

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



2020

Vol.41 No.6
第41卷 第6期

目次

基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源..... 林秋菊,徐娇,李梅,王玮,史国良,冯银厂 (2505)

南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析..... 杨笑影,曹芳,林煜棋,章炎麟 (2519)

西安市PM_{2.5}中水溶性离子的季节变化特征..... 黄舍舍,王羽琴,李升苹,陈庆彩 (2528)

新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响..... 刘会斌,迪丽努尔·塔力甫,王新明,张潇潇,王威,阿布力克木·阿不力孜,买里克扎提·买合木提,刘伟 (2536)

长秋季生物质燃烧对PM_{2.5}中WSOC吸光性的影响..... 孟德友,曹芳,翟晓瑶,张世春,章炎麟 (2547)

2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源..... 王倩 (2555)

南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析..... 曹梦瑶,林煜棋,章炎麟 (2565)

郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析..... 任义君,马双良,王思维,于世杰,李一丹,张瑞芹,尹沙沙 (2577)

上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献..... 韩婷婷,李颖若,邱雨露,何迪,王焱,马志强 (2586)

北京市餐饮业大气污染物排放特征..... 孙成一,白画画,陈雪,翟翼飞,高启天,何万清,聂磊,石爱军,李国傲 (2596)

北京市农业机械排放因子与排放清单..... 王凯,樊守彬,亓浩云 (2602)

北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化..... 李贝贝,黄玉虎,毕晓辉,刘李阳,秦建平 (2609)

基于MODIS_C061的长三角地区AOD与Angström指数时空变化分析..... 张颖蕾,崔希民 (2617)

环渤海地区2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟..... 张毅,马艳飞,宋帅,吕永龙,张盛,吴强 (2625)

岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析..... 周石磊,孙悦,苑世超,彭瑞哲,刘世崇,岳奇丞,张航,王周强,李再兴,罗晓 (2635)

“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析..... 李悦昭,陈海洋,孙文超 (2646)

伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价..... 姜时欣,翟付杰,张超,王蒙蒙,单保庆 (2653)

典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析..... 赵然,韩志伟,申春华,张水,涂汉,郭永丽 (2664)

沉积物参与下氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响..... 陈洁,许海,詹旭,许笛,朱广伟,朱梦圆,季鹏飞,康丽娟 (2671)

丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因素..... 李胜男,陈豪宇,彭华,李芸君,朱坚,简燕,纪雄辉 (2679)

胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用..... 王振方,韩子玉,王梦雪,马逸驰,王婷,王丽卿,张玮 (2688)

不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较..... 桑雨璇,杨珈乐,熊怡,尹文博,汪华,王和云 (2698)

过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用..... 张帅,李大鹏,丁玉琴,徐楚天,许鑫澎,孙培荣,赵哲豪,黄勇 (2706)

基于区域DNDC的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例..... 王亚楠,祝伟,祁新华,范水生 (2714)

不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径..... 张杰,梅宁,刘孟浩,叶雪松,李冬 (2727)

高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5..... 李立,吴丽颖,董正玉,王霖,张倩,洪俊明 (2736)

Fe-cyclam/H₂O₂体系催化降解罗丹明B机制..... 余雨清,陈翔宇,蔡权华,黄歆珏,陈曼 (2746)

微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANl/TiO₂-NTs为光阳极..... 卢忆,周海珊,彭瑞建,叶杰旭,陈建孟,宋爽,张士汉 (2754)

缺氧MBR-MMR处理海水养殖废水性能及膜污染特性..... 陈凡雨,徐仲,尤宏,柳锋,李之鹏,陈其伟,韩红卫 (2762)

HRT对改良式A²/O-BAF反硝化除磷脱氮的影响..... 赵凯亮,刘安迪,南彦斌,梁利民,王云霞,陈永志 (2771)

重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化..... 孙琪,赵白航,范飒,周邦磊,李玉琪 (2779)

异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素去除及重金属和盐度的影响..... 王萌萌,曹刚,张迪,冯乃亮,潘涌璋 (2787)

火山岩填料曝气生物滤池的SNAD工艺启动特性及功能菌丰度演替..... 薛嘉俊,张绍青,张立秋,李淑更,姚海楠,耿忠轩,李鸿,刘晓玲 (2796)

游离羟胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响..... 沈琛,张树军,彭永臻 (2805)

死菌DNA对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰..... 苏宇傲,刘宏波,毛秋燕,张慧旻,张衍,刘和 (2812)

中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价..... 陈文轩,李茜,王珍,孙兆军 (2822)

土壤环境质量预警体系构建与应用..... 李笑诺,丁寿康,陈卫平,王夏晖,吕斯丹,刘睿 (2834)

不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系..... 毛霞丽,邱志腾,张爽,沈倩,章明奎 (2842)

长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征..... 宁玉菲,魏亮,魏晓梦,祝贞科,袁红朝,葛体达,吴金水 (2852)

生物质炭对磷富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响..... 黄洋,郭晓,胡学玉 (2861)

基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评价..... 肖冰,薛培英,韦亮,刘成程,高培培,樊利敏,杜佳燕,刘文菊 (2869)

重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素..... 胡青青,沈强,陈飞,尹炳,邹宏光,庄红娟,张世文 (2878)

新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果..... 陈兆进,李英军,邵洋,林立安,徐鸽,陈彦,田伟,姚伦广,韩辉 (2889)

三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征..... 李丽娟,李昌晓,陈春桦,杨治华,陈雪梅 (2898)

滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布..... 张宇,左剑恶,王丝可,Alisa Salimova,李爱军,李玲玲 (2908)

模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响..... 王愉琬,马安周,种国双,谢飞,周汉昌,刘国华,庄国强 (2918)

水肥气耦合对温室番茄土壤N₂O排放及番茄产量的影响..... 商子惠,蔡焕杰,陈慧,孙亚楠,李亮,朱艳,王晓云 (2924)

矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用..... 尚誉,杨丰隆,宁夏,董轶茹,桑楠 (2936)

海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价..... 汪慧娟,旷泽行,周贤,覃晓青,黄洪辉 (2942)

春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因素分析..... 贺玉晓,李珂,任玉芬,王思琪,方文颖 (2951)

热解温度和时问对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估..... 蔡朝卉,楚沉静,郑浩,罗先香,李锋民 (2963)

长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年)..... 蒋自然,金环环,王成金,叶士琳,黄艳豪 (2972)

《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697,2713,2811)

西安市 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节变化特征

黄含含, 王羽琴*, 李升苹, 陈庆彩

(陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021)

