

目次

基于机器学习的珠三角秋季臭氧浓度预测	陈镇, 刘润, 罗征, 薛鑫, 汪瑶, 赵志军 (1)
粤港澳大湾区大气PM _{2.5} 浓度的遥感估算模型	代园园, 龚绍琦, 张存杰, 闵爱莲, 王海君 (8)
典型输送通道城市冬季PM _{2.5} 污染与传输变化特征	代武俊, 周颖, 王晓琦, 齐鹏 (23)
郑州市夏季PM _{2.5} 中二次无机组分污染特征及其影响因素	和兵, 杨洁茹, 徐艺斐, 袁明浩, 翟诗婷, 赵长民, 王申博, 张瑞芹 (36)
重庆典型城区冬季碳质气溶胶的污染特征及来源解析	彭超, 李振亮, 向英, 王晓宸, 汪凌韬, 张晟, 翟崇治, 陈阳, 杨复沐, 翟天宇 (48)
2022年8月成渝两地臭氧污染差异影响因素分析	陈木兰, 李振亮, 彭超, 邓也, 宋丹林, 谭钦文 (61)
2020年“三连击”台风对我国东部地区O ₃ 污染的影响分析	花丛, 尤媛, 王峰, 张碧辉 (71)
北京城区夏季VOCs初始体积分数特征及来源解析	张博韬, 景宽, 王琴, 安欣欣, 鹿海峰, 王陈婧, 王友峰, 刘保献 (81)
机动车减排降碳综合评价体系综述	范朝阳, 佟惠, 梁晓宇, 彭剑飞 (93)
基于LEAP模型的长三角某市碳达峰情景	杨峰, 张贵驰, 孙佑, 谢放尖, 揣小伟, 孙瑞玲 (104)
广东省船舶二氧化碳排放驱动因素与减排潜力	翁淑娟, 刘颖颖, 唐凤, 沙青娥, 彭勃, 王辉嘉, 陈诚, 张雪驰, 李京洁, 陈豪琪, 郑君瑜, 宋献中 (115)
给水厂典型工艺碳排放特征与影响因素	张翔宇, 胡建坤, 马凯, 高欣慰, 魏月华, 韩宏大, 李克勋 (123)
中国饮用水中砷的分布特征及基于伤残调整寿命年的健康风险评估	姜殿程, 齐媛, 肖淑敏, 苏高新, 郭宇新 (131)
太湖水体和沉积物中有机磷酸酯的时空分布和风险评估	张成诺, 钟琴, 栾博文, 周涛, 顾帆, 李伟飞, 邹华 (140)
水产养殖环境中农兽药物的污染暴露水平及其风险影响评价	张楷文, 张海燕, 孔聪, 顾润润, 田良良, 杨光昕, 王媛, 陈凤, 沈晓盛 (151)
长江朱沱断面磷浓度与通量变化及来源解析	姜保峰, 谢卫民, 黄波, 刘旻璇 (159)
珠江河口地表水锰氧化物对磷的“载-卸”作用	李睿, 梁作兵, 伍祺瑞, 杨晨晨, 田帝, 高磊, 陈建耀 (173)
富春江水库浮游植物功能群变化的成因	张萍, 王炜, 朱梦圆, 国超旋, 邹伟, 许海, 朱广伟 (181)
合浦盆地西部地区地下水水化学特征及形成机制	陈雯, 吴亚, 张宏鑫, 刘怀庆 (194)
新疆车尔臣河流域绿洲带地下水咸化与污染主控因素	李军, 欧阳宏涛, 周金龙 (207)
京津冀地区生态系统健康时空演变及其影响因素	李魁明, 王婉燕, 姚罗兰 (218)
近30年辽河三角洲生态系统服务价值时空演变及影响因素分析	王耕, 张芙蓉 (228)
光伏电站建设对陆地生态环境的影响: 研究进展与展望	田政卿, 张勇, 刘向, 陈生云, 柳本立, 吴纪华 (239)
大兴安岭林草交错带植被NDVI时空演变及定量归因	石淞, 李文, 曲琛, 杨子仪 (248)
西南地区不同类型植被NPP时空演变及影响因素探究	徐勇, 郑志威, 孟禹弛, 盘钰春, 郭振东, 张炎 (262)
不同海拔梯度下极端气候事件对松花江流域植被NPP的影响	崔嵩, 贾朝阳, 郭亮, 付强, 刘东 (275)
基于InVEST与CA-Markov模型的昆明市碳储量时空演变与预测	帕茹克·吾斯曼江, 艾东, 方一舒, 张益宾, 李牧, 郝晋琨 (287)
基于PLUS-InVEST模型的酒泉市生态系统碳储量时空演变与预测	石晶, 石培基, 王梓洋, 程番苑 (300)
长江下游沿江平原土壤发育过程中碳库分配动态	胡丹阳, 张欢, 宿宝巍, 张娅璐, 王永宏, 纪佳辰, 杨洁, 高超 (314)
漓江流域喀斯特森林土壤有机碳空间分布格局及其驱动因子	申楷慧, 魏识广, 李林, 储小雪, 钟建军, 周景钢, 赵毅 (323)
不同土地利用方式对岩溶区土壤有机碳组分稳定性的影响	陈坚淇, 贾亚男, 贺秋芳, 江可, 陈畅, 叶凯 (335)
紫色土丘陵区坡地柑橘园土壤碳氮的空间分布特征	李子阳, 陈露, 赵鹏, 周明华, 郑静, 朱波 (343)
氮添加与凋落物处理对橡胶林砖红壤有机碳组分及酶活性的影响	薛欣欣, 任常琦, 罗雪华, 王文斌, 赵春梅, 张永发 (354)
重庆化肥投入驱动因素、减量潜力及环境效应分析	梁涛, 赵敬坤, 李红梅, 王妍, 曹中华, 张务帅, 王孝忠, 郭超仪, 石孝均, 陈新平 (364)
中国土壤中全氟和多氟烷基物质的分布、迁移及管控研究进展	刘浩然, 邢静怡, 任文杰 (376)
基于多源辅助变量和随机森林模型的耕地土壤重金属含量空间分布预测	解雪峰, 郭炜炜, 濮励杰, 缪源卿, 蒋国俊, 张建珍, 徐飞, 吴涛 (386)
基于源导向的农用地土壤重金属健康风险评估及优先控制因子分析	马杰, 葛森, 王胜蓝, 邓力, 孙静, 蒋月, 周林 (396)
铜陵某废弃疏铁矿区土壤重金属污染特征及来源解析	李如忠, 刘宇昊, 黄言欢, 吴鸿飞 (407)
天水市主城区公交站地表灰尘重金属来源解析及污染评价	李春艳, 王新民, 王海, 吕晓斌 (417)
基于大田试验的土壤-水稻镉对不同调理剂的响应	唐乐斌, 刘新彩, 宋波, 马丽钧, 黄凤艳 (429)
腐殖质活性组分对土壤镉有效性的调控效应与水稻安全临界阈值	胡秀芝, 宋毅, 王天雨, 蒋珍芬, 魏世强 (439)
生物炭与铁钙材料对镉砷复合污染农田土壤的修复	吴秋产, 吴骥子, 赵科理, 连斌, 袁峰, 孙洪, 田欣 (450)
人体微塑料污染特征及健康风险研究进展	马敏东, 赵洋尘, 朱龙, 王伟平, 康玉麟, 安立会 (459)
聚苯乙烯微塑料联合镉污染对土壤理化性质和生菜(<i>Lactuca sativa</i>)生理生态的影响	牛佳瑞, 邹勇军, 简敏菲, 黄楚红, 李金燕, 穆霞, 刘淑丽 (470)
转录组分析植物促生细菌缓解高粱微塑料和重金属复合污染胁迫机制	刘泳岐, 赵超禹, 任学敏, 李玉英, 张英君, 张浩, 韩辉, 陈兆进 (480)
微塑料对土壤中养分和镉淋失的影响	赵群芳, 褚龙威, 丁原红, 王发园 (489)
微塑料和非对土壤化学性质、酶活性及微生物群落的影响	刘沙沙, 秦建桥, 吴贤格 (496)
民勤荒漠绿洲过渡带人工梭梭林土壤细菌群落结构及功能预测	王安林, 马瑞, 马彦军, 吕彦勋 (508)
不同灌溉水盐度下土壤真菌群落对生物炭施用的响应	郑志玉, 郭晓雯, 闵伟 (520)
厨余垃圾有机肥对土壤微生物活性及功能的影响	刘美灵, 汪益民, 金文豪, 王永冉, 王嘉和, 柴一博, 彭丽媛, 秦华 (530)
土壤真菌群落结构对辣椒长期连作的响应特征	陈芬, 余高, 王谢丰, 李廷亮, 孙约兵 (543)
叶面喷施硅肥对再生水灌溉水稻叶际细菌群落结构及功能基因的影响	梁胜贤, 刘春成, 胡超, 崔二苹, 李中阳, 樊向阳, 崔丙健 (555)
昌黎县海域细菌群落和抗生素抗性基因分析	王秋水, 程波, 刘悦, 邓婕, 徐岩, 孙朝徽, 袁立艳, 左嘉, 司飞, 高丽娟 (567)
基于高通量定量PCR与高通量测序技术研究城市湿地公园抗生素抗性基因污染特征	黄福义, 周曙屹, 潘婷, 周昕原, 苏建强, 张炯 (576)
城区第四系沉积柱中抗生素的垂向分布特征及环境影响因素	刘可, 童蕾, 甘翠, 王逸文, 张嘉越, 何军 (584)
氢氧化钾改性玉米秸秆生物炭对水中土霉素的吸附特性及机制	刘总堂, 孙玉凤, 费正皓, 沙新龙, 温小菊, 钱彬彬, 陈建, 谷成刚 (594)
CO ₂ 气氛热解与硝酸改性的生物炭Pb ²⁺ 吸附性能对比	江豪, 陈瑞芝, 朱自洋, 王琳, 段文斌, 陈芳媛 (606)

郑州市夏季PM_{2.5}中二次无机组分污染特征及其影响因素

和兵¹, 杨洁茹^{2,3}, 徐艺斐¹, 袁明浩¹, 翟诗婷^{2,3}, 赵长民¹, 王申博^{3,4*}, 张瑞芹^{3,4}

(1. 河南省郑州生态环境监测中心, 郑州 450000; 2. 郑州大学化学学院, 郑州 450001; 3. 郑州大学环境科学研究院, 郑州 450001; 4. 郑州大学生态与环境学院, 郑州 450001)

摘要: 硝酸根(NO₃⁻)、硫酸根(SO₄²⁻)和铵根离子(NH₄⁺)是PM_{2.5}中重要组分, 研究三者的污染特征及其影响因素对空气质量的持续改善至关重要. 于郑州市2020年夏季利用一系列在线PM_{2.5}化学组分仪器开展连续观测. 结果表明, 郑州市2020年夏季 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值为 $(28 \pm 13) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 呈现夜间高白天低的日变化特征. $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 的平均值分别为 (7.8 ± 6.7) 、 (7.2 ± 3.7) 和 $(5.5 \pm 3.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在PM_{2.5}中的占比分别达到22%、21%和16%. 分析不同情景下组分变化规律发现, 随着PM_{2.5}浓度的上升, NO₃⁻在PM_{2.5}中的占比上升, 达到27%; 随着O₃浓度的上升, SO₄²⁻的占比上升, 达到23%; 低风速、高湿度、低温和降雨时段NO₃⁻和NH₄⁺的占比增大; 高温条件下SO₄²⁻的占比增大; NO₃⁻的浓度和占比呈夜间高白天低的日变化特征, SO₄²⁻则反之. NH₄NO₃的气粒分配过程是影响PM_{2.5}中NH₄⁺和NO₃⁻浓度的主要因素. 结合热力学模型探究气象参数、气溶胶含水量和pH值的影响, 结果表明低温、高湿和高气溶胶含水量浓度有利于HNO₃和NH₃向颗粒相分配; 高pH值有利于HNO₃向NO₃⁻分配, 但是不利于NH₃向NH₄⁺分配. 上述规律部分解释了不同情景下PM_{2.5}中NO₃⁻的浓度和占比的上升.

