在的夜间抬升现象,与夜间随着地表辐射冷却出现逆温层结、大气边界层高度下降有关.

随着 $\text{PM}_{2.5}$ 污染程度增加,在高 RH、AE/CE 趋近为 1、pH 接近中性条件下,轻度及以上污染时段 O_3 浓度略有下降,但 NO_2 整体升高,因此总氧化性 O_x 上升, SOR 和 NOR 也随之升高,促进了 SO_2 和 NO_2 向 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的转化. 清洁时段 NO_3^- 峰值出现在 10:00、12:00 和 18:00 左右,与同污染等级下 SO_4^{2-} 峰值时段接近. 但在污染时段,高值时段出现在夜间和凌晨. 1 月 SOR 整体略高于 NOR,但 NO_3^- 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献显著超过 SO_4^{2-} , 污染时段有明显抬升,证实了文献中所论证的夜间富氨、高 RH% 条件下,大气的非均相反应促进了 NO_3^- 的显著增长^[36]. 夜间和上午时段 RH 高于下午,污染天 RH 大于优良天,高湿度有利于 SNA 转化,高氧化性和高湿状态均有利于 SNA 的生成. Ge 团队研究了华北的冬季雾-霾事件^[14],结合 WRF-Chem 模型得出, SO_4^{2-} 以气相氧化为主,在液态水中发生的是 H_2O_2 氧化反应. Xiao 等^[29]采用贝叶斯混合模型定量分析天津大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NO_3^- 的形成途径和来源结果表明,白天高浓度 NO_x 下 HONO 光解生成 NO, NO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 HNO_3 , HNO_3 与大气中的 NH_3 结合,生成二次无机盐 NH_4NO_3 , 夜间 NO_2 表面水解生成 HONO 后再与 NO_2 氧化,和高 HNO_3 生成 NO_3^- 后与 NH_3 结合生成 NO_3^- ^[37],因此,高浓度 NO 和 NO_2 均有利于 NO_3^- 的生成.

