

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

环境DNA宏条形码监测湖泊真核浮游植物的精准性

张丽娟, 徐杉, 赵峥, 周小华, 冯庆, 杨江华, 李飞龙, 王志浩, 张效伟



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年2月

第42卷 第2期
Vol.42 No.2

目次

2013~2017年中国PM _{2.5} 污染防治的健康效益评估	张梦娇, 苏方成, 徐起翔, 张瑞芹, 魏煜, 谢刘震 (513)
区域气象条件和减排对空气质量改善的贡献评估	武文琪, 张凯山 (523)
2016年1月京津冀地区大气污染特征与多尺度传输量化评估	姚森, 张哈宇, 王晓琦, 杨书申 (534)
广州市2020年春节期间烟花爆竹燃放对空气质量的影响	裴成磊, 王宇骏, 毕燕茹, 廉秀峰, 周倩妮, 王在华, 马理, 李梅 (546)
长三角地区一次区域污染过程中细颗粒物的来源解析及其光学特性	夏丽, 朱彬, 王红磊, 康汉青 (556)
南京市不同天气过程下颗粒物中水溶性离子分布特征及其来源解析	张杨, 王红磊, 刘安康, 陈魁, 张艺馨, 刘思晗 (564)
天津市冬季气溶胶吸湿因子的粒径分布特征	丁净, 张裕芬, 郑乃源, 张会涛, 余卓君, 李立伟, 元洁, 唐森, 冯银厂 (574)
输送、滞留叠加海上回流的长时间沙尘天气影响判断及贡献分析	张哲, 乔利平, 周敏, 黄丹丹, 安静宇, 郭会琴, 王红丽, 黄成, 董赵鑫, 王书肖 (584)
洛阳市秋冬季PM _{2.5} 中多环芳烃的污染特征、来源解析及健康风险评价	齐静文, 张瑞芹, 姜楠, 李利萍, 苗青青 (595)
郑州市臭氧污染变化特征、气象影响及输送源分析	王旭东, 尹沙沙, 杨健, 袁明浩, 张瑞芹, 李亚松, 卢轩 (604)
基于正交试验的臭氧及其前体物的非线性响应及控制方案	李光耀, 陈强, 郭文凯, 张瑞欣, 夏佳琦 (616)
汽车工业区大气挥发性有机物(VOCs)变化特征及来源解析	叶露, 邵菁菁, 俞华明 (624)
兰州市高分辨率人为源排放清单建立及在WRF-Chem中应用评估	郭文凯, 李光耀, 陈冰, 夏佳琦, 张瑞欣, 刘晓, 朱玉凡, 陈强 (634)
2010~2017年四川省机动车污染物排放趋势分析	李媛, 石嘉诚, 陈军辉, 潘玉瑾, 周虹辉, 范武波, 叶宏, 钱骏, 刘政 (643)
珠江三角洲海陆交互沉积物中镉生物有效性及生态风险评价	王芳婷, 包科, 陈植华, 黄长生, 张彩香, 赵信文, 刘学浩 (653)
乌梁素海流域地表水中全氟化合物分布、来源及其生态风险	史锐, 毛若愚, 张梦, 吕永龙, 宋帅, 赵纪新 (663)
乌梁素海冰盖中微塑料的分布特征及其与盐度、叶绿素a的响应关系	王志超, 杨建林, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 李兴 (673)
张家口清水河拦沙坝对磷输移、滞留的影响	王维, 李叙勇 (681)
三峡水库典型支流磷素赋存形态特征及其成因	杨凡, 王丽婧, 纪道斌, 李虹, 李莹杰, 李鑫, 许杨, 田盼, 吴雅婷 (688)
巢湖沉积物氮磷分布及污染评价	王艳平, 徐伟伟, 韩超, 胡维平 (699)
巢湖南淝河河口底泥污染特征及疏浚决策	杨盼, 杨春晖, 马鑫雨, 尹洪斌 (712)
氧化强化对氢氧化钙原位固磷效果的影响	徐楚天, 李大鹏, 岳薇, 吴宇涵, 孙培荣, 汤尧禹, 黄勇 (723)
降雨径流事件对三峡水库香溪河库湾甲烷释放的影响	陈敏, 许浩震, 王雪竹, 肖尚斌 (732)
典型喀斯特河流-水-气界面二氧化碳交换特性及其营养调控因素	刘睿, 张静, 陈祖胜, 倪茂茂, 刘文胜 (740)
江苏省代表性水源地抗生素及抗性基因赋存现状	王飞龙, 程逸群, 胡晓东, 朱金鑫, 李轶 (749)
尾矿库水体环境抗生素抗性基因的分布特征	黄福义, 朱永官, 苏建强 (761)
涡河流域中部地区地下水化学特征及其成因分析	郑涛, 焦团理, 胡波, 龚建师, 侯香梦, 王赫生 (766)
天津七里海湿地水化学组成及主要离子来源分析	何明霞, 张兵, 夏文雪, 崔旭, 王中良 (776)
秸秆覆盖与氮减施对土壤氮分布及地下水氮污染影响	张万锋, 杨树青, 孙多强, 靳亚红, 姜帅, 刘鹏 (786)
环境DNA宏条形码监测湖泊真核浮游植物的精准性	张丽娟, 徐杉, 赵峰, 周小华, 冯庆, 杨江华, 李飞龙, 王志浩, 张效伟 (796)
浮游植物群落及粒径结构对光吸收特性的影响	黄新, 施坤, 张运林, 朱广伟, 周永强 (808)
松花江干流2014~2019年夏季着生藻类群落结构特征及其对环境因子的响应	于宗灵, 陈威, 赵然, 李中宇, 董英莉, 张蕊, 王业耀, 金小伟 (819)
汛期前后老鹳河干流人类干扰下浮游细菌多样性及功能预测	韩雪梅, 龚子乐, 杨晓明, 李玉英, 陈兆进, 朱会会, 王凡梅 (831)
两种典型PPCPs在潜流人工湿地中的季节性去除效果及降解产物	李超予, 杨怡潇, 张宁, 谢慧君, 胡振, 张建 (842)
人工生态系统对城市河流中抗生素和ARGs的去除	周海东, 黄丽萍, 陈晓萌, 李丹妍, 李昕, 崔锦裕 (850)
紫外氯胺组消毒供水系统中病毒微生物的分布特征	韩雪, 孙坚伟, 张力, 王哲明, 白晓慧 (860)
高炉水渣负载硫化纳米零价铁对水中土霉素的去除	孙秋楠, 张荣斌, 邓曼君, 李远, 王学江 (867)
胺硫改性生物炭对水溶液中不同重金属离子的吸附特性及吸附稳定性	汪存石, 何敏霞, 周峰, 陈靛, 祝建中 (874)
电凝聚氧化耦合工艺的有机物处理特性及去除机制解析	谢新月, 许建军, 张少华, 刘雨果, 金鑫, 金鹏康 (883)
微米零价铁对剩余活性污泥和餐厨垃圾厌氧联合消化的加强效果及机制	陈圣杰, 姚福兵, 皮洲洁, 侯坤杰, 何丽, 李小明, 王东波, 杨麒 (891)
河南省典型工业区周边农田土壤重金属分布特征及风险评价	孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 郑国砥, 乔鹏炜, 卞建林, 陈同斌 (900)
南京市绿地土壤重金属分布特征及其污染评价	陈佳林, 李仁英, 谢晓金, 王红, 徐静, 邵京, 简静, 阿克居里·乌尔曼, 沈嘉, 央宗 (909)
复合改良剂FZB对砷污染土壤的修复效果	丁萍, 贺玉龙, 何欢, 余江 (917)
石灰配施有机物料修复酸性Cd污染稻田	李光辉, 成晴, 陈宏 (925)
叶面喷施纳米MnO ₂ 对水稻富集镉的影响机制	周一敏, 黄雅媛, 刘晓月, 李冰玉, 刘羽翼, 李卓晴, 王薪琪, 雷鸣 (932)
典型喀斯特地区土壤-作物系统镉的富集特征与污染评价	王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周蛟, 董金秀, 王佳彬, 余飞 (941)
辣椒果实高中低镉累积型对镉的富集、转运特性及在亚细胞分布特点比较	邵晓庆, 贺章味, 徐卫红 (952)
4种草本植物对镉的富集特征	陈迪, 李伯群, 杨永平, 和兆荣, 李雄 (960)
不同施肥条件下紫色土旱坡地可溶性有机碳流失特征	熊子怡, 郑杰炳, 王丹, 王富华, 王鑫燕, 王子芳, 高明 (967)
降雨变化对荒漠草原植物群落多样性与土壤C:N:P生态化学计量特征的影响	高江平, 赵锐锋, 张丽华, 王军锋, 谢忠奎 (977)
水分管理对水稻生长与根际激发效应的影响特征	林森, 肖谋良, 江家彬, 魏亮, 李科林, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水 (988)
铜胁迫对小麦根系微域微生物群落的影响	葛艺, 徐民氏, 徐绍辉, 徐艳 (996)
臭氧污染、氮沉降和干旱胁迫交互作用对杨树叶和细根非结构性碳水化合物的影响	李品, 周慧敏, 冯兆忠 (1004)
颗粒物有机源示踪物的筛选与应用综述	李源遽, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鸷 (1013)
《环境科学》征订启事	(522)
《环境科学》征稿简则	(722)
信息	(748, 899, 924)

天津市冬季气溶胶吸湿因子的粒径分布特征

丁净^{1,2}, 张裕芬^{1*}, 郑乃源^{3*}, 张会涛¹, 余卓君^{1,3}, 李立伟³, 元洁³, 唐森³, 冯银厂¹

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 中国气象局-南开大学大气环境与健康研究联合实验室, 国家环境保护城市空气气溶胶污染防治重点实验室, 天津 300350; 2. 天津市环境气象中心, 天津 300074; 3. 天津市生态环境监测中心, 天津 300071)

