

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.12

第40卷 第12期

目次(卷终)

研究报告

- 京津冀秋冬季 PM_{2.5} 污染概况和预报结果评估 朱媛媛, 高愈霄, 刘冰, 王晓彦, 朱莉莉, 许荣, 汪巍, 丁俊男, 李健军, 段小丽 (5191)
- 2016 ~ 2017 年采暖期华北平原东部 PM_{2.5} 组分特征及来源解析 张逸琴, 王杰, 高健, 徐仲均, 车飞, 马彤, 杨艳, 刘素, 闫璐璐 (5202)
- 霾不同发展阶段下污染气体和水溶性离子变化特征分析 王振彬, 刘安康, 卢文, 杨晓旻, 王红磊, 陈魁, 夏丽 (5213)
- 上海郊区家庭妇女 PM_{2.5} 重金属组分暴露水平、来源与健康风险 罗燃燃, 戴海夏, 张蕴晖, 乔利平, 马英歌, 周敏, 夏斌, 朱清扬, 赵迎亚, 黄成 (5224)
- 固定污染源可凝结颗粒物测量方法 蒋靖坤, 邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 郝吉明 (5234)
- 家具企业挥发性有机物排放特征及其环境影响 张嘉妮, 曾春玲, 刘锐源, 姚懿娟, 柯云婷, 范丽雅, 叶代启 (5240)
- 抗生素企业 VOCs 排放清单及影响范围模拟 竹涛, 吕怡蓉, 边文璟, 牛文凤, 袁前程, 段二红, 于洋, 林军 (5250)
- 新乡市机动车排放对道路灰尘中重金属与多环芳烃污染的影响 李琦路, 吴锦涛, 张颖, 孙玉静, 乔泓钦, 张子伟, 裴梦园, 张孟琼, 任明浩 (5258)
- 成都市道路积尘中全氟化合物的污染特征及暴露风险评估 方淑红, 朱和祥, 叶芝祥, 印红玲, 孙静 (5265)
- 祁连山北坡中段降水稳定同位素特征及水汽来源分析 张百娟, 李宗省, 王昱, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 桂娟 (5272)
- 长江南京段水源水中抗生素的赋存特征与风险评估 封梦娟, 张芹, 宋宁慧, 卜元卿, 杨正标, 刘艳华, 郭瑞昕, 陈建秋, 张圣虎 (5286)
- 夏秋季混凝剂对复合锰氧化膜去除地表水中氨氮和锰的影响 程丽杰, 黄廷林, 程亚, 张莎莎, 阮昭意, 卢磊 (5294)
- 浙江省 H 市供水系统消毒副产物及其健康风险评价 刘俊萍, 于建全, 李青松, 马晓雁, 杨玉龙, 贾佳 (5302)
- 三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征 陈昭宇, 李思悦 (5309)
- 川西高原河流水体 CDOM 的光化学降解特性 刘堰杨, 孙辉, 刘琛, 王小沁 (5318)
- 三峡库区典型紫色土小流域径流及氮磷流失特征 曹瑞霞, 刘京, 邓开开, 先宇, 王伟, 方芳, 欧阳文娟, 郭劲松 (5330)
- 九龙江流域河流磷输出对土地利用模式及水文状况的响应 黄亚玲, 唐莉, 黄金良, 肖才荣 (5340)
- 不同尺度土地利用方式对鄱阳湖湿地水质的影响 方娜, 刘玲玲, 游清徽, 田娜, 吴燕平, 阳文静 (5348)
- 太湖草藻型湖区磷赋存特征及其环境意义 耿雪, 文帅龙, 孙培荣, 徐楚天, 李大鹏, 黄勇 (5358)
- 太湖竺山湾沉积物碳氮磷分布特征与污染评价 方家琪, 祁闯, 张新厚, 韩睿明, 黄和笑, 王卓森, 王国祥 (5367)
- 降雨强度对洱海流域凤羽河氮磷排放的影响 李晓虹, 雷秋良, 周脚根, 张亦涛, 李影, 胡万里, 武淑霞, 翟丽梅, 王洪媛, 刘宏斌 (5375)
- 外源 Ca²⁺ 和 K⁺ 作用下河口区碱蓬水质净化效果和耐盐碱提高机制 吴丹, 孙萍, 陈广琳, 陈友媛, 彭昌盛 (5384)
- 泽泻 (*Alisma orientale*) 对全氟化合物的吸收和传输特征-浓度的影响 王团团, 李贝贝, 王赛, 华佩, 陈军, 应光国 (5394)
- 复合人工湿地中反硝化除磷作用的发生及其稳定性 刘冰, 郑煜铭, 李清飞, 赵承美, 魏巍, 张凯 (5401)
- 铅、镉和铜改性沸石添加控制底泥磷释放的对比 刘婷, 赵钰颖, 林建伟, 詹艳慧, 秦琴 (5411)
- 生物炭结构性对氨氮的吸附特性影响 陈梅, 王芳, 张德俐, 易维明 (5421)
- 溶解氧对悬浮与附着生长系统短程硝化反应的影响机制 王嗣禹, 刘灵婕, 王芬, 季民 (5430)
- 间歇恒定/梯度曝气对 SNAD 工艺启动的影响 李冬, 刘志成, 徐贵达, 李帅, 张杰 (5438)
- 共基质模式下铁盐脱氮反应器的运行性能及微生物学特征 王茹, 刘梦瑜, 刘冰茵, 赵治国, 袁林江 (5446)
- 阶梯曝气对城市污水好氧颗粒污泥系统的影响 李冬, 魏子清, 劳会妹, 李帅, 张杰 (5456)
- 酵母菌降解胞外聚合物提升剩余活性污泥的脱水性能 俞心怡, 向金豪, 刘英, 龚天翼, 张彬辉, 吕文洲 (5465)
- 基于 GEE 的 1998 ~ 2018 年京津冀土地利用变化对生态系统服务价值的影响 娄佩卿, 付波霖, 林星辰, 闭璐, 马瑞雪, 唐廷元 (5473)
- 基于 MDS 与 TOPSIS 模型的滨海滩涂围垦区土壤质量评价 解雪峰, 濮励杰, 朱明, 吴涛, 许艳 (5484)
- 淹水增加对闽江河口淡水潮汐湿地孔隙水地球化学特征及 CO₂ 和 CH₄ 排放通量的影响 李敬, 黄佳芳, 罗敏, 刘育秀, 谭季, 朱爱菊, 王声钰, 仝川 (5493)
- 养殖塘 CH₄ 排放特征及其影响因素 王娇, 肖薇, 张秀芳, 张弥, 张文庆, 刘强, 陈争, 董保华, 李旭辉 (5503)
- 施肥对高梁地土壤呼吸及其温度敏感性的影响 严俊霞, 张媛, 焦晓燕 (5515)
- 高硒高镉区土地安全区划方法 王锐, 侯宛苓, 李雨潼, 余涛, 陈娟 (5524)
- 不同配比复合材料对农田镉污染土壤的修复效果 陈树兰, 许晨阳, 耿增超, 王强, 祝乐, 龚园, 拓卫卫 (5531)
- 水铝钙石对不同镉污染农田重金属的钝化效果及机制 吴秋梅, 刘刚, 王慧峰, 胡文友, 黄标 (5540)
- 狮子山矿区不同土地利用类型对土壤微生物群落多样性的影响 黄健, 朱旭炎, 陆金, 孙雨, 赵兴青 (5550)
- 林地转型耕地对东北丘陵区白浆土 *cbbL* 细菌群落丰度和结构的影响 王蕊, 吴宪, 李刚, 修伟明, 王丽丽, 张贵龙 (5561)
- 粤港澳大湾区场地污染特征、治理修复与环境管理研究专辑
- 粤港澳大湾区污染场地土壤风险管控制度体系建设与思考 常春英, 董敏刚, 邓一荣, 肖荣波, 刘丽丽 (5570)
- 粤港澳大湾区土壤污染问题计量及可视化分析 张宁, 张盛, 杨海超, 张建通 (5581)
- 城市生活垃圾填埋场的物质存量特征及其环境影响: 以粤港澳大湾区为例 马仕君, 周传斌, 杨光, 赵志岚, 刘懿颀 (5593)
- 粤港澳大湾区丘陵区带某电镀场地重金属污染特征与迁移规律分析 侯文隽, 龚星, 詹泽波, 刘锋, 黄子航, 杨立宏, 林晓琛 (5604)
- 粤港澳大湾区典型化工场地苯系物污染特征及迁移规律 邓一荣, 陆海建, 董敏刚, 程洲, 庄长伟, 肖荣波, 钟音, 彭平安 (5615)
- 针铁矿-富里酸复合材料对铅镉污染土壤的钝化修复性能 刘千钧, 李想, 周阳媚, 唐杰鹏, 林亲铁, 姚琨 (5623)
- 广东大宝山矿区土壤植物体系重金属迁移过程及风险评价 陈洁宜, 刘广波, 崔金立, 肖唐付 (5629)
- Hydrus-1D 模型在推导基于保护地下水的土壤风险控制值中的应用 林挺, 罗飞, 朱艳, 杨坤, 郝秀平 (5640)
- 《环境科学》第 40 卷(2019 年)总目录 (5649)
- 《环境科学》征订启事(5233) 《环境科学》征稿简则(5285) 信息(5357, 5420, 5429)

霾不同发展阶段下污染气体和水溶性离子变化特征分析

王振彬¹, 刘安康¹, 卢文¹, 杨晓旻¹, 王红磊^{1,2,*}, 陈魁¹, 夏丽¹

(1. 南京信息工程大学中国气象局气溶胶-云-降水重点开放实验室, 气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 南京 210044;

2. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871)

摘要: 为探讨霾不同阶段下大气污染物的变化特征, 使用 MARGA 观测了 2018 年 11 月 18 日~12 月 7 日长三角地区一次区域霾过程中前体污染气体(NH_3 、 HNO_3 、 SO_2) 和 8 种水溶性离子浓度。结合环保数据($\text{PM}_{2.5}$ 、 NO_2 、 CO 、 O_3) 和气象数据, 分析此次区域霾过程的成因、大气污染物的日变化特征以及在霾不同阶段下大气污染物的分布特征。结果表明, 此次霾过程中长三角地区主要受到高压脊控制, 天气形势稳定, 有利于大气污染物累积。霾天时 $\text{PM}_{2.5}$ 、 NO_2 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 和 Na^+ 的浓度分别为 (118.91 ± 39.23) 、 (61.62 ± 26.34) 、 (45.64 ± 16.01) 、 (18.80 ± 8.02) 、 (20.82 ± 7.16) 、 (3.02 ± 2.25) 和 $(0.23 \pm 0.22) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别是干净天的 2.73、1.63、2.64、1.94、2.50、2.05 和 2.56 倍; 霾天 CO 的浓度为 $(1.34 \pm 0.39) \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 是干净天的 1.86 倍。不同大气污染物的日变化特征不同。霾不同阶段下大气污染物的分布特征不同。 SO_2 的浓度在霾发生阶段最高; $\text{PM}_{2.5}$ 、 NO_2 、 NH_3 、 CO 和 SNA 的浓度在霾发展阶段最高; O_3 、 Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 的浓度在霾消散阶段最高。SNA 在霾不同阶段下对 $\text{PM}_{2.5}$ 的相对贡献可达 94%~96%, 且在发展阶段的增速最大, 增速排序为 $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-}$ 。SNA 在干净天、发生阶段和发展阶段以 NH_4NO_3 为主, 在消散阶段 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为主。此次霾过程主要由 NO_3^- 增长导致, NO_3^- 在霾发生、发展和消散阶段对 $\text{PM}_{2.5}$ 的相对贡献分别为 51.06%、51.85% 和 48.22%, 主要通过气相均相反应生成。

