

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.7
第41卷 第7期

目次

中国钢铁行业大气环境影响	汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 贾敏, 郭静, 田军, 黄满堂, 崔维庚, 王彤, 李时蓓, 敬红, 甄瑞卿, 孙露, 成国庆 (2981)
华北地区大气细颗粒物 (PM _{2.5}) 年际变化及其对土地利用/覆被变化的响应	杨伟, 姜晓丽 (2995)
郑州市民运会期间大气 PM _{2.5} 改善效果评估	王申博, 姜亚敏, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 张瑞芹 (3004)
成都夏冬季 PM _{2.5} 中水溶性无机离子污染特征	冯炎鹏, 张军科, 黄小娟, 刘琴, 张巍, 张建强 (3012)
川南自贡市大气颗粒物污染特征及传输路径与潜在源分析	雷雨, 张小玲, 康平, 王浩霖, 青泉, 欧奕含, 卢宁生, 邓中慈 (3021)
四川省典型行业挥发性有机物源成分谱	徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 王继钦, 王波 (3031)
成都市工业挥发性有机物排源成分谱	周子航, 邓也, 周小玲, 吴柯颖, 谭钦文, 尹代娟, 宋丹林, 陈秋宇, 曾文斌 (3042)
郑州市典型工业企业 VOCs 排放特征及风险评估	齐一谨, 倪经纬, 赵东旭, 杨艺, 韩丽岩, 李博伟 (3056)
阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响	牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 高千卓, 邓萌杰, 闫雨龙, 胡冬梅, 吴婧, 彭林 (3066)
典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性	景盛翱, 叶旭红, 高雅琴, 彭亚荣, 李英杰, 王倩, 沈建东, 王红丽 (3076)
华北地区典型重工业城市夏季近地面 O ₃ 污染特征及敏感性	欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 姚森, 周志博, 关攀博, 段文娇, 姚诗音 (3085)
稳定同位素模型解析大气氨来源的参数敏感性	顾梦娜, 潘月鹏, 何月欣, 田世丽, 王彦君, 吕雪梅, 倪雪, 孙杰, 吴电明, 方运霞 (3095)
苏州市大气中汞的形态分布特征及来源分析	卢仁杰, 吴也正, 张晓婕, 沈莹, 吴福全, 薛媛媛, 邹强, 麻春艳 (3102)
轻型汽油车稳态工况下的尾气排放特征	谢岩, 廖松地, 朱曼妮, 王怡然, 王日超, 张立航, 余飞, 钟庄敏, 白莉, 黄江荣, 刘俊文, 郑君瑜 (3112)
非超低与超低排放煤电机组启动过程 NO _x 排放特征对比分析	李辉, 朱法华, 孙雪丽, 王宗爽, 王圣, 裴杰, 谭玉菲, 薛峰, 郭敏, 郑桂博 (3121)
邢台市区道路可悬浮灰尘重金属污染特征及来源识别	宋怡, 卢新卫, 周潇, 葛子赫 (3130)
叶片微观结构变化对其颗粒物滞纳能力的影响	魏文俊, 王兵, 牛香 (3136)
关中平原降水氢氧稳定同位素特征及其水汽来源	赵明华, 陆彦玮, Rachana Heng, 司炳成 (3148)
岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析	田永著, 韩志伟, 赵然, 李耕, 曾祥颖, 黄家琰 (3157)
木沥河流域氮素污染及其污染源解析	齐冉, 徐菲菲, 杨帆, 颜昌宙 (3165)
辽河口沉积物环境要素时空动态及影响因素分析	齐玥, 孙永光, 马恭博, 吴楠, 付元宾 (3175)
鄱阳湖多尺度流域磷源输送特征及其生态效应	王朔月, 高扬, 陆瑶, 贾珺杰, 李兆喜, 马明真, 温学发 (3186)
象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析	王磊, 汪文东, 刘懂, 李刚, 于红梅, 黄沙, 徐耀阳 (3194)
乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献	张慧, 王世亮, 余杨 (3204)
连云港海州湾海域表层水体和沉积物中微塑料的分布特征	李征, 高春梅, 杨金龙, 吴立珍, 张硕, 刘艳华, 靳迪迪 (3212)
茅洲河流域民用井中耐药基因的分布特征与健康风险	吴黛灵, 邹海燕, 何璐茜, 高方舟, 应光国, 何良英 (3222)
金盆水库沉积物铁锰释放规律	路林超, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 张晗, 王晨旭, 司凡 (3231)
城市湖泊沉积物微塑料污染特征	王璇, 牛司平, 宋小龙, 饶竹, 战楠 (3240)
西藏尼洋河沉积物中微生物群落结构特征分析	刘晓丹, 黄毅, 王永花, 汪贝贝, 吴兵, 陆光华 (3249)
海水中的红毒素与营养盐对微藻的复合影响	王娜, 赵卫红, 苗辉 (3257)
梯级电站作用下牡丹江底栖动物沿程变化规律	温佳琦, 王皓冉, 陈永灿, 刘昭伟 (3266)
宁波市典型城市下垫面雨水径流污染特征解析	徐宇婕, 龚玥敏, 毕军鹏, 王洋, 程军蕊, 王侃 (3275)
分层型水库藻类垂直演替的水质与细菌种群调控	闫苗苗, 陈胜男, 黄廷林, 贾竞宇, 刘凯文, 苗雨甜, 宗容容 (3285)
长距离供水系统中消毒副产物分布特征及二次加氯的影响	毕薇薇, 叶胜, 于建全, 杨玉龙, 陈晨, 李青松, 马晓雁 (3297)
供水管网终端消毒副产物分布特征及预测模型	刘俊萍, 陈镜吉, 宋亚丽, 杨玉龙, 李青松, 马晓雁 (3307)
碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制	崔志文, 任艳芳, 王伟, 张黎明, 张陆云, 王曦玥, 何俊瑜 (3315)
弱磁场强化氧化石墨烯负载纳米零价铁 (GO-nFe ⁰ /WMF) 对水中Cr(VI) 的去除特性及机制	计盟, 鲍建国, 朱晓伟, 杜江坤, 郑汉 (3326)
一硫代肟在针铁矿上的吸附及影响因素	廖丹雪, 单慧娟, 张进贤, 彭三曦, 黄健, 陈辉, 赵超然, 曾春芽 (3337)
生物滤池快速启动 ANAMMOX 运行策略及菌群特征	王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (3345)
低碳源条件下供氧模式对活性污泥系统脱氮性能的影响	张欣瑞, 池玉蕾, 王倩, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3356)
羟胺对厌氧氨氧化污泥群落的影响	邢崇阳, 范禹辰, 陈璇, 郭劲松, 申渝, 晏楠, 方芳, 陈猷鹏 (3365)
低温下丝状菌膨胀污泥的微生物多样性	高春娣, 张娜, 韩微, 任浩, 李悦, 侯春艳, 王传德, 彭永臻 (3373)
我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化	董滨, 高君, 陈思思, 杨殿海, 戴晓虎 (3384)
城镇河流 CO ₂ 及 CH ₄ 排放与市政排水管网污水输入的关联影响	李磊, 陈浩, 朱奔, 王宇晖, 聂云汉, 赵昕, 贾其隆, 叶建峰 (3392)
控释尿素对黄河故道沙性潮土 N ₂ O 排放的影响	姜右锦, 袁俊吉, 丁维新, 刘阳, 张松林 (3402)
我国典型露地蔬菜生产中的温室气体排放	张芬, 程泰鸿, 陈新平, 王孝忠 (3410)
不同母质发育土壤 Cd 环境行为对水分管理模式的响应差异	黄敬, 李欣阳, 文沙, 蒋凯, 龙坚, 彭佩钦, 侯红波 (3418)
锰基改性生物炭对弱碱性 Cd 污染土壤团聚体结构以及 Cd 含量特征的影响	孙彤, 付宇童, 李可, 徐应明, 孙约兵 (3426)
钝化与叶面阻控对不同基因型红菜苔镉累积的影响	曹坤坤, 李成成, 胡学玉, 郭晓, 黄洋 (3434)
叶面喷施 2,3-二巯基丁二酸对水稻幼苗镉吸收转运及抗氧化系统的影响	杨晓荣, 黄永春, 刘仲齐, 黄益宗, 程六龙, 张长波 (3441)
《环境科学》征订启事 (3011) 《环境科学》征稿简则 (3084) 信息 (3174, 3185, 3391)	