摘要: 气溶胶粒径吸湿增长因子 $[g(RH)]$ 是影响气溶胶消光和气溶胶辐射强迫的重要因素. 利用吸湿性串联差分电迁移率分析仪(HTDMA)观测了天津市冬季不同污染状态下气溶胶粒子 $g_m(RH)$ 的粒径分布. 同时基于水溶性离子的粒径分布, 利用 κ -Köhler理论获取了较宽粒径范围内(60 nm ~ 9.8 μ m)的 $g_\kappa(RH)$, 为环境状态下气溶胶光学参数和直接辐射强迫的模拟提供基础. 结果表明, 清洁状态下大气光化学反应较为活跃, 超细粒子(< 100 nm)的 $g_m(RH)$ 较高, $g_m(RH = 80\%)$ 在1.30以上. 重度污染天, 气溶胶中水溶性离子的质量分数随粒子粒径增大而增加, 导致 $g_m(RH)$ 随着粒子粒径增大而增大, 300 nm粒子的 $g_m(RH = 80\%)$ 和 $g_m(RH = 85\%)$ 分别可达1.39和1.46. 在较宽粒径范围(60 nm ~ 9.8 μ m)内, 不同模态气溶胶的吸湿性强弱表现为积聚模态 > 爱根模态 > 粗模态. 大气重污染过程中气溶胶粒径明显增大, 积聚模态气溶胶中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量较清洁天明显增加, 受此影响, 污染状态下积聚模态气溶胶的吸湿性较清洁天明显增强, $g_\kappa(RH)$ 达到1.3 ~ 1.4, 具有强吸湿性的气溶胶粒径范围也同时扩大, 在0.18 ~ 3.1 μ m粒径段均较高, 对能见度恶化有重要的贡献.

关键词: 天津; 冬季; 重污染过程; 气溶胶; 吸湿增长因子; 粒径分布

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)02-0574-10 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202007273

Size Distribution of Aerosol Hygroscopic Growth Factors in Winter in Tianjin

DING Jing^{1,2}, ZHANG Yu-fen^{1*}, ZHENG Nai-yuan^{3*}, ZHANG Hui-tao¹, YU Zhuo-jun^{1,3}, LI Li-wei³, YUAN Jie³, TANG Miao³, FENG Yin-chang¹

(1. China Meteorological Administration-Nankai University Cooperative Laboratory for Atmospheric Environment-Health Research, State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China; 2. Tianjin Environmental Meteorological Center, Tianjin 300074, China; 3. Tianjin Eco-Environmental Monitoring Center, Tianjin 300071, China)

Abstract: Aerosol hygroscopic growth factors $[g(RH)]$ are key for evaluating aerosol light extinction and direct radiative forcing. The hygroscopic tandem differential mobility analyzer (HTDMA) was utilized to measure the size-resolved $g_m(RH)$ under different polluted conditions in winter in Tianjin. Furthermore, based on the size distribution of aerosol water-soluble ions, the $g_\kappa(RH)$ across a wide size range (60 nm to 9.8 μ m) was estimated using the κ -Köhler theory, which provides a basis for the estimation of aerosol optical parameters and direct radiative forcing under ambient conditions. Under clean conditions, ultrafine particles (< 100 nm) were more hygroscopic and $g_m(RH = 80\%)$ was higher than 1.30 due to the active photolysis reaction. However, under severely polluted conditions, the proportion of water-soluble ions in aerosols increased with the increasing size; $g_m(RH)$ increased with particle size, where $g_m(RH = 80\%)$ and $g_m(RH = 85\%)$ for 300 nm particles was 1.39 and 1.46, respectively. For a wide size range (60 nm to 9.8 μ m), the aerosols in the accumulation mode were more hygroscopic and aerosols in the Aitken mode were less hygroscopic, with coarse mode aerosols being the least hygroscopic. During the polluted period, the particulate size notably increased, and the mass fraction of NO_3^- and SO_4^{2-} in the accumulation mode aerosols was significantly higher than during the clean period. Accordingly, the hygroscopicity of accumulation mode aerosols was strongly enhanced during the polluted period $[g_\kappa(RH) = 1.3-1.4]$ and aerosols in the 0.18-3.1 μ m size range all had a strong hygroscopicity. On polluted days, the synergistic effect of the increase in particle size, water-soluble ions, and aerosol hygroscopicity results in the considerable deterioration of visibility.

Key words: Tianjin; winter; haze episode; aerosol; hygroscopic growth factor; size distribution

自大气污染防治行动计划和大气重污染成因及治理攻关项目执行以来,京津冀地区 $PM_{2.5}$ 年均浓度于2018年下降至60 $\mu g \cdot m^{-3}$,较2013年下降43.3%^[1].然而秋冬季大气重污染事件仍然频繁发生,受气溶胶浓度和相对湿度的影响,大气重污染过程发生时能见度呈现不同程度下降.其中相对湿度对气溶胶的理化性质均有重要影响,高湿环境下气溶胶发生潮解,气溶胶表面的水膜为气体-液体-气溶胶非均相反应提供重要场所,对二次有机气溶胶、

硫酸盐以及硝酸盐的形成有重要影响^[2-9].暴露于环境中的气溶胶发生吸湿增长后气溶胶粒径增大,对气溶胶光学性质及直接辐射强迫均有进一步地影

收稿日期: 2020-07-28; 修订日期: 2020-08-11

基金项目: 天津市科技计划项目(18ZXSZSF00160); 国家自然科学基金项目(41771242); 天津市自然科学基金项目(18JCYBJC23100)

作者简介: 丁净(1990~),女,博士,主要研究方向为气溶胶物理与化学, E-mail: dingjing0824@126.com

* 通信作者, E-mail: zhafox@126.com; zerozny2002@163.com

响.相对湿度较高时,气溶胶光散射能力增强,对地-气系统产生冷却效应^[10].相对湿度达到80%和90%时,北京市气溶胶的散射吸湿增长因子为1.31~1.62及1.84~2.13^[11].

气溶胶的吸湿性与气溶胶的化学组成和混合状态紧密相关^[12],内混状态下气溶胶的吸湿性要大于外混气溶胶.水溶性无机盐和水溶性有机物是主要的吸水物种,北京地区夏季硫酸盐对气溶胶的吸湿性贡献最大,而冬季硝酸盐对气溶胶的吸湿性影响更明显^[13].除水溶性无机盐外,气溶胶中的水溶性有机物对气溶胶吸湿性也有所贡献,但水溶性有机物主要影响的是超细粒子的吸湿性,对其他粒径段粒子的影响可以忽略^[13~16].当气溶胶中非水溶性物质的含量较高时,气溶胶的吸湿性显著下降^[17].不同粒径气溶胶的化学组成受其来源影响存在较大差异,因此气溶胶的吸湿性势必存在明显的粒径分布.

目前,用于描述气溶胶吸湿性的表达方式有气溶胶的粒径吸湿增长因子^[18],散射吸湿增长因子^[19]以及吸湿参数 κ ^[20].其中吸湿参数 κ 可以从本质上反映出气溶胶吸湿性的强弱,粒径吸湿增长因子描述相对湿度对气溶胶粒子粒径的影响,散射吸湿增长因子侧重于从光散射的整体角度研究气溶胶吸湿增长,与能见度的变化有直接联系.对于粒径吸湿增长因子,国内外使用最广泛的观测仪器为吸湿性串联差分电迁移率粒径分析仪(humidified tandem differential mobility analyzer, HTDMA)^[18],Swietlicki等^[21]对于HTDMA工作原理和数据反演算法给出了十分全面的综述.由于HTDMA工作原理的限制,仅能针对干粒径小于350 nm的粒子进行研究,而可见光的波段为400~700 nm.因此测量结果无法全面评估气溶胶吸湿增长对气溶胶光学特性及地-气系统辐射平衡的影响,但可以间接反映出气溶胶的化学组成.气溶胶散射吸湿增长因子由加湿浊度计系统测量,目前大多数加湿浊度计系统由两台商业化浊度计和自制加湿单元组成,散射吸湿增长因子测量结果不具备分粒径的信息,取决于采样器的切割粒径^[22~26].在我国,以上两种观测实验多在珠三角地区及北京展开^[27~30],天津地区气溶胶的吸湿性有待研究.

气溶胶的粒径吸湿增长因子是研究气溶胶消光和辐射效应的基础,基于HTDMA和双浊度计加湿系统的观测方法均不能获取较宽粒径范围内的粒径吸湿增长因子.特别是对于气溶胶辐射强迫模拟而言,需要不同入射波长、不同相对湿度下的气溶胶光学参数^[31],一般的观测数据无法直接给出此类信

息,需要借助模式模拟.本研究利用HTDMA测量了天津市冬季不同大气污染状态下350 nm以下气溶胶的粒径吸湿增长因子,并进一步基于水溶性离子的粒径分布,借助 κ -Köhler理论估算了60 nm~9.8 μm 范围内气溶胶的粒径吸湿增长因子,以期对环境状态下气溶胶光学参数和直接辐射强迫的模拟提供数据基础.

1 材料与方法

1.1 观测与采样地点

观测及采样地点位于天津市海河教育园区南开大学校园内的大气环境质量综合观测站(38°59'N, 117°20'E,图1).南开大学观测点属于城郊结合部,临近天津市古海岸湿地公园,周边车流量较低,远离工业源.



