

目次

基于时间序列分解的京津冀区域PM_{2.5}和O₃空间分布特征姚青,丁净,杨旭,蔡子颖,韩素芹 (2487)

基于随机森林的北京城区臭氧敏感性分析周红,王鸣,柴文轩,赵昕 (2497)

基于随机森林模型的四川盆地臭氧污染预测杨晓彤,康平,王安怡,臧增亮,刘浪 (2507)

海口市臭氧浓度统计预报模型的构建与效果评估符传博,林建兴,唐家翔,丹利 (2516)

京津冀地区2015~2020年臭氧浓度时空分布特征及其健康效益评估高冉,李琴,车飞,张艳平,祖永刚,刘芬 (2525)

2022年北京市城区PM_{2.5}水溶性离子含量及其变化特征陈圆圆,崔迪,赵泽熙,常森,景宽,沈秀娥,刘保献 (2537)

郑州市冬春季PM_{2.5}中金属元素污染特征、来源及健康风险评估陶杰,闫慧姣,徐艺斐,荆海涛 (2548)

淄博市供暖前后PM_{2.5}中多环芳烃及其衍生物污染特征、来源及健康风险孙港立,吴丽萍,徐勃,高玉宗,赵雪艳,姬亚芹,杨文 (2558)

西安市采暖季过渡期高时间分辨率细颗粒物组分特征及来源解析李萌津,张勇,张倩,田杰,李丽,刘卉昆,冉伟康,王启元 (2571)

天津冬季两个典型污染过程高浓度无机气溶胶成因及来源分析卢苗苗,韩素芹,刘可欣,唐晓,孔磊,丁净,樊文雁,王自发 (2581)

基于空间尺度效应的山东省PM_{2.5}浓度时空变化及空间分异地理探测徐勇,韦梦新,邹滨,郭振东,李沈鑫 (2596)

我国典型化工行业VOCs排放特征及其对臭氧生成潜势武婷,崔焱文,肖成德,翟增秀,韩萌 (2613)

廊坊秋季大气污染过程中VOCs二次气溶胶生成潜势及来源分析张敬巧,刘铮,丁文文,朱瑶,曹婷,凌德印,王淑兰,王宏亮 (2622)

景观格局对河流水质影响的尺度效应Meta分析王玉仓,杜晶晶,张禹,吴昊,胡敏韵,陈丁江 (2631)

白洋淀夏季汛期入淀河流水体溶解性有机物的光谱特征及来源孟佳靖,婁红,陈哲,周石磊,底怡玲,武辰彬,王晨光,张家丰,崔建升 (2640)

北京市丰台区永定河以东浅层地下水水化学演变规律及成因分析胡昱欣,周瑞静,宋炜,杨全合,王鑫茹 (2651)

庐庐断裂带(安徽段)浅层地下水水化学特征、控制因素及水质评价刘海,魏伟,宋阳,徐洁,管政亭,黄健敏,赵国红 (2665)

农药施用对兴凯湖水中农药残留的影响及其风险评价王蔚青,徐雄,刘权震,林利华,吕婧,王东红 (2678)

黄河兰州段河岸带土壤中微生物与耐药基因的赋存特征韦程宸,魏枫沂,夏慧,黄魁 (2686)

基于多源数据的巢湖蓝藻水华时空分布及驱动因素分析金晓龙,邓学良,戴睿,徐倩倩,吴月,范裕祥 (2694)

再生水构建水环境中沉水植物附着细菌群落特征贺赞,李雪梅,李宏权,魏琳琳,姜春晖,姜大伟,李魁晚 (2707)

水位波动和植被恢复对三峡水库消落带土壤原核微生物群落结构的交互影响梅渝,黄平,王鹏,朱凯 (2715)

银川市典型湖泊沉积物细菌群落结构及其对重金属的响应关系蒙俊杰,刘双羽,邱小琼,周瑞娟 (2727)

热水解时间对污泥厌氧消化系统微生物群落结构影响分析张含,张涵,王佳伟,高金华,文洋,李相昆,任征然 (2741)

市政污水中吗啡来源辨析耶雪婷,赵悦彤,蒋冰,裴伟,李彦莹,谭冬芹,王德高 (2748)

溱沔河流域生态环境动态遥感评价李艳翠,袁金国,刘博涵,郭豪 (2757)

黄河流域生态系统服务价值时空演化及影响因素王奕洪,洪学莹 (2767)

基于贝叶斯网络的生态系统服务权衡协同关系强度及其空间格局优化:以汾河流域为例蔡进,危小建,江平,梁玉琦 (2780)

贵州高原典型喀斯特县域生境质量时空演变及定量归因李月,冯霞,吴路华,罗光杰,罗红芬 (2793)

2000~2021年黄土高原生态分区NEP时空变化及其驱动因子周怡婷,严俊霞,刘菊,王璞 (2806)

基于SSP-RCP情景的黄土高原土地变化模拟及草原碳储量崔霞,董燕,张露尹,王荣耀 (2817)

京津冀城市群建设用地扩张多情景模拟及其对生态系统碳储量的影响武爱彬,陈辅国,赵艳霞,秦彦杰,刘欣,郭小平 (2828)

西南岩溶区土地利用变化对团聚体稳定性及其有机碳的影响江可,贾亚男,杨琰,陈坚淇,禹朴家 (2840)

不同土地利用方式下土壤有机质分子组成变化的整合分析黄世威,赵一锴,朱馨雨,刘贺雷,刘姣姣,陈稍,陈佳永,张阿凤 (2848)

基于改进麻雀搜索算法优化BP神经网络的土壤有机质空间分布预测胡志瑞,赵万伏,宋根先,王芳,林妍敏 (2859)

不同有机物料施用对菜地磷累积和转化的影响孙凯,崔玉涛,李顺晋,魏冰丽,王媛,杨宏博,王孝忠,张伟 (2871)

集约化柑橘种植抑制土壤磷循环微生物活性周连昊,曾全超,梅唐英泽,汪明霞,谭文峰 (2881)

控释掺混肥对麦玉米轮作体系作物产量和温室气体排放的影响高玮,王学霞,谢建治,陈延华,倪小会,王甲辰,董艳芳,李子双,曹兵 (2891)

生物炭对黄绵土中NO₃-N运移过程影响及模拟白一茹,刘旭,张钰涵,张睿媛,马艳,王幼奇 (2905)

中国农田土壤重金属污染分析与评价杨雳,白宗旭,薄文浩,林静,杨佩佳,陈涛 (2913)

城市土壤和地表灰尘重金属污染研究进展与展望王晓雨,刘恩峰,杨祥梦,王碧莲,林锦阔,颜梦霞,毕世杰 (2926)

场地重金属污染土壤固化及MICP技术研究进展陈玥如,高文艳,陈虹任,薛生国,吴川 (2939)

黄河流域山东段近河道煤矿区土壤重金属污染特征及源解析戴文婷,张晖,吴霞,钟鸣,段桂兰,董霖红,张培培,樊洪明 (2952)

拒马河流域河流沉积物与土壤重金属含量及风险评价韩双宝,袁磊,张秋霞,郑焰,李甫成 (2962)

银川市黄河滩区土壤重金属污染特征、生态风险评估及来源解析于路加,马海军,王翠平 (2971)

基于源导向和蒙特卡罗模型的广东省某城市土壤重金属健康风险评估陈莲,邹子航,张培珍,王雨茜,王振江,林森,唐翠明,罗国庆,钟建武,李智毅,王圆 (2983)

西南典型碳酸盐岩高地地质背景区农田重金属化学形态、影响因素及回归模型唐瑞玲,徐进力,刘彬,杜雪苗,顾雪,于林松,毕婧 (2995)

贵州省水田土壤-水稻Hg含量特征与安全种植区划韦美溜,周浪,黄燕玲,庞瑞,王佛鹏,宋波 (3005)

柠檬酸辅助甜高粱对南方典型母质土壤的镉修复效应刘梦宇,罗绪锋,辜娇峰,易轩韬,周航,曾鹏,廖柏寒 (3016)

改性酒糟生物炭对紫色土壤镉形态及水稻吸收镉的影响肖乃川,王子芳,杨文娜,谢永红,代文才,高明 (3027)

生物炭对四环素和铜复合污染土壤生菜生长及污染物累积的影响郑晨格,裴欢欢,张亚珊,李嘉欣,刘奋武,乔星星,秦俊梅 (3037)

基于Meta分析的蚯蚓堆肥对堆肥质量和重金属的影响效应姜继韶,侯睿,崔慧林,闫广轩,刘栋 (3047)

微塑料对土壤N₂O排放及氮素转化的影响研究进展刘一戈,杨安琪,陈舒欣,牛奕奕,卢瑛,李博 (3059)

土地利用对洱海罗时江小流域土壤微塑料污染的影响戴柳云,侯磊,王化,符立松,王艳霞,李晓琳,王万宾,梁启斌 (3069)

养殖海湾淤泥质海岸沉积物微塑料污染特征宋可心,贺金成,李昌文,解思琦,刘宝瑛,黄伟,冯志华 (3078)

聚乙烯微塑料对盐渍化土壤微生物群落的影响王志超,李哲,李嘉辰,屈忠义,胡文煊,李卫平 (3088)

鄱阳湖候鸟栖息地微塑料表面细菌群落结构特征与生态风险预测俞锦丽,赵俊凯,罗思琦,景文慧,杨启武,刘淑丽 (3098)

粤闽浙沿海重点城市道路交通节能减排路径徐艺诺,翁大维,王硕,胡喜生,王占永,张园园,张兰怡 (3107)

电动重卡替代柴油重卡的全生命周期碳减排效益分析徐圆圆,龚德鸿,黄正光,杨浪 (3119)

天津冬季两个典型污染过程高浓度无机气溶胶成因及来源分析

卢苗苗^{1,2}, 韩素芹^{1,2*}, 刘可欣³, 唐晓⁴, 孔磊⁴, 丁净^{1,2}, 樊文雁^{1,2}, 王自发^{4,5,6}

(1. 天津市环境气象中心, 天津 300074; 2. 中国气象局-南开大学大气环境与健康研究联合实验室, 天津 300074; 3. 南开大学环境科学与工程学院, 天津市城市交通污染防治研究重点实验室, 天津 300071; 4. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 5. 中国科学院大气物理研究所国际气候与环境科学中心, 北京 100029; 6. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049)

摘要: 无机气溶胶是天津冬季霾天出现的主要成分, 研究挑选了 2020 年 1 月污染天中两个典型的高浓度无机气溶胶(SIA)过程(CASE1 和 CASE2), 利用观测数据和耦合了在线污染源追踪方法的大气化学传输模式 NAQPMS 综合探究了气象要素、区域输送和化学过程的影响. 两个过程的 $\rho(\text{SIA})$ 均值分别为 $76.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $66.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 硝酸盐浓度高于硫酸盐和铵盐, 均为硝酸盐为主导的污染过程. 气象条件影响了无机气溶胶的生成, CASE1 过程 $\rho(\text{SIA}) > 80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 对应的温度和相对湿度区间分别是 $[-6^\circ\text{C}, 0^\circ\text{C}]$ 、 $[2^\circ\text{C}, 4^\circ\text{C}]$ 和 $[50\%, 60\%]$ 、 $[80\%, 100\%]$; CASE2 过程对应的温度和相对湿度区间分别是 $[2^\circ\text{C}, 4^\circ\text{C}]$ 和 $[60\%, 70\%]$. 外来源对 CASE1 和 CASE2 过程 SIA 的平均贡献率为 62.3% 和 22.1%, 分别为区域传输主导和局地生成主导过程. CASE1 本地排放对硝酸盐和硫酸盐的贡献分别为 $16.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $8.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 均高于外来源的贡献 ($31.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $8.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); CASE2 过程本地排放对硝酸盐和硫酸盐的贡献分别为 $29.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $25.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 而外来源的贡献为 $8.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $9.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 这表明 CASE1 本地生成和外来源输送贡献造成硝酸盐高于硫酸盐浓度, 而 CASE2 仅本地源造成硝酸盐浓度高于硫酸盐. 两个污染过程气相氧化反应是无机气溶胶生成的首要来源, 贡献率分别为 48.9% 和 57.8%; 非均相反应也是重要过程, 对 SIA 的贡献率分别为 48.1% 和 42.2%; 液相反应的影响小.

关键词: 无机气溶胶; 气象因素; 区域传输; 化学过程; 天津

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)05-2581-15 DOI: 10.13227/j.hjxx.202306046

Source and Cause Analysis of High Concentration of Inorganic Aerosol During Two Typical Pollution Processes in Winter over Tianjin

LU Miao-miao^{1,2}, HAN Su-qin^{1,2*}, LIU Ke-xin³, TANG Xiao⁴, KONG Lei⁴, DING Jing^{1,2}, FAN Wen-yan^{1,2}, WANG Zi-fa^{4,5,6}

(1. Tianjin Environmental Meteorological Center, Tianjin 300074, China; 2. Cooperative Laboratory for Atmospheric Environment-Health Research, China Meteorological Administration-Nankai University (CMA-NKU), Tianjin 300074, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Urban Transport Emission Research, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 4. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry (LAPC), Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 5. International Center for Climate and Environment Science, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 6. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Inorganic aerosol is the main component of haze days in winter over Tianjin. In this study, two typical high concentrations of secondary inorganic aerosol (SIA) processes, defined as CASE1 and CASE2, were selected during polluted days in January 2020 over Tianjin, and the effects of meteorological factors, regional transport, and chemical processes were comprehensively investigated combined with observations and numerical models (WRF-NAQPMS). The average SIA concentrations in CASE1 and CASE2 were $76.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $66.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively, and the nitrate concentration was higher than that of sulfate and ammonium, which were typical nitrate-dominated pollution processes. Meteorological conditions played a role in inorganic aerosol formation. The temperature of approximately $-6 - 0^\circ\text{C}$ and $2 - 4^\circ\text{C}$ and the relative humidity of 50%-60% and 80%-100% would be suitable conditions for the high SIA concentration ($>80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in CASE1, whereas the temperature of approximately $2 - 4^\circ\text{C}$ and the relative humidity of 60%-70% would be suitable in CASE2. The average contribution rates of external sources to SIA in the CASE1 and CASE2 processes were 62.3% and 22.1%, which were regional transport-dominant processes and local emission-dominant processes, respectively. The contribution of the local emission of CASE1 to nitrate and sulfate was $16.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $8.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively, higher than that of external sources ($31.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $8.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). The local contribution of CASE2 to nitrate and sulfate was $29.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $25.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively, whereas the contribution from external sources was $8.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $9.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The quantitative result indicated that local formation and regional transport resulted in higher nitrate concentration than sulfate in CASE1, in contrast to only local sources in CASE2. The gas phase reaction was the main source of inorganic aerosol formation, contributing 48.9% and 57.8% in CASE1 and CASE2, respectively, whereas the heterogeneous reactions were also important processes, with contribution rates of 48.1% and 42.2% to SIA. The effect of aqueous phase reaction was negligible.