成都夏冬季 PM_{2.5} 中水溶性无机离子污染特征

冯炎鹏¹, 张军科^{1*}, 黄小娟², 刘琴¹, 张巍³, 张建强¹

(1. 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 611756; 2. 成都信息工程大学大气科学学院高原大气与环境四川省重点实验室, 成都 610225; 3. 四川省环境监测总站, 成都 610074)

摘要: 利用大气细颗粒物水溶性组分及气态前体物在线监测设备(GAC-IC)对成都市2017年夏、冬两季大气PM_{2.5}中水溶性无机离子(WSIIs)及气态前体物进行了连续观测,对其污染特征及冬季一次典型污染过程进行了深入分析.结果表明,成都冬季PM_{2.5}质量浓度为100.2 μg·m⁻³,显著高于夏季(34.0 μg·m⁻³).WSIIs是PM_{2.5}的重要组成,对夏、冬季PM_{2.5}的贡献分别可达52.9%和53.3%.夏、冬季的二次离子(SNA)占WSIIs的比例分别为73.2%和87.6%,其中,SO₄²⁻和NO₃⁻分别是夏、冬季SNA的主导组分,对SNA的贡献分别为37.7%和59.7%.冬季NO₃⁻/SO₄²⁻比值(2.7)显著高于夏季(0.8),体现了移动源(尤其是机动车源)对该季节PM_{2.5}的重要贡献.受来源及气象条件差异的影响,两季节SNA的日变化规律明显.在冬季,随着污染加重,各化学组分及主要气态前体物浓度均显著增加,NO₃⁻是引发重污染的关键组分.后向轨迹分析表明,成都两季节气团来向差异明显,夏、冬季聚类对应的WSIIs分别以SO₄²⁻和NO₃⁻为主导,成都周边地区的近距离低空传输对该城市PM_{2.5}污染贡献重大.

关键词: PM_{2.5}; 水溶性无机离子; 气态前体物; 形成机制; 成都

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)07-3012-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202001061

Pollution Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Chengdu in Summer and Winter

FENG Yan-peng¹, ZHANG Jun-ke^{1*}, HUANG Xiao-juan², LIU Qin¹, ZHANG Wei³, ZHANG Jian-qiang¹

(1. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China; 2. Plateau Atmosphere and Environment Key Laboratory of Sichuan Province, School of Atmospheric Sciences, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China; 3. Sichuan Environmental Monitoring Center, Chengdu 610074, China)

Abstract: The water-soluble inorganic ions (WSIIs) in PM_{2.5} and gaseous precursors of Chengdu were continuously observed by a gas and aerosol collector combined with ion chromatography (GAC-IC) in the summer and winter of 2017, and both their pollution characteristics and a typical pollution process in winter were analyzed. It was found that the concentration of PM_{2.5} in winter (100.2 μg·m⁻³) was significantly higher than that in summer (34.0 μg·m⁻³). WSIIs were important components of PM_{2.5} and their total contributions to PM_{2.5} were 52.9% and 53.3% in summer and winter, respectively. Secondary ions (SNA) accounted for 73.2% and 87.6% of WSIIs in summer and winter, respectively. SO₄²⁻ and NO₃⁻ dominated the SNA in summer and winter, and the contributions to SNA were 37.7% and 59.7%, respectively. The NO₃⁻/SO₄²⁻ ratio (2.7) in winter was significantly higher than that in summer (0.8), reflecting the important contribution of mobile sources (especially motor vehicles) to PM_{2.5} in this season. The diurnal variation of SNA in the two seasons was obviously different due to the differences in sources and meteorological conditions. In winter, with the aggravation of pollution, the concentrations of WSIIs and gaseous precursors increased significantly, and NO₃⁻ was the key component in causing heavy pollution. Backward trajectory analysis revealed that the air masses in the two seasons in Chengdu differed significantly from each other. The WSIIs in summer and winter were dominated by SO₄²⁻ and NO₃⁻, respectively. The short-distance and low-altitude transmission from the east and south of Chengdu contributed significantly to PM_{2.5} pollution in Chengdu.

Key words: PM_{2.5}; water-soluble inorganic ions; gaseous precursors; formation mechanism; Chengdu

PM_{2.5}是导致大气霾污染的主导污染物,高浓度的PM_{2.5}会对气候、环境及人体健康等产生严重危害^[1-3].成都市地处四川盆地腹地,具有独特的盆地地形及气候特点,常年相对湿度较高,夏季温度较高,光化学反应强烈,O₃超标现象时有发生;而在冬季,光化学反应微弱,静小风频率高,边界层低,非常不利于污染物扩散.这种差异显著的气候特征使成都夏、冬季霾污染特征及形成机制明显不同.

水溶性无机离子(WSIIs)是PM_{2.5}的重要组成,约占PM_{2.5}质量的30%~80%,其较强的吸湿性和溶

解性能够直接影响降雨的酸度^[4,5].同时,高浓度的WSIIs被认为是引发我国霾污染的重要组分^[6-8],其对成都市霾污染的贡献亦不容忽视,如Tao等^[9]的研究发现成都大气WSIIs对PM_{2.5}的贡献为43.7%;Huang等^[10]的研究发现春季霾污染期间

收稿日期: 2020-01-07; 修订日期: 2020-02-06

基金项目: 四川省科技计划重点研发项目(2019YFS0476); 国家自然科学基金项目(41805095)

作者简介: 冯炎鹏(1994~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气灰霾形成机制,E-mail:395345756@qq.com

* 通信作者,E-mail:zhangjunke@home.swjtu.edu.cn

WSIIs 在 PM_{2.5} 中的占比为 44.3%; Wu 等^[11] 的研究则发现 WSIIs 对成都秋季大气 PM_{2.5} 的贡献可达 62.8%, 且随着污染增强, 其贡献会进一步升高. 此外, 诸多研究指出, 二次离子 (SNA, 即 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺) 通常在 WSIIs 占据主导地位, 整体可占 WSIIs 的 80% 以上^[12-14], 从而也成为以往研究的重点. 可见, 对 WSIIs 的有效控制对成都市霾污染减排和空气质量改善至关重要. 然而, 目前成都市关于该方面的研究还非常有限. 以往多数基于膜采样技术的相关研究, 由于其较低的时间分辨率 (如 12 h 或 24 h) 无法对霾污染的快速演化过程进行深入分析, 在一定程度上限制了污染的有效治理. 近年来, 大气细颗粒物水溶性组分及气态前体物在线监测设备 (GAC-IC) 在 WSIIs 及气态前体物的观测中受到广泛认可, 该仪器可实现两大类组分的同步高时间分辨率 (如 1 h) 观测分析^[10,11,15].

为进一步了解成都市大气 PM_{2.5} 中 WSIIs 特征、形成机制及其在重污染形成中的关键作用, 本研究在成都市夏、冬季使用 GAC-IC 及其他多套在线设备, 对大气 PM_{2.5} 中的 8 种 WSIIs 和 5 种气态前体物进行了连续观测及深入分析, 这对该地霾污染的认识及制定高效的污染减排政策具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 采样地点

本研究观测站点设置于四川省区域环境空气质量综合监测重点实验室 (104.06°E, 30.70°N), 其位于西南交通大学土木学院楼顶 (距地面约 25 m), 位于成都北二环和北三环路之间, 距离二环路约 200 m. 站点周围分布有学校、居民区、商业区、餐饮和道路等各类功能区, 能够很好地反映城区大气污染状况.