图1 观测及采样点位示意

Fig. 1 Measurement and sampling site

1.2 观测仪器

1.2.1 HTDMA 观测

本研究采用MSP公司的HTDMA-1040XP测量气溶胶的粒径吸湿增长因子.HTDMA由3个部分组成:①微分迁移率分析仪DMA1及凝结粒子计数器CPC1,DMA1用来选取不同干粒径的气溶胶(本研究选取50、100、150、200、250、300和350 nm的粒子),CPC1用来计数;②相对湿度控制部分,调节气溶胶所处的相对湿度.由于DMA2中的温度波

动,对于高于 85% 的相对湿度,难以保持气溶胶的稳定加湿,因此本研究设置的相对湿度梯度为 60%、70%、75%、80% 和 85%。③DMA2 和 CPC2 用来测量吸湿长大后气溶胶的粒径并计数。HTDMA 的切割粒径为 $PM_{1.0}$,气溶胶通过采样口后先后经过干燥单元和中和器,抵达 DMA1。DMA1 电压固定,多分散气溶胶通过 DMA1 后,筛选出中心粒径为 D_d 的准单分散气溶胶。准单分散气溶胶通过加湿单元后,被加湿至目标相对湿度,进入 DMA2 测得吸湿增长后的粒径,完成一个测试循环。CPC 工作时,腔体内充满饱和正丁醇蒸气,气溶胶进入腔体后,正丁醇蒸气会在颗粒上凝结,使得气溶胶长大到 μm 尺度,以方便光散射检测器计数。观测期间样气流量和 DMA 鞘气流量设定为 $0.3 L \cdot min^{-1}$ 和 $3 L \cdot min^{-1}$ 。当撞击器压力高于 0.3 kPa 时,用酒精擦洗。观测数据使用 MSP 公司配置软件进行拟合。HTDMA 观测时间为 2018 年 12 月 21 日至 2019 年 2 月 28 日,共间断获取 29 d 的观测数据。

1.2.2 常规气象及污染物观测

常规气象要素(风速、风向、温度和相对湿度)使用自动气象站观测,颗粒物质量浓度(PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$)使用 β 射线法测量(BPM-200,中国聚光), SO_2 、 NO_2 、 O_3 和 CO 分别使用 T101 型 H_2S/SO_2 分析仪、T201 型 NO_x/NH_3 分析仪、T400 型 O_3 分析仪和 T300 型 CO 分析仪测量,时间分辨率均为 1 h。

1.3 采样与分析方法

本研究采用美国 MSP 公司的 MOUDI-122 型微孔均匀沉降式采样器获取水溶性离子的粒径分布。该仪器采集的 13 级切割粒径范围分别为:0.01 ~ 0.018、0.018 ~ 0.032、0.032 ~ 0.056、0.056 ~ 0.10、0.10 ~ 0.18、0.18 ~ 0.32、0.32 ~ 0.56、0.56 ~ 1.0、1.0 ~ 1.8、1.8 ~ 3.1、3.1 ~ 6.2、6.2 ~ 9.9 和 9.9 ~ 18 μm 。采样器的采样流量设置在 $30 L \cdot min^{-1}$,每次采样前都使用美国 TSI 公司的 4043 型流量计进行流量校准,每次采样连续采集 10 h。样品采集时间为 10:00 ~ 20:00 和 22:00 ~ 次日 08:00,分别代表白天和夜间的气溶胶信息。两次采样之间间隔的 2 h 用于滤膜的更换和微孔撞击板的清洗。MOUDI-122 采样器前 10 级(0.056 ~ 18 μm)采用 Teflon 膜(47 mm, Pall),后 3 级(0.01 ~ 0.056 μm)采用石英膜(90 mm, Pall)。由于后 3 级石英膜较大,加之采样过程中的压力降,滤膜被压得很紧,从膜托取膜时会破坏石英膜,在称量过程中容易引入较大的误差,因此采样期间石英膜不做更换,后 3 级样品不做化学组分的分析。采样时段为 2019 年 2

月 20 ~ 26 日,在此期间发生一次大气重污染过程。

离子分析使用美国 DIONEX 公司的 ICS900 型离子色谱仪,分析用整张滤膜,将其裁剪成细条状后,放置在干洁的玻璃试管中,并加入 10 mL 的去离子水。在室温下,利用超声波仪超声 15 ~ 20 min,以使样品中的离子完全溶解在水中。取 5 mL 上清液,用装有过滤头的针筒打入进样小管中,将进样小管依次放入自动进样器中,等待进样分析。分析的主要水溶性离子:阳离子 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 。样品储存和前处理过程中,可能会引入微量污染,对一组空白膜(10 张)进行与样品滤膜一样的存储和分析流程,获得空白膜的离子浓度。扣除空白膜离子浓度的平均值获得膜样品中各离子的最终浓度。

1.4 气溶胶吸湿增长因子的估算

利用 MOUDI 分粒径水溶性离子数据,基于 Petters 和 Kreidenweis 提出的 κ -Köhler 理论^[20] 估算较宽粒径范围内气溶胶的 $g_\kappa(RH)$ 。根据 κ -Köhler 理论(考虑开尔文效应),液滴表面的平衡水汽饱和比可根据式(1)计算:

$$S(D_{RH}) = \frac{D_{RH}^3 - D_d^3}{D_{RH}^3 - D_d^3(1 - \kappa)} \exp\left(\frac{4\sigma_{sa}M_w}{RT\rho_w D_{RH}}\right) \quad (1)$$

式中, D_{RH} 为气溶胶吸湿后的粒径(μm), D_d 为干粒子的粒径(μm), σ_{sa} 为液滴-空气界面的表面张力,约为 $0.072 J \cdot m^{-2}$, M_w 为水的摩尔质量($18 g \cdot mol^{-1}$), R 为普适气体常数 [$8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$], T 为温度,计算时假定温度 T 为 298.15 K, ρ_w 为水的密度($1 g \cdot cm^{-3}$), κ 为气溶胶的吸湿参量,可根据 ZSR 混合法则,通过气溶胶化学组成的体积加权得到:

$$\kappa = \sum_i \kappa_i \varepsilon_i \quad (2)$$

式中, κ_i 为气溶胶中某化学物种的吸湿参量,可实验测量,本研究使用文献[16]列出的参考值(见表 1)。北京地区的研究表明,有机物的吸湿对气溶胶含水量的贡献很小,因此本研究不考虑有机物的吸湿^[31]。 ε_i 为该物种在气溶胶中的体积分数。计算各化学物种的体积分数还需知道各物种及气溶胶各自的密度,本研究中 MOUDI 各级的气溶胶密度参考前期研究成果^[32]。化学物种重构采用 Eichler 等^[33] 提出的方案。

MOUDI 测量的气溶胶粒径为空气动力学粒径,在计算 $g_\kappa(RH)$ 时必须转换为斯托克斯粒径,第 i 粒径段粒子的斯托克斯粒径为其空气动力学直径与该粒径段粒子密度的比值。根据前期研究获得的气溶胶密度^[32],MOUDI 采样器 1 ~ 10 级的斯托克斯粒

径分别为 9.8、5.8、3.3、1.8、1.05、0.59、0.34、0.19、0.11 和 0.06 μm 。吸湿参数 κ 的准确计算需要较为准确的干燥气溶胶的质量,气溶胶中的水分会增加气溶胶的质量,从而低估吸湿参数 κ 。本研究采后的 Teflon 滤膜均在低湿 ($\text{RH} < 40\%$) 环境中平衡 24 h 之后再称量。但从实际来说,水分的影响有限,一是因为采样过程中的压力降会明显降低 MOUDI 小粒径段的湿度,气溶胶基本处于干燥状态^[34, 35]。其次 Teflon 滤膜本身几乎不吸湿。

表 1 气溶胶中主要无机盐的吸湿性参数 κ 及密度
Table 1 Hygroscopicity parameter κ and density of relevant inorganic chemical components

物种	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	κ
CaSO ₄	2.61	—
NH ₄ NO ₃	1.73	0.68
NaCl	2.16	1.24
CaCl ₂	2.15	0.78
Ca(NO ₃) ₂	2.50	1.10
KCl	1.98	0.89
MgCl ₂	2.33	0.98
NH ₄ Cl	1.53	0.93
KNO ₃	2.11	0.53
K ₂ SO ₄	2.66	0.55
Mg(NO ₃) ₂	2.02	0.63
MgSO ₄	2.66	0.24
NaNO ₃	2.26	0.87
Na ₂ SO ₄	2.68	0.76
H ₂ SO ₄	1.84	0.68
NH ₄ HSO ₄	1.78	0.56
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.76	0.52

2 结果与讨论

2.1 冬季不同污染状态下气溶胶粒径吸湿增长因子特征

按 $\text{PM}_{2.5}$ 日均浓度 < 75 、 $75 \sim 150$ 和 $> 150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 将采样时段分为清洁天、轻-中度污染天和重度污染天。不同污染状态下 350 nm 以下气溶胶的 $g_m(\text{RH})$ 如表 2~4 所示。清洁状态下,100 nm 以下超细粒子的 $g_m(\text{RH})$ 高于 100 nm 以上的粒子,在

$\text{RH} = 80\%$ 的环境中,超细粒子的 $g_m(\text{RH})$ 在 1.30 以上。轻-中度污染天,100 nm 粒子的 $g_m(\text{RH})$ 最高,在 $\text{RH} = 80\%$ 的环境中可到 1.38。而在重度污染天, $g_m(\text{RH})$ 整体上随着粒径增大而增大,300 nm 粒子在 $\text{RH} = 80\%$ 的环境中可达 1.39,在 $\text{RH} = 85\%$ 的环境中可达 1.46。

