

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素

李芸邑, 刘利萍, 刘元元



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年8月

第42卷 第8期

Vol.42 No.8

目次

上海市夏季臭氧污染特征及削峰方案 严茹莎, 王红丽, 黄成, 王倩, 安静宇 (3577)

天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源 王文美, 高璟赞, 肖致美, 李源, 毕温凯, 李立伟, 杨宁, 徐虹, 孔君 (3585)

重庆市主城区 O₃ 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析 李陵, 李振亮, 张丹, 方维凯, 徐芹, 段林丰, 卢培利, 王锋文, 张卫东, 翟崇治 (3595)

汽车维修行业挥发性有机物排放特征及大气化学反应活性 陈鹏, 张月, 张梁, 熊凯, 邢敏, 李珊珊 (3604)

2016 冬季京津冀一次持续重度霾天气过程分析 毛曳, 张恒德, 朱彬 (3615)

北京与成都大气污染特征及空气质量改善效果评估 党莹, 张小玲, 饶晓琴, 康平, 何建军, 卢宁生, 华明, 向卫国 (3622)

郑州市 PM_{2.5} 组分、来源及其演变特征 赵孝因, 王申博, 杨洁茹, 马秋红, 刘洋, 张瑞芹 (3633)

上海市 PM_{2.5} 中重金属元素对 COVID-19 控制的高频响应 程凯, 常运华, 旷雅琼, 邹忠 (3644)

粤港澳大湾区吸收性气溶胶的解析 段家乐, 巨天珍, 黄蕊蕊, 梁卓红, 范佳晨 (3652)

河南省 2016~2019 年机动车大气污染物排放清单及特征 高丹丹, 尹沙沙, 谷幸珂, 卢轩, 张欢, 张瑞芹, 王玲玲, 齐艳杰 (3663)

广州地区室内灰尘中典型非邻苯增塑剂的污染特征与暴露风险 刘晓途, 彭长风, 陈达, 石玉盟, 汤书琴, 谭弘李, 黄维 (3676)

天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评价 武倩倩, 吴强, 宋帅, 任加国, 杨胜杰, 吴颜岐 (3682)

河网水源生态湿地水氢氧同位素分异特征 杨婷, 王阳, 徐静怡, 吴萍, 王为东 (3695)

重要饮用水源地天目湖水库有色可溶性有机物来源与组成特征 周蕾, 周永强, 张运林, 朱广伟 (3709)

城市不同类型水体有色可溶性有机物来源组成特征 俞晓琴, 崔扬, 陈慧敏, 朱俊羽, 李宇阳, 郭燕妮, 周永强, 韩龙飞 (3719)

白洋淀典型淀区沉积物间隙水溶解性有机物的光谱时空演变特征 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 张紫薇, 孙悦, 姚波, 崔建升, 李再兴, 罗晓 (3730)

夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化 宁成武, 包妍, 黄涛, 王杰 (3743)

洪泽湖浮游动物时空分布特征及其驱动因素 陈业, 彭凯, 张庆吉, 蔡永久, 张永志, 龚志军, 项贤领 (3753)

农业耕作对三峡水库支流库湾消落带土壤氮、磷含量及流失的影响 罗芳, 鲁伦慧, 李哲, 韦方强 (3763)

沱江流域总氮面源污染负荷时空演变 肖宇婷, 姚婧, 湛书, 樊敏 (3773)

微塑料对海水抗生素抗性基因的影响 周曙屹, 朱永官, 黄福义 (3785)

磺胺甲噁唑对海水养殖废水处理过程中抗性细菌及抗性基因的富集作用 王金鹏, 赵阳国, 胡钰博 (3791)

潮汐-复合流人工湿地系统优化及对抗生素抗性基因的去除效果 程羽霄, 吴丹, 陈铨乐, 高方舟, 杨永强, 刘有胜, 应光国 (3799)

