

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.10
第41卷 第10期

目次

青岛春节期间大气污染特征及烟花燃放一、二次贡献分析 方天歌, 姚小红, 孟赫, 陈春强 (4345)

基于在线观测的天津市 PM_{2.5} 污染特征及来源解析 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 元洁, 唐邈, 杨宁, 郑乃源, 陈魁 (4355)

2017~2018年北京大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子特征 李欢, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4364)

北京南部城区 PM_{2.5} 中碳质组分特征 董贵明, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4374)

成都市冬季3次灰霾污染过程特征及成因分析 冯小琼, 陈军辉, 尹寒梅, 徐雪梅, 熊文朋, 梅林德, 钱骏, 刘政 (4382)

南京北郊黑碳气溶胶分布特征及来源 谢锋, 林煜棋, 宋文怀, 鲍孟盈, 章炎麟 (4392)

2019年10~12月京津冀及周边“2+26”城市重污染减排效果评估 朱媛媛, 高愈霄, 汪巍, 鲁宁, 许荣, 刘冰, 李健军 (4402)

保定市大气污染变化趋势及特征 苟银寅, 张凯, 李金娟, 吕文丽, 竹双, 黎洁, 何珊珊, 郑悦, 支敏康 (4413)

郑州市 VOCs 组分排放清单及其臭氧生成潜势 卢轩, 张瑞芹, 韩跃钢 (4426)

郑州市少数民族运动会期间 O₃ 及 VOCs 污染特征的演变和评估 赵金帅, 于世杰, 王楠, 马双良, 王维思, 尹沙沙, 李一丹, 张栋, 张瑞芹 (4436)

我国木器涂料及汽车涂料中挥发性有机物特征 柯云婷, 孙宇航, 成海荣, 刘锐源, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (4446)

典型脱硫工艺对燃煤锅炉烟气颗粒物的影响 张进生, 吴建会, 吕瑞鹤, 宋丹林, 黄凤霞, 张裕芬, 冯银厂 (4455)

不同居民燃煤炉具大气污染物排放差异性及其减排分析 张熠晨, 薛陈利, 刘杰, 钟连红, 薛亦峰 (4462)

天津市2017年移动源高分时空分辨率排放清单 刘庚, 孙世达, 孙露娜, 金嘉欣, 房键旭, 宋鹏飞, 王婷, 吴琳, 毛洪钧 (4470)

四川省基于第二次污染源普查数据的人为源大气污染源排放清单及特征 徐晨曦, 陈军辉, 李媛, 何敏, 冯小琼, 韩丽, 刘政, 钱骏 (4482)

抗大气复合污染的城市森林植物初步筛选 李品, 卫妍妍, 冯兆忠 (4495)

宝鸡市绿植叶片重金属空间分布及污染特征 张军, 梁青芳, 高煜 (4504)

潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估 秀措, 王尘辰, 吕永龙, 陆轶峰, 王聪, 张梦, 曹祥会 (4514)

泉州山美水库及入库河流沉积物中多溴二苯醚的时空分异和降解分析 韩文亮, 刘豫, 冯凯文 (4525)

长江上游典型山地农业小流域浅层地下水硝态氮时空变异特征及影响因素 江南, 周明华, 李红, 李子阳, 章熙峰, 朱波 (4539)

沱江流域典型农业小流域氮和磷排放特征 王宏, 徐娅玲, 张奇, 林超文, 翟丽梅, 刘海涛, 蒲波 (4547)

基于 DPeRS 模型的海河流域面源污染潜在风险评估 冯爱萍, 王雪蕾, 徐逸, 黄莉, 吴传庆, 王昌佐, 王洪亮 (4555)

降水空间异质性和非点源关键源区识别面积变化的影响 高晓曦, 左德鹏, 马广文, 徐宗学, 胡小红, 李佩君 (4564)

硅藻群落指示的近50年来大理西湖湖泊生态系统演变规律 张晨雪, 徐敏, 董一凡, 王荣, 方凤满 (4572)

海陆交互带土壤及河流沉积物中镉含量及形态分布特征 王芳婷, 陈植华, 包科, 赵信文, 孟宪萌, 黄长生 (4581)

内蒙古河套灌区排水干沟微塑料赋存特征及质量估算 王志超, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 杨建林, 秦一鸣, 李河 (4590)

透水/不透水格局特征对汇水单元径流污染的影响 姜智绘, 廖云杰, 谢文霞, 李佳, 房志达, 赵洪涛, 李叙勇 (4599)

铁铜双金属有机骨架 MIL-101(Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能 梁贺, 刘锐平, 安晓强, 刘会娟 (4607)

纳米 Cu⁰@Fe₃O₄ 活化 PMS 降解对-硝基苯酚的协同反应机制 石清清, 蒲生彦, 杨犀 (4615)

紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制 余韵, 陆金鑫, 吕贞, 彭明国, 徐彬煜, 杜尔登, 郑璐 (4626)

污水生物处理工艺低温下微生物种群结构 尚越飞, 王申, 宗倪, 杜海洲, 张鑫, 齐嵘, 杨敏 (4636)

不同 DN 与 PN-ANAMMOX 耦合工艺处理中晚期垃圾渗滤液的微生物群落分析 陆明羽, 李祥, 黄勇, 殷记强, 方文辉 (4644)

全程自养颗粒污泥快速启动及混合营养型脱氮性能分析 齐泽坤, 王建芳, 钱飞跃, 刘雨馨, 乔伟, 李小蝶 (4653)

不同低碳氮比废水中好氧颗粒污泥的长期运行稳定性 袁强军, 张宏星, 陈芳媛 (4661)

潮土细菌及真菌群落对化肥减量配施有机肥和秸秆的响应 吴宪, 王蕊, 胡荷, 修伟明, 李刚, 赵建宁, 杨殿林, 王丽丽, 王欣奕 (4669)

不同轮作模式下作物根际土壤养分及真菌群落组成特征 孙倩, 吴宏亮, 陈阜, 康建宏 (4682)

酒糟生物炭短期施用对贵州黄壤氮素有效性及细菌群落结构多样性的影响 张萌, 刘彦伶, 魏全全, 苟久兰 (4690)

稻油不同轮作模式对农田甲烷和氧化亚氮排放的影响 陈友德, 赵杨, 高杜娟, 罗先富, 崔婷, 童中权, 吴家梅 (4701)

解淀粉芽孢杆菌生物有机肥防控土壤氮挥发 杨亚红, 薛莉霞, 孙波, 张宝, 庄绪亮, 庄国强, 白志辉 (4711)

外源磷对镉胁迫下水稻生长及镉累积转运的影响 霍洋, 仇银燕, 周航, 胡雨丹, 邓鹏辉, 魏宾纭, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (4719)

水稻不同生育期 As 胁迫下 As 累积关键生育期 邓鹏辉, 蔡雅琴, 周航, 刘雅, 杨文俊, 辜娇峰, 廖柏寒 (4726)

铅锌矿区玉米中重金属污染特征及健康风险评价 周艳, 万金忠, 李群, 黄剑波, 张胜田, 龙涛, 邓绍坡 (4733)

浙江省台州市电子垃圾拆解地多溴联苯醚浓度水平分布特征和迁移趋势 魏抱楷, 柳晨, 王英, 金军 (4740)

重庆市酉阳县南部农田土壤重金属污染评估及来源解析 王锐, 邓海, 严明书, 何忠库, 周皎, 梁绍标, 曾琴琴 (4749)

重庆市畜禽粪便及菜田土壤中四环素类抗生素生态风险评价 彭秋, 王卫中, 徐卫红 (4757)

《环境科学》征订启事 (4435) 《环境科学》征稿简则 (4445) 信息 (4606, 4625, 4732)

青岛春节期间大气污染特征及烟花燃放一、二次贡献分析

方天歌¹, 姚小红^{1,2*}, 孟赫³, 陈春强¹

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛 266071; 3. 山东省青岛生态环境监测中心, 青岛 266003)

摘要: 我国北方地区冬季采暖期大气污染事件频发, 期间硝酸盐成为促进 $PM_{2.5}$ 增加的主要因素. 然而在烟花燃放期间, 硫酸盐的累积却强于硝酸盐, 形成不同的污染特征. 对春节期间(2019年2月2~10日)青岛近郊在线离子色谱观测数据, 结合国控自动监测站数据进行综合分析. 结果表明, 研究期间观测到大气颗粒物累积事件、沙尘过境事件和烟花燃放事件. 烟花燃放高峰期, 其对 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的一次贡献率分别为 69.8% 和 63.8%. 相比颗粒物累积期间硝酸盐有更明显的累积, 硫酸盐在烟花燃放期间先于硝酸盐生成, 并存在更强的累积. 分离得到烟花燃放的一次贡献因子 $n(SO_4^{2-})/n(K^+)$ 和 $n(NO_3^-)/n(K^+)$ 特征摩尔比分别为 1.2 和 1.3; 利用该比值估算得到对 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 二次贡献因子, 在较稳定的气象条件下分别为一次贡献因子的 2.1 倍和 1.6 倍; 但在强的干冷空气过境时, 二次贡献因子大幅降低, 与一次贡献因子相当.

