

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

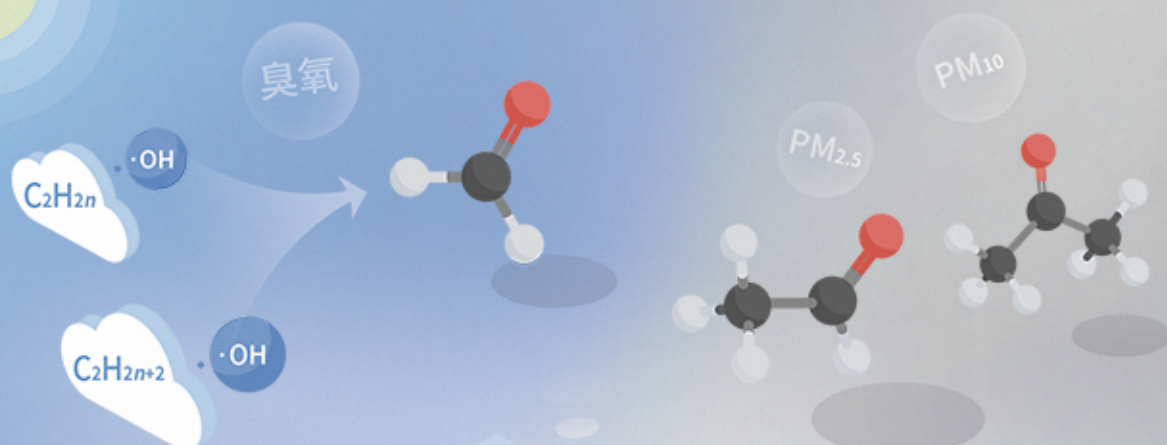
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例
胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年1月

第42卷 第1期
Vol.42 No.1

目次

2019年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测	顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 李萍, 田世丽, 武岳洋, 杨婷婷, 李浩洋, 石生伟, 吐莉尼沙, 吕雪梅, 孙倩, 方运霆 (1)
基于无人机探空和数值模拟天津一次重污染过程分析	杨旭, 蔡子颖, 韩素芹, 史静, 唐颖潇, 姜明, 邱晓滨 (9)
中原城市群典型城市秋冬季大气 PM _{2.5} 污染特征及溯源	苗青青, 姜楠, 张瑞芹, 赵孝因, 齐静文 (19)
沈阳市冬季大气 PM _{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析	王国祯, 任万辉, 于兴娜, 侯思宇, 张毓秀 (30)
保定地区 PM _{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评价	雷文凯, 李杏茹, 张兰, 徐静, 赵文吉, 刘子锐 (38)
基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析:以南京市观测为例	胡崑, 王鸣, 王红丽, 景盛翔, 陈文泰, 卢兴东 (45)
2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源	高璟赞, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐邈, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁 (55)
柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析	刘齐, 卢星林, 曾鹏, 于爽 (65)
天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析	罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 毕晓辉, 张裕芬, 冯银厂 (75)
2017年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区	谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 李文青, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 刘益和, 王庆九, 胡建林 (88)
2006~2019年珠三角地区臭氧污染趋势	赵伟, 高博, 卢清, 钟志强, 梁小明, 刘明, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (97)
大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析	李大雁, 齐晓宝, 吴健, 黄沈发, 王敏, 沙晨燕, 沈城 (106)
叶片大气颗粒物滞纳能力评估方法的定量对比	岳晨, 李广德, 席本野, 曹治国 (114)
东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟	张冰, 张芊芊, 应光国 (127)
松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估	杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 胡雪莹, 高立伟, 孙兴滨 (136)
东北小兴凯湖沉积物 POPs 污染特征及生态风险评估	李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮 (147)
河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评估	周颖, 吴东海, 陆光华, 姚晶晶, 魏磊, 韩枫 (159)
无锡-常州地下水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评估	王淑婷, 饶竹, 郭峰, 刘成海, 战楠, 王娅南, 彭洁, 杨鸿波 (166)
清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评估	刘昭, 周宏, 曹文佳, 刘伟, 兰圣涛 (175)
会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险	李军, 赵一, 邹胜章, 蓝美宁, 樊连杰, 谢浩, 秦月, 朱丹尼 (184)
三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化	陈昭宇, 李思悦 (195)
不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布	岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 段鑫越, 石洪华, 汪磊, 端正花 (204)
基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险	张红娜, 崔娜, 申红妙 (211)
分层型水库藻类季相演替的细菌种群驱动机制	闫苗苗, 张海涵, 黄廷林, 宗容容, 刘凯文, 苗雨甜, 杨尚业, 黄鑫, 王娜 (221)
丹江口库区浮游真菌组成与功能及其影响因素	郑保海, 王晓宇, 李英军, 陈彦, 李百炼, 李玉英, 陈兆进 (234)
太湖出流河道藻颗粒变化及其水质效应	郭宇龙, 许海, 陈旭清, 郑建中, 詹旭, 朱广伟, 朱梦圆 (242)
石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量	邓华, 高明, 龙翼, 黎嘉成, 王莹燕, 王子芳 (251)
前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响	陈焱, 李欣芮, 郑爽, 刘臻, 余雪花, 程启洪 (263)
浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制	陈友媛, 李培强, 李闲驰, 孙萍, 赵新月, 李洁, 李晋, 辛至然 (274)
填料对潮汐流人工湿地中 CANON 作用强化的影响	刘冰, 郑煜铭, 秦会安, 古励 (283)
FeMnNi-LDHs 对水中 As(Ⅲ) 的吸附性能与机制	廖玉梅, 余杰, 魏世强, 蒋珍茂 (293)
硝酸钙添加和铅改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制	张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 俞阳, 张志斌 (305)
某市污水厂抗生素和抗生素抗性基因的分布特征	颜亚玮, 於驰晟, 李菲菲, 姚鹏城, 刘宏远 (315)
不同污泥在微波预处理-厌氧消化过程中抗性基因分布及菌群结构演替	李慧莉, 武彩云, 唐安平, 佟娟, 魏源送 (323)
天然富硒土地划定的富硒阈值	王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 成晓梦, 彭敏, 孙跃 (333)
融合自然-人为因子改进回归克里格对土壤镉空间分布预测	高中原, 肖荣波, 王鹏, 邓一荣, 戴伟杰, 刘楚藩 (343)
南方典型水稻土镉(Cd)累积规律模拟	戴雅婷, 傅开道, 杨阳, 王美娥, 陈卫平 (353)
闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险	林承奇, 蔡宇豪, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 黄华斌 (359)
干湿交替灌溉制度下纳米修复材料对杂交水稻籽粒 Cd 累积及产量的影响	杨茹, 陈馨睿, 张颖, 崔俊义, 武立权, 马友华, 廖江, 何海兵 (368)
三元复合调理剂对土壤镉赋存形态和糙米镉累积的调控效应	蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 杨世童, 曾雄, 王轩宁, 周航, 廖柏寒 (378)
风化煤组配改良剂结合水分管理对水稻根际土壤与稻米甲基汞含量的影响	郑顺安, 吴泽赢, 杜兆林, 倪润祥, 姚启星 (386)
不同施肥措施对水稻土壤微生物拮抗性的影响	郑开凯, 马志远, 孙波, 梁玉婷 (394)
氮添加影响下新疆天山雪岭云杉林土壤酶活性及其与环境因子的相关性	张涵, 贡璐, 刘旭, 邵康, 李昕竹, 李蕊希 (403)
黄土丘陵区撂荒农田土壤酶活性及酶化学计量变化特征	钟泽坤, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (411)
生物炭对土壤酶活性和细菌群落的影响及其作用机制	冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 曾强, 陈楠, 李小龙, 任天宝, 姬小明, 刘国顺 (422)
植被恢复对刺萼龙葵根际土壤细菌群落结构与功能的影响	张瑞海, 宋振, 付卫东, 郭玲玲, 高金会, 王然, 王忠辉, 张国良 (433)
黄壤稻田土壤微生物量碳氮及水稻品质对生物炭配施氮肥的响应	史登林, 王小利, 刘安凯, 侯再芬, 梁国太 (443)
等碳量添加秸秆和生物炭对土壤呼吸及微生物量碳氮的影响	何甜甜, 王静, 符云鹏, 符新妍, 刘天, 李亚坤, 李建华 (450)
秸秆与氮肥配比对农田土壤内外源碳释放的影响	孙昭安, 张轩, 胡正江, 王开永, 陈清, 孟凡乔 (459)
生物炭与化肥混合对氨挥发和磷固定的影响	杨文娜, 邓正昕, 李娇, 郑杰炳, 王子芳, 高明 (467)
氮肥减投条件下膜材料使用对稻田氨挥发排放的影响	俞映惊, 王梦凡, 杨根, 何世颖, 段婧婧, 杨林章, 薛利红 (477)
微塑料对斑马鱼胚胎孵化影响及其在幼鱼肠道中的积累	赵佳, 饶本强, 郭秀梅, 高进勇 (485)
无人机热红外支持下的城市微尺度热环境模拟	阳少奇, 冯莉, 田慧慧, 刘艳霞 (492)
基于人居尺度的中国城市热岛强度时空变化及其驱动因子解析	孙艳伟, 王润, 郭青海, 高超 (501)