Key words: inorganic aerosol; meteorological parameters; regional transport; chemical process; Tianjin

收稿日期: 2023-06-06; 修订日期: 2023-08-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(42130513); 中国气象局-南开大学大气环境与健康研究联合实验室开放基金项目(CMANKU202206)

作者简介: 卢苗苗(1989~), 女, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为无机气溶胶数值模拟, E-mail: lumiaomiao1027@126.com

*通信作者, E-mail: sq_han@126.com

中国北方城市秋冬季仍频繁经历霾天气,无机气溶胶(SIA)是导致大气污染形成的关键气溶胶^[1].此外,SIA会增加土壤酸度^[2],降低大气能见度^[3],影响大气辐射平衡^[4].长期暴露在高浓度SIA的环境中有损于人类寿命和公众健康^[5].因此,探究污染期间SIA成因及来源具有重要意义.

无机气溶胶包含硫酸盐、硝酸盐和铵盐,主要是直接排放到大气中的气态前体物SO₂和NO_x经过一系列氧化反应生成酸性物质,再与NH₃等碱性物质发生中和反应生成的.前体物浓度是SIA组分生成的首要因素^[6].2014~2017年,由于煤炭燃烧的控制和能源结构的优化,北京SO₂排放快速减少,导致硫酸盐浓度降低^[7].北京地区这种“贫硫”条件是硝酸盐浓度及其在PM_{2.5}中占比增加的重要原因^[8].1990~2005年期间NH₃排放量增加了90%,导致硝酸盐和硫酸盐气溶胶浓度增加了约50%~60%^[9].SIA二次生成的化学反应包括气相、液相和非均相反应,不同反应的重要性有所不同.Liu等^[10]根据河南省2017~2018年的观测数据研究表明,均相和非均相过程对硝酸盐的生成均起到重要作用,而非均相过程是硫酸盐生成的主要过程.在冬季是SIA快速增长期,非均相过程可能对华北地区二次无机气溶胶生成起决定性作用^[11,12].然而,Lu等^[13]基于北京地区综合观测试验发现,冬季霾污染期间大气氧化剂浓度高于夏季,活跃和高效的光化学对二次污染物的形成至关重要.

气象因素也是影响二次无机组分生成的关键因子.温度可以影响无机气溶胶的非均相生成,N₂O₅被气溶胶表面摄取的能力与温度存在着明显的反相关关系^[14].在高密度水汽存在时,NO₂在海盐气溶胶表面上的非均相反应速率加快^[15].Zhao等^[16]的研究发现,雾-霾日相对湿度升高促进SO₂的液相氧化反应的发生.北京地区冬季污染期间,硫酸盐浓度在低相对湿度呈下降趋势,在高相对湿度下显著增加,增长率为0.81 μg·(m³·h)⁻¹,而硝酸盐在高、低相对湿度下生长速率相似^[17].目前定性分析气象要素对无机气溶胶影响的研究较多,而评估高浓度无机气溶胶与重要气象因子的量化关系较少^[18].

此外,区域输送也会造成城市大气污染的发生以及无机气溶胶浓度的快速增长.在冬季重霾事件中,外来源地成为北京和上海污染过程的关键因素,贡献率分别为60%^[11]和45%^[19].Yang等^[20]的研究结果表明,局部化学转化不能完全解释短时间内二次无机气溶胶浓度的快速增加,而区域传输对高浓度二次无机气溶胶的贡献至关重要.后向轨迹模式是研究污染物区域输送常用工具之一,原理简

单,且易操作,结果较为直观^[21].大气化学传输模式能够模拟大气污染物的三维时空演变特征,从物理和化学机制上解析污染成因和来源,是科学研究和管理决策的重要工具.基于大气化学传输模式的源追踪法也是区域输送研究的重要方法.与后向轨迹模式相比,它可以同时定量评估不同标记源区对多种大气污染物的浓度贡献.目前,国内外常见的如CAMx模式中的在线颗粒物源识别技术PSAT^[22],CMAQ耦合的ISAM模块^[23]、NAQPMS中在线污染物来源追踪方法^[24]等.Wang等^[25]利用WRF-CAMx研究北京两类污染事件时发现,局地排放对两个污染过程累积阶段PM_{2.5}分别起到降低和增加的作用,对两类事件PM_{2.5}浓度的平均贡献率为47.3%和77.1%.Lu等^[26]利用耦合了在线污染物来源追踪方法的NAQPMS探究了2014年1月武汉PM_{2.5}时间演变成因发现,华北平原地区污染气团的远距离输送是导致武汉PM_{2.5}浓度急剧上升的驱动因素.Wang等^[27]基于CMAQ模式量化了河北省二次无机气溶胶来源,结果发现,石家庄、邢台和邯郸二次无机组分总浓度的外来源贡献率分别为40.9%、62.0%和59.1%.Wang等^[28]解析了上海市秋季一次污染过程细颗粒物及其组分来源,结果表明,与元素碳相比,区域输送对3类无机盐的贡献更大.外来源输送对长三角地区硝酸盐贡献率甚至达到60%~98%^[29].

天津是京津冀城市圈的工业城市,其拥有的石化、能源、装备、轮船航运和石油开采等重工业产业向大气中排放大量的大气污染物,导致过去十几年间频繁发生霾污染事件,特别是冬季^[30],污染期间二次无机离子是PM_{2.5}的关键组分^[31,32].前期涉及天津地区细颗粒物/无机气溶胶的研究大多围绕污染特征、行业来源^[30,32~35]及区域来源^[36,37]等.然而,天津污染过程期间无机气溶胶区域来源及形成机制仍需要大量的综合性研究.2020年1月,天津共经历15个污染天,本研究挑选了其中典型高浓度无机气溶胶过程,结合观测数据分析和数值模拟,综合分析气象因素、区域传输和化学过程对无机气溶胶生成的影响,以期理解霾天气关键组分成因提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测数据

2020年1月天津市主要的气象要素逐时数据,包括地面2 m温度、2 m相对湿度、10 m风向和10 m风速来自天津市气象局,用于验证数值模式模拟的气象场时空分布特征,分析气象条件对无机气溶胶浓度演变过程的影响.为探究PM_{2.5}各组分特征,评

估大气化学传输模式模拟能力, 也获取了2020年1月天津PM_{2.5}及其组分, 包括有机碳(OC)、元素碳(EC)、硫酸盐(SO₄²⁻)、硝酸盐(NO₃⁻)、铵盐(NH₄⁺)和HONO逐时数据。

采样点位于天津市津南区南开大学大气环境综合观测站(38°59'40"N, 117°20'06"E), 采样时间为2020年1月1~31日。采用在线离子色谱仪(AIM-URG9000D, URG Corporation)对PM_{2.5}中水溶性离子的质量浓度进行监测。该仪器主要采用水蒸气喷射采样技术的气体/气溶胶自动采样装置(AIM)和离子色谱系统(ICS-1100)组成。该系统具有较低的检出限(0.001 μg·m⁻³)。本实验所用标准溶液均为优级纯, 每月重新配制标准溶液, 绘制的标准曲线相关系数除NH₄⁺外, 均大于99.9%(NH₄⁺相关系数大于99.5%)。定期检查AIM系统采样口处的流量(3 L·min⁻¹)。采用聚光科技有限公司生产的在线OC/EC分析仪(OCEC-100)对有机碳和元素碳进行在线监测, 该仪器是根据OC和EC在不同温度下的氧化顺序对其进行分离, 并基于热光透射法和热光反射法的基本原理进行测量。数据质量控制主要包括检查采样数据连续性和数值大小, 基于天津地区前期研究, 判断大气污染物浓度数值大小是否处于正常范围, 对存疑数据结合PM_{2.5}时间序列进行核实等方法对数据进行质量控制。

1.2 大气化学传输模式及输入数据

研究采用中国科学院大气物理研究所开发的嵌套网格空气质量模式(nested air quality prediction modeling system, NAQPMS)^[38], 其空间结构为三维欧拉输送模型, 采用地形追随坐标作为垂直坐标, 可以同时模拟PM₁₀、PM_{2.5}、SO₂、NO_x、CO、O₃和NH₃等多种污染物。NAQPMS包含污染物排放、平流输送、湍流扩散、干湿沉降、气相、液相及非均相反应等多种物理和化学过程。其中, 干沉降的模拟采用Wesely阻力模型^[39,40], 湿沉降和液相化学采用了基于RADM的模式改进方案^[41], 气相化学采用CBM-Z碳键反应机制^[42], 该机制具有134个核心化学反应。对于气溶胶过程, NAQPMS使用气溶胶热力学模块ISORROPIA1.7来处理硫酸盐、硝酸盐和铵盐的气粒分配和热力学平衡^[43]。为考虑气体和气溶胶之间的相互作用, NAQPMS考虑了14种化合物和28种非均相反应, 气溶胶介质包括硫酸盐、黑碳、沙尘和海盐等^[44]。输入NAQPMS模式的气象数据由WRF3.9(weather research and forecasting model version3.9)提供^[45]。WRF是由美国的National Center for Environmental Prediction(NCEP)和National Center for Atmospheric Research(NCAR)等多家机构联合开

发和维护的中尺度数值天气预报系统。WRF模式提供了主要包括长波RRTM^[46]/短波辐射模块Gorddard方案^[47]、陆面过程Noah方案^[48]、积云对流Grell 3 d方案^[49]、边界层湍流Mellor-Yamada-Janjic方案^[50]和Lin云微物理^[51]等一系列物理机制和参数化方案。

WRF设置双层嵌套模拟区域(D01和D02), D01包含东亚大部分地区, D02涵盖中国地区, 水平分辨率分别为15 km和5 km, 垂直方向共20层。WRF模拟方案采取运行36 h, 取后24 h模拟数据作为NAQPMS气象驱动场的模拟方式, 其初始条件和边界条件由NCEP/NCAR提供的1°×1°再分析资料(FNL)提供。NAQPMS的化学边界条件由全球大气化学传输模式MOZART提供^[52,53], 前15 d模拟作为NAQPMS的spinup时间。此外, 输入NAQPMS的排放清单包括HTAPv2.2全球人为源清单^[54]、GFED4生物质燃烧排放清单^[55,56]、MEGAN-MACC生物VOC源排放清单^[57]等, 涉及SO₂、NO_x、CO、NMVOC(非甲烷挥发性有机化合物)、NH₃、PM₁₀、PM_{2.5}、BC、OC和CO₂等多物种的排放。

为量化天津地区SIA的区域来源, 本研究采用耦合在NAQPMS中的在线污染源追踪方法量化标记出的污染源区对目标城市多种大气污染物的贡献^[24,58], 分析区域传输对所研究地区污染物浓度的影响。这一方法能够同时考虑排放、物理(包含平流、扩散和对流等)和化学等多种大气过程, 计算得到不同区域对目标城市一次和二次气溶胶浓度的贡献。污染物根据省市行政区进行划分, 每一个定义的源地的贡献在模块中是正值。基于地理位置, 计算了5个定义区域(见图1), 包括天津、河北+北京、山东、河南及其它地区排放对天津SIA浓度的贡献。

1.3 数值模式验证与评估

为综合评估WRF-NAQPMS的模拟能力, 首先对比观测的和模拟的2 m温度(T2)、2 m相对湿度(RH2)、10 m风速(WS10)小时数据(如图2), 计算相关系数(R)、均方根误差(RMSE)、平均偏差(MB)和平均误差(ME), 见公式(1)~(4):

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n [\text{sim}(i) - \overline{\text{sim}}][\text{obs}(i) - \overline{\text{obs}}]}{\sqrt{\sum_{i=1}^n [\text{sim}(i) - \overline{\text{sim}}]^2 \sum_{i=1}^n [\text{obs}(i) - \overline{\text{obs}}]^2}} \quad (1)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [\text{sim}(i) - \text{obs}(i)]^2} \quad (2)$$

$$\text{MB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [\text{sim}(i) - \text{obs}(i)] \quad (3)$$

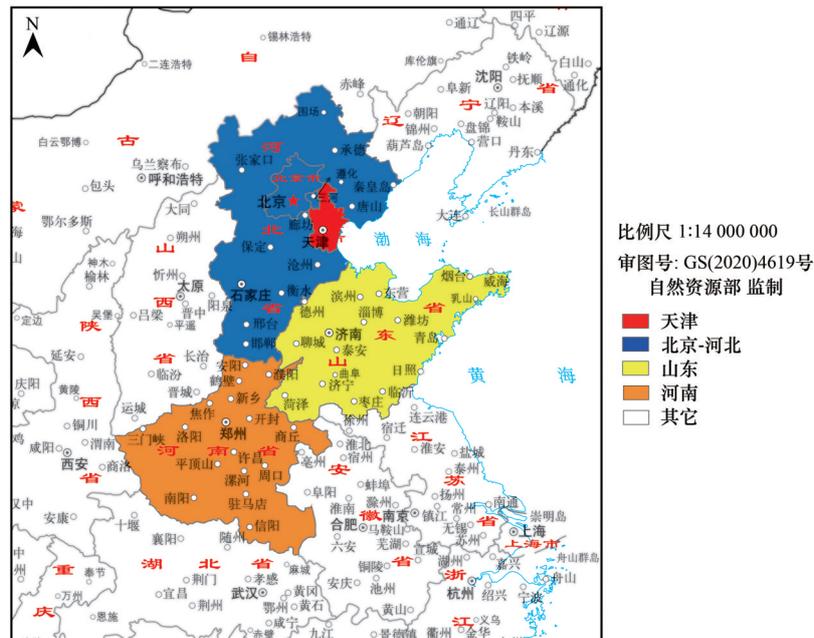


图1 在线污染物追踪方法标记的源区

Fig. 1 Tagged source regions used by an online source-tagging module

$$ME = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\text{sim}(i) - \text{obs}(i)| \quad (4)$$

式中, sim为模拟值, obs为观测值, n 表示有效数据对. 结果发现, WRF对温度模拟效果最好, 整个研究时段温度小时观测值和模拟值的日变化较为一致, 相关系数达到0.92, 平均偏差为 -0.8°C , 均方根误差为 2.2°C ; 其次是相对湿度, 观测和模拟值的

相关系数为0.73, 模式整体表现稍有低估, 主要是在一些个别高湿时段. WRF对风速略有高估, 平均偏差为 $1.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 均方根误差为 $1.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 但整体上能再现风速的时间演变, 相关系数达到0.5, 特别在较强风速时段. 因此, WRF在本研究模式设置下对天津地区主要气象要素具有较好的模拟性能, 可为NAQPMS提供稳定可靠的气象数据.