关键词: 颗粒物累积; 烟花燃放; 硝酸盐; 硫酸盐; 二次生成

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)10-4345-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202002150

Analysis of Pollution Characteristics and Primary, Secondary Contributions of Firework Burnings in Qingdao During the Spring Festival

FANG Tian-ge¹, YAO Xiao-hong^{1,2*}, MENG He³, CHEN Chun-qiang¹

(1. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Sciences, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China; 3. Environmental Monitoring Center for Qingdao, Qingdao 266003, China)

Abstract: Atmospheric pollution frequently occurs in northern China during winter heating period, wherein nitrate became the dominant driver for $PM_{2.5}$ accumulations. However, sulfate accumulation was found to be significantly higher than that of nitrate during firework burning events and exhibited different pollution characteristics. Online data available from February 2, 2019 to February 10, 2019, including observation data measured from AIM-IC in suburban Qingdao and meteorological data from national automatic monitoring station, were analyzed. The results showed that particulate accumulation, dust and firework burning events were observed. The primary contribution rates of the most intensive firework burning to $PM_{2.5}$ and PM_{10} were 69.8% and 63.8%, respectively. In contrast to a severe accumulation of nitrate during the particulate accumulation event, the sulfate formed prior and exhibited more severe accumulation than nitrate during the firework burning events. The primary contribution factors $n(SO_4^{2-})/n(K^+)$ and $n(NO_3^-)/n(K^+)$ of firework burnings was 1.2 and 1.3 (molar ratios), respectively. The secondary contribution factors were 2.1 and 1.6 times, under relatively stable meteorological conditions. However, during the transit of dry and cold air, the value of secondary contribution factors decreased substantially and exhibited nearly the same values as the primary ones.

Key words: particulate accumulations; firework burning; nitrate; sulfate; secondary formation

冬季大气污染已成为我国北方地区面临的严峻挑战^[1]. 由于 SO_2 超低排放标准控制^[2,3] 和自 2007 年实施的强制脱硫政策, 大气中硫酸盐浓度明显降低; 然而 NO_x 排放量在 2001~2015 年有所增加^[4], 导致硝酸盐对 $PM_{2.5}$ 贡献明显增加^[5~7]. 有研究表明, 冬季重污染期间, 硝酸盐比硫酸盐对 $PM_{2.5}$ 有更大的贡献^[8,9]. 比如, Xie 等^[8] 计算了 1999~2017 年北京 NO_3^-/SO_4^{2-} (量浓度比) 变化, 比值从 1 升高至 2.7. 目前有关青岛近郊冬季大气污染的特征研究较少. 该地区临近黄海, 冬季气温相对较高, 相对湿度大, 有利于二次无机离子(SIA)的生成^[10], 有较高的研究价值.

烟花燃放是冬季春节期间的一个重要污染源, 集中释放的大量颗粒物和污染气体使空气质量在短时间迅速恶化, 加剧大气污染, 危害人体健康^[11~13]. 烟花燃放是 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子浓度升高的重要源^[11~13]. 其中 NO_3^-/SO_4^{2-} 在燃放期间明显低于非燃放污染事件, 且剧烈的燃放有更低的 NO_3^-/SO_4^{2-} 值^[14]. 这可能除了烟花燃放的颗粒物、气态前体物的直接排放与非燃放时期不同, 还存在不同的

收稿日期: 2020-02-22; 修订日期: 2020-04-16

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0200504)

作者简介: 方天歌(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: fangtiange@stu.ouc.edu.cn

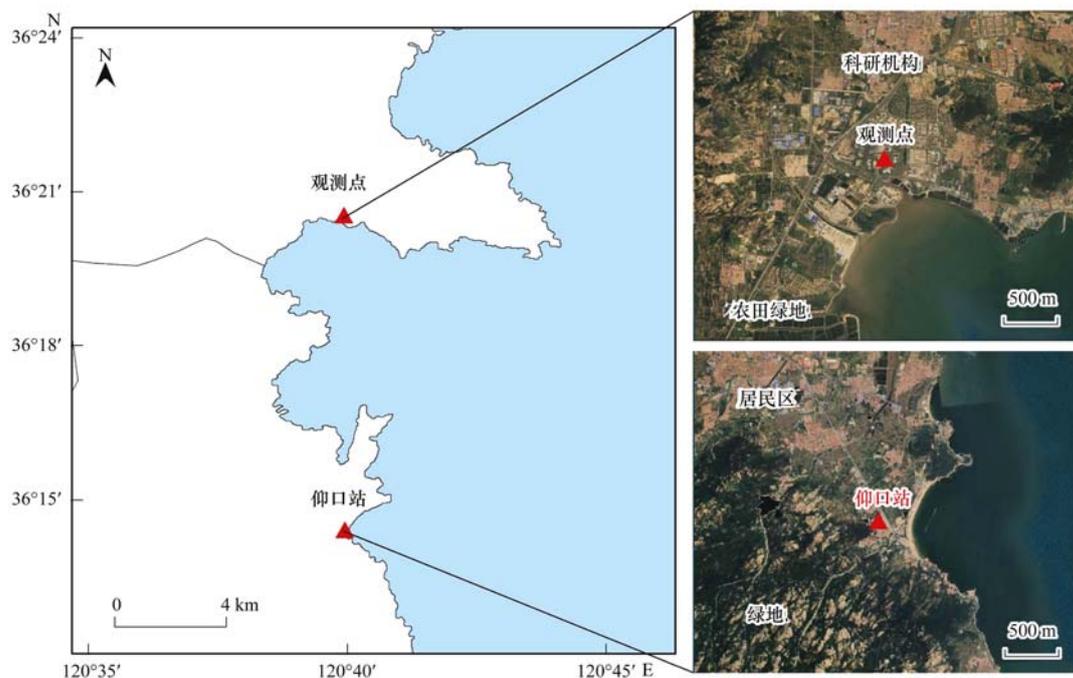
* 通信作者, E-mail: xhyao@ouc.edu.cn

离子转化过程,如金属催化 SO_2 转化为硫酸盐等^[15,16]. Jiang 等^[17] 计算得到烟花燃放一次贡献的硫酸盐和硝酸盐在 $\text{PM}_{1.0}$ 中占比(质量分数)分别达到 7%~14% 和 2%~4%. Li 等^[18] 通过单颗粒气溶胶质谱仪,测定烟花燃放的灰烬颗粒(粒径大于 $0.9 \mu\text{m}$) 中主要含有 KCl 、 KNO_3 和 K_2SO_4 (或 K_2SO_3) 等,发现 80 SO_3^- 和硫酸盐($97 \text{ HSO}_4^- + 96 \text{ SO}_4^-$) 在粒径小于 $0.7 \mu\text{m}$ 的细颗粒中强度更大,说明硫酸盐和亚硫酸盐化合物主要通过二次反应生成,一次贡献较小.但是限于基体效应,只能通过分析离子的相对强度定性地表示颗粒中化学组分的变化.目前相关研究中定量计算较少,本研究尝试分离烟花燃放对 $\text{PM}_{2.5}$ 中硫酸盐和硝酸盐的一、二次贡献,以期对相关研究提供一些基础分析支持.

1 材料与方法

1.1 观测点与观测时间

观测点位于青岛近郊鳌山卫地区(如图 1),青岛海洋科学与技术国家实验室园区内,蓝色生命组团 5 楼($36^\circ 20' 33'' \text{ N}$, $120^\circ 39' 56'' \text{ E}$),观测仪器距地面约 20 m. 观测点南面为临山居民区和农田,东南 600 m 为黄海,西面 800 m 为交通主干道,北面为科研机构建筑群. 观测区采用集中供热,3 km 范围没有重要工业源. 本研究观测期为 2019 年 2 月 2~10 日,大气污染物通过在线分析仪器连续观测. 需要说明的是,观测期间青岛主城区实施烟花限放政策,但是鳌山卫地区不在该范围内,属于非烟花限放区.



卫星图像来源于 <https://www.earthol.com/>

图 1 观测点和气象监测站位置示意

Fig. 1 Location of the sampling site and local meteorological station

1.2 观测设备与气象数据来源

URG9000 气溶胶及气体组分在线离子色谱检测系统(ThermoFisher, US)实时监测气体和 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子组分,其中阳离子包括 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ; 阴离子包括 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等,时间分辨率为 1 h. 该系统包括 $\text{PM}_{2.5}$ 切割器、气体采集装置、气溶胶采集装置和离子色谱分析系统(ICS-1100).

在线采集的样品,经水蒸气提取,以自动进样的方式经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜进入 ICS-1100 离子色谱. CS12A 分析柱和 CG12A 保护柱被用于测定常规阳离子组分,淋洗液为甲基磺酸(MSA)溶液(15

$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),泵流速 $0.25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,抑制器电流值 12 mA,分析时间 26.5 min; AS11-HC 分析柱和 AG11-HC 保护柱被用于测定常规阴离子组分,淋洗液为 KOH 溶液($0\sim 33 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)梯度淋洗,泵流速 $0.38 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,抑制器电流值 29 mA,分析时间 26.5 min. 分析柱柱温均设为 30°C . 系统检出限小于 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,所用水为优级纯,标准液现用现配.

本文涉及的 SO_2 和 NO_2 气体, $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 和气象数据来自青岛市国控自动监测站仰口站($36^\circ 14' 25'' \text{ N}$; $120^\circ 39' 57'' \text{ E}$),距离观测点约 10 km,时间分辨率为 1 h.

2 结果与讨论

2.1 气象要素观测结果

观测期间气象要素小时平均值如图 2 所示. 由于个别时段数据缺失, 造成数据点不连续. 气象要素明显分为两个时期. 较高温高湿时期(2月2~6日)温度平均(3.9 ± 2.0) $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度平均(78 ± 8)%.