沈阳市冬季大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析

王国祯¹, 任万辉², 于兴娜^{1*}, 侯思宇¹, 张毓秀¹

(1. 南京信息工程大学气象灾害预报预警与评估协同创新中心, 中国气象局气溶胶与云降水重点开放实验室, 南京 210044; 2. 辽宁省沈阳生态环境监测中心, 沈阳 110000)

摘要: 为研究沈阳市冬季 PM_{2.5} 和水溶性离子的污染特征, 使用 URG-9000D 在线监测系统于 2018 年冬季对大气颗粒物和气体组分进行连续采样。结果表明, 采样期间沈阳市 PM_{2.5} 的平均质量浓度为 80.67 μg·m⁻³, 总水溶性离子质量浓度变化范围为 2.68 ~ 132.79 μg·m⁻³。与清洁天相比, 污染天 NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ (SNA) 占比明显增加, 占到 PM_{2.5} 的 43.7%。静稳天气时 SO₂ 短时间内的迅速累积使得沈阳市冬季大气 PM_{2.5} 有爆发性增长现象。Pearson 相关性分析可知, SNA、Cl⁻ 与 PM_{2.5} 之间的相关系数均达 0.78 以上, 表明沈阳市冬季 PM_{2.5} 的主要贡献组分为 SNA 和 Cl⁻。PMF 源解析表明沈阳市冬季污染物来源主要包括二次反应源、燃煤和生物质燃烧源以及扬尘源。

关键词: PM_{2.5}; 污染事件; 水溶性离子; 来源解析; 沈阳

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2021)01-0030-08 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202006249

Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in PM_{2.5} in Winter in Shenyang

WANG Guo-zhen¹, REN Wan-hui², YU Xing-na^{1*}, HOU Si-yu¹, ZHANG Yu-xiu¹

(1. Key Laboratory for Aerosol-Cloud-Precipitation of China Meteorological Administration, Collaborative Innovation Center on Forecast and Evaluation of Meteorological Disasters, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Shenyang Ecological and Environmental Monitoring Center of Liaoning Province, Shenyang 110000, China)

Abstract: In order to explore the characteristics of PM_{2.5} and water-soluble ions in Shenyang in winter, the URG-9000D online monitoring system was used to continuously sample PM_{2.5} and gas components during 2018. The results indicated that the average concentration of PM_{2.5} in Shenyang during the sampling period was 80.67 μg·m⁻³, and the total water-soluble ion concentration ranged from 2.68 to 132.79 μg·m⁻³. Compared with clean days, the proportion of NO₃⁻, SO₄²⁻, and NH₄⁺ (SNA) in polluted days increased significantly, reached 43.7% of PM_{2.5}. The rapid accumulation of SO₂ in a short period of time made atmospheric PM_{2.5} explosively increase in Shenyang in winter. A Pearson correlation analysis showed that the correlation coefficients of SNA, Cl⁻, and PM_{2.5} were all above 0.78, indicating that the main contribution components of winter PM_{2.5} in Shenyang were SNA and Cl⁻. The apportionment of PMF sources indicated that the sources of pollutants in winter in Shenyang mainly included secondary reaction sources, coal and biomass combustion sources, and dust sources.

Key words: PM_{2.5}; pollution episode; water-soluble ions; source apportionment; Shenyang

我国区域性大气污染问题日趋严重, PM_{2.5} 作为首要污染物已引起社会的广泛关注^[1,2]。北方冬季燃煤采暖和逆温、静风等不利于污染物扩散的气象条件出现使得冬季成为我国 PM_{2.5} 污染形势最严峻的季节^[3,4]。有研究表明, 由于 PM_{2.5} 的粒径尺度小与复杂的表面结构使其具有降低大气能见度、影响气候系统平衡性以及诱发呼吸系统、心血管系统疾病的特性^[5~7]。PM_{2.5} 由水溶性离子、重金属元素和含碳组分等构成, 其中水溶性离子由于在 PM_{2.5} 中的占比较高^[8~10], 被认为是引发霾等复合污染的重要化学组分。此外, 水溶性离子可用于 PM_{2.5} 的溯源及其形成、转化机制的探究。因此研究水溶性离子对于了解 PM_{2.5} 污染来源及变化规律具有重要意义。

目前国内已有不少学者针对 PM_{2.5} 中水溶性离

子的污染特征与来源进行了研究。李明燕等^[11]的研究发现, SNA 的增加是威海市采暖期大气污染过程 PM_{2.5} 迅速升高的主要原因。王维思等^[12]的研究表明郑州在重污染条件下, SNA 占 PM_{2.5} 的比例明显增大, OC 和 EC 存在显著相关性。黄含含等^[13]的研究指出西安市秋冬季大气颗粒物主要来源于移动源, 春夏季则以固定源影响为主。气候背景、人为活动和地理位置分布使得不同地区大气颗粒物化学组分特征存在明显的时空差异。沈阳地处东北亚经济

收稿日期: 2020-06-25; 修订日期: 2020-07-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC0214604); 国家自然科学基金项目(41775154); 江苏省“六大人才高峰”项目(JNHB-057)

作者简介: 王国祯(1997~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: 601932955@qq.com

* 通信作者, E-mail: xnyu@nuist.edu.cn

圈中心,是京津冀等地区通往关东的重要交通枢纽。随着一系列污染控制方案和供给侧改革的实施,2010 年以来沈阳市规模以上工业企业数量已由 5 252 降低至 1 416^[14],但与省内其他城市相比空气污染仍较严重。2018 年辽宁省环境状况公报显示沈阳市全年空气污染天数为 80 d, AQI 达标比例在全省 14 个地级市中位列第 9 名。为提供更有针对性的减排政策,已有学者对沈阳地区 PM_{2.5} 化学组分特征及污染来源展开了研究。如张显等^[15]通过质量重构发现沈阳市 PM_{2.5} 中主要组分为有机物(OM)、地壳元素氧化物(MIN)和 SO₄²⁻;李晶等^[16]对沈阳市 PM_{2.5} 中的有机碳和元素碳污染特征进行了分析,发现采暖期 OC 和 EC 主要来源于汽车尾气及燃煤排放等一次源;赵冰^[17]的研究指出沙尘是造成沈阳市春季 SO₄²⁻/NO₃⁻ 较高的原因。目前沈阳市 PM_{2.5} 观测研究多数采用传统膜采样法,面临样品易污染和重污染事件时无法及时反映出水溶性离子的发生、发展及演化等变化问题,这在一定程度上严重影响了对污染特征及污染源研究的准确性判断^[18]。结合气象要素与气态前体物全面分析沈阳冬季大气水溶性离子的污染特征、且应用受体模型对 PM_{2.5} 污染来源的综合分析研究尚为缺乏。同时,以往研究基于在线仪器观测水溶性离子的研究较少且存在研究时间较早等问题。基于此,本文利用在线气溶胶和气体离子监测仪采集 2018 年冬季沈阳市颗粒物与气体样品,对 PM_{2.5} 和水溶性离子的质量浓度分布、不同污染背景下的变化及二次转化特征展开研究,并应用相关性分析与 PMF 源解析技术对其来源进行探讨,以期确定沈阳市 PM_{2.5} 的污染来源和制定减排政策提供依据。