1.2 数据收集

使用 GAC-IC (TH-PKU-303) 于 2017 年夏季 (8 月 8 ~ 31 日) 和冬季 (12 月 1 ~ 20 日) 对大气 PM_{2.5} 中 8 种 WSIIs (Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻) 和 5 种气态前体物 (HCl、NH₃、SO₂、HONO 和 HNO₃) 进行了连续观测. 该仪器系统包括湿式旋转分离器、颗粒收集装置和离子色谱三部分组成, 待测大气样品以 16.7 L·min⁻¹ 的流速进入旋转分离器, 粒径小于 2.5 μm 的气态污染物和气溶胶态污染物在经过 Wet Denuder 后被分离, 然后前者被液膜吸收, 后者与蒸汽混合, 在微量泵的作用下分别被收集到小瓶中, 两者交替进行收集和排空并依次进入 IC 系统进行测定分析^[11]. IC 系统分别使用 3.5 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃ + 1 mmol·L⁻¹ NaHCO₃ 和

20 mmol·L⁻¹ 的 CH₄O₃S 作为阴、阳离子淋洗液, 在每次更换淋洗液后重新绘制标准曲线以保证数据准确性. 8 种 WSIIs (Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻) 以及 5 种气态污染物 (HNO₃、NH₃、HCl、HONO 和 SO₂) 的检测限分别为 0.02、0.05、0.10、0.10、0.10、0.10、0.08、0.06 和 0.20 μg·m⁻³ 以及 0.26、0.07、0.12、0.12 和 0.07 μg·m⁻³.

观测期间的温度、相对湿度、风速/风向和降水等气象数据从自动气象观测站 (FRTX09A, Fronttech, China) 获得, 边界层高度利用 EV-Lidar (Everise, China) 测定. CO、NO_x 和 O₃ 等气体分别用 CO12M, AC32M 和 O342M (Environnement S. A., France) 测定. PM_{2.5} 质量浓度由 Beta 衰减质量检测器 (BAM 1020, Met One Instruments, Inc., USA) 测得. 本研究所有观测结果均统一至 1 h 分辨率进行分析.

1.3 数据分析方法

为了研究 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的形成过程和转化方式, 常使用氮氧化率 (NOR) 和硫氧化率 (SOR) 来分析^[16], 同样, NHR 也可以被用来表示 NH₄⁺ 的转化^[11], 计算公式如下 (n 表示量浓度):

$$\text{NOR} = n(\text{NO}_3^-) / [n(\text{NO}_3^-) + n(\text{NO}_2)] \quad (1)$$

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

$$\text{NHR} = n(\text{NH}_4^+) / [n(\text{NH}_4^+) + n(\text{NH}_3)] \quad (3)$$

此外, 本研究利用 HYSPLIT 4.9 模型对观测时段到达成都气团的 72 h 的后向轨迹进行分析, 进一步评估传输过程对当地污染的影响. 气象数据来源于美国国家海洋和大气管理局 (NOAA), 模拟高度为 500 m, 每 1 h 运行一次.

2 结果与讨论

2.1 成都市夏、冬季污染特征

表 1 为成都市夏、冬季采样期间气象要素和典型气态前体物、PM_{2.5} 及 WSIIs 质量浓度均值. 可以看出, 冬季 PM_{2.5} 浓度 (100.2 μg·m⁻³) 远高于夏季 (34.0 μg·m⁻³), 几乎为夏季的 3 倍. 这种高水平的冬季污染甚至高于我国华北地区同季节观测结果, 如北京 (80.0 μg·m⁻³) 和石家庄 (94.4 μg·m⁻³)^[17]. 气象条件和气态前体物浓度水平通常被认为是决定污染水平的两个重要因子^[18,19]. 首先, 就气象条件而言, 尽管成都市夏季较高的温度和相对湿度有利于二次污染物的均相和非均相生成, 但较高的温度也会引起挥发及半挥发组分 (如 NH₄NO₃) 的分解. 同时, 夏季较强的风速和大量的降水对于污染物的清除作用巨大. 此外, 夏季较高的

边界层非常有利于污染物的扩散和稀释(表1).相反,冬季较低的风速和边界层高度及稀少的降水使得污染物很难被快速清除从而大量积累,引起重污染事件的发生(表1).其次,由表1可以看出,作为贡献最大的两类 WSIs,即 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的前体物,

SO_2 和 NO_x 在冬季的浓度水平远高于夏季,分别达到夏季的 2.3 和 4.2 倍,这种高水平的气态前体物对于 $\text{PM}_{2.5}$ 中 WSIs 的大量生成提供了重要条件.因此,不利的气象条件和高浓度水平的气态前体物是引发冬季高水平 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要原因.

表 1 成都市夏、冬季采样时段气象要素和气象前体物、 $\text{PM}_{2.5}$ 及 WSIs 质量浓度水平

Table 1 Meteorological elements and the concentrations of gaseous precursors, $\text{PM}_{2.5}$, and WSIs during summer and winter sampling periods in Chengdu

项目		夏季	冬季
气象因素	温度/ $^{\circ}\text{C}$	26.7 ± 2.9	10.0 ± 2.2
	相对湿度/%	80.1 ± 12.7	68.7 ± 17.0
	风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	2.1 ± 1.2	1.5 ± 0.9
	累积降水量/mm	846.1	0
	边界层高度/m	$2\,317.9 \pm 1\,698.2$	950.0 ± 396.4
气态前体物/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	SO_2	10.2 ± 13.8	23.1 ± 27.8
	NO_x	45.7 ± 30.3	192.2 ± 155.9
$\text{PM}_{2.5}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	—	34.0 ± 13.9	100.2 ± 36.3
WSIs/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Na^+	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1
	NH_4^+	4.2 ± 2.8	8.6 ± 4.2
	K^+	1.0 ± 0.3	1.7 ± 1.5
	Mg^{2+}	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.2
	Ca^{2+}	0.5 ± 0.2	1.3 ± 0.7
	Cl^-	3.0 ± 2.2	3.1 ± 3.1
	NO_3^-	4.0 ± 3.5	27.9 ± 13.8
	SO_4^{2-}	5.0 ± 3.3	10.3 ± 4.6

2.2 夏、冬季 WSIs 变化特征

夏季 WSIs 平均浓度为 $18.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 52.9%; 冬季 WSIs 平均浓度约为夏季的 3 倍, 达到 $53.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 53.3%. 两个季节的平均浓度略低于 2015 年成都市膜采样结果(夏季 $18.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季 $68.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[9]. 同时, 本研究 8 种 WSIs 浓度均为冬季高于夏季, 尤其是二次离子 SNA(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+) 最为突出, 冬季 SNA 平均浓度达到 $46.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 约为夏季的(13.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)3.5 倍. 如图 1 所示, 夏、冬季 SNA 在 WSIs 中的比例分别是 73.2% 和 87.6%, 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比例分别为 38.7% 和 46.6%, 这种明显的季节差异(SNA/ $\text{PM}_{2.5}$) 同样出现在 Wang 等^[20] 关于重庆的研究(夏季 30.8%, 冬季 38.7%) 以及闫广轩等^[13] 对郑州的研究中(夏季 30.4%, 冬季 45.8%).

夏季 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度分别为 $5.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $4.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 在 SNA 中的比例分别为 37.7% 和 30.5%; 冬季两者浓度明显升高, 尤其是 NO_3^- , 分别为 $10.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $27.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 在 SNA 中的比例为 22.0% 和 59.7%. 可以看出, 成都夏季首要离子组分是 SO_4^{2-} , 而冬季是 NO_3^- , 这与它们的形成机制及两季节气象条件密切相关. 细颗粒物中硫酸盐的生成主要有两种途径, 一是 SO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 的均相气相

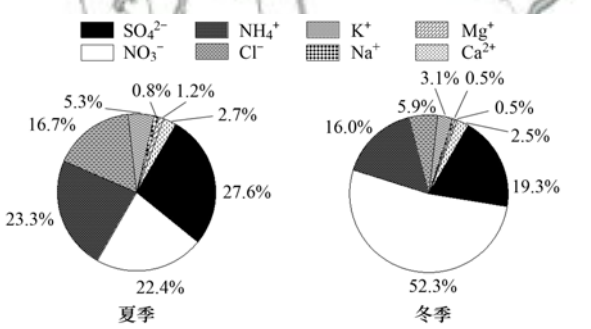


图 1 成都夏、冬季 WSIs 构成

Fig. 1 Composition of WSIs in summer and winter in Chengdu

氧化及随后的气粒转化过程, 该途径主要受温度、光辐射和 $\cdot\text{OH}$ 的影响; 二是受相对湿度和氧化剂影响的液相氧化反应^[21]; 硝酸盐主要以 NH_4NO_3 形式存在于细颗粒物中, 主要通过 NO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 的均相气相氧化反应(白天)以及 N_2O_5 在潮湿表面的非均相水解反应(夜间)生成^[21]. 此外, NH_4NO_3 稳定性较弱, 在高温环境中会发生逆向反应分解成为气态 HNO_3 及 NH_3 . 因此, 成都市夏季高温、高湿的环境条件非常有利于 SO_4^{2-} 通过均相和非均相过程大量生成; 相反, 夏季的高温会使得大气中形成的硝酸盐颗粒快速分解. 进入冬季以后, 成都市大气温度和相对湿度均有明显降低(表 1), 这使得 SO_4^{2-} 的两种主要生成途径都受到了不同程度的限制, 硫酸盐产

量降低;而有利于 NO₃⁻ 以颗粒态存在的低温使得其浓度显著升高,占比也明显高于夏季^[22].因此,这种有利于 NO₃⁻ 生成但不利于 SO₄²⁻ 生成的气象条件使得 NO₃⁻ 成为冬季 SNA 中的主导组分.

