

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.8
第41卷 第8期

目次

首都重大活动与空气重污染应急减排措施效果对比分析 钟焱盛, 周颖, 程水源, 王晓琦, 邵玄逸 (3449)

基于天津市在线数据评估 ISORROPIA-II 模式结果及气溶胶 pH 的影响因素 高洁, 史旭荣, 卫昱婷, 宋少洁, 史国良, 冯银厂 (3458)

餐饮源有机颗粒物排放特征 李源逵, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鹭, 胡敏 (3467)

华中地区黄冈市一次重度污染期间 PM_{2.5} 中 12 种微量元素特征及来源解析 陈展乐, 田倩, 毛瑶, 刘威杰, 石明明, 程钺, 胡天鹏, 邢新丽, 祁士华, 胡金旭 (3475)

艾比湖地区气溶胶光学特性分析 张喆, 丁建丽, 王瑾杰 (3484)

天津市冬季重污染二次有机化学污染特征及 VOCs 对 SOA 生成潜势 徐虹, 唐邈, 肖致美, 高璟贇, 杨宁, 李立伟, 郑乃源, 陈魁, 邓小文 (3492)

郑州市某城区冬季不同污染水平大气 VOCs 特征及源解析 李一丹, 尹沙沙, 张瑞芹, 于世杰, 杨健, 张栋 (3500)

长江三角洲 2010~2018 年生物质燃烧中等挥发性有机物 (IVOCs) 排放清单 朱永慧, 王倩, 黄凌, 殷司佳, 李莉, 王杨君 (3511)

北方常见绿化树种 BVOCs 排放特征及其与光合作用参数的相关性 许燕, 李双江, 袁相洋, 冯兆忠 (3518)

广州地区秋季不同站点类型地面臭氧变化特征与影响因子 高平, 庄立跃, 王龙, 陈瑜萍, 闫慧, 沈劲, 范丽雅, 叶代启 (3527)

泰安市大气臭氧污染特征及敏感性分析 李凯, 刘敏, 梅如波 (3539)

有色冶炼园区道路扬尘中重金属污染特征及健康风险评价 冯于耀, 史建武, 钟曜谦, 韩新宇, 封银川, 任亮 (3547)

西安市高校校园地表灰尘重金属污染来源解析 樊馨瑶, 卢新卫, 刘慧敏, 秦青 (3556)

超低排放高湿度气态颗粒物监测方法及燃气电厂实际测试 胡月琪, 颜旭, 孔川, 张虎, 郭晓东 (3563)

厦门市船舶控制区大气污染物排放清单与污染特征 王坚, 黄屋, 刘艳英, 陈森阳, 吴艳聪, 何月云, 杨心怡 (3572)

基于交通流的成都市高分辨率机动车排放清单建立 潘玉瑾, 李媛, 陈军辉, 石嘉诚, 田红, 张季, 周敬, 陈霞, 刘政, 钱骏 (3581)

基于无人机电光谱影像和 OPT-MPP 算法的水质参数反演 黄昕晰, 应晗婷, 夏凯, 冯海林, 杨根晖, 杜晓晨 (3591)

不同水体分层对沉积物间隙水氮素垂向分布影响: 以三峡水库和小湾水库为例 刘静思, 朱晓声, 胡子龙, 张思思, 杨正健, 纪道斌, 刘德富 (3601)

城市河道表层水及沉积物中微塑料的污染现状与污染行为 赵昕, 陈浩, 贾其隆, 沈忱思, 朱弈, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (3612)

上海河道浮游植物群落结构时空变化特征及影响因素分析 许志, 陈小华, 沈根祥, 朱英, 钱晓雍, 张心良, 张卫, 胡双庆, 白玉杰 (3621)

过氧化钙 (CaO₂) 联合生物炭对河道底泥的修复 李雨平, 姜莹莹, 刘宝明, 阮文权, 缪恒锋 (3629)

基于双同位素 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ - $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 和 IsoSource 模型的岩溶槽谷区地下水硝酸盐来源的定量示踪 徐璐, 蒋勇军, 段世辉, 何瑞亮 (3637)

三峡库区规模化顺坡沟壑果园氮、磷输出过程及流失负荷 严坤, 王玉宽, 刘勤, 徐佩, 闫洋洋 (3646)

高度城镇化地区城市小区降雨径流污染特征及负荷估算 高斌, 许有鹏, 陆苗, 林芷欣, 徐兴 (3657)

Fe@GOCS 的制备及其对水中 As(III) 的吸附 赵超然, 单慧媚, 曾春芽, 张进贤, 彭三曦 (3665)

微塑料对水中铜离子和四环素的吸附行为 薛向东, 王星源, 梅雨晨, 庄海峰, 宋亚丽, 方程冉 (3675)

多孔填料特性对生物膜形成影响 江宇勤, 厉炯慧, 方治国 (3684)

硝化生物膜系统对低温的适应特性: MBBR 和 IFAS 李初, 于莉芳, 张兴秀, 戴子承, 滑思思, 彭党聪 (3691)

单质硫自养短程反硝化耦合厌氧氨氧化强化脱氮 方文烨, 李祥, 黄勇, 郭超然, 胡羽婷, 陶仁杰 (3699)

间歇梯度曝气的生活污水好氧颗粒污泥脱氮除磷 张玉君, 李冬, 李帅, 张杰 (3707)

基于不同废污泥源的短程反硝化快速启动及稳定性 张星星, 王超超, 王焱, 徐乐中, 吴鹏 (3715)

基于 AHP-PROMETHEE II 法的鸟粪石磷回收污泥预处理方案决策 刘晓雷, 李安婕 (3725)

零价铁对厌氧消化过程中氨氮抑制解除的影响 刘吉宝, 牛雨彤, 郁达伟, 谭颖峰, 左壮, 魏源送 (3731)

基于厌氧膜生物反应器的剩余污泥-餐厨垃圾厌氧共消化性能 戴金金, 牛承鑫, 潘阳, 陆雪琴, 甄广印, 郑朝婷, 张瑞良, 何欣昱 (3740)

亚剂量抗生素诱导抗性基因水平迁移 袁其懿, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, 何义亮 (3748)

四环素胁迫对 *Shigella flexneri* 细菌四环素抗性基因抗性表达的影响过程 高品, 阮晓慧, 邱文婕, 薛罡, 钱雅洁 (3758)

羟胺对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的竞争性选择 乔昕, 王博, 郭媛媛, 彭永臻 (3765)

高温冲击对亚硝酸盐氧化过程中微生物菌群结构影响 侯晓薇, 牛永健, 李维维, 王光杰, 孙洪伟 (3773)

微生物种间相互作用产生锰氧化的普适性及其潜在应用 宁雪, 梁金松, 柏耀辉, 廖恺玲俐, 刘会娟, 曲久辉 (3781)

三亚河红树林表层沉积物中好氧氨氧化微生物的分布特征及潜在硝化速率 罗晴, 甄毓, 彭宗波, 贺惠 (3787)

臭氧污染对水稻生长、产量及矿质金属元素含量的影响 方笑堃, 罗小三, 张丹, 吴礼春, 邱丹, 陈志炜, 赵朕 (3797)

改变碳输入对新疆天山雪岭云杉林土壤呼吸的短期影响 邵康, 贡璐, 何学敏, 陈文静, 张雪妮, 朱海强 (3804)

有机无机肥配施对不同程度盐渍土 N₂O 排放的影响 周慧, 史海滨, 郭珈玮, 张文聪, 王维刚 (3811)

原位电阻热脱附土壤升温机制及影响因素 葛松, 孟宪荣, 许伟, 施维林 (3822)

羽序灯心草作为酸性矿山废弃地先锋植物潜力 黄建洪, 伏江丽, 严鑫睿, 尹凤, 田森林, 宁平, 李英杰 (3829)

滴灌方式和生物质炭对温室土壤矿质态氮及其微生物调控的影响 蔡九茂, 刘杰云, 邱虎森, 吕谋超, 周新国 (3836)

棉秆炭调控对碱性镉污染水稻根际土壤真菌群落结构和功能的影响 刘师豆, 韩耀光, 朱新萍, 吴相南 (3846)

不同水分管理模式联合叶面喷施硅肥对水稻 Cd 累积的影响 魏宾纭, 周航, 刘佳炜, 张竞颐, 黄芳, 霍洋, 胡雨丹, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (3855)

螯合剂 GLDA 对象草修复镉污染农田的影响 覃建军, 唐盛爽, 蒋凯, 黄敬, 侯红波, 龙坚, 彭佩钦 (3862)

种植业面源污染防治技术发展历程分析及趋势预测 俞映惊, 杨林章, 李红娜, 朱昌雄, 杨祺, 薛利红 (3870)

《环境科学》征订启事 (3636) 《环境科学》征稿简则 (3764) 信息 (3538, 3628, 3724)