1 材料与方法

1.1 观测地点与实验方法

观测站点在沈阳市生态环境局院内的沈阳市大气复合污染立体监测站,位于沈阳市南部的浑南区。采样点周边环境属于文教居住混合区,附近主要建筑有辽宁省博物馆、科技馆、图书馆、档案馆和小区等,无工厂。观测时间为 2018 年 12 月 15 日至 2019 年 1 月 14 日。

离子组分数据来源于美国赛默飞世尔科技公司生产的在线气溶胶和气体离子监测仪(URG-9000D),URG-9000D 由自动样品采集(URG)和离子色谱(ICS-1100)两部分组成,用于实时监测大气气溶胶(颗粒物)及气体中的阴离子(NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻)和阳离子(NH₄⁺、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)的含量。仪器外部采样流量为 16.7 L·min⁻¹,最低检测限

(以 1 h 计)为 0.005 μg·m⁻³。而 URG-9000D 通过程序设定以每小时为单位对大气颗粒物及气体组分进行采集,在实时观测中能够做到灵敏度和精度较高,颗粒物的损失较少,因此实验数据结果更接近真实情况,有助于准确把握 PM_{2.5} 的污染特征与污染源。

1.2 PMF 源解析方法

本研究中污染来源解析部分运用了美国环境保护署(EPA)开发的 PMF5.0 软件。PMF 运用正交矩阵因子法。该方法在因子法的基础上,对每一种因子的贡献进行非负约束,并通过最小二乘法确定各来源因子^[18]。现如今该模型广泛应用于大气颗粒物的污染源解析^[19,20]。PMF 模型的主要表达式为^[21,22]:

$$X = GF + E \quad (1)$$

式中, X 为受体点位各组分浓度矩阵(矩阵形式为 $n \times m$, n 和 m 分别为样品数量与化学组分数), E 是残差矩阵,用来表示 X 与 GF 二者的差值。

2 结果与讨论

2.1 污染过程概述

表 1 给出了观测期间沈阳市 PM_{2.5} 和水溶性离子的质量浓度特征。可以看出,PM_{2.5} 的平均质量浓度为 $(80.65 \pm 62.21) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,而总水溶性离子质量浓度变化范围较大,为 2.68 ~ 132.79 μg·m⁻³,但均值不高,仅为 27.95 μg·m⁻³,约为 PM_{2.5} 平均质量浓度的 35%,与赵冰^[17]在 2015 年的研究结果相似(31.56%)。大气中水溶性离子平均质量浓度由大到小依次为:NO₃⁻ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > K⁺ > Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺,其中质量浓度最高的 3 种离子 NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ (SNA) 占总离子平均质量浓度的 80%,其余 5 种离子质量浓度较低。按照我国《环境空气质量标准》(GB 3095-2012),PM_{2.5} 日均质量浓度 ≤ 75 μg·m⁻³ 时,则说明该地环境空气质量处于优良;日均质量浓度 > 75 μg·m⁻³ 时为污染天。观测期间沈阳市有 48% 的天数 PM_{2.5} 日平均质量浓度高于 75 μg·m⁻³,其中轻/中度污染(PM_{2.5} 日均质量浓度为 75 ~ 150 μg·m⁻³)与重度污染(150 ~ 250 μg·m⁻³)分别出现了 12 d 和 3 d,尤其在 1 月 13 日日均 PM_{2.5} 质量浓度达到最高(217.61 μg·m⁻³),约为《环境空气质量标准》中二级浓度限值的 3 倍,说明沈阳市冬季的空气污染问题比较严重。

2.2 PM_{2.5} 污染特征及影响因素

图 1 给出了观测期间沈阳市气象要素、污染气体、PM_{2.5} 与水溶性离子组分质量浓度的时间序列。可以看出,PM_{2.5} 与水溶性离子组分质量浓度变化特

表 1 沈阳冬季 PM_{2.5} 中水溶性无机离子质量浓度/μg·m⁻³

项目	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	总离子	PM _{2.5}
平均值	0.13	0.09	2.24	5.30	0.44	8.50	8.67	3.26	27.95	80.65
标准偏差	0.22	0.20	2.08	4.86	0.18	9.57	12.29	2.67	24.55	62.21
最小值	0.02	0.01	0.13	0.17	0.17	0.98	0.20	0.13	2.68	6.27
最大值	3.85	1.77	12.34	30.52	1.33	80.59	75.74	16.80	132.79	347.38

征大致相同,但不同时段离子质量浓度占比略有不同,重度污染天(1月12~14日)的离子质量浓度最高.很明显,12月15~25日K⁺质量浓度较高,但12月25日之后K⁺质量浓度下降,而NH₄⁺的质量浓度却表现出明显上升.对比清洁天和污染天的离子组分占比发现,污染天SNA占比明显增加,能达到PM_{2.5}的43.7%,而清洁天仅占到12.9%.但是,沈阳市冬季SNA在PM_{2.5}中的占比与其他城市比较却偏低,比如南京(62.4%)^[23]、郑州(53.7%)^[24]和桂林(61.7%)^[25],说明沈阳市PM_{2.5}中来自化学转化生成的二次无机气溶胶较少.

此外,观测期间还发现沈阳市大气PM_{2.5}有爆发性增长现象.所谓爆发性增长,指短时间内(一般为几至十几小时),PM_{2.5}积累到了一定程度,其浓度发生至少翻倍变化^[23].由图1可知,研究期间沈阳市发生多次明显的PM_{2.5}爆发性增长,其中最

严重的两次为:12月30日19:00(49.19 μg·m⁻³)至31日11:00时(332.76 μg·m⁻³),增长了283.57 μg·m⁻³,增长了6.76倍;1月2日11:00(174.22 μg·m⁻³)是1日19:00的7.04倍.两次严重爆发性增长期间风速均低于1.8 m·s⁻¹,SO₂的增长比例分别为89.5%和87.5%,而NO₂的增长比例分别为9.5%和-9.3%,这表明观测期内的爆发性增长与静稳天气时SO₂在较短时间内的迅速累积有关.爆发性增长时期主要受偏北风影响,因此北部SO₂输送可能是沈阳市大气PM_{2.5}爆发性增长的原因.

2.3 重污染时段分析

图2为监测期间一次重污染过程PM_{2.5}中水溶性离子与污染气体的时间序列.在本次重污染过程中,PM_{2.5}从1月12日05:00的96.35 μg·m⁻³迅速上升到1月12日23:00的336.70 μg·m⁻³,在经过