关键词: 霾不同阶段; 气溶胶; 水溶性离子; 长三角; 污染气体

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)12-5213-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201906052

Change in Characteristics of Pollution Gas and Water-soluble Ions at Different Development Stages of Haze

WANG Zhen-bin¹, LIU An-kang¹, LU Wen¹, YANG Xiao-min¹, WANG Hong-lei^{1,2,*}, CHEN Kui¹, XIA Li¹

(1. Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: To explore the variation in characteristics of atmospheric pollutants at different stages of haze, the monitor for aerosols and gases in ambient air (MARGA) was used to observe the concentrations of precursor pollutants (NH_3 , HNO_3 , and SO_2) and eight water-soluble ions in a regional haze in the Yangtze River Delta region from November 18 to December 07, 2018. Combined with environmental data ($\text{PM}_{2.5}$, NO_2 , CO , and O_3) and meteorological data, the causes of regional haze formation, diurnal variation characteristics of air pollutants, and distribution characteristics of air pollutants in different stages of haze were analyzed. The results showed that the Yangtze River Delta region was mainly controlled by a ridge of high pressure during the haze process and the weather situation was stable, which was conducive to the accumulation of air pollutants. On hazy days, the concentrations of $\text{PM}_{2.5}$, NO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^- , and Na^+ were (118.91 ± 39.23) , (61.62 ± 26.34) , (45.64 ± 16.01) , (18.80 ± 8.02) , (20.82 ± 7.16) , (3.02 ± 2.25) , and $(0.23 \pm 0.22) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively, and these were 2.73, 1.63, 2.64, 1.94, 2.50, 2.05, and 2.56 times the levels found on clean days, respectively. The concentration of CO was $(1.34 \pm 0.39) \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ on hazy days, which was 1.86 times that found on clean days. Diurnal variation characteristics of different air pollutants were different, as were the distribution characteristics of air pollutants at different haze stages. The concentrations of SO_2 was the highest in the haze occurrence stage. The concentrations of $\text{PM}_{2.5}$, NO_2 , NH_3 , CO , and SNA were highest in the haze development stage, and the concentrations of O_3 , Cl^- , Na^+ , and K^+ were highest in the haze dissipation stage. The relative contributions of SNA to $\text{PM}_{2.5}$ in different stages of haze could reach 94%~96%, and their growth rate was largest in the development stage. The order of growth rate was $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-}$. SNA mainly existed in the form of NH_4NO_3 on clean days and in the occurrence and development stages, and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in the dissipation stage. This haze process was mainly caused by the growth of NO_3^- , which was mainly generated by gas-phase homogeneous phase reaction, and NO_3^- contributes 51.06%, 51.85%, and 48.22%, respectively, to $\text{PM}_{2.5}$ in the occurrence, development, and dissipation stages of haze.

Key words: different stages of haze; aerosol; water-soluble ions; Yangtze River Delta; pollution gas

收稿日期: 2019-06-07; 修订日期: 2019-07-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41805096); 江苏省自然科学基金项目(BK20180801); 江苏省高等学校自然科学研究项目(18KJB170011); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项(19K03ESPCP)

作者简介: 王振彬(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境与大气化学, E-mail: 1247642537@qq.com

* 通信作者, E-mail: hongleiwang@nuist.edu.cn

PM_{2.5}的化学组分十分复杂,其来源和时空分布也具有多样性^[1~4],并且对气候变化^[5~7]和人体健康^[8~10]都有可能造成严重影响. 水溶性离子是PM_{2.5}的重要组分,在大气酸碱性^[11]、光学性质^[12]和能见度^[13,14]等方面都有较大影响. 目前国内外已有很多学者针对PM_{2.5}中水溶性粒子进行了研究,并且在来源^[15,16]、分布特征^[17]及影响因素^[18,19]等方面取得许多成果.

王曼婷等^[20]发现在长三角霾过程中SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺(SNA)均为细模态(粒径<2.1 μm)分布,并且在0.43~0.65 μm和0.65~1.1 μm其峰值存在迁移过程,Cl⁻、Na⁺和K⁺则呈双模态分布,Ca²⁺和Mg²⁺在4.7~5.8 μm出现峰值. 蒋琳等^[21]发现长三角地区颗粒物污染在冬季严重,轻雾天时PM_{2.5}及总水溶性离子质量浓度明显大于霾天,其中SNA浓度增长最多,分别是霾天的1.70、1.62和1.48倍. 黄丹丹等^[22]发现长三角地区细颗粒物的年平均浓度为33 μg·m⁻³,主要成分为硫酸盐、硝酸盐、铵盐和有机物. 颗粒相中的硝酸盐主要是局地生成,质量浓度主要受温度和颗粒相铵盐浓度的影响;硫酸盐的生成主要受区域输送与局地生成的耦合作用的影响. 耿彦红等^[23]发现上海的大气颗粒物的水溶性离子中SNA含量最多,占比达65%~81%,颗粒物的C/A平均值为1.08,略偏碱性. 张懿华等^[24]发现上海城区2009年10月10~21日霾过程主要由本地源排放的污染物经过二次转化形成,PM_{2.5}占PM₁₀的质量分数超过60%且PM_{2.5}中离子含量高.

长三角是我国经济最活跃的区域之一,但因其人口密集、工业发达导致大气污染特别是PM_{2.5}污染问题十分突出^[25]. 南京又是长三角地区发达城市代表之一,关于南京大气PM_{2.5}中的水溶性离子已有较多研究,并取得了许多进展^[26~28],但对霾进行精细化分解来分析霾不同阶段水溶性离子特征的研究还较少. 因此本文对2018年11月10日~12月8日南京市冬季霾过程中PM_{2.5}进行采样,结合气象数据,分析南京市冬季霾不同阶段下水溶性离子的理化特征,以期对南京地区霾预防及对整个长三角霾治理提供依据.

1 材料与方法

1.1 采样时间和地点

采样时间为2018年11月18日~12月7日,采样点设在南京信息工程大学气象楼顶(距地面高度约40 m). 南京信息工程大学地处南京北郊,周围

地势较为平坦开阔. 在其南方约1.5 km为龙王山,东部3~10 km处能源、化工等大型企业较为密集,大气环境污染较为严重,属重工业污染园区. 因此观测站点代表了南京北郊城乡结合部的空气质量状况.

1.2 观测仪器与数据

离子的观测设备为荷兰能源研究所(ECN)Metrohm和Applikon共同研制的MARGA在线监测仪器. MARGA由取样系统、分析系统和控制系统等三部分组成,能够连续测量气溶胶中水溶性离子(NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、Ca²⁺、K⁺、Na⁺、Mg²⁺)和痕量气体(NH₃、HNO₂、HNO₃、HCl、SO₂),时间分辨率为1 h. 各水溶性离子检测限分别为0.04、0.06、0.01、0.05、0.09、0.05、0.50和0.10 μg·m⁻³,各痕量气体检测限分别为0.08、0.05、0.08、0.05和0.10 μg·m⁻³. 仪器详细原理见文献[29~31].

PM_{2.5}和污染气体数据来自中国环境监测总站的全国城市空气质量实时发布平台.

气象要素来自于南京信息工程大学大气探测基地,包括温、压、湿、风和能见度,时间分辨率为1 h.

1.3 数据有效性分析

阴阳离子当量电荷比通常被用来评价大气气溶胶中离子的中和情况和酸碱性情况^[32],研究中常使用离子当量浓度来进行判断,计算公式如下(其中CE表示阳离子等效电荷,AE表示阴离子等效电荷):

$$CE = \frac{Na^+}{23} + \frac{NH_4^+}{18} + \frac{K^+}{39} + \frac{Mg^{2+}}{12} + \frac{Ca^{2+}}{20} \quad (1)$$

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

大气颗粒物阴阳离子间的平衡关系反映了气溶胶中的离子结合形式,可用来检验观测结果的可靠性. 利用公式(1)和(2)计算得到阴阳离子平衡关系,结果表明离子的拟合度较好($R^2=0.98$, Slope=0.97),样品测试数据有效,所分析的离子能代表PM_{2.5}中主要水溶性组分.

1.4 NOR与SOR计算

硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)可以反映SO₂和NO₂二次转化的程度,SOR和NOR的值越大,则表示SO₂和NO₂气体在大气中通过气相或液相反应更多地转化为二次气溶胶粒子^[33]. 计算公式如下:

$$SOR = \frac{[n - SO_4^{2-}]}{[n - SO_4^{2-}] + [n - SO_2]} \quad (3)$$

$$\text{NOR} = \frac{[n - \text{NO}_3^-]}{[n - \text{NO}_3^-] + [n - \text{NO}_2]} \quad (4)$$

式中, n 代表其后对应化学组分的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 霾过程概述

由香港天文台 (<http://www.hko.gov.hk>) 和美国怀俄明大学天气网 (<http://weather.uwyo.edu/upperair/uamap.shtml>) 公布的地面天气图与 500 hPa 高空图可知, 观测期间长三角地区主要受到大陆冷高压控制, 且高压强度较强, 控制范围较广, 等压线较为密集。此外长三角地区一直受到东移的中支槽影响, 加上与同期相比面积偏大、强度偏强的副热带高压, 仅在 11 月 18~19 日、12 月 3~4 日和 12 月 5~6 日产生 3 次主要降水过程。

长三角地区在 11 月 18~23 日主要受中支槽控制且位于槽前, 西南气流带来水汽, 易产生降水, 由图 1 发现此时各城市的 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 CO 、 NO_2 和 SO_2 浓度均较低; 到 11 月 23 日后主要受地面高压控制, 下沉气流不利于污染物的扩散, 各主要城市的 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 CO 浓度开始显著上升, 且先后于 11

月 29~30 日达到最大值, 其中阜阳、苏州、合肥、南通、南京等城市的 $\text{PM}_{2.5}$ 最大值分别为 328、244、222、278 和 211 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 到 12 月 1 日后主要受日本低压控制, 槽前偏西风对污染物稀释作用较强, PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 CO 浓度开始下降。到 12 月 4~6 日, 长三角主要受地面低压控制, 暖湿空气上升与高空冷空气相遇易产生降水且强度较大, 因此 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 CO 浓度持续下降一直到 12 月 7 日受高压脊的影响又出现峰值。

