

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.10

第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM_{2.5}垂直分布及输送 肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)

肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析 常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)

聊城市冬季 PM_{2.5}中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析 衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)

沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM_{2.5}和 PM₁₀排放因子及碳组分源谱 赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)

城市生活垃圾露天焚烧排放 PM_{2.5}中重金属污染特征及其暴露健康风险 程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)

某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估 王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)

南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制 邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)

广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性 李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)

郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)

基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数 梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)

北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱 方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)

民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响 卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)

利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性 王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)

镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能 魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)

长江源区大气降水化学特征及离子来源 汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)

连续极端降雨对东江流域水质影响分析 车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)

基于湖泊与出入湖水水质关联性研究:以鄱阳湖为例 黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)

金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征 刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)

太湖不同介质电导率时空变化特征 王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)

大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析 施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)

基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析 李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)

草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价 张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)

太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律 祁闻, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)

淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系 杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)

岩溶区不同土地利用地下水碳同位素地球化学特征及生态意义 任坤, 潘晓东, 曾浩, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)

岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应 杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)

巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析 唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)

δ-MnO₂/沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮 马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)

不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果 熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)

不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化 刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)

启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水 吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)

聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析 孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)

典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素 冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)

5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)

Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用 卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)

滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价 洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)

贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价 唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)

渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术 李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)

不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选 陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)

小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运 王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)

微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响 廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)

药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制 肖亮亮, 丁园 (4668)

磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征 张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)

生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征 黄福义, 周曙仡聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)

有机肥施用量对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响 邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)

灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响 周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)

柑橘/大蒜盖套作下土壤 CO₂ 排放及其效率对秸秆还田量的响应 游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)

增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响 张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)

O₃ 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟 徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)

2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征 潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)

《环境科学》征订启事 (4394) 《环境科学》征稿简则 (4449) 信息 (4584, 4593, 4653)

聊城市冬季 PM_{2.5} 中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析

衣雅男¹, 侯战方^{1,2*}, 孟静静^{1,2}, 燕丽³, 王心培⁴, 刘晓迪¹, 伏梦璇¹, 魏本杰¹

(1. 聊城大学环境与规划学院, 聊城 252000; 2. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061; 3. 生态环境部环境规划院, 北京 100012; 4. 华东师范大学地理科学学院, 地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200062)

摘要: 为探究聊城市冬季 PM_{2.5} 中水溶性物质的昼夜变化特征及其来源, 于 2017 年 1~2 月进行 PM_{2.5} 样品采集, 对其水溶性无机离子、乙二酸和左旋葡聚糖等水溶性化合物进行分析, 并采用主成分分析-多元线性回归模型 (PCA-MLR) 对其来源进行解析. 结果表明, 采样期间聊城市 PM_{2.5} 平均质量浓度为 (132.6 ± 65.4) μg·m⁻³, 是国家二级标准的 1.8 倍, 且夜晚 PM_{2.5} 的污染程度略高于白天. SNA (SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺) 是聊城市 PM_{2.5} 中最主要的水溶性离子, 在白天与夜晚占总离子的质量分数为 73.4% 和 77.1%, 说明聊城市冬季二次污染较严重. 白天与夜晚阴离子平衡当量比值 (AE/CE) 都小于 1, 说明 PM_{2.5} 呈碱性, 且夜晚 PM_{2.5} 的酸性比白天强. 无论在白天还是晚上, NH₄⁺ 的主要存在形态均为 NH₄HSO₄ 和 NH₄NO₃. 通过相关性分析, 证实了乙二酸是在液相中经酸催化的二次氧化反应形成的, 且受生物质燃烧的影响很强. 通过 PCA-MLR 模型分析可知, 聊城市冬季 PM_{2.5} 中的水溶性化合物主要来自机动车尾气及其二次氧化、生物质燃烧, 而受矿物粉尘与煤炭燃烧的影响较小.

关键词: 无机离子; 乙二酸; 左旋葡聚糖; PM_{2.5}; 聊城

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4319-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201903039

Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM_{2.5} During the Winter in Liaocheng City

YI Ya-nan¹, HOU Zhan-fang^{1,2*}, MENG Jing-jing^{1,2}, YAN Li³, WANG Xin-pei⁴, LIU Xiao-di¹, FU Meng-xuan¹, WEI Ben-jie¹

(1. School of Environment and Planning, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China; 2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China; 3. Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China; 4. Key Laboratory of Geographic Information Science, Ministry of Education, School of Geographic Sciences, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: To investigate the diurnal variations and sources of water-soluble compounds in Liaocheng City, PM_{2.5} samples were collected between January and February 2017. The PM_{2.5} samples were analyzed for the compositions, concentrations, and sources of water-soluble inorganic ions, oxalic acid, and levoglucosan. The sources of these chemical compound were investigated using principal component analysis (PCA) and multiple linear regression (MLR) modeling. The results showed that the mass concentrations of PM_{2.5} during the nighttime were higher than those during the daytime, and the average concentrations exceeded the National Ambient Air Quality Standard (GB 3095-2012) by more than 1.8 times. Moreover, atmospheric pollution was worse during the day than during the night. SNA (SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺) were the dominant species among the inorganic ions, the relative abundance of which with respect to the total concentrations of inorganic ions was 73.4% and 77.1% during the daytime and nighttime, respectively. The ratios of anion to cation equivalents (AE/CE) were less than one, suggesting that the PM_{2.5} was slightly alkaline, and the degree of acidity at night was stronger than during the day. The results of the correlation analyses suggested that aqueous-phase oxidation was the major formation pathway of oxalic acid, which is driven by acid-catalyzed oxidation. The oxalic acid was mainly influenced by biomass burning during the winter in Liaocheng City. The results of the PCA-MLR model suggested that water-soluble compounds in Liaocheng City were mostly from vehicular emissions and secondary oxidation, biomass burning, while the impacts of mineral dust and coal burning were relatively minor.

Key words: inorganic ions; oxalic acid; levoglucosan; PM_{2.5}; Liaocheng City

近年来, 以 PM_{2.5} 及光化学污染为特征的霾天气在我国已成为一种公害, 成为制约我国经济和社会可持续发展的重要因素之一^[1]. 水溶性化合物是 PM_{2.5} 的重要组分, 其浓度水平及化学组成不仅能直接影响大气气溶胶的吸湿性和酸碱性^[2, 3], 还能间接影响云凝结核的形成与二次气溶胶的形成机

收稿日期: 2019-03-05; 修订日期: 2019-04-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41505112, 41702373); 山东省自然科学基金项目 (BS2015HZ002); 黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金项目 (SKLLQG1504); 大学生创新创业项目 (CXCY2017046)

作者简介: 衣雅男 (1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: yiyanan6902@163.com

* 通信作者, E-mail: houzhanf@lcu.edu.cn

制^[4,5],进而改变大气气溶胶的光学特性及大气能见度,从而导致重污染天气和霾天气等大气污染事件的发生^[6].

大气中的水溶性化合物主要包括无机离子、二元羧酸和糖等化学物质^[7].无机离子是PM_{2.5}中浓度最高的一类水溶性组分,因其具有强吸湿性,能够在低于水的饱和蒸气压条件下形成雾滴,影响云凝结核(CCN)的形成及云的寿命,进而导致区域降水和地球-大气系统能量平衡的变化^[8-10].乙二酸是二元羧酸中分子量最小但浓度最高的二元羧酸,在总二元羧酸浓度的占比高达60%^[5].有研究表明,相对于一次排放源(如机动车尾气、煤炭燃烧与生物质燃烧等)而言,乙二酸主要是由气态有机前体物及长链二元羧酸(含碳数>2)经二次氧化反应产生的^[5,11,12].3D模式研究结果表明,全球范围内79%的乙二酸来自异戊二烯、单萜烯等生物源碳氢化合物的光化学氧化反应^[13].因此,乙二酸可用来表征大气气溶胶的老化程度^[14].左旋葡聚糖是植物纤维素燃烧的热解产物,在高于300℃条件下,经过转糖基作用、裂解等复杂的燃烧热解过程而形成的焦油状无水单糖^[11].在由生物质燃烧的烟羽中,左旋葡聚糖是浓度最高的一种脱水糖类化合物,其次为甘露聚糖和半乳糖^[15].基于外场监测^[16]及烟雾箱实验^[17,18]分析,结果表明左旋葡聚糖可与羟基自由基(·OH)在液相中发生氧化反应形成高分子量化合物.但是,相较于其他生物质燃烧的示踪物(如碳同位素与K⁺),左旋葡聚糖具有排放因子高、分析成本廉价、特异性好且化学稳定性强的优点^[19],因此被广泛作为生物质燃烧的重要分子指示物^[20].由此可以得出,研究PM_{2.5}中的水溶性化合物对于探讨我国大气污染特征、来源及其气候效应具有重要的实际意义与科学意义.