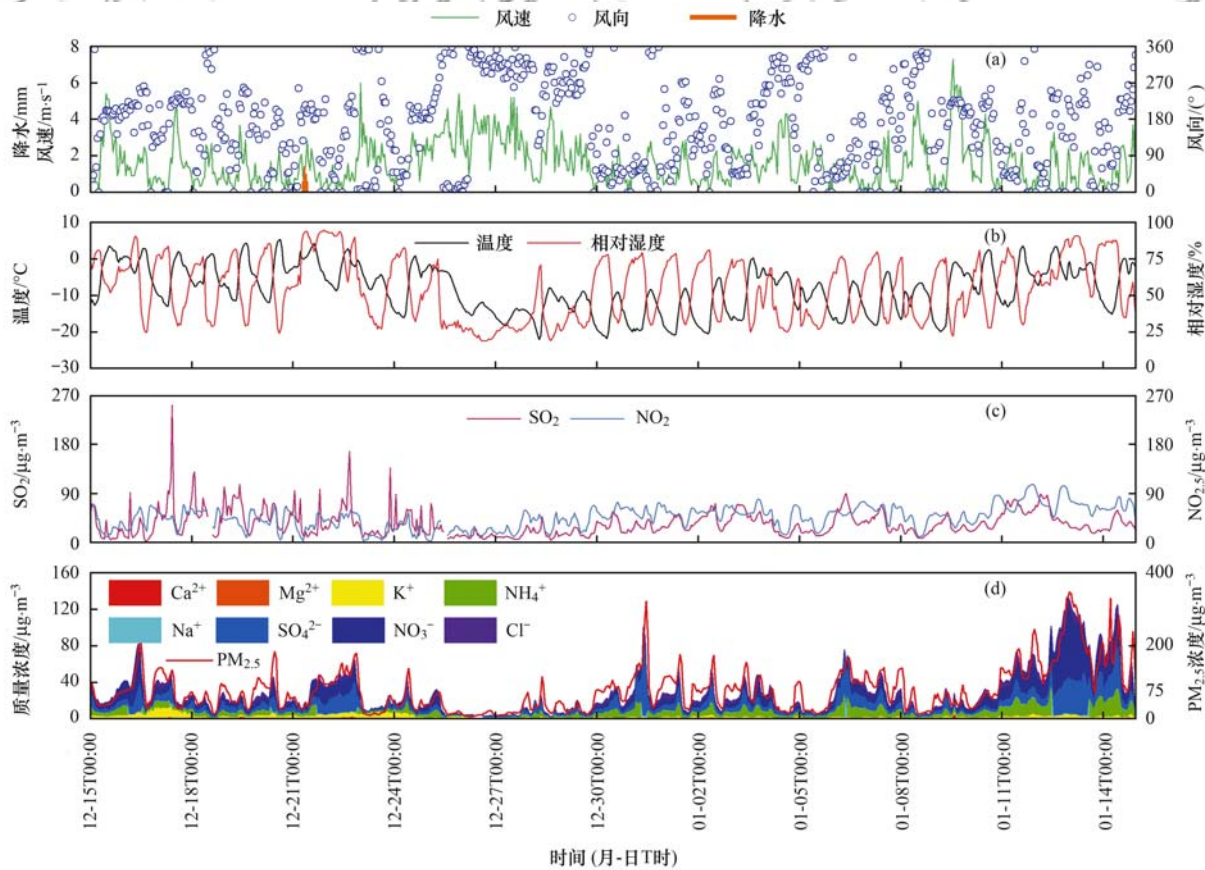


图 1 沈阳市气象要素、污染气体、PM_{2.5} 与水溶性离子组分质量浓度的时间序列

Fig. 1 Time series of meteorological factors and the mass concentrations of pollution gases, PM_{2.5}, and water-soluble ions in Shenyang

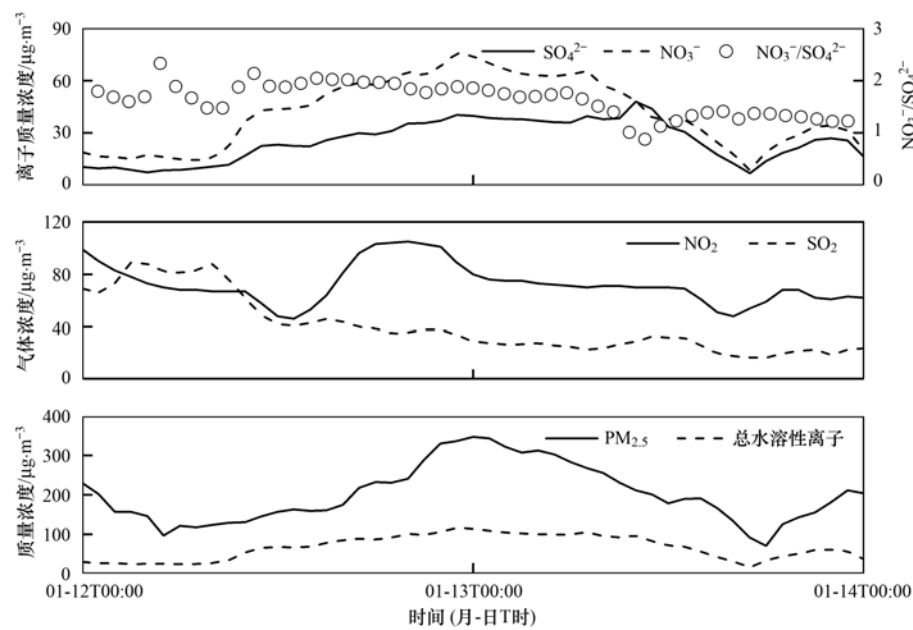


图2 污染时段 PM_{2.5}、水溶性离子与污染气体质量浓度时间序列

Fig. 2 Time series of the mass concentrations of PM_{2.5}, water-soluble ions, and polluted gases during polluted period

19 h 的下降后继续增长,在 1 月 13 日 23:00 再次达到 211.88 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 1 月 12 日 07:00 ~ 23:00 期间, NO_3^- 显著增加,平均质量浓度达到 48.38 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占水溶性离子的 65.50%, 质量浓度增长比例为 425%. SO_4^{2-} 虽然也呈现增长趋势,但平均质量浓度仅为 NO_3^- 的 52.67%. $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 的平均值达到 1.63, 高于 2015 年沈阳冬季污染期的均值 (0.97)^[17]. 这与以往我国北方地区冬季霾成因的研究有较大差异,如我国石家庄^[26] 和北京^[27] 等地区冬季重污染期间主要影响因素为高浓度的硫酸盐. 由图 2 看出,重污染事件期间 NO_2 质量浓度不断升高,但 SO_2 的质量浓度却由 83.03 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 降至 34.27 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 可以推测出 SO_2 的不足与 NO_2 的增长是沈阳冬季重污染由硫酸盐转变为硝酸盐为主导的可能原因^[28]. 结合图1还可以发现,清洁天时的

$\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 较小,而污染天时该比值表现出增大趋势,说明随着空气污染加重,机动车尾气排放对大气的污染影响更加显著.

2.4 水溶性离子相关性分析

本研究期间水溶性离子的 Pearson 相关性分析如表 2 所示. 从中可知,二次气溶胶离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 三者之间的相关系数较高,其中 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 达到极强相关(0.915),说明二次离子有着相似的来源,同时这 3 种离子与 $\text{PM}_{2.5}$ 均保持着良好的相关性,相关系数达 0.785 以上,说明 SNA 是沈阳市冬季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要化学组分. Cl^- 和 NH_4^+ 相关性较好,与沈阳市冬季燃煤取暖导致细粒子中 Cl^- 产生富集有关. 同时, Cl^- 和 Na^+ 的相关性也达到了强相关(0.763),主要是归因于海盐等远距离输送源的贡献.