基于天津市在线数据评估 ISORROPIA-II 模式结果及气溶胶 pH 的影响因素

高洁¹, 史旭荣^{1,2}, 卫昱婷¹, 宋少洁³, 史国良^{1*}, 冯银厂¹

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300350; 2. 环境保护部环境规划院区域空气质量模拟与管控研究中心, 北京 100012; 3. 哈佛大学工程与应用科学学院, 马萨诸塞州坎布里奇 02138)

摘要: 气溶胶酸性与颗粒物性质及二次颗粒物爆发性增长密切相关. 气溶胶 pH 难以直接测量, 通常利用热力学模型进行计算. ISORROPIA-II 是常用热力学模型之一, 包括不同的模式和气溶胶状态 (forward 和 reverse 模式, stable 和 metastable 状态), 研究表明, 选择的模式和相态不同, 其计算的 pH 结果也会有差异. 且除模式相态选择外, 还存在其他因素也会对模型结果产生影响. 为探讨在我国典型城市大气污染特征下, ISORROPIA-II 合适的模式选择以及模型结果的影响因素, 本研究利用天津市高时间分辨率在线小时数据, 对不同模式和气溶胶状态下的模拟结果进行了分析. 结果表明, 使用 forward 模式和 metastable 状态的 pH 计算结果较为理想. 温度升高, pH、气溶胶水含量、半挥发性组分气溶胶相中浓度占比均降低. RH 通过影响气溶胶水含量和半挥发性组分浓度影响气溶胶 pH 值. 阳离子浓度升高均会不同程度地导致 pH 升高、气相中 NH₃ 浓度升高及 HNO₃ 浓度降低; 而阴离子则相反. Ca²⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 对 pH 影响较大; 与 SO₄²⁻ 相比, NO₃⁻ 对 pH 影响较小; NH₄⁺ 对 pH 的影响存在敏感区, 高浓度 NH₄⁺ 不会导致 pH 持续升高. 本研究可提高对 ISORROPIA-II 模拟我国城市大气气溶胶 pH 的理解, 为我国开展 pH 相关的二次生成机制、半挥发性组分气粒分配和污染控制措施等相关研究提供参考.

关键词: 气溶胶 pH; ISORROPIA-II 模型; 模式选择; 敏感性分析; 影响因素

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)08-3458-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201912221

Evaluation of Different ISORROPIA-II Modes and the Influencing Factors of Aerosol pH Based on Tianjin Online Data

GAO Jie¹, SHI Xu-rong^{1,2}, WEI Yu-ting¹, SONG Shao-jie³, SHI Guo-liang^{1*}, FENG Yin-chang¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China; 2. Center for Regional Air Quality Simulation and Control, Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China; 3. School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA)

Abstract: Aerosol acidity is closely related to particle properties and the explosive growth of secondary particles. Aerosol pH is difficult to measure directly but can be estimated indirectly by thermodynamic equilibrium modeling. ISORROPIA-II is one of the most commonly used thermodynamic models and includes different modes (forward and reverse) and aerosol states (stable and metastable). Studies have shown that the calculated pH results vary with the selected mode and phase state. In addition to the selection of modes and phases, there are also other factors that influence the modeling results. In order to explore the appropriate mode and phase selection of ISORROPIA-II as well as the factors influencing the model results under the air pollution characteristics of typical Chinese cities, the simulation results of different modes and aerosol states were analyzed by using online hourly data for Tianjin. The results showed that the pH calculations using the forward mode and metastable state were satisfactory at a higher RH. With increased temperature, the pH, aerosol water content, and concentration proportion in the aerosol phase of semi-volatile components all decreased. RH affected aerosol pH by influencing the aerosol water content and concentration of semi-volatile components. An increased cation concentration led to an increased pH and NH₃ concentration but a decreased HNO₃ concentration, whereas an increased anion concentration had the opposite effect. Ca²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ had a great influence on pH. Compared with SO₄²⁻, NO₃⁻ had less effect on pH. Sensitive areas exist in the influence of NH₄⁺ on pH, and a high NH₄⁺ concentration did not cause a continuous pH increase. This study can improve the understanding of aerosol pH simulation using ISORROPIA-II, and provides reference for research on the pH-related secondary generation mechanism, semi-volatile component gas-particle distribution, and pollution control measures.

Key words: aerosol pH; ISORROPIA-II model; mode selection; sensitivity analysis; influencing factors

随着我国城市化进程不断推进,出现了严重的空气污染^[1,2],不仅影响空气质量,还可对气候变化及人类健康造成影响.而大气气溶胶这些环境效应、气候效应和健康效应均与其物理化学性质有关,其中气溶胶酸度是重要的性质之一^[3].有研究表明,其对人体健康、大气酸沉降、化学反应、污染物转化、

收稿日期: 2019-12-26; 修订日期: 2020-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41775149, U1933110); 天津市应用基金与先进技术研究项目(14JCQNJC0810); 天津市自然科学基金项目(16JCQNJC08700); 蓝天基金项目; 中央高校基本科研业务费项目

作者简介: 高洁(1996~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气污染防治, E-mail: jieao1996@mail.nankai.edu.cn

* 通信作者, E-mail: nksgl@nankai.edu.cn

二次生成机制^[4-7]、半挥发性组分相分配^[4,6,8,9]以及金属溶解^[10-12]等都有重要作用. 因此, 国内外学者对气溶胶酸度开展了一系列研究, 目前已有多种气溶胶酸度的判定方法, 传统方法有水提酸度法: 用去离子水提取滤膜样品, 在实验室通过 pH 计或者 pH 试纸测定^[3,13], 但这测定的并不是气溶胶 pH, 而是提取液的酸度. 还有一类是阴阳离子平衡法和摩尔比例法, 但这两种方法没有考虑水含量、二级电离、弱酸缓冲行为和活度系数等的影响, 而 pH 与这些因素密切相关^[14]. 因此, 阴阳离子平衡法和摩尔比例法只能用来定性判断主要阴阳离子的相对水平^[8,15-17]. 目前, 国内外应用较多的一类方法是热力学模型法, 由于该方法考虑了气溶胶水含量、非理想的溶液状态、无机组分的分解状态和存在形式、半挥发性组分的气相平衡等问题, 热力学平衡模型被认为是当前较为合理的估算气溶胶 pH 的方法, 主要包括 ISORROPIA-II^[18,19]、AIM2^[20,21] 和 SCAPE2^[22,23] 等. 其中, ISORROPIA-II 模型是目前研究中最广泛使用的模型, 它计算速度较快^[18,24], 属于无机热力学平衡模型, 也是 CMAQ 源模型的子模块, 在大气颗粒物热力学研究中发挥着重要作用, 当前也有很多研究针对 ISORROPIA-II 模型展开^[12,16,25].

ISORROPIA-II 模型在计算过程中可以选择不同模式和气溶胶状态, 主要包括 2 个模式: forward (封闭模式) 和 reverse (开放模式), 和 2 个气溶胶状态: stable (稳态) 和 metastable (亚稳态). 有研究表明^[9,26], 选用不同的模式和相态, 会对计算气溶胶 pH 值高低产生影响, 从而会对与 pH 相关的研究 (如人体健康、二次生成机制和半挥发性组分相分配等) 产生影响, 因而选择合适的模式较为准确地计算气溶胶 pH 尤为重要. 目前关于 ISORROPIA-II 模型不同模式和相态结果的研究相对较少, Ding 等^[27] 讨论了北京地区气溶胶 pH 值水平, 并对比了不同模式的情况及影响因素. 但目前关于我国其他地区气溶胶 pH 值的研究仍是很少, 尤其是关于气溶胶状态 (stable 和 metastable) 及影响因素的研究鲜见报道. 因此, 对 ISORROPIA-II 模式和气溶胶状态的选择亟需研究, 即深入分析我国空气污染特征条件下, 探讨哪种模式和气溶胶状态进行模拟更为合适. 除此之外, 温湿度、离子浓度以及气溶胶水含量也会对热力学计算 pH 产生影响^[9,28]. Liu 等^[9] 利用 ISORROPIA-II 模型的 forward 和 metastable 模式进行了敏感性分析研究, 结果表明, 氨水平升高, pH 会增加, 在贫铵环境中, 气溶胶 pH 对总氨的变化很敏感; 但在富铵环境中, 气溶胶 pH 对总氨的变化不是很敏感. 可见

一些因素 (如温湿度和离子浓度等) 对模型计算气溶胶 pH 影响的研究值得关注.

本研究选择我国北方典型城市天津, 分析不同模式和相态计算天津市气溶胶 pH 结果的主要差异, 探索合适的 ISORROPIA-II 模式; 在此基础上, 进行敏感性分析实验, 探索温湿度以及离子浓度变化对模拟的气溶胶 pH 的影响, 以期为我国北方城市气象条件及大气浓度水平下, 气溶胶 pH 值的模拟提供科学依据, 进而为我国二次污染物的模拟提供关键信息.