山东省是我国PM_{2.5}和气体污染物(SO₂、NO_x)排放浓度最高且重污染天气发生天数最多的省份之一^[21],而聊城市地处鲁西北内陆地区,是京津冀大气污染重要传输通道城市(“2+26”城市)之一,且其大气质量一直处于山东省末位,因此,聊城市大气污染问题已被广泛关注^[22-25].目前,关于聊城市PM_{2.5}污染特征及其来源的研究,主要集中于无机离子、碳质组分、无机元素、正构烷烃等化学组分方面,而关于聊城市PM_{2.5}中的水溶性有机物的研究尚不全面,尤其关于聊城市大气中乙二酸的研究还未见报道^[22-25].因此,本研究对聊城市2017年冬季PM_{2.5}中水溶性化合物的浓度水平及化学组成进行分析,运用阴阳离子平衡法及气溶胶无机模型(AIM-II)计算其酸碱度,并结合主成分分析-多

元线性回归模型(PCA-MLR)阐明聊城市冬季PM_{2.5}中水溶性化合物的来源,以为聊城市大气污染治理决策的制定提供理论依据,同时为“2+26”城市大气污染的联防联控提供基础数据及技术支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集

于2017年1~2月对聊城市PM_{2.5}进行为期25d的采集,所用采样仪器为中流量采样器(青岛崂山电子仪公司生产),流量为100 L·min⁻¹.采样点设在聊城大学4号实验楼楼顶(34.42°N,116.01°E),距地面约20 m.采样点周围无高大建筑物及明显污染源,可以客观反映聊城市的大气污染状况.PM_{2.5}样品采集分昼(08:00~19:50)和夜(20:00~次日07:50)进行,共采集50个样品以及2个环境空白样品.采样前,将所用滤膜置于450℃马弗炉中灼烧6 h,以去除吸附性有机污染物.在采样完成之后,将滤膜用铝箔纸封包并置于-20℃的冰箱中冷冻保存待分析.

1.2 无机离子、乙二酸与左旋葡聚糖分析

将1/4滤膜剪碎并置于样品瓶中,加入30 mL超纯水($R < 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$),在冰水浴下超声萃取4×15 min后,置于脱色摇床振荡1 h,然后用0.45 μm的水系过滤器过滤.所得到的滤液用离子色谱仪(Dionex, ICS-1100; Dionex, DX-80)分别提取10种水溶性离子,即阴离子(F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、乙二酸)和阳离子(NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺).水溶性阴离子采用IonPac ASRS-4抑制柱和IonPac AS11HC×250 mm分析柱,淋洗液为KOH,梯度淋洗.水溶性阳离子采用IonPac CSRS-4抑制柱和IonPac CS12A×250 mm分析柱,淋洗液为18 mmol·L⁻¹甲磺酸.对于左旋葡聚糖的分析,利用离子色谱仪与脉冲安培检测器联用的实验方法^[19,26].首先将1/4滤膜置于15 mL聚四氟乙烯材质的样品瓶中,加入10 mL浓度为20 mmol·L⁻¹的叠氮化钠溶液振荡60 min,然后用0.22 μm微孔尼龙滤膜过滤,最后经RP净化小柱(Dionex OnGuard II RP)后利用Dionex ICS-5000型离子色谱仪进行监测.左旋葡聚糖的检测限为1×10⁻⁸ mg·L⁻¹.在样品分析过程中,每分析10个样品插入一个标准样品,以确保仪器正常运行,每个样品分析两次,误差小于5%.

1.3 AIM-II模型

因为气溶胶的含水量(aerosol liquid water content, ALWC)及实际酸度(in-situ pH, pH_{is})不能通过实验的方式直接测出,所以本研究利用气溶胶无机模型(aerosol inorganic model, AIM-II)计算获

得 (<http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>). 该模式结合实际环境中的相对湿度与温度数据, 计算 SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+ - H^+ 平衡体系的组成与 LWC. 其中 pH_{is} 的计算公式如(1)所示:

$$\text{pH}_{\text{is}} = -\lg\alpha_{\text{H}^+} = -\lg(\gamma_{\text{H}^+} \times n_{\text{H}^+} \times 1000/V_a) \quad (1)$$

式中, α_{H^+} 为颗粒物液相表面 H^+ 的活性, 单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; γ_{H^+} 为 H^+ 的活性系数; n_{H^+} 为单位体积空气中自由 H^+ 的浓度, 单位为 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$; V_a 为单位体积环境大气中气溶胶液相表面的体积, 单位为 $\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$. 其中 γ_{H^+} 、 n_{H^+} 、 V_a 和 ALWC 可通过 AIM-II 模型直接获得.

1.4 PCA-MLR 模型

利用主成分分析 (principal component analysis, PCA) 方法对聊城市冬季水溶性化合物的来源进行识别, 再利用多元线性回归 (multiple linear regression, MLR) 方法确定不同污染源的贡献率^[27, 28]. MLR 模型的基本方程为:

$$Y = \sum_i m_i X_i + b \quad (2)$$

式中, Y 表示样品中的化学物质, X_i 为 PCA 分析得到的因子得分变量, m_i 和 b 为 MLR 的回归系数. 为便于直接比较各来源的贡献, 通常对因变量 Y 标准化之后进行计算.

$$Z = \sum_i B_i X_i \quad (3)$$

式中, B_i 为 MLR 的新回归系数. 源 i 的平均贡献率的计算公式为:

$$\text{平均贡献率} = \left(B_i / \sum B_i \right) \times 100\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 质量浓度与无机离子的昼夜变化特征

采样期间, 聊城市 PM_{2.5} 质量浓度变化范围为 40.6 ~ 342.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均质量浓度为 (132.6 ± 65.4) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (表 1), 是我国环境空气质量标准 (GB 3095-2012) 二级日均值标准 (75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的 1.8 倍. 以二级标准浓度限值对采样期间污染天气和清洁天气进行划分, 清洁天天数为 4 d, 仅占总天数的 8%. 白天 PM_{2.5} 的质量浓度 [(130.9 ± 63.8) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 与夜晚 [(134.4 ± 65.4) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$] 接近, 昼夜变化特征不显著 (t 检验, $P > 0.05$), 由于采样期间风速较小 (1.4 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) 且主导方向为弱偏南风, 大气扩散条件较差使得静稳天气较多, 从而导致 PM_{2.5} 浓度的积累. 聊城市作为京津冀大气污染传输通道 (“2 + 26” 城市) 重要城市之一, 其 PM_{2.5} 的质量浓度高于北京、太原、廊坊、菏泽, 但低于郑州和安阳 (表 2). 在中国空气质量在线监测分析的 366 个城市中, 聊城市 PM_{2.5} 的质量浓度在 2017-01-17 ~ 2017-02-10 期间高于其他 337 个城市 (<https://www.aqistudy.cn>). 与 2016 年同期相比, PM_{2.5} 的质量浓度同比增长了 25.7% (<https://www.aqistudy.cn>). 由此可知, 聊城市 PM_{2.5} 污染很严重, 且大气质量在逐年恶化.