不同污染状态下 $g_m(\text{RH})$ 随粒径的变化主要由气溶胶化学组成随粒径分布的变化所引起。清洁状态下大气光化学反应活跃,新粒子生成现象明显,气溶胶粒径通常较小,生成的二次粒子如硝酸盐具有较强的吸湿性,因此 100 nm 以下的超细粒子吸湿性整体较强。轻-中度污染状态下,气溶胶老化程度偏低,粒径较清洁状态略有增大,北京市以往的观测也发现中度污染状态下 100~120 nm 气溶胶粒子的吸湿因子最高,较大和较小的粒子中有相当一部分是疏水性粒子^[36]。其中较小的疏水性粒子主要是受到一次排放污染物如黑碳的影响^[37],较大的疏水性粒子则可能是受到城市扬尘的影响。重度污染状态下,高颗粒物浓度往往伴随着高空气湿度,气溶胶表面的水膜为液相反应的发生提供有利条件,促进硫酸盐、硝酸盐和水溶性有机物的生成,颗粒物老化程度较高,气溶胶粒径随之增大。此外,污染状态下已经存在的气溶胶粒子是新粒子的汇,气溶胶粒子间的碰并、凝聚过程也会导致粒子粒径增大^[38]。另一方面,重度污染状态下太阳辐射大大减弱,光化学反应不活跃,新粒子生成受限,超细粒子主要受到一次污染物排放的影响,吸湿性较弱,因此在重度污染状态下 $g_m(\text{RH})$ 整体上表现为随着粒子粒径增大而增大。这与黄山夏季吸湿因子的观测结果一致^[39],而南京春季霾日的观测结果则发现含量相对丰富的含碳物质导致粒径较大的气溶胶粒子吸湿性变弱^[17]。本研究在下文中进一步分析了大气重污染过程中清洁和污染时段气溶胶中水溶性离子的粒径分布特征,结果表明水溶性无机盐含量随粒子粒径增大而增加是导致污染时段较大粒子吸湿因子较高的主要原因。

表 2 清洁状态下不同粒径气溶胶的粒径吸湿增长因子
Table 2 Size-resolved aerosol hygroscopic growth factors on clean days

粒径/nm	RH/%				
	60	70	75	80	85
30	1.17 ± 0.06	1.20 ± 0.05	1.24 ± 0.07	1.29 ± 0.07	1.34 ± 0.11
50	1.14 ± 0.03	1.20 ± 0.04	1.25 ± 0.07	1.32 ± 0.09	1.40 ± 0.13
100	1.12 ± 0.03	1.18 ± 0.05	1.22 ± 0.06	1.33 ± 0.08	1.39 ± 0.11
150	1.11 ± 0.04	1.17 ± 0.07	1.18 ± 0.08	1.30 ± 0.08	1.38 ± 0.12
200	1.11 ± 0.05	1.15 ± 0.06	1.21 ± 0.09	1.30 ± 0.07	1.37 ± 0.09
250	1.10 ± 0.05	1.15 ± 0.05	1.20 ± 0.09	1.27 ± 0.13	1.33 ± 0.07
300	1.11 ± 0.06	1.15 ± 0.07	1.23 ± 0.07	1.28 ± 0.08	1.33 ± 0.10
350	1.15 ± 0.05	1.15 ± 0.05	1.20 ± 0.06	1.24 ± 0.09	1.30 ± 0.08

表 3 轻-中度污染状态下不同粒径气溶胶的粒径吸湿增长因子

Table 3 Size-resolved particulate hygroscopic growth factors on slightly-to-moderately polluted days

粒径/mm	RH/%				
	60	70	75	80	85
30	1.14 ± 0.04	1.24 ± 0.03	1.22 ± 0.07	1.25 ± 0.05	1.32 ± 0.11
50	1.16 ± 0.04	1.23 ± 0.04	1.29 ± 0.04	1.34 ± 0.10	1.41 ± 0.13
100	1.17 ± 0.04	1.23 ± 0.04	1.31 ± 0.03	1.38 ± 0.09	1.47 ± 0.09
150	1.14 ± 0.03	1.24 ± 0.05	1.26 ± 0.04	1.33 ± 0.08	1.42 ± 0.08
200	1.15 ± 0.05	1.24 ± 0.08	1.27 ± 0.05	1.33 ± 0.07	1.40 ± 0.08
250	1.16 ± 0.05	1.24 ± 0.07	1.28 ± 0.05	1.34 ± 0.09	1.45 ± 0.11
300	1.15 ± 0.06	1.24 ± 0.09	1.28 ± 0.08	1.36 ± 0.09	1.41 ± 0.11

表 4 重度污染状态下不同粒径气溶胶的粒径吸湿增长因子

Table 4 Size-resolved aerosol hygroscopic growth factors on severely polluted days

粒径/mm	RH/%				
	60	70	75	80	85
30	1.14 ± 0.05	1.19 ± 0.03	1.18 ± 0.07	1.24 ± 0.06	1.28 ± 0.08
50	1.14 ± 0.03	1.22 ± 0.04	1.22 ± 0.05	1.29 ± 0.04	1.34 ± 0.08
100	1.15 ± 0.03	1.24 ± 0.04	1.26 ± 0.05	1.32 ± 0.04	1.38 ± 0.02
150	1.14 ± 0.02	1.23 ± 0.05	1.26 ± 0.03	1.32 ± 0.02	1.39 ± 0.04
200	1.16 ± 0.02	1.25 ± 0.04	1.29 ± 0.03	1.32 ± 0.05	1.41 ± 0.02
250	1.16 ± 0.03	1.24 ± 0.03	1.30 ± 0.02	1.37 ± 0.03	1.45 ± 0.04
300	1.17 ± 0.03	1.27 ± 0.02	1.31 ± 0.02	1.39 ± 0.04	1.46 ± 0.04
350	1.20 ± 0.02	1.27 ± 0.02	1.32 ± 0.05	1.40 ± 0.04	1.43 ± 0.03

2.2 大气重污染过程中气溶胶水溶性离子的粒径分布

2019 年 2 月 19 ~ 26 日,京津冀地区发生一次持续数天的大气重污染过程(图 2),PM_{2.5} 质量浓度整体上在 2 月 19 ~ 23 日较高,期间地面平均风速为 1.1 m·s⁻¹,44% 的时段主导风向为西北风.该污染过程初期相对湿度达到 80% 以上,温度小于 3℃,出现轻雾天气.此后 2 月 20 ~ 25 日期间,白天相对湿度较低,中午温度逐渐上升,O₃ 最大质量浓度在 2 月 20 ~ 22 日期间呈现逐日上升趋势,表明该污染过程中存在着较为活跃的大气氧化过程,这对于气溶胶中二次组分的生成有重要影响.2 月 23 日后偏东风携带海上清洁空气入侵,受其影响,空气质量较 2 月 23 日前有所好转,但 SO₂ 质量浓度出现了明显上升,达到 20 μg·m⁻³ 以上,这可能与周边输送有关^[40].

在该污染过程的清洁时段,水溶性离子质量浓度的粒径分布呈单峰分布,白天质量浓度峰值在积聚模态(0.1 ~ 3.1 μm)的 0.18 ~ 0.56 μm 处(图 3).NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻ 和 K⁺ 主要富集于积聚模态,其次为爱根模态(30 ~ 100 nm),在粗模态(>3.1 μm)分布最少,Ca²⁺、Mg²⁺ 等地壳离子主要分布于粗模态.积聚模态气溶胶中的水溶性离子占气溶胶质量的一半左右,1 μm 以下气溶胶中水溶性离子的质量分数为 38% ~ 51%.NO₃⁻ 的质量分数峰值位于 0.18 ~ 0.32 μm,核模态(<30 nm)与爱根

模态的 NO₃⁻ 被证明来源于气相氧化反应,而积聚模态的 NO₃⁻ 则更多由气团的老化过程引起^[41~43],因此白天 0.1 ~ 0.56 μm 粒径段较高的 NO₃⁻ 质量分数表明气相氧化反应活跃.1 μm 以下气溶胶中 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 的质量分数高于 1 μm 以上,峰值位于 0.32 ~ 0.56 μm.SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 相同的粒径分布表明二者具有同源性,SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 是燃煤源的标识物^[44],表明清洁时段燃煤源的一次排放影响明显.夜间水溶性离子质量浓度峰值位于 0.56 ~ 1 μm 处,各粒径段水溶性离子质量浓度较白天均有所升高.其中积聚模态气溶胶中水溶性离子的粒径分布整体向右迁移,NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的质量分数峰值均迁移到 0.56 ~ 1 μm,但 Cl⁻ 仍富集于 0.56 μm 以下,表明夜间存在明显的二次气溶胶生成现象.

在该污染过程的污染时段,水溶性离子的质量浓度呈显著的单峰分布,白天和夜间的质量浓度峰值均位于积聚模态的 0.56 ~ 1 μm 处,气溶胶粒径较清洁时段有明显增长.平均而言,污染时段白天水溶性离子的质量浓度高于夜间,积聚模态气溶胶中的水溶性离子占气溶胶质量的 50% ~ 60%.采样期间大气温度不断上升,有利于气相氧化反应的发生,NO₃⁻ 质量分数增加明显.白天 NO₃⁻ 质量分数在 0.18 ~ 1.8 μm 粒径段达到 20% 以上,峰值位于 0.32 ~ 0.56 μm;SO₄²⁻ 质量分数在 0.32 ~ 3.1 μm 较高,峰值位于 1 ~ 1.8 μm,达到 18%;Cl⁻ 质量分数在 0.1 ~ 1 μm 较高,峰值位于 0.18 ~ 0.32 μm.