由图 2(a) 和 2(d) 可发现降水可以有效地清除污染物。如在 12 月 3 日 19:00~24:00 存在一次较强的降水过程, 持续时间约 6 h, 降水强度为 3.38 $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$, 降水后 $\text{PM}_{2.5}$ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的浓度分别为 22、8.55、4.65 和 3.50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别比降水前降低了 81.20%、66.90%、56.95% 和 69.44%。但当降水强度较弱时, 天气形势较为稳定, 不仅清除作用较弱, 甚至会使污染物浓度增加^[34]。如在 12 月 6 日 16:00~19:00 存在一次弱降水过程, 持续时间约 4 h, 降水强度为 0.3 $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$, 降水后 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度分别是 7.48、6.36 和 3.95 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别是降水前的 1.56、1.05 和

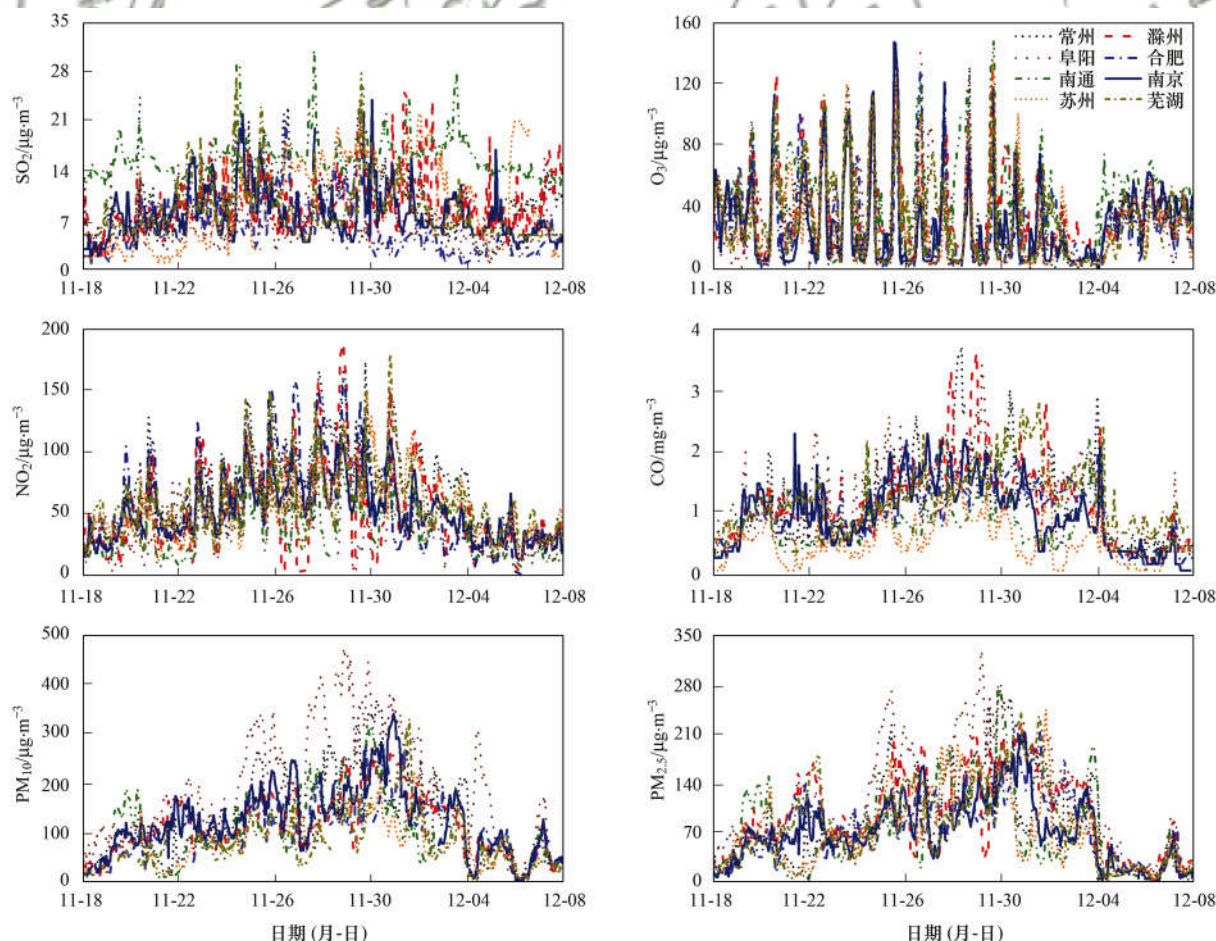


图 1 观测期间(2018 年)长三角主要城市大气污染物浓度时间变化

Fig. 1 Changes in atmospheric pollutants concentration in major cities of the Yangtze River Delta during observation period (2018)

1.34 倍.

此外由图 2(c) 还可知, 霾过程期间 SOR 和 NOR 的平均值分别为 0.56 和 0.32, 因此在整个霾

期间均存在二次转化过程, 且 SO_2 二次转化的程度大于 NO_2 . 此外 CE/AE 的平均值为 1.07, 整个霾期间大气体系基本呈中性, 略偏碱性.

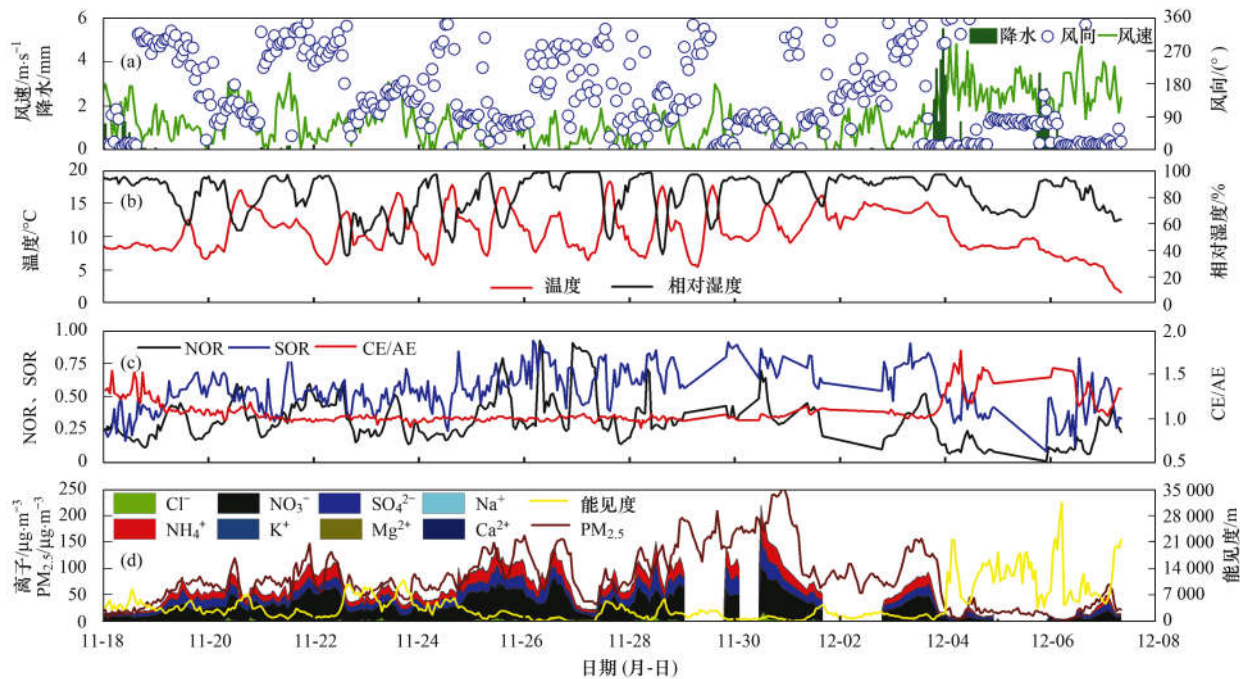


图2 观测期间气象要素、离子和 $\text{PM}_{2.5}$ 时间序列

Fig. 2 Time series of meteorological elements, ions, and $\text{PM}_{2.5}$ during observation period

由表 1 可知, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 在霾天的浓度分别为 45.64、18.80、20.82、3.02、0.29、0.62 和 0.23 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别是干净天的 2.64、1.94、2.50、2.05、1.26、3.26 和 2.56 倍. 水溶性离子浓度在干净天时排序为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$, 在霾天时排序为 $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$. 由表 1 还可知 $\text{PM}_{2.5}$ 、 SO_2 、 NO_2 和 NH_3 在霾天时的浓度为 118.91、7.33、61.62 和 16.19 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别是干净天的 2.73、1.20、1.63 和 2.07 倍. CO 在霾天时的浓度为 1.34 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 是干净天的 1.86 倍. 此外从表 1 还可知 SOR、NOR 值在霾天分别为 0.36 和 0.65, 分别是干净天的 1.33 和 1.14 倍. 表明二次转化强度在霾天强于干净天, 主要是因为霾天的温度以及相对湿度较高, 对气相或液相反应有利.

表 1 $\text{PM}_{2.5}$ 、水溶性离子与污染气体浓度

Table 1 Concentration of $\text{PM}_{2.5}$, water-soluble ions, and pollution gases

项目	平均值 ± 标准偏差		项目	平均值 ± 标准偏差	
	干净天	霾天		干净天	霾天
$\text{NO}_3^-/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	17.28 ± 11.33	45.64 ± 16.01	$\text{NH}_3/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	7.84 ± 5.10	16.19 ± 8.60
$\text{SO}_4^{2-}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	9.70 ± 6.14	18.80 ± 8.02	$\text{CO}/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.72 ± 0.36	1.34 ± 0.39
$\text{NH}_4^+/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	8.34 ± 5.556	20.82 ± 7.16	$\text{NO}_2/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	37.84 ± 22.52	61.62 ± 26.34
$\text{Cl}^-/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1.47 ± 1.36	3.02 ± 2.25	$\text{O}_3/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	35.08 ± 26.39	32.11 ± 33.48
$\text{Na}^+/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.09 ± 0.12	0.23 ± 0.22	$\text{SO}_2/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	6.13 ± 2.68	7.33 ± 3.99
$\text{K}^+/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.19 ± 0.36	0.62 ± 0.88	$\text{PM}_{2.5}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	43.54 ± 22.64	118.91 ± 39.23
$\text{Mg}^{2+}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.04 ± 0.16	0.02 ± 0.04	NOR	0.27 ± 0.06	0.36 ± 0.05
$\text{Ca}^{2+}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.23 ± 0.32	0.29 ± 0.45	SOR	0.51 ± 0.06	0.65 ± 0.04

2.2 南京站点 $\text{PM}_{2.5}$ 成分变化特征分析

2.2.1 霾天和干净天时不同组分的日变化特征

由图 1 可知, 长三角各主要城市的大气污染物浓度变化趋势基本一致, 因此可选择南京作为此次霾过程的典型城市进行分析. 由图 3 可发现, SNA

在霾天和干净天时均为双峰型分布, 峰值出现在 10:00 ~ 13:00 和 18:00 ~ 20:00. 主要是因为夜间边界层高度较低, 大气扩散作用较弱, 污染物容易累积, 到白天边界层高度增加, 污染物扩散作用增强, 浓度降低. 并且由图 4(c) 可以看出, NO_2 峰值时间

与其对应,因此早高峰期间汽车尾气排放也是主要原因之一. 此外日出后,温度升高,光化学反应增强,大气中的 SO_2 和 NO_2 易在气溶胶表面发生液相或气相的非均相反应生成 SO_4^{2-} 和 NO_3^- [35],从而在 13:00 左右达到最大值. 到了傍晚边界层高度开始降低,有利于污染物的累积,加上晚高峰排放,导致在 18:00 左右又出现一个峰值.