以往研究表明^[25], NO_3^- 主要通过光化学氧化和气粒分配方式进入颗粒相, SO_4^{2-} 在冬季则主要通

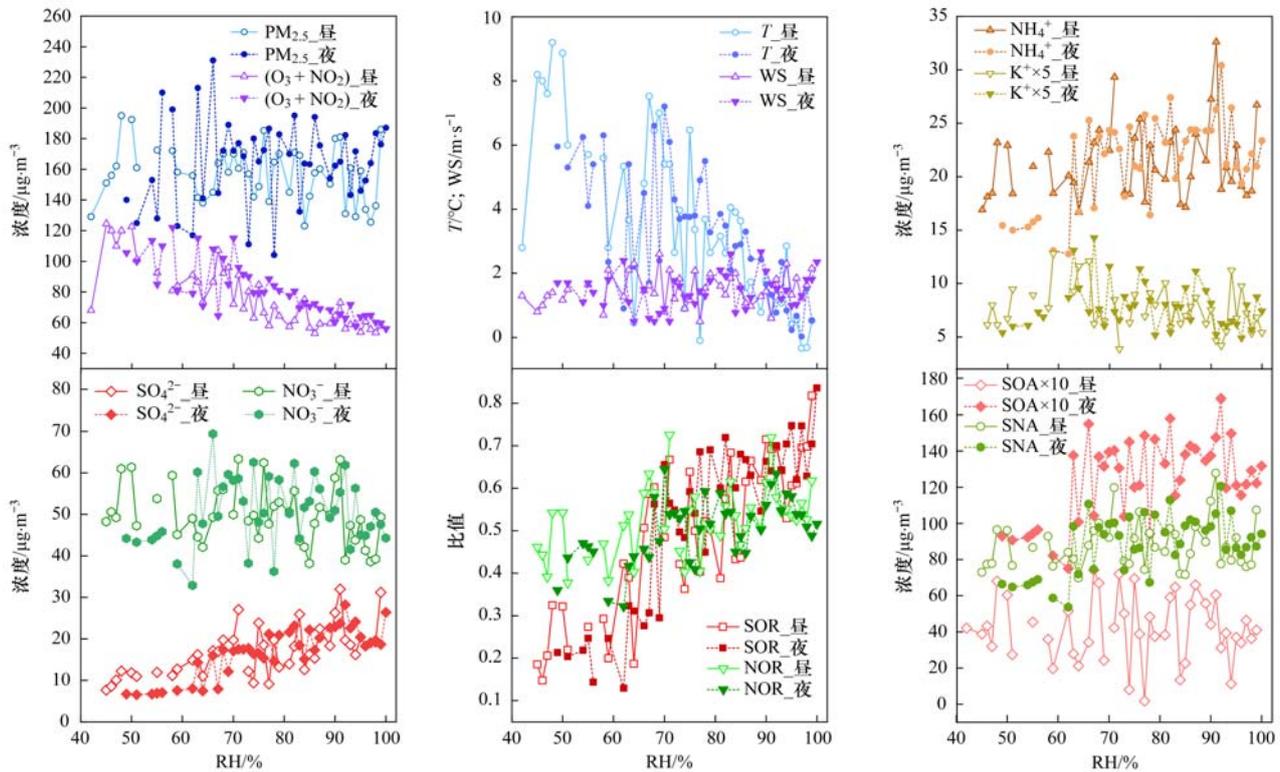
过液相氧化方式进入颗粒相,相对湿度对二次无机颗粒物生成和气-固分配有较大影响^[38]. 不同相对湿度下颗粒物浓度、气温、风速和离子浓度等昼夜分布如图 4 所示,从中可知,观测期间低湿度时细颗粒物浓度白天大于夜间,当湿度增加到 70% 以上时,夜间浓度超过白天, O_x ($\text{O}_3 + \text{NO}_2$) 的浓度随 RH 增大而呈近线性下降趋势, RH 大于 70% 后夜间 O_x 浓度超过白天. 观测期间昼夜风速近似,气温白天高于夜间,高湿伴随低温出现,叠加高湿时夜间高 O_x , 共同推高了夜间高湿条件下 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的升高, SO_4^{2-} 浓度随 RH 升高而升高,夜间 SO_4^{2-} 升高更显著. NO_3^- 浓度随 RH 升高无明显变化,相对湿度大于 90% 后 NO_3^- 浓度呈下降趋势,低 RH 时段 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的比值较高 RH 时大,在 RH < 50% 时 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 为 4.02, RH > 50% 时该比值为 2.63,说明周口 1 月低湿度时 NO_3^- 生成效率大于 SO_4^{2-} ,与北京 2014~2015 年冬天低湿度时(RH < 50%)比值 2.1 下降到高湿时(RH > 50%)的 0.40 趋势一致,数值则高北京数值近 2 倍^[31,33].

结合 SOR 和 NOR 与 RH 相关性图可知,随相对湿度增加, SOR 增加幅度大于 NOR,在湿度由 45% 增加到 68% 时多数 NOR 大于 SOR,但在湿度 69% 之后, NOR 增加趋缓, SOR 则较快增加,证明了高湿有利于 SOR 转化,真实大气观测结果证明了高湿条件下 SO_4^{2-} 生成速率加快. NO_3^- 的急剧增加主要是由于硝酸与氨的均相反应, SO_4^{2-} 则可能是 NO_2 、 SO_2 和 NH_3 的非均相反应^[16]. 阳离子 NH_4^+ 随相对湿度增加有略微增加,高湿有利于 NH_4NO_3 和 $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ 生成.

代表生物质燃烧的 K^+ 对 RH 影响不显著,昼夜均有高值出现,二次无机盐 SNA 与 RH 变化趋势与铵盐近似,可能与 NH_4^+ 主导的 SNA 液相化生成有关. 夜间 SOA 随 RH 增加有显著增加,相对湿度对夜间 SOA 的形成有促进作用,但对白天 SOA 影响较小,可能由于昼夜 SOA 生成路径不同,夜间以 NO_3^- 液相化学反应为主,白天则以 O_3 的气相氧化为主^[1],符合此前研究结果随湿度增加大气氧化性呈下降的趋势. 冬季 SOA 生成气相氧化通道作用较弱, SNA 随湿度增加的同时,白天 SOA 随湿度变化并不明显,该结果与 2017~2018 年河南北部城市濮阳研究结果相似^[18]. 在冬季高湿条件下,白天和夜间的气相氧化和颗粒相表面的非均相氧化分别促进昼夜 SOA 和 SNA 的生成^[39].