较高的温度和相对湿度有利于大气中非均相反应的发生. 低温低湿时期(2月7~10日)温度(-3.4 ± 1.7) $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为(49 ± 8)%. 气温低于 0°C 时颗粒表面无液态水, 非均相反应不能进行. 观测期间仅2月2日23:00~3日00:00内存在少量降水(小于0.3 mm). 主导风向为西北和西南风, 基本可忽略海洋源(位于采样点以东)对陆地的传输影响.

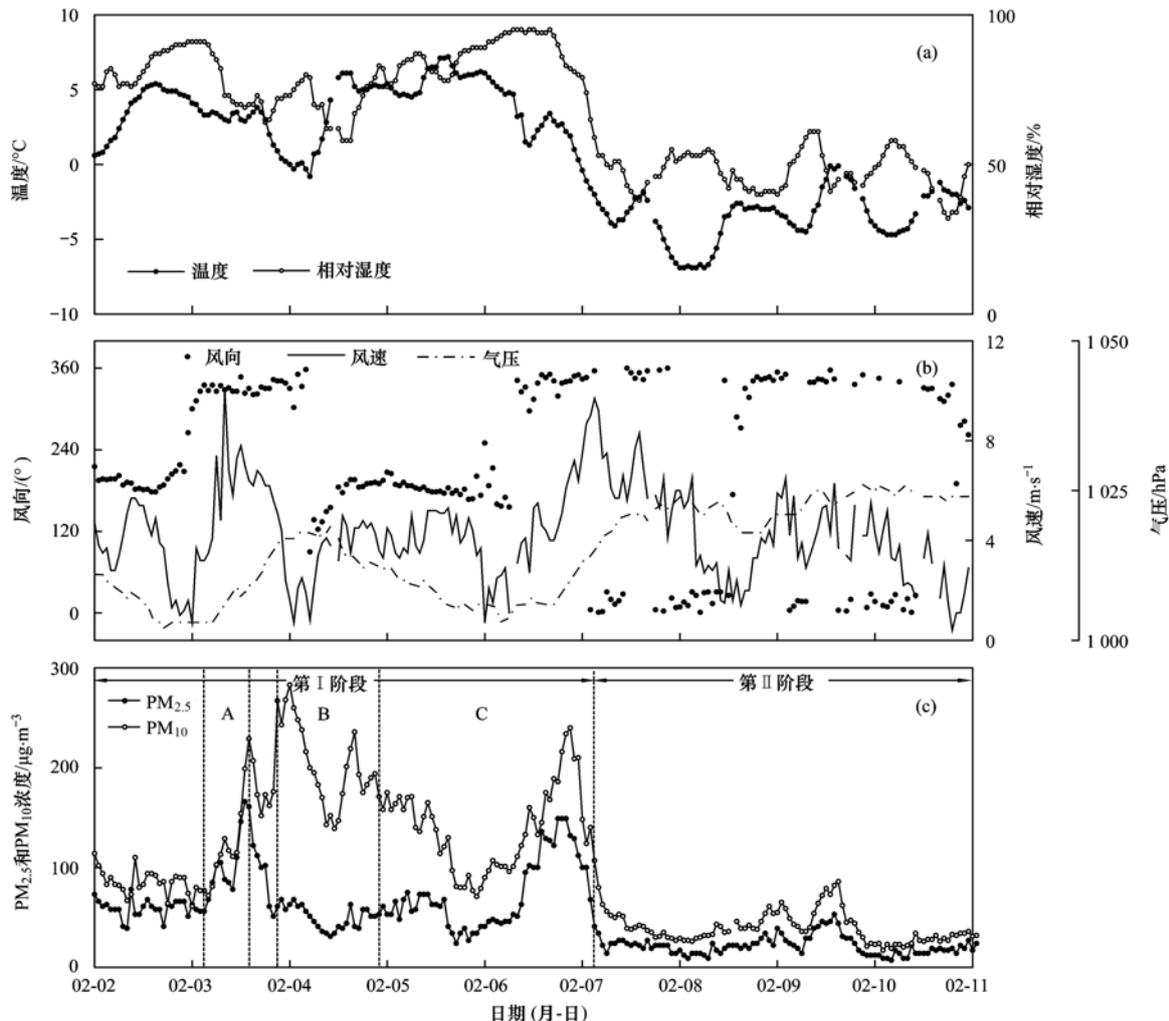


图 2 观测期间气象要素及颗粒物质量浓度小时变化

Fig. 2 Hourly variations in meteorological factors and mass concentrations of particulate matter during observation time

2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 观测结果分析

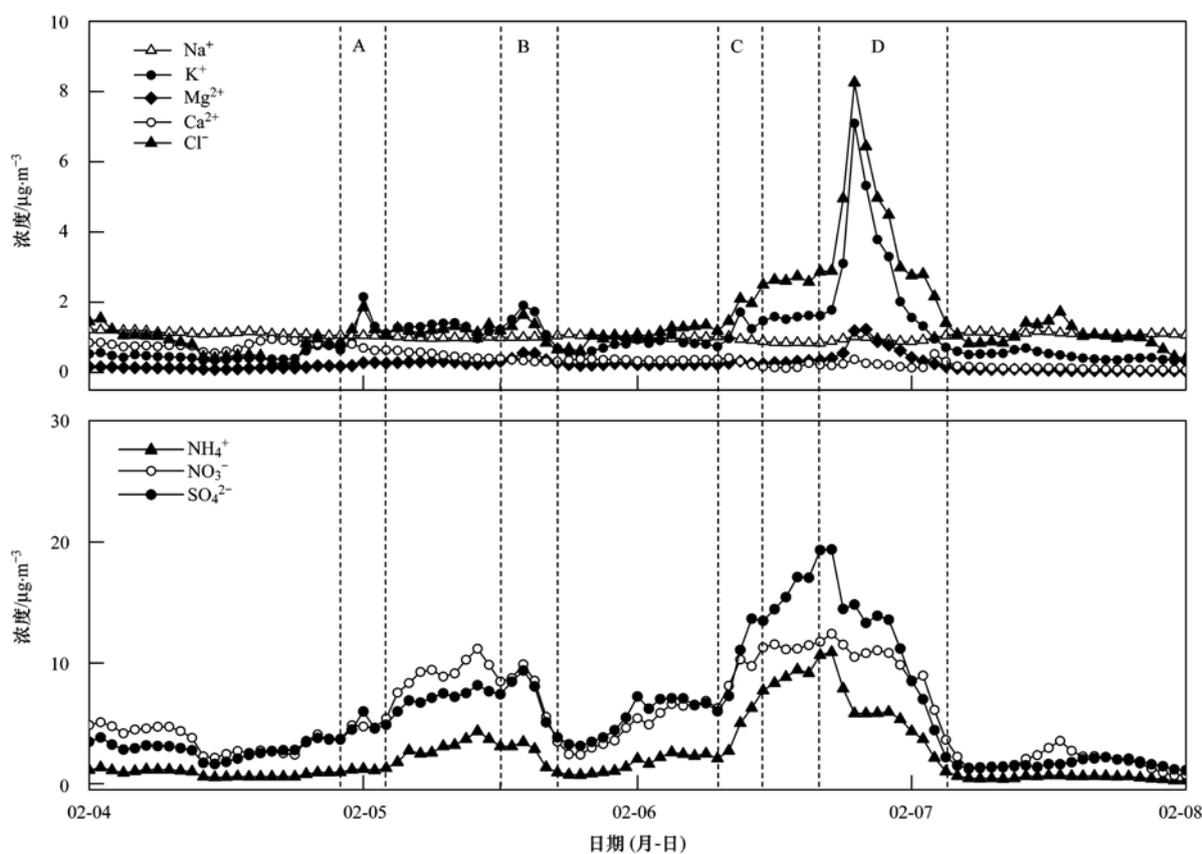
如图 2(c) 所示, 观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的浓度变化可以分为 2 个明显不同的阶段, 标记为第 I 阶段和第 II 阶段. 第 I 阶段(2月2日00:00~7日03:00)对应的 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度分别为(69 ± 31) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和(141 ± 54) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度达到环境空气质量二级标准(日均限值分别为 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 期间空气温度一般大于 0°C , 变化范围是 $-0.8 \sim 7.2^{\circ}\text{C}$; 相对湿度 $58\% \sim 95\%$, 较高的温度和相对湿度有利于非均相转化. 第 II 阶段(2月7日03:00~10日23:00)对应的 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 质量浓度分别为(22 ± 9) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和(41 ± 17) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平

均浓度达到环境空气质量一级标准(日均限值分别为 $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 期间温度变化范围是 $-6.9 \sim 3.3^{\circ}\text{C}$; 相对湿度 $31\% \sim 62\%$, 相对干燥的大气条件不利于非均相转化. 两阶段的颗粒物质量浓度特征阐述如下.