摘要: 为探究西安市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征及来源, 本研究采集 2017~2018 年的 PM_{2.5} 样品, 利用离子色谱仪测定 9 种水溶性离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻、Na⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、K⁺ 和 Ca²⁺) 的浓度水平, 并对 NH₄⁺ 的存在形式分析、氮氧化率(NOR)、硫氧化率(SOR)以及 [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 等进行探究。结果表明, 西安市 PM_{2.5} 中水溶性离子主要来自扬尘、燃煤、生物质燃烧和二次生成。Ca²⁺、SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 是西安市大气 PM_{2.5} 中主要的水溶性离子。相关性分析结果表明, 西安市春季 NH₄⁺ 不能完全中和 SO₄²⁻, 未中和的 SO₄²⁻ 主要与 K⁺ 和 Ca²⁺ 结合; 夏季 NH₄⁺ 主要以 NH₄HSO₄ 和 (NH₄)₂SO₄ 的形式存在于大气中; 秋季的 NH₄⁺ 主要以 NH₄HSO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在; 冬季大气中 NH₄⁺ 多以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在。硫氧化率和氮氧化率的年均值分别为 0.35 和 0.16, 说明研究期间 SO₄²⁻、NO₃⁻ 的二次生成率较大。[NO₃⁻]/[SO₄²⁻] 比值说明西安市春夏季主要受固定源影响, 秋冬季主要受移动源影响。

关键词: PM_{2.5}; 水溶性阴阳离子; 二次转化率; 存在形式; 污染特征

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2528-08 DOI: 10.13227/j.hjke.201910098

Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM_{2.5} in Xi'an

HUANG Han-han, WANG Yu-qin*, LI Sheng-ping, CHEN Qing-cai

(College of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: To explore the seasonal variations and sources of water-soluble ions, PM_{2.5} samples were collected from 2017 to 2018. Water-soluble ions including SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, F⁻, Na⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, K⁺, and Ca²⁺ were determined via ion chromatography. Furthermore, the existing form of NH₄⁺, nitrogen oxidation rate (NOR), sulfur oxidation rate (SOR), and [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] ratio were explored. The results showed that dust, coal combustion, biomass burning, and secondary aerosols were the dominant contributors to water-soluble ions. Ca²⁺, SO₄²⁻, NH₄⁺, and NO₃⁻ were the main water-soluble ions in PM_{2.5} in Xi'an. Correlation analysis results showed that NH₄⁺ could not completely neutralize SO₄²⁻ in spring; unneutralized SO₄²⁻ could be mainly combined with K⁺ and Ca²⁺. NH₄⁺ mainly existed in the form of ① NH₄HSO₄ and (NH₄)₂SO₄ in summer; ② NH₄HSO₄ and NH₄NO₃ in autumn; and ③ (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃ in winter. The yearly mean values of SOR and NOR were 0.35 and 0.16, respectively, indicating a high secondary aerosol transformation rate during the study period. The [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] ratio showed Xi'an was mainly affected by stationary sources in spring and summer, while the contribution of mobile sources in autumn and winter was greater than stationary sources.

Key words: PM_{2.5}; water soluble anion and cation; secondary conversion rate; existing form; pollution characteristics

伴随着社会的快速发展,我国在过去几年出现了严重的空气污染问题,其中大气颗粒物是导致空气污染的主要污染物之一,而大气颗粒物中的细颗粒物(PM_{2.5})已经成为我国大多数城市的首要污染物^[1]。PM_{2.5}由多种化学组分组成,包括水溶性阴阳离子,元素和含碳组分等^[2]。其中,水溶性离子作为PM_{2.5}中的重要组成部分,具有吸湿性,它能造成能见度降低,导致地球的大气平衡系统发生显著的变化,对霾等复合污染天气现象的出现具有较大贡献,也直接对人体健康产生影响,造成呼吸系统、心血管系统、免疫系统的疾病^[3-5]。因此研究水溶性离子的特征对于了解PM_{2.5}化学性质,来源以及存在形式具有重要意义^[6]。

西安市是西北地区的重要城市,经济迅速发展导致大气污染状况愈发严重。刘立忠等^[7]对西安市PM_{2.5}中水溶性无机离子的研究中发现,SO₄²⁻、NH₄⁺、

NO₃⁻和Cl⁻占总离子的89.49%,4种主离子峰值出现在11和12月。韩月梅等^[8]对PM_{2.5}样品采集分析发现,霾时PM_{2.5}浓度增大,主要的污染组分是SO₄²⁻、NH₄⁺和NO₃⁻;浮尘天气出现时Ca²⁺浓度显著增加;秸秆燃烧对K⁺浓度贡献较大;烟花燃放对K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和Cl⁻浓度均有影响。鉴于目前对西安市PM_{2.5}水溶性离子的研究较少,多数仅从浓度变化及特殊天气条件的变化规律进行研究,缺乏对西安市PM_{2.5}中水溶性阴阳离子污染变化规律的整体研究。因此,本文共采集2017年秋、冬季和2018年

收稿日期: 2019-10-15; 修订日期: 2020-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(418777354, 41703102); 陕西省自然科学基金青年科学基金项目(2018JM4011, 2019JQ-181)

作者简介: 黄含含(1996~),女,硕士研究生,主要研究方向大气污染化学,E-mail: huanghanhan1996@163.com

* 通信作者, E-mail: wangyuqin@sust.edu.cn

春、夏季的 114 个大气 PM_{2.5} 样品,运用离子色谱分析、相关性统计分析等探究西安市大气 PM_{2.5} 浓度变化规律,水溶性阴阳离子浓度变化规律,获得水溶性阴阳离子的来源及主要影响因素,剖析主要离子(二次离子)的存在形式及移动源与固定源对西安大气污染的相对贡献,以期为西安市大气污染控制措施的制定提供相应的依据。

1 材料与方 法

1.1 样品的采集

采用 XT-1025 智能大流量空气颗粒物采样器在陕西科技大学逸夫楼楼顶(北纬 N34°22'35.07", 东经 E108°58'34.58"; 海拔 420 m) 进行样品采集,采样仪器离地面大约 30 m,四周主要是居民区与城市交通道路,无重大工业排放源。

本研究使用提前烘烤过的石英纤维滤膜(PALL Life Science, TISSUQUARTZ 2500QAT-UP, 8 × 10 in)对 2017 年 10 月 12 日 ~ 11 月 11 日(秋季)、2017 年 11 月 30 日 ~ 12 月 29 日(冬季)、2018 年 4 月 7 日 ~ 5 月 9 日(春季)和 2018 年 6 月 20 日 ~ 8 月 8 日(夏季)的 PM_{2.5} 样品进行采集,采样时间为每日 07:00 ~ 次日 06:30,时长 23.5 h,流量 1 000 L·min⁻¹,共采集 114 个有效样品。以上所有样品在使用前置于 -20℃ 冰箱中保存。

1.2 水溶性阴阳离子分析

从样品原滤膜上裁取 3 张直径 15 mm 的滤膜置于离心管中;用移液枪精确移取超纯水 15 mL 加入含有膜样品的离心管中;放入超声波清洗器内,在室温条件下超声 30 min;完成后用 10 mL 注射器将溶液通过 PTFE 滤膜(13 mm, 0.45 μm)过滤到干净的离心管中,取 10 mL 滤液样品进行离子色谱分析。离子色谱为瑞士万通公司 940 型。