关键词: 化学组分; 二次无机气溶胶; 天气过程; 颗粒物pH值; 气粒平衡

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)01-0036-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202302113

Characteristics of Secondary Inorganic Ions in PM_{2.5} and Its Influencing Factors in Summer in Zhengzhou

HE Bing¹, YANG Jie-ru^{2,3}, XU Yi-fei¹, YUAN Ming-hao¹, ZHAI Shi-ting^{2,3}, ZHAO Chang-min¹, WANG Shen-bo^{3,4*}, ZHANG Rui-qin^{3,4}

(1. Zhengzhou Ecological Environment Monitoring Center of Henan Province, Zhengzhou 450000, China; 2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Institute of Environmental Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 4. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Nitrate (NO₃⁻), sulfate (SO₄²⁻), and ammonium (NH₄⁺) are important components of PM_{2.5}, and studying their characteristics and influencing factors is essential for the continuous improvement of air quality. A series of online instruments were used to analyze the chemical components of PM_{2.5} in Zhengzhou in the summer of 2020. The results showed that the average $\rho(\text{PM}_{2.5})$ was $(28 \pm 13) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, showing a daily variation characteristic of high at night and low during the day. The main concentrations of NO₃⁻, SO₄²⁻, and NH₄⁺ were (7.8 ± 6.7) , (7.2 ± 3.7) , and $(5.5 \pm 3.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, accounting for 22%, 21%, and 16% in PM_{2.5}, respectively. The proportions of NO₃⁻ (27%) and SO₄²⁻ (23%) in PM_{2.5}, respectively, increased with the increase in PM_{2.5} and O₃ concentration. In addition, the proportions of NO₃⁻ and NH₄⁺ increased under low wind speed, high humidity, low temperature, and rainfall conditions. Moreover, the proportion of NO₃⁻ showed a daily variation characteristic of high at night and low during the day, whereas the opposite was true for SO₄²⁻. The gas-particle partitioning process of NH₄NO₃ was the main factor affecting the concentrations of NO₃⁻ and NH₄⁺ in PM_{2.5}. Low temperature, high humidity, and high aerosol water content concentrations favored the partitioning of HNO₃ and NH₃ to the particulate phase. High pH also favored the partitioning of gas-phase HNO₃ to NO₃⁻; however, it was not conducive to the partition of NH₃ to NH₄⁺. These trends partially explained the increase in the concentration and proportion of NO₃⁻ in PM_{2.5} under different scenarios.

Key words: chemical components; secondary inorganic aerosol; weather process; particle pH; gas-particle partitioning

大气颗粒物,尤其是PM_{2.5}(空气动力学当量直径小于或等于2.5 μm 的颗粒物)因其对大气能见度、空气质量和人体健康的不利影响,近年来一直备受关注^[1]. PM_{2.5}通过多种途径产生,其中一次来源包含人为(工业、电厂、机动车等)或自然(火山喷发、沙尘暴等)排放,二次源主要来自二氧化硫(SO₂)、氮氧化物(NO_x)、氨气(NH₃)和挥发性有机物等气态污染物在大气中的化学转化. 识别PM_{2.5}来源是降低大气中PM_{2.5}浓度的重要前提,化学组分特征是指示PM_{2.5}来源的重要信息,主要包括水溶性离子、碳组分和金属元素等^[2,3].

高强度的污染物排放和不利的扩散条件,致使京津冀及周边“2+26”城市PM_{2.5}浓度居高不下^[4~6]. 研究学者针对该地区PM_{2.5}化学组分,开展了大量的研究. Wang等^[1]对大气PM_{2.5}组分的综述研究表明,二次生成的硝酸根(NO₃⁻)、硫酸根(SO₄²⁻)和铵根(NH₄⁺)离子(三者简称SNA)在PM_{2.5}中的占比最高(6%~50%),其次是OC重构后的有机物(organic matter,

收稿日期: 2023-02-15; 修订日期: 2023-04-11

基金项目: 郑州市PM_{2.5}与O₃协同控制监测项目(20220347A)

作者简介: 和兵(1969~),男,工程师,主要研究方向为大气PM_{2.5}来源, E-mail: hb010824@126.com

* 通信作者, E-mail: shbwang@zzu.edu.cn

OM)、金属元素重构后的地壳物质(crustal matter, CM)和元素碳(elemental carbon, EC),在PM_{2.5}中的占比分别约为15%~51%、5%~41%和2%~12%。随着PM_{2.5}浓度的增加,各化学组分的浓度也明显上升,其中SNA浓度上升最为明显。在天津市开展的综合观测结果表明,霾天相比于普通天SO₄²⁻和NO₃⁻浓度分别上升4和2倍^[7]。随着PM_{2.5}浓度的上升,北京市PM_{2.5}中SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺的占比分别从8.9%、13.2%和7.2%上升到19.2%、18.5%和12.6%,而OM占比从63.5%下降到37.7%^[8],这种变化趋势也发生在淄博^[9]、邯郸^[10]和濮阳^[11]等城市的典型污染过程中。郑州和新乡污染天中NO₃⁻和NH₄⁺在PM_{2.5}中的占比上升,而SO₄²⁻和OC的占比下降^[12]。自2006年以来,燃煤的管控促使我国SO₂排放量逐渐下降,尤其是在2013年我国颁布“国十条”等环境空气治理政策以来,大气中SO₂和PM_{2.5}中硫酸根离子的浓度下降显著^[13]。以北京为例,2000~2013年 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 年均值每年下降约为0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,2013~2015年 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 年均值从15.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 下降至10.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[14]。然而,近年来PM_{2.5}中的NO₃⁻和NH₄⁺的浓度和占比上升,浓度平均值每年增加0.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和0.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,2015年以后,北京市冬季PM_{2.5}中硝酸根浓度超过硫酸根^[15]。除了北京,我国大多数城市也观测到这种趋势^[16]。因此,对SNA,尤其是硝酸盐的研究和管控是下阶段我国削减PM_{2.5}的重要方向之一。

SNA的生成受气象条件、大气氧化能力、气态前体物等的复杂影响。相对湿度(relative humidity, RH)在SNA形成中起着关键作用,较高的RH可以促进液相、非均相反应的发生^[17]。温度(temperature, T)不仅会影响化学反应速率,还会影响硝酸盐的气粒分配^[18]。Han等^[19]研究发现高RH和-4~6℃环境温度条件下,硝酸盐浓度易超过30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。大气氧化能力是大气化学反应的重要驱动力,决定了痕量气体的去除率和二次污染物的产生率^[20]。光化学氧化剂 O_x ($\text{O}_x = \text{O}_3 + \text{NO}_2$)被认为是反映大气活性的有效指标。Ye等^[21]研究发现长三角霾污染过程中氮氧化速率(nitrogen oxidation ratio, NOR)表现出对 O_x 的明显依赖性,当 $\varphi(\text{O}_x)$ 小于 40×10^{-9} 时二者呈负相关,当 $\varphi(\text{O}_x)$ 大于 40×10^{-9} 时呈正相关;硫氧化率(sulfur oxidation ratio, SOR)始终与 O_x 保持负相关。随着我国PM_{2.5}浓度的改善, O_3 污染凸显,夏季高 O_3 条件下SNA污染特征及其影响因素的研究备受国内外学者的关注。李欢等^[22]在北京的观测结果表明,SNA在夏季水溶性离子中的占比达到89.5%,随温度升高,NO₃⁻和SO₄²⁻分别呈现出了先升高后降低以及波动性升高的趋势。Luo等^[23]对北京夏季PM_{2.5}污染过程的研究结果表明,

SNA在PM_{2.5}中的占比达到70%,SOR和NOR分别达到0.88和0.3,表明SNA的二次生成对PM_{2.5}浓度的贡献显著。郝新妮等^[24]在天津的观测结果表明,夏季SNA主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在,SNA的生成受RH、 O_3 和 T 的共同影响。程渊等^[25]分析菏泽市夏季水溶性离子结果表明,SNA占水溶性离子的88.3%,主要以 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在。综上所述,SNA也是夏季PM_{2.5}中重要组分,并且区域间SNA污染特征及其影响因素存在明显差异。

郑州市地处华北平原,是京津冀“2+26”传输通道城市之一,也是我国空气污染最为严重的城市之一,秋冬季以PM_{2.5}为首要污染物的霾污染天气频发,夏季 O_3 污染加剧,严重影响了居民健康和经济发展。以往的研究主要针对郑州秋冬季霾污染事件中的PM_{2.5}组分、来源和生成机制,夏季PM_{2.5}中SNA污染特征及影响因素尚未报道^[26-28]。因此,本研究选取2020年夏季(6~8月),利用一系列在线组分仪器开展连续观测,结合常规污染物和气象数据,分析郑州市夏季PM_{2.5}及其组分的浓度水平;探究不同污染状况和天气过程中PM_{2.5}组分变化规律;结合摩尔比值法、二次转化率和气溶胶热力学模型等,识别夏季SNA存在形式、生成路径及气粒分配的关键影响因素;以期为郑州市夏季大气污染的精准管控提供数据基础和理论依据。

1 材料与方法

1.1 采样时间和地点

本研究于夏季(2020年6~8月)在郑州大学新校区(N34°48', E113°31')协同创新中心六楼的房顶(距地面约20 m)进行连续观测,采样点位见图1。该点位位于高新技术开发区,采样点位以居民区为主,周围无大型工业及农业生产,无较高建筑遮挡,临近西四环,车流量较大。

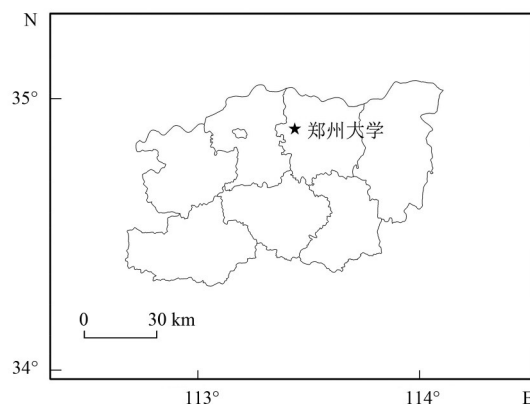


图1 采样点示意

Fig. 1 Location of sample site

1.2 采样仪器

利用气溶胶水溶性离子在线分析仪(URG-9000D, Thermal Science, USA)测量水溶性无机离子(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+})和微量气体(HCl 、 HNO_3 、 NH_3 和 HONO)。该仪器由3部分组成:样品收集系统、分析系统和数据收集系统。气溶胶以 $16.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速进入旋风分离器切割头,然后以 $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速进入样品收集系统。颗粒物和气体污染物通过湿式平行板溶蚀器分离,然后通过两个离子色谱系统进行分析。每两个月做一次仪器的标准曲线,确保相关系数 ≥ 0.999 ,以保证样品保留时间和响应值的准确性。有机碳(organic carbon, OC)和元素碳(elemental carbon, EC)由半连续碳分析仪(Model-4, Sunset Laboratory, USA)测量。根据NIOSH-5040方法分析石英膜样品的热光学透射率。在100%He惰性气体中检测到的碳被定义为OC,而在90%He和10% O_2 中氧化的碳被定义为EC。元素浓度由能量色散型X射线荧光仪(Xact-625, Cooper environmental services, USA)检测。其工作原理是,大气中的颗粒通过 $\text{PM}_{2.5}$ 切割头后被截留在过滤带上,连续采集约1 h后,粒子样点由旋转轴输送到分析处,用X射线荧光法分析样点中的元素含量,最后由数据处理软件计算出相应时段的浓度。风速(wind speed, WS)、 T 和RH由自动气象站(QXZ1.0, Yigu Technology, China)测量。采用Thermo Fisher Scientific系列仪器测量常规污染物($\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 、 O_3 和CO)的浓度。

1.3 分析方法

1.3.1 组分重构

为了了解 $\text{PM}_{2.5}$ 中的化学组分占比,对 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要的化学组分:OM、EC、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、CM和微量元素(trace element, TE),进行物质平衡计算,本研究中使用的OC与OM的转换系数为 $1.6^{[29]}$,CM计算方法如下 $^{[28]}$:

$$[\text{CM}] = 1.89 \times [\text{Al}] + 2.14 \times [\text{Si}] + 1.4 \times [\text{Ca}] + 1.43 \times [\text{Fe}] \quad (1)$$

$$\varepsilon(\text{NO}_3^-) = \frac{H_{\text{HNO}_3} \times K_{\text{nl}} \times \text{AWC} \times RT \cdot (0.977 \times 10^{-9})}{\gamma_{\text{NO}_3^-} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \times 10^{-\text{pH}} + H_{\text{HNO}_3} \times K_{\text{nl}} \times \text{AWC} \times RT \cdot (0.977 \times 10^{-9})} \quad (7)$$