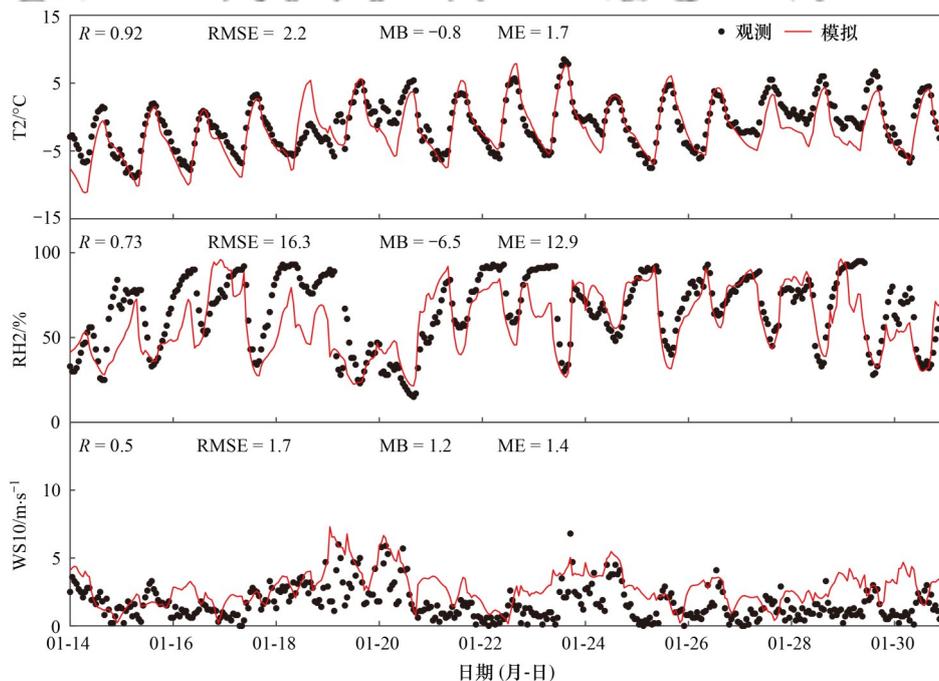


图2 观测的和模拟的2 m温度(T2)、2 m相对湿度(RH2)和10 m风速(WS10)时间序列对比

Fig. 2 Comparison of observed and simulated 2 m temperature (T2), 2 m relative humidity (RH2), and 10 m wind speed (WS10)

其次, 如图3所示的无机气溶胶对比结果发现, 观测和模拟的硫酸盐、硝酸盐和铵盐随时间呈现出较

为一致的趋势, 模式对铵盐的模拟效果最好, 相关系数为0.73, 平均偏差和平均误差均最小, 分别为 -3.7

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 略有低估. 同样, NAQPMS 也能较好地再现硝酸盐和硫酸盐的时间演变特征, 相关系数分别为 0.67 和 0.61, 平均偏差分别为 $5.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和

$1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 模式略有高估. 整体上, NAQPMS 对两次典型污染过程的无机组分都有较好的模拟性能, 为本研究追踪无机气溶胶的来源提供可靠的数据基础.

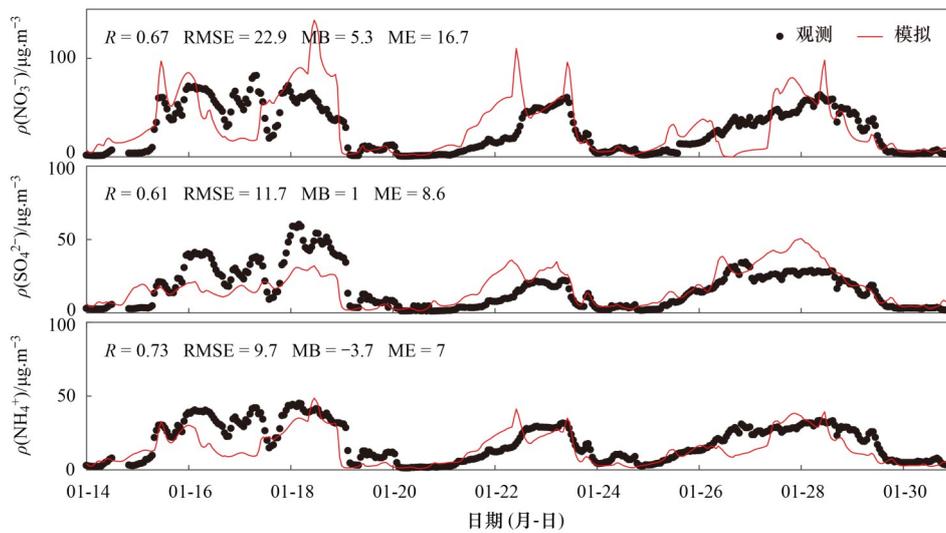


图3 观测的和模拟的硝酸盐(NO_3^-)、硫酸盐(SO_4^{2-})和铵盐(NH_4^+)小时浓度对比

Fig. 3 Comparison of hourly observed and simulated nitrate (NO_3^-), sulfate (SO_4^{2-}), and ammonium (NH_4^+) concentrations

2 结果与讨论

2.1 两个过程 SIA 浓度变化特征

基于地面观测数据, 天津 2020 年 1 月月均 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 值为 $99.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 远超过 $\text{PM}_{2.5}$ 环境空气质量二级标准(日均值 $> 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 也高于 2018 年 ($56.55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 2019 年 ($97.51 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 同期 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平^[32]. $\rho(\text{SIA})$ 月均值为 $36.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 是 $\rho(\text{OC})$ 月均值 ($7.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的 4.9 倍, $\rho(\text{SIA})$ 最高日均值和小时值分别为 $105.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $132.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. SIA 中硝酸盐浓度最大, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 月均值为 $18.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 是 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ ($9.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ ($8.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 月均值的 2 倍. 根据表 1 中显示的已有的研究结果, 2017 年 1 月, 天津硫酸盐浓度水平略高于硝酸盐, 自 2018 年开始, 硝酸盐赶超硫酸盐, 导致天津在冬季月份由硫酸盐污染转变为硝酸盐污染, 这主要是 2017 年开始中国北方“2+26”城市大力实施“代煤工程”所导致的^[59].

将 $\text{PM}_{2.5}$ 日均浓度超过 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 定义为污染天, 2020 年 1 月天津共出现 15 个污染天, 为保证更多的

表 1 2017~2020 年 1 月天津 $\text{PM}_{2.5}$ 无机组分浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Concentrations of inorganic aerosol species in $\text{PM}_{2.5}$ in January from 2017 to 2020/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

日期(年-月)	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$	$\rho(\text{NO}_3^-)$	$\rho(\text{NH}_4^+)$	文献
2017-01	24.62	22.27	15.06	[59]
2018-01	5.00	9.99	9.21	[30]
2019-01	5.59	11.5	7.57	[30]
2020-01	9.20	18.18	8.71	本研究

样本量, 将连续 3 d 及以上污染天设定为一个污染过程, 2020 年 1 月共有 3 个过程, 选择 SIA 浓度均值最高的两次 1 月 15 ~ 19 日, 1 月 26 ~ 28 日作为本研究分析过程, CASE1 和 CASE2 时段划分见图 4. 根据表 2 观测数据统计情况, CASE1 污染天持续 5 d, $\rho(\text{SIA})$ 均值更高, 为 $76.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; CASE2 持续 3 d, $\rho(\text{SIA})$ 均值为 $66.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, CASE1 中 SIA 各组分绝对浓度均高于 CASE2. $\rho(\text{SIA})$ 日均和小时峰值分别为 $105.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $132.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 出现在 CASE1 的 1 月 17 日. 两个过程中 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 分别为 $37.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $31.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 浓度最高, 其次为 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$, 分别为 $21.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $19.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, NH_4^+ 浓度最低. 此外, CASE1 过程 $\rho(\text{NO}_2)$ 为 $71.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 是 CASE2 ($49.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的 1.4 倍, $\rho(\text{SO}_2)$ 和 $\rho(\text{NH}_3)$ 均值分别为 $7.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $13.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 略低于 CASE2 过程的两种气体浓度 ($8.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $14.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 综上, 与 CASE2 相比, CASE1 污染过程持续时间长, 无机气溶胶总量及其各组分浓度更高, 但主要前体物中只有 NO_2 浓度更高, SO_2 和 NH_3 浓度略低. 这表明前体物不是高浓度无机气溶胶的决定性因素, 二次无机组分的生成存在强的非线性特征.

图 4 显示了两个过程风场、相对湿度和 $\text{PM}_{2.5}$ 组分及气体随时间的演变(污染物不连续处为观测数据缺省), CASE1 过程前期(1 月 15 日), 在近地面弱风控制下, SIA 浓度呈现波动式快速增加的趋势; 1 月 16 ~ 17 日为污染过程稳定期, SIA 总量保持高浓度值; 1 月 18 ~ 19 日, 较强西南风和高湿条件

表2 天津两个污染过程SIA及各组分、前体物浓度和气象要素特征

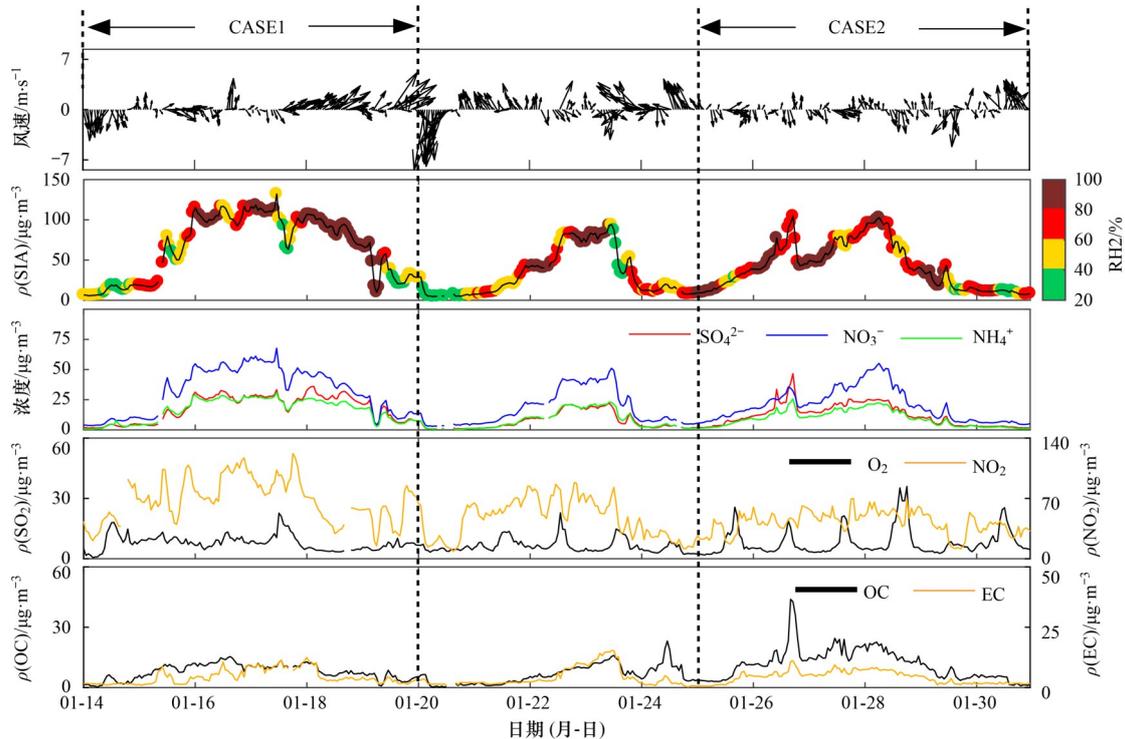
Table 2 General information of SIA, SIA components, precursor concentration, and meteorological elements in the two polluted processes over Tianjin

过程	$\rho/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$							T2/ $^{\circ}\text{C}$	RH2/%	WS10/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
	SIA	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	SO_2	NO_2	NH_3			
CASE1	76.8	21.0	37.0	19.0	7.9	71.5	13.5	-2.7	70.3	1.5
CASE2	66.0	19.6	31.4	15.0	8.7	49.6	14.4	0.3	75.3	1.0

(> 80%)持续控制下, SIA浓度逐渐下降, 持续性较强西南风多数情况下受大尺度系统控制; 1月19日夜至20日凌晨, 在干燥的强西南风转强北风的驱动下, 污染过程结束. 整个过程硫酸盐、硝酸盐和铵盐随时间的变化基本一致, 硝酸盐浓度均高于其它两种无机气溶胶, 特别是在污染维持阶段, 差值可达5~25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. NO_2 和 SO_2 在SIA快速增加之前(1月14日)已出现并持续保持高浓度水平, 为污染过程无机气溶胶的快速生成提供前体物.