表 2 水溶性离子的 Pearson 相关性分析¹⁾

Table 2 Pearson correlation analysis of water-soluble ions

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	PM _{2.5}
Ca ²⁺	1.000								
Mg ²⁺	0.192 **	1.000							
K ⁺	0.224 **	0.146 **	1.000						
NH ₄ ⁺	0.120 **	0.096 *	0.101 **	1.000					
Na ⁺	0.274 **	0.327 **	0.264 **	0.632 **	1.000				
SO ₄ ²⁻	0.097 **	0.144 **	0.174 **	0.915 **	0.669 **	1.000			
NO ₃ ⁻	0.068	0.142 **	0.183 **	0.894 **	0.636 **	0.743 **	1.000		
Cl ⁻	0.208 **	0.166 **	0.352 **	0.702 **	0.763 **	0.606 **	0.575 **	1.000	
PM _{2.5}	0.141 **	0.135 **	0.253 **	0.834 **	0.691 **	0.811 **	0.785 **	0.780 **	1.000

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

2.5 SOR 和 NOR 变化特征

大气中 SO_2 向 SO_4^{2-} 转化过程主要有 SO_2 与

$\text{HO}\cdot$ 自由基发生气相氧化和云内反应; NO_2 向 NO_3^- 转化的主要过程为 NO_2 与 $\text{HO}\cdot$ 自由基发生气相氧

化和在云雾液滴和湿颗粒物中的反应^[29~32]. 为了进一步研究沈阳市大气气溶胶的二次转化, 计算出硫酸氧化率 (SOR) 和氮氧化率 (NOR) 来表示 NO_2 和 SO_2 组分向 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 这两种二次离子的转化程度, 计算公式如下:

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

$$\text{NOR} = n(\text{NO}_3^-) / n(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2) \quad (3)$$

有研究发现, 当 NOR 和 SOR 大于 0.1 时, 则说明大气中 NO_2 和 SO_2 组分向 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 转化率较高^[33], NOR 和 SOR 越大则说明二次转化程度越高^[34]. 沈阳市冬季 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 均值分别为 $8.55 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $8.41 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 二者的前体物 NO_2 和 SO_2 浓度分别为 $46.36 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和

$34.72 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均 SOR 和 NOR 值分别为 0.19 和 0.15, 均低于南通市 2016 年冬季均值 (SOR 和 NOR 值分别为 0.27 和 0.25)^[35] 和青岛市非霾日的均值 (0.30 和 0.36)^[36]. 根据逐日的 NOR 和 SOR 箱图可以看出 (图 3), 沈阳市冬季 NOR 和 SOR 的变化趋势大致相同, 其中污染天时 SOR 和 NOR 均较高, 与较高浓度的前体物以及有利于二次转化的气象条件有关. 此外, 虽然 NO_2 质量浓度超出 SO_2 的 33.5%, 但 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 质量浓度较为接近, SOR 总体高于 NOR, 说明同样的大气背景下, SO_2 转化为其二次污染物的过程较 NO_2 而言更容易发生, 这也与李星等^[37]的研究结论相同.

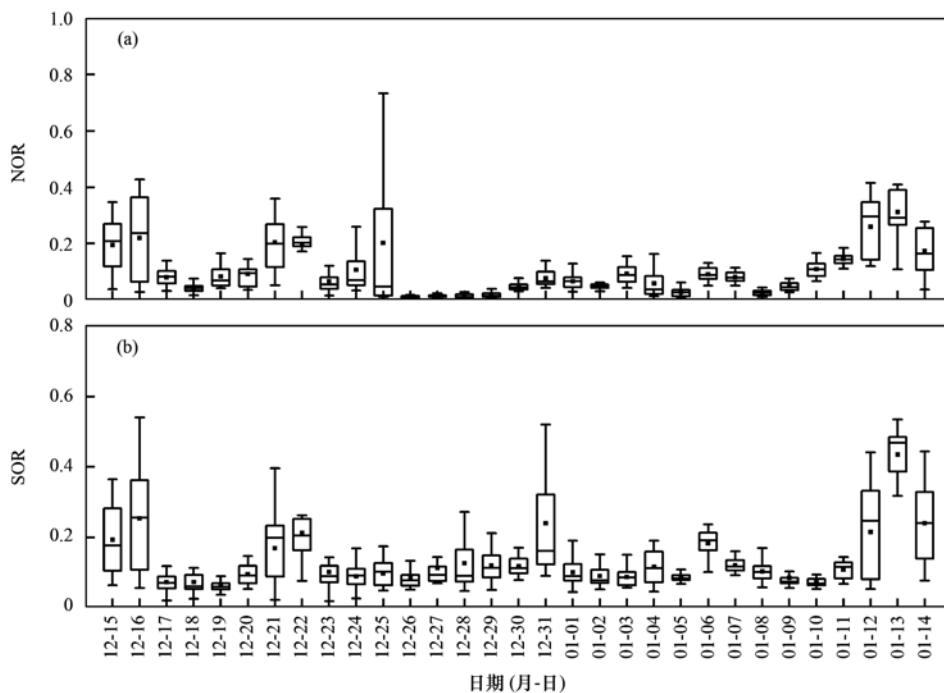


图 3 研究期间沈阳市 NOR 和 SOR 时间变化序列

Fig. 3 Time series of NOR and SOR in Shenyang during the study period

2.6 PMF 源解析

经过对研究时段离子浓度的 638 个有效样本解分析, 得出沈阳市大气污染的 5 种主要污染来源 (图 4). 其中因子 1 中 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 贡献最大, 分别占 61.12% 和 36.12%, 两种离子与 SO_2 的二次转化过程有关, 因此判断因子 1 为二次反应生成的硫酸盐. 因子 2 中的主要组分为 NO_3^- (78.77%) 和 NH_4^+ (41.11%), 二者前体物 NO_x 与 NH_3 可以在大气中发生中和反应生成 NH_4NO_3 , 因此因子 2 为二次反应生成物硝酸盐. 因子 3 主要以 Cl^- 为主, 占 69.85%, Cl^- 主要来源于垃圾焚烧、海盐、燃煤和工业生产过程等^[38, 39], 结合沈阳市情况, 判断因子 3 为燃煤源. 因子 4 中最主要的离子为 K^+ , 其贡献占

比为 69.35%. K^+ 主要在生物质燃烧过程产生^[40], 因此因子 4 为生物质燃烧源. 在因子 5 中, 道路扬尘和建筑尘的主要标志离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的贡献分别为 78.81% 和 90.71%, 故因子 5 为扬尘源. 观测期间各类污染源对 $\text{PM}_{2.5}$ 贡献百分比排序分别为: 二次硝酸盐 (36.32%)、二次硫酸盐 (28.70%)、燃煤源 (18.70%)、生物质燃烧源 (9.88%) 和扬尘源 (6.40%).

从研究时段各来源归一化贡献的时间序列中可以发现 (图 5), 清洁和污染背景下污染物的贡献大小有所不同, 污染较严重的时段所对应的二次转化来源贡献较大, 有时还伴随燃煤燃烧贡献的增加. 如 12 月 31 日 $\text{PM}_{2.5}$ 爆发性增长时, 二