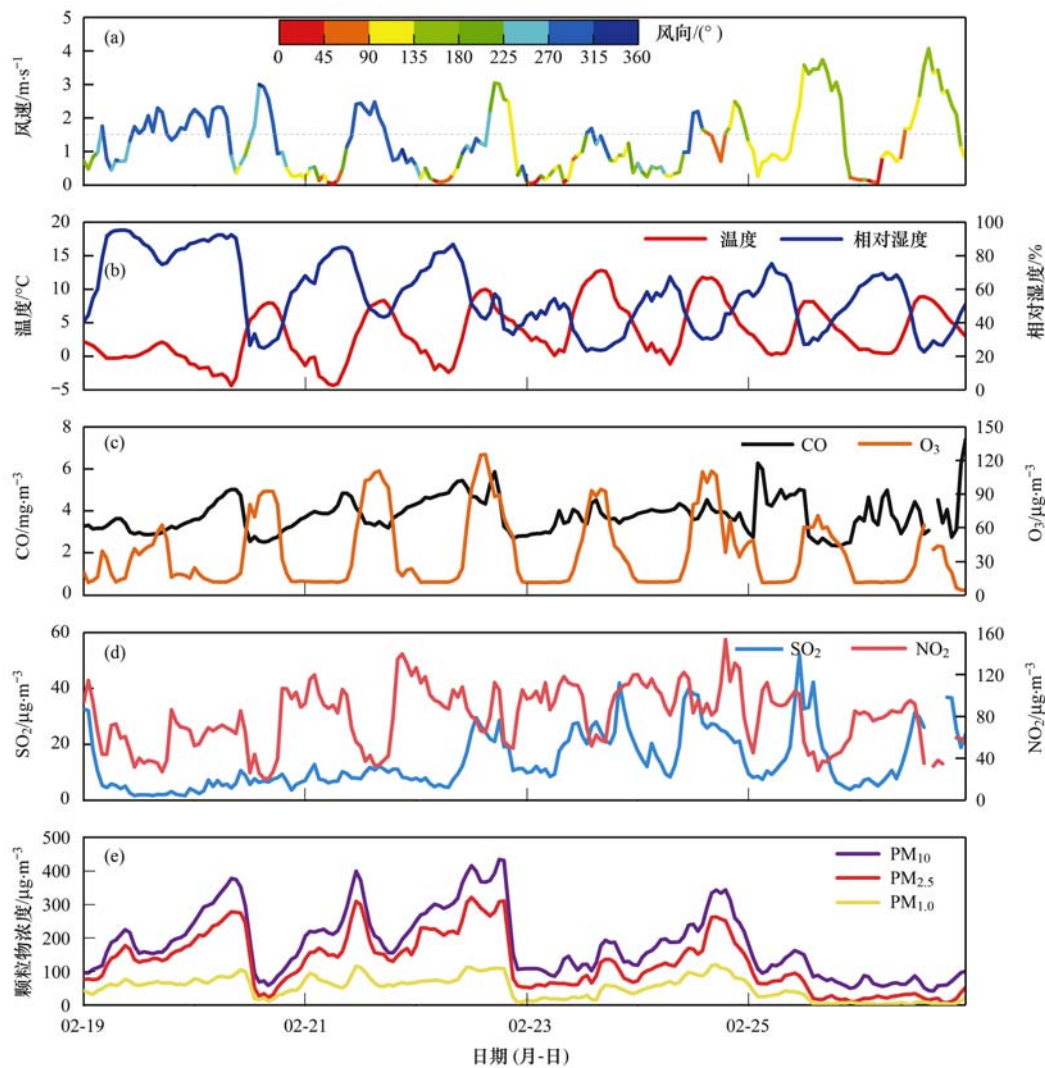


图2 本研究期间大气重污染过程中气象要素及主要污染物质量浓度的时间变化序列

Fig. 2 Time-series of meteorological parameters and atmospheric pollutants during a severe haze episode

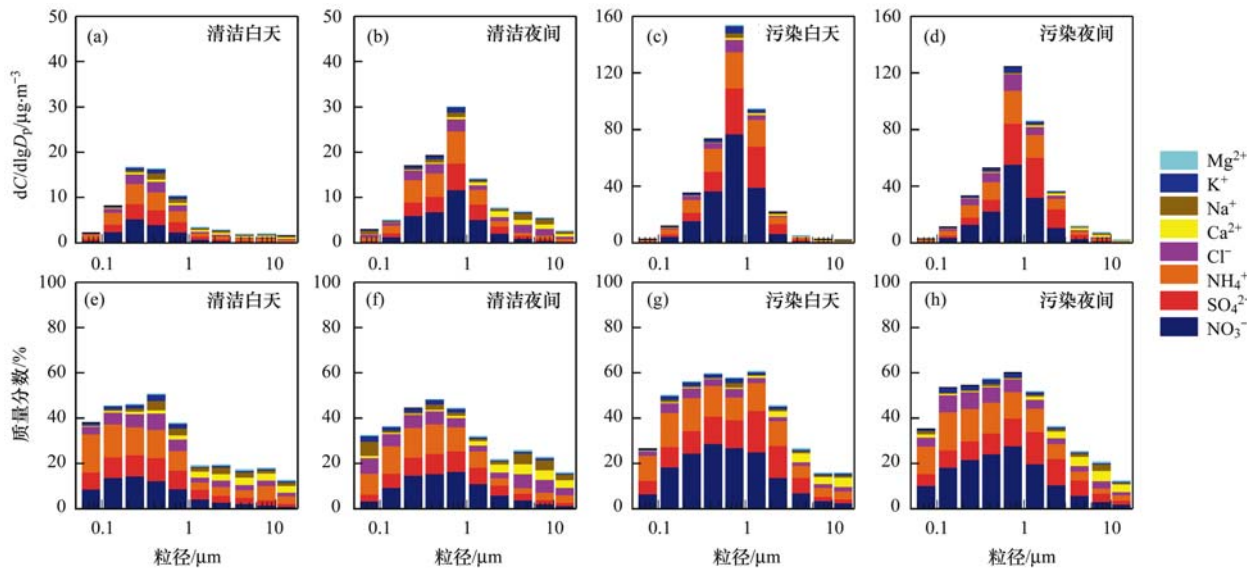


图3 本研究期间大气重污染过程中气溶胶中水溶性离子质量浓度和质量分数的粒径分布

Fig. 3 Size-resolved mass concentrations and mass fraction of water-soluble ions during a severe haze episode

夜间积聚模态气溶胶中水溶性离子的粒径分布与白天相比无明显差异。与白天相比,夜间几乎所有粒

径段气溶胶中 NO_3^- 质量分数均有下降,可能是由于夜间气相氧化反应减弱造成的; Cl^- 质量分数在所

有粒径段都出现上升,再次说明夜间燃煤排放明显.

2.3 大气重污染过程中较宽粒径范围的 $g_{\kappa}(\text{RH})$

利用 κ -Köhler 理论,本研究获取了该污染过程中清洁及污染时段气溶胶的吸湿参数 κ 以及 $\text{RH} = 80\%$ 时的 $g_{\kappa}(\text{RH})$ (图 4). 在较宽粒径范围内 ($60 \text{ nm} \sim 9.8 \text{ }\mu\text{m}$), 不同模态气溶胶的吸湿参数 κ 大小表现为积聚模态 > 爱根模态 > 粗模态. 清洁状态下, 积聚模态中 $0.1 \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ 粒径段吸湿参数 κ 为 $0.21 \sim 0.27$, 峰值位于 $0.32 \sim 0.56 \text{ }\mu\text{m}$ 粒径段. 污染时段积聚模态中 $0.18 \sim 1.8 \text{ }\mu\text{m}$ 粒径段吸湿参数 κ 较高, 为 $0.33 \sim 0.35$, 峰值位于 $0.56 \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ 粒径段. 整体而言, $g_{\kappa}(\text{RH} = 80\%)$ 表现为污染时段 > 清洁夜间 > 清洁白天. 以斯托克斯直径 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 的粒子为例, 在该污染过程中清洁白天、清洁夜间、污染白天和污染夜间的 $g_{\kappa}(\text{RH} = 80\%)$ 分别为 1.11 、 1.19 、 1.33 和 1.30 . 值得注意的是污染时段白天的 $g_{\kappa}(\text{RH} = 80\%)$ 高于夜间, 这主要是由于白天大气光化学反应强烈, 气溶胶中的 NO_3^- 质量分数高于夜间造成的.

气溶胶的吸湿参数与气溶胶化学组成紧密相关, 水溶性物质占气溶胶质量的比例越高, 气溶胶的吸湿性越强, 因此其绝对值以及粒径分布依赖于气溶胶中水溶性无机离子的质量分数及粒径分布. 本研究期间积聚模态气溶胶中含有的丰富的水溶性离子是造成积聚模态气溶胶吸湿性最强的原因, 污染时段积聚模态水溶性离子的质量分数较清洁时段明