1.3 质量控制与保证

每次采样前,对 PM_{2.5} 采样泵流量进行标定校准;采样时,有专人负责巡检采样泵的流量,并做

好记录,防止因采样流量误差而影响浓度的准确性;每次进样时更换滤头,实验人员在操作过程中佩戴一次性手套,以防样品受到污染;每一批采样开始前需要校正时间,待一批采样结束或者采样中发现背景时间相差超过 5 min 以上时,校正秒表、校正采样仪器时间,并做详细纪录;为保证分析时的准确性,配制一系列阴阳离子标准溶液,绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 大气 PM_{2.5} 浓度变化特征

本研究分不同季节分别讨论西安市 2017 ~ 2018 年 PM_{2.5} 质量浓度日均变化如图 1。春季 PM_{2.5} 质量浓度平均值为 45 μg·m⁻³,夏季 PM_{2.5} 质量浓度平均值为 28.9 μg·m⁻³。与春季相比,夏季整体的 PM_{2.5} 浓度下降明显,降幅为 36%。由于夏季的降雨天数和降雨量明显高于春季,平均风速亦高于春季,较高的风速以及雨水的冲刷有利于污染物的扩散^[9],而春季易发生沙尘暴、扬沙及浮尘天气^[10],而且较大的风速携带大量颗粒物^[11],导致 PM_{2.5} 浓度相对偏高。秋季 PM_{2.5} 质量浓度平均值为 65 μg·m⁻³,冬季 PM_{2.5} 质量浓度平均值为 113.5 μg·m⁻³。全年 PM_{2.5} 的峰值出现在 2017 年 12 月 28 日,当日为严重霾天,AQI(空气质量指数)高达 355,平均相对湿度高达 63.5%,风速较低,仅有 1.56 m·s⁻¹。冬季多有低压、无风、高湿天气,大气层结构稳定,导致颗粒物不断积累,从而造成 PM_{2.5} 浓度的显著增加^[12]。秋冬两季的 PM_{2.5} 质量浓度变化波动较大,这与西安市在秋冬季出现的恶劣天气有关,比如雾-霾和沙尘等。

根据《环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行)》(HJ 633-2012)标准发现:春季采样 30 d,其中轻度污染占采样天数的 13.3%;夏季采样 30 d,其中轻度污染仅占采样天数的 3.3%;秋季采样 27 d,其中轻度污染占总采样天数的 29.6%;冬季采样 27 d,

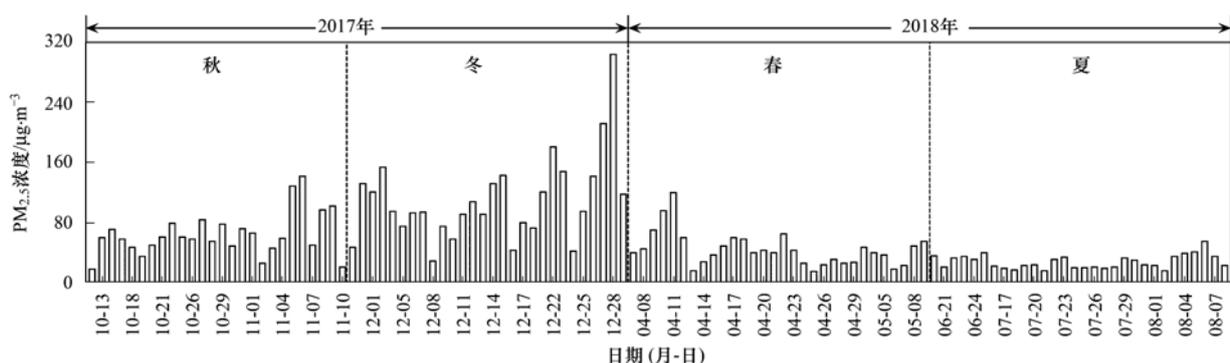


图 1 2017 年 10 月 12 日 ~ 2018 年 8 月 8 日西安市 PM_{2.5} 质量浓度时间分布

Fig. 1 Time distribution of mass concentration of PM_{2.5} in Xi'an from October 12, 2017 to August 8, 2018

其中轻度污染、中度污染、严重污染分别占比 48.1%、29.6% 和 18.5%。这说明西安市在秋冬季的大气污染问题比较严重。

2.2 PM_{2.5} 水溶性离子污染特征及影响因素

观测期间,西安市大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子总浓度变化范围为 1.71 ~ 88.06 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,年平均值为 25.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,占 PM_{2.5} 总质量的 40.3%,说明水溶性离子是大气 PM_{2.5} 的重要组成成分。观测发现,9 种水溶性离子浓度水平高低顺序为 $\text{F}^- < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cl}^- < \text{Ca}^{2+} < \text{NH}_4^+ < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ 。其中 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 Ca^{2+} 是主要离子,其年平均浓

度和占总离子浓度的 90.2%,而 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 F^- 等离子浓度都较低。

由于各个离子组分的来源不同,呈现出的季节变化特征也有所差异。对西安市不同季节 PM_{2.5} 中水溶性离子进行污染特征分析如图 2,可以看出, NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度均表现为秋冬季较高,春夏季偏低。在夏季高温条件下,二次颗粒物 NH_4NO_3 易分解成气态的硝酸和氨,导致 NH_4^+ 和 NO_3^- 在夏季浓度低;冬季低温条件,稳定的大气层结构及 NO_x 的排放增多均有利于 NH_4NO_3 的生成,故 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度冬季最高^[13,14]。