CASE2过程高浓度SIA时段, 近地面大气基本处于相对湿度>60%条件下, 风速小, 风向为偏北风和南风交替出现, 多变的风向易产生局地辐合风场, 不利于大气污染物的扩散. CASE2前期(1月25~26日), $\rho(\text{SIA})$ 逐渐升高形成第一个峰值, 为

104.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 随后SIA浓度短时下降后再缓慢增加, 于1月28日06:00形成次峰值, 浓度为102.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, CASE2后期(1月28~30日)SIA浓度缓慢下降, 污染过程结束. 与CASE1相似, 3种无机气溶胶变化趋势基本一致, 硝酸盐整体高于硫酸盐和铵盐. 但CASE2过程SIA第一个峰值时刻, 硫酸盐浓度最高. 较清洁时段(例如1月的20日和24日), CASE2过程中 NO_2 在微小波动中整体保持高浓度水平; SO_2 呈现日变化特征, 每日日间出现峰值, 主要受工业排放规律的影响, 这与CASE1存在区域性阶段不同, 侧面体现了CASE2的局地性特征. 两个过程EC浓度差异不大, 但CASE2过程OC浓度较高, 且变化趋势与SIA更为一致, 也成为 $\text{PM}_{2.5}$ 污染的重要组成部分.

图4 天津风场、相对湿度、无机气溶胶总量(SIA)及各组分、 SO_2 、 NO_2 、有机碳(OC)和元素碳(EC)小时值时间演变Fig. 4 Hourly variation in wind, relative humidity, SIA, SIA components, SO_2 , NO_2 , OC, and EC over Tianjin

进一步了解天津冬季两个无机气溶胶总量及其各组分、主要气象要素的日变化特征, 如图5所示. SIA总量与其各组分日变化规律基本保持一致, 但CASE1和CASE2之间存在差异. CASE1过程11:00 SIA与3类气溶胶同步出现一个明显峰值, 这可能主

要与日间排放的大量前体物气相氧化有关. 午后无机气溶胶浓度下降, 16:00出现最低值, 这是由于午后温度升高, 相对湿度降低, 风速增加至16:00达到峰值, 转好的边界层内扩散条件促使污染物浓度下降. 16:00至夜间SIA浓度整体呈现逐渐上升趋势.

势, 夜间高浓度无机气溶胶除受较低的边界层高度影响外, 气体的非均相转化至关重要, 这与北京地区冬季霾过程的结论较为一致^[60]. CASE2 过程, SIA 出现弱的双峰值现象, 分别出现在 10:00 和 17:00, 直接导致日间 SIA 浓度高于夜间. 前一峰值出现的原因与 CASE1 相似, 受边界层高度和气体的气相过程的影响大, 午后转好的扩散条件

未能有效降低 SIA 浓度, 后一峰值的形成主要与前体物的气相转化有关. CASE2 温度、相对湿度和风速趋势与 CASE1 基本一致, 但波动更小, 风速小于 CASE1, 大气条件更趋于静稳, 局地性更强. 硫酸盐和铵盐与 SIA 日变化一致, 硝酸盐浓度自凌晨至 17:00 均保持稳定趋势, 于 18:00 与其它组分同步下降.

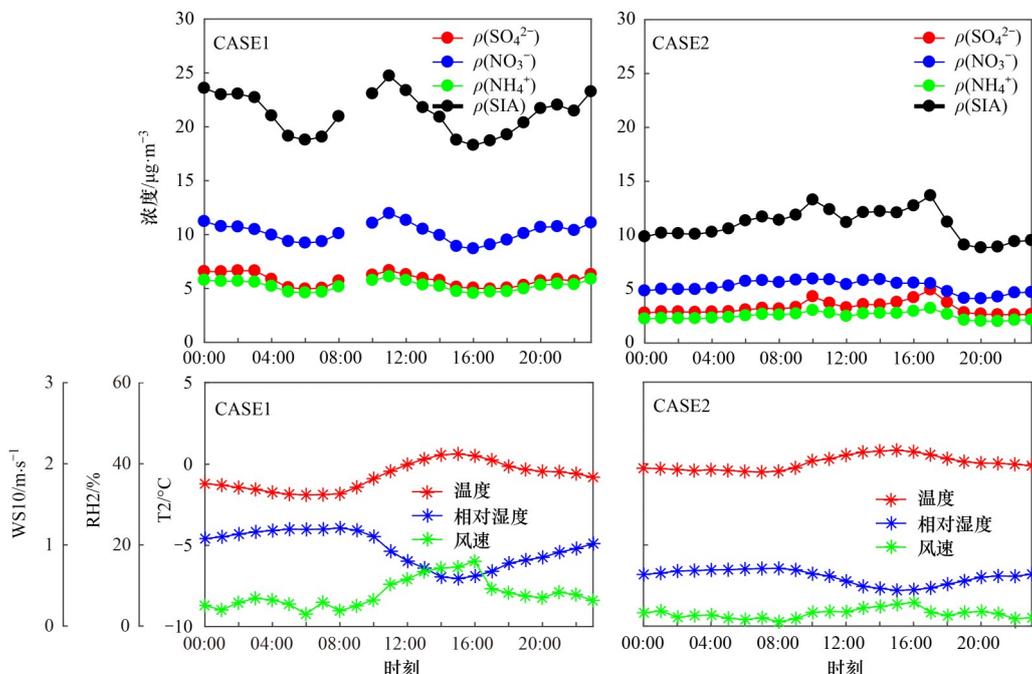


图5 CASE1和CASE2过程SIA及其各组分和气象要素日变化特征

Fig. 5 Diurnal variation in SIA, SIA chemical components, and meteorological parameters in CASE1 and CASE2

根据上述分析, SO_2 和 NO_2 是无机气溶胶污染形成的必要条件, 但不是决定性因素. 而 NH_3 是影响硫酸盐和硝酸盐存在形式及浓度的重要碱性气体, NH_3 通常会优先与大气中的气态 H_2SO_4 结合生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 , 或是 NH_3 直接在酸性颗粒物表面反应形成 NH_4^+ ^[61], 富余的 NH_3 再与 HNO_3 和 HCl 反应, 形成 NH_4NO_3 和 NH_4Cl . 为了解两个过程 NH_4^+ 对 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的中和程度, 图6比较了 NH_4^+ 摩尔浓度与 $(2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 摩尔浓度在两个过程的相关性. 发现两者之间存在很好的线性相关关系, 相关系数 R 在两个过程均接近1, 拟合斜率都超过1, 分别为1.03和1.12, 大气中含有充足的 NH_3 能够完全中和 H_2SO_4 和 HNO_3 , 硫酸盐和硝酸盐均以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在, 即天津在冬季处于富氨的条件下, 与贫氨条件相比, 会生成更多的硝酸盐. 硫酸铵化学性质稳定, 而硝酸铵生成 NH_3 和 HNO_3 是一个可逆反应, 主要受温度的影响, 高温条件下, 硝酸铵易于分解; 在冬季这种低温条件下则倾向于颗粒态硝酸铵的形式存在^[62]. 此外, 两个过程 $\rho(\text{HNO}_3)$ 均值低, 分别为 $1.01 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 也印证了

生成的 H_2SO_4 和 HNO_3 几乎被完全中和的这一结论. 但是, 研究显示富氨环境有利于 SO_2 的非均相氧化过程, 从而促进 SO_4^{2-} 的持续生成^[63], 这或可解释两个过程中 SO_2 浓度仅仅是 NO_2 浓度的11%和17.5%, 但硫酸盐浓度可以达到硝酸盐的56.8%和62.4%这一情形.

2.2 气象因子对两个过程高浓度SIA的影响

基于公式(5)和公式(6)计算出硫氧化率(sulfur oxidation rate, SOR)和氮氧化率(Nitrogen oxidation rate, NOR), 评估两个过程 SO_2 和 NO_2 分别转化为硫酸盐和硝酸盐的能力:

$$\text{SOR} = \frac{c[\text{PSO}_4]}{c[\text{PSO}_4] + c[\text{SO}_2]} \quad (5)$$

$$\text{NOR} = \frac{c[\text{PNO}_3]}{c[\text{PNO}_3] + c[\text{NO}_2]} \quad (6)$$

式中, c 为污染物的量浓度, SOR和NOR值越高表示 SO_2 和 NO_2 越高的氧化效率, 意味着大气中生成更多二次无机气溶胶^[64]. 两个过程SOR值相差不大, 分别为0.69和0.72, 高于北京在相对湿度在70%~80%这一范围内的均值0.34^[65], 和北京在霾天内

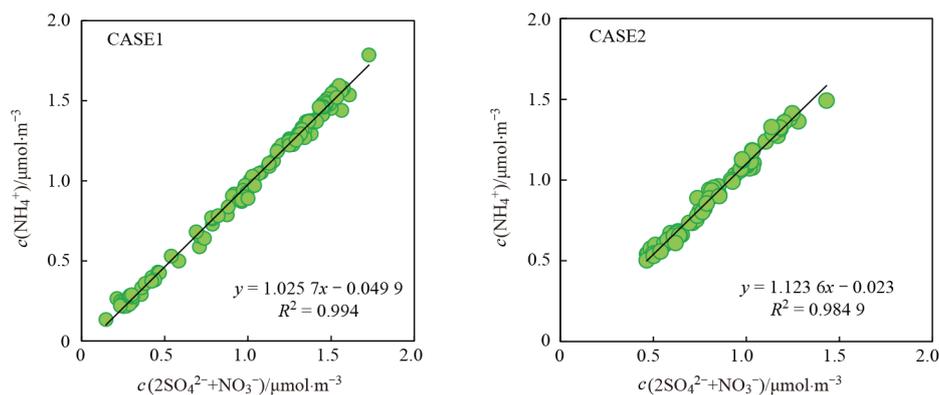


图6 CASE1和CASE2过程 NH_4^+ 与 $(2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 摩尔浓度散点分布

Fig. 6 Scatter plot of NH_4^+ molar concentration and $(2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ molar concentration during CASE1 and CASE2

SOR为0.24和0.29^[66,16],天津在2020年冬季污染过程硫酸盐具有更高的生成能力.两个过程的NOR均值分别为0.33和0.38,基本为同过程SOR的一半,硫酸盐生成能力显著高于硝酸盐.

气象因子影响硫酸盐和硝酸盐的生成能力,图7显示了两个过程温度/相对湿度与SOR/NOR的关系.CASE1过程SOR随相对湿度先缓慢增加后快速增加,转折点大致在RH = 60%.而NOR在RH < 50%时随着相对湿度的增加而降低,RH > 50%,NOR随

之增加,RH在40%~60%范围内不利于硝酸盐的生成.而温度在-10~0℃范围内对应较高的SOR和NOR,可分别达到0.8和0.4以上.CASE2过程SOR随相对湿度的增加而增加,但与CASE1不同的是,增加幅度减小,转折点在RH = 70%;而高SOR(>0.8)对应应在-5~5℃温度范围内.NOR与CASE1差异较大,随相对湿度持续降低,较高的NOR值(>0.4)对应[0℃, 10℃]温度区间和[40%, 60%]相对湿度区间.

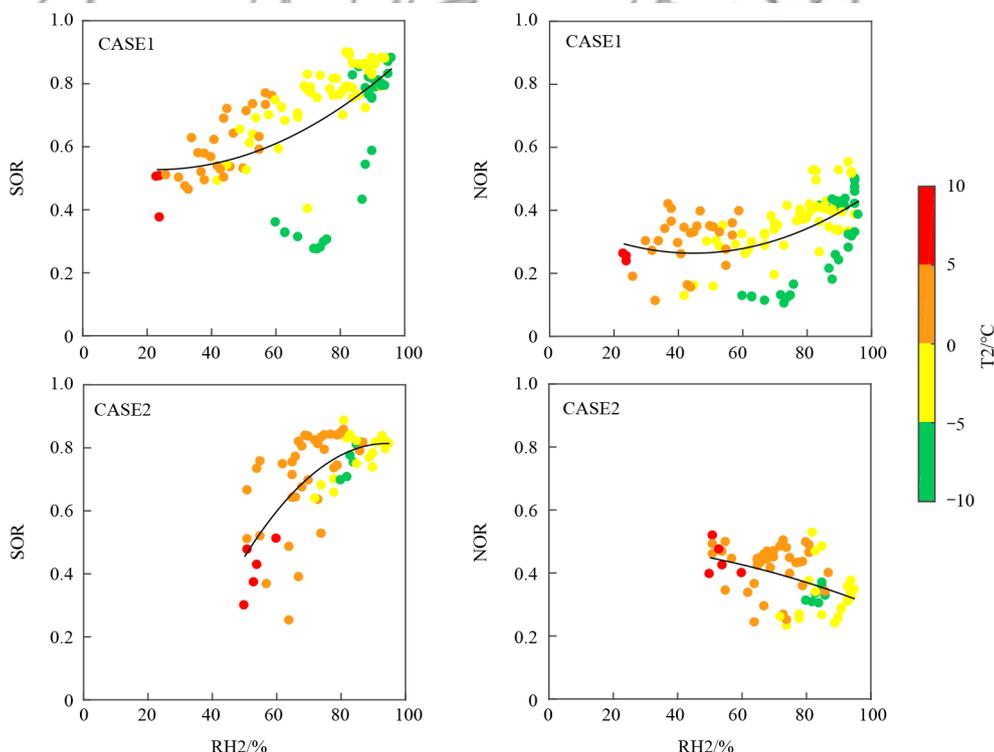
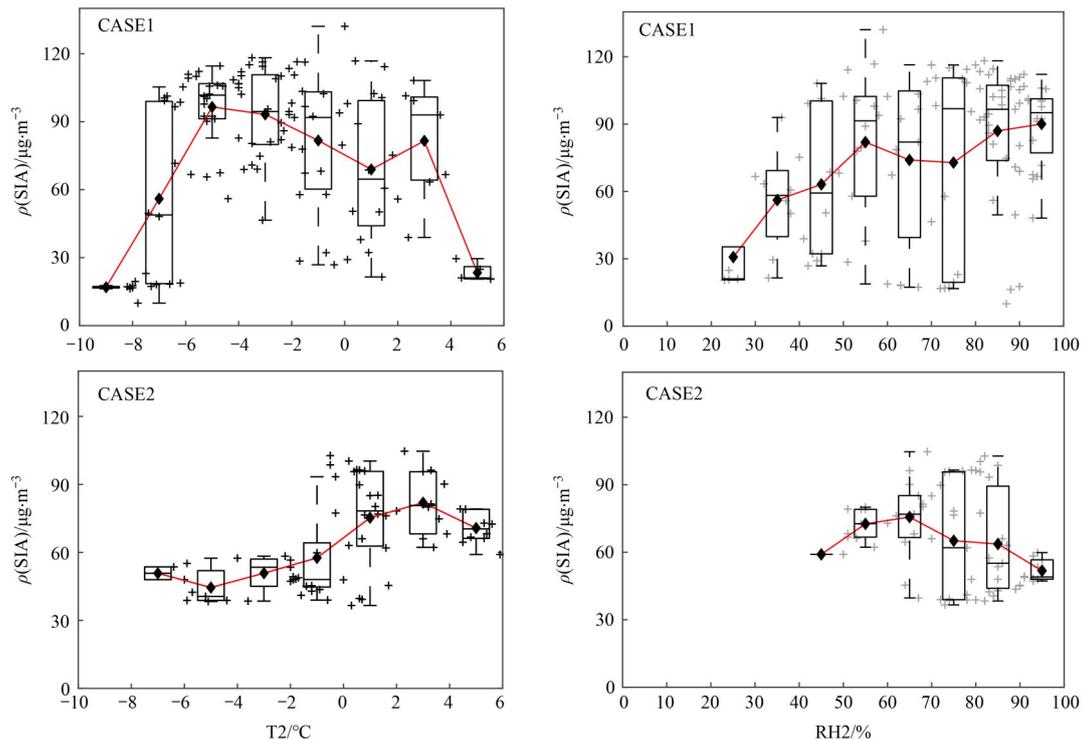