三峡库区香溪河库湾土壤多环芳烃时空分布特征及风险评价 黄应平, 金蕾, 朱灿, 李锟, 谢平, David Johnson, 刘慧刚, 席颖 (3808)

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素 李芸邑, 刘利萍, 刘元元 (3820)

淡水系统中 4 种塑料颗粒的老化过程及 DOC 产物分析 李婉逸, 刘智临, 苗令占, 侯俊 (3829)

DOM 对沉积物悬浮颗粒吸附铜的促进作用及机制 丁翔, 李忠武, 徐卫华, 黄梅, 文佳骏, 金昌盛, 周咪, 陈佳 (3837)

市政污水二级出水中溶解性有机质在紫外/氯处理过程中的转化特性 王雪凝, 张炳亮, 潘丙才 (3847)

亚硝酸盐不同生成方式对短程硝化反硝化除磷颗粒系统的影响 王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (3858)

A²/O 与倒置 A²/O 工艺低温条件下的氨氮去除能力解析 李金成, 郭雅妮, 齐蝶, 杨敏 (3866)

厌氧氨氧化启动过程细菌群落多样性及 PICRUS2 功能预测分析 闫冰, 付嘉琦, 夏嵩, 易其臻, 桂双林, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (3875)

活性污泥微生物群落结构及与环境因素响应关系分析 马切切, 袁林江, 牛泽栋, 赵杰, 黄崇 (3886)

汾河沿岸农田土壤微塑料分布特征及成因解析 朱宇恩, 文瀚萱, 李唐慧烟, 李华, 吴超, 张桂香, 阎敬 (3894)

基于 GIS 及 APCS-MLR 模型的兰州市主城区土壤 PAHs 来源解析 管贤贤, 周小平, 雷春妮, 彭熾雯, 张松林 (3904)

典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价 唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 郭飞, 杨峰, 马宏宏, 刘飞, 彭敏, 李括 (3913)

大气 CO₂ 摩尔分数升高对高、低应答水稻稻田 N₂O 排放的影响 于海洋, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (3924)

椰糠生物炭对热区双季稻田 N₂O 和 CH₄ 排放的影响 王紫君, 王鸿浩, 李金秋, 伍延正, 符佩娇, 孟磊, 汤水荣 (3931)

不同水分管理条件下添加生物炭对琼北地区水稻土 N₂O 排放的影响 王鸿浩, 谭梦怡, 王紫君, 符佩娇, 李金秋, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (3943)

物种多样性对铅锌尾矿废弃地植被及土壤的生态效应 杨胜香, 曹建兵, 李凤梅, 彭禧柱 (3953)

米利山锡尾矿区优势植物调查与生态修复潜力分析 秦芙蓉, 张仕颖, 夏运生, 张乃明, 吴程龙, 何忠俊, 岳献荣, 田森林 (3963)

黄河源区高寒沼泽湿地土壤微生物群落结构对不同退化的响应 林春英, 李希来, 张玉欣, 孙华方, 李成一, 金立群, 杨鑫光, 刘凯 (3971)

秸秆还田配施化肥对稻-油轮作土壤酶活性及微生物群落结构的影响 靳玉婷, 李先藩, 蔡影, 胡宏祥, 刘运峰, 付思伟, 张博睿 (3985)

镉胁迫对芒草根际细菌群落结构、共发生网络和功能的影响 陈兆进, 林立安, 李英军, 陈彦, 张浩, 韩辉, 吴乃成, Nicola Fohrer, 李玉英, 任学敏 (3997)

岩溶区稻田土壤真菌群落结构及功能类群特征 周军波, 靳振江, 肖筱怡, 冷蒙, 王晓彤, 潘复静 (4005)

锌冶炼地块剖面土壤对镉、铅的吸附特征及机制 刘凌青, 肖细元, 郭朝晖, 彭驰, 姜智超, 阳安迪 (4015)

不同土壤调理剂对土壤镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化影响 王璨, 张煜行, 何明靖, 刘文新, 卢俊峰, 魏世强 (4024)