式中, H_{HNO_3} 为 HNO_3 的Henry常数(Pa^{-1}); K_{nl} 为 HNO_3 的解离常数($\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$); R 为气体常数($\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$); 0.977×10^{-9} 为单位转化因子; $\gamma_{\text{NO}_3^-} \cdot \gamma_{\text{H}^+}$ 为 HNO_3 活度系

$$\varepsilon(\text{NO}_3^-) = \frac{\frac{\gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{NH}_4^+}} \times 10^{-\text{pH}} \times H_{\text{NH}_3}^* \times \text{AWC} \times RT \cdot (0.977 \times 10^{-9})}{1 + \frac{\gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{NH}_4^+}} \times 10^{-\text{pH}} + H_{\text{NH}_3}^* \times \text{AWC} \times RT \cdot (0.977 \times 10^{-9})} \quad (8)$$

式中, $[\text{Al}]$ 、 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Ca}]$ 和 $[\text{Fe}]$ 分别表示相应元素的浓度($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)。TE浓度的计算方法为观测的总元素浓度减去Al、Si、Ca和Fe的浓度。

1.3.2 二次转化率

SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是由 SO_2 和 NO_2 等一次前体物在大气中经过复杂的气相、液相和非均相反应生成的,NOR和SOR可以表示大气中 SO_2 和 NO_2 转化为二次气溶胶的程度 $^{[11]}$,计算公式如下:

$$\text{NOR} = c(\text{NO}_3^-) / [c(\text{NO}_3^-) + c(\text{NO}_2)] \quad (2)$$

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

式中, c 表示对应物质的量浓度($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)。NOR和SOR大于0.1,表明大气中 SO_2 和 NO_2 存在明显的二次转化 $^{[9]}$ 。

1.3.3 热力学模型

使用ISORROPIA-II热力学模型(<http://isorroopia.eas.gatech.edu>,最后访问时间:2022年11月11日)模拟 $\text{PM}_{2.5}$ 的AWC浓度和pH值 $^{[30]}$ 。输入数据,包括水溶性无机离子、气态污染物(HNO_3 、 NH_3 和 HCl)、RH和 T 。选择正向模式和亚稳态体系,计算 Na^+ - K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - NH_4^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O 气溶胶系统的平衡组成,得到每体积空气中的氢离子浓度(H_{air}^+)和气溶胶含水量(aerosol water content, AWC)浓度。pH值根据以下公式计算:

$$\text{pH} = -\log_{10} \text{H}_{\text{air}}^+ = -\log_{10} \frac{1000 \text{H}_{\text{air}}^+}{\text{AWC}} \quad (4)$$

式中,AWC和 H_{air}^+ 的模拟浓度以 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 为单位。

1.3.4 气粒平衡

基于观测数据计算硝酸根和铵根离子的气粒平衡系数 $\varepsilon(\text{NO}_3^-)$ 和 $\varepsilon(\text{NH}_4^+)$,公式如下:

$$\varepsilon(\text{NO}_3^-) = c(\text{NO}_3^-) / [c(\text{NO}_3^-) + c(\text{NO}_2)] \quad (5)$$

$$\varepsilon(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_4^+) / [c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3)] \quad (6)$$

式中, $c(\text{NO}_3^-)$ 、 $c(\text{HNO}_3)$ 、 $c(\text{NH}_4^+)$ 和 $c(\text{NO}_3)$ 分别为 NO_3^- 、 HNO_3 、 NH_4^+ 和 NH_3 的量浓度($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)。

根据Guo等 $^{[31]}$ 报道的计算方法,估算 $\varepsilon(\text{NO}_3^-)$,公式如下:

数(在理想条件下为1.0)。 $H_{\text{HNO}_3} \times K_{\text{nl}}$ 为以 HNO_3 的量浓度为基础的综合平衡常数。

根据Xu等 $^{[32]}$ 的计算方法,估算的 $\varepsilon(\text{NH}_4^+)$ 如下:

式中, γ 表示活度系数, 从 ISORROPIA II 模型中提取出来用于解释非理想溶液效应. $\gamma_{\text{H}^+}/\gamma_{\text{NH}_4^+}$ 表示 H^+ 和 NH_4^+ 活度系数之比, 参考文献[32]的选值为 4; $H_{\text{NH}_3}^*$ 表示基于浓度的平衡常数, 该常数与 T 相关, 单位为 Pa^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 污染物浓度变化特征

2.1.1 常规污染物及气象条件

本研究于 2020 年夏季连续观测 92 d, 如图 2 所示, 观测期间夏季 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值为 $(28 \pm 13) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 6 月 24 日 04:00 $\text{PM}_{2.5}$ 小时浓度最高 $(89 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$. 与我国其他城市夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度相比, 远低于天津 $[(53 \pm 21) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]^{[33]}$ 、武汉 $[(62 \pm 14) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$ 、随州 $[(53 \pm 10) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$ 和平顶山 $[(68 \pm 12) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]^{[34]}$. 夏季 $\rho(\text{PM}_{10})$ 平均值为 $(60.0 \pm 31.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 6 月 1 ~ 10 日 $\rho(\text{PM}_{10})$ 较高, 平均值为 $(98.2 \pm 37.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 期间 $\rho(\text{PM}_{2.5})/\rho(\text{PM}_{10})$ 的值为 0.40 ± 0.15 , 表明大气中主

要以粗颗粒物为主. 此外, 重构的地壳元素浓度为 $(6.8 \pm 13.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比达到 $(43.3 \pm 38.9)\%$, 表明地壳物质对颗粒物的贡献显著. 同时, PM_{10} 峰值时段的风速较高. 因此, 6 月上旬颗粒物浓度受扬尘的影响显著. 观测期间 $\rho(\text{SO}_2)$ 平均值仅为 $(3.72 \pm 1.63) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 并且浓度波动较小. $\rho(\text{O}_3)$ 、 $\rho(\text{NO}_2)$ 和 $\rho(\text{CO})$ 的平均值分别为 $(95.5 \pm 57.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(29.5 \pm 18.4) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(0.65 \pm 0.21) \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 分析大气污染物之间的相关性见表 1, $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 存在显著相关性 ($r = 0.813, P < 0.01$). SO_2 、 NO_2 和颗粒物之间呈正相关关系, 主要原因之一是 SO_2 与 NO_2 是颗粒物的重要前体物. CO 与 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 也存在明显的正相关关系, 表明郑州市夏季颗粒物受燃烧源的影响显著^[11]. 另一方面, 颗粒物与 O_3 之间相关性较差, 其中 $\text{PM}_{2.5}$ 与 O_3 呈轻微负相关 ($r = -0.061, P < 0.01$). 有研究表明高浓度的大气颗粒物能够通过降低光辐射和提高 $\text{HO}_2 \cdot$ 摄取, 降低 O_3 浓度^[35].

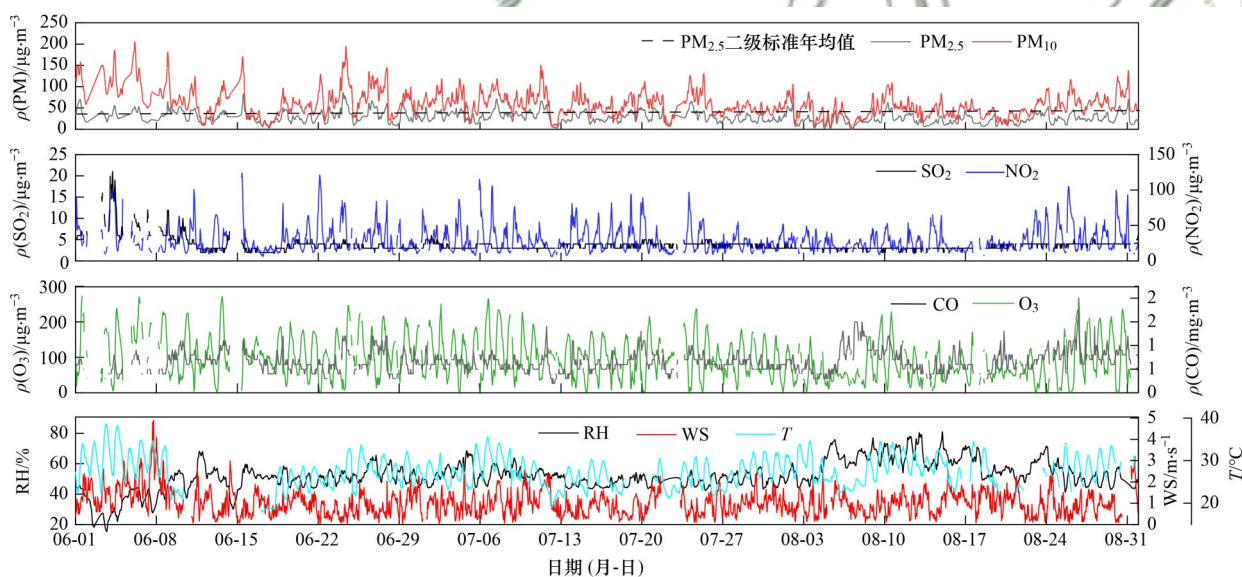


图2 采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、气态污染物 (NO_2 、 SO_2 、 O_3 和 CO) 浓度及气象参数的时间序列
Fig. 2 Time series of the concentrations of $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , gaseous pollutants (NO_2 , SO_2 , O_3 , and CO), and meteorological parameters during the sampling periods

观测期间温度、相对湿度和风速的平均值分别为 $(27.3 \pm 3.59)^\circ\text{C}$ 、 $(52.3 \pm 9.3)\%$ 和 $(0.97 \pm 0.54) \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 变化范围分别为 $17.9 \sim 38.7^\circ\text{C}$ 、 $8\% \sim 97\%$ 和 $0.1 \sim 3.86 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. 大气污染物与气象参数小时值之间的相关性见表 1, RH 与 $\text{PM}_{2.5}$ 存在轻微的正相关关系, 有研究表明高湿有利于颗粒物的多相反应, 如 SO_2 的液相反应和 N_2O_5 的水解, 进而促进 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的上升^[17]. 温度与 O_3 存在明显的正相关 ($r = 0.607, P < 0.01$), 主要原因是高温条件下有利于光化学反应的发生^[35]. 湿度与 O_3 存在明显的负相关 ($r = -0.43$,

$P < 0.01$), 可能是由于大气中水蒸气能够通过减弱光辐射, 进而不利于光化学反应的发生^[20]. 高风速有利于污染物的扩散, 因此 WS 与 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 和 CO 均呈负相关关系. WS 与 O_3 呈正相关 ($r = 0.409, P < 0.01$), 可能与高 WS 条件下的高温和低湿对 O_3 的促进作用有关.

2.1.2 日变化特征

观测期间各污染物浓度的日变化趋势如图 3 所示, $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 CO 、 SO_2 和 NO_2 均呈现夜间高白天低的日变化特征. 除 NO_2 和 O_3 外, $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 CO 和 SO_2

表 1 污染物与气象参数之间的 Pearson 相关性¹⁾

Table 1 Pearson correlations between pollutants and meteorological parameters

	PM _{2.5}	PM ₁₀	SO ₂	NO ₂	O ₃	CO	RH	WS	T
PM _{2.5}	1								
PM ₁₀	0.813**	1							
SO ₂	0.203**	0.431**	1						
NO ₂	0.422**	0.514**	0.237**	1					
O ₃	-0.061**	0.065**	0.061**	-0.555**	1				
CO	0.488**	0.355**	-0.014**	0.303**	-0.124**	1			
RH	0.029*	-0.200**	-0.501**	0.032	-0.430**	0.228**	1		
WS	-0.119**	-0.073**	-0.028*	-0.458**	0.409**	-0.213**	-0.179**	1	
T	0.031*	0.277**	0.139**	-0.122**	0.607**	-0.038	-0.283**	0.233**	1

1)**表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关,*表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

的峰值时间段主要集中在 06:00~08:00 之间,峰值浓度分别达到 33.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、68.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、4.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 0.73 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. 除 O₃ 外,其它污染物的谷值时间段主要集中在 13:00~16:00 之间. 结合表 1 和图 3 中气象参数的日变化特征来看,06:00~08:00 期间的低温、高湿和低风速,有利于污染物的积聚. 反之,13:00~16:00 的气象条件有利于污染物的扩散和 O₃ 的生成.