有研究用 NO₃⁻/SO₄²⁻ 浓度比值来分析移动源和固定源对大气污染的相对贡献^[23].本研究中夏季的 NO₃⁻/SO₄²⁻ 为 0.8,说明夏季固定源对大气 PM_{2.5} 污染的贡献更大,这与北京^[24]和武汉^[25]等地的研究结果一致.而在冬季,NO₃⁻/SO₄²⁻ 比值大幅上升,达到 2.7,意味着移动源(尤其是机动车源)对成都冬季大气 PM_{2.5} 的贡献大幅升高,这与两种水溶性离子的季节变化特征一致.至 2016 年底,成都市机动车保有量达到 450 万辆(<http://tjj.sc.gov.cn/>),仅次于北京,位居全国第二.此外,本研究中冬季 NO₃⁻/SO₄²⁻ 比值明显高于北京冬季的观测结果(1.5)^[26],这进一步凸显了成都市冬季移动源对于 PM_{2.5} 污染的重要贡献.

Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 主要来自于土壤扬尘、建筑尘和沙尘^[27],两者在夏季浓度分别是 0.2 μg·m⁻³ 和 0.5 μg·m⁻³,冬季为 0.3 μg·m⁻³ 和 1.3 μg·m⁻³,在 PM_{2.5} 中的总占比在两个季节均为 2%.由于夏、冬观测期无沙尘天气出现,因此这两种离子可能主要受当地建筑施工的影响,这与成都市目前频繁的地铁建设和建筑施工情况相符.夏季较低的 Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 浓度可能与该季节频繁的降水及其引发的清除作用有关.Cl⁻ 和 K⁺ 通常被分别作为燃煤和生物质燃烧的重要示踪物^[28],在本研究中,Cl⁻ 在夏、冬季的浓度无明显差异,分别为 3.0 μg·m⁻³ 和 3.1 μg·m⁻³,这与华北地区观测结果明显不同,如 Zhang 等^[29]的研究中发现冬季 Cl⁻ 的浓度是夏季的 11.7 倍.这主要是源自北京冬季大量的燃煤供暖排放,而在成都则无冬季供暖,因此,Cl⁻ 可能主要与成都周边的燃煤工业或电厂相关,这些源通常排放稳定,不会出现显著季节差异.相反,冬季(1.6 μg·m⁻³)K⁺ 浓度稍高于夏季(0.9 μg·m⁻³),一方面是由于冬季扩散条件较差,另一方面也可能与生物质燃烧活动相关.

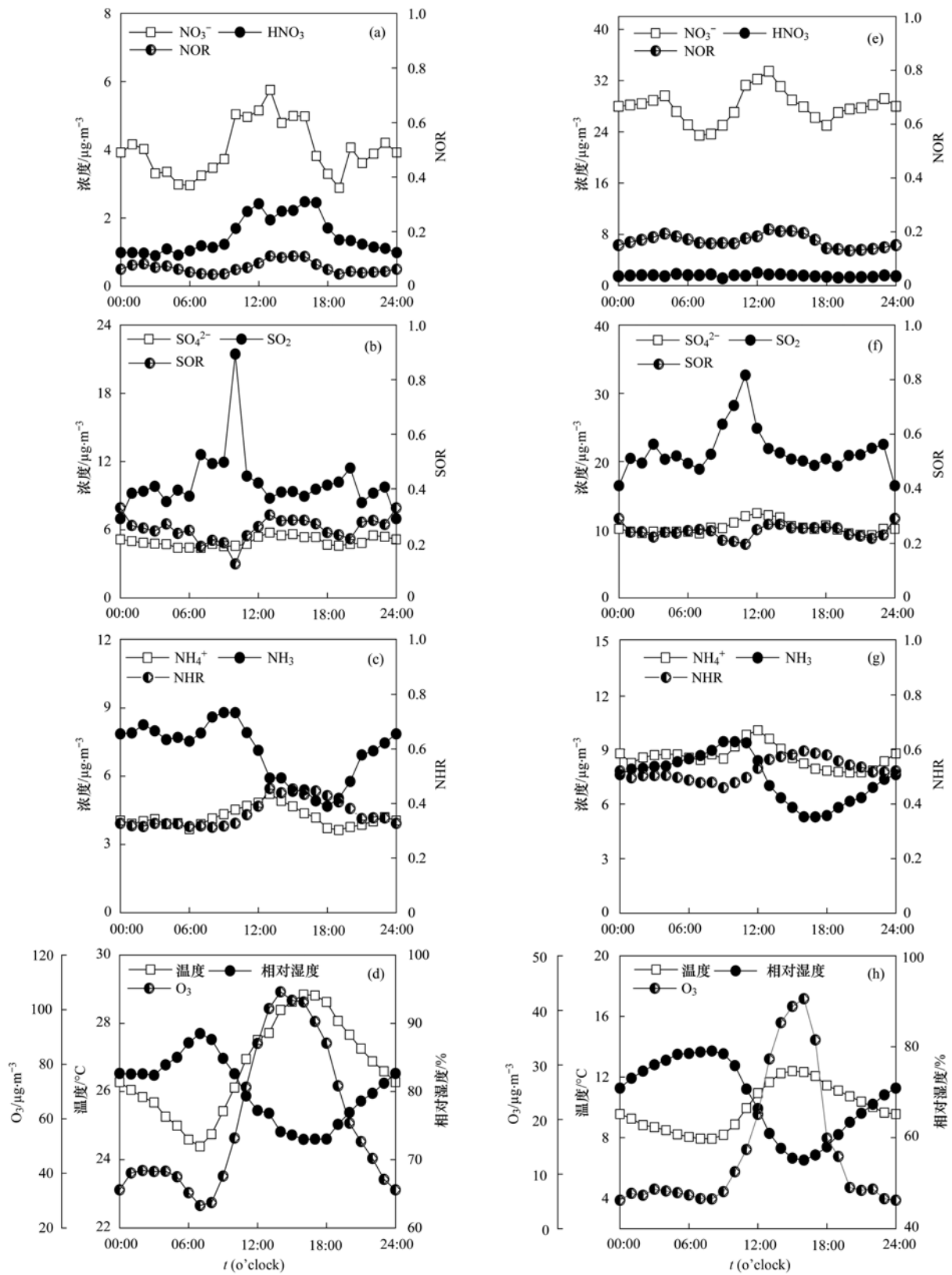
2.3 SNA 及其前体物日变化特征

观测期间 SNA 及其气态前体物(HNO₃、SO₂ 和 NH₃)的日变化如图 2.气态 HNO₃ 在白天主要来源于 NO₂ 与·OH 的氧化反应和 NH₄NO₃ 的分解^[11],其浓度受 NO_x、光照和温度等因素的共同影响.在夏季,早高峰期间机动车排放的大量 NO 会快速转化为 NO₂,然后随着温度升高和光辐射增强,NO₂ 与·OH 发生氧化反应生成大量的气态 HNO₃^[11],因此

HNO₃ 浓度逐渐升高并在 12:00 左右达到峰值,并且由于夏季高温和较强的光化学反应,该高值一直持续到 17:00.而冬季微弱光辐射加之较低的温度使得 HNO₃ 浓度处于较低水平且相对稳定,没有显著的昼夜变化.颗粒态 NO₃⁻ 主要来源于气态 HNO₃ 与 NH₃ 的反应(白天)及 N₂O₅ 在液滴表面的水解(夜间或霾天)^[21].NO₃⁻ 在夏季和冬季呈现了相似的日变化趋势,即白天高、夜间低.两季节具体变化趋势为,在日出(06:00~07:00)后开始升高,到 13:00 达到峰值,随后由于边界层高度升高及高温分解(夏季)或气-粒转化的减弱(冬季)呈降低趋势.到 18:00~19:00 晚高峰时,机动车排放的大量 NO_x 会再次转化为 NO₃⁻,同时,夜间边界层高度降低,以及相对湿度增加促进 N₂O₅ 在潮湿表面的水解会使 NO₃⁻ 再次出现升高的趋势.