第 I 阶段观测到颗粒物累积事件、沙尘过境事件和烟花燃放事件, 分别对应于图 2(c) 内 A、B 和 C. 颗粒物累积事件发生在 2 月 3 日 04:00~14:00, 期间 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度分别从 $68 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $72 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 曲折升高, 最高达到 $166 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $229 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 对应升高 144.1% 和 218.1% . 较高的温度和相对湿度有利于气体向颗粒的二次转化. 沙尘过

境事件发生在2月3日21:00~4日22:00. 期间 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度分别为 $(50 \pm 11) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(205 \pm 41) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 强的西北风(风速最高 $7.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 携带大量沙尘过境, 使 PM_{10} 浓度在3 h内从 $173 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 迅速升高至 $267 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $PM_{2.5}/PM_{2.5-10}$ 从1.5迅速降低到0.3, 在25 h内稳定在 0.3 ± 0.1 . 烟花燃放事件发生在2月4日22:00~7日03:00的4个时段(对应于图3中A~D时段). 用 K^+ 作为烟花燃放的指示离子, 判断烟花燃放剧烈程度^[19,20]. 其中, 最剧烈的燃放发生在年初二的D时段而非除夕夜和年初一, 这可能与胶东地区年初二的“送年”习俗有关. 沙尘过境一定程度地减弱了A时段中烟花燃放对 $PM_{2.5}$ 的影响, 使得 $PM_{2.5}$ 浓度在2月4日

22:00~5日02:00内只有较小程度的升高, 从 $53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 升高至 $66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. A~C时段中 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 均受到烟花燃放的短期影响, 在燃放后2~5 h内仍存在累积或保持稳定. D时段燃放后期, 颗粒物累积较弱, 浓度在燃放峰值8 h后迅速降低至背景水平, 因此利用烟花燃放迅速下降期(2月6日20:00~7日03:00), $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 和 K^+ 回归方程估算烟花燃放的一次贡献(如图4), 得到方程: $[PM_{2.5}] = 19.54 [K^+] + 57.52$, $[PM_{10}] = 28.73 [K^+] + 108.35$. 燃放期间 $\Delta[K^+] = 5.31 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 计算得到 $\Delta[PM_{2.5}] = 104 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\Delta[PM_{10}] = 153 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 烟花燃放对 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 的一次贡献率分别为69.8%和63.8%.



烟花燃放具体为A~D时段
图3 烟花燃放期间 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子浓度小时变化

Fig. 3 Hourly variations in concentrations of water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ during the firework burning period

第Ⅱ阶段(2月7日03:00~10日23:00)期间, 大气温度为 $(-3.5 \pm 1.7)^\circ\text{C}$, 相对湿度为 $(48 \pm 7)\%$, 低温干燥的大气条件不利于非均相转化, 因此可能造成大气中颗粒物质量浓度较低.

2.3 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子平衡分析

利用公式(1)和公式(2)对研究期间 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子的阴、阳离子当量浓度进行计算和线性拟合, 得到电荷平衡关系(如图5), 拟合方程

斜率为1.04, $R^2 = 0.96$, 可能存在少量碳酸盐、碳酸氢盐和有机酸根等未被检出^[21], 导致离子平衡不是严格的100%. 表1给出了 $PM_{2.5}$ 中各水溶性无机离子浓度以及在总水溶性无机离子和 $PM_{2.5}$ 中占比情况.

$$\sum \text{CE}(\text{总阳离子当量浓度}) = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12} + \frac{\text{Ca}^{2+}}{20} \quad (1)$$

$$\sum AE(\text{总阴离子当量浓度}) = \frac{\text{Cl}^-}{35.5} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48} \quad (2)$$

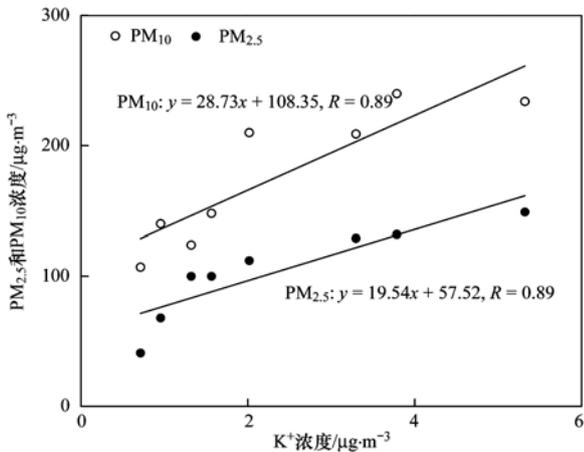


图4 烟花燃放信号迅速下降期 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 和 K^+ 线性拟合
Fig. 4 Linear regressions of $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , and K^+ during the rapid decreasing signals of fireworks burning period

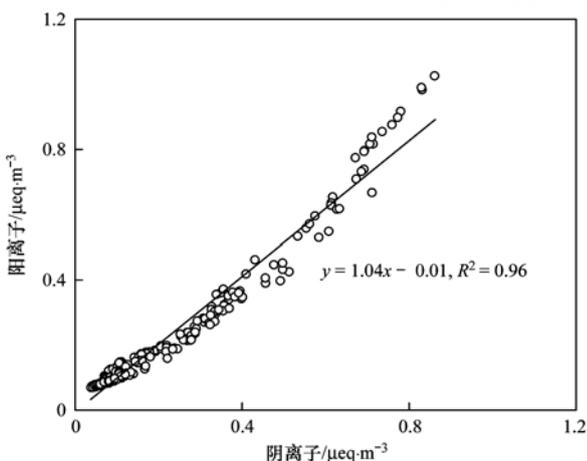


图5 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子阴阳离子平衡

Fig. 5 Ionic balance between cations and anions in $\text{PM}_{2.5}$

由表 1 可知, 观测期间总水溶性无机离子在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比(质量分数,下同)为 $(34.4 \pm 11.6)\%$ 。

表 1 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子浓度及百分比

Table 1 Concentrations and percentages of water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$

离子	平均浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	浓度范围 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	在总水溶性无机离子中 平均占比/%	在 $\text{PM}_{2.5}$ 中 平均占比/%
Na^+	1.00 ± 0.11	0.76 ~ 1.22	11.1 ± 8.1	3.4 ± 2.7
NH_4^+	2.88 ± 3.82	0.18 ~ 17.10	11.8 ± 5.9	4.5 ± 3.6
K^+	0.73 ± 0.82	0.19 ~ 7.09	5.3 ± 2.7	1.7 ± 1.0
Mg^{2+}	0.14 ± 0.17	0.02 ~ 1.22	0.9 ± 0.6	0.3 ± 0.2
Ca^{2+}	0.27 ± 0.24	0.04 ~ 0.95	2.1 ± 2.2	0.6 ± 0.5
Cl^-	1.27 ± 1.15	0.23 ~ 8.26	8.4 ± 3.7	2.8 ± 1.4
NO_3^-	6.04 ± 5.42	0.69 ~ 12.41	33.2 ± 6.4	11.6 ± 5.2
SO_4^{2-}	5.29 ± 4.85	0.73 ~ 19.38	27.3 ± 6.3	9.6 ± 4.3

NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 为观测期间浓度最高的 3 种水溶性无机离子, 浓度之和占总水溶性无机离子的 72.3%, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的 34.5%。其中, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度的大幅升高出现在颗粒物累积事件和烟花燃放事件, 浓度变化特征将在后面单独进行讨论。本研究期间观测到 $\text{PM}_{2.5}$ 中较高浓度的 NH_4^+ , 是因为近观测点为大面积农田绿地, 是重要的城市 NH_3 源^[22], 近海的地理位置使冬季大气处于相对高温高湿的条件, 促进 NH_4^+ 的二次生成。尤其是在颗粒物累积事件, 较高温 $[(3.3 \pm 0.3)^\circ\text{C}]$ 高湿 $[(80 \pm 9)\%]$ 的条件下, NH_4^+ 浓度在 12 h 内大幅增加了 226% (从 $5.24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 升高至 $17.10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。

本研究期间, K^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 浓度变化较大, 其中 K^+ 和 Mg^{2+} 浓度标准差均超出平均值, 结合烟花组分中含有高氯酸钾和硝酸钾等氧化剂^[19,20], 以及 Mg、Ba 和 Cu 等着色剂^[23,24] 的研究, 发现 K^+ 和 Mg^{2+} 、 Cl^- 具有较高的相关性 (R 分别为 0.91 和 0.84), 判断浓度大幅升高来自烟花燃放而非生物质燃烧^[25]。这与北京^[15]、上海^[26] 和西安^[27] 等地区的研究中有一致的结果。4 次烟花燃放事件中, K^+ 浓度峰值分别为 2.15、1.91、1.72 和 7.09 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 达到背景浓度的 5.8、5.2、4.6 和 19.2 倍。其中, 最剧烈燃放 (D 时段) 中 Mg^{2+} 和 Cl^- 分别达到 $1.22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $8.26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 为背景的 30.5 和 13.8 倍。

NO_3^- 和 SO_4^{2-} 为研究期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中浓度最高的 2 种水溶性无机离子, 平均浓度在总水溶性无机离子中占比达到 60.5%, 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比达 21.2%。两种离子变化趋势相似且具有高的相关性 ($R = 0.90$), 说明可能有相似的气象条件和形成途径^[28]。分别对颗粒物累积事件和烟花燃放事件中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度作相关性分析。

如图 6 所示, $\text{PM}_{2.5}$ 中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度在颗粒物累积事件相比颗粒物浓度稳定波动时期大幅升高. 在颗粒物浓度稳定波动时期(2月2日 00:00 ~ 3日 04:00), $\text{PM}_{2.5}$ 浓度为 $(59 \pm 7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 此时 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度分别为 $(9.64 \pm 3.35) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(8.74 \pm 2.00) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 随后 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度累积升高, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度明显升高, 达到最高值 $24.07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $19.35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, NO_3^- 相比 SO_4^{2-} 浓度升高幅度更大. 对 NO_3^- 和

SO_4^{2-} 线性拟合, 相关性较高 ($R^2 = 0.75$), 回归方程 $[\text{NO}_3^-] = 1.55 [\text{SO}_4^{2-}] - 3.28$. 拟合斜率为 1.55, 说明颗粒物累积期间 NO_3^- 相比 SO_4^{2-} 累积更严重, 这与北京地区污染期间的一些研究结果一致^[9,29,30]. 这可能是因为白天机动车排放尾气的堆积, 造成 NO_2 较 SO_2 浓度更高(如图 7), 生成的 NO_3^- 以更快地速度累积. 尽管 NO_2 浓度在 07:00 ~ 10:00 期间略有降低, 但是光化学等反应过程使得 NO_3^- 相比夜晚有更明显的生成.