由表 1 可知, 在白天无机离子的浓度由高到低的顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$, 离子总浓度占 PM_{2.5} 质量浓度的 48.4%; 在夜晚离子的浓度由高到低的顺序为

表 1 聊城市 PM_{2.5} 质量浓度及水溶性化合物的昼夜变化特征/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Diurnal variations in the mass concentrations of PM_{2.5} and water-soluble compounds in Liaocheng City/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

化学组分	白天 ($n=25$)	夜晚 ($n=25$)	平均 ($n=50$)
PM _{2.5}	130.9 ± 63.8	134.4 ± 65.4	132.6 ± 65.4
Cl ⁻	5.8 ± 2.1	7.4 ± 4.4	6.6 ± 3.5
NO ₃ ⁻	21.0 ± 14.5	25.1 ± 15.3	23.0 ± 14.9
SO ₄ ²⁻	17.5 ± 13.9	13.7 ± 10.1	15.6 ± 12.2
Na ⁺	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.3	1.1 ± 0.2
NH ₄ ⁺	11.5 ± 9.0	12.8 ± 9.0	12.2 ± 9.0
K ⁺	1.8 ± 0.8	2.5 ± 1.4	2.1 ± 1.2
Ca ²⁺	3.4 ± 2.4	1.4 ± 0.8	2.4 ± 2.1
Mg ²⁺	1.5 ± 0.4	0.3 ± 0.1	0.9 ± 0.7
pH _{is}	4.5 ± 0.6	3.0 ± 0.3	4.4 ± 1.5
LWC	44.2 ± 33.0	53.0 ± 28.2	48.6 ± 47.0
RH/%	39.0 ± 15.3	44.6 ± 16.4	42.7 ± 15.6
O ₃ × 10 ⁻⁹	65.2 ± 8.3	28.7 ± 20.1	47.0 ± 23.9
乙二酸/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	472.2 ± 281.9	314.7 ± 178.4	393.4 ± 246.7
左旋葡聚糖/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	284.3 ± 80.0	347.8 ± 152.4	316.1 ± 124.6
乙二酸/左旋葡聚糖	1.7 ± 0.6	0.9 ± 0.3	1.2 ± 0.6
NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻	1.3 ± 0.4	2.0 ± 0.6	1.6 ± 0.6

表 2 2017 年冬季聊城市 PM_{2.5} 质量浓度与同期其它城市的对比¹⁾Table 2 Comparison of mass concentrations of PM_{2.5} in Liaocheng City with other cities during winter, 2017

采样时间(年-月-日)	采样点	PM _{2.5} /μg·m ⁻³			
		白天	夜间	日均值	变化范围
2017-01-17 ~ 2017-02-10	北京	68.1 ± 79.7	88.4 ± 104.2	78.3 ± 92.4	5.9 ~ 428.6
2017-01-17 ~ 2017-02-10	廊坊	85.3 ± 85.7	108.6 ± 98.6	97.0 ± 92.2	10.1 ~ 344.8
2017-01-17 ~ 2017-02-10	太原	93.4 ± 73.3	111.2 ± 86.1	102.3 ± 79.6	18.8 ~ 390.5
2017-01-17 ~ 2017-02-10	菏泽	98.1 ± 42.7	120.2 ± 68.9	109.2 ± 57.8	25.3 ~ 330.2
2017-01-17 ~ 2017-02-10	郑州	140.5 ± 87.9	150.2 ± 96.8	145.3 ± 91.6	16.0 ~ 336.8
2017-01-17 ~ 2017-02-10	安阳	165.4 ± 107.9	178.5 ± 110.8	172.0 ± 108.4	33.7 ~ 418.5
2017-01-17 ~ 2017-02-10	聊城	130.9 ± 63.8	134.4 ± 65.4	132.6 ± 65.4	40.6 ~ 342.2
2016-01-17 ~ 2017-02-10	聊城	97.1 ± 33.4	113.8 ± 52.1	105.5 ± 44.1	34.6 ~ 211.8

1) 除本研究外的其他城市的 PM_{2.5} 质量浓度均来源于 PM_{2.5} 真气网(www.aqistudy.cn)

NO₃⁻ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > K⁺ > Ca²⁺ > Na⁺ > Mg²⁺, 离子总浓度占 PM_{2.5} 质量浓度的 47.0%. 其中, SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ (sulfate、nitrate 和 ammonium, SNA) 被称为二次无机离子, 可表征气溶胶的二次污染程度, 因为这 3 种离子分别是由 SO₂、NO_x 及 NH₃ 经过光化学氧化和气-固相分配而形成的^[6]. 在白天与夜晚, SNA 的浓度分别占离子总浓度的 73.4% 和 77.1%, 说明聊城市冬季二次污染较严重.

由表 1 与图 1 可知, NO₃⁻ 作为浓度最高的无机离子, 夜晚的浓度是白天的 1.2 倍. 颗粒态的 NO₃⁻ 首先是由 NO₂ 与 ·OH 在气相中发生光化学氧化反应, 再经非均相反应进入气溶胶相而形成的^[10]. 另外, 在气溶胶中, NO₃⁻ 主要是以 NH₄NO₃ 的形式存在, NH₄NO₃ 的热稳定性较差且挥发性较强^[29], 夜晚较低的气温条件有利于 NH₄NO₃ 浓度的累积, 导致 NO₃⁻ 的浓度呈昼低夜高的变化特征. NH₄⁺ 的浓度也呈昼低夜高的变化特征(表 1), 证明了上述论

证的正确性. SO₄²⁻ 主要是由 SO₂ 经液相氧化形成的, 且高温、高湿的环境有利于此反应的进行^[3,6]. 因此, 白天 SO₄²⁻ 的质量浓度与在离子总浓度的占比均高于夜晚(表 1 和图 1). Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 都来自于地壳源, 如建筑粉尘、道路扬尘等, 是矿物粉尘的示踪物^[30]. 由表 1 与图 1 可知, 在白天 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的浓度与相对含量均高于夜晚, 说明白天矿物粉尘对无机离子的贡献高于夜晚, 这可能与白天人类活动频繁产生较多的扬尘和建筑尘有关. 在夜晚 Cl⁻ 与 K⁺ 的浓度分别是白天的 1.4 倍和 1.3 倍(表 1). 有研究表明, Cl⁻ 和 K⁺ 主要来自海盐、矿物粉尘与生物质燃烧^[31]. 因为聊城市属于内陆城市, 所以 PM_{2.5} 的化学成分受海洋的影响极小. 由表 3 可知, 在白天与晚上, Cl⁻ 与 K⁺ 间的相关性很强(R² > 0.7, P < 0.01), 但二者和 Ca²⁺、Mg²⁺ 的相关性均很差(R² < 0.3). 由此可以得出, 聊城市 Cl⁻ 与 K⁺ 主要来自生物质燃烧, 由于夜晚取暖致使生物质燃烧排放源增多, 导致夜晚受生物质燃烧的影响更强.