SO₂ 浓度在夜间相对稳定,日出后大幅升高,在 10:00~11:00 到达峰值;随后,由于 SO₂ 向 SO₄²⁻ 的转化增强以及边界层高度的升高,SO₂ 浓度降低明显;傍晚开始浓度有小幅上升,整个夜间浓度较低且保持平稳.由前所述,白天 SO₄²⁻ 的产生是 SO₂ 的气相氧化反应占主导,受温度、光照和·OH 的影响.日出后,随着温度、光照和气态前体物浓度的增加,光化学反应增强,促使 SO₂ 转化为 SO₄²⁻,SO₄²⁻ 浓度和 SOR 在中午(12:00~13:00)达到峰值.在夏季,午后光照较强,温度较高,O₃ 浓度也在下午时段内达到最高值,强烈的光化学反应使得夏季 SO₄²⁻ 浓度从午后到傍晚(12:00~18:00)一直保持在较高水平(SOR 范围是 0.22~0.30),而冬季该反应则较弱,SO₄²⁻ 浓度在中午达到峰值后便不再升高.SO₄²⁻ 在夜间也有短暂的增加过程,与 SOR 的变化一致,这与夜间相对湿度增加、颗粒物含水量上升,导致 SO₂ 液相反应增强有关.

城市中的 NH₃ 主要来源于垃圾堆放、微生物活动以及郊区农业活动排放的短距离输送^[28].此外,机动车尾气排放也被认为是城市 NH₃ 的一个重要来源^[30].受人为活动排放和 NH₃ 从湿表面蒸发的影响^[31],NH₃ 浓度在日出后逐渐上升,于 09:00 达到峰值,之后由于边界层高度的不断抬升以及 NH₃ 与酸性气体反应生成颗粒态 NH₄⁺,NH₃ 浓度迅速下降;傍晚后,由于边界层高度的降低以及晚高峰机动车尾气排放使得 NH₃ 浓度再次上升.NH₄⁺ 浓度在早上与 NH₃ 同步上升,在 12:00~13:00 达到峰值,此时间段内,气温升高而相对湿度降低,均相气相反应可能起主导作用,而后由于高温条件下 NH₄NO₃ 和 NH₄Cl 的分解(夏季)^[32]和前体物 NH₃



(a) ~ (d): 夏季, (e) ~ (h): 冬季

图2 夏、冬季 SNA 浓度及其转化率和气态前体物和气象要素(温度和相对湿度)日变化

Fig. 2 Diurnal variations of SNA concentrations and their conversion rates, gaseous precursors, and meteorological factors (temperature and relative humidity) in summer and winter

浓度的下降导致 NH_4^+ 浓度降低。傍晚后,与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相似, NH_4^+ 浓度也出现小幅升高,一方面与 NH_3 浓度的回升有关,另一方面,夜间相对湿度的升

高会增加气态 HNO_3 、 SO_2 和 NH_3 在颗粒物表面的溶解^[8],进一步生成 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等物质。

2.4 冬季典型污染过程分析

夏季虽有污染过程出现,但 PM_{2.5} 整体浓度水平较低,而冬季的污染水平明显较高,尤其是重污染过程时段,空气质量通常达到中度或重度污染. 因此,

为了解重污染过程中 WSIs 演化特征及其对重污染的影响,本研究选取冬季 12 月 1~7 日一次典型污染过程进行深入分析,该过程 SOR 和 NOR 及气态污染物和 WSIs 浓度时间序列如图 3 所示.

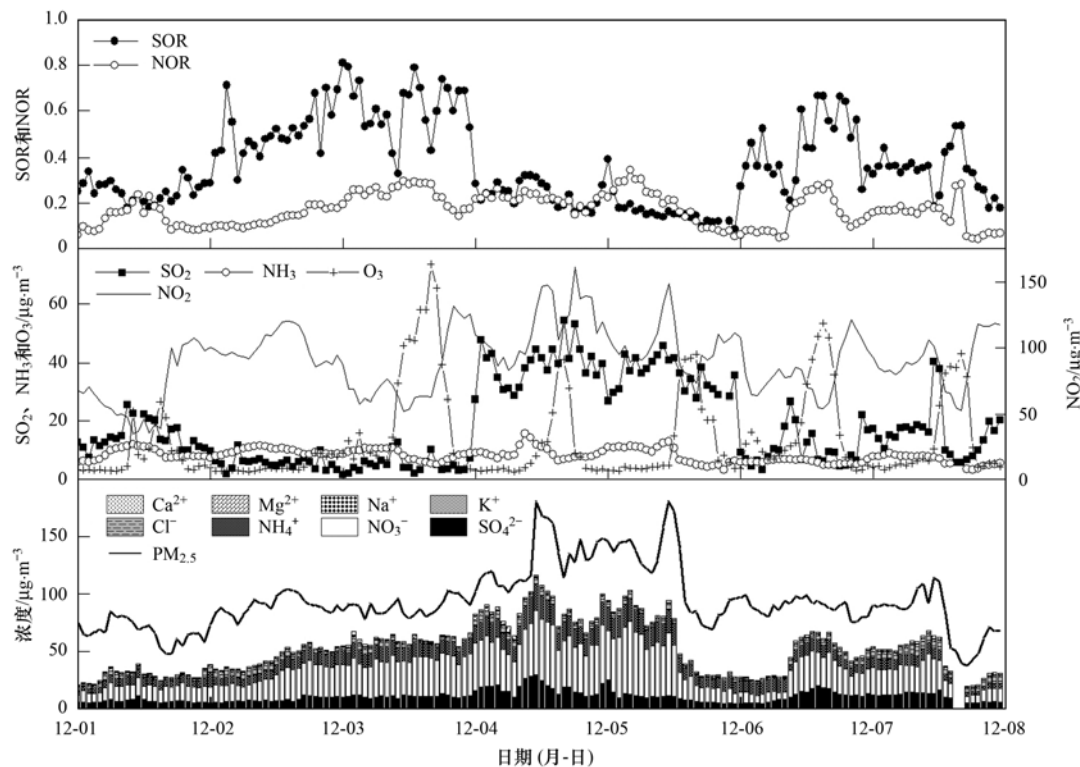


图3 污染过程中 SOR 和 NOR 及气态污染物和 WSIs 质量浓度时间序列

Fig. 3 Time series of SOR, NOR, and the mass concentrations of gaseous pollutants and WSIs during the pollution period

在此次污染过程中, PM_{2.5} 浓度从 12 月 1 日 03:00 的 64 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 增加到 12 月 4 日 12:00 的 180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 之后经过小幅度的下降后在 12 月 5 日的 12:00 再次达到 180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 期间共有两次污染峰值出现. PM_{2.5} 浓度在两次达到最高值后均由于风速的增加 (2.3~2.6 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) 而降低. 整个污染过程中, PM_{2.5} 浓度变化范围为 27~180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度达到 94.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. SNA 贡献明显, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的浓度和对 WSIs 浓度的贡献分别为 11.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (21.2%)、25.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (47.7%) 和 10.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (20.1%), 对 PM_{2.5} 质量浓度的贡献分别为 12.1%、27.2% 和 11.4%; SOR 和 NOR 平均值分别为 0.33 和 0.17, 与 2014~2015 年成都市和重庆市污染期的膜采样结果接近 (成都市 SOR 和 NOR 分别为 0.35 和 0.16, 重庆市分别为 0.35 和 0.14) [20].