1 材料与方法

1.1 在线数据

本研究利用 2014 年 12 月 25 日至 2015 年 12 月 24 日天津市高时间分辨率的在线 1 h 数据 (包括: 组分浓度、温湿度和气象前体物等) 和 ISORROPIA-II 热力学模型进行分析. 采用在线离子色谱仪 (AIM-URG9000D, URG Corporation) 对 PM_{2.5} 中水溶性离子的质量浓度进行监测. 采样和分析由一套仪器进行连续处理, 由采气泵收集的样品经过仪器自动吸收溶解转换成液态样品, 然后直接进入离子色谱仪分析, 包括阳离子 (Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等) 和阴离子 (SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻ 和 F⁻ 等); 同时测定了 HCl、HNO₃ 和 NH₃ 等气体种类^[29]; 温度和相对湿度采用微型气象站测量 (WS600-UMB, LUFFT).

1.2 ISORROPIA-II 模型

ISORROPIA-II 模型 (<http://isorro피아.eas.gatech.edu>) 基于热力学原理, 在气溶胶相态平衡后, 计算气溶胶水含量中氢离子的浓度^[19]. 模型输入数据包括 Na⁺、SO₄²⁻、NH₄⁺ (或 TNH₃: NH₄⁺ + NH₃ 气体)、NO₃⁻ (或 THNO₃: NO₃⁻ + HNO₃ 气体)、Cl⁻ (或 THCl: Cl⁻ + HCl 气体)、Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺、相对湿度 (RH) 和 T (温度). 该模型在假设气溶胶体系达到热力学平衡的基础上, 根据输入的组分浓度和温湿度, 重新对输入数据进行气粒分配, 以达到体系能量最低, 最终得到输出数据, 主要包括不同相态中化学组分 (液相中包括 H⁺) 的浓度和液相水含量, 可根据液相中 H⁺ 浓度和水含量来计算气溶胶 pH 值, 见公式 (1):

$$\text{pH} = -\lg\left(\frac{1000H_{\text{air}}^+}{\text{ALW}}\right) \quad (1)$$

式中, H_{air}^+ 为样本中 H⁺ 液相浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; ALW 为气溶胶水浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

其中, 输入数据在选择不同的模式时有所不同, 在 forward 模式下, 半挥发性组分 (NH₄⁺、NO₃⁻ 和

Cl^-) 需要输入气溶胶相和气相中的总和(分别为 TNH_3 、 THNO_3 和 THCl); 而在 reverse 模式下, 只需要输入气溶胶相中的浓度(分别为 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 Cl^-). stable 和 metastable 是指气溶胶状态, stable 是指在超饱和状态时, 无机盐会析出; metastable 是指在超饱和状态时, 无机盐不会析出^[18,30].

2 结果与讨论

天津市在线监测数据的平均值如表1所示,

表1 在线监测组分平均值

组分	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_3 (气态)	HNO_3 (气态)	HCl (气态)
平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	12.71	14.83	12.53	4.17	0.38	0.09	0.99	1.06	17.16	4.82	0.90

套数据输入 ISORROPIA-II, 选择两种模式(forward 和 reverse)进行计算, 结果均是在 metastable 状态下计算的. 通过计算, 天津市气溶胶 pH 的浓度如图1所示, forward 模式下气溶胶 pH 主要集中在 0~5, 均值为 3.98; 而 reverse 模式下气溶胶 pH 变化范围很大, 最小值为负值, 最大值高达 13, 均值为 6.84. 此外, forward 模式的结果较为连续; 而 reverse 模式的结果则有较大的离散, 分别聚集在 -2~2, 7~8 和 12~14 这3个区间, 表明 reverse 模式的结果有较大的不确定性.

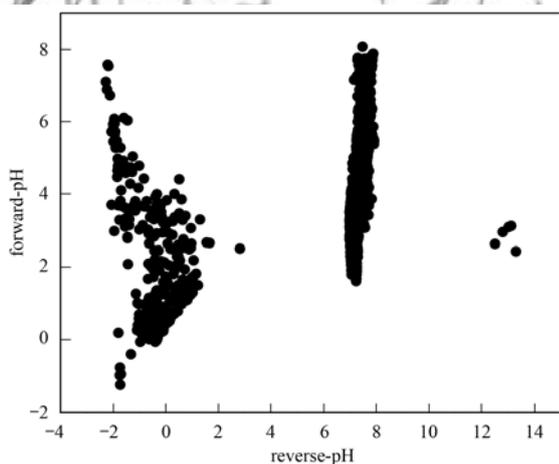


图1 forward 和 reverse 模式下气溶胶 pH 结果

Fig. 1 Aerosol pH calculated by forward and reverse modes

由于模型可以分别估算半挥发性组分在气溶胶相和气相中的量, 因此一些研究通过检验半挥发组分(NH_4^+ 、 NO_3^- 和 Cl^-) 输入和输出数据的相关性验证了模型计算结果的可靠性^[12,16,25]. 本研究将上述组分的输入数据和模拟结果进行了比对, 发现 forward 模式计算出来的气体浓度结果接近测量值; 而 reverse 模式计算出的气体结果则过大(图2), 表明极大的不确定性. 之所以会造成两种模式的差异,

SO_4^{2-} ($12.71 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 NO_3^- ($14.83 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 是浓度最高的阴离子; 此外, Cl^- 浓度较高, 均值为 $4.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 阳离子中, NH_4^+ ($12.53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 浓度最高, 其次为 Na^+ ($1.06 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 气体污染物 NH_3 、 HNO_3 和 HCl 的浓度分别是 17.16、4.82 和 $0.90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. RH 介于 20%~90%, 平均值为 52%; T 平均值为 16°C . 具体数据如表1所示.

2.1 forward 和 reverse 模式下的模型结果比较
为对比 forward 和 reverse 模式, 本研究将同一

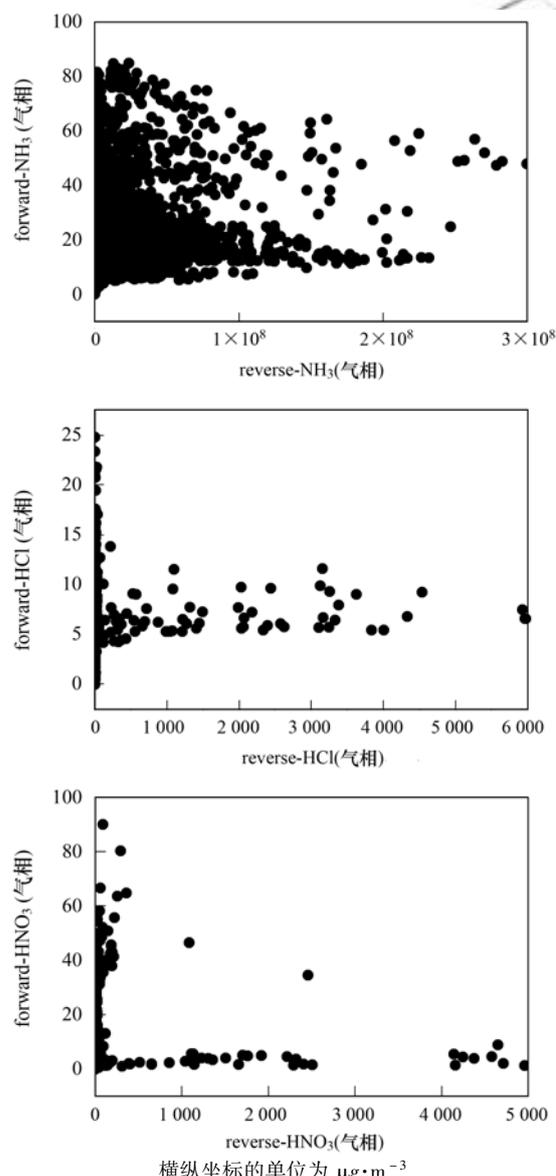


图2 forward 和 reverse 模式输出结果中半挥发性气体的浓度对比

Fig. 2 Comparisons of semi-volatile gas calculated by forward and reverse modes

主要原因是由于 reverse 模式没有输入气态前体物的浓度, 需要通过模型反算气态前体物的浓度, 在计算的输出结果中, 一些气态前体物(如 NH_3 、 HCl 和 HNO_3) 的反算结果会远高于测量值(如图 2), 造成 pH 结果产生较大偏差。

其次, 本研究进一步针对液相模拟进行分析, 图 3 展示了两种模式下液相电荷平衡程度, forward 模式中气溶胶液相电荷基本达到平衡(阴阳离子差值接近于 0), 但 reverse 模式液相中阳离子与阴离子相差较大, 电荷不平衡程度较大, 表明 forward 模式结果更为理想。此外, 本研究还分析了两种模式计算的液相水含量、液相质量和固相质量(图 4), 两者在两种模式下的计算结果差异不大, 尤其是液相水含量, 这表明水含量的模拟与选择的模式无关, 主要是与 RH 和组分浓度有关。通过以上各个方面的研究, 建议在选择 forward 和 reverse 模式计算气溶胶 pH 时, 采用 forward 模式进行热力学模拟。