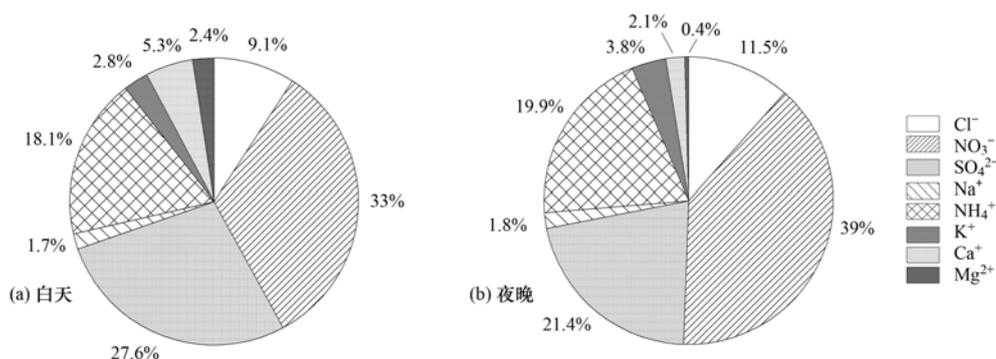


图 1 聊城市白天和夜晚无机离子占总离子的质量分数

Fig. 1 Comparison of the relative abundance of inorganic ions relative to the total concentration of ions during the daytime and nighttime in Liaocheng City

2.2 气溶胶酸碱度分析及 NH₄⁺ 存在形式

阴阳离子平衡常被用来推断 PM_{2.5} 的酸碱度^[32], 阴、阳离子电荷当量分别用 AE (anion equivalent)、CE (cation equivalent) 表示, 其公式分别如式(5)、(6)所示:

$$AE = \frac{Cl^-}{35.5} + \frac{NO_3^-}{62} + \frac{SO_4^{2-}}{48} \quad (5)$$

$$CE = \frac{Na^+}{23} + \frac{NH_4^+}{18} + \frac{K^+}{39} + \frac{Ca^{2+}}{20} + \frac{Mg^{2+}}{12} \quad (6)$$

如图 2 所示, 聊城市冬季白天与夜晚阴离子与

表 3 聊城市白天和夜晚各离子间的相关性

Table 3 Correlation analysis of inorganic ions during the daytime and nighttime in Liaocheng City

时间	化学物质	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
白天	Cl ⁻	1.00							
	NO ₃ ⁻	0.76 **	1.00						
	SO ₄ ²⁻	0.69 **	0.87 **	1.00					
	Na ⁺	0.53 **	0.47 *	0.48 *	1.00				
	NH ₄ ⁺	0.76 **	0.96 **	0.96 **	0.45 *	1.00			
	K ⁺	0.77 **	0.86 **	0.88 **	0.32	0.90 **	1.00		
	Ca ²⁺	-0.03	-0.08	-0.06	0.27	-0.17	-0.13	1.00	
	Mg ²⁺	-0.18	-0.31	-0.34	0.06	-0.42 *	-0.32	0.75 **	1.00
夜晚	Cl ⁻	1.00							
	NO ₃ ⁻	0.54 **	1.00						
	SO ₄ ²⁻	0.50 **	0.86 **	1.00					
	Na ⁺	0.43 *	0.37	0.39	1.00				
	NH ₄ ⁺	0.60 **	0.96 **	0.95 **	0.42 *	1.00			
	K ⁺	0.79 **	0.53 **	0.62 **	0.23	0.60 **	1.00		
	Ca ²⁺	0.04	-0.35	-0.44 *	0.04	-0.37	-0.24	1.00	
	Mg ²⁺	0.06	-0.32	-0.45 *	-0.05	-0.35	-0.20	0.90 **	1.00

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

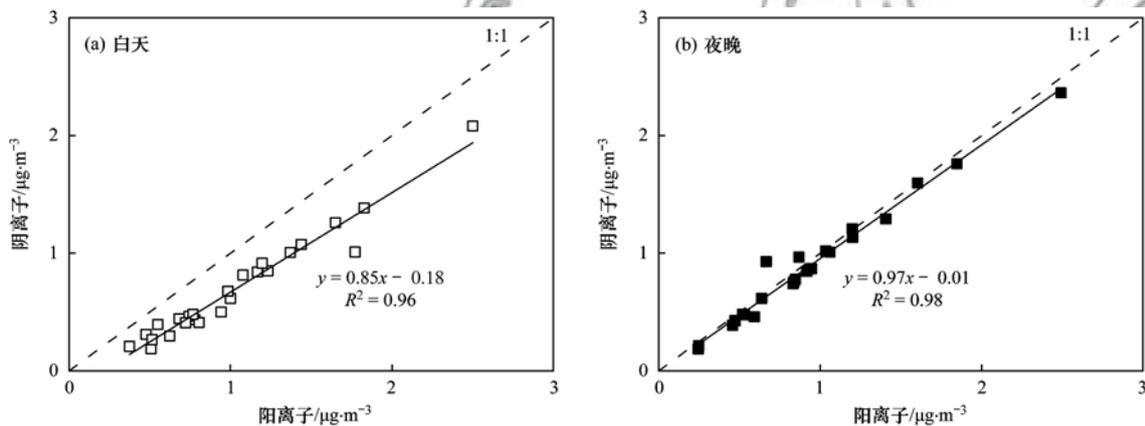


图 2 白天和夜晚阴离子与阳离子的相关性分析

Fig. 2 Correlation analysis of anion and cation equivalents during the daytime and nighttime

阳离子间均呈显著的相关性, 其相关系数(R^2)均大于 0.5. 白天与夜晚线性回归方程的斜率(AE/CE)都小于 1, 说明聊城市冬季 PM_{2.5} 呈弱碱性, 与部分城市地区的酸碱性相似(如济南^[29]、黄石^[33]和邯郸^[34]等), 但与高山地区相反(如黄山^[35]和华山^[36]等). 白天回归方程的斜率(0.85)小于夜晚(0.97), 表明夜晚 PM_{2.5} 的酸性比白天强. 由 AIM-II 模型的计算结果可知, 在白天与夜晚 PM_{2.5} 的 pH_{is} 分别为 4.5 ± 0.6 和 3.0 ± 0.3 (表 1), 进一步表明夜晚 PM_{2.5} 的酸性更强. 由表 1 可知, 白天 LWC 的浓度 [$(44.2 \pm 33.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] 低于夜晚 [$(53.0 \pm 28.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]. 在 AIM-II 模式中, LWC 是通过计算 SO₄²⁻-NO₃⁻-NH₄⁺-H⁺ 平衡体系的组成并结合相对湿度、温度得到的. 因为只有相对湿度高于 (NH₄)₂SO₄、NH₄HSO₄ 和 NH₄NO₃ 等具有吸湿性的化学物质时, LWC 才是存在的; 否则, LWC 是不存

在的^[37,38]. 例如, 在 25℃ 时, NH₄HSO₄ 的潮解点是 ~40%, (NH₄)₂SO₄ 的潮解点是 ~80%. 因此, 大气气溶胶的 LWC 是由相对湿度^[37]与具有吸湿性的无机离子^[38]共同决定的. 白天无机离子的总浓度 [$(63.6 \pm 38.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] 与夜晚 [$(64.3 \pm 36.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] 接近, 但白天的相对湿度 [$(39.0 \pm 15.3)\%$] 却低于夜晚 [$(44.6 \pm 16.4)\%$] (表 1). 因此, 聊城冬季的 LWC 呈昼低夜高的变化特征.

作为浓度最高的碱性离子, NH₄⁺ 在大气颗粒物中主要以 NH₄HSO₄、(NH₄)₂SO₄、NH₄Cl 和 NH₄NO₃ 的形式存在^[39]. 在本研究中, NH₄⁺ 与 SO₄²⁻、Cl⁻ 和 NO₃⁻ 间都呈较好的相关关系 ($R^2 > 0.5$, $P < 0.01$) (表 3). 但是, NH₄Cl 的挥发性强且热稳定性差, 加之 Cl⁻ 占离子总浓度的相对含量比 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 低得多 (图 1), 因此本研究认为聊城市冬季 PM_{2.5} 中的 NH₄⁺ 通过 NH₄HSO₄、(NH₄)₂SO₄

和 NH_4NO_3 这 3 种形式存在^[40]. 有研究表明^[33,36], 当 NH_4^+ 主要以 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在, 颗粒物中 NH_4^+ 的浓度可通过公式(7)计算得到; 当 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在, 颗粒物中 NH_4^+ 的可通过公式(8)来计算得到:

$$[\text{NH}_4^+] = (18/97) \times [\text{SO}_4^{2-}] + (18/62) \times [\text{NO}_3^-] \quad (7)$$

$$[\text{NH}_4^+] = (36/96) \times [\text{SO}_4^{2-}] + (18/62) \times [\text{NO}_3^-] \quad (8)$$

NH_4^+ 的实测浓度与计算浓度间的线性关系如图 3 所示. 在白天, 由式(7)与式(8)得到的 NH_4^+

的计算浓度与实测浓度的相关性均很强 ($R^2 = 0.98$), 但由式(7)得到的线性回归方程的斜率 ($b = 0.998$) 比式(8) ($b = 0.72$) 更接近于 1, 说明由式(7)计算出的 NH_4^+ 计算值比式(8)得到的值更接近于实测值. 由此可以得出, 聊城市白天 NH_4^+ 是以 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在. 在夜晚, 由式(7)得到的 NH_4^+ 的计算浓度与实测浓度的拟合斜率 ($b = 0.87$) 比后者的 ($b = 0.67$) 更接近于 1, 表明在夜晚 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的主要存在形式是 NH_4HSO_4 . 因此, 无论是白天还是夜晚, NH_4^+ 均是以 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在的.