4 种钝化剂对污染水稻土中 Cu 和 Cd 的固持机制 丁园, 教师营, 陈怡红, 肖亮亮 (4037)

叶施 L-半胱氨酸对水稻镉和矿质元素含量的影响 张雅荟, 王常荣, 刘月敏, 刘雅萍, 刘仲齐, 张长波, 黄永春 (4045)

镉对不同生长期籽粒菟植物螯合肽的影响 刘佳欣, 陈文清, 杨力, 李娜, 王宇豪, 康愉晨 (4053)

中国造纸业物质代谢演化特征 刘欣, 杨涛, 武慧君, 袁增伟 (4061)

《环境科学》征订启事(3651) 《环境科学》征稿简则(3718) 信息(3836, 3885, 3893)

郑州市 PM_{2.5} 组分、来源及其演变特征

赵孝因^{1,2}, 王申博^{1,2}, 杨洁茹^{1,2}, 马秋红³, 刘洋², 张瑞芹^{1,2*}

(1. 郑州大学化学学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学环境科学研究院, 郑州 450001; 3. 周口生态环境局项城分局, 周口 466000)

摘要: 为探究郑州市 PM_{2.5} 主要来源以及季节差异特征, 本研究于 2019 年进行 PM_{2.5} 周期采样, 并分析 PM_{2.5} 中的无机水溶性离子、碳组分和元素浓度. 结果表明, 郑州市 2019 年采样膜样品的 PM_{2.5} 平均浓度为 (67.0 ± 37.2) μg·m⁻³, 冬季浓度最高, 夏季最低. PM_{2.5} 中主要组分依次为: 硝酸根、铵根、硫酸根、有机物 (OM)、地壳物质和元素碳, 春秋季节受地壳物质影响较大, 夏季主要受硫酸盐影响, 冬季有机物与硝酸盐浓度显著增高. 二次转化是硫酸盐和硝酸盐的主要来源, 夏季受光化学反应贡献显著, 冬季受高湿条件下的液相反应影响明显. NO₃⁻/SO₄²⁻ 和 OC/EC 的值表明郑州市 PM_{2.5} 受汽车尾气排放、煤炭燃烧以及生物质燃烧影响较大. 源解析结果表明, 2019 年二次源贡献最高 (49.8%), 其中在冬季贡献达到 56.5%; 一次源中, 扬尘在春季 (15.2%) 和秋季 (11.4%) 占比略高, 机动车源在夏季贡献最大 (12.3%), 冬季受燃煤源影响较大 (13.2%). 2014 ~ 2019 年郑州市 PM_{2.5} 受二次源影响逐年升高; 工业源、生物质燃烧源和燃煤源整体呈下降趋势.

关键词: 郑州市; PM_{2.5}; 二次无机盐; 碳质组分; 化学质量平衡法

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)08-3633-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202012033

Chemical Components and Sources of PM_{2.5} and Their Evolutive Characteristics in Zhengzhou

ZHAO Xiao-nan^{1,2}, WANG Shen-bo^{1,2}, YANG Jie-ru^{1,2}, MA Qiu-hong³, LIU Yang², ZHANG Rui-qin^{1,2*}

(1. College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Institute of Environmental Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Xiangcheng Ecological Environment Bureau of Zhoukou, Zhoukou 466000, China)