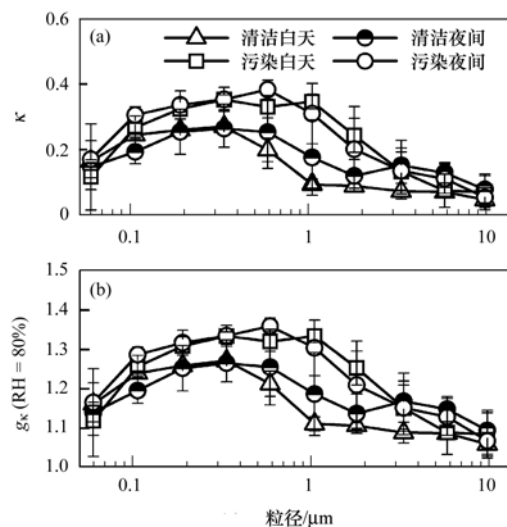
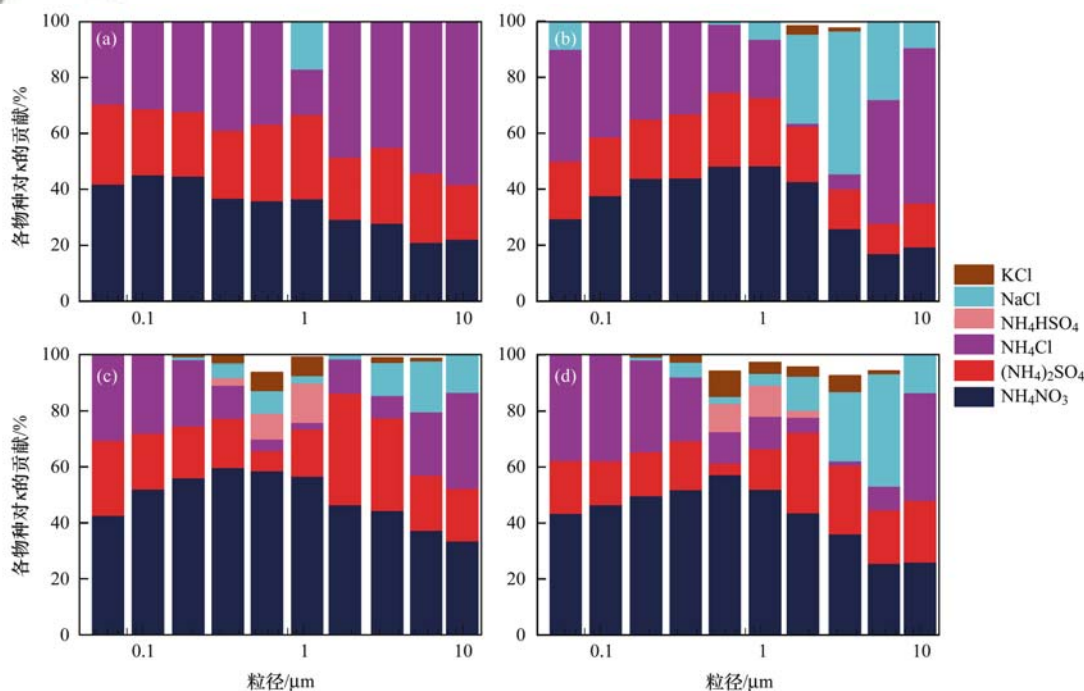


图 4 本研究期间大气重污染过程中气溶胶吸湿参数 κ 和粒径吸湿增长因子 $g_{\kappa}(\text{RH} = 80\%)$ 的平均粒径分布

Fig. 4 Mean size-resolved hygroscopic parameter κ and hygroscopic growth factor $g_{\kappa}(\text{RH} = 80\%)$ during polluted and clean conditions during a severe haze episode

显上升造成污染时段气溶胶吸湿性增强. 其中污染时段 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 是对气溶胶吸湿因子贡献最主要的物种, 值得注意的是污染时段的白天, 粗模态气溶胶中的 NaCl 对气溶胶吸湿性的贡献不容忽视, 这可能是东风主导下海洋气溶胶的贡献. 清洁时段, NH_4NO_3 对气溶胶吸湿因子的贡献下降, NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的贡献大幅增加 (图 5). 污染消散阶段, 2 月 25 日夜地面主导风向为东



(a) 清洁白天; (b) 清洁夜间; (c) 污染白天; (d) 污染夜间

图 5 本研究期间大气重污染过程中主要化学物种对气溶胶吸湿参数 κ 的贡献

Fig. 5 Contributions of major species to hygroscopic parameter κ during a severe haze episode

风,同样存在海洋气溶胶的影响,因此清洁时段夜间 NaCl 对气溶胶吸湿性有相当大的贡献。

当 $RH = 80\%$ 时, $g_m(RH)$ 与 $g_\kappa(RH)$ 无论是粒径分布还是绝对值均表现出较好的一致性,这主要是因为污染期间气溶胶的化学组成相对稳定。但是在清洁天,当气溶胶化学组成快速变化时,受测量时间分辨率不同的影响,二者平均值的一致性较差^[45]。 $g_m(RH)$ 与 $g_\kappa(RH)$ 较好的一致性表明基于水溶性离子的粒径分布,利用 κ -Köhler 理论可以很好地获得气溶胶在较宽粒径范围内的粒径吸湿增长因子(图 6)。由于 κ -Köhler 理论考虑了开尔文效应,如果在实验室可以准确获取单种物质的 κ ,

$g_\kappa(RH)$ 的准确性还会进一步提高。同样基于水溶性离子的粒径分布,在笔者之前的研究中还利用了热力学模型 ISORROPIA II 估算了 $g(RH)$ ^[45]。结果表明热力学模型 ISORROPIA II 反向模式也可以较好地获得较宽粒径范围内的吸湿增长因子。由于 ISORROPIA II 前向模式中气-固再分配过程对气态前体物和相对湿度的响应很敏感,导致其在估算吸湿增长因子方面存在不确定性。大气污染状态下气溶胶粒径增大、水溶性无机盐含量增加、吸湿性增强,其综合作用会使得气溶胶的光散射能力大大加强,对能见度恶化及地面辐射的降低有重要贡献。

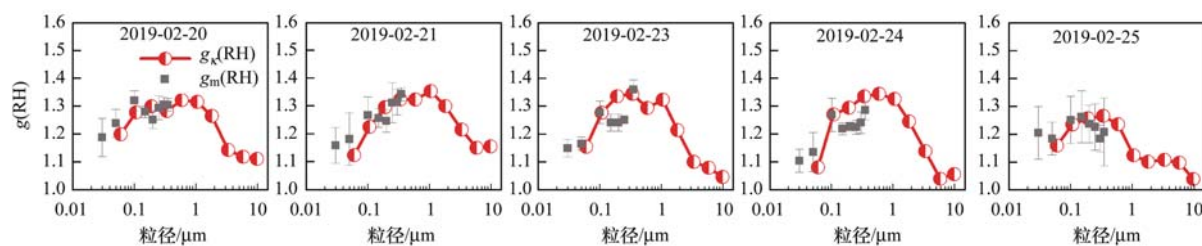


图 6 本研究期间大气重污染过程中利用 HTDMA 观测的 $g_m(RH = 80\%)$ 与估算的 $g_\kappa(RH = 80\%)$ 的对比

Fig. 6 Comparison of $g_m(RH = 80\%)$ measured by HTDMA and $g_\kappa(RH = 80\%)$ estimated by κ -Köhler during a severe haze episode

3 结论

(1) 天津冬季清洁状态下大气光化学反应较为活跃,超细粒子的吸湿性最强。而在重度污染天,气溶胶中水溶性离子的质量分数随粒子粒径增大而增加,导致 $g_m(RH)$ 整体上随着粒径增大而增大,300 nm 粒子的 $g_m(RH = 80\%)$ 和 $g_m(RH = 85\%)$ 可达 1.39 和 1.46。

(2) 在较宽粒径范围内(60 nm ~ 9.8 μm),气溶胶的吸湿性强弱表现为积聚模态 > 爱根模态 > 粗模态。大气重污染过程中气溶胶粒径增大,积聚模态 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的质量分数较清洁时段显著升高,导致积聚模态气溶胶吸湿性明显增强, $g_\kappa(RH)$ 达到 1.3 ~ 1.4,具有强吸湿性的气溶胶粒径范围也同时扩大,在 0.18 ~ 3.1 μm 粒径段均较高。污染状态下,增大的气溶胶粒径、增加的水溶性无机盐含量和增强的气溶胶吸湿性对能见度下降有重要贡献。

(3) 污染时段 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 和 $(NH_4)_2SO_4$ 是对气溶胶吸湿性贡献最主要的物种。清洁阶段, NH_4NO_3 对气溶胶吸湿性的贡献下降, NH_4Cl 和 $(NH_4)_2SO_4$ 的贡献大幅增加。东风影响下,粗模态气溶胶中的 NaCl 对气溶胶吸湿性的贡献不容忽视。

(4) 基于水溶性离子的粒径分布,利用 κ -Köhler 理论可以较好地获取气溶胶在较宽粒径范围内的粒径吸湿增长因子,为能见度和辐射强迫的模拟提供

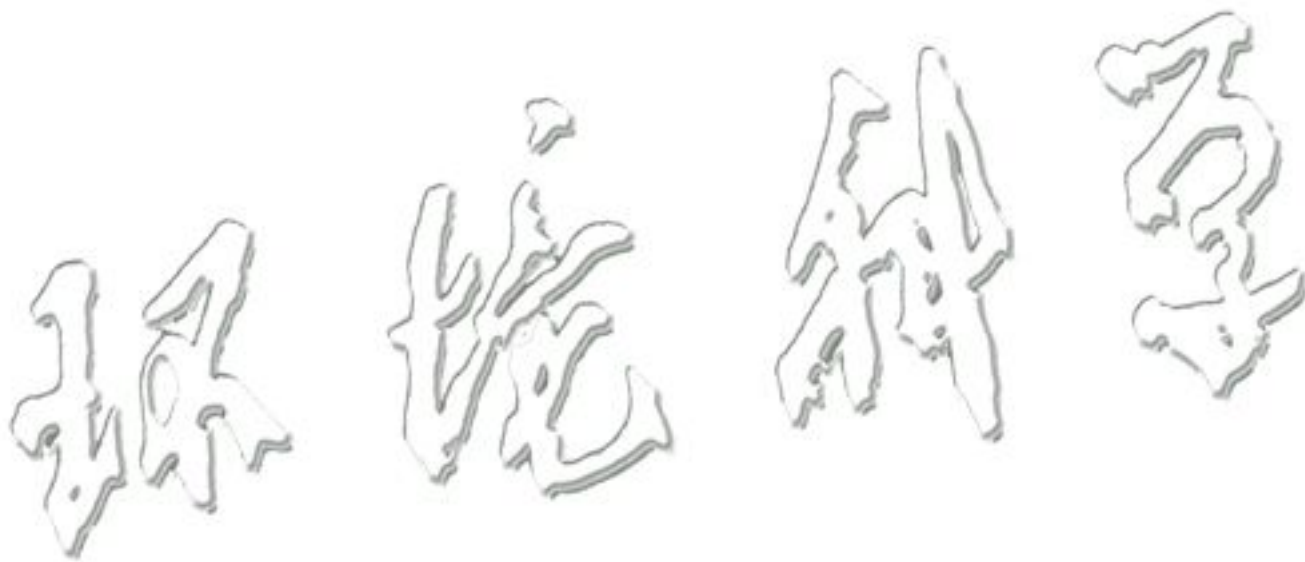
基础。

参考文献:

- [1] 国家环境保护部. 2013 ~ 2018 中国生态环境状况公报[R]. 2014 ~ 2019.
- [2] Wu Z J, Wang Y, Tan T Y, *et al.* Aerosol liquid water driven by anthropogenic inorganic salts: implying its key role in haze formation over the North China Plain[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, **5**(3): 160-166.
- [3] 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.
- [4] Kong L W, Hu M, Tan Q W, *et al.* Key role of atmospheric water content in the formation of regional haze in southern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **216**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.116918.
- [5] Yang W W, Zhang J H, Ma Q X, *et al.* Heterogeneous reaction of SO_2 on manganese oxides: the effect of crystal structure and relative humidity[J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**(1), doi: 10.1038/s41598-017-04551-6.
- [6] Liu T Y, Clegg S L, Abbatt J P D. Fast oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide in deliquesced aerosol particles[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, **117**(3): 1354-1359.
- [7] Wang H C, Lu K D, Chen X R, *et al.* High N_2O_5 concentrations observed in urban Beijing: implications of a large nitrate formation pathway[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, **4**(10): 416-420.
- [8] Xu Q C, Wang S X, Jiang J K, *et al.* Nitrate dominates the chemical composition of $PM_{2.5}$ during haze event in Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **689**: 1293-1303.
- [9] Sareen N, Waxman E M, Turpin B J, *et al.* Potential of aerosol liquid water to facilitate organic aerosol formation: assessing

- knowledge gaps about precursors and partitioning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51** (6): 3327-3335.
- [10] 程亚芳, 张远航, 胡敏. 珠江三角洲大气气溶胶辐射特性-基于观测的模型方法及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- Cheng Y F, Zhang Y H, Hu M. Observation-based method for investigating the atmospheric aerosol radiative properties in pearl river delta of China[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [11] Zhao P S, Ding J, Du X, *et al.* High time-resolution measurement of light scattering hygroscopic growth factor in Beijing: a novel method for high relative humidity conditions[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **215**, doi: 10. 1016/j. atmosenv. 2019. 116912.
- [12] 刘新罡, 张远航. 大气气溶胶吸湿性质国内外研究进展[J]. *气候与环境研究*, 2010, **15**(6): 808-816.
- Liu X G, Zhang Y H. Advances in research on aerosol hygroscopic properties at home and abroad[J]. *Climatic and Environmental Research*, 2010, **15**(6): 808-816.
- [13] Zhao P S, Du X, Su J, *et al.* Aerosol hygroscopicity based on size-resolved chemical compositions in Beijing[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **716**, doi: 10. 1016/j. scitotenv. 2020. 137074.
- [14] Mader B T, Yu J Z, Xu J H, *et al.* Molecular composition of the water-soluble fraction of atmospheric carbonaceous aerosols collected during ACE-Asia [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2004, **109** (D6), doi: 10. 1029/2003JD004105.
- [15] Achtert P, Birmili W, Nowak A, *et al.* Hygroscopic growth of tropospheric particle number size distributions over the North China Plain[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2009, **114** (D2), doi: 10. 1029/2008JD010921.
- [16] Liu H J, Zhao C S, Nekat B, *et al.* Aerosol hygroscopicity derived from size-segregated chemical composition and its parameterization in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(5): 2525-2539.
- [17] 杨素英, 田芷洁, 张铁凝, 等. 霾天气下城市气溶胶吸湿性的观测[J]. *环境科学*, 2019, **40** (6): 2546-2555.
- Yang S Y, Tian Z J, Zhang T N, *et al.* Urban aerosol hygroscopicity during haze weather[J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (6): 2546-2555.
- [18] Liu B Y H, Pui D Y H, Whitby K T, *et al.* The aerosol mobility chromatograph: a new detector for sulfuric acid aerosols[A]. In: Husar R B, Lodge Jr J P, Moore D M (Eds.). *Sulfur in the Atmosphere*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1978. 99-104.
- [19] Covert D S, Charlson R J, Ahlquist N C. A study of the relationship of chemical composition and humidity to light scattering by aerosols [J]. *Journal of Applied Meteorology*, 1972, **11**(6): 968-976.
- [20] Petters M D, Kreidenweis S M. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(8): 1961-1971.
- [21] Swietlicki E, Hansson H C, Hämeri K, *et al.* Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments - a review [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2008, **60**(3): 432-469.
- [22] 刘宏剑, 赵春生. 高时间分辨率加湿浊度计系统设计研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2016, **52** (6): 999-1004.
- Liu H J, Zhao C S. Design of a humidified nephelometer system with high time resolution [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2016, **52**(6): 999-1004.
- [23] Kuang Y, Zhao C S, Tao J C, *et al.* A novel method for deriving the aerosol hygroscopicity parameter based only on measurements from a humidified nephelometer system [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(11): 6651-6662.
- [24] Sun Y L, Jiang Q, Wang Z F, *et al.* Investigation of the sources and evolution processes of severe haze pollution in Beijing in January 2013 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, **119**(7): 4380-4398.
- [25] Zieger P, Fierz-Schmidhauser R, Poulain L, *et al.* Influence of water uptake on the aerosol particle light scattering coefficients of the central European aerosol [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2014, **66** (1), doi: 10. 3402/tellusb. v66. 22716.
- [26] Yan P, Pan X L, Tang J, *et al.* Hygroscopic growth of aerosol scattering coefficient: a comparative analysis between urban and suburban sites at winter in Beijing[J]. *Particuology*, 2009, **7** (1): 52-60.
- [27] Pan X L, Yan P, Tang J, *et al.* Observational study of influence of aerosol hygroscopic growth on scattering coefficient over rural area near Beijing mega-city [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(19): 7519-7530.
- [28] Zhang L, Sun J Y, Shen X J, *et al.* Observations of relative humidity effects on aerosol light scattering in the Yangtze River Delta of China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(14): 8439-8454.
- [29] Tan H B, Yin Y, Gu X S, *et al.* An observational study of the hygroscopic properties of aerosols over the Pearl River Delta region[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 817-826.
- [30] Chen J, Zhao C S, Ma N, *et al.* Aerosol hygroscopicity parameter derived from the light scattering enhancement factor measurements in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(15): 8105-8118.
- [31] Liu M X, Song Y, Zhou T, *et al.* Fine particle pH during severe haze episodes in northern China [J]. *Geophysical Research Letters*, 2017, **44**(10): 5213-5221.
- [32] Ding J, Zhang Y F, Han S Q, *et al.* Chemical, optical and radiative characteristics of aerosols during haze episodes of winter in the North China Plain [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **181**: 164-176.
- [33] Eichler H, Cheng Y F, Birmili W, *et al.* Hygroscopic properties and extinction of aerosol particles at ambient relative humidity in South-Eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42** (25): 6321-6334.
- [34] Zhao P S, Chen Y, Su J. Size-resolved carbonaceous components and water-soluble ions measurements of ambient aerosol in Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **54**: 298-313.
- [35] Su J, Zhao P S, Dong Q. Chemical compositions and liquid water content of size-resolved aerosol in Beijing[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, **18**(3): 680-692.
- [36] Meier J, Wehner B, Massling A, *et al.* Hygroscopic growth of urban aerosol particles in Beijing (China) during wintertime: a comparison of three experimental methods [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(18): 6865-6880.
- [37] Wang Y Y, Li Z Q, Zhang R Y, *et al.* Distinct ultrafine- and accumulation- mode particle properties in clean and polluted urban environments[J]. *Geophysical Research Letters*, 2019, **46**(19): 10918-10925.
- [38] Tie X X, Huang R J, Cao J J, *et al.* Severe pollution in China amplified by atmospheric moisture[J]. *Scientific Report*, 2017,

- 7(1), doi: 10.1038/s41598-017-15909-1.
- [39] 陈卉, 杨素英, 李艳伟, 等. 黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2008-2016.
Chen H, Yang S Y, Li Y W, *et al.* Hygroscopic properties and closure of aerosol chemical composition in Mt. Huang in summer [J]. Environmental Science, 2016, **37**(6): 2008-2016.
- [40] 蔡子颖, 杨旭, 韩素芹, 等. 基于天气背景天津大气污染输送特征分析[J]. 环境科学, 2020, **41**(11): 4855-4863.
Cai Z Y, Yang X, Han S Q, *et al.* Transport characteristics of air pollution in Tianjin based on weather background [J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 4855-4863.
- [41] Squizzato S, Masiol M, Emami F, *et al.* Long-term changes of source apportioned particle number concentrations in a metropolitan area of the Northeastern United States [J]. Atmosphere, 2019, **10**(1), doi: 10.3390/atmos10010027.
- [42] Zhou L M, Hopke P K, Stanier C O, *et al.* Investigation of the relationship between chemical composition and size distribution of airborne particles by Partial Least Squares and Positive Matrix Factorization [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2005, **110**(D7), doi: 10.1029/2004JD005050.
- [43] Kasumba J, Hopke P K, Chalupa D C, *et al.* Comparison of sources of submicron particle number concentrations measured at two sites in Rochester, NY. [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(18): 5071-5084.
- [44] Bi X H, Dai Q L, Wu J H, *et al.* Characteristics of the main primary source profiles of particulate matter across China from 1987 to 2017 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, **19**(5): 3223-3243.
- [45] Ding J, Zhang Y F, Zhao P S, *et al.* Comparison of size-resolved hygroscopic growth factors of urban aerosol by different methods in Tianjin during a haze episode [J]. Science of the Total Environment, 2019, **678**: 618-626.