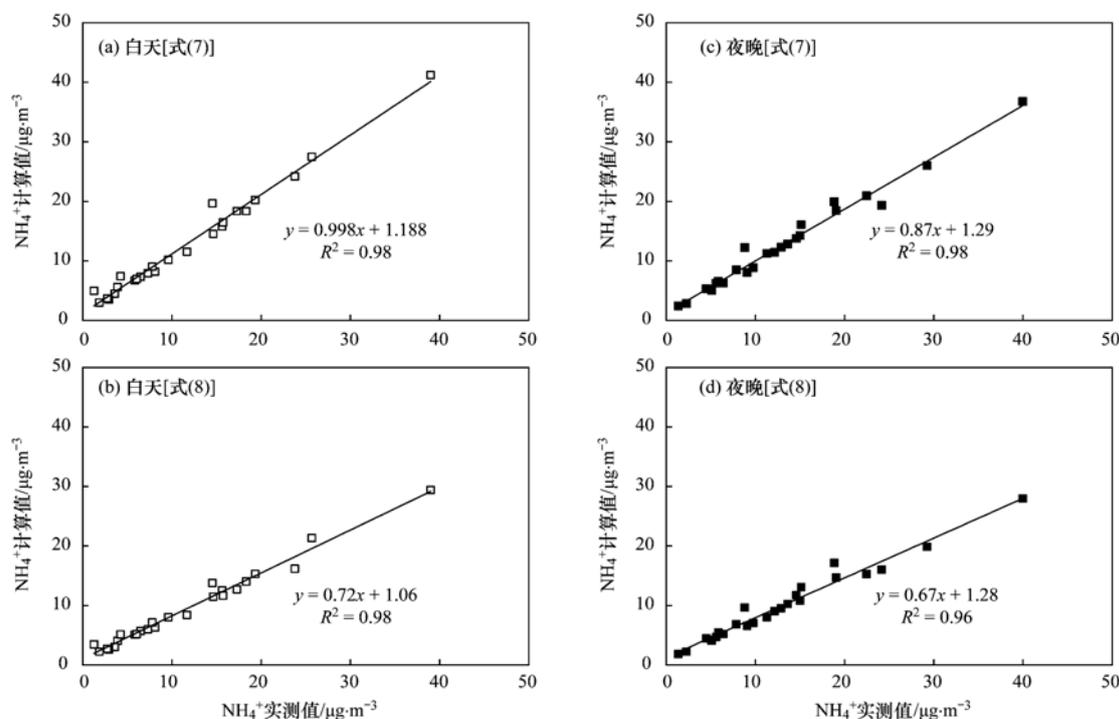


图 3 白天和夜晚 NH_4^+ 的实测浓度与计算浓度间的对比关系

Fig. 3 Comparison of calculated and measured concentrations of NH_4^+ during the daytime and nighttime

2.3 乙二酸与左旋葡聚糖的昼夜变化特征

如表 1 所示, 聊城市冬季乙二酸白天的浓度 $[(472.2 \pm 281.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ 是夜晚 $[(314.7 \pm 178.4) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ 的 1.5 倍, 昼夜差异明显 (t 检验, $P < 0.001$). 聊城市冬季乙二酸的平均浓度为 $(393.4 \pm 246.7) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 不仅高于冬季的海洋地区, 如西北太平洋 $[(97.4 \pm 74.1) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ ^[41] 和西北印度洋 $[(116 \pm 65) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ ^[42], 还高于高山地区, 如中国的黄山 $[(166 \pm 80) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ 和印度奈妮塔尔的喜马拉雅山 $(353 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[43]. 另外, 在全球范围内的城市地区中, 高于中国的青岛 $[(103.8 \pm 75.9) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ 、北京 $[(149 \pm 123) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ ^[12] 和蒙古国的乌兰巴托 $[(107 \pm 28) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ ^[44], 但远低于中国的西安 $[(1162 \pm$

$570) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ ^[45]、菏泽 $[(987 \pm 778) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ ^[46] 和印度的坎普尔 $(1375 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[11]. 由此可知, 在全球范围内, 聊城市冬季乙二酸的污染程度较严重.

大量研究表明, 乙二酸是由各种前体物(含碳数大于 2 的二元羧酸、 α -二羰基化合物与乙醛酸等)与氧化剂(如自由基、 O_3 等)在液相中经氧化反应形成的^[5,42,47,48]. 为了探究乙二酸的形成机制, 本研究对聊城市冬季白天与夜晚的乙二酸与 SO_4^{2-} 、LWC、 pH_{is} 和 O_3 间的相关性进行了分析(图 4). 由图 4(a)可知, 乙二酸与 SO_4^{2-} 均呈较强的相关性 ($R^2 > 0.7$), 证实了乙二酸的液相形成机制. 另外, 乙二酸与 LWC 间的相关性也较强[图 4(b)], 表明气溶胶 LWC 的升高有利于乙二酸的形成, 因为浓

度较高的 LWC 有利于乙二酸的水溶性半挥发有机前体物(如乙二醛、甲基乙二醛)由气相进入液相,从而生成乙二酸^[49]. Meng 等^[5]和 Wang 等^[50]的研究结果表明,酸性环境可以促进乙二酸及其前体物的生成. 因此,乙二酸与气溶胶的 pH_{is}呈较强的负相关性 $[R^2 > 0.5]$,图 4(c)]. 与其他城市地区^[51]和

高山地区相似^[5,52],乙二酸在白天与 O₃ 呈强相关性($R^2 = 0.65$),但在夜晚二者间的相关性很差 $[(R^2 = 0.01)]$,图 4(d)]. 这是因为在白天乙二酸的生成主要来自前体物与 O₃、·OH 的氧化反应,而在夜晚乙二酸是由前体物与 NO₃·、H₂O₂ 等氧化剂的氧化反应生成的^[51].