3 结论

(1) 周口市 2022 年 1 月 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比最高前 3



$K^+ \times 5$ 和 $SOA \times 10$ 分别表示曲线为 K^+ 和 SOA 原数值乘相应倍数后数值

图 4 不同相对湿度下颗粒物浓度、气象要素和离子等参数变化

Fig. 4 Distribution trends of PM, meteorological parameters, and ions under different RH

的组分为水溶性离子(均值为 61.3%, 范围为 24.6% ~ 93.2%, 下同)、CA (24.3%, 11.0% ~ 52.0%) 和 CM (9.72%, 1.16% ~ 62.3%)。在 1 月的 I ~ IV 共 4 次污染过程中, SNA 分别占 $PM_{2.5}$ 的 50.6%、65.3%、52.2% 和 58.0%, 是 $PM_{2.5}$ 中占比最高的一类组成。其次为 CA, 占比分别为 24.2%、19.3%、25.1% 和 20.9%, CM 占比分别为 9.97%、7.10%、8.24% 和 6.81%。

(2) 随着 AQI 增加, $PM_{2.5}$ 在 PM_{10} 中的占比升高, 污染过程中 NO_3^- 增长速率大于 SO_4^{2-} 增长速率, NO_3^-/CO 和 NOR 升高幅度大于 SO_4^{2-}/CO 和 SOR, $PM_{2.5}$ 中 SNA 的增加以 NO_3^- 为主。SOR 和 NOR 在不同污染等级下昼夜变化与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度变化吻合, 虽然在第 III 和 IV 次污染过程中 SOR 大于 NOR, 但由于气态前体物浓度的差异, NO_3^- 增长速度仍大于 SO_4^{2-} , $PM_{2.5}$ 中仍以 NO_3^- 为主。因此, 控制 NO 和 NO_2 排放有助于气象不利条件下降低 $PM_{2.5}$ 污染峰值。

(3) 随相对湿度的增加 $PM_{2.5}$ 浓度升高但 O_x 下降, SOR 和 NOR 同步增加, SOR 和 NOR 污染时段大于清洁时段且随 RH 增加而升高, 随 RH 增加昼夜折线式上升, SOR 昼夜随湿度增加较 NOR 显著。SOA 夜间浓度和增加幅度均大于昼间, SNA 在 $RH < 60\%$ 时昼间浓度大于夜间, $RH > 60\%$ 时夜间浓度

升高幅度增大, 部分时段大于夜间。

参考文献:

- [1] Jia C H, Tong S R, Zhang X R, *et al.* Atmospheric oxidizing capacity in autumn Beijing: analysis of the O_3 and $PM_{2.5}$ episodes based on observation-based model [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, **124**: 557-569.
- [2] Lv L L, Wei P, Hu J N, *et al.* Source apportionment and regional transport of $PM_{2.5}$ during haze episodes in Beijing combined with multiple models [J]. *Atmospheric Research*, 2022, **266**, doi: 10.1016/j.atmosres.2021.105957.
- [3] 徐双喜, 张众志, 杜晓惠, 等. 京津冀及周边民用散煤燃烧控制对北京市 $PM_{2.5}$ 的影响 [J]. *环境科学研究*, 2021, **34** (12): 2876-2886.
- [4] Xu S X, Zhang Z Z, Du X H, *et al.* Impact of residential coal combustion control in Beijing-Tianjin-Hebei and surrounding region on $PM_{2.5}$ in Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34** (12): 2876-2886.
- [5] 张俊美, 陈仕霖, 王乾恒, 等. 郑州市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2023, **44** (2): 602-610.
- [6] Zhang J M, Chen S L, Wang Q H, *et al.* Pollution characteristics and sources of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ in Zhengzhou City [J]. *Environmental Science*, 2023, **44** (2): 602-610.
- [7] Li Y L, Geng Y P, Hu X M, *et al.* Seasonal differences in sources and formation processes of $PM_{2.5}$ nitrate in an urban environment of north China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, **120**: 94-104.
- [8] 王申博, 王玲玲, 范相阁, 等. 河南省北部区域霾污染过程中城市和农村点位 $PM_{2.5}$ 组分差异 [J]. *环境科学*, 2023, **44** (1): 11-19.