在污染高峰期 (12 月 4 日 00:00~12 月 5 日 13:00), 各组分浓度均显著增加, 尤其以 NO_3^- 的升高最为明显 (平均值为 44.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 WSIs 的 54.2%), 为污染较轻阶段 (12 月 1 日 00:00~12 月 2 日 08:00) 的 2 倍; SO_2 浓度虽然激增, 但是 SO_4^{2-} 增加不如 NO_3^- 明显, 较前期增加了 75%. 这一现象

与华北地区冬季霾形成机制有显著差异, 如北京等地区冬季重污染过程多以浓度快速升高的硫酸盐为主导 [18,33,34], 这主要是源自北方城市冬季燃煤供暖的大量贡献, 而在成都、重庆等地, 硝酸盐的生成对霾形成和发展的影响则更大 [10,11,16]. NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的气态前体物 NO_2 和 SO_2 浓度均在污染高峰期达到较高水平, 这为这两种重要的水溶性离子组分的形成提供了充足的前体物. NO_2 浓度最高值达到 161.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (平均值为 113.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 丰富的气态前体物、高相对湿度 (85%) 和低温 (11℃) 条件促进了 HNO_3 向 NO_3^- 的转化, 使得硝酸盐在污染过程中占主导. 污染高峰期, SO_2 的浓度虽然也显著升高, 但 SOR 下降, 与 SO_2 变化趋势相反, 导致 SO_4^{2-} 浓度变化较小. 由于成都市区内没有工业源分布 [9], 且 Zhang 等 [21] 的研究发现, SO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应周期可长达一周, 可以在输送过程中发生反应转化为硫酸盐, 因此污染峰期内大量的 SO_2 (23.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 可能主要来源于区域输送, 并且仅部分转化为硫酸盐.

2.5 区域传输影响评估

使用 HYSPLIT 对夏、冬季观测时段到达成都市

的气团进行后向轨迹聚类分析,每个季节均获得 4 个聚类,结果如图 4 所示,其中分别展示了每条聚类

对应的 $\text{PM}_{2.5}$ 及 WSIIs (括弧内数值) 质量浓度及 WSIIs 组成(饼图)。

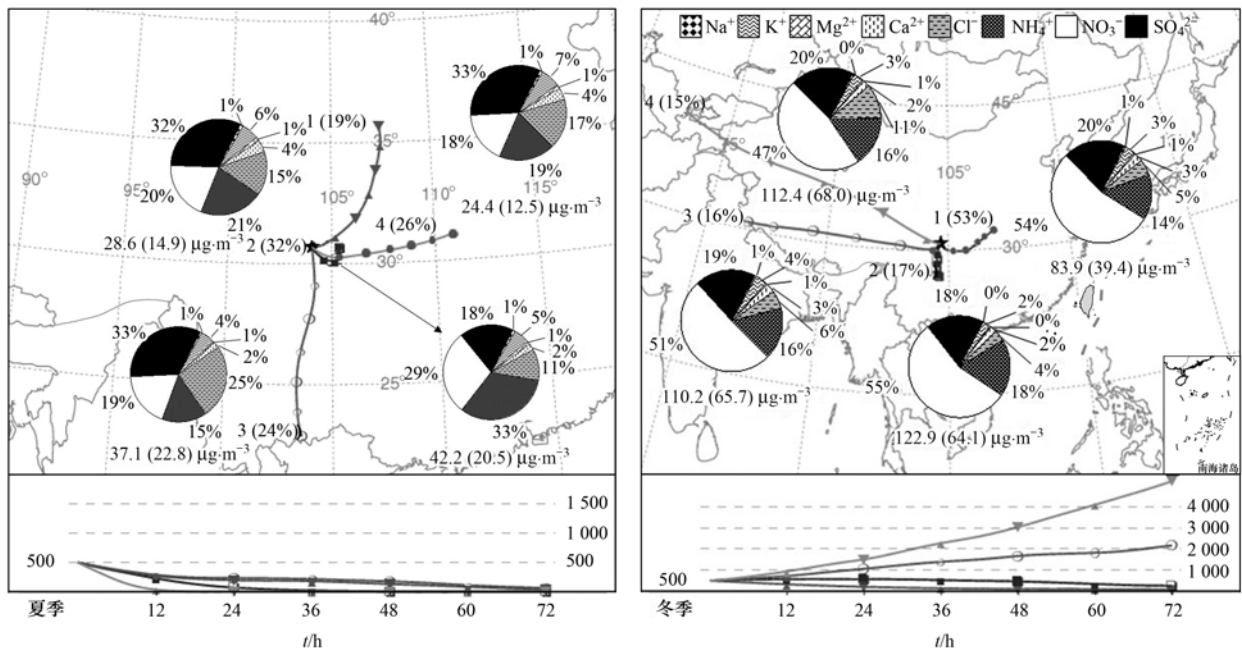


图 4 夏、冬季后向轨迹聚类分析结果

Fig. 4 Backward trajectory clustering analysis results in summer and winter

由图 4 可以看出,成都市夏、冬季气团来向差异显著,夏季气团主要来自成都市东部和南部,而在冬季,除了东部和南部气团的贡献,来自西部的气团贡献不容忽视(31%)。同时,可以看出,两季节不同聚类之间 $\text{PM}_{2.5}$ 和 WSIIs 质量浓度及 WSIIs 构成明显不同。在夏季,所有气团均以非常低的高度传输,4 个来向的气团的贡献介于 19%~32%。其中,聚类 2 贡献(32%)和对应 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度($42.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)均为 4 个聚类中最高,对应的气团运行距离最短,起源于遂宁,途经资阳,最后进入成都,此气团为典型的四川省内部近距离低空传输。聚类 3 源自成都市南部,其对应 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度($37.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)略低于聚类 2,但明显高于其他两个聚类,体现了成都市南部地区的重要贡献。就 WSIIs 构成而言,除了聚类 2,其他 3 个聚类中均以 SO_4^{2-} 为主导(32%~33%)。在冬季,4 个聚类的贡献介于 15%~53%。源自成都市南部的聚类 2 对应的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度最高,达到 $122.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,与夏季的聚类 2 相似,其对应的气团以较低的速度和高度传输。聚类 1 和夏季同方向的聚类(聚类 4)相似,对应着最低的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平。而源自西北方向的 2 个聚类对应的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平接近,分别为 $110.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $112.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。就 WSIIs 构成而言,冬季不同来向的气团均以 NO_3^- 为主导(47%~55%)。因此,夏季源自东部和冬季源自南部的近距离低空传输对于成都市两个季节污染贡献重大。以往研究也指出,四川省东部和南部地区是成都

市大气污染物的重要潜在源区^[10],因此,经过这些区域的气团会携带当地的大量污染物并在传输途中经过充分混合后带入成都市。

3 结论

(1) 成都市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 污染显著强于夏季,对应的质量浓度分别为 $100.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $34.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; WSIIs 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成,在夏、冬季贡献分别为 52.9% 和 53.3%; 冬季较高的 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值(2.7)体现了移动源(尤其是机动车源)对该季节 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要贡献。

(2) SO_4^{2-} 和 NO_3^- 分别是夏、冬季 SNA 的主导组分,分别占 SNA 的 37.7% 和 59.7%; 夏季光化学反应和液相氧化反应共同促进 SO_4^{2-} 的大量产生,冬季高浓度的前体物和较低的气温使得 NO_3^- 大量形成且稳定存在; 气象因子对各化学组分日变化影响重大。

(3) 冬季污染过程中,各 WSIIs 组分及气态前体物的浓度均显著上升,充足的气态前体物和有利于硝酸盐产生的气象条件使得 NO_3^- 在重污染形成中贡献重大。

(4) 成都市夏、冬季的气团来向差异显著,夏季各聚类(除聚类 2)对应的 WSIIs 以 SO_4^{2-} 为主导(32%~33%),而冬季以 NO_3^- 为主导(47%~55%); 成都市东部和南部地区的近距离低空传输