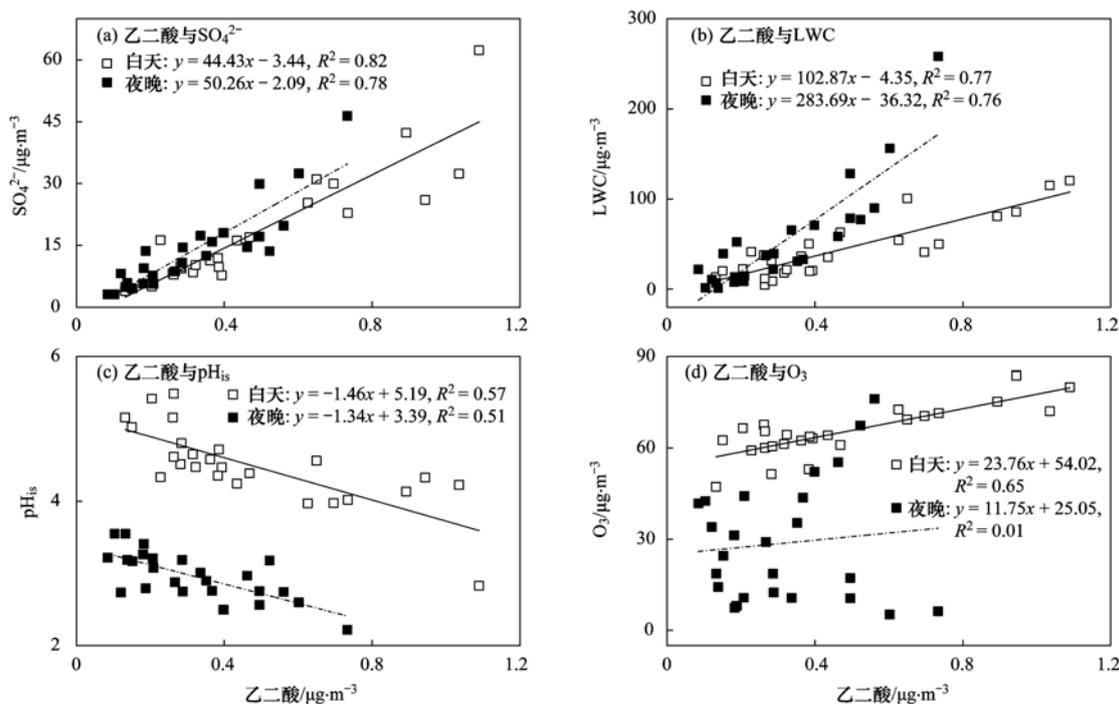


图 4 乙二酸与 SO₄²⁻、LWC、pH_{is}、O₃ 的相关性分析

Fig. 4 Correlation analysis of oxalic acid with SO₄²⁻, liquid water content (LWC), in-situ acidity of particles (pH_{is}), and O₃ during the daytime and nighttime

为研究乙二酸液相形成机制的影响因素,本文分析了乙二酸与环境温度、相对湿度的相关性. 理论上讲,由于亨利定律的控制,温度较低的环境条件有利于乙二酸的气相前体物(乙二醛和甲基乙二醛)进入液相,从而促进乙二酸的生成^[13]. 但是,有大量研究表明,温度的升高有利于乙二酸的生成及气溶胶的老化^[5,27,50]. 由图 5(a)可知,在整个采样期间,温度与乙二酸间的相关性很显著($R^2 > 0.6$),这是因为较高的温度能够促进乙二酸通过氧化反应形成^[5,27]. 通过多元线性回归分析可得到等式(9):

$$\text{pH}_{\text{is}} = 3.7\text{RH} + 0.23R_{\text{N/S}} - 2.2 \quad (9)$$

式中, RH 为相对湿度, $R_{\text{N/S}}$ 为 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 的量比 (mol/mol).

由式(9)可知,相对湿度的升高使得 pH_{is} 升高,即降低了气溶胶的实际酸度. 上述论述已证明,乙二酸是经酸催化反应形成的,乙二酸的浓度与 pH_{is} 间呈负相关性,所以较高的相对湿度不利于乙二酸的生成. 但是,相对湿度的升高能够升高 LWC 的

浓度^[53],而 LWC 的升高能够使乙二酸的气体前体物进入液相,致使更多乙二酸的生成. 因此,乙二酸与相对湿度间相关性很差($R^2 < 0.3$,图 5).

由表 1 可知,左旋葡聚糖在夜晚的浓度 $[(347.8 \pm 152.4) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ 是白天 $[(284.3 \pm 80.0) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}]$ 的 1.2 倍,这是因为夜间取暖使得生物质燃烧排放增多,加之大气稳定度较高且边界层降低导致的^[25]. 有大量研究表明,生物质燃烧可排放出醛类化合物(如乙二醛、甲基乙二醛等),再经光化学反应形成乙二酸^[46,53,54]. 因此,乙二酸与左旋葡聚糖间的相关性显著($R^2 > 0.7$,图 6),表明生物质燃烧是聊城市冬季乙二酸的重要来源之一. 另外,白天乙二酸与左旋葡聚糖间的比值是夜晚的 1.9 倍(表 1),与 Sorathia 等^[11]和孟静静等^[46]所得的结论是一致的,表明白天温度高且太阳辐射强的环境条件有利于生物质燃烧排放的前体物经光化学氧化反应生成乙二酸.

2.4 来源解析

为进一步分析聊城市冬季 PM_{2.5} 的来源,本研

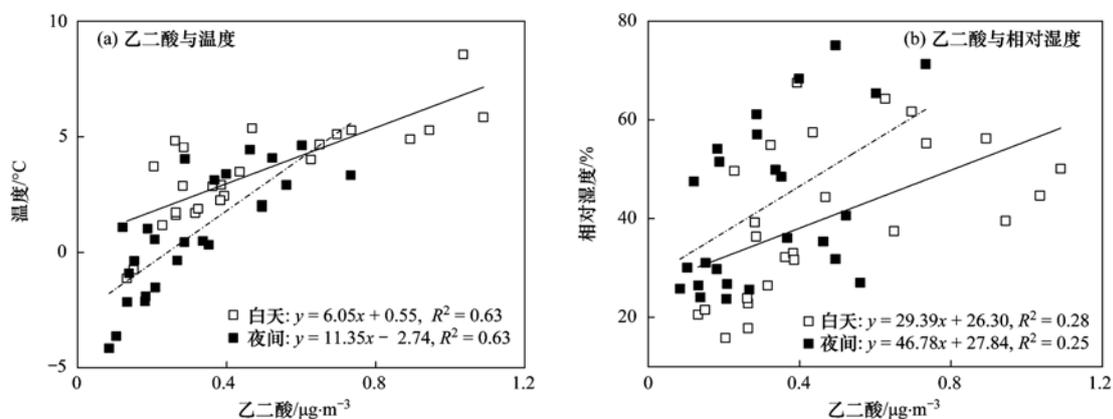


图 5 乙二酸与温度、相对湿度的相关性分析

Fig. 5 Correlation analysis of oxalic acid with temperature and relative humidity during the daytime and nighttime

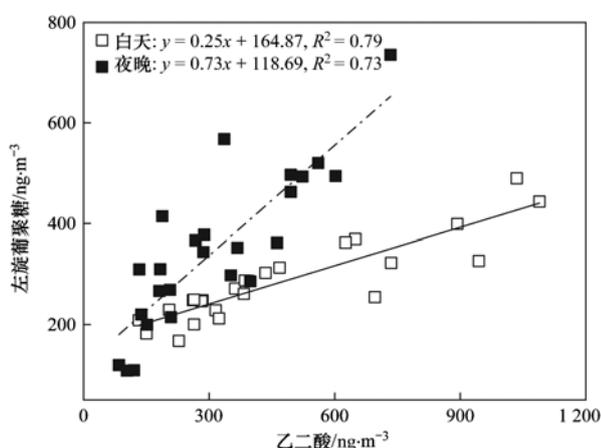


图 6 乙二酸与左旋葡聚糖的相关性分析

Fig. 6 Correlation analysis of oxalic acid with levoglucosan during the daytime and nighttime

究利用 PCA-MLR 模型进行分析, 其结果如表 4 所示. 经过筛选测试, 共提取 4 个主成分. 在第 1 主成分中, NO_3^- 、乙二酸与 NO_2 的载荷值较高 (>0.7). 城市大气中的 NO_3^- 与 NO_2 主要来自汽油车和柴油车的尾气排放^[55], 因此这 2 种物质被认为是机动车尾气的示踪物. 另外, 大气中 NO_3^- 和乙二酸主要是经二次氧化形成的, 所以第 1 主成分表征聊城市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 主要来自机动车尾气及其产生的前体物经二次氧化形成的二次污染源. 代表生物质燃烧源的 K^+ 、 Cl^- 和左旋葡聚糖在第 2 主成分中的载荷值较高, 表明生物质燃烧是聊城市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 的另一重要污染源. 在第 3 主成分中, Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的载荷值较高, 说明矿物粉尘是 $\text{PM}_{2.5}$ 的第 3 大污染源. 在城市大气中, SO_2 主要来自煤