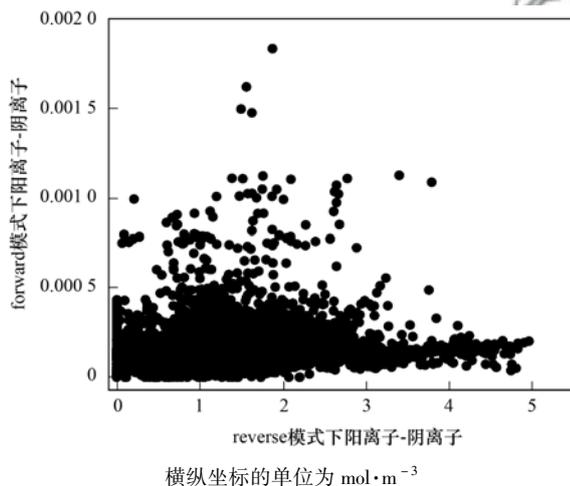


图 3 forward 和 reverse 模式下输出结果中液相电荷平衡程度对比

Fig. 3 Comparison of the charge balance in the liquid phase calculated by forward and reverse modes

2.2 metastable 和 stable 气溶胶状态下的模型结果比较

ISORROPIA-II 模型(2.1 版)有 metastable 和 stable 两种气溶胶状态供用户选择使用, 选择不同的气溶胶状态, 结果也会有较大差异。本研究对比了在这两种气溶胶状态下, 天津市气溶胶 pH 值模拟结果的差异(在 forward 模式下进行计算)。图 5(a) 描述了 metastable 和 stable 状态下, ISORROPIA-II 模型模拟天津市气溶胶 pH 结果的对比, pH 均值分别为 3.98 和 6.46。Song 等^[30] 的研究指出, 由于 stable 状态 O1 和 O2 这两机制模块下未考虑氨的气固分配, 导致该部分数据的 pH 计算结果集中在 7 左右。本研究的结果和 Song 等的结论相似[如图 5

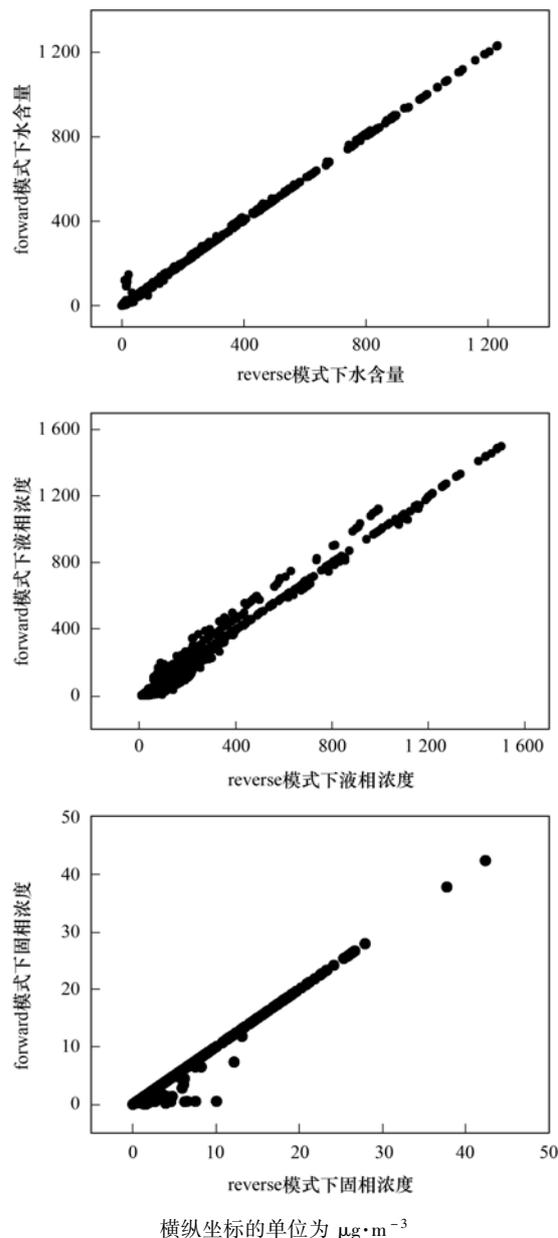


图 4 reverse 和 forward 模式输出结果中液相水含量、液相浓度和固相浓度对比

Fig. 4 Comparison of liquid phase water content, liquid phase concentration and solid phase concentration calculated by reverse and forward modes

(a)], stable 状态模拟的 pH 均值较高, metastable 和 stable 状态下的 pH 差异较大, stable 状态下有大量样品 pH 值在 7.7 左右, 与 metastable 状态结果相关性很差。而造成差异的部分数据主要是 ISORROPIA-II 模型中 O1 和 O2 机制计算得到, 说明 O1 和 O2 机制的不完善会对 pH 的计算造成影响。此外, 有研究表明在使用 ISORROPIA-II 模型时, 均选用 metastable 模式。首先因为 metastable 模拟结果与观测结果相关性更好; 还有一个原因是气溶胶为多物质混合, 其相对潮解湿度比任何单一物种的潮解湿度都要低^[31], 且化学组成越复杂, 潮解相对湿度越低^[14],

故气溶胶在 RH 很低时会潮解变成液态;且有研究表明大气环境中结晶效应发生存在滞后性,在更低的 RH 才会发生结晶^[32~34],所以大部分研究选择 metastable 状态并假定大部分气溶胶是处于液态的,因此,当 RH 不是很低时(一些研究表明 $RH > 40\%$)时,metastable 状态效果则可能更好^[8].

此外,Song 等^[30]对该版本(2.1 版)的 stable 模式中的 O1 和 O2 等机制模块进行了修正,在这两机制模块的计算过程中加入了氨的气粒分配,得到 revised-stable(修正稳态)模式.本研究进一步对

metastable 和 revised-stable 两种气溶胶状态下运行的结果进行对比. revised-stable 状态下计算得到的 pH 结果均值为 3.97,较 stable 状态更为接近 metastable 状态,且没有出现大部分数据集中在 7 左右的结果.由图 5(b)可知,而经过修正后的 revised-stable 和 metastable 状态计算结果相关性则较好.但是, revised-stable 模式的结果还需更多的应用研究进行验证.综上所述,在模型运行时,建议选择 metastable 气溶胶状态进行模拟;且当相对湿度较高时,模拟结果较相对湿度低时为好.

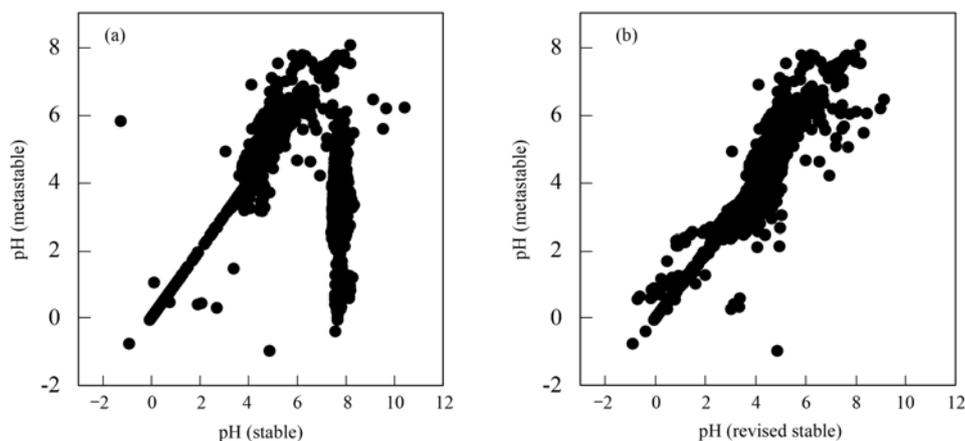


图 5 metastable、stable 和 revised-stable 模式下的气溶胶 pH 值

Fig. 5 Aerosol pH calculated by metastable, stable, and revised-stable modes

2.3 气象条件及离子浓度对模型计算结果的影响

气象条件以及离子浓度会对模型计算的气溶胶 pH 和其他结果产生一定影响.本研究基于天津市气溶胶中阴阳离子实际浓度和温湿度,通过设计模拟实验分别对气象条件(温度和湿度)和离子浓度(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+)的影响进行了讨论.在模拟实验中,保持其他变量不变,只将目标敏感性分析变量设置为不同的变化梯度,变化范围根据天津市实际环境中相应参数和组分的值设置,其中半挥发性组分(NH_4^+ 、 Cl^- 和 NO_3^-)敏感性分析改变的是气溶胶相和气相中的总浓度值,这样更能表明在天津市污染特征下,不同因素对气溶胶 pH 的影响效果.模拟实验均选择 forward 模式和 metastable 状态进行计算.