- Wang S B, Wang L L, Fan X G, *et al.* Differences in PM_{2.5} components between urban and rural sites during heavy haze event in northern Henan Province[J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(1): 11-19.
- [7] 熊一帆, 丁秋冀, 舒卓智, 等. 基于数值模拟与资料同化探究长三角地区冬季 PM_{2.5} 污染过程的气象影响[J]. *环境科学学报*, 2022, **42**(4): 293-303.
- Xiong Y F, Ding Q J, Shu Z Z, *et al.* The influence of meteorological parameters on particulate matter in the Yangtze River Delta Region based on numerical simulation and data assimilation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, **42**(4): 293-303.
- [8] Fu Z H, Cheng L B, Ye X N, *et al.* Characteristics of aerosol chemistry and acidity in Shanghai after PM_{2.5} satisfied national guideline: Insight into future emission control[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **827**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.154319.
- [9] Hong J, Tang M, Wang Q Q, *et al.* Measurement report: wintertime new particle formation in the rural area of north China plain; influencing factors and possible formation mechanism[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, doi: 10.5194/acp-2022-784.
- [10] Li M Y, Yu S C, Chen X, *et al.* Impacts of condensable particulate matter on atmospheric organic aerosols and fine particulate matter(PM_{2.5}) in China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, **22**(17): 11845-11866.
- [11] 吴安南, 黄小娟, 何仁江, 等. “大气十条”实施结束川南城市群秋季霾污染过程中水溶性离子特征[J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1170-1179.
- Wu A N, Huang X J, He R J, *et al.* Characteristics of water-soluble ions in an autumn haze process in the southern Sichuan urban agglomeration after the implementation of China's Air Pollution Prevention and Control Action Plan[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1170-1179.
- [12] 路娜, 李治国, 周静博, 等. 2015 年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析[J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 884-893.
- Lu N, Li Z G, Zhou J B, *et al.* Online source analysis of particulate matter (PM_{2.5}) in a heavy pollution process of Shijiazhuang city during heating period in 2015 [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 884-893.
- [13] Xu M, Liu Z R, Hu B, *et al.* Chemical characterization and source identification of PM_{2.5} in Luoyang after the clean air actions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, **115**: 265-276.
- [14] Wang T T, Liu M X, Liu M Y, *et al.* Sulfate formation apportionment during winter haze events in north China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(12): 7771-7778.
- [15] Wang J Z, Yang Y Q, Jiang X F, *et al.* Observational study of the PM_{2.5} and O₃ superposition-composite pollution event during spring 2020 in Beijing associated with the water vapor conveyor belt in the northern hemisphere[J]. *Atmospheric Environment*, 2022, **272**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2022.118966.
- [16] Bao Z E, Chen L H, Li K W, *et al.* Meteorological and chemical impacts on PM_{2.5} during a haze episode in a heavily polluted basin city of eastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **250**: 520-529.
- [17] Lin Y C, Yu M Y, Xie F, *et al.* Anthropogenic emission sources of sulfate aerosols in Hangzhou, east China: insights from isotope techniques with consideration of fractionation effects between gas-to-particle transformations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(7): 3905-3914.
- [18] 陈楚, 王体健, 李源昊, 等. 濮阳市秋冬季大气细颗粒物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(8): 3421-3430.
- Chen C, Wang T J, Li Y H, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of fine particulate matter in autumn and winter in Puyang, China[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(8): 3421-3430.
- [19] Dong Z S, Su F C, Zhang Z Y, *et al.* Observation of chemical components of PM_{2.5} and secondary inorganic aerosol formation during haze and sandy haze days in Zhengzhou, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **88**: 316-325.
- [20] Wang D X, Hu J L, Xu Y, *et al.* Source contributions to primary and secondary inorganic particulate matter during a severe wintertime PM_{2.5} pollution episode in Xi'an, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **97**: 182-194.
- [21] Li Y C, Yu J Z, Ho S S H, *et al.* Chemical characteristics of PM_{2.5} and organic aerosol source analysis during cold front episodes in Hong Kong, China [J]. *Atmospheric Research*, 2012, **118**: 41-51.
- [22] 孙佳滨, 董喆, 李利萍, 等. 洛阳市大气细颗粒物化学组分特征及溯源分析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(12): 5624-5632.
- Sun J B, Dong Z, Li L P, *et al.* Characteristics of chemical composition and source apportionment of atmospheric fine particulate matter in Luoyang[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(12): 5624-5632.
- [23] 陈巧, 谷超, 徐涛, 等. 伊犁河谷夏季 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(11): 5009-5017.
- Chen Q, Gu C, Xu T, *et al.* Characterization and formation mechanism of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} and PM₁₀ in summer in the urban agglomeration of the Ili River valley [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(11): 5009-5017.
- [24] 赵倩彪, 胡鸣, 伏晴艳. 2016-2020 年上海市大气细颗粒物化学组成特征和来源解析研究[J]. *中国环境科学*, 2022, **42**(11): 5036-5046.
- Zhao Q B, Hu M, Fu Q Y. Chemical characterization and source apportionment of fine particulate matter in Shanghai during 2016-2020 [J]. *China Environmental Science*, 2022, **42**(11): 5036-5046.
- [25] 孙玺, 周声圳, 高敏, 等. 珠海 2019 年秋季一次大气污染过程的特征、成因及来源分析 [J]. *环境科学学报*, 2022, **42**(8): 64-75.
- Sun X, Zhou S Z, Gao M, *et al.* Analysis of the characteristics, formation mechanisms and sources of an atmospheric pollution in Zhuhai during the autumn of 2019 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, **42**(8): 64-75.
- [26] Tan J H, Duan J C, He K B, *et al.* Chemical characteristics of PM_{2.5} during a typical haze episode in Guangzhou [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(6): 774-781.
- [27] 尉鹏, 李娟, 赵森, 等. 西安市“阶梯型”持续污染过程演变及 PM_{2.5} 区域输送分析 [J]. *环境科学学报*, 2022, **42**(2): 298-307.
- Wei P, Li J, Zhao S, *et al.* Analysis of the evolution of the “stepped” continuous pollution process and the regional transport of PM_{2.5} in Xi'an [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, **42**(2): 298-307.
- [28] Du H H, Kong L D, Cheng T T, *et al.* Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols [J]. *Atmospheric Environment*,