表 4 聊城市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性化合物的 PCA-MLR 模型分析结果¹⁾Table 4 PCA-MLR model for water-soluble compounds in $\text{PM}_{2.5}$ during winter in Liaocheng City

化学物质	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4
K^+	0.07	0.86	0.32	0.24
Na^+	0.23	0.03	0.81	0.31
Ca^{2+}	0.15	0.21	0.94	0.27
Mg^{2+}	0.39	0.42	0.90	0.42
NH_4^+	0.52	0.07	0.16	0.36
SO_4^{2-}	0.32	0.23	0.06	0.85
NO_3^-	0.88	0.12	0.23	0.25
Cl^-	0.05	0.76	0.47	0.36
乙二酸	0.79	0.28	0.13	0.24
左旋葡聚糖	0.23	0.89	0.17	0.16
NO_2	0.91	0.16	0.28	0.41
SO_2	0.24	0.32	0.31	0.94
累积贡献方差/%	46.7	76.4	89.6	96.8
来源	机动车尾气 + 二次氧化	生物质燃烧	矿物粉尘	煤炭燃烧
贡献率/%	50.7	28.5	14.1	6.8

1) 黑体字表示绝对值大于 0.75 的数据

炭燃烧源^[29]. SO_2 、 SO_4^{2-} 与第 4 主成分的相关性很强, 说明煤炭燃烧对聊城市大气有一定的影响, 但这种影响不显著.

将表 4 中的因子得分变量作为自变量, 将化物质的总浓度作为因变量, 利用 SPSS 进行多元线性回归(MLR), 得到线性回归方程(10):

$$Z_1 = 0.768F_1 + 0.432F_2 + 0.213F_3 + 0.103F_4$$

$$(R^2 = 0.92) \quad (10)$$

式中, F_i 为源 i 的因子得分变量, 再利用式(4)求得最终源贡献率。

PCA-MLR 结果表明, 聊城市冬季 PM_{2.5} 中的水溶性化合物主要来自机动车尾气及其二次氧化和生物质燃烧, 贡献率分别为 50.7% 和 28.5%。矿物粉尘与煤炭燃烧对 PM_{2.5} 的影响较小, 其贡献率分别为 14.1% 和 6.8%。

3 结论

(1) 聊城市冬季 PM_{2.5} 的平均质量浓度是国家二级标准的 1.8 倍, 其中清洁天天数仅占总天数的 8%。SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 是聊城市冬季 PM_{2.5} 中主要的无机离子, 在白天与夜晚分别占总离子浓度的 73.4% 和 77.1%, 说明聊城市冬季二次污染较严重。仅 SO₄²⁻、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 呈昼高夜低的变化特征, 而 NO₃⁻、NH₄⁺、Cl⁻ 和 K⁺ 呈昼低夜高的变化特征。

(2) 阴阳离子平衡与 AIM-II 模型的计算结果表明, 夜晚 PM_{2.5} 的酸度比白天强。无论在白天还是在晚上, NH₄⁺ 均是以 NH₄HSO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在的。

(3) 由相关性分析可知, 乙二酸主要是在液相中经酸催化的二次氧化反应形成的, 含水量的升高有利于乙二酸的生成。乙二酸与左旋葡聚糖呈强相关性, 表明聊城市冬季 PM_{2.5} 中的乙二酸主要受生物质燃烧的影响。

(4) 由 PCA-MLR 模型分析结果可知, 聊城市冬季 PM_{2.5} 中的水溶性化合物主要来自机动车尾气及其二次氧化和生物质燃烧, 贡献率分别为 50.7% 和 28.5%。矿物粉尘与煤炭燃烧对 PM_{2.5} 的影响相对较小, 其贡献率分别仅为 14.1% 和 6.8%。

参考文献:

- [1] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [2] Gioda A, Reyes-Rodríguez G J, Santos-Figueroa G, *et al.* Speciation of water-soluble inorganic, organic, and total nitrogen in a background marine environment: cloud water, rainwater, and aerosol particles [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2011, **116**(D05): D05203.
- [3] Kundu S, Kawamura K, Andreae T W, *et al.* Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2010, **41**(1): 118-133.
- [4] Liu Z R, Xie Y Z, Hu B, *et al.* Size-resolved aerosol water-soluble ions during the summer and winter seasons in Beijing: formation mechanisms of secondary inorganic aerosols [J]. *Chemosphere*, 2017, **183**: 119-131.
- [5] Meng J J, Wang G H, Hou Z F, *et al.* Molecular distribution and stable carbon isotopic compositions of dicarboxylic acids and related SOA from biogenic sources in the summertime atmosphere of Mt. Tai in the North China Plain[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(20): 15069-15086.
- [6] Wang G H, Zhang F, Peng J F, *et al.* Particle acidity and sulfate production during severe haze events in China cannot be reliably inferred by assuming a mixture of inorganic salts [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(14): 10123-10132.
- [7] Agarwal S, Aggarwal S G, Okuzawa K, *et al.* Size distributions of dicarboxylic acids, ketoacids, α -dicarbonyls, sugars, WSOC, OC, EC and inorganic ions in atmospheric particles over Northern Japan: implication for long-range transport of Siberian biomass burning and East Asian polluted aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(13): 5839-5858.
- [8] Huang X J, Liu Z R, Zhang J K, *et al.* Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **168**: 70-79.
- [9] Li X R, Wang L L, Ji D S, *et al.* Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions in the Jing-Jin-Ji urban agglomeration: spatial/temporal variability, size distribution and sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 250-259.
- [10] Zhang R Y, Wang G H, Guo S, *et al.* Formation of urban fine particulate matter [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(10): 3803-3855.
- [11] Sorathia F, Rajput P, Gupta T. Dicarboxylic acids and levoglucosan in aerosols from Indo-Gangetic Plain: inferences from day night variability during wintertime [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **624**: 451-460.
- [12] Zhao W Y, Kawamura K, Yue S Y, *et al.* Molecular distribution and compound-specific stable carbon isotopic composition of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls in PM_{2.5} from Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(4): 2749-2767.
- [13] Myriokefalitakis S, Tsigaridis K, Mihalopoulos N, *et al.* In-cloud oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(12): 5761-5782.
- [14] Ren Y Q, Li H, Meng F, *et al.* Impact of emission controls on air quality in Beijing during the 2015 China Victory Day Parade: implication from organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **198**: 207-214.
- [15] Fine P M, Cass G R, Simoneit B R T. Organic compounds in biomass smoke from residential wood combustion: emissions characterization at a continental scale [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, **107**(D21): 8349.
- [16] Mochida M, Kawamura K, Fu P Q, *et al.* Seasonal variation of levoglucosan in aerosols over the western North Pacific and its assessment as a biomass-burning tracer [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(29): 3511-3518.
- [17] Hoffmann D, Tilgner A, Iinuma Y, *et al.* Atmospheric stability of levoglucosan: a detailed laboratory and modeling study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(2): 694-699.
- [18] Hennigan C J, Sullivan A P, Collett Jr J L, *et al.* Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals [J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, **37**(9): L09806.
- [19] 黄绪, 郭云霞, 刘剑斌, 等. 柳州大气 PM_{2.5} 中糖类物质的分布特征与指示意义 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(3): 838-843.