Abstract: To explore the main sources of PM_{2.5} and the characteristics of seasonal differences in Zhengzhou, PM_{2.5} sampling was conducted in 2019 and the concentrations of inorganic water-soluble ions, carbon components, and various elements were analyzed. Results showed that the average mass concentration of PM_{2.5} in 2019 was (67.0 ± 37.2) μg·m⁻³ with the highest concentration in winter and the lowest in summer. The main components of PM_{2.5} were nitrate, ammonium, sulfate, organic matter, crustal matter, and elemental carbon. In spring and autumn, PM_{2.5} was greatly affected by crustal matter and elemental carbon, and in summer, concentrations were mainly affected by sulfate. In winter, the concentrations of organic matter and nitrate increased significantly, produced by photochemical reactions in summer and aqueous-phase reactions under high humidity in winter. Carbonaceous aerosols were greatly influenced by automobile exhaust emission, coal combustion, and biomass combustion. Source apportionment showed that secondary sources were the greatest contributors in all four seasons, particularly in winter (56.5%). Among the primary sources, the proportion of dust in spring (15.2%) and autumn (11.4%) was slightly higher, and the contribution of motor vehicle pollution was the largest (12.3%) in summer. In winter, PM_{2.5} was greatly affected by coal combustion (13.2%). From 2014 to 2019, PM_{2.5} in Zhengzhou increased annually under the influence of secondary sources. The contribution of industrial sources, biomass combustion sources, and coal combustion sources exhibited a downward trend over this period.

Key words: Zhengzhou; PM_{2.5}; secondary inorganic salt; carbonaceous components; chemical mass balance

随着我国经济发展和能源消耗的加快, 近年来频繁暴发以细颗粒物 (PM_{2.5}) 为首要污染物的雾-霾事件, 引起广泛关注^[1]. 颗粒物不仅能通过太阳辐射的散射和吸收导致能见度降低, 对全球和区域气候产生重要影响, 还可能对人体健康造成危害^[2~5]. 不利的气象条件和高强度的排放是促进霾形成的主要因素^[6,7]. 较低的风速和边界层条件不利于污染物在水平和垂直方向扩散^[8,9]. 较高的大气湿度可以促进 SO₂ 和 NO_x 的二次转化生成硫酸盐和硝酸盐^[10,11]. 温度可以通过影响光化学反应, 进而影响自由基的产生, 自由基不仅可以促进污染物的气态化学反应, 还可以促进液相反应^[12,13].

PM_{2.5} 成分复杂, 包括地壳元素、水溶性离子、有机碳和无机碳等^[14], 其中水溶性无机离子为主要成分, 在 PM_{2.5} 中占 30% ~ 80%^[15]. 二次组分 (SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 和二次有机碳) 贡献突出, 占 PM_{2.5} 的 30% ~ 70%^[16]. 此外, 受污染贡献源排放特征的影响, 各城市 PM_{2.5} 的化学成分可能具有显著差异. 对我国西北城市乌鲁木齐污染期间 PM_{2.5} 化学组分特

收稿日期: 2020-12-04; 修订日期: 2020-12-26

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0212400); 国家自然科学基金项目 (51808510); 京津冀及周边“2+26”城市来源解析研究项目 (DQGG0107-26)

作者简介: 赵孝因 (1994 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气颗粒物污染与来源解析, E-mail: 717629688@qq.com

* 通信作者, E-mail: rqzhang@zzu.edu.cn

征研究表明, SO_4^{2-} 、TC、Si 和 NO_3^- 贡献最高, 说明与二次反应、煤燃烧、机动车尾气和扬尘等密切相关^[17]. 然而在华北平原的研究发现, 对秋冬季菏泽市 $\text{PM}_{2.5}$ 进行分析, 二次气溶胶是主要组成部分, 同时也受燃煤、生物质燃烧和扬尘等一次源的影响^[18]. 对安阳市的 $\text{PM}_{2.5}$ 组分研究发现, NH_4^+ 对大气污染有重要影响, 安阳市是河南省的富氨城市^[19]. 因此对本地大气 $\text{PM}_{2.5}$ 组分特征的深入研究以及识别各类污染源的贡献对制定减排措施具有重要的参考价值.