2.2 PM_{2.5} 化学组分特征

2.2.1 PM_{2.5} 化学组分浓度水平

表 2 汇总了观测期间 PM_{2.5} 中主要化学组分的浓度平均值,其中 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 的最高值为 $(7.8 \pm 6.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其次是 SO₄²⁻ 和 NH₄⁺,浓度平均值分别为 $(7.2 \pm 3.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(5.5 \pm 3.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,三者在 PM_{2.5} 中

的占比依次为: NO₃⁻ (22%) > SO₄²⁻ (21%) > NH₄⁺ (16%). 可见,SNA 是郑州市夏季 PM_{2.5} 中最主要的组分. 碳质组分中 OC 浓度 $[(4.1 \pm 1.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$ 明显高于 EC $[(1.1 \pm 0.6) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$. 与 2020 年郑州市冬季^[27] 的观测结果相比,夏季 PM_{2.5} 中各组分的浓度均显著下降,除 SO₄²⁻ 外(35%),其它组分的降幅均达到 65% 以上. 相较于 2015 年郑州市夏季^[36] 的观测结果,各组分浓度均下降,降幅在 45%~83% 之间. 然而,相较于 2018 年夏季^[28],EC 和 NO₃⁻ 的浓度反而上升,增幅分别为 85% 和 37%. 与其它城市相比,郑州市夏季观测期间 NO₃⁻ 的浓度高于安阳 2018 年夏季^[37],NH₄⁺ 浓度高于北京 2019 年夏季^[23],但所有组分浓度均低于北京 2014 年夏季结果^[38].

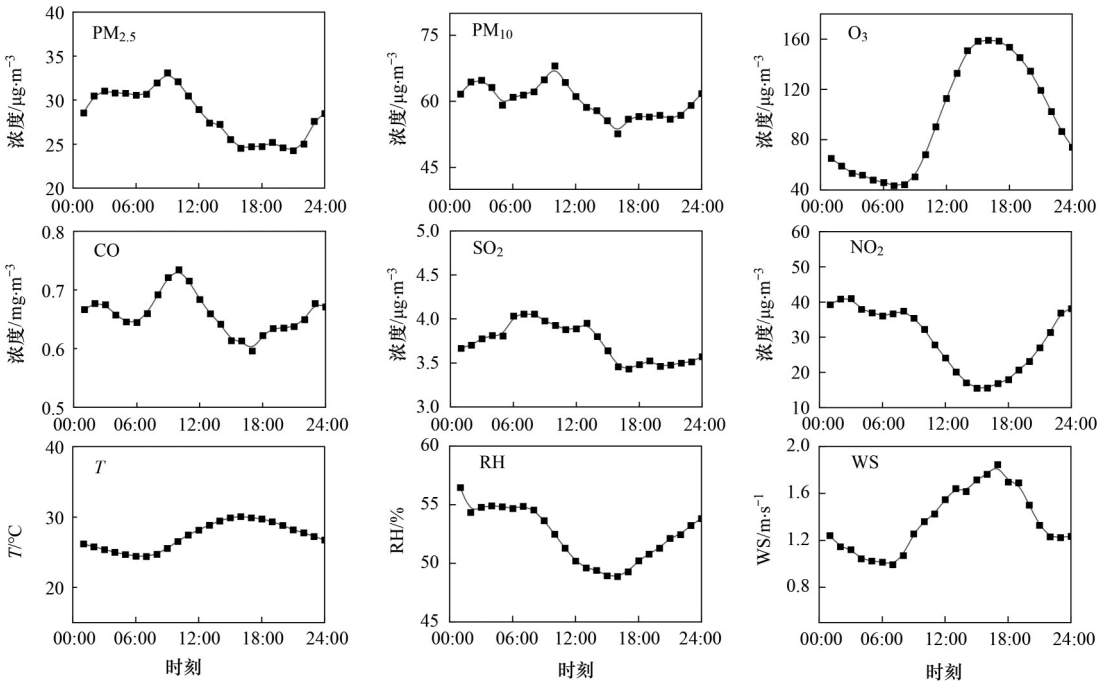


图 3 采样期间 PM_{2.5}、PM₁₀、气态污染物(NO₂、SO₂、O₃和 CO)浓度及气象参数的日变化

Fig. 3 Diurnal variations of the concentrations of PM_{2.5}, PM₁₀, gaseous pollutants (NO₂, SO₂, O₃, and CO), and meteorological parameters during the sampling periods

表2 本研究与文献中PM_{2.5}主要化学组分浓度对比/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 2 Concentrations of chemical components in PM_{2.5} in this study and references/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

组分	郑州				安阳	北京	
	本研究	2020年冬 ^[27]	2018年夏 ^[28]	2015年夏 ^[36]	2018年夏 ^[37]	2019年夏 ^[23]	2014年夏 ^[38]
OC	4.1 ± 1.5	11.6 ± 4	6.4 ± 1.8	12.2	5.62	9.91 ± 7.27	10.9 ± 3.9
EC	1.1 ± 0.6	3.2 ± 1.4	0.6 ± 0.2	6.7	1.24	3.42 ± 2.68	1.67 ± 0.64
SO ₄ ²⁻	7.2 ± 3.7	11.0 ± 6.9	11.3 ± 5	24.2	14.06	8.03 ± 10.10	15.85 ± 13.67
NO ₃ ⁻	7.8 ± 6.7	32.4 ± 15.2	5.7 ± 5.9	14.3	6.42	14.54 ± 14.10	10.82 ± 9.99
NH ₄ ⁺	5.5 ± 3.1	16.1 ± 6.8	6.4 ± 2.6	13.9	7.76	4.37 ± 5.87	13.24 ± 10.46

2.2.2 不同情景下PM_{2.5}化学组分占比

从图4中夏季PM_{2.5}平均重构组分来看,占比依次为: NO₃⁻ (22%) > SO₄²⁻ (21%) > OM (18%) > NH₄⁺ (16%) > CM (13%) > EC (3%) > TE (2%). 以国家环境空气质量标准(GB 3095-2012)中PM_{2.5}一级标准日均值(35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)为准,将观测期间划分为 $\rho(\text{PM}_{2.5}) < 35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $\rho(\text{PM}_{2.5}) \geq 35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时段. 相较于 $\rho(\text{PM}_{2.5}) < 35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时段, $\rho(\text{PM}_{2.5}) \geq 35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时段SNA的平均占比上升8%,其中NO₃⁻的占比增加6.9%,SO₄²⁻和NH₄⁺变化不大. 与之相反, $\rho(\text{PM}_{2.5}) \geq 35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时段OM和CM的占比均下降. 因此,郑州市夏季PM_{2.5}浓度的上升主要受NO₃生成的影响,与秋冬季特征一致^[26,27]. 以国家环境空气质量标准中O₃日最大8 h平均值(O_{3-8h})的一级和二级标准值(100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和160 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)为准,将观测期间划分为 $\rho(\text{O}_{3-8h}) < 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \leq \rho(\text{O}_{3-8h}) < 160$

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $\rho(\text{O}_{3-8h}) \geq 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时段. 如图4所示,随着O₃浓度的升高,SNA在PM_{2.5}中的占比下降10%,其中SO₄²⁻的占比上升2%,而NO₃⁻和NH₄⁺的占比分别下降8%和4%. 此外,CM的占比明显上升,达到18%,OM和EC的占比变化不大.

气象条件对PM_{2.5}组分影响显著,分析不同天气过程下PM_{2.5}组分变化对探究郑州市夏季PM_{2.5}来源及生成机制至关重要. 如图4所示,当RH < 30%时,CM的占比高达51%. 从图2中可以看出,RH < 30%的时段主要集中在6月2~7日,进一步证明6月上旬大气颗粒物浓度的受扬尘影响显著. 当RH > 30%时,SNA三者的占比均显著上升,30% ≤ RH < 60%和RH ≥ 60%时段分别达到63%和65%. 相较于30% ≤ RH < 60%时段,RH ≥ 60%时段中NO₃⁻和NH₄⁺的占比轻微上升. 当WS < 1 m·s⁻¹时,大气扩散条件极为不利,极易引起本地排放大气污染物的积累,从而导致

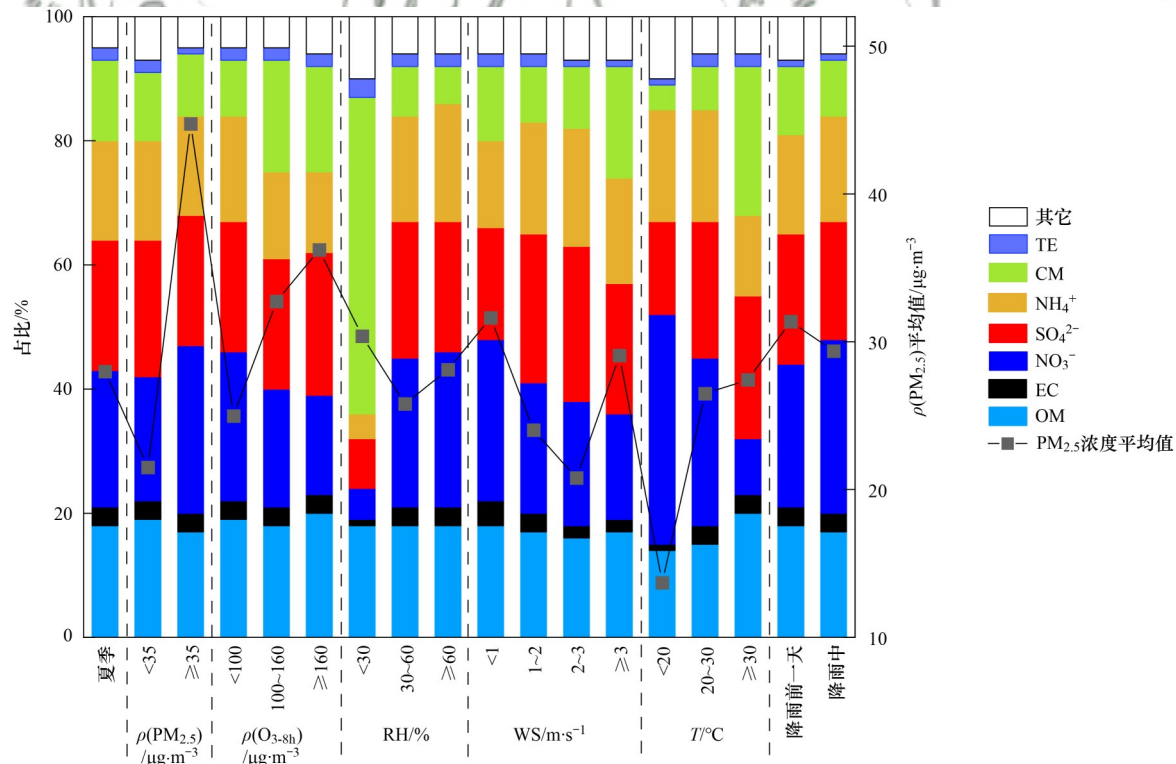


图4 夏季不同污染状况和不同天气条件下PM_{2.5}浓度平均值及重构化学组分的占比
Fig. 4 Average PM_{2.5} concentrations and proportions of reconstructed PM_{2.5} components under different pollutions and meteorological conditions in summer

EC 的占比轻微上升. 此外, $WS < 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时段 NO_3^- 的占比达到 26%, 高于夏季平均水平. 随着风速的增大, NO_3^- 的占比下降, CM 的占比上升. 结合表 1 中 WS 与 RH 和 T 的相关关系, 高风速条件下 NO_3^- 占比的下降可能受低 RH 和高 T 的共同影响. 温度对颗粒物组分占比的影响显著, 随着温度的升高, OM、 SO_4^{2-} 和 CM 的占比上升, 而 NO_3^- 和 NH_4^+ 的占比下降. 降雨过程是 $\text{PM}_{2.5}$ 重要的汇, 对比降雨前一天与降雨中 $\text{PM}_{2.5}$ 组分可见, 降雨中 NO_3^- 和 NH_4^+ 的占比明显上升, SO_4^{2-} 和 CM 的占比下降.