2.3.1 气象条件敏感性分析

本节对温度和湿度进行敏感性分析实验.将温度分别设置为 -7 、 -2 、 3 、 8 、 13 、 18 、 23 、 28 、 33 、 38 和 43°C ,其他组分浓度和湿度保持不变,计算得到的 pH、气溶胶水含量、硝酸盐气溶胶相占比、氯盐气溶胶相占比以及铵盐气溶胶相占比如图 6(a) 和 6(b) 所示.随着温度升高,各类指标均呈现不同程度的下降趋势.其中,气溶胶水含量下降幅度较大;

各半挥发性组分气溶胶相浓度占比也有降低趋势,因为较高的温度会导致半挥发性组分挥发到大气中;pH 降低,与气溶胶水含量降低和铵盐浓度降低有关.此外,将 RH 分别设置成 20%、40%、60%、80%、90% 和 100%,其它组分浓度和温度保持不变,计算结果如图 6(c) 和 6(d) 所示:随着 RH 升高,气溶胶液相水含量首先呈现非常缓慢上升的趋势,随后陡增;而 pH 没有呈现连续升高的趋势,反而是先下降,然后在 RH 很高的时候才有所升高;各半挥发性组分气溶胶相浓度占比均随着 RH 升高而增大.值得注意的是,在 RH 大于 90% 之后,水含量会陡增,具有较大不确定性.但是对于实际环境样品,大部分数据的 RH 在 90% 之下,影响不是很大.结果表明,RH 变化对 pH 产生的影响是复杂的,RH 可以通过改变水含量来改变 pH;也可以通过影响半挥发性组分气溶胶相浓度来改变 pH;同时,吸湿性组分浓度变化也会对水含量产生影响.

2.3.2 离子浓度敏感性分析

有研究表明 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等水溶性离子对气溶胶酸性产生较大的影响^[30],本研究利用敏感性分析,探讨水溶性离子对模型结果的影响.图 7~9 描述了模型模拟的 pH 值、液相水含量、气相中

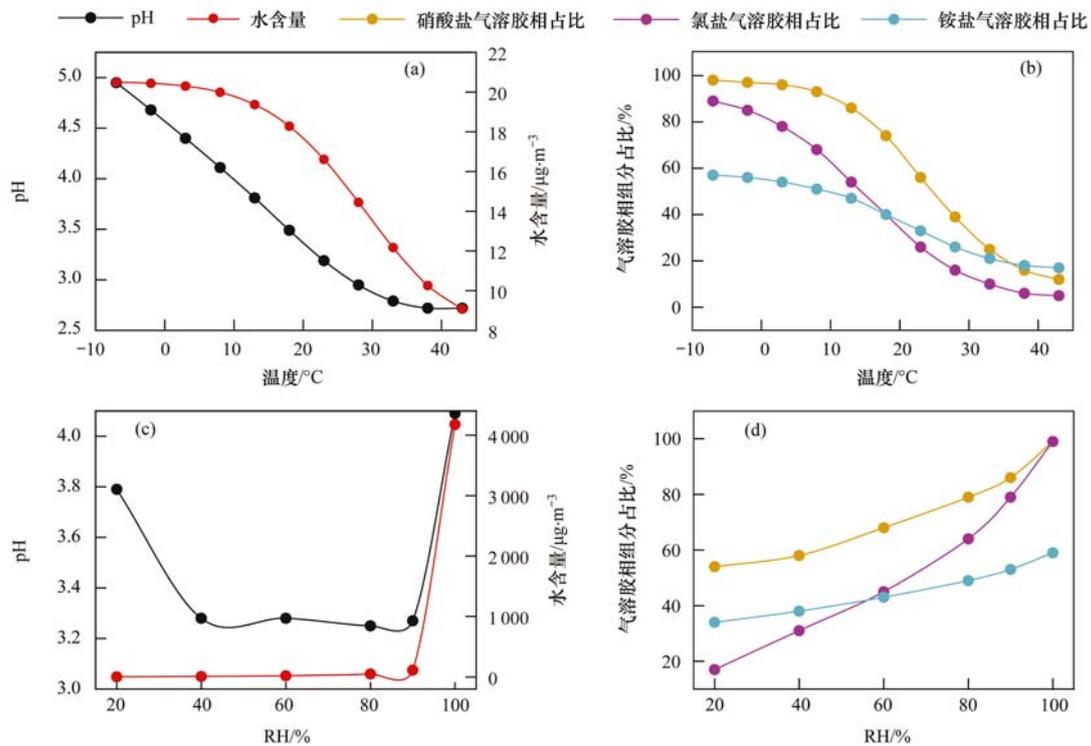


图 6 pH、液相水含量及半挥发性组分气溶胶相占比随温度和 RH 的变化

Fig. 6 Changes of pH, liquid water content, and the aerosol phase proportion of semi-volatile components with increasing T and RH

NH_3 以及气相中 HNO_3 浓度随着 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等重要组分浓度变化而变化的情况. 和气象数据一样, 离子浓度的变化也基于天津市实际浓度的水平. 随着 SO_4^{2-} 浓度升高(图 7), pH 大幅度降低, 液相水含量呈现上升趋势, 气相中 NH_3 浓度降低, HNO_3 浓度升高. 可以看到 SO_4^{2-} 的浓度变化所产生的影响较大, 可能主要是由于 SO_4^{2-} 在实际环境中

浓度较高且没有挥发性, 主要在气溶胶相中; 且 SO_4^{2-} 为主要的吸湿性组分, 吸水性较强, 因此造成的水含量变化也较大.

与 SO_4^{2-} 类似, NO_3^- 浓度升高时(图 8), pH 略有降低, 液相水含量小幅度升高, 气相中 NH_3 浓度降低, HNO_3 浓度升高. NO_3^- 浓度变化对半挥发性气体 HNO_3 和 NH_3 的影响较大, 对气溶胶 pH 和液相

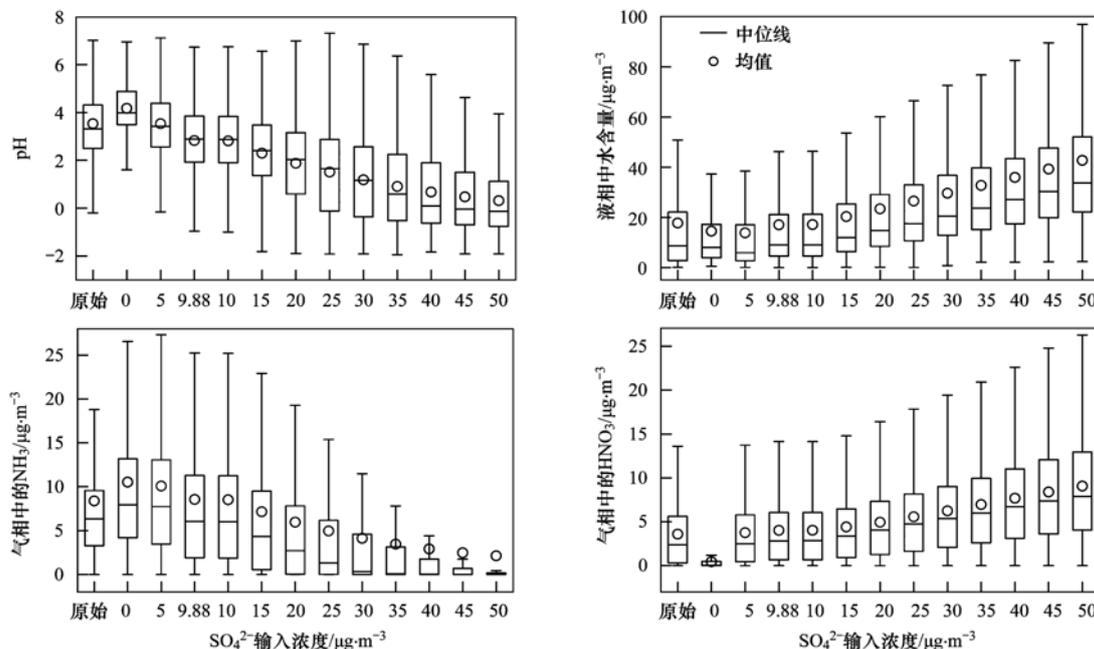
图 7 pH、液相水含量、气相中 NH_3 及 HNO_3 浓度随 SO_4^{2-} 浓度的变化

Fig. 7 Changes of pH, liquid water content, NH_3 concentration, and HNO_3 concentration (gas phase) with increased SO_4^{2-} concentration