目前, 常用的源解析受体模型有主成分分析 (PCA)、化学质量平衡法 (CMB) 和正定矩阵因子分解法 (PMF) 等. 其中, CMB 模型通过假设对受体有贡献的源类和已知源谱, 根据质量守恒, 将各源类浓度之和作为测定的受体大气颗粒物总质量浓度, 估算其贡献^[20]. PMF 模型把样品数据分解为因子贡献矩阵和因子源谱矩阵的乘积, 利用数据标准偏差进行优化模拟得出各个因子, 定量解析出污染源^[21]. CMB 模型需要本地源成分谱信息以获取更准确的解析结果, PMF 不需要源谱信息, 分解矩阵中元素非负, 且可通过误差估计, 合理处理缺失值和异常值, 实现数据最大化利用^[22], 但需要大量输入数据. 我国西北城市乌鲁木齐源解析结果表明, 扬尘、煤烟尘和二次粒子是城区主要污染来源^[17]. 对沿海城市上海市城区 $\text{PM}_{2.5}$ 来源解析, 结果表明上海市主要受二次硝酸盐、二次硫酸盐、二次有机碳、重油燃烧源、工业源、移动源、扬尘源和燃煤源影响^[23]. 然而濮阳市冬季重污染期间二次转化起到主要作用^[24].

作为河南省省会的郑州市, 近年来经济和城市化建设发展不断加快, 具有交通发达, 人口众多, 四季分明的典型特点. 2014 年秋冬季扬尘源对郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 贡献最大, 二次组分在夏季贡献最大^[25]; 2015 年二次气溶胶与燃煤源为 2015 年郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 主要污染源^[26]; 2016 年春季主要受扬尘源影响, 夏季受二次无机盐污染较大, 冬季燃煤源为主要污染源; 2018 年郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 源解析, 结果表明冬季受燃煤与机动车源影响较大, 春季受地壳物质影响较大^[27]. 2019 年郑州市年均 $\text{PM}_{2.5}$ 下降至 $67.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 然而此过程中各源贡献率的变化仍不明确. 本研究通过大气 $\text{PM}_{2.5}$ 采样及组分分析, 利用 CMB 解析郑州市 2019 年 $\text{PM}_{2.5}$ 主要来源及季节变化特征, 通过对比往年源解析结果, 以期对郑州市政府评估污染管控政策提供科学支撑, 并为下一步管控提供方向指导.

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样地点位于河南省郑州市郑州大学新校区 ($34^{\circ}48'N$; $113^{\circ}31'E$) 资源与材料协同创新中心四楼, 本研究将采样期划分四季, 选取 2019 年 4 月代表春季, 7 月代表夏季, 由于郑州市秋冬季颗粒物污染严重, 因此进行连续采样, 9~11 月代表秋季, 12 月和 2020 年 1 月代表冬季. 采样仪器采用武汉市天虹仪表有限责任公司的 4 通道采样器 (TH-16A) 采集 $\text{PM}_{2.5}$ 膜样品, 每组样品包含两个直径为 47 mm 的石英膜和两个直径为 47 mm 的 Teflon 滤膜, 4 个通道的流量均为 $16.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. 采样时间从每日 10:00 至次日 09:00, 连续采集 23 h, 得到有效样品 133 个.

1.2 样品分析

采样膜在使用前放置于马弗炉中 450°C 下高温灼烧 4 h, 然后将滤膜静置于恒温恒湿箱 [温度 (20 ± 5) $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 (50 ± 5) %] 中平衡 48 h, 使用精确度为十万分之一的梅特勒-托利多公司高精度电子天平 (Mettler Toledo XS205) 称重, 并保证最近两次称量误差不能超过 0.03 mg. 称重完成后放入滤膜盒中保存. 采样未称重的滤膜放置于冰箱冷冻层在 -20°C 的条件下保存至分析测试.

本研究采用有机元素碳分析仪 (美国 Sunset Lab Inc Model) 分析有机碳 (OC) 和元素碳 (EC), 采用离子色谱仪 (ICS-90 型和 ICS-900 型) 测定水溶性离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-}). 无机元素组分分析测试使用德国布鲁克公司生产的 S8 TIGER 型波长散射 X 射线荧光光谱仪. 具体仪器原理、分析方法和质控见文献 [28, 29].