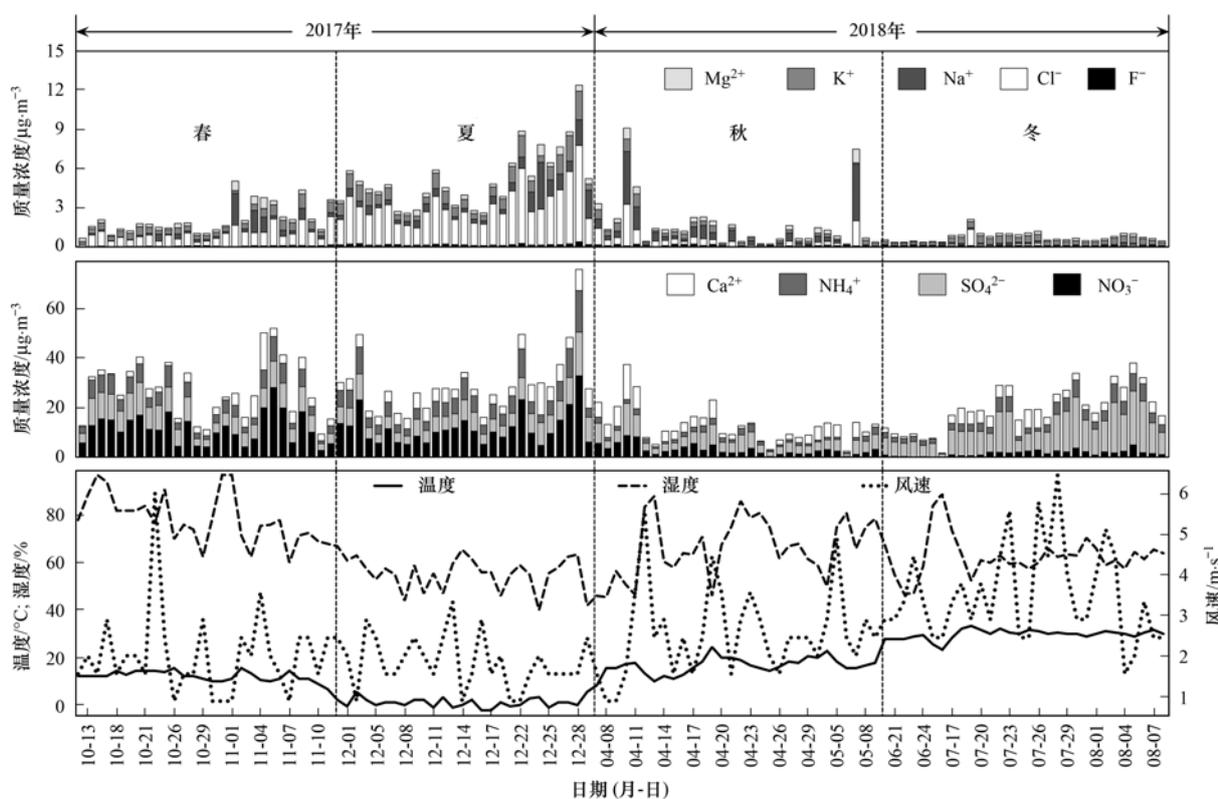


图 2 西安市 PM_{2.5} 水溶性离子质量浓度、气象因素时间分布

Fig. 2 Time distribution of mass concentration of water-soluble ions and meteorological factors of PM_{2.5} in Xi'an

SO_4^{2-} 春季浓度最低,夏季和冬季浓度较高。冬季 SO_4^{2-} 相对较高,可能与冬季采暖期大量燃煤而导致气态 SO_2 的排放量增加有关。尽管冬季 SO_2 转化为 SO_4^{2-} 的气相反应速率较低,但液相反应及充足的 SO_2 来源也能导致大量 SO_4^{2-} 的生成^[15]。夏季 SO_4^{2-} 浓度高是由于高温高湿的气象条件以及强烈的光化学反应促使 SO_2 转化为 SO_4^{2-} 的反应速率大大增强,转化率有时高达 90% 以上^[15~17]。

表 1 给出了不同地区主要水溶性离子质量浓度,相较于其他地区,西安市 PM_{2.5} 中 Ca^{2+} 浓度较高^[18]。由于西安市地理位置影响有较多的土壤尘和燃煤飞灰,其中由于当地施工建设活动增多,或

有沙尘暴天气的出现,因此造成西安市 PM_{2.5} 中 Ca^{2+} 离子浓度较高^[16]。冬季 Cl^- 浓度明显上升,由于西安市地处内陆,基本不受海盐的影响,所以冬季西安市 PM_{2.5} 中的 Cl^- 可能来自于燃煤燃烧^[19],烟花爆竹的燃放^[20] 和冬季采暖^[21]。由图 2 可知, Cl^- 和 Na^+ 浓度在 2018 年 4 月 10 日、2018 年 4 月 11 日和 2018 年 5 月 7 日发生事件性升高。通常认为 Cl^- 和 Na^+ 存在于扬尘^[22],西安市春季易发生沙尘天气,在 2018 年 4 月 10 日和 2018 年 4 月 11 日两日西安市 PM₁₀ 高达 359 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,发生严重的沙尘天气,导致 Cl^- 和 Na^+ 浓度升高。 Cl^- 和 Na^+ 与生物质燃烧密切相关^[4,11],通过全国着火点分布图

可以解释 Cl⁻ 和 Na⁺ 浓度变化情况 (<http://satsee.rad.ac.cn:8080/index.html>), 发现 2018 年 5 月 7 日西安市共有 3 处火点, 最近的一处火点离观测

点直线距离仅 2 km (E108.972 26°, N34.360 89°), 这可能是燃烧活动导致 Cl⁻ 和 Na⁺ 浓度事件性升高.

表 1 不同地区主要水溶性离子质量浓度

Table 1 Mass concentration of main water-soluble ions in different regions

地点	年份	SO ₄ ²⁻ /μg·m ⁻³	NO ₃ ⁻ /μg·m ⁻³	NH ₄ ⁺ /μg·m ⁻³	Ca ²⁺ /μg·m ⁻³	Cl ⁻ /μg·m ⁻³
天津 ^[2]	2006	31.4	9.02	4.42	1.22	3.20
宝鸡 ^[16]	2012~2013	20.89	15.88	7.78	1.93	2.35
武汉 ^[23]	2016~2017	8.50	6.56	6.72	0.74	0.50
杭州 ^[24]	2013	13.80	10.50	7.00	1.30	1.70
西安(本研究)	2017~2018	7.54	7.41	4.12	3.84	1.10

如图 2 所示, 在 2017 年 10 月 31 日、2017 年 12 月 13 日和 2017 年 12 月 27 前后, 湿度有明显的变化, NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 离子浓度随着湿度的增大而增大, 说明高湿度对 SO₂、NO₂ 和 NH₃ 的吸收作用显著增强.

西安市春夏季的平均风速高于秋冬季. 观察水溶性离子浓度变化可以发现, 在春夏季离子浓度高于秋冬季. 原因可能是春夏季风速大, 有利于污染物在大气中稀释扩散^[9]. 而风速较小的秋冬季不利于污染物的扩散, 使近地面层的污染物聚集而浓度不断增加, 导致冬季污染天气多^[23].

本研究温度变化发现(图 2), NO₃⁻、Cl⁻ 和 NH₄⁺ 浓度呈现随温度的升高而降低的变化特征, 而 SO₄²⁻ 和 Ca²⁺ 浓度则呈现随温度的升高而升高的变化. 夏季温度升高 SO₄²⁻ 浓度也随着增大, 这是由于温度较高会使活化分子数增多, 提高化学反应速率^[24]. 冬季温度降低 NO₃⁻、Cl⁻ 和 NH₄⁺ 浓度随之增大, 可能是因为燃煤燃烧、采暖等^[19, 21].