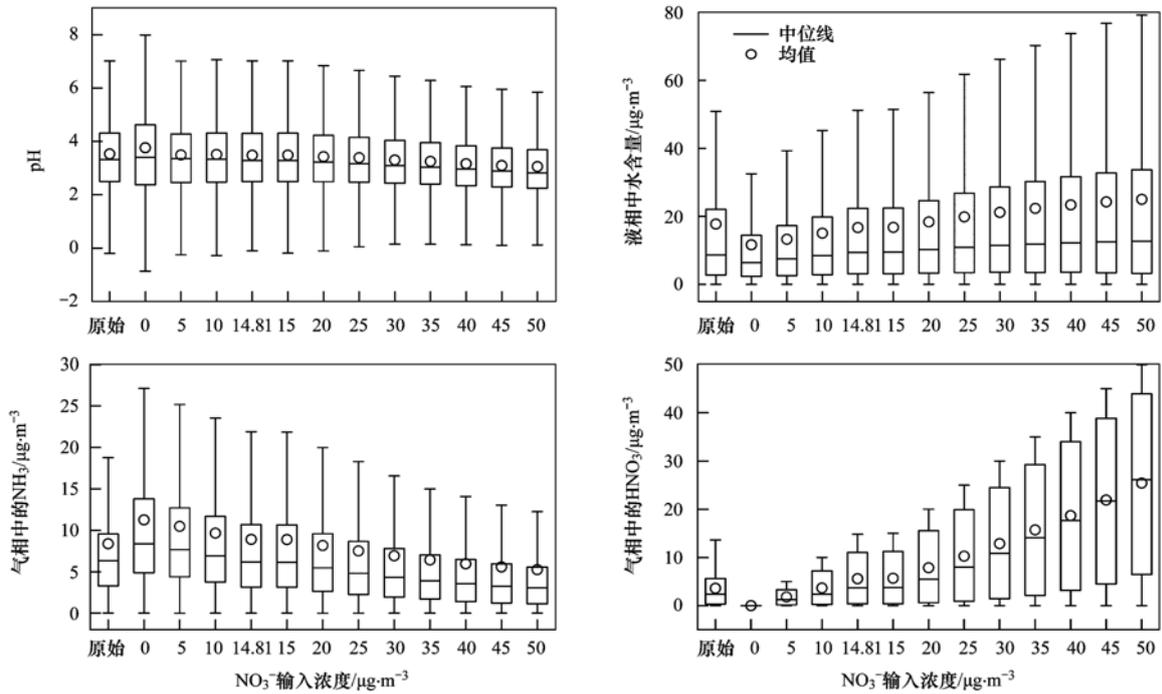


图 8 pH、液相水含量、气相中 NH₃ 及 HNO₃ 浓度随 NO₃⁻ 浓度的变化

Fig. 8 Changes of pH, liquid water content, NH₃ concentration, and HNO₃ concentration (gas phase) with increased NO₃⁻ concentration

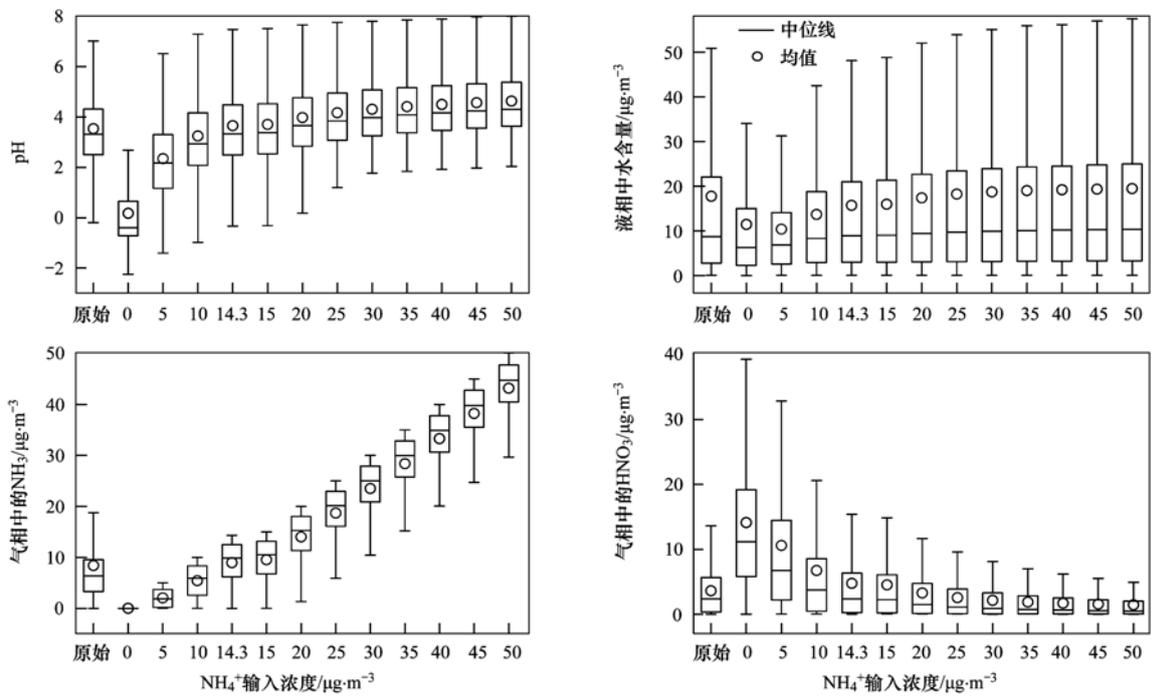


图 9 pH、液相水含量、气相中 NH₃ 及 HNO₃ 浓度随 NH₄⁺ 浓度的变化

Fig. 9 Changes of pH, liquid water content, NH₃ concentration, and HNO₃ concentration (gas phase) with increased NH₄⁺ concentration

水含量的影响均小于 SO₄²⁻ 浓度变化所带来的影响。

NH₄⁺ 离子浓度升高时(图 9),气溶胶 pH 先出现快速升高,达到一定值之后,气溶胶 pH 几乎保持不变;与 pH 变化类似,水含量也出现先略有增长后保持不变的趋势.气相中 NH₃ 浓度呈现线性升高, HNO₃ 浓度大幅降低直至 0 μg·m⁻³. NH₄⁺ 的敏感性

实验结果表明,在浓度较低时, NH₄⁺ 对气溶胶酸性起到了很大的缓冲作用,但随着其浓度继续升高, pH 和水含量逐渐稳定在一个水平线上。

此外,本研究对其他水溶性离子也做了敏感性分析.结果表明,当 Ca²⁺ 浓度处于较低范围(Ca²⁺ < 15 μg·m⁻³)时,随着其浓度逐渐升高,气溶胶 pH、液相水含量和气相中 NH₃ 浓度均升高,气相中

HNO_3 浓度降低. 当 Ca^{2+} 浓度升高至一定程度时 ($\text{Ca}^{2+} > 15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 几乎对其他指标的含量均没有太大影响, 和 NH_4^+ 结果比较相似. Na^+ 和 K^+ 浓度升高均会导致气溶胶 pH 有小幅升高; 而液相水含量基本不变, 主要因为与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相比, Na^+ 和 K^+ 等矿物质组分吸水性较差. 随着 Mg^{2+} 浓度升高, 气溶胶 pH 和液相水含量均呈现上升趋势; 气相中 NH_3 浓度升高, HNO_3 浓度降低. 与 Na^+ 和 K^+ 相比, Mg^{2+} 浓度改变所引起的变化程度较大, 可能是由于 Mg^{2+} 为二价态, 故导致半挥发性硝酸盐和铵盐的变化较大. Cl^- 浓度变化对其他指标的影响均较小. 整体上, 气溶胶相中阳离子浓度升高均会不同程度地导致 pH 升高、气相中 NH_3 浓度升高以及 HNO_3 浓度降低; 而阴离子则相反. Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对结果影响较大, 与环境中这些组分浓度较高有关. 与 SO_4^{2-} 相比, NO_3^- 对 pH 影响较小, 可能因为 NO_3^- 具有半挥发性, 其浓度受到温湿度和 pH 等多种因素影响. NH_4^+ 对 pH 的影响存在敏感区^[35]: 随着 NH_4^+ 浓度升高, pH 会升高, 但达到一定浓度之后, 即使浓度继续升高, 对 pH 的影响也较小, 升高的浓度则会分配到气相中, 这个结果和文献^[35]实际观测得到的结果相吻合.

3 结论

(1) reverse 模式下气溶胶 pH 范围大, 半挥发性气体模拟差, 液相电荷不平衡; 而 forward 模式下气溶胶 pH 范围小、半挥发性气体输入输出相关性较好, 液相电荷达到平衡. metastable 和 stable 状态下所计算的 pH 差异较大且相关性很差, 是因为 stable 模式的 O1 和 O2 机制下未考虑氨的气相分配. 因此, 利用 ISORROPIA-II 模型进行热力学模拟时, 当相对湿度不是很低时, 建议选择 forward 和 metastable 模式运行.