1.3 分析方法

颗粒物的组分重构是将 $\text{PM}_{2.5}$ 中的组分重组, 主要包括地壳物质 (crustal matter, CM), 有机物 (OM), EC 和二次无机离子. OM 与 CM 的重构方法如下:

$$\text{CM} = 1.89 \times [\text{Al}] + 2.14 \times [\text{Si}] + 1.4 \times [\text{Ca}] + 1.43 \times [\text{Fe}] \quad (1)$$

$$\text{OM} = 1.4 \times [\text{OC}] \quad (2)$$

式中, $[\text{Al}]$ 、 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Ca}]$ 、 $[\text{Fe}]$ 和 $[\text{OC}]$ 分别代表了这些组分在 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

SOC 用 OC/EC 最小比值法估算^[30], 为了分析二次有机气溶胶 (SOA) 对有机物 (OM) 的贡献, 本研究对 SOA 与 POA 进行计算, 方法如下:

$$\text{SOA} = 1.4 \times [\text{SOC}] \quad (3)$$

$$\text{POA} = 1.4 \times [\text{POC}] \quad (4)$$

利用 CMB 计算郑州市 4 个季节的不同排放源以及其贡献率,模型需要输入环境观测数据、源谱及不确定度,模型既需要环境测量,也需要排放源信息.在假设化学物质之间不发生反应的前提下,CMB 模型建立了排放源和环境受体数据之间的平衡,然后估算了源对 PM 的贡献^[29].CMB 模型可以表示为:

$$C_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} \cdot S_j \quad (5)$$

式中, J 为排放源总数; C_i 为环境受体测得的第 i 种浓度; F_{ij} 为第 j 个源中第 i 种的相对浓度; S_j 为第 j 个源的贡献.详细说明见文献^[31].

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5} 质量浓度特征

2019 年 PM_{2.5} 年平均浓度为 $(67.0 \pm 37.3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,是年均二级标准 $(35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ 的 1.9 倍.春夏秋冬 4 个季节浓度分别为 (61.7 ± 27.2) 、 (44.1 ± 14.7) 、 (61.8 ± 25.7) 和 $(114.5 \pm 53.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,

其中 PM_{2.5} 冬季浓度是国家《环境空气质量标准》(GB 33095-2012) 日均二级标准限值 $(75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ 的 1.5 倍.冬季浓度最高可能是由于冬季温度降低,边界层下降,环境容量降低以及低风速和逆温等静稳天气增加,不利于污染物扩散,在 12 月 24 日浓度高达 $210.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,是二级标准限值的 2.8 倍.

相比较于 2015、2016 和 2018 年郑州市 PM_{2.5} 膜分析浓度来看(表 1),2015~2019 年年均浓度呈先增后减趋势;从四季来看,春季与冬季的变化趋势与年均变化趋势相同,说明 2016 年后政府开始控制煤炭使用量;夏季和秋季呈逐年下降趋势,近几年针对机动车限行政策实施与扬尘治理效果明显.与其他城市相比,郑州市 2019 年 PM_{2.5} 年均浓度与 2018 年安阳市、2017 年邯郸市与 2016 年北京市基本持平,但相比较沿海城市,郑州市 2019 年冬季 PM_{2.5} 浓度是 2015 年上海与深圳的 1.5 倍.因此虽然近年来郑州市 PM_{2.5} 浓度持续下降,但仍处在治理缓慢阶段,并且高于我国其他城市,是制约郑州市空气质量的重要因素.