综上, SNA 和 OM 是郑州市夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中最主要的化学组分. 不同污染状况和天气条件下 OM 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比的变化较小, 而 SNA 的变化较大. 随着 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的上升, NO_3^- 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比上升; 随着 O_3 浓度的上升, SO_4^{2-} 的占比上升, NO_3^- 和 NH_4^+ 的占比下降.

低风速、高湿度、低温和降雨条件下 NO_3^- 和 NH_4^+ 的占比增加, 高温条件下 SO_4^{2-} 的占比增大.

2.2.3 $\text{PM}_{2.5}$ 组分日变化特征

受污染源和气象条件等因素的影响, $\text{PM}_{2.5}$ 组分具有显著的日变化特征. 分析 $\text{PM}_{2.5}$ 重构组分占比的日变化特征见图 5, 全天所有时段 $\text{PM}_{2.5}$ 中最主要组分为 NO_3^- 或 SO_4^{2-} , 其次为 OM 和 NH_4^+ , 进一步证明 SNA 是郑州市夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中最主要组分. NO_3^- 的占比呈明显的夜间高白天低的日变化特征, 22:00 ~ 10:00 期间 NO_3^- 是 $\text{PM}_{2.5}$ 中占比最高的组分, 范围在 21% ~ 28% 之间. 与之相反, SO_4^{2-} 占比为白天高夜间低, 11:00 ~ 21:00 期间在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比最高 (21% ~ 26%). 与郑州市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 各组分的日变化特征相比, 夏季 NO_3^- 的日变化特征相反, 而 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的特征相似^[39].

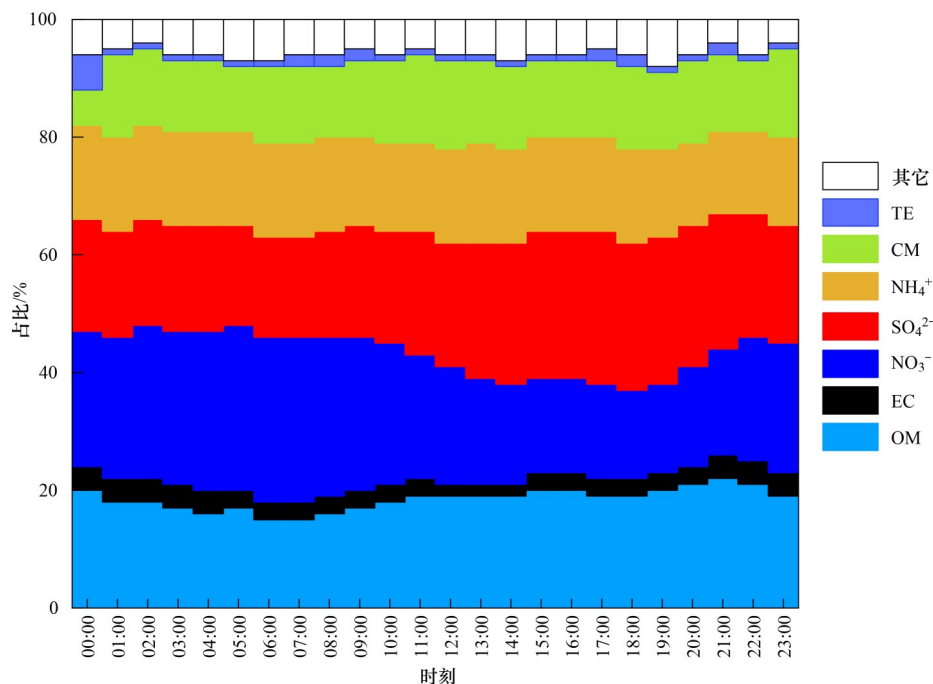


图 5 $\text{PM}_{2.5}$ 重构化学组分的日变化特征

Fig. 5 Diurnal profiles of reconstructed $\text{PM}_{2.5}$ components

2.3 二次无机气溶胶

2.3.1 SNA 存在形式

颗粒物中 NH_4^+ 会优先与 SO_4^{2-} 结合生成相对稳定的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 , 当 NH_4^+ 有富余时, 则与 NO_3^- 和 Cl^- 结合生成具有半挥发性的 NH_4NO_3 和 NH_4Cl ^[24]. 利用特征离子的量浓度比值判断 SNA 存在形式, 见图 6. 不同污染状况和天气条件下 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{SO}_4^{2-})$ 值均大于 1.5, 表明郑州市夏季大气主要呈富氨状况, 颗粒物中 NH_4^+ 能够完全中和 SO_4^{2-} , 硫酸盐主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 形式存在. $\rho(\text{PM}_{2.5}) \geq 35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $\rho(\text{O}_{3-8\text{h}}) \geq 100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $RH < 30\%$ 、 $T < 20^\circ\text{C}$ 和

降雨中, $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{SO}_4^{2-})$ 值均大于 2, 表明硫酸盐主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式存在. 其中 $RH < 30\%$ 和 $T < 20^\circ\text{C}$ 时段 $c(\text{NH}_4^+)/c(\text{SO}_4^{2-})$ 值分别达到 2.7 和 5.6, 表明低湿和低温条件下, $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 中和 SO_4^{2-} 后的富余程度较高. 除 $\rho(\text{O}_{3-8\text{h}}) \geq 160 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $RH < 30\%$ 时段外, 其它情景中 $c(\text{NH}_4^+)/[2 \times c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{NO}_3^-)]$ 值均大于 1, 表明 NH_4^+ 中和 SO_4^{2-} 后, 富余的 NH_4^+ 能够完全中和 NO_3^- , 硝酸盐主要以 NH_4NO_3 为主. $\rho(\text{O}_{3-8\text{h}}) \geq 160 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $RH < 30\%$ 时段的 $c(\text{NH}_4^+)/[2 \times c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{NO}_3^-)]$ 值分别为 0.96 和 0.93, 表明少量 NO_3^- 可能与其它阳离子结合生成 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、

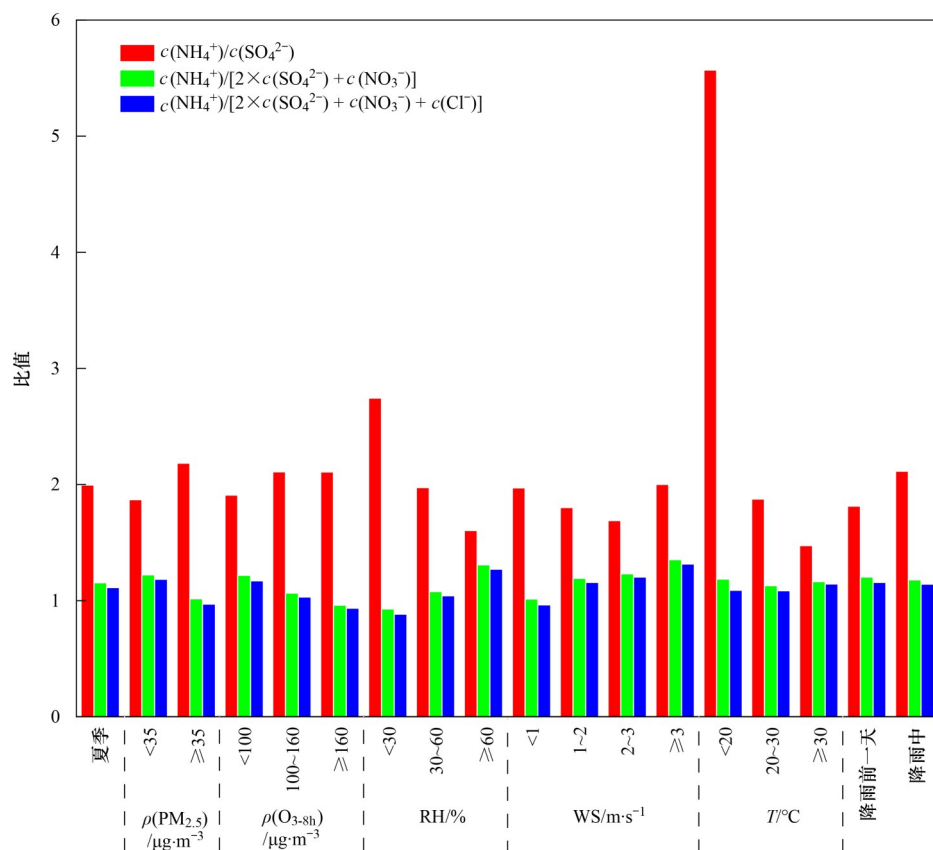


图6 夏季不同污染状况和不同天气条件下离子间的量浓度比值

Fig. 6 Ratios of the mole concentrations of ions under different pollutions and meteorological conditions in summer

KNO₃等物质。除 $\rho(\text{PM}_{2.5}) \geq 35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $\text{WS} < 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时段外, $c(\text{NH}_4^+)/[2 \times c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{NO}_3^-) + c(\text{Cl}^-)]$ 值均大于1, 表明颗粒物中存在NH₄Cl。综上, 郑州市夏季SNA存在形式主要以(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃和NH₄Cl为主。

2.3.2 SNA的二次生成

PM_{2.5}中SO₄²⁻和NO₃⁻主要来自SO₂和NO₂的化学反应生成, 常用SOR和NOR表示SO₂和NO₂的转化程度, 观测期间SOR和NOR的平均值分别为 0.55 ± 0.14 和 0.18 ± 0.11 , 表明有明显的二次转化反应发生。从图7的日变化特征来看, 白天SOR和SO₄²⁻浓度明显高于夜间, 16:00达到峰值, 与图5中SO₄²⁻占比的日变化特征相似。可见, 夏季白天大气中SO₂易转化生成SO₄²⁻。有研究表明SO₂与·OH的气相反应是白天SO₄²⁻生成的重要途径^[2, 8]。观测期间白天高浓度的O₃(图3)和HONO(图7), 为上述反应提供了充足的·OH。利用O_x指示大气氧化性, 如图7所示, 白天大气氧化性明显高于夜间。此外, SOR和SO₄²⁻与O₃和O_x的正相关关系(表3), 也进一步证明观测期间大量SO₂通过气相反应转化生成SO₄²⁻。另一方面, SOR与RH存在轻微正相关关系($r = 0.296, P < 0.01$), 推测夏季存在SO₂非均相反应生成SO₄²⁻。

NOR和NO₃⁻的日变化特征与SOR相反, 与RH

(图3)和AWC(图7)的日变化特征一致。此外, 表3中NOR与T呈明显的负相关关系($r = -0.397, P < 0.01$), 与RH呈正相关关系($r = 0.173, P < 0.01$)。推测观测期间夜间NO₃⁻可能主要来自非均相反应, 如N₂O₅在气溶胶表面的水解反应^[7-10]。NO₂和·OH的气相反应是白天NO₃⁻的主要生成路径^[7-10]。但是, 硝酸盐易挥发, 在大气中以HNO₃的形式存在。从图7中HNO₃的日变化特征来看, 白天可能存在明显的气相反应生成NO₃⁻, 随后通过气粒分配存在于气相。NH₃通过气粒分配形成NH₄⁺, 观测期间 $c(\text{NH}_4^+)$ 平均值为 0.18 ± 0.08 , 表明郑州市夏季NH₃主要存在于气相。 $c(\text{NH}_4^+)$ 无明显的日变化特征, 但是NH₄⁺和NH₃均呈现夜间高白天低, 与NO₃⁻的特征相似。上文分析表明, NH₄NO₃是观测期间PM_{2.5}中最主要的组分。因此, NH₄NO₃的气粒分配过程可能是影响PM_{2.5}中NH₄⁺和NO₃⁻浓度和占比的主要因素。

2.3.3 气粒分配的影响因素

温度和湿度是影响NH₄⁺和NO₃⁻气粒分配的主要气象参数。从图8(a)和8(b)中可以看出, 低温高湿有利于NH₄NO₃向颗粒相分配, 尤其是在RH > 50%和T < 30℃条件下。表4中汇总分析了不同情景中pH、AWC、RH和T的平均值, 结果表明 $\rho(\text{PM}) \geq 35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $\rho(\text{O}_{3-8\text{h}}) < 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、RH ≥ 60%、WS <