(2) 敏感性分析表明, 温度升高, pH、气溶胶水含量以及各半挥发性组分气溶胶相中浓度占比均降低. RH 通过影响气溶胶水含量和半挥发性组分浓度影响气溶胶 pH 值. Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 对 pH 影响较大; 与 SO_4^{2-} 相比, NO_3^- 对 pH 影响较小; 在 NH_4^+ 较低浓度时, pH 对其变化较敏感, 而在高浓度时其增加不会导致 pH 持续升高, 而是保持一个稳定状态.

(3) 本研究探讨了在我国典型北方城市天津市气溶胶浓度及气象特征下, ISORROPIA-II 合适的模式选择以及一些影响因素对模型结果的影响方式和程度, 为 ISORROPIA-II 模拟我国气溶胶 pH 以及

pH 相关研究的准确性提供科学依据, 为我国开展与 pH 相关的二次生成机制、半挥发性组分相分配以及污染控制措施等相关研究提供参考.

参考文献:

- [1] Fang M, Chan C K, Yao X H. Managing air quality in a rapidly developing nation: China[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(1): 79-86.
- [2] Zhang R Y, Wang G H, Guo S, *et al.* Formation of urban fine particulate matter[J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(10): 3803-3855.
- [3] 王峰威, 李红, 柴发合, 等. 大气气溶胶酸度的研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2010, **32**(1): 67-72.
Wang F W, Li H, Chai F H, *et al.* Literature review of atmospheric aerosol acidity [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2010, **32**(1): 67-72.
- [4] Edney E O, Kleindienst T E, Jaoui M, *et al.* Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/ NO_x / SO_2 /air mixtures and their detection in ambient $\text{PM}_{2.5}$ samples collected in the eastern United States [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(29): 5281-5289.
- [5] Eddingsaas N C, Vandervelde D G, Wennberg P O. Kinetics and products of the acid-catalyzed ring-opening of atmospherically relevant butyl epoxy alcohols [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**(31): 8106-8113.
- [6] Jang M, Czoschke N M, Lee S, *et al.* Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions[J]. *Science*, 2002, **298**(5594): 814-817.
- [7] Surratt J D, Lewandowski M, Offenberg J H, *et al.* Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(15): 5363-5369.
- [8] Guo H Y, Sullivan A P, Campuzano-Jost P, *et al.* Fine particle pH and the partitioning of nitric acid during winter in the northeastern United States[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, **121**(17): 10355-10376.
- [9] Liu M X, Song Y, Zhou T, *et al.* Fine particle pH during severe haze episodes in northern China [J]. *Geophysical Research Letters*, 2017, **44**(10): 5213-5221.
- [10] Fang T, Guo H Y, Zeng L H, *et al.* Highly acidic ambient particles, soluble metals, and oxidative potential: a link between sulfate and aerosol toxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(5): 2611-2620.
- [11] Nenes A, Krom M D, Mihalopoulos N, *et al.* Atmospheric acidification of mineral aerosols: a source of bioavailable phosphorus for the oceans [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(13): 6265-6272.
- [12] Meskhidze N, Chameides W L, Nenes A, *et al.* Iron mobilization in mineral dust: can anthropogenic SO_2 emissions affect ocean productivity? [J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, **30**(21): 2085.
- [13] 李祥, 赵敏, 张念华. 大气颗粒物酸度的分析技术研究进展[J]. *环境与可持续发展*, 2015, **40**(6): 101-102.
Li X, Zhao M, Zhang N H. Research progress on the acidity analytical technique of atmospheric particulate matters [J]. *Environment and Sustainable Development*, 2015, **40**(6): 101-102.
- [14] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* (2nd ed.) [M]. New York: John Wiley & Sons, 2006.

- [15] Guo H, Xu L, Bougiatioti A, *et al.* Fine-particle water and pH in the southeastern United States[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(9): 5211-5228.
- [16] Hennigan C J, Izumi J, Sullivan A P, *et al.* A critical evaluation of proxy methods used to estimate the acidity of atmospheric particles[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(5): 2775-2790.
- [17] Weber R J, Guo H Y, Russell A G, *et al.* High aerosol acidity despite declining atmospheric sulfate concentrations over the past 15 years[J]. *Nature Geoscience*, 2016, **9**(4): 282-285.
- [18] Fountoukis C, Nenes A. ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**(17): 4639-4659.
- [19] Nenes A, Pandis S N, Pilinis C. ISORROPIA: a new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols [J]. *Aquatic Geochemistry*, 1998, **4**(1): 123-152.
- [20] Clegg S L, Pitzer K S, Brimblecombe P. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions. Mixtures including unsymmetrical electrolytes[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1992, **96**(23): 9470-9479.
- [21] Clegg S L, Brimblecombe P, Wexler A S. Thermodynamic model of the system H^+ - NH_4^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - H_2O at tropospheric temperatures[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, **102**(12): 2137-2154.
- [22] Kim Y P, Seinfeld J H, Saxena P. Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1993, **19**(2): 157-181.
- [23] Meng Z Y, Seinfeld J H, Saxena P, *et al.* Atmospheric gas-aerosol equilibrium: IV. Thermodynamics of carbonates [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1995, **23**(2): 131-154.
- [24] Zhang Y, Seigneur C, Seinfeld J H, *et al.* A comparative review of inorganic aerosol thermodynamic equilibrium modules: similarities, differences, and their likely causes [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(1): 117-137.
- [25] Fountoukis C, Nenes A, Sullivan A, *et al.* Thermodynamic characterization of Mexico City aerosol during MILAGRO 2006 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(6): 2141-2156.
- [26] Cheng Y F, Zheng G J, Wei C, *et al.* Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China [J]. *Science Advances*, 2016, **2**(12): e1601530.
- [27] Ding J, Zhao P S, Su J, *et al.* Aerosol pH and its driving factors in Beijing[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(12): 7939-7954.
- [28] Shi G L, Xu J, Peng X, *et al.* pH of aerosols in a polluted atmosphere: source contributions to highly acidic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(8): 4289-4296.
- [29] Shi X R, Nenes A, Xiao Z M, *et al.* High-resolution data sets unravel the effects of sources and meteorological conditions on nitrate and its gas-particle partitioning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(6): 3048-3057.
- [30] Song S J, Gao M, Xu W Q, *et al.* Fine-particle pH for Beijing winter haze as inferred from different thermodynamic equilibrium models [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(10): 7423-7438.
- [31] Wexler A S, Seinfeld J H. Second-generation inorganic aerosol model[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1991, **25**(12): 2731-2748.
- [32] Tang I N, Munkelwitz H R, Davis J G. Aerosol growth studies—II. Preparation and growth measurements of monodisperse salt aerosols[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1977, **8**(3): 149-159.
- [33] Hanel G, Lehmann M. Equilibrium size of aerosol particles and relative humidity: new experimental data from various aerosol types and their treatment for cloud physics application [J]. *Contributions to Atmospheric Physics*, 1981, **54**(1): 57-71.
- [34] Winkler P. The growth of atmospheric aerosol particles with relative humidity[J]. *Physica Scripta*, 1988, **37**(2): 223-230.
- [35] Shi G L, Xu J, Shi X R, *et al.* Aerosol pH dynamics during haze periods in an urban environment in China: use of detailed, hourly, speciated observations to study the role of ammonia availability and secondary aerosol formation and urban environment [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2019, **124**(16): 9730-9742.