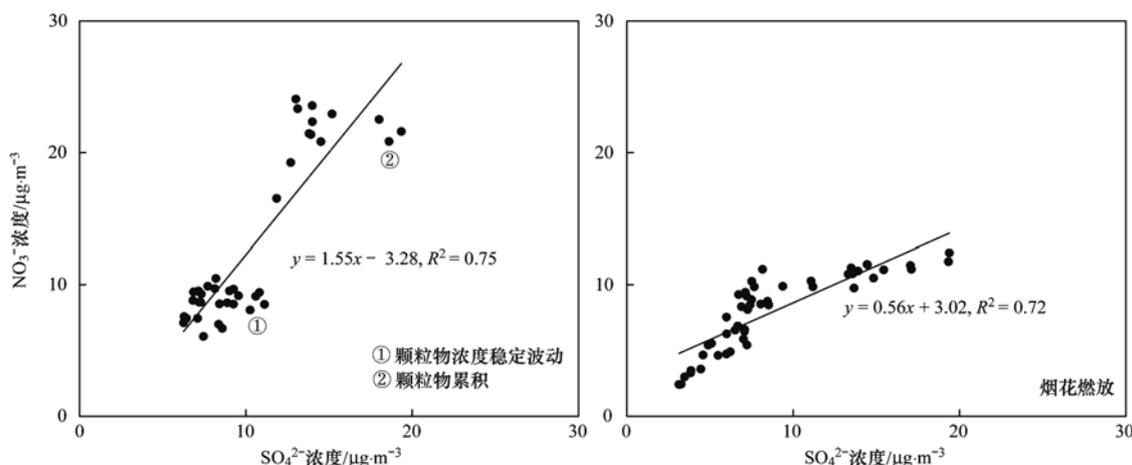


图 6 颗粒物累积事件和烟花燃放事件 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 线性拟合

Fig. 6 Linear regressions of NO_3^- and SO_4^{2-} in $\text{PM}_{2.5}$ during particulate accumulation and firework burning periods

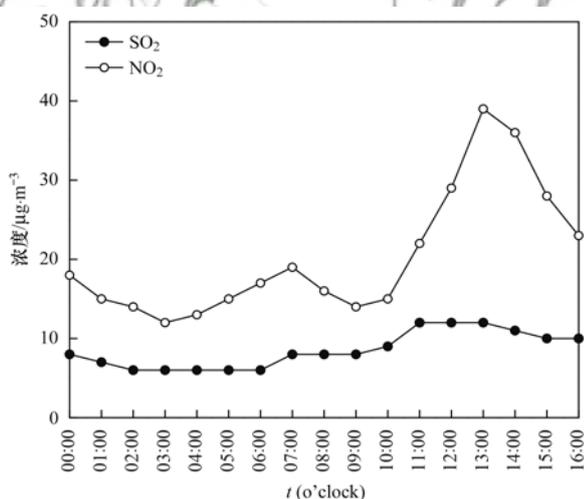


图 7 2019 年 2 月 3 日累积污染事件中 NO_2 和 SO_2 小时浓度变化

Fig. 7 Hourly variations in concentrations of NO_2 and SO_2 during the particulate accumulation period on February 3rd, 2019

对于烟花燃事件, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 也有较高的相关性 ($R^2 = 0.72$), 回归方程 $[\text{NO}_3^-] = 0.56 [\text{SO}_4^{2-}] + 3.02$. 这说明 SO_4^{2-} 的累积在烟花燃放期间明显高于 NO_3^- . 这是因为, 除了烟花燃放的一次贡献使大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中硫酸盐和硝酸盐浓度增加, 烟花燃烧释

放的颗粒中还存在过渡金属离子参与催化 SO_2 的非均相氧化, 明显地促进了硫酸盐的二次生成, 造成硫酸盐浓度大于硝酸盐. 对此, 本研究尝试分离烟花燃放对 $\text{PM}_{2.5}$ 中硫酸盐和硝酸盐的一、二次贡献, 定量讨论燃放前后硫酸盐和硝酸盐的生成, 以及在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比的变化情况.

2.4 烟花燃放对大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中硝酸盐和硫酸盐的一、二次贡献因子讨论

如图 8 所示, 4 个短时间烟花燃放时段 (A ~ D 时段) 可以通过升高的 K^+ 离子浓度清楚地识别出. 烟花燃放结束后, 释放的金属盐在 48 h 内 (2月5 ~ 6日) 的较长时间维持一个相对较高的水平. C 和 D 时段, 硫酸盐和硝酸盐似乎存在强的累积或二次生成, 因此无法用于判别烟花燃放的一次贡献. 但是对于 A 和 B 时段, 以上作用似乎较小. 这样, 可以合理地假设 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 随 K^+ 的净升高为烟花燃放一次贡献所致. 对于 A 时段, 可以得出烟花燃放 SO_4^{2-} 相对于 K^+ 的一次贡献因子为 0.47 (以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{K}^+$ 计, 摩尔比), NO_3^- 相对于 K^+ 的一次贡献因子近似为 0. 对于 B 时段, 一次贡献因子 $\text{SO}_4^{2-}/\text{K}^+$ 为 1.2, NO_3^-/K^+ 近似为 1.3. 这样, 本研究采用 B 时段的烟花燃放对 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 一次贡献因子, 分析扣除烟

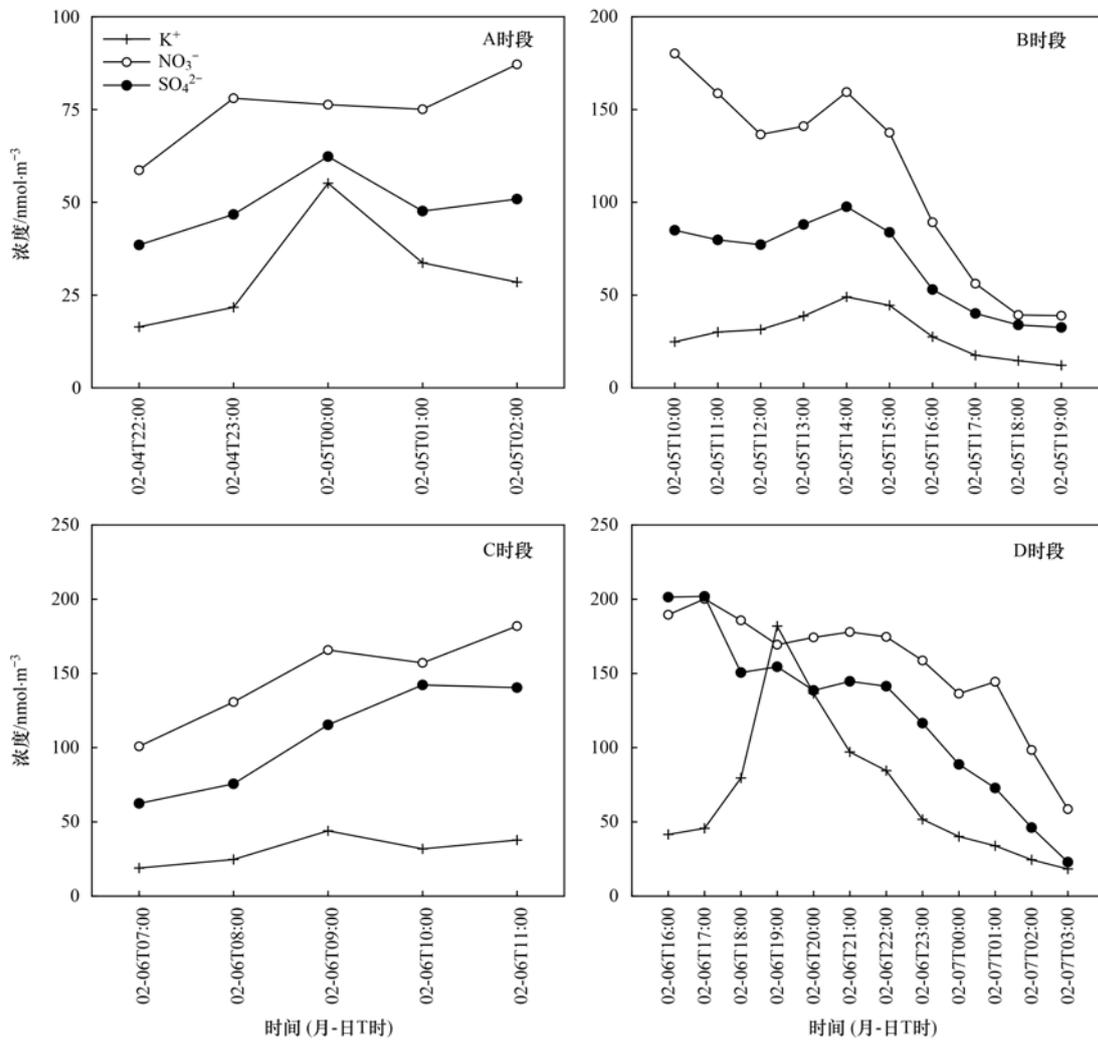


图8 4次烟花燃放事件 $PM_{2.5}$ 中 K^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 小时浓度变化