CONTENTS

Health Impact Attributable to the Control of PM _{2.5} Pollution in China During 2013-2017	ZHANG Meng-jiao, SU Fang-cheng, XU Qi-xiang, <i>et al.</i> (513)
Contributions of Emissions Reduction and Regional Meteorological Conditions to Air Quality Improvement	WU Wen-qi, ZHANG Kai-shan (523)
Air Pollution Characteristics and Quantitative Evaluation of Multi-scale Transport in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in January, 2016	YAO Sen, ZHANG Han-yu, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (534)
Influence of Burning Fireworks on the Atmosphere During the Spring Festival in Guangzhou in 2020	PEI Cheng-lei, WANG Yu-jun, BI Yan-ru, <i>et al.</i> (546)
Source Apportionment and Optical Properties of Fine Particles Associated with Regional Pollution in the Yangtze River Delta	XIA Li, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (556)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Ions in Particulate Matter Under Different Weather Processes in Nanjing	ZHANG Yang, WANG Hong-lei, LIU An-kang, <i>et al.</i> (564)
Size Distribution of Aerosol Hygroscopic Growth Factors in Winter in Tianjin	DING Jing, ZHANG Yu-fen, ZHENG Nai-yuan, <i>et al.</i> (574)
Time-Determination and Contribution Analysis of Transport, Retention, and Offshore Backflow to Long-Term Sand-Dust Coupling	ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (584)
Characterization, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} -bound PAHs During Autumn and Winter in Luoyang City	QI Jing-wen, ZHANG Rui-qin, JIANG Nan, <i>et al.</i> (595)
Characteristics, Meteorological Influences, and Transport Source of Ozone Pollution in Zhengzhou City	WANG Xu-dong, YIN Sha-sha, YANG Jian, <i>et al.</i> (604)
Nonlinear Response Characteristics and Control Scheme for Ozone and Its Precursors Based on Orthogonal Experimental Methods	LI Guang-yao, CHEN Qiang, GUO Wen-kai, <i>et al.</i> (616)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Automobile Industrial Park of Shanghai	YE Lu, TAI Qing-qing, YU Hua-ming (624)
Establishment of a High-resolution Anthropogenic Emission Inventory and Its Evaluation Using the WRF-Chem Model for Lanzhou	GUO Wen-kai, LI Guang-yao, CHEN Bing, <i>et al.</i> (634)
Trends in Vehicle Emissions in Sichuan Province, 2010-2017	LI Yuan, SHI Jia-cheng, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (643)
Bioavailability and Ecological Risk Assessment of Cadmium in the Sea-Land Interaction Sediments of the Pearl River Delta	WANG Fang-ting, BAO Ke, CHEN Zhi-hua, <i>et al.</i> (653)
Distribution, Sources, and Ecological Risks of Polyfluoroalkyl Substances in the Surface Water of the Wuliangsuhai Watershed	SHI Rui, MAO Ruo-yu, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (663)
Distribution Characteristics of Microplastics in Ice Sheets and Its Response to Salinity and Chlorophyll a in the Lake Wuliangsuhai	WANG Zhi-chao, YANG Jian-lin, YANG Fan, <i>et al.</i> (673)
Effect of Check Dam on Phosphorus Transport and Retention in the Qingshui River, in Zhangjiakou City	WANG Wei, LI Xu-yong (681)
Characteristics of Phosphorus Speciation and Genesis in Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir	YANG Fan, WANG Li-jing, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (688)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in Lake Chaohu Sediments and Pollution Evaluation	WANG Yan-ping, XU Wei-wei, HAN Chao, <i>et al.</i> (699)
Sediment Pollution Characteristics and Dredging in the Nanfei River Estuary, Chaohu Lake	YANG Pan, YANG Chun-hui, MA Xin-yu, <i>et al.</i> (712)
Effect of Oxidation Strengthening on In-situ Phosphorus Immobilization of Calcium Hydroxide	XU Chu-tian, LI Da-peng, YUE Wei, <i>et al.</i> (723)
Impact of Rainfall-Runoff Events on Methane Emission from Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	CHEN Min, XU Hao-ting, WANG Xue-zhu, <i>et al.</i> (732)
Water-air Carbon Dioxide Exchange and Nutritional Controls in a Typical Karst River	LIU Rui, ZHANG Jin, CHEN Zu-sheng, <i>et al.</i> (740)
Occurrence of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Representative Drinking Water Resources in Jiangsu Province	WANG Long-fei, CHENG Yi-qun, HU Xiao-dong, <i>et al.</i> (749)
Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Tailings Ponds	HUANG Fu-yi, ZHU Yong-guan, SU Jian-qiang (761)
Hydrochemical Characteristics and Origin of Groundwater in the Central Guohe River Basin	ZHENG Tao, JIAO Tuan-li, HU Bo, <i>et al.</i> (766)
Hydrochemical Characteristics and Analysis of the Qilihai Wetland, Tianjin	HE Ming-xia, ZHANG Bing, XIA Wen-xue, <i>et al.</i> (776)
Effects of Straw Mulching and Nitrogen Reduction on the Distribution of Soil Nitrogen and Groundwater Nitrogen Pollution	ZHANG Wan-feng, YANG Shu-qing, SUN Duo-qiang, <i>et al.</i> (786)
Precision of eDNA Metabarcoding Technology for Biodiversity Monitoring of Eukaryotic Phytoplankton in Lakes	ZHANG Li-juan, XU Shan, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (796)
Effect of Phytoplankton Community Composition and Size Structure on Light Absorption Properties	HUANG Xin, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (808)
Periphytic Algae Community Structure and Its Relation to Environment Factors in the Main Stream of the Songhua River from 2014 to 2019	YU Zong-ling, CHEN Wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (819)
Diversity and Function Prediction of Bacterioplankton Under Human Disturbance in the Main Stream of the Laoguan River Before and After the Flood Season	HAN Xue-mei, GONG Zi-le, YANG Xiao-ming, <i>et al.</i> (831)
Seasonal Removal Efficiency and Degradation Products of Two Typical PPCPs in Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Chao-yu, YANG Yi-xiao, ZHANG Ning, <i>et al.</i> (842)
Removal of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes from Urban Rivers Using Artificial Ecosystems	ZHOU Hai-dong, HUANG Li-ping, CHEN Xiao-meng, <i>et al.</i> (850)
Distribution Characteristics of Viruses Microorganisms in a Water Supply System with Combined Ultraviolet Chloramine Disinfection	HAN Xue, SUN Jian-wei, ZHANG Li, <i>et al.</i> (860)
Removal of Oxytetracycline from Water Using Blast Furnace Slag Loaded Sulfide Nanoscale Zero-valent Iron	SUN Qiu-nan, ZHANG Rong-bin, DENG Man-jun, <i>et al.</i> (867)
Heavy Metal Ion Adsorption Properties and Stability of Amine-sulfur Modified Biochar in Aqueous Solution	WANG Cun-shi, HE Min-xia, ZHOU Feng, <i>et al.</i> (874)
Characteristics and Removal Mechanism of an Electro-Hybrid Ozonation-Coagulation System in the Treatment of Organic Matters	XIE Xin-yue, XU Jian-jun, ZHANG Shao-hua, <i>et al.</i> (883)
Enhancement Effects and Mechanisms of Microscale Zero Valent Iron on the Performance of Anaerobic Co-digestion of Waste Activated Sludge and Food Waste	CHEN Sheng-jie, YAO Fu-bing, PI Zhou-jie, <i>et al.</i> (891)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils Surrounding a Typical Industrial Area of Henan Province	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (900)
Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Greenbelt Soils of Nanjing City	CHEN Jia-lin, LI Ren-ying, XIE Xiao-jin, <i>et al.</i> (909)
Remediation Effect of Compound Modifier FZB on Arsenic and Cadmium Contaminated Soil	DING Ping, HE Yu-long, HE Huan, <i>et al.</i> (917)
Remediation of Cd Contaminated Acidic Rice Fields Using the Combined Application of Lime and Organic Matter	LI Guang-hui, CHENG Qing, CHEN Hong (925)
Effect and Mechanism of Foliar Application Nano-MnO ₂ on Cadmium Enrichment of Rice	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Xiao-yue, <i>et al.</i> (932)
Characteristics of Cadmium Enrichment and Pollution Evaluation of a Soil-Crop System in a Typical Karst Area	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (941)
Comparison of Enrichment and Transport of Cadmium in the Fruit of High and Low Enrichment Pepper Varieties and Its Distribution in Subcells	SHAO Xiao-qing, HE Zhang-mi, XU Wei-hong (952)
Cadmium Accumulation Characteristics of Four Herbs	CHEN Di, LI Bo-qun, YANG Yong-ping, <i>et al.</i> (960)
Characteristics of Dissolved Organic Carbon Loss in Purple Soil Sloping Fields with Different Fertilization Treatments	XIONG Zi-yi, ZHENG Jie-bing, WANG Dan, <i>et al.</i> (967)
Effects of Precipitation Changes on Plant Community Diversity and Soil C:N:P Ecological Stoichiometric Characteristics in a Desert Steppe of China	GAO Jiang-ping, ZHAO Rui-feng, ZHANG Li-hua, <i>et al.</i> (977)
Effect of Water Management on Rice Growth and Rhizosphere Priming Effect in Paddy Soils	LIN Sen, XIAO Mou-liang, JIANG Jia-bin, <i>et al.</i> (988)
Effects of Copper Pollution on Microbial Communities in Wheat Root Systems	GE Yi, XU Min-min, XU Shao-hui, <i>et al.</i> (996)
Ozone Pollution, Nitrogen Addition, and Drought Stress Interact to Affect Non-structural Carbohydrates in the Leaves and Fine Roots of Poplar	LI Pin, ZHOU Hui-min, FENG Zhao-zhong (1004)
Review of Screening and Applications of Organic Tracers in Fine Particulate Matter	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i> (1013)