表 1 本研究与其他年份和城市 PM_{2.5} 浓度对比/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

Table 1 Comparison of PM_{2.5} concentrations in this study with those reported from other years and other cities/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

城市	采样年份	年均	春季	夏季	秋季	冬季	文献
郑州	2015	113.0	89.0	85.0	110.0	174.0	[26]
郑州	2016	119.0	98.0	47.0	88.0	221.0	[32]
郑州	2018	74.7	76.9	55.6	79.4	86.9	[27]
安阳	2018	85.8	75.9	46.9	90.5	104.8	[19]
邯郸	2017	85.7	64.6	64.8	82.5	131.0	[33]
北京	2016	87.7	61.5	73.2	104.2	111.8	[34]
上海	2015	54.0	50.3	41.2	47.4	77.0	[34]
深圳	2015	50.1	50.0	28.3	45.3	76.7	[35]
郑州	2019	67.0	61.7	44.1	61.8	114.5	本研究

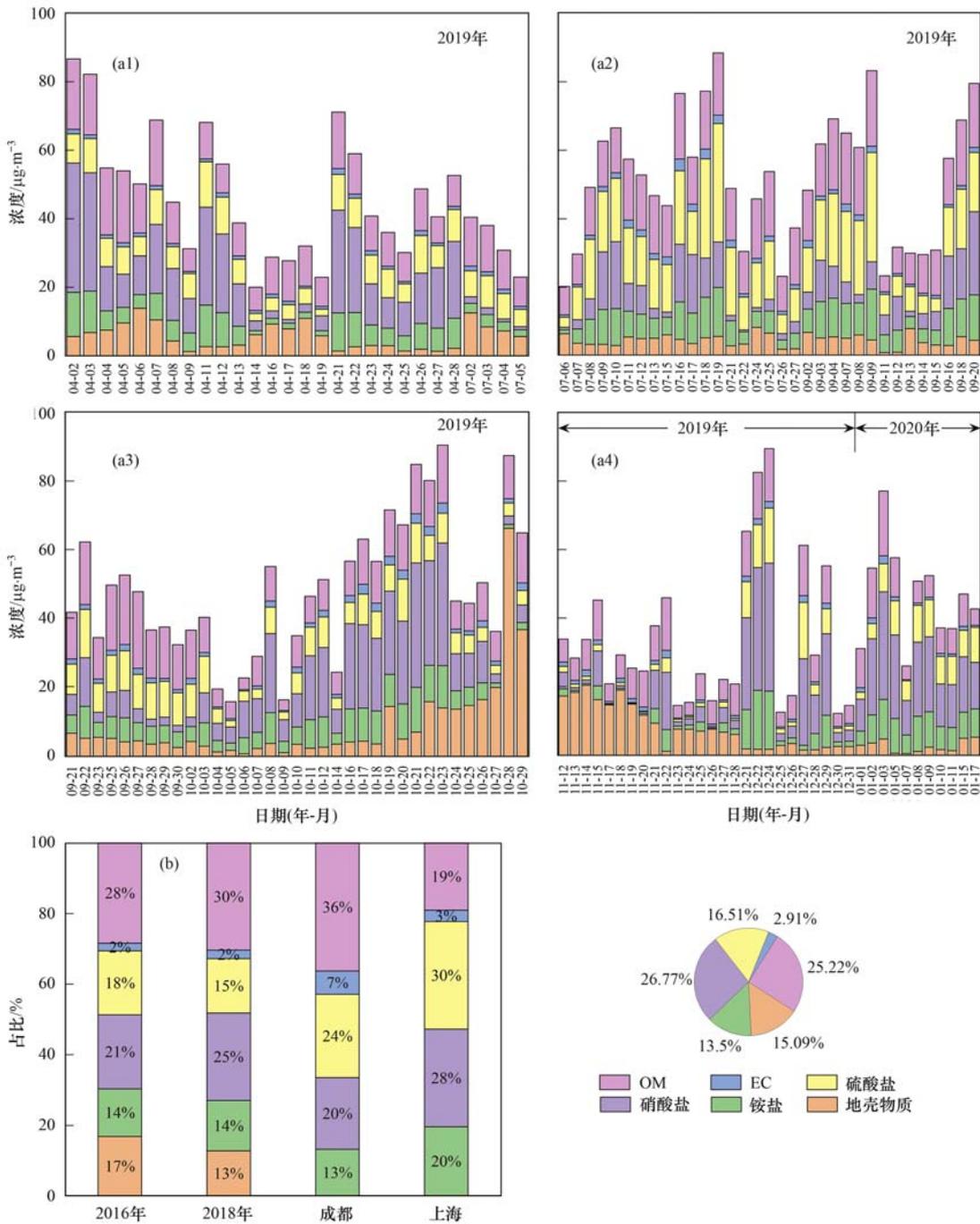
2.2 PM_{2.5} 主要化学组分分析

2.2.1 化学特征分析

从图 1(a) 可以看出,研究期间郑州市主要组分浓度依次为硝酸盐 $(13.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) >$ 有机物 $(13.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) >$ 硫酸盐 $(8.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) >$ 地壳物质 $(7.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) >$ 铵盐 $(7.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) >$ EC $(1.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$.有研究表明 PM_{2.5} 在 PM₁₀ 中占有很大比例,PM_{2.5} 浓度越大,比值越大^[36],10 月和 11 月的 PM_{2.5}/PM₁₀ 比值分别为 0.41 和 0.50,同时 10 月和 11 月风速分别处于较高水平,因此地壳物质秋季受风速和沙尘传输影响较大,增长趋势明显.