2.3 主要离子的特征分析

2.3.1 主要离子的存在形式

二次离子中的 NH₄⁺ 是 PM_{2.5} 中重要的碱性离子, 主要是通过 NH₃ 与酸性气体如 H₂SO₄、HNO₃ 和 HCl 结合生成相应的铵盐^[25]. 由于 NH₄Cl 易挥发, NH₄⁺ 主要以 (NH₄)₂SO₄、NH₄HSO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在^[26]. 铵盐的具体存在形态可以通过比较理论计算 NH₄⁺ 与实际测量 NH₄⁺ 的浓度来进行判断. 本研究表明, 若 NH₄⁺ 以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 存在时, NH₄⁺ 的浓度应用公式(1)计算, 而 NH₄⁺ 以 NH₄HSO₄ 和 NH₄NO₃ 存在时则应用公式(2)计算^[27].

$$[\text{NH}_4^+] = 0.38[\text{SO}_4^{2-}] + 0.29[\text{NO}_3^-] \quad (1)$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.19[\text{SO}_4^{2-}] + 0.29[\text{NO}_3^-] \quad (2)$$

为进一步研究 NH₄⁺ 的存在形式, 利用式(1)和式(2)分别计算出 NH₄⁺ 的理论浓度和实测 NH₄⁺ 浓度, 绘制其浓度并计算其相关性(如图 3). 发现夏

季、秋季和冬季理论 NH₄⁺ 浓度与实测 NH₄⁺ 浓度具有强相关性.

有研究表明^[28], 当实测浓度与计算浓度接近, 说明 NH₄⁺ 能完全中和 SO₄²⁻. 由图 3 可以发现, 夏季实测 NH₄⁺ 浓度和计算浓度相关性高, 说明 NH₄⁺ 能完全中和 SO₄²⁻, (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄HSO₄ 都存在于大气中; 秋季 NH₄⁺ 以 NH₄HSO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在; 而在冬季, NH₄⁺ 主要以 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 的形式存在; 在春季, NH₄⁺ 的实测浓度和计算浓度的相关性较差, 说明春季 NH₄⁺ 不能完全中和 SO₄²⁻. 相关性分析显示, SO₄²⁻ 与 K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Na⁺ 的决定系数 R² 分别为 0.57、0.49、0.38 和 0.38; 说明未被完全中和的 SO₄²⁻ 可能与 K⁺ 和 Ca²⁺ 结合.

2.3.2 氮氧化率(NOR)和硫氧化率(SOR)

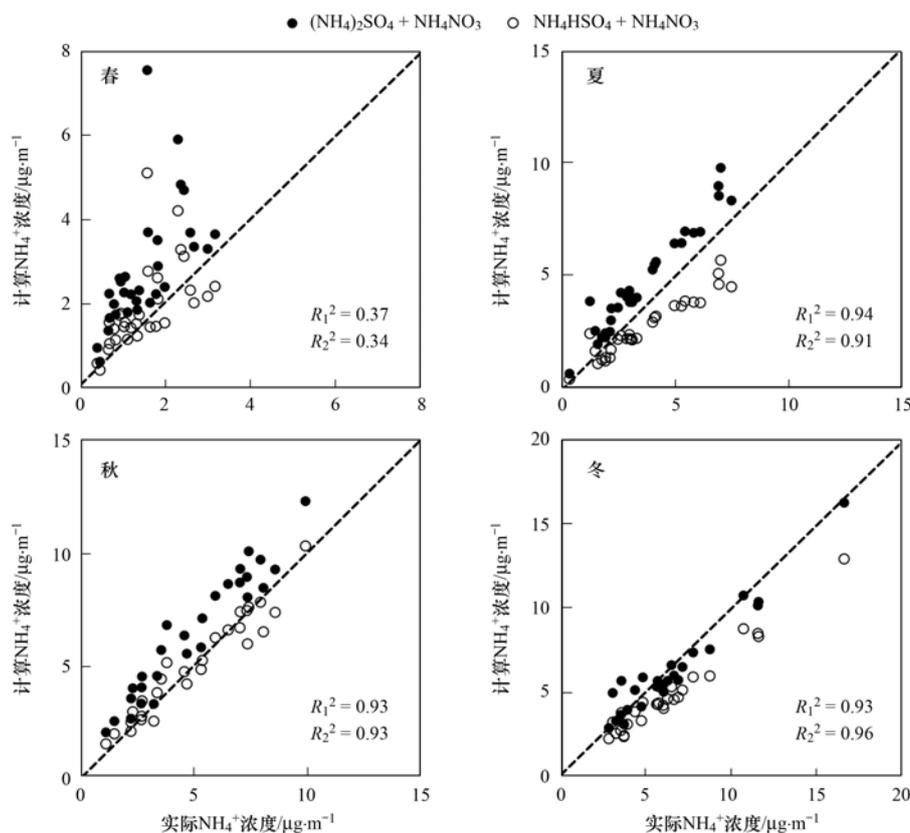
氮氧化率(nitrogen oxidation ratio, NOR)和硫氧化率(sulfur oxidation ratio, SOR)分别表示 NO_x 向硝酸盐, SO₂ 向硫酸盐的转化程度和过程^[29]. 目前, 通过研究发现 SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻ 很少一部分来源于一次排放, 而二次转化是这些离子的主要来源方式^[30]. 通常用 0.1 作为一次排放和二次转化的分界值^[31], 当 SOR 和 NOR 大于 0.1 时, 大气中 SO₂ 和 NO_x 发生光化学氧化, 较高的 SOR 和 NOR 表示前体物更多地向二次气溶胶转化^[32]. 计算公式如(3)和(4)所示:

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

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

式中, ρ(SO₄²⁻)、ρ(NO₃⁻) 分别表示大气中水溶性 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的质量浓度(单位 μg·m⁻³); ρ(SO₂)、ρ(NO₂) 分别表示 SO₂ 和 NO₂ 的质量浓度(单位 μg·m⁻³), SO₂ 和 NO₂ 质量浓度数据来自中国环境监测总站.

对不同季节 NOR 和 SOR 进行分析如图 4. 发现全年 SOR 的值均大于 0.1, 表明西安市大气中存在



R_1^2 为计算 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ 浓度和实际 NH_4^+ 浓度的决定系数, R_2^2 为计算 $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ 浓度和实际 NH_4^+ 浓度的决定系数

图3 实际 NH_4^+ 浓度与计算 NH_4^+ 浓度相关性及时节变化

Fig. 3 Correlation and seasonal changes of actual NH_4^+ concentration and calculation of NH_4^+ concentration

较高程度的 SO_2 光化学氧化过程. SOR 夏季最高, 冬季最低. 这是因为硫酸盐的生成主要是通过非均相氧化和气相氧化 2 种途径^[33], 气相氧化与温度有关, 非均相氧化受湿度影响较大^[34]. SOR 夏、秋两季较高的 SOR 是因为夏季温度高, 太阳辐射较强, 空气湿度大, 有助于 SO_2 在空气中发生光化学反应^[35].

NOR 春季最高, 夏季最低. 夏季 NOR 低可能与 NO_3^- 的形成机制有关. 有研究表明^[36], NO_x 转换为 NO_3^- 的反应存在一个热力学平衡. 当温度高于 30°C 时, NO_3^- 主要以气态形式存在. 西安市夏季平均温度均达到 30°C 以上, 因此夏季西安市 NO_x 主要以气态形式存在. 由此可以推断夏季氮氧化率较低的原因可能是夏季 NO_3^- 主要以气态形式存在, 颗粒态形式较少, 导致氮氧化率低.