由图 3 还可以发现 Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 在霾天时均为三峰型分布,其中白天 11:00 ~ 13:00 峰值最大,分别为 6.04、0.47 和 1.64 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 在干净天时为双峰型分布,峰值时间为 06:00 ~

08:00 和 18:00 ~ 20:00,且峰值相差不大. 由图 2(a) 可知在观测期间,中午前后盛行风向为偏东风,且风速相对较大,又在观测站点东部为重工业园区,由于偏东风的输送作用,导致中午峰值最大. 此外燃煤、较为稳定的气象条件等都有可能使 Cl^- 与 Na^+ 浓度增加 [36]. 此外由图 3 还可发现 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在霾天与干净天浓度均较低,并且日变化都呈现出多峰型的分布特征. 但 Ca^{2+} 的浓度在霾天和干净天相差不大,而 Mg^{2+} 的浓度在干净天大于霾天,这主要与周围施工扬尘和地壳源排放有关.

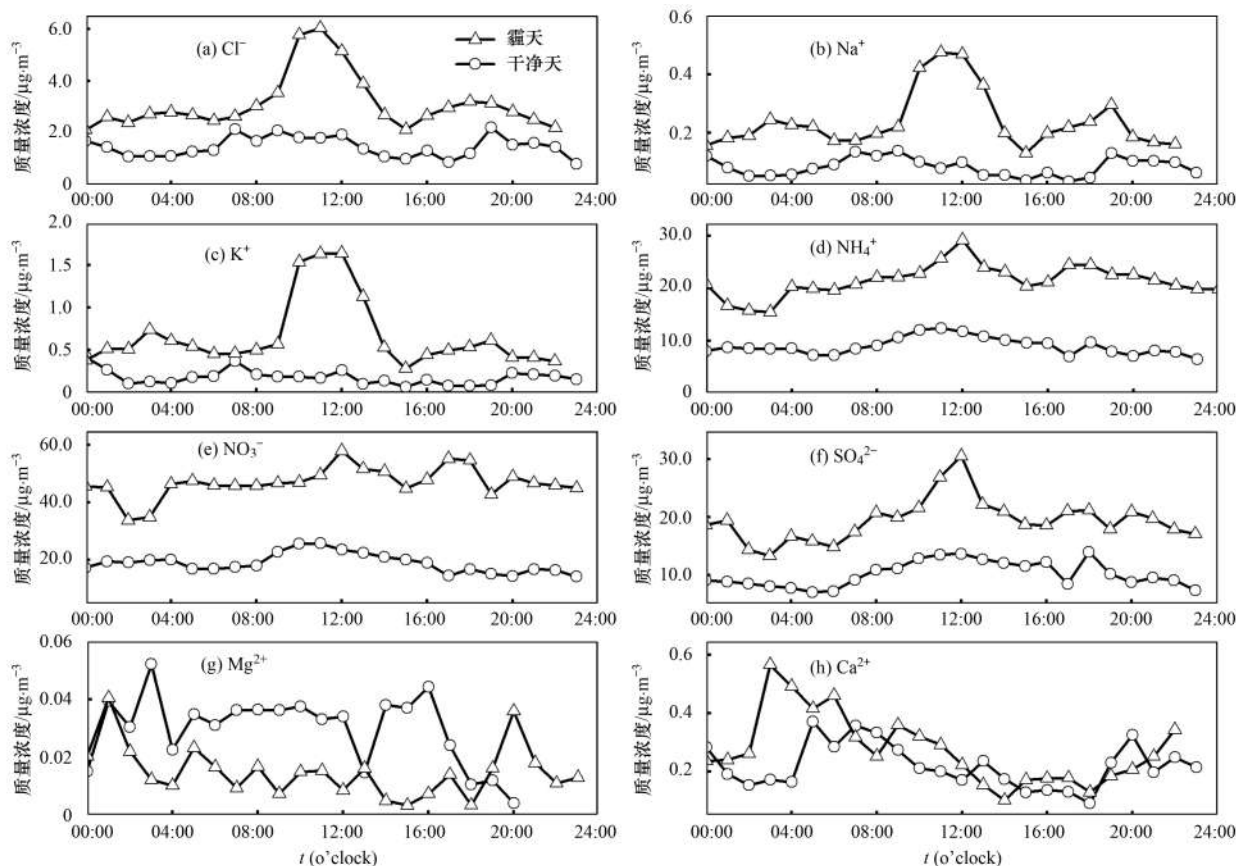


图 3 水溶性离子日变化

Fig. 3 Diurnal variation of water-soluble ions

由图 4 可知, NO_2 和 CO 在霾天的浓度明显大于干净天,并且在霾天和干净天时的日变化均为双峰型分布,峰值分别出现在 08:00 ~ 12:00 和 16:00 ~ 18:00 时段与早晚高峰时间一致,受汽车尾气排放影响. 由图 4 还可发现, O_3 在干净天和霾天的浓度相差不大,而 NH_3 和 HNO_3 的浓度在霾天明显大于干净天,但 3 种物质在霾天和干净天时的浓度都呈现出单峰型分布,峰值出现在 12:00 ~ 14:00. 此外从图 4(a) 可以发现, SO_2 在霾天和干净天时均为多峰型分布,主要与工业排放有关.

由图 5 可知, NOR 在干净天与霾天时基本为双峰型分布,但是峰值时间具有差异. NOR 在霾天和

干净天的平均值分别为 0.36 和 0.27,均大于 0.1,说明在干净天和霾天二次转化过程均存在. 在干净天时主要峰值出现 12:00 ~ 14:00,与 O_3 峰值出现一致,可能为气相反应使 NO_2 到 NO_3^- 的转化率增大;在霾天时峰值主要出现在 06:00 和 12:00 左右,主要受到早高峰排放影响,光化学反应生成的二次气溶胶粒子 NO_3^- 的浓度增多. 此外还可以看出 NOR 在白天值大于夜间,因为白天的高温会使 NH_4NO_3 更易分解.

由图 5 还可知, SOR 在干净天和霾天时为多峰型分布,与 SO_2 的日变化特征类似. 此外 SOR 在干净天时主要峰值出现在 08:00 和 18:00 时,与早晚高峰