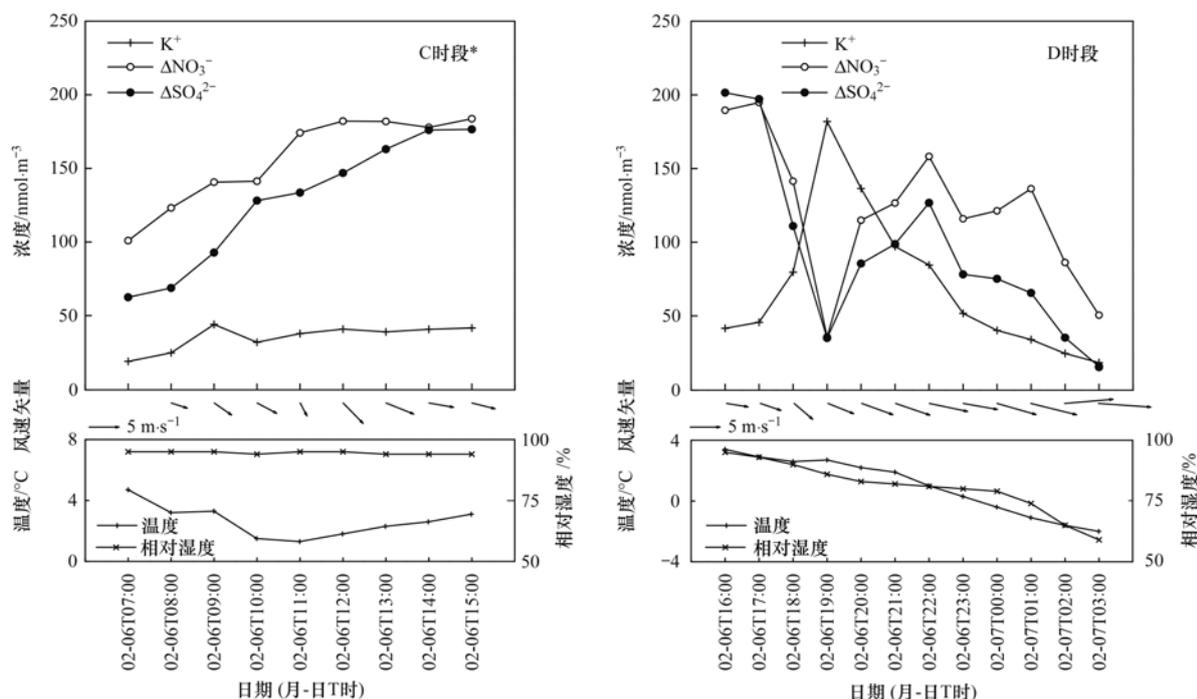
Fig. 8 Hourly concentrations of K^+ , SO_4^{2-} , and NO_3^- in $PM_{2.5}$ during four firework burning periods

花燃放一次贡献的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度时间序列变化. B时段的一次贡献因子应该考虑为此源的一次贡献因子上限值, 因为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在该时段仍存在一定程度的累积. 以下扣除烟花燃放一次贡献, 分析两种离子的浓度净增加 (ΔSO_4^{2-} 和 ΔNO_3^-) 的时间序列变化.

如图9所示, 扣除一次贡献后, 硫酸盐和硝酸盐在燃放初期仍存在累积. 对气象条件较为稳定(气象站和观测点距离大于5 km, 小于 $5 m \cdot s^{-1}$ 的风速影响忽略不计)的C时段, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在烟花燃放开始至燃放后的4 h内浓度有明显地净增加, $\Delta SO_4^{2-}/SO_2$ 和 $\Delta NO_3^-/NO_2$ 分别升高1.8倍和0.5倍(如图10), 烟花燃烧释放的大量 SO_2 和 NO_2 转化为硫酸盐和硝酸盐. 由于烟花燃放颗粒中过渡金属离子的催化作用, 可以看到硫酸盐的气-粒转化先于硝酸盐发生, 且转化强度更大. 这与图11中 $SO_4^{2-}/PM_{2.5}$ 先升高并超过 $NO_3^-/PM_{2.5}$ 的结果一致. 烟花燃烧所释放的 $PM_{2.5}$

颗粒中含有较多难溶性组分(比如: 金属盐和有机碳等)^[14,31,32], 在稳定的气象条件下不断累积, 导致浓度水平较低的硫酸盐和硝酸盐在 $PM_{2.5}$ 中占比和变化相对较小, 分别为 $(11.7 \pm 2.5)\%$ 和 $(14.0 \pm 1.6)\%$. 根据扣除一次贡献的净增加, 本研究计算出烟花燃放的二次贡献因子 SO_4^{2-}/K^+ 和 NO_3^-/K^+ 分别为2.5和2.1, 为一次贡献因子的2.1倍和1.6倍.

对于D时段, $\Delta SO_4^{2-}/SO_2$ 和 $\Delta NO_3^-/NO_2$ 在烟花燃放峰值后有明显升高(如图9), 仍低于燃放前水平. 这是因为强的干冷空气过境, 明显地抑制了硫酸盐和硝酸盐的二次生成. 23:00后, 气温降至零下, 气-粒转化大幅减弱甚至停止, 导致 $SO_4^{2-}/PM_{2.5}$ 和 $NO_3^-/PM_{2.5}$ 并无明显升高(均在6.5%以内). 计算该时段的二次贡献因子 SO_4^{2-}/K^+ 为0.9, NO_3^-/K^+ 为1.2, 几乎和一次贡献因子相当, 说明和C时段相比, 清洁的强冷空气对颗粒物产生了一定程度的稀释, 气温降低至零下导致颗粒中无液态水, 使非均相



C时段*为烟花燃放C时段(2月6日07:00~11:00)及燃放后的4h(2月6日11:00~15:00),下同

图9 扣除烟花燃放一次贡献后 $PM_{2.5}$ 中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 K^+ 浓度以及气象要素小时变化

Fig. 9 Hourly concentrations of NO_3^- , SO_4^{2-} , and K^+ in $PM_{2.5}$ excluding primary contributions from firework burning periods under corresponding meteorological conditions

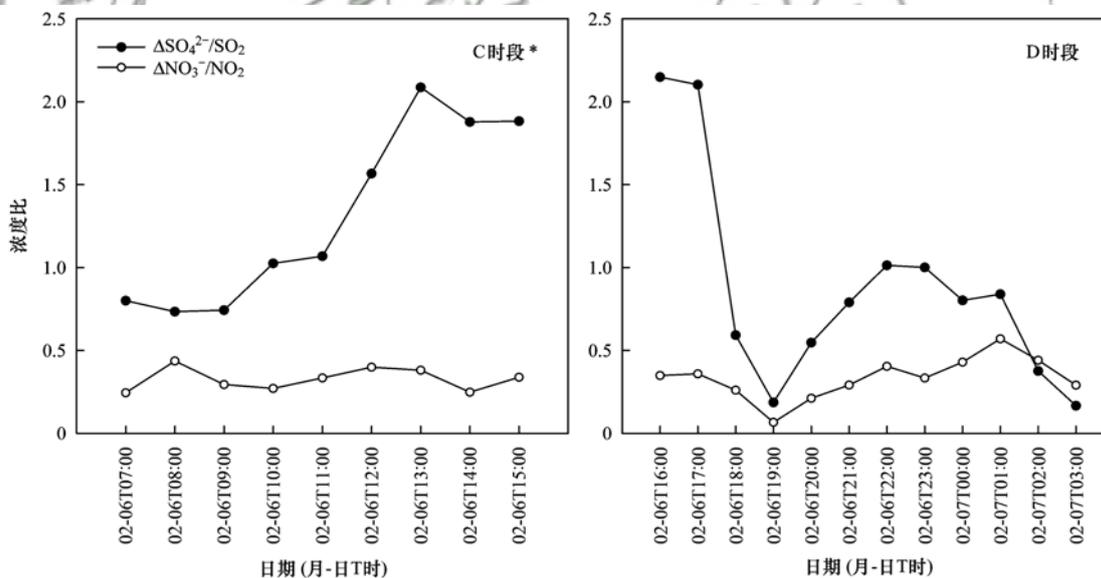


图10 扣除烟花燃放一次贡献后 $\Delta SO_4^{2-}/SO_2$ 和 $\Delta NO_3^-/NO_2$ (摩尔浓度比)小时变化

Fig. 10 Hourly variations of $\Delta SO_4^{2-}/SO_2$ and $\Delta NO_3^-/NO_2$ (molar ratios) excluding primary contributions from firework burning periods

离子催化消失。

大气中过渡金属离子催化氧化是 SO_2 非均相氧化的重要途径^[19],烟花燃烧释放的颗粒中含有大量过渡金属离子。比如,有研究测得剧烈的燃放使印度中南部城市海得拉巴的大气中Fe和Mn浓度达到约 $1200\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $100\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,为背景的6倍和3倍^[33],对硫酸盐的二次生成有明显的促进作用。在冬季采暖期复合污染源和有利的气象条件下,非均