2.3.3 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$

利用 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值可以衡量移动污染源和固定污染源对大气环境的影响^[36]. 有研究指出^[14], 当 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值大于 1 时, 说明移动源贡献高于固定源; 当 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值小于 1 时, 固定源贡献高于移动源. 对西安市不同季节 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 进行分析如图 5. 发现春夏两季

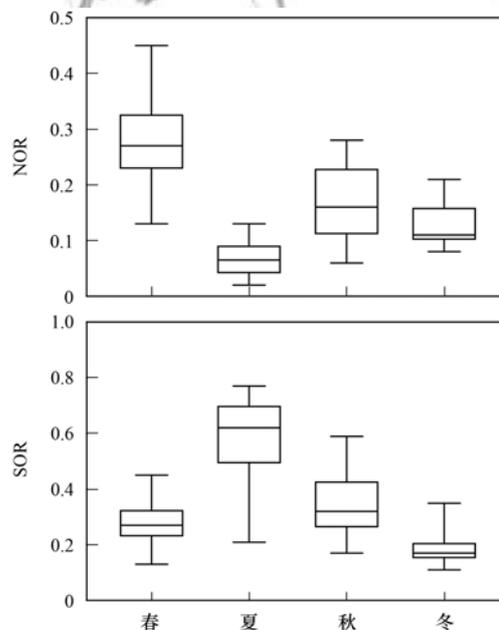
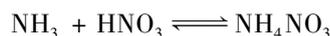


图4 氮氧化率和硫酸氧化率季节变化规律

Fig. 4 Seasonal changes of NOR and SOR

$[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值较低, 范围为 $0.09 \sim 1.32$. 而夏季比值最低, 达到 0.09 , 范围为 $0.09 \sim 0.53$.



$$\Delta H(\text{反应热}) < 0 \quad (5)$$

式(5)是大气中 NH_4NO_3 的生成反应. 当温度

升高时,平衡向左移动,不利于 NH_4NO_3 的生成. 西安市春、夏季具有高温高湿强辐射的条件,颗粒态硝酸盐具有不稳定性容易分解为气态氨和硝酸,导致 NO_3^- 的浓度较低. 而 SO_4^{2-} 多是在高温高湿的条件下生成的. 二者共同导致春、夏季 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值较低. 说明春夏季西安市固定源的贡献较大.

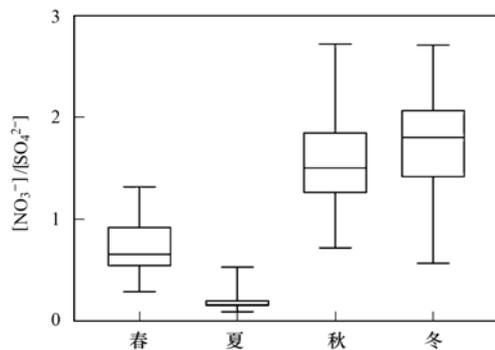


图5 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 季节变化

Fig. 5 Seasonal changes of $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$

秋、冬季 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值较大,波动范围为 0.57 ~ 2.72,说明秋冬季西安市移动源贡献比固定源大,这一现象的出现可能是一次 SO_2 和 NO_x 排放的相对贡献以及二次转化率^[37] 共同作用的结果. 秋冬季 SOR(0.19)略高于 NOR(0.13), SO_2 的排放量由于西安市燃煤锅炉拆除政策而显著降低,机动车保有量的增加导致 NO_x 的排放增多^[38] (西安市机动车保有量年均增长 14%), 这些原因共同导致移动源对西安大气污染的贡献高于固定源.

3 结论

(1) 西安市 PM_{2.5} 浓度季节变化特征为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季, 9 种水性离子浓度水平高低顺序为 $\text{F}^- < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cl}^- < \text{Ca}^{2+} < \text{NH}_4^+ < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$.

(2) 西安市 PM_{2.5} 中水溶性离子主要来自扬尘、燃煤、生物质燃烧和二次生成,气象因素(湿度、温度、风速)对水溶性离子有影响.

(3) NOR 和 SOR 年均值分别为 0.16 和 0.35, 大气中存在较强的 NO_2 向 NO_3^- , SO_2 向 SO_4^{2-} 的二次转化.

(4) 春季 NH_4^+ 以 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在,未被完全中和的 SO_4^{2-} 被 K^+ 和 Ca^{2+} 中和;夏季 NH_4^+ 以 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在;秋季 NH_4^+ 以 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在;冬季 NH_4^+ 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在.

(5) 西安市秋冬季移动源对大气环境的影响较

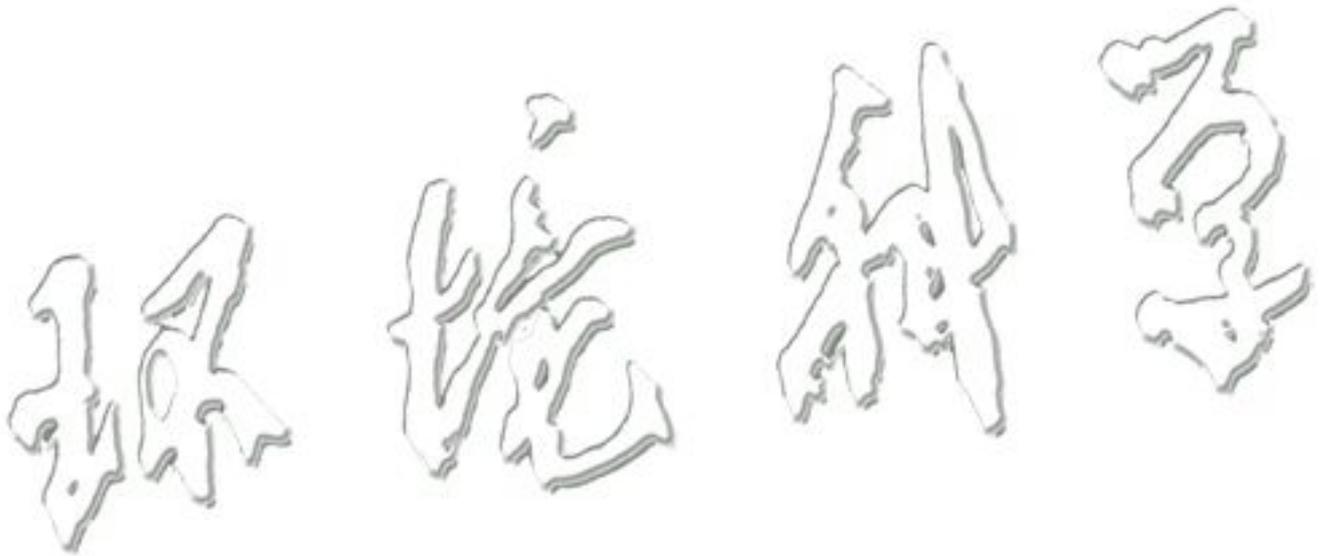
大;春夏季主要受固定源的影响.