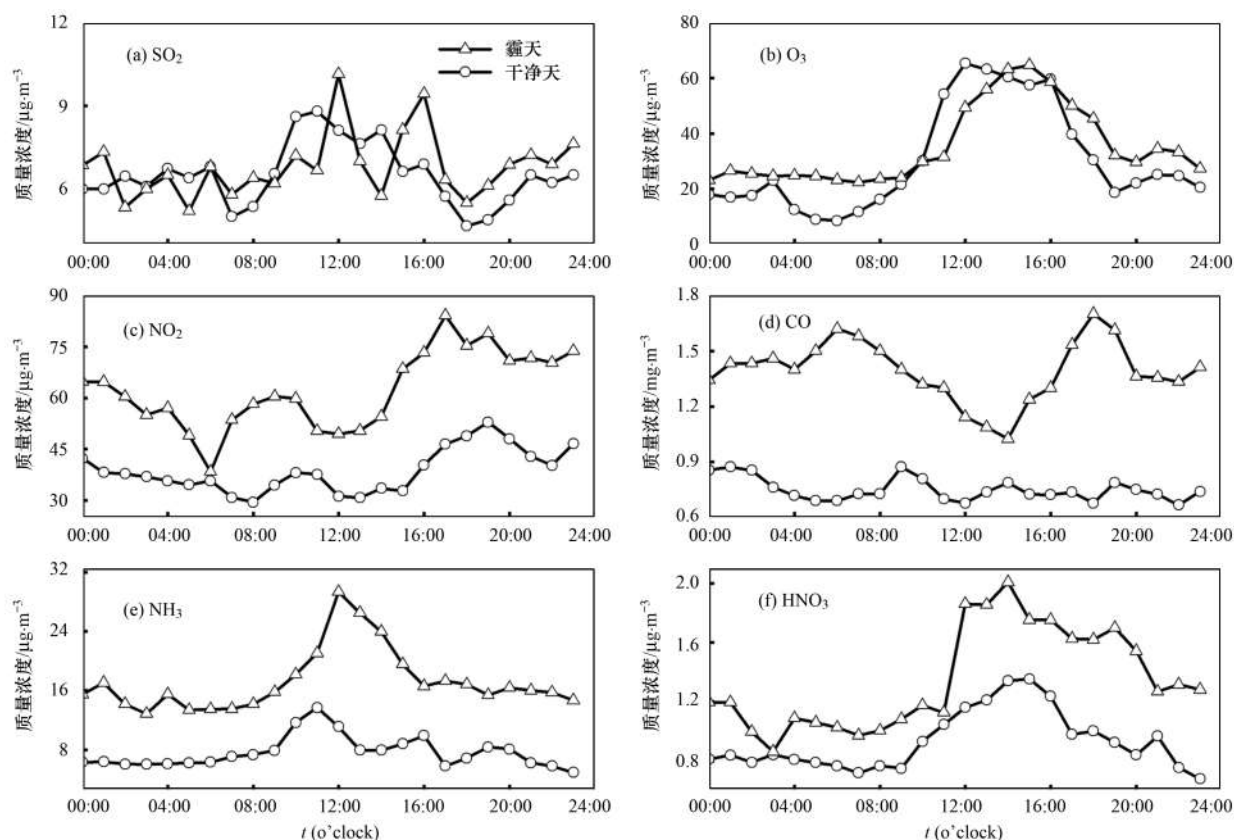


图4 污染气体日变化

Fig. 4 Diurnal variation of pollution gas

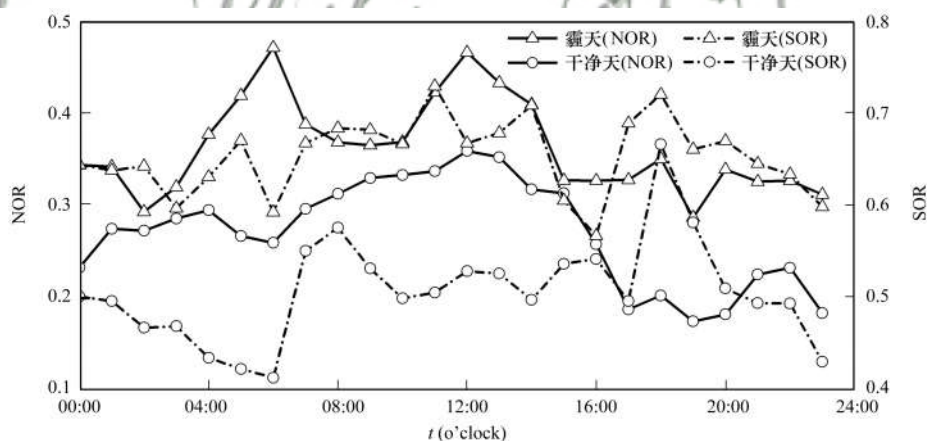


图5 NOR 和 SOR 的日变化

Fig. 5 Diurnal variation of NOR and SOR

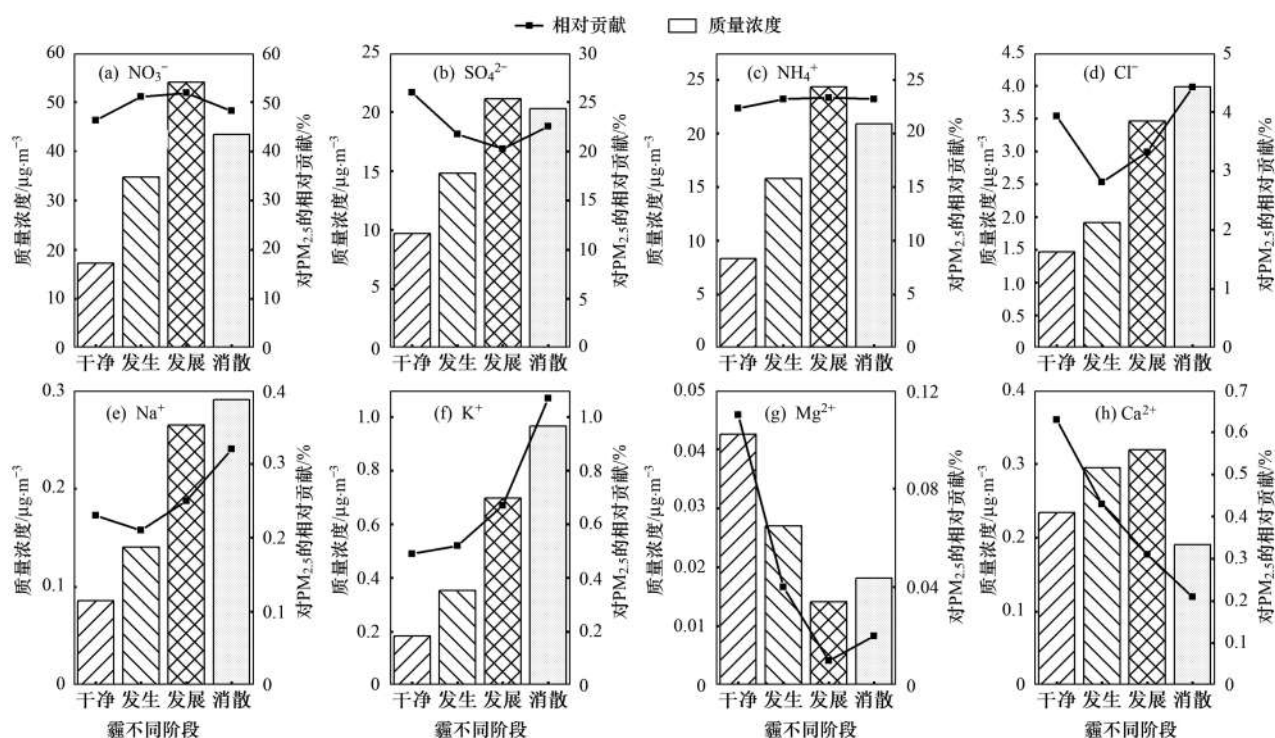
时间段对应,并且与 SO_2 的峰值出现时间相对应,主要受到交通排放影响,加上周边地区工业源的排放导致 SO_4^{2-} 的浓度上升;在霾天时峰值主要出现在 04:00~06:00、11:00~13:00 和 18:00~20:00 时段,且峰值相差不大,主要是受工业排放影响。

2.2.2 霾不同阶段下大气组分变化

利用气象数据、PM 小时数据和环境保护部六要素数据对霾过程进行筛选,根据文献[37,38]中对于空气质量的划分标准,结合能见度数据,划分霾不同阶段.在本研究中使用 $\text{PM}_{2.5}$ 小时值以及能见度对霾过程进行精细化分解.将 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度 > 75

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时判定为霾过程;能见度由好转差,且 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} < \text{PM}_{2.5}$ 浓度 $< 115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时划分为霾发生过程; $\text{PM}_{2.5}$ 浓度 $> 115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时划分为霾发展过程; $\text{PM}_{2.5}$ 浓度 $< 115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 并最终小于 $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,能见度由差变好时划分为霾消散过程。

由图 6 可知, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的浓度均从干净天到发生阶段再到发展阶段持续上升,在消散阶段下降,浓度在发展阶段最高,在干净天时最低.3 种离子浓度在发展阶段分别为 54.07、21.12 和 $24.33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别是干净天的 3.13、2.18、2.91

图6 霾不同阶段下水溶性离子浓度以及对PM_{2.5}的相对贡献Fig. 6 Concentration of water-soluble ions in different stages of haze, and their relative contribution to PM_{2.5}

倍。3种离子浓度增速在发展阶段最大,并且增速排序为 $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-}$ 。但3种离子对PM_{2.5}的相对贡献变化存在明显差异。 NO_3^- 贡献率从干净天到发生阶段再到发展阶段持续上升,在消散阶段下降,在发展阶段贡献率最高,在干净天贡献率最低。 NO_3^- 的贡献率在发展阶段为51.85%,是干净天的1.12倍。 SO_4^{2-} 贡献率从干净天到发生阶段再到发展阶段持续下降,在消散阶段上升,在干净天贡献率最高,在发展阶段贡献率最低。 SO_4^{2-} 的贡献率在干净天为25.98%,是发展阶段的1.28倍。 NH_4^+ 的贡献率从干净天到发生阶段明显增加,增加3.85%,但在发展和消散阶段均无明显变化。此外 NO_3^- 的贡献率在各阶段都远大于 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ ,霾过程主要由 NO_3^- 导致。

由图6还可知, Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 的浓度在霾各阶段持续上升。3种离子浓度在消散阶段最高,分别为3.98、0.29和0.97 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别是干净天的2.71、3.22和5.11倍。并且3种离子浓度增速在发展阶段最快,发生阶段次之,消散阶段最慢。但 Cl^- 与 Na^+ 来源较为复杂,受海洋源以及燃煤等影响,而 K^+ 主要来自生物质燃烧。此外 Cl^- 与 Na^+ 的占比变化类似,与 K^+ 略有差异。 K^+ 的贡献率在霾各阶段持续增加,在消散阶段最高,在干净天最低,在消散阶段贡献率为1.07%,是干净天的2.18倍。 Cl^- 与 Na^+ 的贡献率在消散阶段最高,在发生阶段

最低。 Cl^- 与 Na^+ 的贡献率在消散阶段分别为4.42%和0.32%,分别是发生阶段的1.57和1.52倍。

此外由图6还可发现, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓度变化完全相反。 Mg^{2+} 浓度从干净天到发生阶段再到发展阶段持续下降,在消散阶段上升,浓度在干净天最高,在发展阶段最低。 Mg^{2+} 浓度在干净天为0.04 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,是发展阶段的4倍。 Ca^{2+} 的浓度从干净天到发生阶段再到发展阶段持续上升,在消散阶段有所下降,浓度在发展阶段最高,在消散阶段最低。 Ca^{2+} 浓度在发展阶段为0.32 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 是消散阶段的1.68倍。可能是因为观测点附近正在进行大规模拆迁以及修路工程,建筑尘、土壤尘和路面扬尘是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的主要来源,导致二者浓度变化有所差异。由图6可知 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的贡献率变化略有不同。 Mg^{2+} 的贡献率从干净天到发生阶段再到发展阶段持续下降,但是在消散阶段有所上升,贡献率在干净天最高,在发展阶段最低。 Mg^{2+} 贡献率在干净天为0.11%,约为发展阶段的10倍。 Ca^{2+} 的贡献率持续下降,在干净天贡献率最高,在消散阶段最低。 Ca^{2+} 贡献率在干净天为0.63%,是消散阶段的3倍。

由图7可知PM_{2.5}和NO₂、NH₃和CO的浓度均从干净天到发生阶段再到发展阶段持续上升,在消散阶段下降。4种物质浓度在发展阶段最高,PM_{2.5}、NO₂和NH₃的浓度分别为150.19、68.47和18.37 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,CO的浓度为1.53 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,分别是干净天

的 3.45、1.81、2.34 和 2.13 倍。但是 $\text{PM}_{2.5}$ 和 NH_3 在发展阶段增速最快,而 NO_2 和 CO 在发生阶段增速最快。4 种物质在消散阶段均有所下降,较发展阶段分别下降了 36.53%、45.19%、2.99% 和 23.53%,其中 NH_3 下降速度低于 NO_2 和 CO ,可能是因为铵在大气中主要是转化为气溶胶铵盐,而后经湿沉降和干沉降去除。

由图 7 还可发现 O_3 的浓度从干净天到发生阶

段再到发展阶段持续下降,在消散阶段上升,浓度在消散阶段最高,在发展阶段最低。 O_3 浓度在消散阶段为 $58.83\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,是发展阶段的 2.71 倍。 SO_2 的浓度呈现波动变化,浓度在发生阶段最高,在干净天最低,这与相对湿度的波动变化有关,当相对湿度较低时 SO_2 的液相转化较弱,当相对湿度较高时,转化强度较强。 SO_2 的浓度在发生阶段为 $8.79\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,是干净天的 1.43 倍。