图7 CASE1和CASE2过程SOR和NOR与相对湿度(RH2)及温度(T2)散点图及趋势线

Fig. 7 Scatter plot of SOR, NOR and temperature (T2), relative humidity (RH2) during CASE1 and CASE2

温度和相对湿度条件会影响硫酸盐和硝酸盐的生成能力,但两个过程的SOR和NOR差异不大,进一步量化气象参数对高浓度无机气溶胶的关系,可以为优化大气化学传输模式中理化过程参数化方案

中气象约束条件、大气污染统计预报、无机气溶胶的烟雾箱试验提供参考^[18].由于硫酸盐和硝酸盐分别与相同温度和相对湿度区间的趋势基本一致,此处不再一一列举.如图8显示的基于观测数据统计方



灰色加号和红色直线分别为不同温度和相对湿度区间无机气溶胶(SIA)的散点图和均值趋势线

图8 CASE1和CASE2过程无机气溶胶(SIA)在不同温度和相对湿度区间的箱式图

Fig. 8 Relationship between SIA concentrations and temperature (T2), relative humidity (RH2) in CASE1 and CASE2

法构建的不同温度和相对湿度区间与SIA浓度的箱式图, 结果发现, CASE1过程SIA浓度随温度变化存在两个峰值, $\rho(\text{SIA}) > 80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (高浓度) 对应 $[-6^\circ\text{C}, 0^\circ\text{C}]$ 和 $[2^\circ\text{C}, 4^\circ\text{C}]$ 两个温度区间. 随着相对湿度的增加, SIA浓度整体上呈现上升趋势, 但在 $[50\%, 60\%]$ 以及 $[80\%, 100\%]$ 两个区间对应高浓度SIA. CASE2过程, 在不同温度区间中SIA存在一个峰值, 对应着温度区间为 $[2^\circ\text{C}, 4^\circ\text{C}]$. 与CASE1有所不同, CASE2过程SIA随着相对湿度的增加呈现先增加后降低的趋势, SIA浓度峰值处于 $[60\%, 70\%]$ 相对湿度区间. 两个过程温度和相对湿度阈值的差异将在2.3节阐释. 此外, 这一结果与Han等^[18]的研究结论有所差异, 2013年1月北京地区相对湿度越高, 无机气溶胶浓度越高; 硫酸盐和硝酸盐随着温度的变化基本呈现正态分布的态势, 温度在 $-4 \sim -6^\circ\text{C}$ 之间更适宜硫酸盐和硝酸盐的二次生成. 这

表明不同城市前体物排放、气象特征和大气氧化性都可能是导致结果不同的原因.

2.3 区域传输对两个过程高浓度SIA的影响

基于污染特征分析, 两个过程风场存在区域性和局地性的差异, 可能会导致SIA的主导来源不同, 利用NAQPMS耦合的在线污染物追踪方法量化了周边地区对天津两个污染过程SIA及硫酸盐、硝酸盐浓度的贡献, 见表3和图9. 结果发现, CASE1过程, 天津SIA以外来源均为主导, 贡献率为62.3%, 日均贡献率最大值达到75.6%, 发生在1月18日. 外来源中北京和河北地区的贡献率最大, 为57.6%; 本地排放平均贡献率为37.7%, 范围在24%~58%之间, 仅在1月17日本地贡献最大. 整个过程在SIA快速增加和快速下降阶段, 来自北京和河北地区污染物的区域输送是主要来源. 与CASE1不同, CASE2是本地排放占主导的污染过程, 平均贡献率为77.9%,

表3 CASE1和CASE2过程不同源区对天津SIA、硫酸盐和硝酸盐贡献率及浓度贡献¹⁾

Table 3 Contribution rates and concentration contribution of SIA, sulfate and nitrate over Tianjin from the source regions in CASE1 and CASE2

过程	项目	天津	北京-河北	山东	河南	其它
CASE1	SIA	37.7(29.3)	57.6(44.8)	1.2(0.9)	0.1(0.1)	3.5(2.7)
	SO ₄ ²⁻	48.1(8.2)	47.1(8.0)	0.7(0.1)	0.0(0.0)	4.1(0.7)
	NO ₃ ⁻	33.7(16.2)	62.6(30.0)	1.3(0.6)	0.1(0.0)	2.2(1.1)
CASE2	SIA	77.9(73.7)	17.9(16.9)	0.1(0.1)	0.0(0.0)	4.1(3.9)
	SO ₄ ²⁻	72.8(25.1)	18.5(6.4)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	8.8(3.0)
	NO ₃ ⁻	78.4(29.3)	19.6(7.3)	0.1(0.0)	0.0(0.0)	2.0(0.7)

1) 括号外的数字表示贡献率, 单位为%; 括号内的数字表示浓度贡献, 单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

日最高贡献率为 88.5%，发生在 1 月 28 日。外来源中也是北京和河北贡献率最大，均值为 17.9%，最大贡献率为 28.5%，出现在 1 月 26 日。综上，根据天津地区的 SIA 的主导来源可以将 CASE1 和 CASE2 分别划分为本地源主导型和外来源主导型污染过程。两

个过程 SIA 在快速上升和下降阶段，外来源贡献增加；在 SIA 稳定期间，本地排放贡献增加。此外，京津冀地区的总贡献率在两个过程均已超过 95%，这表明城市圈内部排放是首要来源，大气污染防治的重点可以聚焦到京津冀城市圈内。

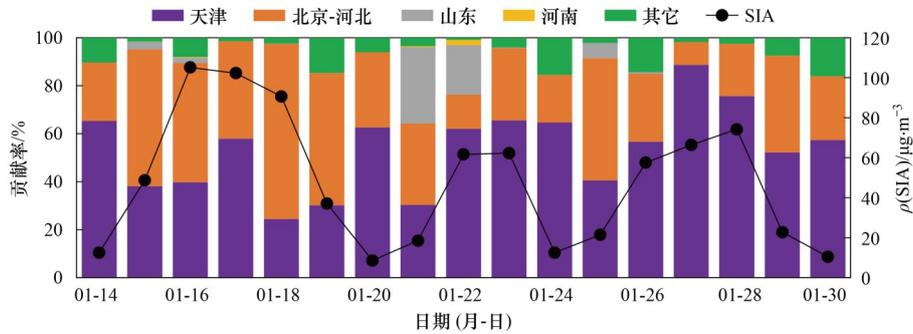


图 9 不同源区对天津地区 SIA 浓度贡献率及 SIA 日均浓度时间变化

Fig. 9 Daily average contribution rate of SIA over Tianjin from potential source regions and daily average concentration of the observed SIA

为厘清天津地区两个过程不同阶段 SIA 的三维输送机制，图 10 和图 11 显示了 CASE1 和 CASE2 在不同污染发展阶段 SIA 及水平风场的空间分布和垂直分布特征。CASE1 在 1 月 15 ~ 16 日，京津冀北部地区盛行较强北风，污染气团向天津输送，北风风速自北向南逐渐减小的分布态势(风速辐合)将导致传输来的和本地生成的气溶胶在天津地区发生积聚，使得 SIA 浓度快速升高。该时段本地排放和外来源输送的贡献率分别为 39.8% 和 49.9%，促成了污染的形成。在垂直高度上，同样是在偏北风控制下自北向南的输送路径，SIA 在天津地区 400 m 高度下

存在高浓度中心。1 月 18 日，河北南部产生更高浓度的 SIA，在西南风的驱动下向天津输送，导致外来源输送贡献增加，贡献率达到 73.0%；在垂直方向上，天津西部地区 500 m 高度以下以西南风和偏西风为主，污染物来源与地面保持一致。1 月 19 日，京津冀地区均在较强西北风的控制下，区域性污染天气得到缓解，天津 SIA 浓度快速降低，外来源贡献占主导，贡献率为 54.7%。

CASE2 过程在 1 月 25 日，受天津以北地区较强东北风的影响，外来源为主导来源，贡献率为 50.7%，以京津冀北部地区的贡献为主，该阶段与

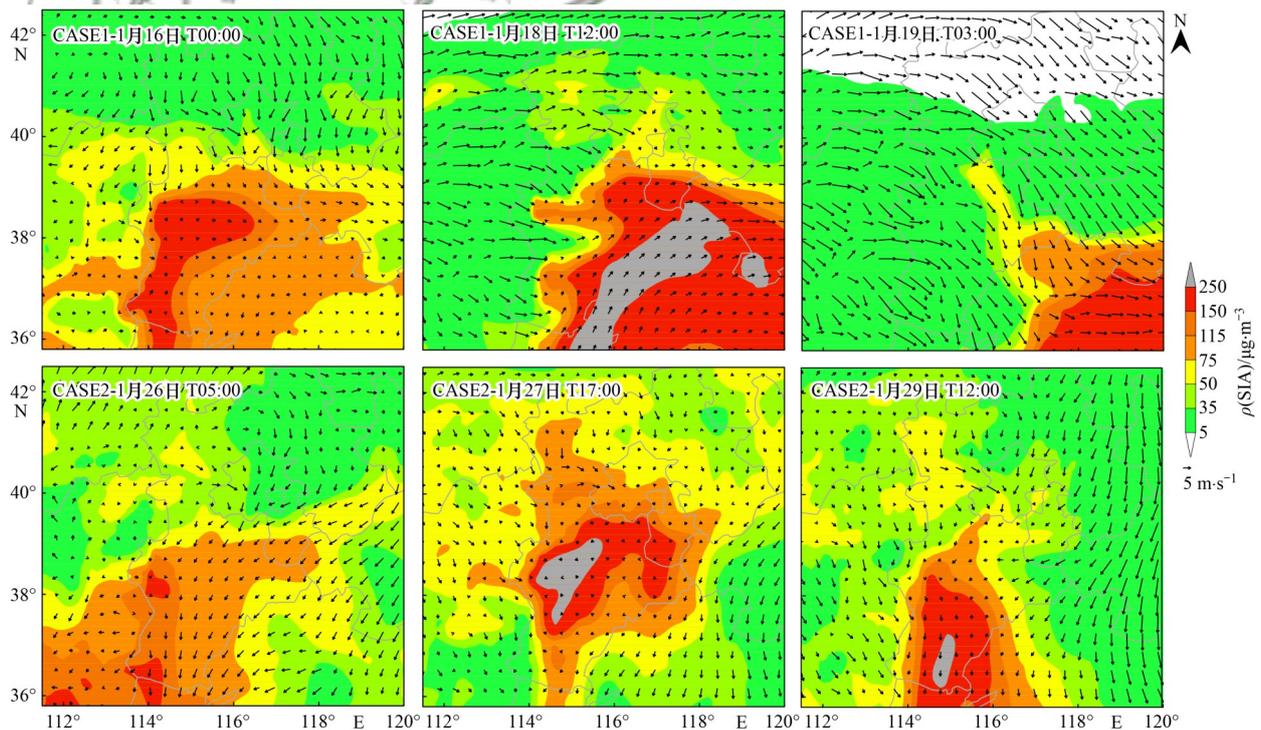


图 10 两个污染过程不同阶段 SIA 及风场空间分布随时间的演变特征

Fig. 10 Spatial distribution of SIA concentration and wind field in different stages of CASE1 and CASE2

CASE1 相似. 1月26日, 随着系统北风的逐渐减弱, 天津本地贡献率增加(56.7%), 成为主导来源. 在污染维持阶段, 整个京津冀地区地面基本处于静风状态, 在垂直方向上, 天津地区 800 m 以下高度同样为弱风条件, 本地排放贡献进一步增加, 贡献率达到 88.5%. 在污染过程后期, 京津冀地区的污染气团受海上清洁气流的清除作用得以缓解, 天津地区地面和上层大气在东北风的驱动下, SIA 浓度自东向西逐渐降低. 但该阶段与 CASE1 不同的是, 本地排放仍是 SIA 的主导来源, 贡献率为 51.9%, 主要是因为东北风相对 CASE1 后期西北风风力弱, 导致外来源贡献小.