对其夏、冬季 PM_{2.5} 污染贡献重大。

参考文献:

- [1] Zhang J K, Luo B, Zhang J Q, *et al.* Analysis of the characteristics of single atmospheric particles in Chengdu using single particle mass spectrometry[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **157**: 91-100.
- [2] Huang X J, Liu Z R, Liu J Y, *et al.* Chemical characterization and source identification of PM_{2.5} at multiple sites in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(21): 12941-12962.
- [3] 谢雨竹, 潘月鹏, 倪长健, 等. 成都市区夏季大气污染物浓度时空变化特征分析[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(4): 975-983.
- Xie Y Z, Pan Y P, Ni C Y, *et al.* Temporal and spatial variations of atmospheric pollutants in urban Chengdu during summer[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(4): 975-983.
- [4] Wang H L, Zhu B, Shen L J, *et al.* Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in five sites in the Yangtze River Delta, China: size-fractionated, seasonal variations and sources[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**: 370-379.
- [5] Yao X H, Fang M, Chan C K. The size dependence of chloride depletion in fine and coarse sea-salt particles[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(6): 743-751.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Xu L L, Duan F K, He K B, *et al.* Characteristics of the secondary water-soluble ions in a typical autumn haze in Beijing[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **227**: 296-305.
- [9] Tao J, Gao J, Zhang L, *et al.* PM_{2.5} pollution in a megacity of southwest China: source apportionment and implication[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(16): 8679-8699.
- [10] Huang X J, Zhang J K, Luo B, *et al.* Water-soluble ions in PM_{2.5} during spring haze and dust periods in Chengdu, China: variations, nitrate formation and potential source areas[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **243**: 1740-1749.
- [11] Wu P, Huang X J, Zhang J K, *et al.* Characteristics and formation mechanisms of autumn haze pollution in Chengdu based on high time-resolved water-soluble ion analysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(3): 2649-2661.
- [12] 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.
- [13] 闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 等. 郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1545-1552.
- Yan G X, Zhang J W, Lei H J, *et al.* Seasonal variation and source analysis of water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Zhengzhou[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1545-1552.
- [14] 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.
- [15] Dong H B, Zeng L M, Hu M, *et al.* Technical note: the application of an improved gas and aerosol collector for ambient air pollutants in China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(21): 10519-10533.
- [16] Tian M, Liu Y, Yang F M, *et al.* Increasing importance of nitrate formation for heavy aerosol pollution in two megacities in Sichuan basin, southwest China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **250**: 898-905.
- [17] 贾佳, 韩力慧, 程水源, 等. 京津冀区域 PM_{2.5} 及二次无机组分污染特征研究[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(3): 801-811.
- Jia J, Han L H, Cheng S Y, *et al.* Pollution characteristic of PM_{2.5} and secondary inorganic ions in Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(3): 801-811.
- [18] Wang Y S, Yao L, Wang L L, *et al.* Mechanism for the formation of the January 2013 heavy haze pollution episode over central and eastern China[J]. *Science China Earth Sciences*, 2014, **57**(1): 14-25.
- [19] 王跃思, 姚利, 刘子锐, 等. 京津冀大气霾污染及控制策略思考[J]. *中国科学院院刊*, 2013, **28**(3): 353-363.
- Wang Y S, Yao L, Liu Z R, *et al.* Formation of haze pollution in Beijing-Tianjin-Hebei region and their control strategies[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2013, **28**(3): 353-363.
- [20] Wang H B, Tian M, Chen Y, *et al.* Seasonal characteristics, formation mechanisms and source origins of PM_{2.5} in two megacities in Sichuan basin, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(2): 865-881.
- [21] Zhang R Y, Wang G H, Guo S, *et al.* Formation of urban fine particulate matter[J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(10): 3803-3855.
- [22] 郑敬茹, 瞿厚淑, 付山, 等. 黄石市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子浓度特征及来源分析[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(7): 1170-1178.
- Zheng J R, Qu H S, Fu S, *et al.* Characteristics and source analysis of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Huangshi city[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(7): 1170-1178.
- [23] Xu L L, Chen X Q, Chen J S, *et al.* Seasonal variations and chemical compositions of PM_{2.5} aerosol in the urban area of Fuzhou, China[J]. *Atmospheric Research*, 2012, **104-105**: 264-272.
- [24] 徐亚, 仇猛淋, 郑晨龙, 等. 北京市夏季大气气溶胶 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 成分特征[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2015, **51**(4): 362-367.
- Xu Y, Qiu M L, Zheng C L, *et al.* Atmospheric aerosol compositions of PM_{2.5} and PM₁₀ in summer in Beijing, China[J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2015, **51**(4): 362-367.
- [25] 孙焰, 祁士华, 张莉, 等. 武汉市洪山区夏季 PM_{2.5} 浓度、水溶性离子与 PAHs 成分特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(10): 3714-3722.
- Sun Y, Qi S H, Zhang L, *et al.* Concentration, water-soluble ionic and polycyclic aromatic hydrocarbons composition and sources of PM_{2.5} during summer in Hongshan district, Wuhan[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(10): 3714-3722.

- [26] 贾岳清, 殷惠民, 周瑞, 等. 北京初冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中无机元素与二次水溶性离子浓度特征[J]. 环境化学, 2018, **37**(12): 2767-2773.
- Jia Y Q, Yin H M, Zhou R, *et al.* Characteristics of water-soluble inorganic ions and inorganic elements of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing[J]. Environmental Chemistry, 2018, **37**(12): 2767-2773.
- [27] 程渊, 刘保双, 吴建会, 等. 菏泽市夏季 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子组分污染特征[J]. 环境化学, 2019, **38**(4): 729-737.
- Cheng Y, Liu B S, Wu J H, *et al.* Pollution characteristics of water-soluble ions in ambient PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ during summer of 2015 in Heze City[J]. Environmental Chemistry, 2019, **38**(4): 729-737.
- [28] Zhang J K, Cheng M T, Ji D S, *et al.* Characterization of submicron particles during biomass burning and coal combustion periods in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2016, **562**: 812-821.
- [29] Zhang R, Jing J, Tao J, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing: seasonal perspective[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(14): 7053-7074.
- [30] 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.
- [31] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006. 55-63.
- [32] 陈仕意, 曾立民, 董华斌, 等. 华北地区乡村站点(曲周)夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 中二次无机组分的生成机制与来源解析[J]. 环境科学, 2015, **36**(10): 3554-3565.
- Chen S Y, Zeng L M, Dong H B, *et al.* Transformation mechanism and sources of secondary inorganic components in $\text{PM}_{2.5}$ at an agriculture site (Quzhou) in the north China plain in summer[J]. Environmental Science, 2015, **36**(10): 3554-3565.
- [33] 杨孝文, 周颖, 程水源, 等. 北京冬季一次重污染过程的污染特征及成因分析[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(3): 679-686.
- Yang X W, Zhou Y, Cheng S Y, *et al.* Characteristics and formation mechanism of a heavy winter air pollution event in Beijing[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(3): 679-686.
- [34] 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.