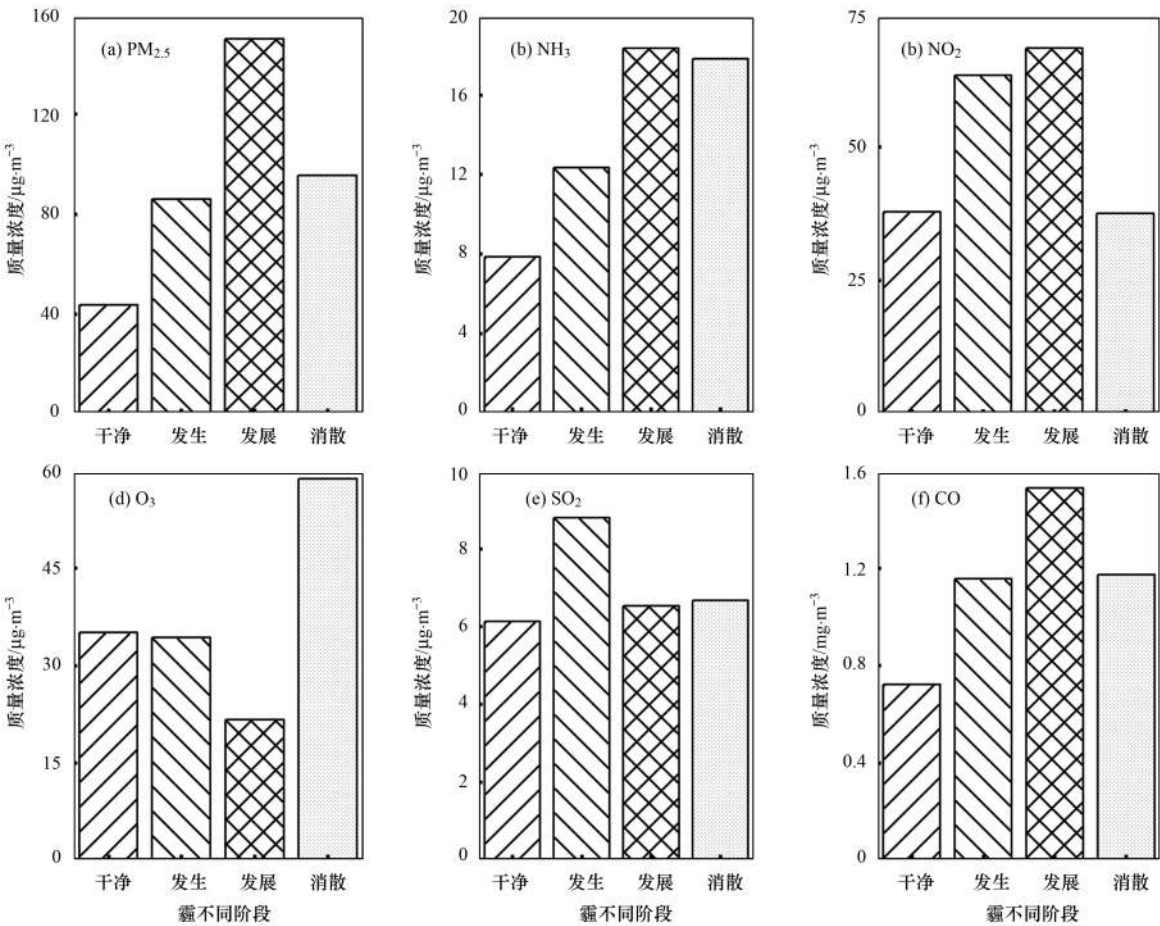


图 7 霾不同阶段 $\text{PM}_{2.5}$ 和气体变化

Fig. 7 $\text{PM}_{2.5}$ and gas changes in different stages of haze

2.2.3 霾不同阶段主要离子的相关性

由表 2 和表 3 可知 SNA 的相关性最好,在霾不同阶段中,在发展阶段相关性最强,消散阶段次之,

发生阶段最弱。 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 、 NO_3^- 与 NH_4^+ 在霾各阶段的置信水平平均达到 99%,且相关系数平均值分别达到 0.8、0.9,并且 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的相关性也较

表 2 干净天和霾发生阶段水溶性离子相关系数矩阵¹⁾

Table 2 Water-soluble ions correlation coefficient matrix on clean days and in the haze occurrence stage								
	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Cl^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
NO_3^-		0.72 **	0.95 **	0.43 **	0.42 **	0.32 **	0.14 *	0.10
SO_4^{2-}	0.44 **		0.89 **	0.44 **	0.40 **	0.31 **	0.24 **	0.01
NH_4^+	0.95 **	0.68 **		0.50 **	0.47 **	0.41 **	0.17 **	0.07
Cl^-	0.63 **	0.44 **	0.70 **		0.90 **	0.68 **	0.29 **	0.27 **
Na^+	0.68 **	0.37 **	0.70 **	0.84 **		0.76 **	0.21 **	0.32 **
K^+	0.61 **	0.40 **	0.58 **	0.72 **	0.86 **		-0.07	0.40 *
Mg^{2+}	0.27 *	0.13	0.22	0.25 *	0.14	0.03		-0.14 *
Ca^{2+}	0.24	0.22	0.30 *	0.57 **	0.72 **	0.65 **	-0.06	

1) 上半部分为干净天,下半部分为发生阶段; * 表示显著性水平 0.05, ** 表示显著性水平 0.01,下同

表 3 霾发展阶段和消散阶段水溶性离子相关系数矩阵

Table 3 Water-soluble ions correlation coefficient matrix in the development stage and dissipation stage of haze

	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Cl^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
NO_3^-		0.53 **	0.89 **	0.44 **	0.51 **	0.45 **	-0.02	-0.03
SO_4^{2-}	0.53 **		0.85 **	0.64 **	0.59 **	0.51 **	0.11	-0.12
NH_4^+	0.85 **	0.77 **		0.63 **	0.63 **	0.56 **	0.04	-0.09
Cl^-	0.12 *	0.77 **	0.52 **		0.93 **	0.92 **	0.05	-0.04
Na^+	0.20	0.76 **	0.56 **	0.97 **		0.97 **	0.14	0.04
K^+	0.11	0.74 **	0.50 **	0.97 **	0.98 **		0.07	-0.01
Mg^{2+}	0.19	-0.05	0.07	-0.11	-0.12	-0.12		0.15
Ca^{2+}	0.49 **	0.47 **	0.60 **	0.19	0.25	0.20	0.04	

好,说明 SNA 有着较好的同源性^[39].

由表 2 和表 3 还可知 Cl^- 与 K^+ 、 Na^+ 的相关性都较好,置信水平均达 99%,并且在霾天时明显高于干净天. 在霾不同阶段中,在消散阶段相关性最好,发展阶段次之,发生阶段最弱. 但 Cl^- 与 Na^+ 的相关性明显好于 Cl^- 与 K^+ ,相关系数达到 0.9.

2.2.4 霾不同阶段下 NO_3^- 的生成方式

由图 6 可知, NO_3^- 对 $\text{PM}_{2.5}$ 贡献率最高,是霾过程最主要成分. 为进一步了解 NO_3^- 的主要生成途径,对 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 进行线性相关计算,以此来研究 NO_3^- 在霾不同阶段、不同 SO_4^{2-} 浓度负载下的形成方式. 杨溢巍等^[40]的研究表明,在硝酸和硫酸共存的混合体系中, NH_3 先中和硫酸,剩余的 NH_3 再中和硝酸, NO_3^- 的形成与过

量的 NH_4^+ 有关.

由图 8(a)~8(d)可知,在干净天、霾发生阶段、霾发展阶段以及霾消散阶段 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的线性相关分别为 0.81、0.98、0.55 和 0.97,在霾不同阶段相关性均较强,说明均相反应是 NO_3^- 的主要生成方式. 令 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]=0$,计算可得回归直线的截距分别为 0.76、1.74、-0.39 和 1.99,将其代入公式(5)计算过量 NH_4^+ 的摩尔浓度.

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{Excess}} = ([\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}] - \text{截距}) \times [\text{SO}_4^{2-}] \quad (5)$$

由图 8(e)~8(h)可知,在干净天、发生阶段和发展阶段, $[\text{NH}_4^+]_{\text{Excess}}$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ 的相关性均较高,相关系数分别为 0.95、0.83 和 0.98,表明

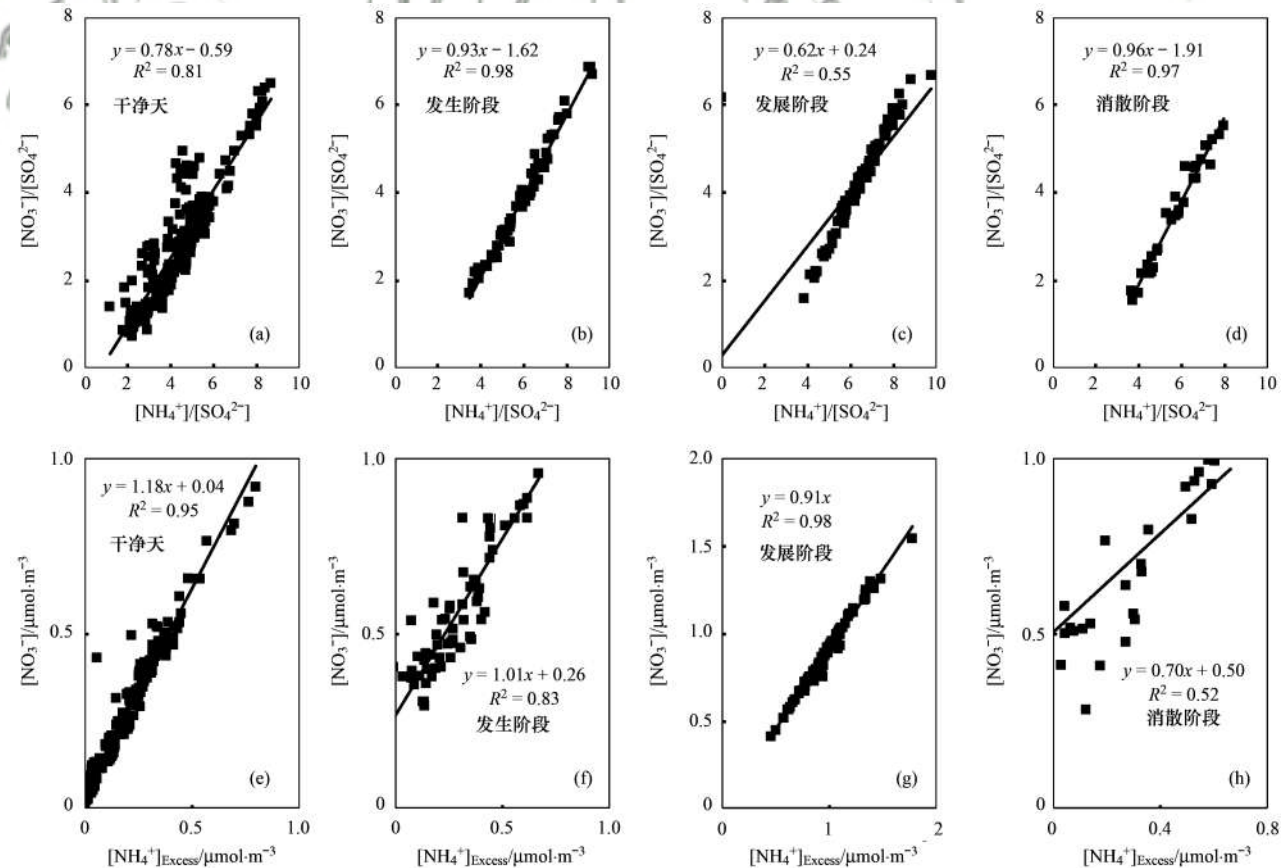


图 8 霾不同阶段 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 以及 $[\text{NH}_4^+]_{\text{Excess}}$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ 的线性拟合关系

Fig. 8 Linear fitting relationship $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ and $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{NH}_4^+]_{\text{Excess}}$ and $[\text{NO}_3^-]$ in different stages of haze

NH_4NO_3 的生成. 在消散阶段相关系数略低, 为 0.52, 表明在消散阶段 NH_4^+ 与硫酸中和后剩余较少, 因此主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式存在. 此外图 8 还显示在各阶段拟合直线的斜率分别为 1.18、1.01、0.91 和 0.70. 拟合直线斜率在干净天、发生阶段和发展阶段最接近 1, 说明在此阶段 NO_3^- 主要是通过 NH_3 与 HNO_3 的均相反应生成, 且反应摩尔比为 1:1; 在霾消散阶段略低, 可能由于过量的 NH_4^+ 与 NO_3^- 反应之后仍然剩余一部分与 Cl^- 等其它阴离子反应, 也可能与少量 NO_2 的非均相反应有关.