参考文献:

- [1] 郇嘉诚, 高庆先, 李亮, 等. 对首要污染物所揭示的京津冀环境空气质量状况的认识启迪与对策建议[J]. 环境科学研究, 2018, **31**(10): 1651-1661.
Li J C, Gao Q X, Li L, et al. Enlightenment and suggestions on the air quality of Beijing, Tianjin and Hebei revealed by primary pollutants[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, **31**(10): 1651-1661.
- [2] Calvo A I, Alves C, Castro A, et al. Research on aerosol sources and chemical composition: past, current and emerging issues[J]. Atmospheric Research, 2013, **120-121**: 1-28.
- [3] 陈熙勳, 张皓旻, 顾万清, 等. 我国 PM_{2.5} 主要成分及对人体健康危害研究进展[J]. 中华保健医学杂志, 2019, **21**(1): 83-85.
- [4] Cheng M T, Tsai Y I. Characterization of visibility and atmospheric aerosols in urban, suburban, and remote areas[J]. Science of the Total Environment, 2000, **263**(1-3): 101-114.
- [5] 李伟芳, 白志鹏, 史建武, 等. 天津市环境空气中细粒子的污染特征与来源[J]. 环境科学研究, 2010, **23**(4): 394-400.
Li W F, Bai Z P, Shi J W, et al. Pollution characteristics and sources of fine particulate matter in ambient air in Tianjin city[J]. Research of Environmental Sciences, 2010, **23**(4): 394-400.
- [6] 孙有昌, 姜楠, 王申博, 等. 安阳市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子季节特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 75-81.
Sun Y C, Jiang N, Wang S B, et al. Seasonal characteristics and source analysis of water soluble ions in PM_{2.5} of Anyang City[J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 75-81.
- [7] 刘立忠, 薛梁磊, 韩婧, 等. 西安市全年中 PM_{2.5} 水溶性无机离子变化特征[J]. 环境工程学报, 2017, **11**(4): 2402-2406.
Liu L Z, Xue L L, Han J, et al. Annual variation of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Xi'an[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, **11**(4): 2402-2406.
- [8] 韩月梅, 沈振兴, 曹军骥, 等. 西安市大气颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征[J]. 环境化学, 2009, **28**(2): 261-266.
Han Y M, Shen Z X, Cao J J, et al. Seasonal variations of water-soluble inorganic ions in atmospheric particles over Xi'an[J]. Environmental Chemistry, 2009, **28**(2): 261-266.
- [9] 钱婧, 韩婧, 阮幸. 西安市冬季重污染天 PM_{2.5} 高分辨率及其中碳气溶胶污染特征分析[J]. 生态环境学报, 2014, **23**(3): 464-471.
Qian J, Han J, Ruan X. Analysis of the high resolution variation of PM_{2.5} and its carbonaceous components at Xi'an during high pollution period in winter[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, **23**(3): 464-471.
- [10] 张婷, 曹军骥, 刘随心. 宝鸡市 PM_{2.5} 中水溶性离子组分污染特征及来源分析[J]. 地球环境学报, 2017, **8**(1): 46-54.
Zhang T, Cao J J, Liu S X. Pollution characteristics and sources of water-soluble ions in PM_{2.5} in Baoji[J]. Journal of Earth Environment, 2017, **8**(1): 46-54.
- [11] 马雁军, 刘宁微, 王扬锋, 等. 沈阳及周边城市大气细粒子的分布特征及其对空气质量的影响[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(6): 1168-1174.
Ma Y J, Liu N W, Wang Y F, et al. The distribution characteristics of fine particles and their impact on air quality in Shenyang and surrounding areas[J]. Acta Scientiae

- Circumstantiae, 2011, **31**(6): 1168-1174.
- [12] 赵克蕾, 刘新春, 陆辉, 等. 乌鲁木齐冬季大气细颗粒物水溶性离子特征及来源[J]. 中国沙漠, 2015, **35**(3): 707-714.
- Zhao K L, Liu X C, Lu H, *et al.* Characteristics and sources of water-soluble ions of PM_{2.5} in winter in Urumqi[J]. Journal of Desert Research, 2015, **35**(3): 707-714.
- [13] Wang H L, An J L, Shen L J, *et al.* Mechanism for the formation and microphysical characteristics of submicron aerosol during heavy haze pollution episode in the Yangtze River Delta, China[J]. Science of the Total Environment, 2014, **490**: 501-508.
- [14] 刘保献, 张大伟, 陈添, 等. 北京市PM_{2.5}主要化学组分浓度水平研究与特征分析[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(12): 4053-4060.
- Liu B X, Zhang D W, Chen T, *et al.* Characteristics and major chemical compositions of PM_{2.5} in Beijing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(12): 4053-4060.
- [15] 林雅洁. 我国PM_{2.5}中可溶性无机离子组分的来源及特点[J]. 广东化工, 2017, **44**(8): 136-138.
- Lin Y J. Origin and characteristics of soluble inorganic ions in PM_{2.5} in China[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, **44**(8): 136-138.
- [16] 孟琛琛, 王丽涛, 张芬芬, 等. 邯郸市PM_{2.5}中水溶性无机离子污染特征及来源解析[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(11): 3443-3451.
- Meng C C, Wang L T, Zhang F F, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of water soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Handan City[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(11): 3443-3451.
- [17] 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.
- [18] 苏彬彬, 张智胜, 陶俊, 等. 春季华东高山背景区域PM_{2.5}和PM_{2.5-10}中水溶性无机离子特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(4): 1195-1201.
- Su B B, Zhang Z S, Tao J, *et al.* Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in mountain background region of East China in spring[J]. Environmental Science, 2015, **36**(4): 1195-1201.
- [19] Huang X F, Yu J Z, Yuan Z B, *et al.* Source analysis of high particulate matter days in Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(6): 1196-1203.
- [20] 邹强, 姚玉刚. 春节烟花爆竹燃放期间苏州市区PM_{2.5}组分特征分析[J]. 中国环境监测, 2014, **30**(4): 100-106.
- Zou Q, Yao Y G. The analysis of characteristics of PM_{2.5} components during set-off fireworks period of spring festival in Suzhou city[J]. Environmental Monitoring in China, 2014, **30**(4): 100-106.
- [21] 申进朝, 陈纯, 多克辛. 部分中原城市PM_{2.5}中水溶性离子污染特征[J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(7): 153-156.
- Shen J C, Chen C, Duo K X. Pollution characteristics of water soluble ions in PM_{2.5} in some cities of central China [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **37**(7): 153-156.
- [22] 张伟, 姬亚芹, 张军, 等. 辽宁典型城市道路扬尘PM_{2.5}中水溶性无机离子组分特征及来源解析[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 4951-4957.
- Zhang W, Ji Y Q, Zhang J, *et al.* Characteristics and source apportionment of water-soluble inorganic ions in road dust PM_{2.5} in selected cities in Liaoning Province [J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 4951-4957.
- [23] 蔡敏, 严明良, 包云轩. 苏州市大气PM_{2.5}中水溶性无机离子的源解析及其气象因子分析[J]. 气象科学, 2018, **38**(5): 648-658.
- Cai M, Yan M L, Bao Y X. Source resolution of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in atmosphere of Suzhou city and impact of meteorological factors on their concentration change [J]. Journal of the Meteorological Sciences, 2018, **38**(5): 648-658.
- [24] 陈永桥, 张逸, 张晓山. 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化[J]. 生态学报, 2005, **25**(12): 3231-3236.
- Chen Y Q, Zhang Y, Zhang X S. Size distribution and seasonal variation of ions in aerosol at semi-urban site in Beijing [J]. Journal of Ecology, 2005, **25**(12): 3231-3236.
- [25] 高晓梅. 我国典型地区大气PM_{2.5}水溶性离子的理化特征及来源解析[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- Gao X M. Characterization and sources of PM_{2.5} water-soluble ions in typical areas in China [D]. Ji'nan: Shandong University, 2012.
- [26] Lai S C, ZOU S C, Cao J J, *et al.* Characterizing ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities, South China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, **19**(8): 939-947.
- [27] 罗琼, 王祥洪, 王欢博, 等. 重庆市涪陵城区PM_{2.5}中水溶性离子污染特征[J]. 三峡生态环境监测, 2019, **4**(1): 1-5.
- Luo Q, Wang X H, Wang H B, *et al.* Pollution characteristics of water-soluble ions in PM_{2.5} in Fuling district of Chongqing [J]. Ecology and Environmental Monitoring of Three Gorges, 2019, **4**(1): 1-5.
- [28] 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.
- [29] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(21): 3771-3784.
- [30] 张蕊. 河北省固城镇PM_{2.5}中水溶性无机离子污染特征研究[D]. 天津: 天津师范大学, 2014.
- Zhang R. Pollution characterization of PM_{2.5} water soluble inorganic ions in Gucheng of Hebei Province [D]. Tianjin: Tianjin Normal University, 2014.
- [31] 段卿. 南京北郊大气气溶胶化学组分特征分析[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2015.
- Duan Q. The analysis of aerosol chemical composition characteristics in Nanjing northern suburb [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2015.
- [32] 张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 等. 盘锦市冬季PM_{2.5}水溶性离子特征及来源分析[J]. 环境科学, 2018, **39**(6): 2521-2527.
- Zhang L, Ji Y Q, Wang S B, *et al.* Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter in Panjin [J]. Environmental Science, 2018, **39**(6): 2521-2527.
- [33] Tian M, Wang H B, Chen Y, *et al.* Characteristics of aerosol pollution during heavy haze events in Suzhou, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(11): 7357-7371.
- [34] Sun Y L, Jiang Q, Wang Z F, *et al.* Investigation of the sources