- Huang X, Guo Y X, Liu J B, *et al.* The distribution characteristics and implications of carbohydrates in the PM_{2.5} of Liuzhou[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(3): 838-843.
- [20] Hu Q H, Xie Z Q, Wang X M, *et al.* Monocarboxylic and dicarboxylic acids over oceans from the East China Sea to the Arctic Ocean: roles of ocean emissions, continental input and secondary formation [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **640-641**: 284-292.
- [21] Larsen R K, Baker J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(9): 1873-1881.
- [22] Zhang J M, Yang L X, Chen J M, *et al.* Influence of fireworks displays on the chemical characteristics of PM_{2.5} in rural and suburban areas in Central and East China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **578**: 476-484.
- [23] 张敬巧, 吴亚君, 张萌, 等. 聊城冬季一重污染过程 PM_{2.5} 污染特征及成因分析 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4026-4033.
- Zhang J Q, Wu Y J, Zhang M, *et al.* PM_{2.5} pollution characterization and cause analysis of a winter heavy pollution event, Liaocheng City [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4026-4033.
- [24] 张敬巧, 王淑兰, 罗达通, 等. 聊城市冬季 PM_{2.5} 及水溶性离子污染特征及来源分析 [J]. *环境科学研究*, 2018, **31**(10): 1712-1718.
- Zhang J Q, Wang S L, Luo D T, *et al.* Characterization and source analysis of PM_{2.5} and water-soluble ions during winter in Liaocheng City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(10): 1712-1718.
- [25] 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 等. 聊城市冬季 PM_{2.5} 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(2): 548-557.
- Liu X D, Meng J J, Hou Z F, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of *n*-alkanes and saccharides in PM_{2.5} during the winter in Liaocheng City [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(2): 548-557.
- [26] 齐伟红, 刁谱, 吕怡兵, 等. 离子色谱快速测定大气颗粒物 (PM_{2.5}、PM₁₀) 中的三种脱水聚糖 [J]. *环境化学*, 2016, **35**(12): 2521-2527.
- Qi W H, Dao X, Lv Y B, *et al.* Rapid determination of three dehydration lycans in atmospheric particulate matter (PM_{2.5}, PM₁₀) by ion chromatography [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(12): 2521-2527.
- [27] Meng J J, Wang G H, Li J J, *et al.* Seasonal characteristics of oxalic acid and related SOA in the free troposphere of Mt. Hua, central China: implications for sources and formation mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **493**: 1088-1097.
- [28] Cao G L, Zhang X Y, Gong S L, *et al.* Emission inventories of primary particles and pollutant gases for China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, **56**(8): 781-788.
- [29] 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 等. 济南市夏、冬季 PM_{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4014-4025.
- Liu X D, Meng J J, Hou Z F, *et al.* Analysis of seasonal variations in chemical characteristics and sources of PM_{2.5} during summer and winter in Ji'nan City [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4014-4025.
- [30] 赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 等. 郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(11): 4866-4875.
- Zhao Q Y, Jiang N, Yan Q S, *et al.* Size distribution characteristics of water-soluble inorganic ions during summer and autumn in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 4866-4875.
- [31] Andreae M O. Soot carbon and excess fine potassium: long-range transport of combustion-derived aerosols [J]. *Science*, 1983, **220**(4602): 1148-1151.
- [32] 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.
- [33] Liu H X, Zheng J R, Qu C K, *et al.* Characteristics and source analysis of water-soluble inorganic ions in PM₁₀ in a typical mining city, central China [J]. *Atmosphere*, 2017, **8**(4): 74.
- [34] Meng C C, Wang L T, Zhang F F, *et al.* Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Handan City, Hebei province, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **171**: 133-146.
- [35] Li L, Yin Y, Kong S F, *et al.* Altitudinal effect to the size distribution of water soluble inorganic ions in PM at Huangshan, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**: 242-252.
- [36] 曹聪, 王格慧, 吴灿, 等. 华山地区 PM_{2.5} 中无机离子垂直分布特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1473-1483.
- Cao C, Wang G H, Wu C, *et al.* Vertical distributional characteristics of inorganic ions of PM_{2.5} at Mt. Huashan, inland China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1473-1483.
- [37] Clegg S L, Brimblecombe P, Wexler A S. Thermodynamic model of the system H⁺-NH₄⁺-SO₄²⁻-NO₃⁻-H₂O at tropospheric temperatures [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, **102**(12): 2137-2154.
- [38] Fountoukis C, Nenes A. ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K⁺-Ca²⁺-Mg²⁺-NH₄⁺-Na⁺-SO₄²⁻-NO₃⁻-Cl⁻-H₂O aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(17): 4639-4659.
- [39] Zhang R, Jing J, Tao J, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(14): 7053-7074.
- [40] 张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 泉州市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子季节变化特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4044-4053.
- Zhang Y F, Yu R L, Hu G R, *et al.* Seasonal variation and source apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} in Quanzhou City [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4044-4053.
- [41] Gowda D, Kawamura K. Seasonal variations of low molecular weight hydroxy-dicarboxylic acids and oxaloacetic acid in remote marine aerosols from Chichijima island in the western north Pacific (December 2010-November 2011) [J]. *Atmospheric Research*, 2018, **204**: 128-135.
- [42] Bikkina S, Kawamura K, Sarin M. Secondary organic aerosol formation over coastal ocean: inferences from atmospheric water-soluble low molecular weight organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(8): 4347-4357.
- [43] Hegde P, Kawamura K. Seasonal variations of water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and α -dicarbonyls in central Himalayan aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(14): 6645-6665.
- [44] Jung J, Tsatsral B, Kim Y J, *et al.* Organic and inorganic

- aerosol compositions in Ulaanbaatar, Mongolia, during the cold winter of 2007 to 2008: dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and α -dicarbonyls[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, **115**(D22): D22203.
- [45] Cheng C L, Wang G H, Zhou B H, *et al.* Comparison of dicarboxylic acids and related compounds in aerosol samples collected in Xi'an, China during haze and clean periods[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **81**: 443-449.
- [46] 孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 等. 菏泽市冬季 PM_{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(11): 4876-4884.
- Meng J J, Liu X D, Hou Z F, *et al.* Diurnal variation of dicarboxylic acids and related SOA in PM_{2.5} from Heze City in winter[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 4876-4884.
- [47] Fu P Q, Kawamura K, Chen J, *et al.* Secondary production of organic aerosols from biogenic VOCs over Mt. Fuji, Japan[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(15): 8491-8497.
- [48] Pavuluri C M, Kawamura K. Enrichment of ¹³C in diacids and related compounds during photochemical processing of aqueous aerosols: new proxy for organic aerosols aging[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 36467.
- [49] Deshmukh D K, Kawamura K, Deb M K, *et al.* Sources and formation processes of water-soluble dicarboxylic acids, ω -oxocarboxylic acids, α -dicarbonyls, and major ions in summer aerosols from eastern central India[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2017, **122**(6): 3630-3652.
- [50] Wang J Y, Wang G H, Gao J, *et al.* Concentrations and stable carbon isotope compositions of oxalic acid and related SOA in Beijing before, during, and after the 2014 APEC [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(2): 981-992.
- [51] He N N, Kawamura K, Okuzawa K, *et al.* Diurnal and temporal variations of water-soluble dicarboxylic acids and related compounds in aerosols from the northern vicinity of Beijing: implication for photochemical aging during atmospheric transport [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **499**: 154-165.
- [52] Mochizuki T, Kawamura K, Miyazaki Y, *et al.* Secondary formation of oxalic acid and related organic species from biogenic sources in a larch forest at the northern slope of Mt. Fuji[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **166**: 255-262.
- [53] Kawamura K, Okuzawa K, Aggarwal S G, *et al.* Determination of gaseous and particulate carbonyls (glycolaldehyde, hydroxyacetone, glyoxal, methylglyoxal, nonanal and decanal) in the atmosphere at Mt. Tai [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(10): 5369-5380.
- [54] Kawamura K, Tachibana E, Okuzawa K, *et al.* High abundances of water-soluble dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in the mountaintop aerosols over the North China Plain during wheat burning season [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(16): 8285-8302.
- [55] Wang G, Kawamura K, Xie M, *et al.* Size-distributions of *n*-alkanes, PAHs and hopanes and their sources in the urban, mountain and marine atmospheres over East Asia [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(22): 8869-8882.

CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM _{2.5} During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH ₄ ⁺ -N by Using δ-MnO ₂ Coated Zeolite	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PNA Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	Ji Xiao-qing, Qi Ze-kun, Qian Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (<i>Triticum aestivum</i>)	LIAO Yuan-chen, Nazgul-Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO ₂ Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)