相催化可能得到更大程度地促进,进而增加气溶胶酸度,对气候效应产生影响。

3 结论

(1)研究期间,大气颗粒物($PM_{2.5}$ 和 PM_{10})浓度变化分为2个阶段,分别达到环境空气质量二级和一级标准。第I阶段期间观测到颗粒物累积事件、沙尘过境事件和烟花燃放事件。

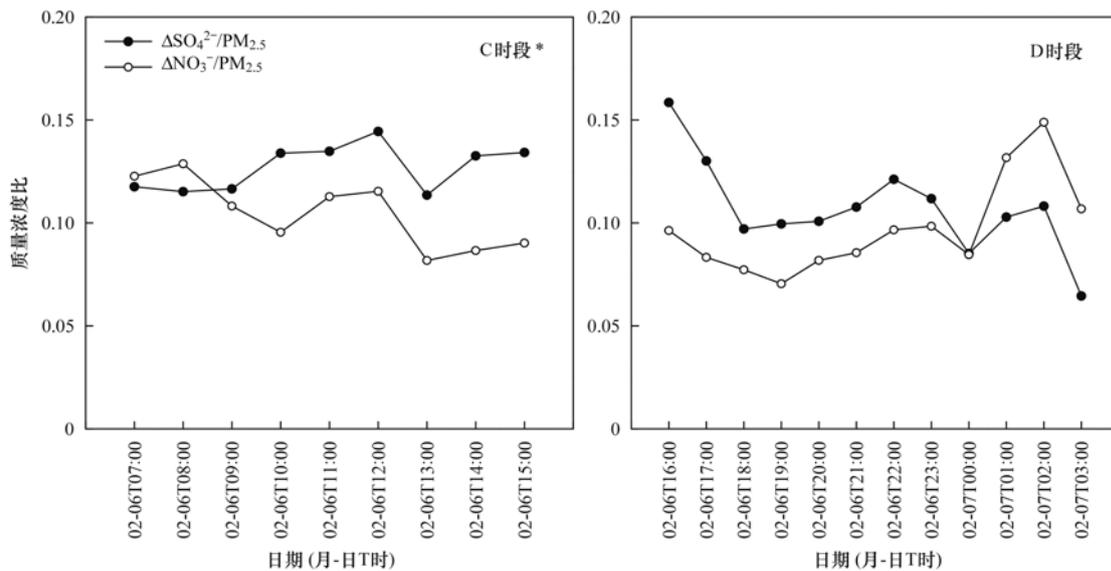


图 11 烟花燃放期间 $\text{SO}_4^{2-}/\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{NO}_3^-/\text{PM}_{2.5}$ 小时变化

Fig. 11 Hourly variations of $\text{SO}_4^{2-}/\text{PM}_{2.5}$ and $\text{NO}_3^-/\text{PM}_{2.5}$ during firework burning periods

(2) 研究期间共出现 4 次烟花燃放事件, 最剧烈的燃放事件中 K^+ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度分别达到背景的 19.2、6.2 和 6.9 倍, 烟花燃放对 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的一次贡献率分别为 69.8% 和 63.8%。

(3) 颗粒物累积期间, $\text{PM}_{2.5}$ 中硝酸盐较硫酸盐的累积更明显; 而在烟花燃放期间, 硫酸盐先于硝酸盐生成, 并存在更强的累积。

(4) 烟花燃放对 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的一次贡献因子 $\text{SO}_4^{2-}/\text{K}^+$ 和 NO_3^-/K^+ 特征摩尔比分别为 1.2 和 1.3; 二次贡献因子在较为稳定的气象条件下分别为一次贡献因子的 2.1 倍和 1.6 倍; 强的干冷空气过境时, 二次贡献因子大幅降低, 与一次贡献因子相当。

参考文献:

- [1] Zhang R, Sun X S, Shi A J, *et al.* Secondary inorganic aerosols formation during haze episodes at an urban site in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **177**: 275-282.
- [2] Cai S Y, Wang Y J, Zhao B, *et al.* The impact of the "air pollution prevention and control action plan" on $\text{PM}_{2.5}$ concentrations in Jing-Jin-Ji region during 2012-2020 [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **580**: 197-209.
- [3] Si Y D, Yu C, Zhang L, *et al.* Assessment of satellite-estimated near-surface sulfate and nitrate concentrations and their precursor emissions over China from 2006 to 2014 [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **669**: 362-376.
- [4] Itahashi S, Yumimoto K, Uno I, *et al.* A 15-year record (2001-2015) of the ratio of nitrate to non-sea-salt sulfate in precipitation over East Asia [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(4): 2835-2852.
- [5] Zhang Y Y, Lang J L, Cheng S Y, *et al.* Chemical composition and sources of PM_1 and $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing in autumn [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **630**: 72-82.
- [6] Zhang Q Q, Ma Q, Zhao B, *et al.* Winter haze over North China Plain from 2009 to 2016: influence of emission and meteorology [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **242**: 1308-1318.
- [7] Li X, Li S S, Xiong Q L, *et al.* Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ chemical compositions and their effect on atmospheric visibility in urban Beijing, China during the heating season [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, **15**(9), doi: 10.3390/ijerph15091924.
- [8] Xie Y N, Wang G H, Wang X P, *et al.* Observation of nitrate dominant $\text{PM}_{2.5}$ and particle pH elevation in urban Beijing during the winter of 2017 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 2019, doi: 10.5194/acp-2019-541.
- [9] Xu Q C, Wang S X, Jiang J K, *et al.* Nitrate dominates the chemical composition of $\text{PM}_{2.5}$ during haze event in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **689**: 1293-1303.
- [10] Cheng Y, He K B, Du Z Y, *et al.* Humidity plays an important role in the $\text{PM}_{2.5}$ pollution in Beijing [J]. *Environmental Pollution*, 2015, **197**: 68-75.
- [11] 刘慧萍, 张凯, 柴发合, 等. 烟花爆竹燃放对北京大气污染物和水溶性无机离子的影响 [J]. *环境科学研究*, 2017, **30**(6): 844-853.
- [12] 谢瑞加, 侯红霞, 陈永山. 烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 成分图谱 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1484-1492.
- [13] 王伟, 孔少飞, 刘海彪, 等. 南京市春节前后大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中重金属来源及健康风险评价 [J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(7): 2186-2195.
- [14] Tian Y Z, Wang J, Peng X, *et al.* Estimation of the direct and indirect impacts of fireworks on the physicochemical characteristics of atmospheric PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ [J]. *Atmospheric*

- Chemistry and Physics, 2014, **14**(18): 9469-9479.
- [15] Wang Y, Zhuang G S, Xu C, *et al.* The air pollution caused by the burning of fireworks during the lantern festival in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(2): 417-431.
- [16] Goodman A L, Bernard E T, Grassian V H. Spectroscopic study of nitric acid and water adsorption on oxide particles; enhanced nitric acid uptake kinetics in the presence of adsorbed water[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, **105**(26): 6443-6457.
- [17] Jiang Q, Sun Y L, Wang Z, *et al.* Aerosol composition and sources during the Chinese Spring Festival; fireworks, secondary aerosol, and holiday effects [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(11): 6023-6034.
- [18] Li J Y, Xu T T, Lu X H, *et al.* Online single particle measurement of fireworks pollution during Chinese New Year in Nanning[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, **53**: 184-195.
- [19] Jing H, Li Y F, Zhao J T, *et al.* Wide-range particle characterization and elemental concentration in Beijing aerosol during the 2013 Spring Festival [J]. Environmental Pollution, 2014, **192**: 204-211.
- [20] 马莹, 吴兑, 刘建. 珠三角春节期间 PM_{2.5} 及水溶性离子成分的变化——以 2012 年为例[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(10): 2890-2895.
- Ma Y, Wu D, Liu J. The characteristics of PM_{2.5} and its water soluble ions during Spring Festival in PRD in 2012 [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(10): 2890-2895.
- [21] Meng C C, Wang L T, Zhang F F, *et al.* Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Handan City, Hebei province, China [J]. Atmospheric Research, 2016, **171**: 133-146.
- [22] Teng X L, Hu Q J, Zhang L M, *et al.* Identification of major sources of atmospheric NH₃ in an urban environment in northern China during wintertime [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(12): 6839-6848.
- [23] Godri K J, Green D C, Fuller G W, *et al.* Particulate oxidative burden associated with firework activity [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(21): 8295-8301.
- [24] Kong S F, Li L, Li X X, *et al.* The impacts of firework burning at the Chinese Spring Festival on air quality; insights of tracers, source evolution and aging processes[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(4): 2167-2184.
- [25] 朱恒, 戴璐泓, 魏雅, 等. 生物质燃烧排放 PM_{2.5} 中无机离子及有机组分的分布特征[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(12): 4483-4491.
- Zhu H, Dai L H, Wei Y, *et al.* Characteristics of inorganic ions and organic components in PM_{2.5} from biomass burning[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(12): 4483-4491.
- [26] Yao L, Wang D F, Fu Q Y, *et al.* The effects of firework regulation on air quality and public health during the Chinese Spring Festival from 2013 to 2017 in a Chinese megacity [J]. Environment International, 2019, **126**: 96-106.
- [27] Wu C, Wang G H, Wang J Y, *et al.* Chemical characteristics of haze particles in Xi'an during Chinese Spring Festival; impact of fireworks burning[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, **71**: 179-187.
- [28] Cheng Y, Engling G, He K B, *et al.* The characteristics of Beijing aerosol during two distinct episodes; impacts of biomass burning and fireworks[J]. Environmental Pollution, 2014, **185**: 149-157.
- [29] Li H, Duan F K, Ma Y L, *et al.* Case study of spring haze in Beijing: characteristics, formation processes, secondary transition, and regional transportation [J]. Environmental Pollution, 2018, **242**: 544-554.
- [30] Yang Y R, Liu X G, Qu Y, *et al.* Characteristics and formation mechanism of continuous hazes in China: a case study during the autumn of 2014 in the North China Plain [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(14): 8165-8178.
- [31] Drewnick F, Hings S S, Curtius J, *et al.* Measurement of fine particulate and gas-phase species during the New Year's fireworks 2005 in Mainz, Germany[J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(23): 4316-4327.
- [32] Retama A, Neria-Hernández A, Jaimes-Palomera M, *et al.* Fireworks; a major source of inorganic and organic aerosols during Christmas and New Year in Mexico City[J]. Atmospheric Environment: X, 2019, doi: 10.1016/j.aeoa.2019.100013.
- [33] Kulshrestha U C, Rao T N, Azhagavel S, *et al.* Emissions and accumulation of metals in the atmosphere due to crackers and sparkles during Diwali festival in India [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(27): 4421-4425.