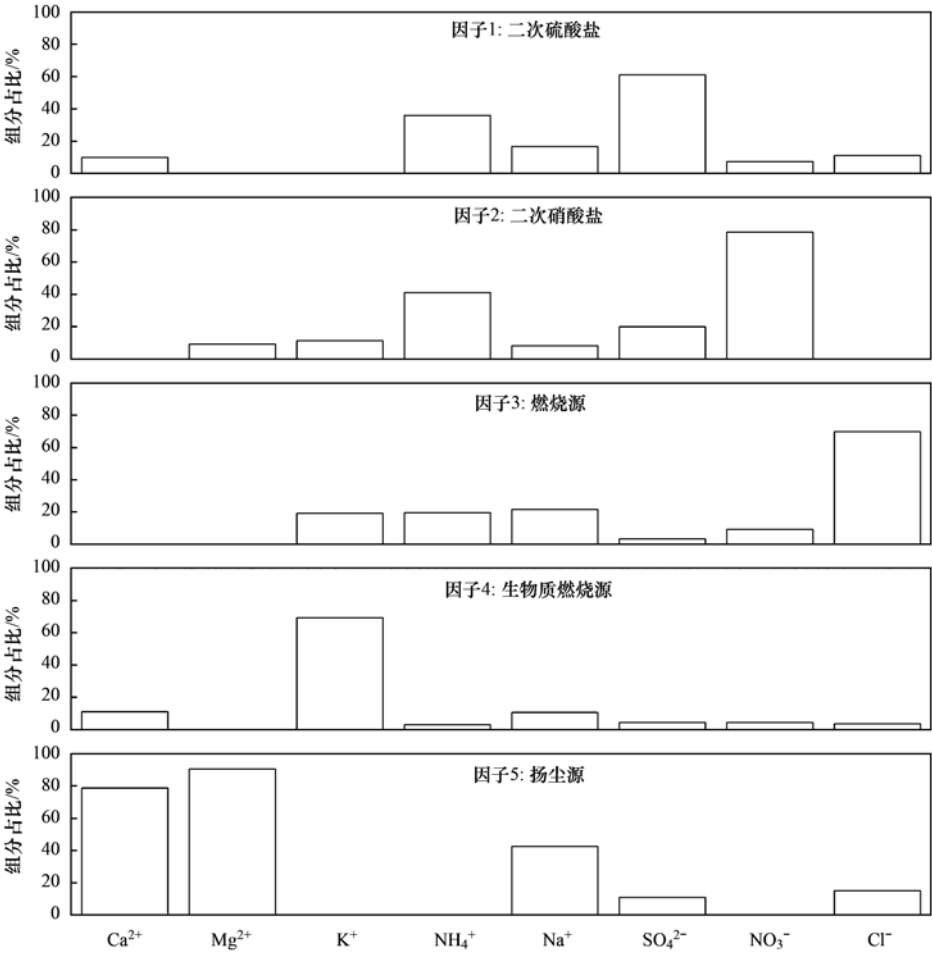


图 4 沈阳市冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染来源解析

Fig. 4 Source apportionment of pollution sources of water-soluble ions in PM_{2.5} in winter of Shenyang

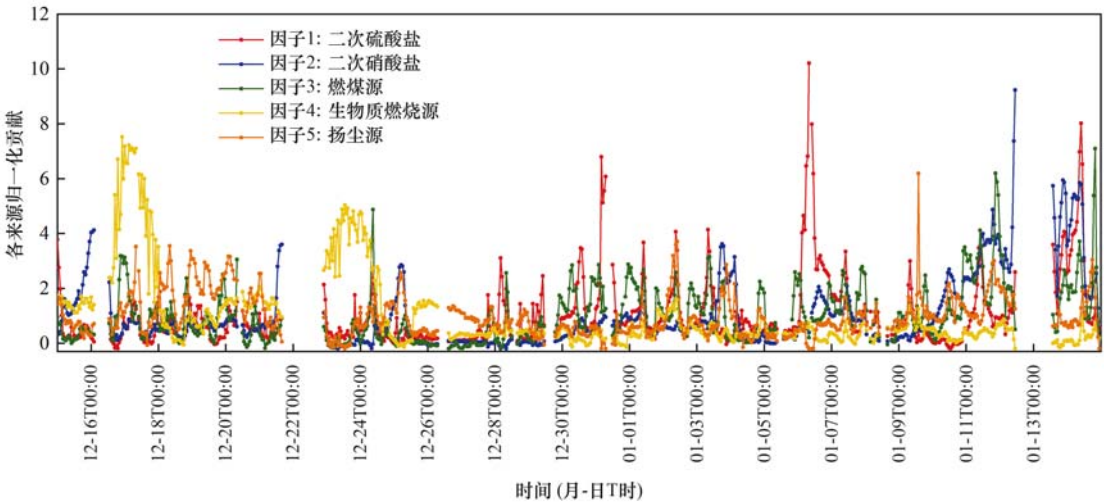


图 5 各来源归一化贡献的时间序列

Fig. 5 Time series of normalized contributions from various sources

次硫酸盐贡献迅速增加,燃煤源贡献也较大;1月11日之后的重污染天下,两种二次污染源及燃煤燃烧的贡献均为较高值.而12月18~21日大气较为清洁,该时间段的扬尘贡献为主.因此可以推断,人为污染源是导致沈阳市大气污染过程的重要原因.

3 结论

(1)沈阳市冬季大气中浓度最高的3种离子为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ ,占总离子平均浓度的80%.沈阳市轻/中度污染与重度污染分别出现了12 d和3 d,大气污染较严重;清洁天的空气污染以固定源为

主,污染天移动源对大气的影响更加显著.

(2)清洁天和污染天的离子组分不同:污染天内的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 较高,占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 43.7%,而清洁天其他离子占比也较高.此外,研究发现静稳天气时 SO_2 的迅速累积更容易导致 $\text{PM}_{2.5}$ 的爆发性增长.

(3)重污染时期 $\text{PM}_{2.5}$ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 均显著上升, $\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 的平均值达到 1.63,且硝酸盐影响程度相比 2015 年有所增加.

(4)沈阳市冬季平均 SOR 和 NOR 值分别为 0.19 和 0.15,存在二次转化过程. SNA 三者之间的相关系数较高,二次离子有着相似的来源. SNA、 Cl^- 与 $\text{PM}_{2.5}$ 之间为强相关,说明沈阳市冬季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要贡献组分为 SNA 和 Cl^- .

(5)沈阳市的污染物来源主要有 4 种,分别为二次反应源(硫酸盐和硝酸盐)、燃煤源、生物质燃烧源以及扬尘源.清洁天时污染以扬尘为主,污染天则以二次源和焚烧源这类人为源为主.

参考文献:

- [1] 宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 等. 2018 年石家庄市秋冬季典型霾污染特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(11): 4755-4763.
Su W K, Bao X L, Ni S Y, *et al.* Characteristics of haze pollution episodes during autumn and winter in 2018 in Shijiazhuang[J]. Environmental Science, 2019, **40**(11): 4755-4763.
- [2] Gui K, Che H Z, Wang Y Q, *et al.* Satellite-derived $\text{PM}_{2.5}$ concentration trends over Eastern China from 1998 to 2016: Relationships to emissions and meteorological parameters[J]. Environmental Pollution, 2019, **247**: 1125-1133.
- [3] 冯炎鹏, 张军科, 黄小娟, 等. 成都夏冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子污染特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(7): 3012-3020.
Feng Y P, Zhang J K, Huang X J, *et al.* Pollution characteristics of water-soluble inorganic ions in Chengdu in summer and winter[J]. Environmental Science, 2020, **41**(7): 3012-3020.
- [4] 李瑞, 李清, 徐健, 等. 秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1520-1534.
Li R, Li Q, Xu J, *et al.* Regional air pollution process in winter over the Yangtze River Delta and its influence on typical northern cities[J]. Environmental Science, 2020, **41**(4): 1520-1534.
- [5] Yang L X, Zhou X H, Wang Z, *et al.* Airborne fine particulate pollution in Jinan, China: Concentrations, chemical compositions and influence on visibility impairment[J]. Atmospheric Environment, 2012, **55**: 506-514.
- [6] Zhao X J, Zhao P S, Xu J, *et al.* Analysis of a winter regional haze event and its formation mechanism in the North China Plain[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(11): 5685-5696.
- [7] Liu F, Tan Q W, Jiang X, *et al.* Effects of relative humidity and $\text{PM}_{2.5}$ chemical compositions on visibility impairment in Chengdu, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, **86**: 15-23.
- [8] 孙有昌, 姜楠, 王申博, 等. 安阳市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ of Anyang city[J]. Environmental Science, 2020, **41**(1): 75-81.
- [9] Zhang Y, Huang W, Cai T Q, *et al.* Concentrations and chemical compositions of fine particles ($\text{PM}_{2.5}$) during haze and non-haze days in Beijing[J]. Atmospheric Research, 2016, **174-175**: 62-69.
- [10] 王振彬, 刘安康, 卢文, 等. 霾不同发展阶段下污染气体和水溶性离子变化特征分析[J]. 环境科学, 2019, **40**(12): 5213-5223.
Wang Z B, Liu A K, Lu W, *et al.* Change in characteristics of pollution gas and water-soluble ions at different development stages of haze[J]. Environmental Science, 2019, **40**(12): 5213-5223.
- [11] 李明燕, 杨文, 魏敏, 等. 典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1550-1560.
Li M Y, Yang W, Wei M, *et al.* Characteristics and sources apportionment of fine particulate matter in a typical coastal city during the heating period[J]. Environmental Science, 2020, **41**(4): 1550-1560.
- [12] 王维思, 王楠, 高玉娟, 等. 2019 年郑州冬、春季重污染期间 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征分析[J]. 环境科学学报, 2020, **40**(5): 1594-1603.
Wang W S, Wang N, Gao Y J, *et al.* Analysis of $\text{PM}_{2.5}$ heavy pollution characteristics in spring and fall for 2019 in Zhengzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, **40**(5): 1594-1603.
- [13] 黄含含, 王羽琴, 李升革, 等. 西安市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的季节变化特征[J]. 环境科学, 2020, **41**(6): 2528-2535.
Huang H H, Wang Y Q, Li S P, *et al.* Seasonal variation of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Xi'an[J]. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2528-2535.
- [14] 沈阳市统计局, 国家统计局沈阳调查队. 沈阳统计年鉴 2019[M]. 北京: 中国统计出版社, 2019.
- [15] 张显, 田莎莎, 刘盈盈, 等. 沈阳市采暖期与非采暖期空气 $\text{PM}_{2.5}$ 污染特征及来源分析[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1062-1070.
Zhang X, Tian S S, Liu Y Y, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ in heating and non-heating periods in Shenyang[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1062-1070.
- [16] 李晶, 曲健, 李哲, 等. 沈阳市环境空气 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机碳、元素碳的污染特征研究[J]. 环境保护与循环经济, 2018, **38**(1): 50-54.
- [17] 赵冰. 沈阳市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 污染规律及其化学组分分布特征研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2017.
- [18] 徐虹, 肖致美, 陈魁, 等. 天津市 2017 年重污染过程二次无机化学污染特征分析[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2519-2525.
- [19] 贾琳琳. 北方寒冷地区大气颗粒物污染特征及源解析研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [20] Li L, Lai W, Pu J G, *et al.* Polar organic tracers in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols from an inland background area in Southwest China: correlations between secondary organic aerosol tracers and source apportionment[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, **69**: 281-293.
- [21] 王成龙, 邹欣庆, 赵一飞, 等. 基于 PMF 模型的长江流域水体中多环芳烃来源解析及生态风险评价[J]. 环境科学,