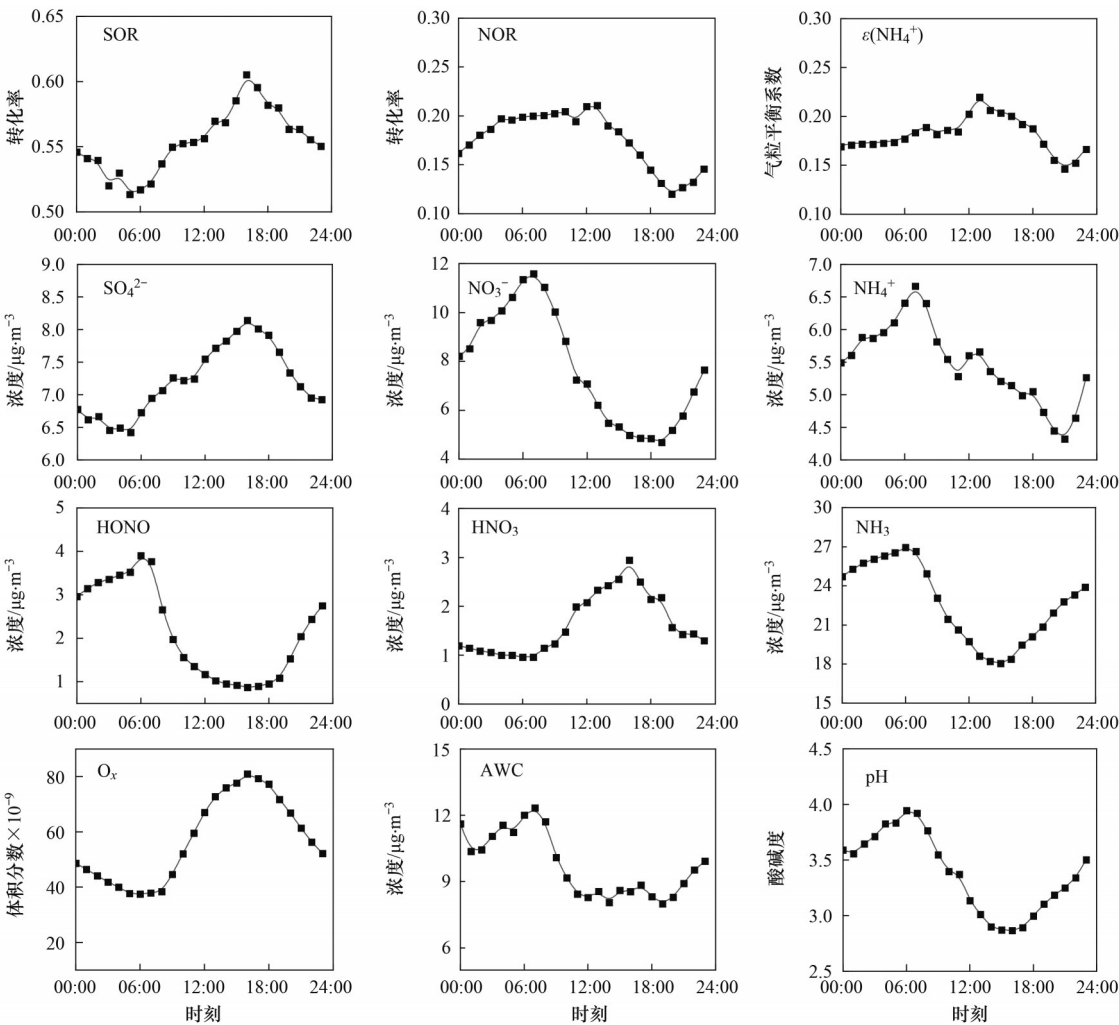


图7 采样期间SOR、NOR、 $\epsilon(\text{NH}_4^+)$ 以及 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、HONO、 HNO_3 、 NH_3 、 O_3 、AWC和pH的日变化特征
Fig. 7 Diurnal variations in SOR, NOR, $\epsilon(\text{NH}_4^+)$, and the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , HONO, HNO_3 , NH_3 , O_3 , AWC, and pH during the sampling periods

表3 SOR、NOR、 $\epsilon(\text{NH}_4^+)$ 与影响参数之间的Pearson相关性¹⁾

Table 3 Pearson correlations between SOR, NOR, $\epsilon(\text{NH}_4^+)$, and influence factors

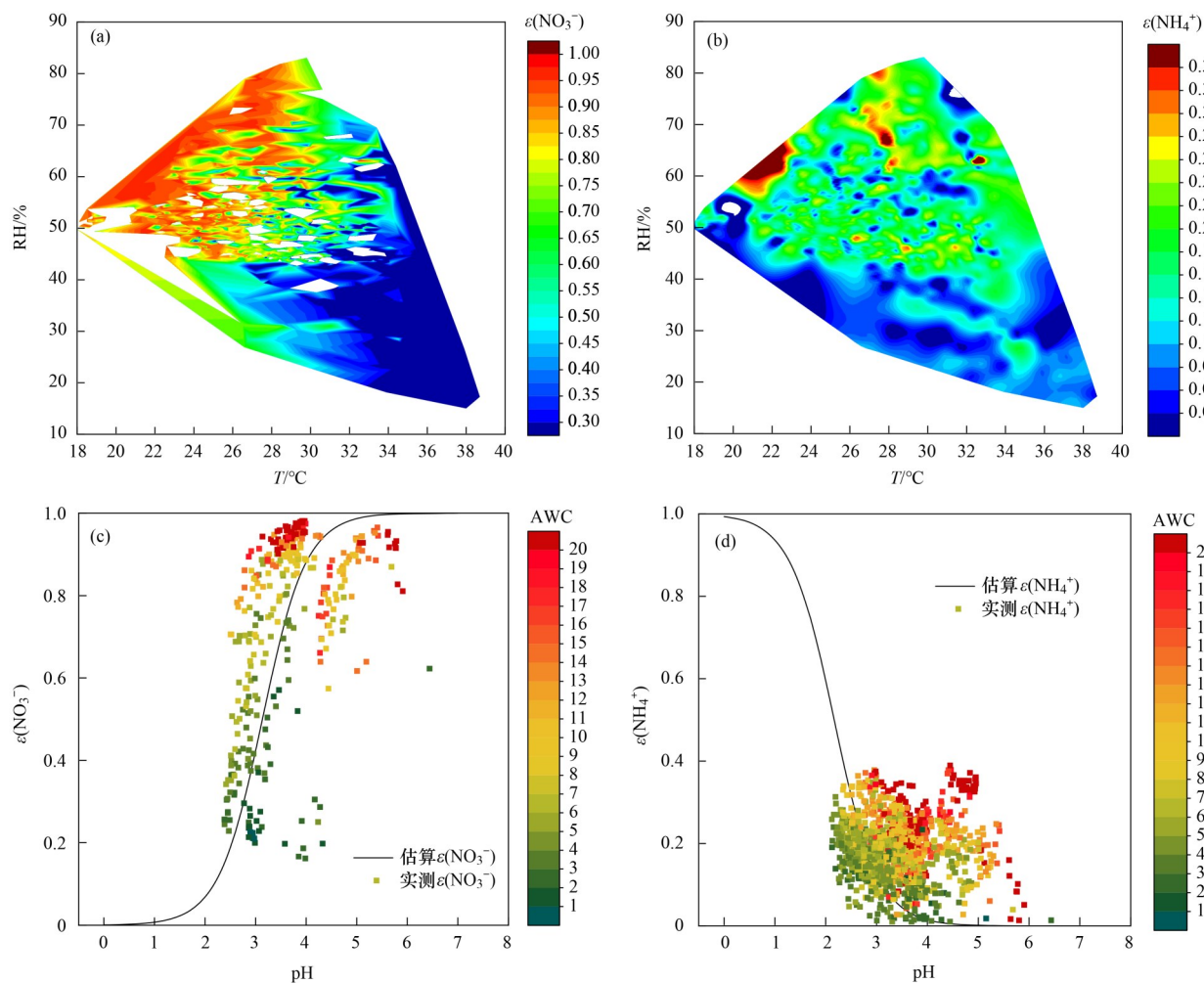
	SOR	NOR	$\epsilon(\text{NH}_4^+)$	O_3	O_x	HONO	RH	WS	<i>T</i>
SOR	1								
NOR	0.492**	1							
$\epsilon(\text{NH}_4^+)$	0.528**	0.454**	1						
O_3	0.187**	0.028	0.116**	1					
O_x	0.213**	-0.148**	0.042	0.960**	1				
HONO	0.096**	-0.034	-0.230**	-0.521**	-0.322**	1			
RH	0.296**	0.173**	0.078**	-0.430**	-0.555**	0.134**	1		
WS	0.049*	0.049	0.194**	0.409**	0.338**	-0.512**	-0.179**	1	
<i>T</i>	0.095**	-0.397**	0.003	0.607**	0.623**	-0.295**	-0.283**	0.233**	1

1)**表示在0.01水平(双侧)上显著相关,*表示在0.05水平(双侧)上显著相关

$1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $T < 20^\circ\text{C}$ 和降雨时段具备低温高湿的条件,从而促进了 NH_4^+ 和 NO_3^- 占比的上升(图4).此外,夜间的低温高湿(图3)可能是 NH_4^+ 和 NO_3^- 占比、浓度和NOR值(图5和图7)均显著升高的主要原因.

除气象条件外,颗粒物pH值也是影响 NH_4NO_3 气

粒分配的重要因素.从图8(c)中估算和观测的 $\epsilon(\text{NO}_3^-)$ 随pH值变化曲线可知,随着pH值增大, $\epsilon(\text{NO}_3^-)$ 明显上升,表明颗粒物酸性越小,有利于气相 HNO_3 向颗粒相 NO_3^- 分配.此外,从图8(c)中可以看出,颗粒物中AWC能够明显促进 $\epsilon(\text{NO}_3^-)$ 的升高.结

图8 T 、 RH 和 pH 与 $\varepsilon(\text{NO}_3^-)$ 和 $\varepsilon(\text{NH}_4^+)$ 之间的相关关系Fig. 8 Correlations between T , RH , and pH with $\varepsilon(\text{NO}_3^-)$ and $\varepsilon(\text{NH}_4^+)$

合表4来看, $\rho(\text{PM}) \geq 35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $\rho(\text{O}_{3-8h}) < 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $RH \geq 60\%$ 、 $WS < 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $T < 20^\circ\text{C}$ 和降雨时段的 pH 值和 AWC 浓度较高,进一步解释了图4中 NO_3^- 占比的上升。此外,从图7中 pH 值的日变化特征可以看出白天 pH 值显著下降,13:00后开始逐渐上升,06:00达到峰值,与 NO_3^- 的日变化特征一致。因此,夜间 pH 值的上升促进了 HNO_3 向 NO_3^- 的分配,进而促进 NO_3^- 浓度和占比的上升(图5和图7)。

估算和观测的 $\varepsilon(\text{NH}_4^+)$ 随 pH 值变化曲线见图8(d),随着 pH 值的增大, $\varepsilon(\text{NO}_3^-)$ 明显下降,表明颗粒物酸性越小,不利于气相 NH_3 向颗粒物 NH_4^+ 的分配。因此,不同情景下及夜间的高 pH 值条件下,可能与高湿、低温和高 AWC 条件对 $\varepsilon(\text{NH}_4^+)$ 的促进作用存在竞争关系,进而导致图4、图5和图7中 NH_4^+ 浓度、占比以及 $\varepsilon(\text{NH}_4^+)$ 的变化规律复杂。

3 结论

(1)郑州市2020年夏季 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 平均值为 $(28 \pm 13) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,峰值为 $89 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,呈现夜间高白天低的

日变化特征。

(2) $\text{PM}_{2.5}$ 中主要组分是 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ ,浓度平均值分别 (7.8 ± 6.7) 、 (7.2 ± 3.7) 和 $(5.5 \pm 3.1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比分别达到22%、21%和16%。随着 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的上升, NO_3^- 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比上升,达到27%;随着 O_3 浓度的上升, SO_4^{2-} 的占比上升为23%, NO_3^- 和 NH_4^+ 的占比下降。低风速、高湿度、低温和降雨条件下 NO_3^- 和 NH_4^+ 的占比增加,高温条件下 SO_4^{2-} 的占比增大。 NO_3^- 的占比呈夜间高白天低的日变化特征, SO_4^{2-} 则反之。