CONTENTS

Analysis of Pollution Characteristics and Primary, Secondary Contributions of Firework Burnings in Qingdao During the Spring Festival	FANG Tian-ge, YAO Xiao-hong, MENG He, <i>et al.</i> (4345)
Characterization and Source Apportionment of PM _{2.5} Based on the Online Observation in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Li-wei, <i>et al.</i> (4355)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} in Beijing During 2017-2018	LI Huan, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4364)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Southern Beijing	DONG Gui-ming, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4374)
Characteristics and Formation Mechanism of Three Haze Pollution Processes in Chengdu in Winter	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, YIN Han-mei, <i>et al.</i> (4382)
Distribution Characteristics and Source of Black Carbon Aerosols in the Northern Suburbs of Nanjing	XIE Feng, LIN Yu-chi, SONG Wen-huai, <i>et al.</i> (4392)
Assessment of Emergency Emission Reduction Effect During the Heavy Air Pollution Episodes in Beijing, Tianjin, Hebei, and Its Surrounding Area(“2+26” Cities) from October to December 2019	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, WANG Wei, <i>et al.</i> (4402)
Variational Trend and Characteristics of Air Pollution in Baoding City	GOU Yin-yin, ZHANG Kai, LI Jin-juan, <i>et al.</i> (4413)
Emission Inventory of VOCs Components in Zhengzhou and Their Ozone Formation Potential	LU Xuan, ZHANG Rui-qin, HAN Luo-kai (4426)
Evolution and Evaluation of O ₃ and VOCs in Zhengzhou During the National Traditional Games of Ethnic Minorities Period	ZHAO Jin-shuai, YU Shi-jie, WANG Nan, <i>et al.</i> (4436)
Characteristics of Volatile Organic Compounds in Wood Coatings and Automotive Coatings in China	KE Yun-ting, SUN Yu-hang, CHENG Hai-rong, <i>et al.</i> (4446)
Influence of Typical Desulfurization Process on Flue Gas Particulate Matter of Coal-fired Boilers	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, LÜ Rui-he, <i>et al.</i> (4455)
Investigation on the Emission Difference of Air Pollutants from Common Residential Coal Stoves and Suggestions for Emission Reduction	ZHANG Yi-chen, XUE Chen-li, LIU Jie, <i>et al.</i> (4462)
Mobile Source Emission Inventory with High Spatiotemporal Resolution in Tianjin in 2017	LIU Geng, SUN Shi-da, SUN Lu-na, <i>et al.</i> (4470)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollution Sources Based on Second Pollution Source Census Data in Sichuan Province	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (4482)
Preliminary Screening for the Urban Forest Against Combined Air Pollution	LI Pin, WEI Yan-yan, FENG Zhao-zhong (4495)
Spatial Distribution and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Plant Leaves in Baoji City	ZHANG Jun, LIANG Qing-fang, GAO Yu (4504)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Aquatic Organisms in Chaoshan Coastal Area along the South China Sea	XIU Cuo, WANG Chen-chen, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (4514)
Spatiotemporal Differentiation and Degradation Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of Shanmei Reservoir and Its Inflowing River, Quanzhou, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, FENG Kai-wen (4525)
Spatial-temporal Variations and the Regulators of Nitrate Status in Shallow Groundwater of the Typical Mountainous Agricultural Watershed in the Upper Reaches of the Yangtze River	JIANG Nan, ZHOU Ming-hua, LI Hong, <i>et al.</i> (4539)
Emission Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Typical Agricultural Small Watershed in Tuojiang River Basin	WANG Hong, XU Ya-ling, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4547)
Assessment of Potential Risk of Diffuse Pollution in Haihe River Basin Based Using DPERS Model	FENG Ai-ping, WANG Xue-lei, XU Yi, <i>et al.</i> (4555)
Impact of Spatial Heterogeneity of Precipitation on the Area Change in Critical Source Area of Non-point Sources Pollution	GAO Xiao-xi, ZUO De-peng, MA Guang-wen, <i>et al.</i> (4564)
Sedimentary Diatom Records Reveal the Succession of Ecosystem in Lake Xihu, Dali over the Past 50 Years	ZHANG Chen-xue, XU Min, DONG Yi-fan, <i>et al.</i> (4572)
Content and Distribution of Cadmium in Soil and Fluvial Sediments in the Sea-Land Interaction Zone	WANG Fang-ting, CHEN Zhi-hua, BAO Ke, <i>et al.</i> (4581)
Occurrence Characteristics and Quality Estimation of Microplastics in Drainage Ditches in Hetao Irrigation District of Inner Mongolia	WANG Zhi-chao, YANG Fan, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (4590)
Influence of Pervious/Impervious Pattern on Runoff and Pollution in Parcel-based Catchment	JIANG Zhi-hui, LIAO Yun-jie, XIE Wen-xia, <i>et al.</i> (4599)
Activating Efficiency of Iron-copper Bimetallic Organic Framework MIL-101(Fe, Cu) Toward H ₂ O ₂ for Degradation of Dyes	LIANG He, LIU Rui-ping, AN Xiao-qiang, <i>et al.</i> (4607)
Synergistic Reaction Mechanism of Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ Activated PMS for Degradation of <i>p</i> -nitrophenol	SHI Qing-qing, PU Sheng-yan, YANG Xi (4615)
Kinetics and Mechanism of Sucralose Degradation in Water Using UV-activated Persulfate Process	YU Yun, LU Jin-xin, LÜ Zhen, <i>et al.</i> (4626)
Microbial Community Structure for Sewage Wastewater Treatment Plants in Winter	SHANG Yue-fei, WANG Shen, ZONG Ni, <i>et al.</i> (4636)
Microbial Community Analysis of Different DN and PN-ANAMMOX Coupling Modes for Mature Landfill Leachate Treatment	LU Ming-yu, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4644)
Analysis of Rapid Start-up and Mixed Nutritional Nitrogen Removal Performance of Complete Autotrophic Granular Sludge	QI Ze-kun, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4653)
Long-term Stability of Aerobic Granular Sludge Under Low Carbon to Nitrogen Ratio	YUAN Qiang-jun, ZHANG Hong-xing, CHEN Fang-yuan (4661)
Response of Bacterial and Fungal Communities to Chemical Fertilizer Reduction Combined with Organic Fertilizer and Straw in Fluvo-aquic Soil	WU Xian, WANG Rui, HU He, <i>et al.</i> (4669)
Characteristics of Soil Nutrients and Fungal Community Composition in Crop Rhizosphere Under Different Rotation Patterns	SUN Qian, WU Hong-liang, CHEN Fu, <i>et al.</i> (4682)
Effects of Short-term Application of Moutai-flavor Vinasse Biochar on Nitrogen Availability and Bacterial Community Structure Diversity in Yellow Soil of Guizhou Province	ZHANG Meng, LIU Yan-ling, WEI Quan-quan, <i>et al.</i> (4690)
Effects of Different Rotation Patterns of Oil-Rice on Methane and Nitrous Oxide Emissions in Rice Fields	CHEN You-de, ZHAO Yang, GAO Du-juan, <i>et al.</i> (4701)
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> Biofertilizer Mitigating Soil Ammonia Volatilization	YANG Ya-hong, XUE Li-xia, SUN Bo, <i>et al.</i> (4711)
Effects of Exogenous Phosphorus on Rice Growth and Cadmium Accumulation and Transportation Under Cadmium Stress	HUO Yang, QIU Yin-yan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4719)
Key Stage of As Accumulation in Rice Under As Stress at Different Growth Stages	DENG Peng-hui, CAI Ya-qin, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4726)
Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment of Corn Grains from a Pb-Zn Mining Area	ZHOU Yan, WAN Jin-zhong, LI Qun, <i>et al.</i> (4733)
Polybrominated Diphenyl Ether in E-waste Dismantling Sites in Taizhou City, Zhejiang Province: Concentration, Distribution, and Migration Trend	WEI Bao-kai, LIU Chen, WANG Ying, <i>et al.</i> (4740)
Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils in Southern Youyang County, Chongqing	WANG Rui, DENG Hai, YAN Ming-shu, <i>et al.</i> (4749)
Ecological Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Livestock Manure and Vegetable Soil of Chongqing	PENG Qiu, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong (4757)