- and evolution processes of severe haze pollution in Beijing in January 2013[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2014, **119**(7): 4380-4398.
- [35] 余家燕, 王军, 许丽萍, 等. 重庆城区 PM_{2.5} 化学组分特征及季节变化[J]. *环境工程学报*, 2017, **11**(12): 6372-6378.
- Yu J Y, Wang J, Xu L P, *et al.* Characteristics of chemical components of PM_{2.5} and its seasonal variations in Chongqing urban area[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, **11**(12): 6372-6378.
- [36] 王佳, 李晓, 吴瑞杰, 等. 郑州市 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中水溶性无机离子的污染特征[J]. *郑州大学学报(理学版)*, 2014, **46**(4): 81-87.
- Wang J, Li X, Wu R J, *et al.* Pollution characteristics of water-soluble ions in PM_{2.5} and PM₁₀ in Zhengzhou[J]. *Journal of Zhengzhou University (Natural Science Edition)*, 2014, **46**(4): 81-87.
- [37] Xu W, Liu X J, Liu L, *et al.* Impact of emission controls on air quality in Beijing during APEC 2014: Implications from water-soluble ions and carbonaceous aerosol in PM_{2.5} and their precursors[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **210**: 241-252.
- [38] Guo W, Zhang Z Y, Zheng N J, *et al.* Chemical characterization and source analysis of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} from a plateau city of Kunming at different seasons[J]. *Atmospheric Research*, 2020, **234**: 104687.



CONTENTS

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, <i>et al.</i>	(2505)
Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China	YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, <i>et al.</i>	(2519)
Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Xi'an	HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, <i>et al.</i>	(2528)
Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area	LIU Hui-bin, Dilinuer Talifu, WANG Xin-ming, <i>et al.</i>	(2536)
Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun	MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i>	(2547)
Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019	WANG Qian	(2555)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn	CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin	(2565)
Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou	REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, <i>et al.</i>	(2577)
Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, <i>et al.</i>	(2586)
Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing	SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, <i>et al.</i>	(2596)
Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation	WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun	(2602)
Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing	LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, <i>et al.</i>	(2609)
Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061	ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min	(2617)
Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model	ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, <i>et al.</i>	(2625)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, <i>et al.</i>	(2635)
Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System	LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao	(2646)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area	JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Gang, <i>et al.</i>	(2653)
Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin	ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, <i>et al.</i>	(2664)
Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu	CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i>	(2671)
Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting	LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, <i>et al.</i>	(2679)
Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp.	WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, <i>et al.</i>	(2688)
Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels	SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, <i>et al.</i>	(2698)
Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment	ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, <i>et al.</i>	(2706)
Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed	WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, <i>et al.</i>	(2714)
Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i>	(2727)
Degradation of RBKS by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate	LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i>	(2736)
Mechanisms of Fe-cyclam/H ₂ O ₂ System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B	YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, <i>et al.</i>	(2746)
Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PANI/TiO ₂ -NTs as a Photoanode	LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, <i>et al.</i>	(2754)
Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR	CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, <i>et al.</i>	(2762)
Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A ² /O-BAF	ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, <i>et al.</i>	(2771)
Effect of Ni(II) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics	SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, <i>et al.</i>	(2779)
Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity	WANG Meng-qing, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i>	(2787)
Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter	XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, <i>et al.</i>	(2796)
Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria	SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen	(2805)
Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge	SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, <i>et al.</i>	(2812)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China	CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, <i>et al.</i>	(2822)
Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>	(2834)
Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials	MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, <i>et al.</i>	(2842)
Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management	NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, <i>et al.</i>	(2852)
Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops	HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu	(2861)
Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale	XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, <i>et al.</i>	(2869)
Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors	HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, <i>et al.</i>	(2878)
Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Xixiang City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, <i>et al.</i>	(2889)
Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, <i>et al.</i>	(2898)
Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeobacteria in Dianchi Lake	ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, <i>et al.</i>	(2908)
Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield	WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, <i>et al.</i>	(2918)
Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N ₂ O Emission and Yield in Greenhouse Tomato	SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, <i>et al.</i>	(2924)
Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley (<i>Hordeum vulgare</i>)	SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, <i>et al.</i>	(2936)
Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province	WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, <i>et al.</i>	(2942)
Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring	HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, <i>et al.</i>	(2951)
Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk	CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, <i>et al.</i>	(2963)
Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016)	JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, <i>et al.</i>	(2972)