(3)郑州市夏季SNA存在形式以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 为主。硫酸盐主要来自 SO_2 的气相反应,硝酸盐白天可能主要来自 NO_2 的气相反应,夜间非均相反应的贡献增加。

(4) NH_4NO_3 的气相分配过程是影响 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度的主要因素。低温、高湿、高 pH 值和高 AWC 浓度有利于 HNO_3 向颗粒相分配,进而导致 $\rho(\text{PM}) \geq 35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $\rho(\text{O}_{3-8h}) < 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $RH \geq 60\%$ 、 $WS < 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $T < 20^\circ\text{C}$ 、降雨和夜间 NO_3^- 的贡

表 4 不同情景中 pH、AWC、RH 和 T 的平均值
Table 4 Average values of pH, AWC, RH, and T during different scenarios

不同情景		pH	AWC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	RH/%	T/ $^{\circ}\text{C}$
$\rho(\text{PM}_{2.5})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	夏季	3.4 ± 0.7	9.9 ± 9.5	52.3 ± 9.3	27.3 ± 3.6
	< 35	3.2 ± 0.7	7.4 ± 7.1	52.7 ± 9.4	27.4 ± 3.6
	≥ 35	3.7 ± 0.8	16.4 ± 15.8	54.2 ± 9.6	26.7 ± 3.5
$\rho(\text{O}_{3-\text{8h}})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	< 100	3.4 ± 0.7	9.8 ± 9.4	54.2 ± 9.6	26.5 ± 3.5
	100 ~ 160	3.1 ± 0.7	8.2 ± 7.9	48.9 ± 8.7	28.5 ± 3.7
	≥ 160	3.4 ± 0.8	9.8 ± 9.4	49.6 ± 8.8	30.9 ± 4.1
RH/%	< 30	3.1 ± 0.7	2 ± 2	24.5 ± 4.3	34 ± 4.5
	30 ~ 60	3.3 ± 0.7	8.4 ± 8.1	50 ± 8.9	27.2 ± 3.6
	≥ 60	3.7 ± 0.8	17.4 ± 16.7	66 ± 11.7	27.6 ± 3.6
WS/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	< 1	3.5 ± 0.8	10.9 ± 10.5	53.9 ± 9.6	25.9 ± 3.4
	1 ~ 2	3.1 ± 0.7	8.3 ± 8	51.7 ± 9.2	28 ± 3.7
	2 ~ 3	3 ± 0.7	7.8 ± 7.5	50.3 ± 8.9	28 ± 3.7
	≥ 3	3.1 ± 0.7	7.3 ± 7	47.4 ± 8.4	28 ± 3.7
T/ $^{\circ}\text{C}$	< 20	3.7 ± 0.8	13.4 ± 12.9	51.3 ± 9.1	18.8 ± 2.5
	20 ~ 30	3.3 ± 0.7	10.1 ± 9.7	53.7 ± 9.6	26 ± 3.4
	≥ 30	2.7 ± 0.6	6.2 ± 6	47.8 ± 8.5	32.1 ± 4.2
降雨	降雨前一天	3.6 ± 0.8	9 ± 8.6	50 ± 8.9	27.1 ± 3.6
	降雨中	3.8 ± 0.9	16.1 ± 15.4	56.7 ± 10.1	25.5 ± 3.4

献显著升高。高湿、低温和高 AWC 条件同样有利于气相 NH_3 向颗粒物 NH_4^+ 的分配,但是高 pH 值存在抑制作用。

参考文献:

[1] 王跃思,张军科,王莉莉,等. 京津冀区域大气霾污染研究意义、现状及展望[J]. 地球科学进展, 2014, 29(3):388-396.
Wang Y S, Zhang J K, Wang L L, *et al.* Researching significance, status and expectation of haze in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29 (3) : 388-396.

[2] Fu H B, Chen J M. Formation, features and controlling strategies of severe haze-fog pollutions in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 578: 121-138.

[3] 罗干,王体健,赵明,等. 基于在线监测的南京仙林 $\text{PM}_{2.5}$ 组分特征与来源解析[J]. 中国环境科学, 2020, 40(5): 1857-1868.
Luo G, Wang T J, Zhang M, *et al.* Chemical composition and source apportionment of fine particulate matter in Xianlin area of Nanjing basing on-line measurement [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(5): 1857-1868.

[4] Xiao Q Y, Zheng Y X, Geng G N, *et al.* Separating emission and meteorological contributions to long-term $\text{PM}_{2.5}$ trends over Eastern China during 2000-2018[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(12): 9475-9496.

[5] 王德羿,王体健,韩军彩,等. “2+26”城市大气重污染下 $\text{PM}_{2.5}$ 来源解析[J]. 中国环境科学, 2020, 40(1): 92-99.
Wang D Y, Wang T J, Han J C, *et al.* Source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ under heavy air pollution conditions in “2+26” cities [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(1): 92-99.

[6] 曹云擎,王体健,韩军彩,等. “2+26”城市一次污染过程 $\text{PM}_{2.5}$ 化学组分和来源解析研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40 (2): 361-372.
Cao Y Q, Wang T J, Han J C, *et al.* Study on chemical

composition and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ during a pollution episode in “2+26” cities [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(2): 361-372.

[7] Han S Q, Wu J H, Zhang Y F, *et al.* Characteristics and formation mechanism of a winter haze-fog episode in Tianjin, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 98: 323-330.

[8] Zheng G J, Duan F K, Ma Y L, *et al.* Exploring the severe winter haze in Beijing[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14 (12): 17907-17942.

[9] Li H, Ma Y L, Duan F K, *et al.* Typical winter haze pollution in Zibo, an industrial city in China: characteristics, secondary formation, and regional contribution[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 339-349.

[10] Meng C C, Wang L T, Zhang F F, *et al.* Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Handan City, Hebei province, China[J]. *Atmospheric Research*, 2016, 171: 133-146.

[11] 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.

[12] Liu H J, Tian H Z, Zhang K, *et al.* Seasonal variation, formation mechanisms and potential sources of $\text{PM}_{2.5}$ in two typical cities in the Central Plains Urban Agglomeration, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 657: 657-670.

[13] 王跃思,李文杰,高文康,等. 2013~2017年中国重点区域颗粒物质量浓度和化学成分变化趋势[J]. 中国科学: 地球科学, 2020, 50(4): 453-468.
Wang Y S, Li W J, Gao W K, *et al.* Trends in particulate matter and its chemical compositions in China from 2013-2017 [J]. *Science China Earth Sciences*, 2020, 62(12): 1857-1871.

[14] Lang J L, Zhang Y Y, Zhou Y, *et al.* Trends of $\text{PM}_{2.5}$ and chemical composition in Beijing, 2000-2015[J]. *Aerosol and Air*

- Quality Research, 2017, **17**(2): 412-425.
- [15] Xie Y N, Wang G H, Wang X P, *et al.* Nitrate-dominated PM_{2.5} and elevation of particle pH observed in urban Beijing during the winter of 2017[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **20**(8): 5019-5033.
- [16] Wang J D, Zhao B, Wang S X, *et al.* Particulate matter pollution over China and the effects of control policies[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **584-585**: 426-447.
- [17] 战杨志豪, 谢旻, 罗干, 等. 2018年冬季南京重霾污染特征及气象因素分析[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(11): 4038-4047. Zhan Y Z H, Xie M, Luo G, *et al.* Pollution characteristics of a haze episode in Nanjing in the winter of 2018 and the possible meteorological driving force[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(11): 4038-4047.
- [18] 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.
- [19] Han B, Wang Y L, Zhang R, *et al.* Comparative statistical models for estimating potential roles of relative humidity and temperature on the concentrations of secondary inorganic aerosol: statistical insights on air pollution episodes at Beijing during January 2013[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **212**: 11-21.
- [20] Li Z Y, Xue L K, Yang X, *et al.* Oxidizing capacity of the rural atmosphere in Hong Kong, Southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **612**: 1114-1122.
- [21] Ye S Q, Ma T, Duan F K, *et al.* Characteristics and formation mechanisms of winter haze in Changzhou, a highly polluted industrial city in the Yangtze River Delta, China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **253**: 377-383.
- [22] 李欢, 唐贵谦, 张军科, 等. 2017~2018年北京大气PM_{2.5}中水溶性无机离子特征[J]. *环境科学*, 2020, **41**(10): 4364-4373. Li H, Tang G Q, Zhang J K, *et al.* Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Beijing during 2017-2018[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4364-4373.
- [23] Luo L N, Bai X X, Liu S H, *et al.* Fine particulate matter (PM_{2.5}/PM_{1.0}) in Beijing, China: variations and chemical compositions as well as sources[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, **121**: 187-198.
- [24] 郝新妮, 肖浩, 李亲凯, 等. 天津冬夏季PM_{2.5}中二次无机离子的特征及重污染事件分析——基于连续两年的观测[J]. *环境化学*, 2022, **41**(10): 3288-3298. Hao X N, Xiao H, Li Q K, *et al.* Characteristics of secondary inorganic ions in PM_{2.5} and study of heavy pollution events in winter and summer in Tianjin: based on observations for two consecutive years[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, **41**(10): 3288-3298.
- [25] 程渊, 刘保双, 吴建会, 等. 菏泽市夏季PM₁₀和PM_{2.5}中水溶性离子组分污染特征[J]. *环境化学*, 2019, **38**(4): 729-737. Cheng Y, Liu B S, Wu J H, *et al.* Pollution characteristics of water-soluble ions in ambient PM₁₀ and PM_{2.5} during summer of 2015 in Heze City[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(4): 729-737.
- [26] 杨留明, 王申博, 郝祺, 等. 郑州市PM_{2.5}中水溶性离子特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(7): 2977-2984. Yang L M, Wang S B, Hao Q, *et al.* Characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} in Zhengzhou[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(7): 2977-2984.
- [27] Yang J R, Wang S B, Zhang R Q, *et al.* Elevated particle acidity enhanced the sulfate formation during the COVID-19 pandemic in Zhengzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2022, **296**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118716.
- [28] 张剑飞, 姜楠, 段时光, 等. 郑州市PM_{2.5}化学组分的季节变化特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(11): 4813-4824. Zhang J F, Jiang N, Duan S G, *et al.* Seasonal chemical composition characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Zhengzhou[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(11): 4813-4824.
- [29] Pang Y, Turpin B J, Gundel L A. On the importance of organic oxygen for understanding organic aerosol particles[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, **40**(2): 128-133.
- [30] Fountoukis C, Nenes A. ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K⁺-Ca²⁺-Mg²⁺-NH₄⁺-SO₄²⁻-NO₃⁻-Cl⁻-H₂O aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(17): 4639-4659.
- [31] Guo H Y, Sullivan A P, Campuzano-Jost P, *et al.* Fine particle pH and the partitioning of nitric acid during winter in the northeastern United States[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, **121**(17): 10355-10376.
- [32] Xu J, Chen J, Zhao N, *et al.* Importance of gas-particle partitioning of ammonia in haze formation in the rural agricultural environment[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **20**(12): 7259-7269.
- [33] 孟丽红, 郝天依, 李培彦, 等. 天津市夏季重污染天气过程PM_{2.5}输送特征[J]. *环境工程技术学报*, 2020, **10**(1): 39-46. Meng L H, Hao T Y, Li P Y, *et al.* Transport characteristics of PM_{2.5} of heavy pollution weather in Tianjin in summer[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, **10**(1): 39-46.
- [34] 苏业旺, 刘威杰, 毛瑶, 等. 华中地区夏季PM_{2.5}中水溶性离子污染特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2022, **43**(2): 619-628. Su Y W, Liu W J, Mao Y, *et al.* Characteristics and source analysis of water-soluble inorganic pollution in PM_{2.5} during summer in central China[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 619-628.
- [35] Tang M X, Huang X F, Sun T L, *et al.* Decisive role of ozone formation control in winter PM_{2.5} mitigation in Shenzhen, China[J]. *Environmental Pollution*, 2022, **301**, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119027.
- [36] Jiang N, Guo Y, Wang Q, *et al.* Chemical composition characteristics of PM_{2.5} in three cities in Henan, Central China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, **17**(10): 2367-2380.
- [37] 孙有昌, 姜楠, 王申博, 等. 安阳市大气PM_{2.5}中水溶性离子季节特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 75-81. Sun Y C, Jiang N, Wang S B, *et al.* Seasonal characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} of Anyang city[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 75-81.
- [38] 安欣欣, 张大伟, 冯鹏, 等. 北京城区夏季PM_{2.5}中碳组分和二次水溶性无机离子浓度特征[J]. *环境化学*, 2016, **35**(4): 713-720. An X X, Zhang D W, Feng P, *et al.* Characteristics of carbon components and secondary water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in summer in urban Beijing[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(4): 713-720.
- [39] 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 of PM_{2.5} components between urban and rural site during heavy haze event in northern Henan province[J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(1): 11-19.