结合图 2、图 4、图 9 和图 10, 阐释 2.2 节高浓

度 SIA 对应的温度和相对湿度区间在两个过程的差异. CASE1 过程高浓度 SIA 对应的温度区间比 CASE2 多一个低温范围, 为 $[-6^{\circ}\text{C}, 0^{\circ}\text{C}]$, 主要发生在 CASE1 污染稳定期(1月16日), 在冷的弱西北风的影响下, 北京和河北的大气污染物向天津地区输送, 贡献率为 49.9%, 再加上局地生成造成无机气溶胶浓度逐渐上升. CASE1 过程高浓度 SIA 对应的相对湿度区间比 CASE2 多一个的高湿时段, 为 $[80\%, 100\%]$, 主要发生在污染过程后期(1月18日), 在高湿的西南风的控制下, 更多的北京和河北地区排放向天津输送造成的高浓度 SIA. 这一结果体现了区域输送导致两个过程高浓度 SIA 对应的温度和相对湿度条件的差异.

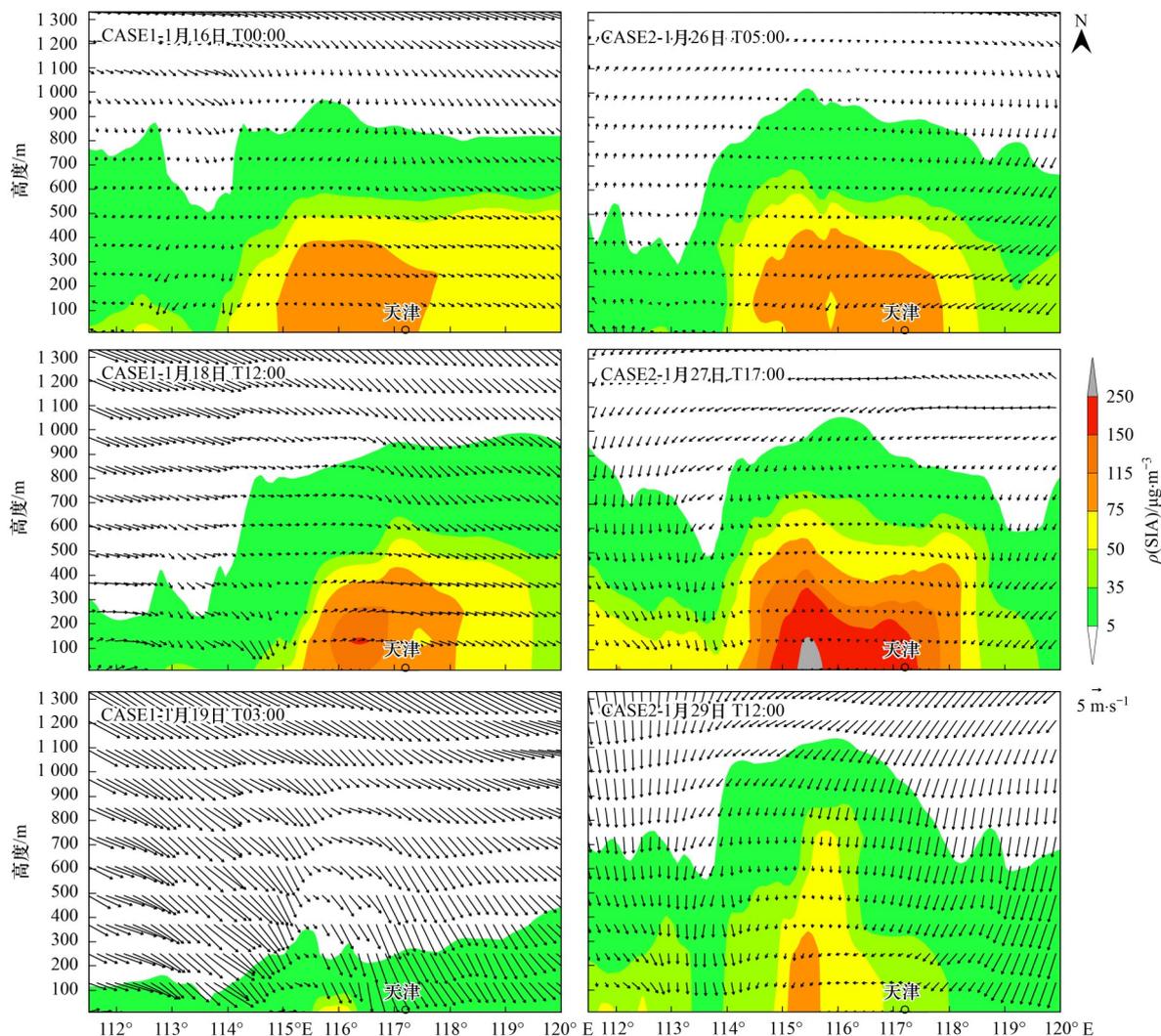


图 11 两个污染过程不同阶段 SIA 及水平风场沿纬度 $39^{\circ}6'N$ 的垂直分布特征

Fig. 11 Vertical distribution of SIA concentration and horizontal wind at latitude $39^{\circ}6'N$ in different stages of CASE1 and CASE2

具体分析不同源地排放对天津硫酸盐和硝酸盐的贡献情况(表 3). 两个过程中硫酸盐和硝酸盐的关键来源与 SIA 保持一致. CASE1 期间, 外来源输送是天津硫酸盐和硝酸盐的关键来源(贡献率 $> 50\%$),

其中北京和河北的贡献率最大, 分别为 47.1% 和 62.6%, 本地排放贡献率分别为 48.1% 和 33.7%. CASE2 过程, 本地贡献占主导, 硫酸盐和硝酸盐贡献率分别为 72.8% 和 78.4%, 此外, 北京和河北的

贡献率均 < 20%. 无机组分绝对浓度贡献结果显示, 两个过程本地排放对天津 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 的贡献分别为 $16.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $29.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 均高于对天津 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 贡献 ($8.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $25.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 外来输送对 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 贡献分别为 $31.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $8.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 对 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 贡献为 $8.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $9.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 这表明 CASE1 本地生成和外来源输送共同造成硝酸盐高于硫酸盐浓度, 而 CASE2 仅本地源造成硝酸盐浓度高于硫酸盐. 此外, 基于统计结果发现, 两个过程京津冀地区对天津硫酸盐的平均贡献率分别为 95.2% 和 91.2%, 而对硝酸盐分别为 96.4% 和 98.0%, 略高于硫酸盐, 这可能是因为硫酸盐寿命更长 (1~2 周)^[67], 化学稳定性高, 而硝酸盐中重要成分硝酸铵在较强光照条件下容易分解成 HNO_3 和 NH_3 , 不利于长距离长时间输送.

2.4 不同化学反应对两个过程 SIA 生成的影响

不同化学反应对两个过程 SIA 生成的影响可能存在差异, 借鉴 Lu 等^[68]的研究思路, 基于 NAQPMS, 利用敏感性试验方法直接和间接地量化了液相、非均相和气相过程对无机气溶胶浓度的影响, 分别为 c_{Aqueous} 、 c_{Hetero} 和 c_{Gas} , 计算见公式 (7)~(9):

$$c_{\text{Aqueous}} = c_{\text{Base}} - c_{\text{noAqueous}} \quad (7)$$

$$c_{\text{Hetero}} = c_{\text{Base}} - c_{\text{noHetero}} \quad (8)$$

$$c_{\text{Gas}} = c_{\text{noAqueous}} + c_{\text{noHetero}} - c_{\text{Base}} \quad (9)$$

式中, c_{Base} 表示 NAQPMS 基准模拟得到的无机气溶胶浓度, $c_{\text{noAqueous}}$ 和 c_{noHetero} 分别为关闭 NAQPMS 模式中液相过程和非均相过程模拟得到的无机气溶胶浓度. 两个过程的试验结果如图 12, 平均状态下气相过程是无机气溶胶生成的首要来源, 在 CASE1 和 CASE2 过程中贡献率分别为 48.9% 和 57.8%; 其次是非均相过程, 对 SIA 的贡献率分别为 48.1% 和 42.2%; 液相过程的贡献小, 但 CASE1 过程液相过程影响 (3.0%) 稍大于 CASE2 (0.01%).

具体解析不同反应对硫酸盐和硝酸盐的影响, 两个过程硫酸盐生成的关键过程均为气相氧化过程, 贡献率相当, 分别为 86.5% 和 86.8%. 其中, 起核心作用的气相反应主要是 SO_2 被 $\cdot\text{OH}$ 等自由基的氧化反应, 见公式 (10), 这一结果在前期的观测研究中也得到了证实, 冬季大气中同样存在大量的自由基和氧化剂, 促进二次无机气溶胶的光化学生成^[13]. 其次是非均相过程, 贡献率分别为 12.7% 和 13.5%, 主要来源于 SO_2 被吸附到多种气溶胶表面, 转化为硫酸盐的反应; 公式 (11) 为间接反应为非均相形成的 HONO 在日光条件下产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 促进 SO_2 的气相氧化反应. 非均相化学在硫酸盐生成中的重要作用已在大量的研究中得到证

实^[12,69]. 两个过程中, 硝酸盐的关键过程是非均相和气相过程, CASE1 非均相反应为首要来源, 贡献率为 55.3%, 主要由 N_2O_5 在气溶胶表面的非均相水解反应生成, 见公式 (12); 气相过程的贡献率为 41.2%, 主要与公式 (13) 这一反应有关, 光照条件下, NO_2 被 $\cdot\text{OH}$ 氧化产生 HNO_3 , HNO_3 被碱性气体中和产生颗粒态硝酸盐. CASE2 中, 气相过程为首要来源, 贡献率为 53.0%, 非均相反应贡献率略低, 为 47.0%. 两个过程中液相过程对硫酸盐和硝酸盐的作用均较小, 这一结果与 Lu 等^[68]研究的结论一致, 主要是因为冬季北方城市云水含量较少, 导致无机气溶胶的液相反应影响小. 但 CASE1 过程的液相过程影响大于 CASE2, 两个过程 $\rho(\text{O}_3)$ 观测值分别为 $15.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $33.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, CASE1 中更低的 O_3 浓度可能对应更弱的太阳辐射和更多的云水量, 从而有利于液相反应的发生.

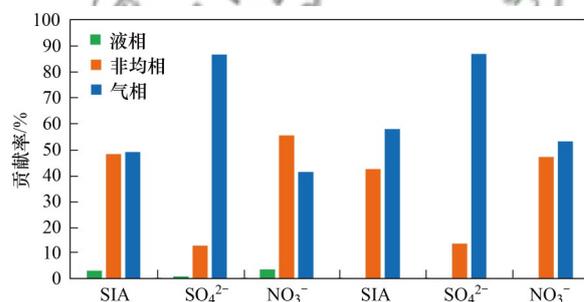
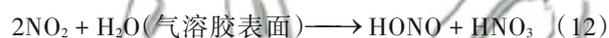
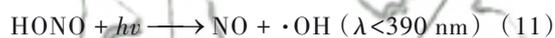


图 12 液相、非均相和气相过程对天津 CASE1 和 CASE2 过程无机气溶胶总量、硫酸盐和硝酸盐的贡献率

Fig. 12 Contribution rate of aqueous, heterogeneous and gas-phase process on SIA, sulfate, and nitrate in CASE1 and CASE2 over Tianjin

两个过程不同氧化反应对硫酸盐和硝酸盐浓度贡献的时间序列如图 13 (此处不再展示两个过程之外的时间段), 整体上两个过程中无机气溶胶总量贡献最大的是气相过程, 对 $\rho(\text{SIA})$ 贡献分别为 $30.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $56.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 但在 1 月 18 日和 1 月 27 日个别时段, 非均相过程成为首要来源, 对 $\rho(\text{SIA})$ 最大贡献可达到 $167.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 具体而言, 硫酸盐的关键来源是气相反应, 整个时段气相过程的贡献均高于非均相和液相过程. 在两个过程的时间序列中, 硝酸盐的首要化学过程并不一致, 非均相过程为首要反应主要发生在 CASE1 过程中 1 月 18 日和 CASE2 过程 1 月 26 日凌晨、1 月 27 日, 结合图 4 中 SIA 与相对湿度的时间演变, 3

个时段均对应持续数小时至一天的高湿环境 (RH2 > 60%), 高密度水汽条件可以加快 NO₂ 在气

溶胶表面上的非均相反应速率^[15]. 而液相反对整个研究时段硫酸盐和硝酸盐浓度的影响较小.

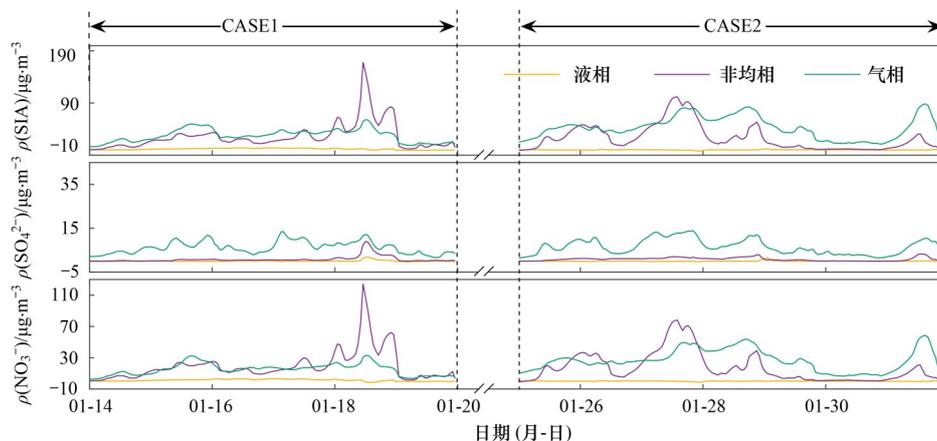


图 13 液相、非均相和气相过程对天津 CASE1 和 CASE2 过程无机气溶胶总量、硫酸盐和硝酸盐浓度贡献时间序列

Fig. 13 Hourly variation in concentration contribution of aqueous, heterogeneous, and gas-phase process on SIA, sulfate, and nitrate in CASE1 and CASE2 over Tianjin

3 结论

(1) 天津市 2020 年 1 月共出现 15 个污染天, 挑选两个高浓度无机气溶胶的典型污染过程 (CASE1 和 CASE2), 利用观测数据和耦合了在线污染物来源追踪方法的大气化学传输模式 NAQPMS 分析了气象因子、区域输送和化学过程对无机气溶胶生成的影响. CASE1 和 CASE2 过程污染天分别持续 5 d 和 3 d, $\rho(\text{SIA})$ 均值为 $76.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $66.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 硝酸盐浓度均高于硫酸盐和铵盐, 是典型的硝酸盐主导的污染过程. 无机气溶胶受气象因子的影响, CASE1 在 $\rho(\text{SIA}) > 80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 对应温度区间为 $[-6^\circ\text{C}, 0^\circ\text{C}]$ 和 $[2^\circ\text{C}, 4^\circ\text{C}]$, 相对湿度区间为 $[50\%, 60\%]$ 和 $[80\%, 100\%]$; CASE2 过程的温度范围为 $[2^\circ\text{C}, 4^\circ\text{C}]$, 相对湿度范围为 $[60\%, 70\%]$.