- 2016, **37**(10): 3789-3797.
- Wang C L, Zou Q X, Zhao Y F, *et al.* Source apportionment and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from Yangtze River, China: Based on PMF model [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(10): 3789-3797.
- [22] 丁铖, 于兴娜, 侯思宇. 西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 647-655.
- Ding C, Yu X N, Hou S Y. Pollution and deposition characteristics of precipitation and its source apportionment in Xi'an City [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 647-655.
- [23] 罗干, 王体健, 赵明, 等. 基于在线监测的南京仙林 PM_{2.5} 组分特征与来源解析[J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(5): 1857-1868.
- Luo G, Wang T J, Zhao M, *et al.* Chemical composition and source apportionment of fine particulate matter in Xianlin area of Nanjing basing on-line measurement [J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(5): 1857-1868.
- [24] 闫广轩, 张朴真, 黄海燕, 等. 郑州-新乡冬季 PM_{2.5} 中元素浓度特征及其源分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(5): 2027-2035.
- Yan G X, Zhang P Z, Huang H Y, *et al.* Concentration characteristics and source analysis of PM_{2.5} during wintertime in Zhengzhou-Xinxiang [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2027-2035.
- [25] 黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 等. 基于高分辨率 MARGA 分析桂林市 PM_{2.5} 水溶性离子特征[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(4): 1390-1404.
- Huang J L, Chen Z M, Mo Z Y, *et al.* Analysis of characteristics of water-soluble ions in PM_{2.5} in Guilin based on the MARGA [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(4): 1390-1404.
- [26] 周静博, 段菁春, 王建国, 等. 2019 年元旦前后石家庄市重污染过程 PM_{2.5} 污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 39-49.
- Zhou J B, Duan J C, Wang J G, *et al.* Analysis of pollution characteristics and sources of PM_{2.5} during heavy pollution in Shijiazhuang city around New Year's Day 2019 [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 39-49.
- [27] 王传达, 周颖, 程水源, 等. 北京、石家庄 2017—2018 年 PM_{2.5} 与 SNA 组分特征及典型重污染分析[J]. *环境科学学报*, 2020, **40**(4): 1340-1350.
- Wang C D, Zhou Y, Cheng S Y, *et al.* Characteristics of PM_{2.5} and SNA composition and typical heavy pollution analysis in Beijing and Shijiazhuang from 2017 to 2018 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(4): 1340-1350.
- [28] Lee C S L, Chou C K K, Cheung H C, *et al.* Seasonal variation of chemical characteristics of fine particulate matter at a high-elevation subtropical forest in East Asia [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **246**: 668-677.
- [29] Zhang X Y, Zhao X, Ji G X, *et al.* Seasonal variations and source apportionment of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Nanjing, a megacity in southeastern China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2019, **76**(1): 73-88.
- [30] Huang T, Chen J, Zhao W T, *et al.* Seasonal variations and correlation analysis of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Wuhan, 2013 [J]. *Atmosphere*, 2016, **7**(4): 49.
- [31] 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.
- [32] 邱晨晨, 于兴娜, 丁铖, 等. 南京江北新区冬季 PM_{2.5} 中化学组分的昼夜变化特征及其来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 529-536.
- Qiu C C, Yu X N, Ding C, *et al.* Diurnal variations and source apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter in Nanjing Jiangbei New Area [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 529-536.
- [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] 杨留明, 王申博, 郝祺, 等. 郑州市 PM_{2.5} 中水溶性离子特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(7): 2977-2984.
- Yang L M, Wang S B, Hao Q, *et al.* Characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} in Zhengzhou [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(7): 2977-2984.
- [35] 蒋荣, 严飞, 杨杰, 等. 南通市冬季 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征[J]. *环境监控与预警*, 2020, **12**(2): 45-48.
- Jiang R, Yan F, Yang J, *et al.* Pollution characteristics of water-soluble ions in PM_{2.5} in winter in Nantong [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2020, **12**(2): 45-48.
- [36] 谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰. 青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布[J]. *环境科学*, 2017, **38**(7): 2667-2678.
- Xie D D, Qi J H, Zhang R F. Formation and size distribution of the secondary aerosol inorganic ions in different intensity of haze in Qingdao, China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(7): 2667-2678.
- [37] 李星, 赵文吉, 熊秋林, 等. 北京采暖季 PM_{2.5} 水溶性无机离子污染特征及其影响因素[J]. *生态环境学报*, 2018, **27**(1): 93-100.
- Li X, Zhao W J, Xiong Q L, *et al.* The pollution characteristics and influencing factors of PM_{2.5} inorganic water-soluble ions in Beijing during heating season [J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2018, **27**(1): 93-100.
- [38] Xie Z S, Fan C L, Lu R, *et al.* Characteristics of ambient bioaerosols during haze episodes in China: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **243**: 1930-1942.
- [39] Li J M, Wang N N, Wang J F, *et al.* Spatiotemporal evolution of the remotely sensed global continental PM_{2.5} concentration from 2000-2014 based on Bayesian statistics [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **238**: 471-481.
- [40] Li L, An J Y, Zhou M, *et al.* An integrated source apportionment methodology and its application over the Yangtze River Delta Region, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(24): 14216-14227.