3 结论

(1) 霾天时 $\text{PM}_{2.5}$ 、 NO_2 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 和 Na^+ 的浓度分别为 (118.91 ± 39.23) 、 (61.62 ± 26.34) 、 (45.64 ± 16.01) 、 (18.80 ± 8.02) 、 (20.82 ± 7.16) 、 (3.02 ± 2.25) 和 $(0.23 \pm 0.22) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别是干净天的 2.73、1.63、2.64、1.94、2.50、2.05 和 2.56 倍; 霾天时 CO 的浓度为 $(1.34 \pm 0.39) \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 是干净天的 1.86 倍.

(2) 不同大气污染物的日变化特征不同. O_3 、 NH_3 和 HNO_3 在霾天和干净天时均为单峰型分布; NO_2 、 CO 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在霾天和干净天时均为双峰型分布; Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 在霾天时为三峰型分布, 在干净天时为双峰型分布; SO_2 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 日变化在霾天与干净天时均为多峰型分布.

(3) 霾不同阶段下大气污染物的分布特征不同. $\text{PM}_{2.5}$ 、 NO_2 、 NH_3 、 CO 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 的浓度在霾发展阶段最高; O_3 、 Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 的浓度在霾消散阶段最高; Mg^{2+} 浓度在干净天最高; SO_2 的浓度在霾发生阶段最高.

(4) 在霾不同阶段下, SNA 均是水溶性离子的主要组分, 可占总水溶性离子的 94%~96%, 3 种离子浓度在发展阶段的增速最大, 增速排序为 $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-}$. SNA 在干净天、发生阶段和发展阶段以 NH_4NO_3 为主, 在消散阶段以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为主. 此次霾过程主要由 NO_3^- 增长导致, NO_3^- 在霾发生、发展和消散阶段对 $\text{PM}_{2.5}$ 的相对贡献分别为 51.06%、51.85% 和 48.22%, 分别是 SO_4^{2-} 的 2.35、2.56 和 2.14 倍, 是 NH_4^+ 的 2.20、2.22 和 2.08 倍, 主要通过气相均相反应生成.

参考文献:

- [1] Yang Y B, Liu L, Xu C Y, *et al.* Source apportionment and influencing factor analysis of residential indoor $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(4): 686.
- [2] Liang L C, Liu N, Landis M S, *et al.* Chemical characterization and sources of $\text{PM}_{2.5}$ at 12-h resolution in Guiyang, China [J]. Acta Geochimica, 2018, 37(2): 334-345.
- [3] Liu D M, Gao S P, An X H. Distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate matter $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2008, 25(2): 297-305.
- [4] Wang H B, Li X H, Shi G M, *et al.* $\text{PM}_{2.5}$ chemical compositions and aerosol optical properties in Beijing during the late fall [J]. Atmosphere, 2015, 6(2): 164-182.
- [5] Sorribas M, Andrews E, Ogren J A, *et al.* Climatological study for understanding the aerosol radiative effects at southwest Atlantic coast of Europe [J]. Atmospheric Environment, 2019, 205: 52-66.
- [6] Slanina S, Zhang Y. Aerosols: connection between regional climate change and air quality (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2004, 76(6): 1241-1253.
- [7] Zhou W D, Tie X X, Zhou G Q, *et al.* Possible effects of climate change of wind on aerosol variation during winter in Shanghai, China [J]. Particuology, 2015, 20: 80-88.
- [8] Gangwar C, Choudhary R, Chauhan A, *et al.* Assessment of air pollution caused by illegal e-waste burning to evaluate the human health risk [J]. Environment International, 2019, 125: 191-199.
- [9] 杨唐, 韩云平, 李琳, 等. 雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性 [J]. 环境科学, 2019, 40(4): 1680-1687.
- [10] Yang T, Han Y P, Li L, *et al.* Microbial properties of different size aerosols at human average respiratory height during fog-haze days [J]. Environmental Science, 2019, 40(4): 1680-1687.
- [11] Gao Y, Ji H B. Microscopic morphology and seasonal variation of health effect arising from heavy metals in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} : one-year measurement in a densely populated area of urban Beijing [J]. Atmospheric Research, 2018, 212: 213-226.
- [12] Hu G Y, Zhang Y M, Sun J Y, *et al.* Variability, formation and acidity of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing based on the semi-continuous observations [J]. Atmospheric Research, 2014, 145-146: 1-11.
- [13] Jung J, Lee H, Kim Y J, *et al.* Aerosol chemistry and the effect of aerosol water content on visibility impairment and radiative forcing in Guangzhou during the 2006 Pearl River Delta campaign [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(11): 3231-3244.
- [14] 王继康, 张恒德, 桂海林, 等. 能见度与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度关系及其分布特征 [J]. 环境科学, 2019, 40(7): 2985-2993.
- [15] Wang J K, Zhang H D, Gui H L, *et al.* Relationship between atmospheric visibility and $\text{PM}_{2.5}$ concentrations and distributions [J]. Environmental Science, 2019, 40(7): 2985-2993.
- [16] 李英华, 姚立英, 姚青, 等. 2013—2016 年天津城区大气能见度的变化特征与影响因素 [J]. 环境工程技术学报, 2018, 8(4): 349-358.
- [17] Li Y H, Yao L Y, Yao Q, *et al.* Analysis of variation characteristics and influencing factors of atmospheric visibility in Tianjin urban area from 2013 to 2016 [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2018, 8(4): 349-358.
- [18] Tolocka M P, Solomon P A, Mitchell W, *et al.* East versus west in the US: chemical characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ during the winter of 1999 [J]. Aerosol Science and Technology, 2001, 34(1): 88-96.
- [19] Behera S N, Sharma M. Transformation of atmospheric ammonia and acid gases into components of $\text{PM}_{2.5}$: an environmental chamber study [J]. Environmental Science and Pollution

- Research, 2012, **19**(4): 1187-1197.
- [17] 葛跃, 王明新, 白雪, 等. 苏锡常地区 $PM_{2.5}$ 污染特征及其潜在源区分析[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(3): 803-813.
Ge Y, Wang M X, Bai X, *et al.* Pollution characteristics and potential sources of $PM_{2.5}$ in Su-Xi-Chang region [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(3): 803-813.
- [18] 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.
- [19] Jia X C, Quan J N, Zheng Z Y, *et al.* Impacts of anthropogenic Aerosols on fog in North China Plain[J]. Journal of Geophysical Research, 2019, **124**(1): 252-265.
- [20] 王曼婷, 朱彬, 王红磊, 等. 长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(7): 2337-2345.
Wang M T, Zhu B, Wang H L, *et al.* Composition and regional characteristics of atmosphere aerosol and its water soluble ions over the Yangtze river delta region in a winter haze period[J]. Environmental Science, 2015, **36**(7): 2337-2345.
- [21] 蒋琳, 朱彬, 王红磊, 等. 霾与轻雾天气下水溶性离子的组分特征——冬季长江三角洲地区一次污染过程分析[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(10): 3601-3610.
Jiang L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics of water-soluble ions in the haze and mist days in winter in Yangtze River Delta[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(10): 3601-3610.
- [22] 黄丹丹, 周敏, 余传冠, 等. 长三角淳安地区二次颗粒物污染形成机制[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5308-5314.
Huang D D, Zhou M, Yu C G, *et al.* Physiochemical properties of the aerosol particles and their impacts on secondary aerosol formation at the background site of the Yangtze river delta[J]. Environmental Science, 2018, **39**(12): 5308-5314.
- [23] 耿彦红, 刘卫, 单健, 等. 上海市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布特征[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(12): 1585-1589.
Geng Y H, Liu W, Shan J, *et al.* Characterization of major water-soluble ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai[J]. China Environmental Science, 2010, **30**(12): 1585-1589.
- [24] 张懿华, 段玉森, 高松, 等. 上海城区典型空气污染过程中细颗粒物污染特征研究[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(7): 1115-1121.
Zhang Y H, Duan Y S, Gao S, *et al.* Characteristics of fine particulate matter during a typical air pollution episode in Shanghai urban area[J]. China Environmental Science, 2011, **31**(7): 1115-1121.
- [25] Chen T, Deng S L, Gao Y, *et al.* Characterization of air pollution in urban areas of Yangtze River Delta, China[J]. Chinese Geographical Science, 2017, **27**(5): 836-846.
- [26] 卫菲菲, 刘昊, 陆晓波, 等. 南京市大气细颗粒物二次组分的时空变化特征[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(8): 2866-2876.
Wei F F, Liu H, Lu X B, *et al.* Temporal and spatial characteristics of secondary components of $PM_{2.5}$ in Nanjing[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(8): 2866-2876.
- [27] 周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 等. 南京北郊冬季霾天 $PM_{2.5}$ 水溶性离子的污染特征与消光作用研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 1926-1934.
Zhou Y Y, Ma Y, Zheng J, *et al.* Pollution characteristics and light extinction effects of water-soluble ions in $PM_{2.5}$ during winter hazy days at north suburban Nanjing[J]. Environmental Science, 2015, **36**(6): 1926-1934.
- [28] 沈艳, 张泽锋, 李艳伟, 等. 南京北郊一次霾过程中气溶胶理化特征变化研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(7): 2314-2323.
Shen Y, Zhang Z F, Li Y W, *et al.* Characterization of aerosol particles during a haze event in the Northern Suburb of Nanjing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(7): 2314-2323.
- [29] Griffith S M, Huang X H H, Louie P K K, *et al.* Characterizing the thermodynamic and chemical composition factors controlling $PM_{2.5}$ nitrate: insights gained from two years of online measurements in Hong Kong[J]. Atmospheric Environment, 2015, **122**: 864-875.
- [30] Rodelas R R, Perdrix E, Herbin B, *et al.* Characterization and variability of inorganic aerosols and their gaseous precursors at a suburban site in northern France over one year (2015-2016)[J]. Atmospheric Environment, 2019, **200**: 142-157.
- [31] Liu J, Wu D, Fan S J, *et al.* A one-year, on-line, multi-site observational study on water-soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ over the Pearl River Delta region, China[J]. Science of the Total Environment, 2017, **601-602**: 1720-1732.
- [32] 李贵玲, 周敏, 陈长虹, 等. 2011 年春季沙尘天气影响下上海大气颗粒物及其化学组分的变化特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1644-1653.
Li G L, Zhou M, Chen C H, *et al.* Characteristics of particulate matters and its chemical compositions during the dust episodes in Shanghai in spring, 2011[J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1644-1653.
- [33] 程渊, 吴建会, 毕晓辉, 等. 武汉市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征及来源[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(1): 189-196.
Cheng Y, Wu J H, Bi X H, *et al.* Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in ambient $PM_{2.5}$ in Wuhan, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(1): 189-196.
- [34] 程念亮, 李云婷, 张大伟, 等. 2013 年 1 月北京市一次空气重污染成因分析[J]. 环境科学, 2015, **36**(4): 1154-1163.
Cheng N L, Li Y T, Zhang D W, *et al.* Formation mechanism of a serious pollution event in January 2013 in Beijing[J]. Environmental Science, 2015, **36**(4): 1154-1163.
- [35] Xu X G, Wang J, Henze D K, *et al.* Constraints on aerosol sources using GEOS-Chem adjoint and MODIS radiances, and evaluation with multisensor (OMI, MISR) data[J]. Journal of Geophysical Research, 2013, **118**(12): 6396-6413.
- [36] 何俊杰, 吴耕晨, 张国华, 等. 广州雾霾期间气溶胶水溶性离子的日变化特征及形成机制[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(5): 1107-1112.
He J J, Wu G C, Zhang G H, *et al.* Diurnal variations and formation mechanisms of water-soluble inorganic ions in aerosols during a haze-fog period in Guangzhou[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(5): 1107-1112.
- [37] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [38] HJ 633-2012, 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)[S].
- [39] 陈静, 杨鹏, 韩军彩, 等. 基于高分辨率 MARGA 数据分析石家庄 $PM_{2.5}$ 成分谱特征[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(9): 2594-2604.
Chen J, Yang P, Han J C, *et al.* Analysis of $PM_{2.5}$ spectrum characteristics in Shijiazhuang based on high resolution MARGA data[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(9): 2594-2604.
- [40] 杨溢巍. 基于高时间分辨率观测的 $PM_{2.5}$ 粒子酸性特征研究[D]. 上海: 复旦大学, 2014.