(2) CASE1 和 CASE2 过程, 外来源对天津 SIA 的平均贡献率分别为 62.3% 和 22.1%, 分别为区域传输主导和局地生成主导过程. 三维 SIA 浓度与风场显示, 两个过程 400 m 高度以下不同高度的传输路径基本保持一致, 外来源主要为北京和河北地区, 但不同风向导致两个过程不同阶段来向不完全相同. 两个过程本地排放对天津 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 的贡献分别为 $16.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $29.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 均高于对 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 贡献 ($8.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $25.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); 外来输送对 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 贡献分别为 $31.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $8.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 对 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 贡献为 $8.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $9.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 这表明 CASE1 本地生成和外来源输送贡献造成硝酸盐高于硫酸盐浓度, 而 CASE2 仅本地源导致硝酸盐浓度高于硫酸盐.

(3) 大气化学传输模式中液相、非均相和气相过程敏感性试验表明, 两个污染过程气相氧化反应

是无机气溶胶生成的首要来源, 贡献率分别为 48.9% 和 57.8%; 其次是非均相过程, 贡献率分别为 48.1% 和 42.2%. CASE1 过程中硫酸盐的主要来源是气相氧化, 贡献率为 86.5%, 但硝酸盐为非均相过程, 贡献率为 55.3%. CASE2 过程与之不同, 硫酸盐和硝酸盐的首要化学过程均为气相过程, 贡献率分别为 86.8%、53.0%. 持续性高湿环境 (RH2 > 60%) 有利于氮氧化物在气溶胶表面上的非均相反应. 相比之下, 液相过程对无机气溶胶的贡献小.

致谢: 感谢国家重大科技基础设施项目“地球系统数值模拟装置”提供支持.

参考文献:

- [1] Yang F, Tan J, Zhao Q, *et al.* Characteristics of PM_{2.5} speciation in representative megacities and across China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(11): 5207-5219.
- [2] Zhao Y, Duan L, Xing J, *et al.* Soil acidification in China: is controlling SO₂ emissions enough? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(21): 8021-8026.
- [3] Watson, J G. Visibility: science and regulation [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2002, **52**(6): 628-713.
- [4] Crumeyrolle S, Gomes L, Tulet P, *et al.* Increase of the aerosol hygroscopicity by cloud processing in a mesoscale convective system: a case study from the AMMA campaign [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(23): 6907-6924.
- [5] Dominici F, Wang Y, Correia A W, *et al.* Chemical composition of fine particulate matter and life expectancy: in 95 US counties between 2002 and 2007 [J]. *Epidemiology*, 2015, **26** (4): 556-564.
- [6] Dong X Y, Li J, Fu J S, *et al.* Inorganic aerosols responses to emission changes in Yangtze River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **481**: 522-532.
- [7] Li H Y, Cheng J, Zhang Q, *et al.* Rapid transition in winter aerosol composition in Beijing from 2014 to 2017: response to clean air actions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(17): 11485-11499.
- [8] Jo Y J, Lee H J, Jo H Y, *et al.* Changes in inorganic aerosol

- compositions over the Yellow Sea area from impact of Chinese emissions mitigation [J]. *Atmospheric Research*, 2020, **240**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.104948.
- [9] Wang S X, Xing J, Jang C, *et al.* Impact assessment of ammonia emissions on inorganic aerosols in East China using response surface modeling technique [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(21): 9293-9300.
- [10] Liu H J, Tian H Z, Zhang K, *et al.* Seasonal variation, formation mechanisms and potential sources of PM_{2.5} in two typical cities in the central plains urban agglomeration, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **657**: 657-670.
- [11] Li J, Du H Y, Wang Z F, *et al.* Rapid formation of a severe regional winter haze episode over a mega-city cluster on the North China Plain [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **223**: 605-615.
- [12] Zheng B, Zhang Q, Zhang Y, *et al.* Heterogeneous chemistry: a mechanism missing in current models to explain secondary inorganic aerosol formation during the January 2013 haze episode in North China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(4): 2031-2049.
- [13] Lu K D, Fuchs H, Hofzumahaus A, *et al.* Fast photochemistry in wintertime haze: consequences for pollution mitigation strategies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(18): 10676-10684.
- [14] Escorcia E N, Sjostedt S J, Abbatt J P D. Kinetics of N₂O₅ hydrolysis on secondary organic aerosol and mixed ammonium bisulfate - secondary organic aerosol particles [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**(50): 13113-13121.
- [15] Peters S J, Ewing G E. Reaction of NO₂ (g) with NaCl (100) [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1996, **100**(33): 14093-14102.
- [16] Zhao X J, Zhao P S, Xu J, *et al.* Analysis of a winter regional haze event and its formation mechanism in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(11): 5685-5696.
- [17] Huang R J, He Y, Duan J, *et al.* Contrasting sources and processes of particulate species in haze days with low and high relative humidity in wintertime Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, **20**(14): 9101-9114.
- [18] 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.
- [19] Li L, An J Y, Zhou M, *et al.* Source apportionment of fine particles and its chemical components over the Yangtze River Delta, China during a heavy haze pollution episode [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**: 415-429.
- [20] Yang Y R, Liu X G, Qu Y, *et al.* Formation mechanism of continuous extreme haze episodes in the megacity Beijing, China, in January 2013 [J]. *Atmospheric Research*, 2015, **155**: 192-203.
- [21] 谢放尖, 郑新梅, 窦焱焱, 等. 南京地区细颗粒物污染输送影响及潜在源区 [J]. *环境科学*, 2023, **44**(6): 3071-3079.
- Xie F J, Zheng X M, Dou T T, *et al.* Transport influence and potential sources of PM_{2.5} pollution for Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(6): 3071-3079.
- [22] Yarwood G, Wilson G, Morris R. Development of the CAMx particulate source apportionment technology (PSAT) -final report [R]. Environment International Corporation, 2005. 478-492.
- [23] Wagstrom K M, Pandis S N, Yarwood G, *et al.* Development and application of a computationally efficient particulate matter apportionment algorithm in a three-dimensional chemical transport model [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(22): 5650-5659.
- [24] Wu J B, Wang Z F, Wang Q, *et al.* Development of an on-line source-tagged model for sulfate, nitrate and ammonium: a modeling study for highly polluted periods in Shanghai, China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **221**: 168-179.
- [25] Wang X Q, Wei W, Cheng S Y, *et al.* Characteristics and classification of PM_{2.5} pollution episodes in Beijing from 2013 to 2015 [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **612**: 170-179.
- [26] Lu M M, Tang X, Wang Z F, *et al.* Investigating the transport mechanism of PM_{2.5} pollution during January 2014 in Wuhan, Central China [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2019, **36**(11): 1217-1234.
- [27] Wang L T, Wei Z, Wei W, *et al.* Source apportionment of PM_{2.5} in top polluted cities in Hebei, China using the CMAQ model [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **122**: 723-736.
- [28] Wang Y J, Li L, Chen C H, *et al.* Source apportionment of fine particulate matter during autumn haze episodes in Shanghai, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, **119**(4): 1903-1914.
- [29] Shen J Y, Zhao Q B, Cheng Z, *et al.* Insights into source origins and formation mechanisms of nitrate during winter haze episodes in the Yangtze River Delta [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **741**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140187.
- [30] 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.
- [31] 肖致美, 徐虹, 蔡子颖, 等. 2020年天津市两次重污染空气污染特征分析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3879-3888.
- Xiao Z M, Xu H, Cai Z Y, *et al.* Characterization of two heavy pollution episodes in Tianjin in 2020 [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3879-3888.
- [32] 元洁, 刘保双, 程渊, 等. 2017年1月天津市区 PM_{2.5} 化学组分特征及高时间分辨率来源解析研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(3): 1090-1101.
- Yuan J, Liu B S, Cheng Y, *et al.* Study on characteristics of PM_{2.5} and chemical components and source apportionment of high temporal resolution in January 2017 in Tianjin urban area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(3): 1090-1101.
- [33] Zhang W H, Peng X, Bi X H, *et al.* Source apportionment of PM_{2.5} using online and offline measurements of chemical components in Tianjin, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **244**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117942.
- [34] Peng X, Liu X X, Shi X R, *et al.* Source apportionment using receptor model based on aerosol mass spectra and 1 h resolution chemical dataset in Tianjin, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **198**: 387-397.
- [35] 牛宏宏, 王宝庆, 刘博薇, 等. 天津冬季 PM_{2.5} 中水溶性无机离子污染特征研究 [J]. *环境污染与防治*, 2019, **41**(5): 592-595.
- Niu H H, Wang B Q, Liu B W, *et al.* Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} during winter in Tianjin [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, **41**(5): 592-595.
- [36] 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.
- [37] Hao T Y, Cai Z Y, Chen S C, *et al.* Transport pathways and potential source regions of PM_{2.5} on the west coast of Bohai Bay during 2009-2018 [J]. *Atmosphere*, 2019, **10**(6), doi: 10.3390/atmos10060345.
- [38] 王自发, 谢付莹, 王喜全, 等. 嵌套网格空气质量预报模式系

- 统的发展与应用[J]. 大气科学, 2006, **30**(5): 778-790.
- Wang Z F, Xie F Y, Wang X Q, *et al.* Development and application of nested air quality prediction modeling system [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2006, **30**(5): 778-790.
- [39] 马琳, 魏巍, 张稳定, 等. 2016年秋季新乡市空气质量模式预报效果评估[J]. 中国环境监测, 2017, **33**(5): 89-94.
- Ma L, Wei W, Zhang W D, *et al.* Evaluation on air quality forecasting model in the fall of 2016 in Xinxiang City, Henan Province [J]. Environmental Monitoring in China, 2017, **33**(5): 89-94.
- [40] Walmsley J L, Wesely M L. Modification of coded parametrizations of surface resistances to gaseous dry deposition [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(7): 1181-1188.
- [41] Chang J S, Brost R A, Isaksen I S A, *et al.* A three-dimensional Eulerian acid deposition model: physical concepts and formation [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1987, **92**(D12): 14681-14700.
- [42] Zaveri R A, Peters L K. A new lumped structure photochemical mechanism for large-scale applications [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1999, **104**(D23): 30387-30415.
- [43] Nenes A, Pandis S N, Pilinis C. ISORROPIA: a new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols [J]. Aquatic Geochemistry, 1998, **4**(1): 123-152.
- [44] Li J, Wang Z, Zhuang G, *et al.* Mixing of Asian mineral dust with anthropogenic pollutants over East Asia: a model case study of a super-duststorm in March 2010 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12**(16): 7591-7607.
- [45] Skamarock W C, Klemp J B, Dudhia J, *et al.* A description of the advanced research WRF version 3 [R]. NCAR Technical Note NCAR/TN-475+STR, 2008, Mesoscale and Microscale Meteorology Division. National Center for Atmospheric Research. Boulder, 475.
- [46] Mlawer E J, Taubman S J, Brown P D, *et al.* Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1997, **102**(D14): 16663-16682.
- [47] Chou M D, Suarez M J. An efficient thermal infrared radiation parameterization for use in general circulation models [M]. Greenbelt: National Aeronautics and Space Administration, Goddard Space Flight Center, 1994.
- [48] Ek M B, Mitchell K E, Lin Y, *et al.* Implementation of Noah land surface model advances in the national centers for environmental prediction operational mesoscale Eta model [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003, **108**(D22), doi: 10.1029/2002JD003296.
- [49] Grell G A, Peckham S E, Schmitz R, *et al.* Fully coupled "online" chemistry within the WRF model [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(37): 6957-6976.
- [50] Janjić Z I. The step-mountain Eta coordinate model: further developments of the convection, viscous sublayer, and turbulence closure schemes [J]. Monthly Weather Review, 1994, **122**(5): 927-945.
- [51] Lin Y L, Farley R D, Orville H D. Bulk parameterization of the snow field in a cloud model [J]. Journal of Applied Meteorology and Climatology, 1983, **22**(6): 1065-1092.
- [52] Brasseur G P, Hauglustaine D A, Walters S, *et al.* MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers: 1. Model description [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998, **103**(D21): 28265-28289.
- [53] Hauglustaine D A, Brasseur G P, Walters S, *et al.* MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers: 2. Model results and evaluation [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998, **103**(D21): 28291-28335.
- [54] Janssens-Maenhout G, Crippa M, Guizzardi D, *et al.* HTAP_v2.2: a mosaic of regional and global emission grid maps for 2008 and 2010 to study hemispheric transport of air pollution [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(19): 11411-11432.
- [55] Randerson J T, Van Der Werf G R, Giglio L, *et al.* Global fire emissions database, version 4.1 (GFEDv4) [R]. Oak Ridge: ORNL Distributed Active Archive Center, 2017.
- [56] Van Der Werf G R, Randerson J T, Giglio L, *et al.* Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997-2009) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(23): 11707-11735.
- [57] Sindelarova K, Granier C, Bouarar I, *et al.* Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, **14**(17): 9317-9341.
- [58] Li J, Wang Z B, Akimoto H, *et al.* Near-ground ozone source attributions and outflow in central eastern China during MTX2006 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, **8**(24): 7335-7351.
- [59] 冯晓青. 代煤工程前后天津市冬季PM_{2.5}污染特征与来源对比研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- Feng X Q. In sight of pollution characteristics and sources comparison of PM_{2.5} before and after the coal replacing project in Tianjin wintertime [D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [60] Quan J N, Tie X, Zhang Q, *et al.* Characteristics of heavy aerosol pollution during the 2012-2013 winter in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2014, **88**: 83-89.
- [61] Ianniello A, Spataro F, Esposito G, *et al.* Occurrence of gas phase ammonia in the area of Beijing (China) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(19): 9487-9503.
- [62] Petetin H, Sciare J, Bressi M, *et al.* Assessing the ammonium nitrate formation regime in the Paris megacity and its representation in the CHIMERE model [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(16): 10419-10440.
- [63] Wang G H, Zhang R Y, Gomez M E, *et al.* Persistent sulfate formation from London fog to Chinese haze [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, **113**(48): 13630-13635.
- [64] Elshorbany Y F, Kurtenbach R, Wiesen P, *et al.* Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**(6): 2257-2273.
- [65] Sun Y L, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(10): 3148-3155.
- [66] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(16): 2935-2952.
- [67] Lin M Y, Oki T, Bengtsson M, *et al.* Long-range transport of acidifying substances in east Asia-part II: source-receptor relationships [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(24): 5956-5967.
- [68] Lu M M, Tang X, Feng Y C, *et al.* Nonlinear response of SIA to emission changes and chemical processes over eastern and central China during a heavy haze month [J]. Science of the Total Environment, 2021, **788**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147747.
- [69] Chen D, Liu Z Q, Fast J, *et al.* Simulations of sulfate-nitrate-ammonium (SNA) aerosols during the extreme haze events over northern China in October 2014 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(16): 10707-10724.