CONTENTS

Prediction of Autumn Ozone Concentration in the Pearl River Delta Based on Machine Learning	CHEN Zhen, LIU Run, LUO Zheng, <i>et al.</i> (1)
Remote Sensing Model for Estimating Atmospheric PM _{2.5} Concentration in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DAI Yuan-yuan, GONG Shao-qi, ZHANG Cun-jie, <i>et al.</i> (8)
Variation Characteristics of PM _{2.5} Pollution and Transport in Typical Transport Channel Cities in Winter	DAI Wu-jun, ZHOU Ying, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (23)
Characteristics of Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} and Its Influencing Factors in Summer in Zhengzhou	HE Bing, YANG Jie-ru, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (36)
Characteristics and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in the Typical Urban Areas in Chongqing During Winter	PENG Chao, LI Zhen-liang, XIANG Ying, <i>et al.</i> (48)
Analysis of Influencing Factors of Ozone Pollution Difference Between Chengdu and Chongqing in August 2022	CHEN Mu-lan, LI Zhen-liang, PENG Chao, <i>et al.</i> (61)
Analysis of O ₃ Pollution Affected by a Succession of Three Landfall Typhoons in 2020 in Eastern China	HUA Cong, YOU Yuan, WANG Qian, <i>et al.</i> (71)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs Initial Mixing Ratio in Beijing During Summer	ZHANG Bo-tao, JING Kuan, WANG Qin, <i>et al.</i> (81)
Review of Comprehensive Evaluation System of Vehicle Pollution and Carbon Synergistic Reduction	FAN Zhao-yang, TONG Hui, LIANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (93)
Study of Peak Carbon Emission of a City in Yangtze River Delta Based on LEAP Model	YANG Feng, ZHANG Gui-chi, SUN Ji, <i>et al.</i> (104)
Driving Forces and Mitigation Potential of CO ₂ Emissions for Ship Transportation in Guangdong Province, China	WENG Shu-juan, LIU Ying-ying, TANG Feng, <i>et al.</i> (115)
Carbon Emission Characteristics and Influencing Factors of Typical Processes in Drinking Water Treatment Plant	ZHANG Xiang-yu, HU Jian-kun, MA Kai, <i>et al.</i> (123)
Distribution Characteristics of Arsenic in Drinking Water in China and Its Health Risk Based on Disability-adjusted Life Years	DOU Dian-cheng, QI Rong, XIAO Shu-min, <i>et al.</i> (131)
Spatiotemporal Occurrence of Organophosphate Esters in the Surface Water and Sediment of Taihu Lake and Relevant Risk Assessment	ZHANG Cheng-nuo, ZHONG Qin, LUAN Bo-wen, <i>et al.</i> (140)
Exposure Level and Risk Impact Assessment of Pesticides and Veterinary Drugs in Aquaculture Environment	ZHANG Kai-wen, ZHANG Hai-yan, KONG Cong, <i>et al.</i> (151)
Variation in Phosphorus Concentration and Flux at Zhutuo Section in the Yangtze River and Source Apportionment	LOU Bao-feng, XIE Wei-min, HUANG Bo, <i>et al.</i> (159)
“Load-Unload” Effect of Manganese Oxides on Phosphorus in Surface Water of the Pearl River Estuary	LI Rui, LIANG Zuo-bing, WU Qi-rui, <i>et al.</i> (173)
Factors Influencing the Variation in Phytoplankton Functional Groups in Fuchunjiang Reservoir	ZHANG Ping, WANG Wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (181)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Groundwater in the Western Region of Hepu Basin, Beihai City	CHEN Wen, WU Ya, ZHANG Hong-xin, <i>et al.</i> (194)
Controlling Factors of Groundwater Salinization and Pollution in the Oasis Zone of the Cherchen River Basin of Xinjiang	LI Jun, OUYANG Hong-tao, ZHOU Jin-long (207)
Spatial-temporal Evolution of Ecosystem Health and Its Influencing Factors in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Kui-ming, WANG Xiao-yan, YAO Luo-lan (218)
Spatial and Temporal Evolution and Impact Factors Analysis of Ecosystem Service Value in the Liaohe River Delta over the Past 30 Years	WANG Geng, ZHANG Fu-rong (228)
Effects of Photovoltaic Power Station Construction on Terrestrial Environment: Retrospect and Prospect	TIAN Zheng-qing, ZHANG Yong, LIU Xiang, <i>et al.</i> (239)
Spatiotemporal Evolution and Quantitative Attribution Analysis of Vegetation NDVI in Greater Khingan Mountains Forest-Steppe Ecotone	SHI Song, LI Wen, QU Chen, <i>et al.</i> (248)
Spatio-temporal Variation in Net Primary Productivity of Different Vegetation Types and Its Influencing Factors Exploration in Southwest China	XU Yong, ZHENG Zhi-wei, MENG Yu-chi, <i>et al.</i> (262)
Impacts of Extreme Climate Events at Different Altitudinal Gradients on Vegetation NPP in Songhua River Basin	CUI Song, JIA Zhao-yang, GUO Liang, <i>et al.</i> (275)
Spatial and Temporal Evolution and Prediction of Carbon Storage in Kunming City Based on InVEST and CA-Markov Model	Paruke Wusimanjiang, AI Dong, FANG Yi-shu, <i>et al.</i> (287)
Spatial-Temporal Evolution and Prediction of Carbon Storage in Jiuquan City Ecosystem Based on PLUS-InVEST Model	SHI Jing, SHI Pei-ji, WANG Zi-yang, <i>et al.</i> (300)
Soil Carbon Pool Allocation Dynamics During Soil Development in the Lower Yangtze River Alluvial Plain	HU Dan-yang, ZHANG Huan, SU Bao-wei, <i>et al.</i> (314)
Spatial Distribution Patterns of Soil Organic Carbon in Karst Forests of the Lijiang River Basin and Its Driving Factors	SHEN Kai-hui, WEI Shi-guang, LI Lin, <i>et al.</i> (323)
Effect of Land Use on the Stability of Soil Organic Carbon in a Karst Region	CHEN Jian-qi, JIA Ya-nan, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (335)
Spatial Distribution Characteristics of Soil Carbon and Nitrogen in Citrus Orchards on the Slope of Purple Soil Hilly Area	LI Zi-yang, CHEN Lu, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (343)
Effects of Experimental Nitrogen Deposition and Litter Manipulation on Soil Organic Components and Enzyme Activity of Latosol in Tropical Rubber Plantations	XUE Xin-xin, REN Chang-qi, LUO Xue-hua, <i>et al.</i> (354)
Analysis on Driving Factors, Reduction Potential, and Environmental Effect of Inorganic Fertilizer Input in Chongqing	LIANG Tao, ZHAO Jing-kun, LI Hong-mei, <i>et al.</i> (364)
Research Progress on Distribution, Transportation, and Control of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Chinese Soils	LIU Hao-ran, XING Jing-yi, REN Wen-jie (376)
Prediction of Spatial Distribution of Heavy Metals in Cultivated Soil Based on Multi-source Auxiliary Variables and Random Forest Model	XIE Xue-feng, GUO Wei-wei, PU Li-jie, <i>et al.</i> (386)
Health Risk Assessment and Priority Control Factors Analysis of Heavy Metals in Agricultural Soils Based on Source-oriented	MA Jie, GE Miao, WANG Sheng-lan, <i>et al.</i> (396)
Contamination Characteristics and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in an Abandoned Pyrite Mining Area of Tongling City, China	LI Ru-zhong, LIU Yu-hao, HUANG Yan-huan, <i>et al.</i> (407)
Source Appointment and Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust in the Main District Bus Stops of Tianshui City	LI Chun-yan, WANG Xin-min, WANG Hai, <i>et al.</i> (417)
Response of Cadmium in Soil-rice to Different Conditioners Based on Field Trials	TANG Le-bin, LIU Xin-cai, SONG Bo, <i>et al.</i> (429)
Regulation Effects of Humus Active Components on Soil Cadmium Availability and Critical Threshold for Rice Safety	HU Xiu-zhi, SONG Yi, WANG Tian-yu, <i>et al.</i> (439)
Using Biochar and Iron-calcium Material to Remediate Paddy Soil Contaminated by Cadmium and Arsenic	WU Qiu-chan, WU Ji-zi, ZHAO Ke-li, <i>et al.</i> (450)
Research Progress on Characteristics of Human Microplastic Pollution and Health Risks	MA Min-dong, ZHAO Yang-chen, ZHU Long, <i>et al.</i> (459)
Effects of Polystyrene Microplastics Combined with Cadmium Contamination on Soil Physicochemical Properties and Physiological Ecology of <i>Lactuca sativa</i>	NIU Jia-rui, ZOU Yong-jun, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (470)
Transcriptome Analysis of Plant Growth-promoting Bacteria Alleviating Microplastic and Heavy Metal Combined Pollution Stress in Sorghum	LIU Yong-qi, ZHAO Si-yu, REN Xue-min, <i>et al.</i> (480)
Effects of Microplastics on the Leaching of Nutrients and Cadmium from Soil	ZHAO Qun-fang, CHU Long-wei, DING Yuan-hong, <i>et al.</i> (489)
Effect of Microplastics and Phenanthrene on Soil Chemical Properties, Enzymatic Activities, and Microbial Communities	LIU Sha-sha, QIN Jian-qiao, WU Xian-ge (496)
Prediction of Soil Bacterial Community Structure and Function in Minqin Desert-oasis Ecotone Artificial <i>Haloxylon ammodendron</i> Forest	WANG An-lin, MA Rui, MA Yan-jun, <i>et al.</i> (508)
Response of Soil Fungal Community to Biochar Application Under Different Irrigation Water Salinity	ZHENG Zhi-yu, GUO Xiao-wen, MIN Wei (520)
Effects of Organic Fertilizer of Kitchen Waste on Soil Microbial Activity and Function	LIU Mei-ling, WANG Yi-min, JIN Wen-hao, <i>et al.</i> (530)
Response Characteristics of Soil Fungal Community Structure to Long-term Continuous Cropping of Pepper	CHEN Fen, YU Gao, WANG Xie-feng, <i>et al.</i> (543)
Effects of Foliar Application of Silicon Fertilizers on Phyllosphere Bacterial Community and Functional Genes of Paddy Irrigated with Reclaimed Water	LIANG Sheng-xian, LIU Chun-cheng, HU Chao, <i>et al.</i> (555)
Analysis of Bacterial Communities and Antibiotic Resistance Genes in the Aquaculture Area of Changli County	WANG Qiu-shui, CHENG Bo, LIU Yue, <i>et al.</i> (567)
High-throughput qPCR and Amplicon Sequencing as Complementary Methods for Profiling Antibiotic Resistance Genes in Urban Wetland Parks	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, PAN Ting, <i>et al.</i> (576)
Characteristics of Vertical Distribution and Environmental Factors of Antibiotics in Quaternary Sedimentary Column in Urban Areas	LIU Ke, TONG Lei, GAN Cui, <i>et al.</i> (584)
Adsorption Performance and Mechanism of Oxytetracycline in Water by KOH Modified Biochar Derived from Corn Straw	LIU Zong-tang, SUN Yu-feng, FEI Zheng-hao, <i>et al.</i> (594)
Comparison of Pb ²⁺ Adsorption Properties of Biochars Modified Through CO ₂ Atmosphere Pyrolysis and Nitric Acid	JIANG Hao, CHEN Rui-zhi, ZHU Zi-yang, <i>et al.</i> (606)