- 2011, **45**(29): 5131-5137.
- [29] Xiao H, Ding S Y, Ji C W, *et al.* Strict control of biomass burning inhibited particulate matter nitrate pollution over Tianjin: perspective from dual isotopes of nitrate [J]. *Atmospheric Environment*, 2023, **293**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2022.119460.
- [30] Ha Y, Kim J, Lee S, *et al.* Spatiotemporal differences on the real-time physicochemical characteristics of PM_{2.5} particles in four Northeast Asian countries during Winter and Summer 2020-2021[J]. *Atmospheric Research*, 2023, **283**, doi: 10.1016/j.atmosres.2022.106581.
- [31] Huang R J, He Y, Duan J, *et al.* Contrasting sources and processes of particulate species in haze days with low and high relative humidity in wintertime Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **20**(14): 9101-9114.
- [32] 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**(Pt 2): 2605-2613.
- [33] 李杏茹, 白羽, 陈曦, 等. 北京冬季重污染过程大气细颗粒物化学组成特征及来源分析[J]. *环境化学*, 2018, **37**(11): 2397-2409.
- Li X R, Bai Y, Chen X, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during winter in Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(11): 2397-2409.
- [34] 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.
- [35] Li J W, Zhang Z S, Wu Y F, *et al.* Effects of chemical compositions in fine particles and their identified sources on hygroscopic growth factor during dry season in urban Guangzhou of South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **801**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149749.
- [36] Li Q H, Wu B G, Liu J L, *et al.* Characteristics of the atmospheric boundary layer and its relation with PM_{2.5} during haze episodes in winter in the North China Plain [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **223**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117265.
- [37] Fan M Y, Zhang Y L, Lin Y C, *et al.* Important role of NO₃ radical to nitrate formation aloft in urban Beijing; Insights from triple oxygen isotopes measured at the tower[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(11): 6870-6879.
- [38] Prasad P, Basha G, Ratnam M V. Impact of Relative Humidity on the vertical distribution of aerosols over India [J]. *Atmospheric Research*, 2023, **281**, doi: 10.1016/j.atmosres.2022.106468.
- [39] Huang X J, Zhang J K, Luo B, *et al.* Water-soluble ions in PM_{2.5} during spring haze and dust periods in Chengdu, China: Variations, nitrate formation and potential source areas [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **243**: 1740-1749.

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 Jun-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)