CONTENTS

Contribution of Emissions from the Iron and Steel Industry to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (2981)
Interannual Characteristics of Fine Particulate Matter in North China and Its Relationship with Land Use and Land Cover Change	YANG Wei, JIANG Xiao-li (2995)
Evaluation of the Reduction in PM _{2.5} Concentration During the National Traditional Games of Ethnic Minorities in Zhengzhou	WANG Shen-bo, LOU Ya-min, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (3004)
Pollution Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Chengdu in Summer and Winter	FENG Yan-peng, ZHANG Jun-ke, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (3012)
Analysis of Transport Pathways and Potential Sources of Atmospheric Particulate Matter in Zigong, in South of Sichuan Province	LEI Yu, ZHANG Xiao-ling, KANG Ping, <i>et al.</i> (3021)
Source Composition Spectrum of Volatile Organic Compounds in Typical Industries in Sichuan	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3031)
Source Profiles of Industrial Emission-Based VOCs in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, ZHOU Xiao-ling, <i>et al.</i> (3042)
Emission Characteristics and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds from Typical Factories in Zhengzhou	QI Yi-jin, NI Jing-wei, ZHAO Dong-xu, <i>et al.</i> (3056)
Characteristics, Source Apportionment, and Environmental Impact of Volatile Organic Compounds in Summer in Yangquan	NIU Yue-yuan, LIU Zhuo-cheng, LI Ru-mei, <i>et al.</i> (3066)
Characteristics and Reactivity of VOCs in Hangzhou During a Typical Photochemical Pollution Episode	JING Sheng-ao, YE Xu-hong, GAO Ya-qin, <i>et al.</i> (3076)
Pollution Characteristics and Sensitivity of Surface Ozone in a Typical Heavy-Industry City of the North China Plain in Summer	OU Sheng-ju, WEI Wei, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (3085)
Source Apportionment of Atmospheric Ammonia; Sensitivity Test Based on Stable Isotope Analysis in R Language	GU Meng-na, PAN Yue-peng, HE Yue-xin, <i>et al.</i> (3095)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Mercury Speciation in Suzhou	LU Ren-jie, WU Ye-zheng, ZHANG Xiao-jie, <i>et al.</i> (3102)
Emission Characteristics of Light-Duty Gasoline Vehicle Exhaust Based on Acceleration Simulation Mode	XIE Yan, LIAO Song-di, ZHU Man-ni, <i>et al.</i> (3112)
Comparative Analysis of NO _x Emission Characteristics of Non-Ultra-Low- and Ultra-Low-Emission Coal-Fired Power Units During the Start-Up Process	LI Hui, ZHU Fa-hua, SUN Xue-li, <i>et al.</i> (3121)
Source Identification and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particles of Urban Road Dust from Xingtai City	SONG Yi, LU Xin-wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (3130)
Impacts of Leaf Surface Micromorphology Variation on the Ability to Capture Particulate Matter	WEI Wen-jun, WANG Bing, NIU Xiang (3136)
Analysis of Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Characteristics and Vapor Sources of Precipitation in the Guanzhong Plain	ZHAO Ming-hua, LU Yan-wei, Rachana Heng, <i>et al.</i> (3148)
Analysis of Nitrate Sources in Different Waters of a Karst Basin	TIAN Yong-zhu, HAN Zhi-wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (3157)
Analysis of Nitrogen Pollution and Its Pollution Sources in the Muli River Basin	QI Ran, XU Fei-fei, YANG Fan, <i>et al.</i> (3165)
Temporal and Spatial Variation Patterns of the Environmental Elements in the Sediments of the Liaohu Estuary and the Related Influencing Factors	QI Yue, SUN Yong-guang, MA Gong-bo, <i>et al.</i> (3175)
Transport Characteristics of Phosphorus Sources at the Multi-scale Watershed and the Associated Ecological Effects on Poyang Lake	WANG Shuo-yue, GAO Yang, LU Yao, <i>et al.</i> (3186)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in the River of a Typical Bay Watershed	WANG Lei, WANG Wen-dong, LIU Dong, <i>et al.</i> (3194)
Concentrations of Typical Perfluoroalkyl Acids and Contributions of Their Precursors in the Water of the Le'an River in China	ZHANG Hui, WANG Shi-liang, YU Yang (3204)
Distribution Characteristics of Microplastics in Surface Water and Sediments of Haizhou Bay, Lianyungang	LI Zheng, GAO Chun-mei, YANG Jin-long, <i>et al.</i> (3212)
Profiles and Risk of Antibiotic Resistance Genes in Domestic Wells in the Maozhou River Basin	WU Dai-ling, ZOU Hai-yan, HE Lu-xi, <i>et al.</i> (3222)
Release Mechanisms of Iron and Manganese from Sediments in Jinpen Reservoir	LU Lin-chao, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (3231)
Characterization of Microplastic Pollution of Sediments from Urban Lakes	WANG Xuan, NIU Si-ping, SONG Xiao-long, <i>et al.</i> (3240)
Structural Characteristics of Microbial Communities in the Sediments of the Niyang River in Tibet	LIU Xiao-dan, HUANG Yi, WANG Yong-hua, <i>et al.</i> (3249)
Combined Effects of Erythromycin and Nutrients on Microalgae in Seawater	WANG Na, ZHAO Wei-hong, MIAO Hui (3257)
Longitudinal Distribution of Benthic Macroinvertebrates Affected by a Hydropower Plant Cascade in the Mudan River	WEN Jia-qi, WANG Hao-ran, CHEN Yong-can, <i>et al.</i> (3266)
Analysis of Rainwater Runoff Pollution Characteristics of Various Typical Underlying Surfaces in Ningbo	XU Yu-jie, GONG Yue-min, BI Jun-peng, <i>et al.</i> (3275)
Water Quality and Bacterial Population Driving Mechanism of Algae Vertical Succession in Stratified Reservoir	YAN Miao-miao, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3285)
Distribution Characteristics of Disinfection By-Products and the Effects of Booster Chlorination in Long-Distance Water Supply Systems	BI Wei-wei, YE Sheng, YU Jian-quan, <i>et al.</i> (3297)
Occurrence and Prediction Model of Disinfection By-Products in Tap Water	LIU Jun-ping, CHEN Jing-ji, SONG Ya-li, <i>et al.</i> (3307)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cadmium in Water by Alkali and Magnetic Composite Modified Wheat Straw Biochar	CUI Zhi-wen, REN Yan-fang, WANG Wei, <i>et al.</i> (3315)
Enhanced Chromate (VI) Removal Characteristics and Mechanism Using Graphene Oxide Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Coupled with a Weak Magnetic Field (GO-nFe ⁰ /WMF)	JI Meng, BAO Jian-guo, ZHU Xiao-wei, <i>et al.</i> (3326)
Characteristics and Influencing Factors of Monothioarsenate Adsorption on Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, ZHANG Jin-xian, <i>et al.</i> (3337)
Fast Start-Up ANAMMOX Operation Strategy and Flora Characteristics of a Biofilter	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (3345)
Effects of Aeration Strategy on Denitrifying Performance of Activated Sludge Processes in Treating Low-Carbon-Source Municipal Wastewater	ZHANG Xin-ni, CHI Yu-lei, WANG Qian, <i>et al.</i> (3356)
Effect of Hydroxylamine on Community of ANAMMOX Sludge	XING Chong-yang, FAN Yu-chen, CHEN Xuan, <i>et al.</i> (3365)
Microbial Diversity of Filamentous Sludge Bulking at Low Temperature	GAO Chun-di, ZHANG Na, HAN Hui, <i>et al.</i> (3373)
Main Influencing Factors and Strengthening of Anaerobic Transformation of Excess Sludge in China	DONG Bin, GAO Jun, CHEN Si-si, <i>et al.</i> (3384)
Relationship Between CO ₂ and CH ₄ Emissions in Urban Rivers and Sewage Discharging from a Municipal Drainage Network	LI Lei, CHEN Hao, ZHU Yi, <i>et al.</i> (3392)
Effects of Controlled-Release Urea Application on N ₂ O Emission in Maize-Cultivated Sandy Loam Soil	JIANG You-jin, YUAN Jun-ji, DING Wei-xin, <i>et al.</i> (3402)
Greenhouse Gas Emissions for Typical Open-Field Vegetable Production in China	ZHANG Fen, CHENG Tai-hong, CHEN Xin-ping, <i>et al.</i> (3410)
Effects of Water Management on Soil Properties and Cd Behavior of Typical Paddy Soils	HUANG Jing, LI Xin-yang, WEN Sha, <i>et al.</i> (3418)
Effect of Mn-Modified Biochar on the Characteristics of Aggregate Structure and the Content of Cd in Weakly Alkaline Cd-Contaminated Soil	SUN Tong, FU Yu-tong, LI Ke, <i>et al.</i> (3426)
Effects of the Immobilization of Cadmium in Soil Alone or Combined with Foliar Application of Selenium on Cadmium Accumulation in the Plants of Different Genotypes of Tsai-tai	CAO Kun-kun, LI Cheng-cheng, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (3434)
Effects of Foliar Spraying of 2,3-dimercaptosuccinic Acid on Cadmium Uptake, Transport, and Antioxidant System in Rice Seedlings	YANG Xiao-rong, HUANG Yong-chun, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (3441)