CONTENTS

Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} and O ₃ in Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Time Series Decomposition	YAO Qing, DING Jing, YANG Xu, <i>et al.</i> (2487)
Ozone Sensitivity Analysis in Urban Beijing Based on Random Forest	ZHOU Hong, WANG Ming, CHAI Wen-xuan, <i>et al.</i> (2497)
Prediction of Ozone Pollution in Sichuan Basin Based on Random Forest Model	YANG Xiao-tong, KANG Ping, WANG An-yi, <i>et al.</i> (2507)
Establishment and Effective Evaluation of Haikou Ozone Concentration Statistical Prediction Model	FU Chuan-bo, LIN Jian-xing, TANG Jia-xiang, <i>et al.</i> (2516)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Ozone Concentration and Health Benefit Assessment in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from 2015 to 2020	GAO Ran, LI Qin, CHE Fei, <i>et al.</i> (2525)
Water-soluble Inorganic Ion Content of PM _{2.5} and Its Change Characteristics in Urban Area of Beijing in 2022	CHEN Yuan-yuan, CUI Di, ZHAO Ze-xi, <i>et al.</i> (2537)
Pollution Characteristics, Source, and Health Risk Assessment of Metal Elements in PM _{2.5} Between Winter and Spring in Zhengzhou	TAO Jie, YAN Hui-jiao, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (2548)
Characteristics, Sources Apportionment, and Health Risks of PM _{2.5} -bound PAHs and Their Derivatives Before and After Heating in Zibo City	SUN Gang-li, WU Li-ping, XU Bo, <i>et al.</i> (2558)
Components Characteristic and Source Apportionment of Fine Particulate Matter in Transition Period of Heating Season in Xi'an with High Time Resolution	LI Meng-jin, ZHANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (2571)
Source and Cause Analysis of High Concentration of Inorganic Aerosol During Two Typical Pollution Processes in Winter over Tianjin	LU Miao-miao, HAN Su-qin, LIU Ke-xin, <i>et al.</i> (2581)
Spatial-temporal Variation and Spatial Differentiation Geographic Detection of PM _{2.5} Concentration in the Shandong Province Based on Spatial Scale Effect	XU Yong, WEI Meng-xin, ZOU Bin, <i>et al.</i> (2596)
Characteristics of VOCs Emissions and Ozone Formation Potential for Typical Chemicals Industry Sources in China	WU Ting, CUI Huan-wen, XIAO Xian-de, <i>et al.</i> (2613)
Formation Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources of Volatile Organic Compounds During an Air Pollution Episode in Autumn, Langfang	ZHANG Jing-qiao, LIU Zheng, DING Wen-wen, <i>et al.</i> (2622)
Scale Effects of Landscape Pattern on Impacts of River Water Quality: A Meta-analysis	WANG Yu-cang, DU Jing-jing, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2631)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter in Inflow Rivers of Baiyangdian Lake Water in Summer Flood Season	MENG Jia-jing, DOU Hong, CHEN Zhe, <i>et al.</i> (2640)
Analysis on Hydrochemical Evolution of Shallow Groundwater East of Yongding River in Fengtai District, Beijing	HU Yu-xin, ZHOU Rui-jing, SONG Wei, <i>et al.</i> (2651)
Hydrochemical Characteristics, Controlling Factors and Water Quality Evaluation of Shallow Groundwater in Tan-Lu Fault Zone (Anhui Section)	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (2665)
Effects of Pesticides Use on Pesticides Residues and Its Environmental Risk Assessment in Xingkai Lake (China)	WANG Wei-qing, XU Xiong, LIU Quan-zhen, <i>et al.</i> (2678)
Characteristics of Microorganisms and Antibiotic Resistance Genes of the Riparian Soil in the Lanzhou Section of the Yellow River	WEI Cheng-chen, WEI Feng-yi, XIA Hui, <i>et al.</i> (2686)
Analysis of the Spatiotemporal Distribution of Algal Blooms and Its Driving Factors in Chaohu Lake Based on Multi-source Datasets	JIN Xiao-long, DENG Xue-liang, DAI Rui, <i>et al.</i> (2694)
Characteristics of Epiphytic Bacterial Community on Submerged Macrophytes in Water Environment Supplemented with Reclaimed Water	HE Yun, LI Xue-mei, LI Hong-quan, <i>et al.</i> (2707)
Effects of Water Level Fluctuations and Vegetation Restoration on Soil Prokaryotic Microbial Community Structure in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	MEI Yu, HUANG Ping, WANG Peng, <i>et al.</i> (2715)
Bacterial Community Structure of Typical Lake Sediments in Yinchuan City and Its Response to Heavy Metals	MENG Jun-jie, LIU Shuang-yu, QIU Xiao-cong, <i>et al.</i> (2727)
Effect of Thermal Hydrolysis Pretreatment Time on Microbial Community Structure in Sludge Anaerobic Digestion System	ZHANG Han, ZHANG Han, WANG Jia-wei, <i>et al.</i> (2741)
Source Apportionment of Morphine in Wastewater	SHAO Xue-ting, ZHAO Yue-tong, JIANG Bing, <i>et al.</i> (2748)
Ecological Environment Dynamical Evaluation of Hutuo River Basin Using Remote Sensing	LI Yan-cui, YUAN Jin-guo, LIU Bo-han, <i>et al.</i> (2757)
Spatiotemporal Evolution and Influencing Factors of Ecosystem Service Value in the Yellow River Basin	WANG Yi-qi, SUN Xue-ying (2767)
Ecosystem Service Trade-off Synergy Strength and Spatial Pattern Optimization Based on Bayesian Network: A Case Study of the Fenhe River Basin	CAI Jin, WEI Xiao-jian, JIANG Ping, <i>et al.</i> (2780)
Spatial-temporal Evolution and Quantitative Attribution of Habitat Quality in Typical Karst Counties of Guizhou Plateau	LI Yue, FENG Xia, WU Lu-hua, <i>et al.</i> (2793)
Spatial-temporal Variation in NEP in Ecological Zoning on the Loess Plateau and Its Driving Factors from 2000 to 2021	ZHOU Yi-ting, YAN Jun-xia, LIU Ju, <i>et al.</i> (2806)
Land Change Simulation and Grassland Carbon Storage in the Loess Plateau Based on SSP-RCP Scenarios	CUI Xie, DONG Yan, ZHANG Lu-yin, <i>et al.</i> (2817)
Multi-scenario Simulation of Construction Land Expansion and Its Impact on Ecosystem Carbon Storage in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration	WU Ai-bin, CHEN Fu-guo, ZHAO Yan-xia, <i>et al.</i> (2828)
Effects of Land Use Change on Soil Aggregate Stability and Soil Aggregate Organic Carbon in Karst Area of Southwest China	JIANG Ke, JIA Ya-nan, YANG Yan, <i>et al.</i> (2840)
Integrated Analysis of Soil Organic Matter Molecular Composition Changes Under Different Land Uses	HUANG Shi-wei, ZHAO Yi-kai, ZHU Xin-yu, <i>et al.</i> (2848)
Prediction Spatial Distribution of Soil Organic Matter Based on Improved BP Neural Network with Optimized Sparrow Search Algorithm	HU Zhi-rui, ZHAO Wan-fu, SONG Yin-xian, <i>et al.</i> (2859)
Effects of Application of Different Organic Materials on Phosphorus Accumulation and Transformation in Vegetable Fields	SUN Kai, CUI Yu-tao, LI Shun-jin, <i>et al.</i> (2871)
Intensive Citrus Cultivation Suppresses Soil Phosphorus Cycling Microbial Activity	ZHOU Lian-hao, ZENG Quan-chao, MEI Tang-ying-ze, <i>et al.</i> (2881)
Effects of Controlled-release Blended Fertilizer on Crop Yield and Greenhouse Gas Emissions in Wheat-maize Rotation System	GAO Wei, WANG Xue-xia, XIE Jian-zhi, <i>et al.</i> (2891)
Effect of Biochar on NO ₃ ⁻ -N Transport in Loessial Soil and Its Simulation	BAI Yi-ru, LIU Xu, ZHANG Yu-han, <i>et al.</i> (2905)
Analysis and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil in China: A Meta-analysis	YANG Li, BAI Zong-xu, BO Wen-hao, <i>et al.</i> (2913)
Critical Review on Heavy Metal Contamination in Urban Soil and Surface Dust	WANG Xiao-yu, LIU En-feng, YANG Xiang-meng, <i>et al.</i> (2926)
Research Progress on Solidification and MICP Remediation of Soils in Heavy Metal Contaminated Site	CHEN Yue-ru, GAO Wen-yan, CHEN Hong-ren, <i>et al.</i> (2939)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metal in Coal Mine Area near the Yellow River in Shandong	DAI Wen-ting, ZHANG Hui, WU Xia, <i>et al.</i> (2952)
Heavy Metal Content and Risk Assessment of Sediments and Soils in the Juma River Basin	HAN Shuang-bao, YUAN Lei, ZHANG Qiu-xia, <i>et al.</i> (2962)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in the Yellow River Floodplain of Yinchuan City	YU Lu-jia, MA Hai-jun, WANG Cui-ping (2971)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of a City in Guangdong Province Based on Source Oriented and Monte Carlo Models	CHEN Lian, ZOU Zi-hang, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i> (2983)
Chemical Speciation, Influencing Factors, and Regression Model of Heavy Metals in Farmland of Typical Carbonate Area with High Geological Background, Southwest China	TANG Rui-ling, XU Jin-li, LIU Bin, <i>et al.</i> (2995)
Hg Content Characteristics and Safe Planting Zoning of Paddy Soil and Rice in Guizhou Province	WEI Mei-liu, ZHOU Lang, HUANG Yan-ling, <i>et al.</i> (3005)
Cadmium Phytoremediation Effect of Sweet Sorghum Assisted with Citric Acid on Typical Parent Soil in Southern China	LIU Meng-yu, LUO Xu-feng, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (3016)
Effects of Modified Distillers' Grains Biochar on Cadmium Forms in Purple Soil and Cadmium Uptake by Rice	XIAO Nai-chuan, WANG Zi-fang, YANG Wen-na, <i>et al.</i> (3027)
Effects of Biochar on Growth and Pollutant Accumulation of Lettuce in Soil Co-contaminated with Tetracycline and Copper	ZHENG Chen-ge, PEI Huan-huan, ZHANG Ya-shan, <i>et al.</i> (3037)
Effects of Vermicomposting on Compost Quality and Heavy Metals: A Meta-analysis	JIANG Ji-shao, HOU Rui, CUI Hui-lin, <i>et al.</i> (3047)
Advances in the Effects of Microplastics on Soil N ₂ O Emissions and Nitrogen Transformation	LIU Yi-ge, YANG An-qi, CHEN Shu-xin, <i>et al.</i> (3059)
Effects of Land Use Patterns on Soil Microplastic Pollution in the Luoshijiang Sub-watershed of Erhai Lake Basin	DAI Liu-yun, HOU Lei, WANG Hua, <i>et al.</i> (3069)
Characteristics of Microplastic Pollution in Sediment of Silty Coast in Culture Bay	SONG Ke-xin, HE Jin-cheng, LI Chang-hua, <i>et al.</i> (3078)
Effect of Polyethylene Microplastics on the Microbial Community of Saline Soils	WANG Zhi-chao, LI Zhe, LI Jia-chen, <i>et al.</i> (3088)
Characterization of Microplastic Surface Bacterial Community Structure and Prediction of Ecological Risk in Poyang Lake, China	YU Jin-li, ZHAO Jun-kai, LUO Si-qi, <i>et al.</i> (3098)
Energy-saving and Emission Reduction Path for Road Traffic in Key Coastal Cities of Guangdong, Fujian and Zhejiang	XU Yi-nuo, WENG Da-wei, WANG Shuo, <i>et al.</i> (3107)
Life Cycle Carbon Reduction Benefits of Electric Heavy-duty Truck to Replace Diesel Heavy-duty Truck	XU Yuan-yuan, GONG De-hong, HUANG Zheng-guang, <i>et al.</i> (3119)