CONTENTS

Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System	GU Meng-na, PAN Yue-peng, SONG Lin-lin, <i>et al.</i>	(1)
Heavy Pollution Episode in Tianjin Based on UAV Meteorological Sounding and Numerical Model	YANG Xu, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i>	(9)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of the Central Plains Urban Agglomeration in Autumn and Winter	MIAO Qing-qing, JIANG Nan, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(19)
Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in PM _{2.5} in Winter in Shenyang	WANG Guo-zhen, REN Wan-hui, YU Xing-na, <i>et al.</i>	(30)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Baoding	LEI Wen-kai, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i>	(38)
Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing	HU Kun, WANG Ming, WANG Hong-li, <i>et al.</i>	(45)
Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019	GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, <i>et al.</i>	(55)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Liuzhou	LIU Qi, LU Xing-lin, ZENG Peng, <i>et al.</i>	(65)
Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer	LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang, LIANG Dan-ni, <i>et al.</i>	(75)
Transport Influence and Potential Sources of Ozone Pollution for Nanjing During Spring and Summer in 2017	XIE Fang-jian, LU Xiao-bo, YANG Feng, <i>et al.</i>	(88)
Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019	ZHAO Wei, GAO Bo, LU Qing, <i>et al.</i>	(97)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition in Areas Adjacent to a Large Petrochemical Enterprise	LI Da-yan, QI Xiao-bao, WU Jian, <i>et al.</i>	(106)
Quantitative Comparison of Methods to Assess the Airborne Particulate Matter Retention Capacity of Leaves	YUE Chen, LI Guang-de, XI Ben-ye, <i>et al.</i>	(114)
Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed	ZHANG Bing, ZHANG Qian-qian, YING Guang-guo	(127)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River	YANG Shang-le, WANG Xu-ming, WANG Wei-hua, <i>et al.</i>	(136)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China	LI Hui, LI Jie, SONG Peng, <i>et al.</i>	(147)
Distribution and Ecological Risk Assessment of PPCPs in Drinking Water Sources of Henan Province	ZHOU Ying, WU Dong-hai, LU Guang-hua, <i>et al.</i>	(159)
Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou	WANG Shu-ting, RAO Zhu, GUO Feng, <i>et al.</i>	(166)
Seasonal Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water of Qingjiang River	LIU Zhao, ZHOU Hong, CAO Wen-jia, <i>et al.</i>	(175)
Metal Pollutions and Human Health Risks in Groundwater from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Sheng-zhang, <i>et al.</i>	(184)
Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue	(195)
Distribution of Micro-plastics in the Soil Covered by Different Vegetation in Yellow River Delta Wetland	YUE Jun-jie, ZHAO Shuang, CHENG Hao-dong, <i>et al.</i>	(204)
Metagenomic Analysis Provides Insights into Bacterial Communities, Antibiotic Resistomes, and Public Health Risks in the Dongping Lake Reservoir	ZHANG Hong-na, CUI Na, SHEN Hong-miao	(211)
Mechanism of Algal Community Dynamics Driven by the Seasonal Water Bacterial Community in a Stratified Drinking Water Reservoir	YAN Miao-miao, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(221)
Community Structure, Function, and Influencing Factors of Planktonic Fungi in the Danjiangkou Reservoir	ZHENG Bao-hai, WANG Xiao-yu, LI Ying-jun, <i>et al.</i>	(234)
Changes in Algal Particles and Their Water Quality Effects in the Outflow River of Taihu Lake	GUO Yu-long, XU Hai, CHEN Xu-qing, <i>et al.</i>	(242)
Characteristics of Soil Nitrogen and Phosphorus Losses Under Different Land-use Schemes in the Shipanqiu Watershed	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i>	(251)
Influence of Antecedent Dry Days on Nitrogen Removal in Bioretention Systems	CHEN Yao, LI Xin-rui, ZHENG Shuang, <i>et al.</i>	(263)
Effect of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff	CHEN You-yuan, LI Pei-qiang, LI Xian-chi, <i>et al.</i>	(274)
Effect of Filter Medium on the Enhancement of Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process in a Tidal Flow Constructed Wetland	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, QIN Hui-an, <i>et al.</i>	(283)
Adsorption Effect and Mechanism of Aqueous Arsenic on FeMnNi-LDHs	LIAO Yu-mei, YU Jie, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(293)
Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments	ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(305)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	XIE Ya-wei, YU Chi-sheng, LI Fei-fei, <i>et al.</i>	(315)
Occurrence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Structure of Different Sludge Samples During Microwave Pretreatment-Anaerobic Digestion	LI Hui-li, WU Cai-yun, TANG An-ping, <i>et al.</i>	(323)
Selenium Threshold for the Delimitation of Natural Selenium-Enriched Land	WANG Hui-yan, ZENG Dao-ming, GUO Zhi-juan, <i>et al.</i>	(333)
Improved Regression Kriging Prediction of the Spatial Distribution of the Soil Cadmium by Integrating Natural and Human Factors	GAO Zhong-yuan, XIAO Rong-bo, WANG Peng, <i>et al.</i>	(343)
Simulation Cadmium (Cd) Accumulation in Typical Paddy Soils in South China	DAI Ya-ting, FU Kai-dao, YANG Yang, <i>et al.</i>	(353)
Bioaccessibility and Health Risks of the Heavy Metals in Soil-Rice System of Southwest Fujian Province	LIN Cheng-qi, CAI Yu-hao, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(359)
Effects of Nano Material on Cadmium Accumulation Capacity and Grain Yield of Indica Hybrid Rice Under Wetting-drying Alternation Irrigation	YANG Ru, CHEN Xin-rui, ZHANG Ying, <i>et al.</i>	(368)
Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice	JIANG Yi, LIU Ya, GU Jiao-feng, <i>et al.</i>	(378)
Combined Effect of Weathered Coal Based Amendments and Soil Water Management on Methylmercury Accumulation in Paddy Soil and Rice Grains	ZHENG Shun-an, WU Ze-ying, DU Zhao-ling, <i>et al.</i>	(386)
Effects of Fertilization Strategies on the Cadmium Resistance of Paddy Soil Microorganisms	ZHENG Kai-kai, MA Zhi-yuan, SUN Bo, <i>et al.</i>	(394)
Soil Enzyme Activity in <i>Picea schrenkiana</i> and Its Relationship with Environmental Factors in the Tianshan Mountains, Xinjiang	ZHANG Han, GONG Lu, LIU Xu, <i>et al.</i>	(403)
Effects of Farmland Abandonment on Soil Enzymatic Activity and Enzymatic Stoichiometry in the Loess Hilly Region, China	ZHONG Ze-kun, YANG Gai-he, REN Cheng-jie, <i>et al.</i>	(411)
Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism	FENG Hui-lin, XU Chen-sheng, HE Huan-hui, <i>et al.</i>	(422)
Effects of Vegetation Restoration on the Structure and Function of the Rhizosphere Soil Bacterial Community of <i>Solanum rostratum</i>	ZHANG Rui-hai, SONG Zhen, FU We-dong, <i>et al.</i>	(433)
Response of Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Rice Quality in a Yellow Soil Paddy Field to Biochar Combined with Nitrogen Fertilizer	SHI Deng-lin, WANG Xiao-li, LIU An-kai, <i>et al.</i>	(443)
Effects of Adding Straw and Biochar with Equal Carbon Content on Soil Respiration and Microbial Biomass Carbon and Nitrogen	HE Tian-tian, WANG Jing, FU Yun-peng, <i>et al.</i>	(450)
How Different Ratios of Straw Incorporation to Nitrogen Fertilization Influence Endogenous and Exogenous Carbon Release from Agricultural Soils	SUN Zhao-an, ZHANG Xuan, HU Zheng-jiang, <i>et al.</i>	(459)
Effect of Biochar and Chemical Fertilizer Mixture on Ammonia Volatilization and Phosphorus Fixation	YANG Wen-na, DENG Zhen-xin, LI Jiao, <i>et al.</i>	(467)
Effects of Film Materials on Ammonia Volatilization Emissions from a Paddy System After Reducing Nitrogen Fertilizer Application	YU Ying-liang, WANG Meng-fan, YANG Bei, <i>et al.</i>	(477)
Effects of Microplastics on Embryo Hatching and Intestinal Accumulation in Larval Zebrafish <i>Danio rerio</i>	ZHAO Jia, RAO Ben-qiang, GUO Xiu-mei, <i>et al.</i>	(485)
Urban Micro-Scale Thermal Environment Simulation Supported by UAV Thermal Infrared Data	YANG Shao-qi, FENG Li, TIAN Hui-hui, <i>et al.</i>	(492)
Estimation of the Urban Heat Island Intensity Change and Its Relationships with Driving Factors Across China Based on the Human Settlement Scale	SUN Yan-wei, WANG Run, GUO Qing-hai, <i>et al.</i>	(501)