CONTENTS

Concentration Characteristics and Assessment of Model-Predicted Results of PM _{2.5} in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, LIU Bing, <i>et al.</i> (5191)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During the Heating Period of 2016-2017 in the Eastern Part of the North China Plain	ZHANG Yi-qin, WANG Jie, GAO Jian, <i>et al.</i> (5202)
Change in Characteristics of Pollution Gas and Water-soluble Ions at Different Development Stages of Haze	WANG Zhen-bin, LIU An-kang, LU Wen, <i>et al.</i> (5213)
Exposure Levels, Sources, and Health Risks of Heavy Metal Components of PM _{2.5} in Housewives in Rural Shanghai	LUO Ran-ran, DAI Hai-xia, ZHANG Yun-hui, <i>et al.</i> (5224)
Measuring the Condensable Particle Matter from a Stationary Source	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, WANG Gang, <i>et al.</i> (5234)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics of Furniture Manufacturing Enterprises and the Influence on the Atmospheric Environment	ZHANG Jia-mi, ZENG Chun-ling, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (5240)
VOCs Emission Inventory and Impact Range Simulation of Antibiotic Enterprises	ZHU Tao, LÜ Yi-rong, BIAN Wen-jing, <i>et al.</i> (5250)
Effects of Vehicle Emissions on Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution in Road Dust in Xinxiang	LI Qi-lu, WU Jin-tao, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5258)
Pollution Characteristics and Exposure Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Road Dust, Chengdu	FANG Shu-hong, ZHU He-xiang, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (5265)
Characteristics of Stable Isotopes and Analysis of Water Vapor Sources of Precipitation at the Northern Slope of the Qilian Mountains	ZHANG Bai-juan, LI Zong-xing, WANG Yu, <i>et al.</i> (5272)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Source Water of the Nanjing Reach of the Yangtze River	FENG Meng-juan, ZHANG Qin, SONG Ning-hui, <i>et al.</i> (5286)
Effects of Different Coagulants on Co-manganese Oxides Filter Media for Removing Ammonium and Manganese from Surface Water in Summer and Autumn	CHENG Li-jie, HUNAG Ting-lin, CHENG Ya, <i>et al.</i> (5294)
Disinfection By-products and the Relevant Health Risk in the Water Supply System in H City of Zhejiang Province	LIU Jun-ping, YU Jian-quan, LI Qing-song, <i>et al.</i> (5302)
Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter in Rivers of the Three Gorges Reservoir Area Under the Background of Urbanization	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue (5309)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Natural Rivers of Western Sichuan Plateau	LIU Yan-yang, SUN Hui, LIU Chen, <i>et al.</i> (5318)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses and Runoff in a Typical Purple Soil Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	CAO Rui-xia, LIU Jing, DENG Kai-kai, <i>et al.</i> (5330)
Responses of Riverine Phosphorus Exports to Land Use and Hydrological Regime in the Jiulong River Watershed	HUANG Ya-ling, TANG Li, HUANG Jin-liang, <i>et al.</i> (5340)
Effects of Land Use Types at Different Spatial Scales on Water Quality in Poyang Lake Wetland	FANG Na, LIU Ling-ling, YOU Qing-hui, <i>et al.</i> (5348)
Environmental Significance of Phosphorus Fractions of Phytoplankton-and Macrophyte-Dominated Zones in Taihu Lake	GENG Xue, WEN Shuai-long, SUN Pei-rong, <i>et al.</i> (5358)
Spatial Distribution and Pollution Evaluation of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Sediments of Zhushan Bay at Taihu Lake	FANG Jia-qi, QI Chuang, ZHANG Xin-hou, <i>et al.</i> (5367)
Effect of Rainfall Intensity on the Content of Nitrogen and Phosphorus Components in Plateau Areas: A Case Study of the Fengyu River Watershed	LI Xiao-hong, LEI Qiu-liang, ZHOU Jiao-gen, <i>et al.</i> (5375)
Water Purification Effect and Saline-alkali Tolerance Improvement Mechanism of <i>Suaeda salsa</i> in the Estuary Area	WU Dan, SUN Ping, CHEN Guang-lin, <i>et al.</i> (5384)
Concentration-dependent Accumulation and Translocation of PFASs by Wetland Plant <i>Alisma orientale</i>	WANG Tuan-tuan, LI Bei-bei, WANG Sai, <i>et al.</i> (5394)
Occurrence of Denitrifying Dephosphatation in a Hybrid Constructed Wetland System and Its Stability	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, LI Qing-fei, <i>et al.</i> (5401)
Comparison of the Control of Sedimentary Phosphorus Release Using Zirconium-, Lanthanum-, and Lanthanum/Zirconium-Modified Zeolites as Sediment Amendments	LIU Ting, ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5411)
Effect of Biochar Structure on Adsorption Characteristics of Ammonia Nitrogen	CHEN Mei, WANG Fang, ZHANG De-li, <i>et al.</i> (5421)
Effect of Dissolved Oxygen on Partial Nitrification of Suspended and Attached Growth Systems	WANG Si-yu, LIU Ling-jie, WANG Fen, <i>et al.</i> (5430)
Effects of Different Intermittent Aeration Strategies on the Start-up of SNAD Process	LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, <i>et al.</i> (5438)
Operational Performance and Microbiological Characteristics of an Iron-Salt Denitrification Reactor in Co-substrate Mode	WANG Ru, LIU Meng-yu, LIU Bing-yin, <i>et al.</i> (5446)
Effect of Step Aeration on a Municipal Sewage Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WEI Zi-qing, LAO Hui-mei, <i>et al.</i> (5456)
Improvement of the Dewaterability of Excess Activated Sludge with Mixed Yeasts by Degrading Extracellular Polymeric Substances	YU Xin-yi, XIANG Jin-hao, LIU Ying, <i>et al.</i> (5465)
Influence of Land Use Change on Ecosystem Service Value Based on GEE in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from 1998 to 2018	LOU Pei-qing, FU Bo-lin, LIN Xing-chen, <i>et al.</i> (5473)
Assessment of Soil Quality in Coastal Tidal Flat Reclamation Areas Based on MDS-TOPSIS Model	XIE Xue-feng, PU Li-jie, ZHU Ming, <i>et al.</i> (5484)
Effect of Increasing Tidewater Inundation on Porewater Geochemistries and CO ₂ and CH ₄ Effluxes in the Tidal Freshwater Marshes of the Minjiang River Estuary, Southeast China	LI Jing, HUANG Jia-fang, LUO Min, <i>et al.</i> (5493)
Methane Emission Characteristics and Its Influencing Factors over Aquaculture Ponds	WANG Jiao, XIAO Wei, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (5503)
Effect of Fertilization on Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in a Sorghum Field	YAN Jun-xia, ZHANG Yuan, JIAO Xiao-yan (5515)
Land Safety Zoning Method in High-Selenium and High-Cadmium Areas	WANG Rui, HOU Wan-ling, LI Yu-tong, <i>et al.</i> (5524)
Remediation Effects of Different Composite Materials on Cadmium-Contaminated Farmland Soil	CHEN Shu-lan, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (5531)
Hydrocalumite Passivation Effect and Mechanism on Heavy Metals in Different Cd-Contaminated Farmland Soils	WU Qiu-mei, LIU Gang, WANG Hui-feng, <i>et al.</i> (5540)
Effects of Different Land Use Types on Microbial Community Diversity in the Shizishan Mining Area	HUANG Jian, ZHU Xu-yan, LU Jin, <i>et al.</i> (5550)
Effects of Conversion of Forest to Arable Land on the Abundance and Structure of the <i>cbbL</i> -Harboring Bacterial Community in Albic Soil of the Hilly Region of Northeast China	WANG Rui, WU Xian, LI Gang, <i>et al.</i> (5561)
Thoughts on and Construction of a Risk Management and Control System for Contaminated Sites in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	CHANG Chun-ying, DONG Min-gang, DENG Yi-rong, <i>et al.</i> (5570)
Visualized Quantitative Research of Soil Pollution in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	ZHANG Ning, ZHANG Sheng, YANG Hai-chao, <i>et al.</i> (5581)
Characteristics and Environmental Impacts of Materials Stored in Municipal Solid Waste Landfills: A Case Study of the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	MA Shi-jun, ZHOU Chuan-bin, YANG Guang, <i>et al.</i> (5593)
Heavy Metal Contamination and Migration in Correspondence of an Electroplating Site on the Hilly Lands of the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, China	HOU Wen-juan, GONG Xing, ZHAN Ze-bo, <i>et al.</i> (5604)
Pollution Characteristics and Migration of BTEX at a Chemical Contaminated Site in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DENG Yi-rong, LU Hai-jian, DONG Min-gang, <i>et al.</i> (5615)
Immobilization Impact of Goethite-Fulvic Acid Composites on Pb-Cd Contaminated Soil	LIU Qian-jun, LI Xiang, ZHOU Yang-mei, <i>et al.</i> (5623)
Mobilization of Heavy Metals in a Soil-Plant System and Risk Assessment in the Dabaoshan Mine Area, Guangdong Province, China	CHEN Jie-yi, LIU Guang-bo, CUI Jin-li, <i>et al.</i> (5629)
Calculation of the Soil Risk Control Value through a Hydrus-1D Model for Groundwater Protection	LIN Ting, LUO Fei, ZHU Yan, <i>et al.</i> (5640)
INDEX HUANJING KEXUE CONTENTS 2019, Vol. 40	(5659)