CONTENTS

Comparison Analysis of the Effect of Emission Reduction Measures for Major Events and Heavy Air Pollution in the Capital	ZHONG Yi-sheng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i>	(3449)
Evaluation of Different ISORROPIA-II Modes and the Influencing Factors of Aerosol pH Based on Tianjin Online Data	GAO Jie, SHI Xu-rong, WEI Yu-ting, <i>et al.</i>	(3458)
Emission Characteristics of Particulate Organic Matter from Cooking	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i>	(3467)
Characteristics and Sources of 12 Trace Amount Elements in PM _{2.5} During a Period of Heavy Pollution in Huanggang, Central China	CHEN Zhan-le, TIAN Qian, MAO Yao, <i>et al.</i>	(3475)
Aerosol Optical Properties over the Ebinur Region	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie	(3484)
Characteristics of Secondary Organic Particles and the Potential Formation of SOA from VOCs During Wintertime Heavy Pollution Episodes in Tianjin	XU Hong, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i>	(3492)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs at Different Pollution Levels During the Winter in an Urban Area in Zhengzhou	LI Yi-dan, YIN Sha-sha, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(3500)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds (IVOCs) from Biomass Burning in the Yangtze River Delta During 2010-2018	ZHU Yong-hui, WANG Qian, HUANG Ling, <i>et al.</i>	(3511)
Emission Characteristics of Biogenic Volatile Compounds (BVOCs) from Common Greening Tree Species in Northern China and Their Correlations with Photosynthetic Parameters	XU Yan, LI Shuang-jiang, YUAN Xiang-yang, <i>et al.</i>	(3518)
Characteristics of Surface Ozone and Impact Factors at Different Station Types During the Autumn in Guangzhou	GAO Ping, ZHUANG Li-yue, WANG Long, <i>et al.</i>	(3527)
Pollution Characteristics and Sensitivity Analysis of Atmospheric Ozone in Taian City	LI Kai, LIU Min, MEI Ru-bo	(3539)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Road Dust from Non-ferrous Smelting Parks	FENG Yu-yao, SHI Jian-wu, ZHONG Yao-qian, <i>et al.</i>	(3547)
Pollution and Source Analysis of Heavy Metal in Surface Dust from Xi'an University Campuses	FAN Xin-yao, LU Xin-wei, LIU Hui-min, <i>et al.</i>	(3556)
Monitoring Method of Total Particulate Matter in Ultra-low-emission and High-humidity Exhaust Gas from Stationary Sources and an Actual Test in a Gas Power Plant	HU Yue-qi, YAN Xu, KONG Chuan, <i>et al.</i>	(3563)
Vessels' Air Pollutant Emissions Inventory and Emission Characteristics in the Xiamen Emission Control Area	WANG Jian, HUANG Zhi, LIU Yan-ying, <i>et al.</i>	(3572)
Method for High-resolution Emission Inventory for Road Vehicles in Chengdu Based on Traffic Flow Monitoring Data	PAN Yu-jin, LI Yuan, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i>	(3581)
Inversion of Water Quality Parameters Based on UAV Multispectral Images and the OPT-MPP Algorithm	HUANG Xin-xi, YING Han-ting, XIA Kai, <i>et al.</i>	(3591)
Effects of Different Water Stratification on the Vertical Distribution of Nitrogen in Sediment Interstitial Waters: A Case Study of the Three Gorges Reservoir and Xiaowan Reservoir	LIU Jing-si, ZHU Xiao-sheng, HU Zi-long, <i>et al.</i>	(3601)
Pollution Status and Pollution Behavior of Microplastic in Surface Water and Sediment of Urban Rivers	ZHAO Xin, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i>	(3612)
Spatial and Temporal Variation of Phytoplankton Community Structure and Its Influencing Factors in Shanghai River Channels	XU Zhi, CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, <i>et al.</i>	(3621)
Restoration of River Sediment by Calcium Peroxide (CaO ₂) Combined with Biochar	LI Yu-ping, JIANG Ying-ying, LIU Bao-ming, <i>et al.</i>	(3629)
Quantification of Nitrate Sources to Groundwater in Karst Trough-valley Areas Based on Dual Stable Isotopes of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ and the IsoSource Model	XU Lu, JIANG Yong-jun, DUAN Shi-hui, <i>et al.</i>	(3637)
Dynamic Process of Nitrogen and Phosphorus Export and Loss Load in an Intensive Orchard with Ridge and Furrow Plantation in the Three Gorges Reservoir Area	YAN Kun, WANG Yu-kuan, LIU Qin, <i>et al.</i>	(3646)
Analysis of Rainfall Runoff Pollution and Pollution Load Estimation for Urban Communities in a Highly Urbanized Region	GAO Bin, XU You-peng, LU Miao, <i>et al.</i>	(3657)
Adsorption of As(III) in Water by Iron-loaded Graphene Oxide-Chitosan	ZHAO Chao-ran, SHAN Hui-mei, ZENG Chun-ya, <i>et al.</i>	(3665)
Sorption Behaviors of Copper Ions and Tetracycline on Microplastics in Aqueous Solution	XUE Xiang-dong, WANG Xing-yuan, MEI Yu-chen, <i>et al.</i>	(3675)
Effect of Porous Fillers Properties on Biofilm Growth	JIANG Yu-qin, LI Jiong-hui, FANG Zhi-guo	(3684)
Adaptability of Nitrifying Biofilm Systems to Low Temperature: MBBR and IFAS	LI Ren, YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, <i>et al.</i>	(3691)
Improved on Nitrogen Removal of Anaerobic Ammonia Oxidation by Coupling Element Sulfur-based Autotrophic Short-cut Denitrification	FANG Wen-ye, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(3699)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Domestic Sewage Aerobic Granular Sludge Under Intermittent Gradient Aeration	ZHANG Yu-jun, LI Dong, LI Shuai, <i>et al.</i>	(3707)
Rapid Start-up and Stability of Partial Denitrification Based on Different Waste Sludge Sources	ZHANG Xing-xing, WANG Chao-chao, WANG Yao, <i>et al.</i>	(3715)
Decision-making Analysis of Excess Sludge Pretreatment for Struvite Recovery Based on AHP-PROMETHEE II Method	LIU Xiao-lei, LI An-jie	(3725)
Effect on Ammonia Inhibition Mitigation in the Anaerobic Digestion Process with Zero-Valent Iron	LIU Ji-bao, NIU Yu-tong, YU Da-wei, <i>et al.</i>	(3731)
Performance of Anaerobic Membrane Bioreactors for the Co-digestion of Sewage Sludge and Food Waste	DAI Jin-jin, NIU Cheng-xin, PAN Yang, <i>et al.</i>	(3740)
Antibiotics Induce Horizontal Gene Transfer of Resistance at Sublethal Concentrations	YUAN Qi-yi, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, <i>et al.</i>	(3748)
Impact of Tetracycline Antibiotic on the Transcriptional Expression of Tetracycline Resistance Genes in <i>Shigella flexneri</i>	GAO Pin, RUAN Xiao-hui, QIU Wen-jie, <i>et al.</i>	(3758)
Competitive Selection of Hydroxylamine on Ammonia Oxidizing Bacteria and Nitrite Oxidizing Bacteria	QIAO Xin, WANG Bo, GUO Yuan-yuan, <i>et al.</i>	(3765)
Analysis of the Effect of Temperature on the Microbial Flora Structure During the Nitrite Oxidation Process Using 16S rRNA High-throughput Sequencing	HOU Xiao-wei, NIU Yong-jian, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(3773)
Universality and Potential Application of Mn(II) Oxidation Triggered by Microbial Interspecies Interactions	NING Xue, LIANG Jin-song, BAI Yao-hui, <i>et al.</i>	(3781)
Distribution and Potential Nitrification Rates of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Surface Sediments of Mangrove in Sanya River	LUO Qing, ZHEN Yu, PENG Zong-bo, <i>et al.</i>	(3787)
Effects of Ozone Pollution on Growth, Yields, and Mineral Metallic Element Contents of Paddy Rice	FANG Xiao-kun, LUO Xiao-san, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(3797)
Short Term Effects of a Changing Carbon Input on the Soil Respiration of <i>Picea schrenkiana</i> Forests in the Tianshan Mountains, Xinjiang	SHAO Kang, GONG Lu, HE Xue-min, <i>et al.</i>	(3804)
Effects of the Combined Application of Organic and Inorganic fertilizers on N ₂ O Emissions from Saline Soil	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, GUO Jia-wei, <i>et al.</i>	(3811)
Mechanism and Influencing Factors of Increasing Soil Temperature by <i>in-situ</i> Electrical Resistance Heating	GE Song, MENG Xian-rong, XU Wei, <i>et al.</i>	(3822)
Acid Mine Wasteland Reclamation by <i>Juncus ochraceus</i> Buchen as a Potential Pioneer Plant	HUANG Jian-hong, FU Jiang-li, YAN Xin-rui, <i>et al.</i>	(3829)
Effects of Drip Irrigation Patterns and Biochar Addition on Soil Mineral Nitrogen and Microbial Regulation of Greenhouse	CAI Jiu-mao, LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, <i>et al.</i>	(3836)
Effects of Cotton Stalk Biochar on the Structure and Function of Fungi Community in Alkaline Rhizosphere Soil of Rice Under Cadmium Pollution	LIU Shi-dou, HAN Yao-guang, ZHU Xin-ping, <i>et al.</i>	(3846)
Effects of Different Treatments with Water Management Combined with Leaf Spraying Silicon Fertilizer on Cd Accumulation in Rice	WEI Bin-yun, ZHOU Hang, LIU Jia-wei, <i>et al.</i>	(3855)
Effects of Chelate GLDA on the Remediation of Cadmium Contaminated Farmland by <i>Pennisetum purpureum</i> Schum	QIN Jian-jun, TANG Sheng-shuang, JIANG Kai, <i>et al.</i>	(3862)
Situation Analysis and Trend Prediction of the Prevention and Control Technologies for Planting Non-Point Source Pollution	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, LI Hong-na, <i>et al.</i>	(3870)