污染频发天气多集中在秋冬季,并以硝酸盐增长幅度最为明显,与 2016^[37] 和 2018 年^[38] 相比[图 1(b)],硝酸盐占比呈逐渐增加趋势,OM 占比 2019 年显著降低;相比其他城市,郑州市硝酸盐占比(26.8%)高于成

都市^[39](20.3%),OM 占比(25.2%)比上海市^[23] 高 6.2%.

已有研究表明气象条件是影响 PM_{2.5} 的重要因素^[40],高风速风能够促进大气流动,使大气污染物扩散、稀释与传输,同时低风速会使污染物凝聚;相对湿度能够通过吸湿增长促使核膜态粒子转化为积聚模态,造成大气颗粒物不断累积^[41].2019 年 4 个季节相对湿度秋季 > 夏季 > 冬季 > 春季,风速最大值出现在春季和秋季,夏季出现风速最低值.表 2 展现了 4 个季节气象条件与 PM_{2.5} 及其主要组分的皮尔逊相关系数,结果显示,春季温度主要影响二次无机盐的生成,呈显著负相关($P < 0.01$);秋季温度与风速均影响硫酸盐生成,呈显著相关($P < 0.01$);4 个季节 PM_{2.5} 与二次无机盐均显著相关($P < 0.01$),表明二次污染严重.



饼图是2019年和2020年1月数据加和的比例
 图1 郑州市PM_{2.5}主要组分时间序列及组分对比

Fig. 1 Time series and component comparison of major components of PM_{2.5} in Zhengzhou

为了深入分析郑州市主要化学成分特征在不同季节不同污染等级下对PM_{2.5}污染影响,将研究期间PM_{2.5}日均值根据国家《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)日均二级标准限值(75 µg·m⁻³)分为3个等级:清洁天(PM_{2.5} ≤ 75 µg·m⁻³)、一般污染天(75 µg·m⁻³ < PM_{2.5} ≤ 150 µg·m⁻³)与重污染天(PM_{2.5} > 150 µg·m⁻³),如图2。春季主要受硝酸盐影响,夏季主要以硫酸盐与有机物为主要污染物,秋季扬尘占比明显高于其他季节。相比清洁

日,春季一般污染日PM_{2.5}中硝酸盐占比显著增大,扬尘与有机物占比下降;夏季硫酸盐浓度随着污染等级降低而减少,有机物反之;秋季扬尘浓度在一般污染日升高。冬季有机物浓度随污染等级增加而升高,重度污染天中二次无机盐浓度是清洁天的5.1倍,占比也随污染等级升高而增加,表明虽然冬季有机物浓度随污染等级升高而增加,但在冬季PM_{2.5}的积累中,二次无机盐起到了主导作用^[39]。

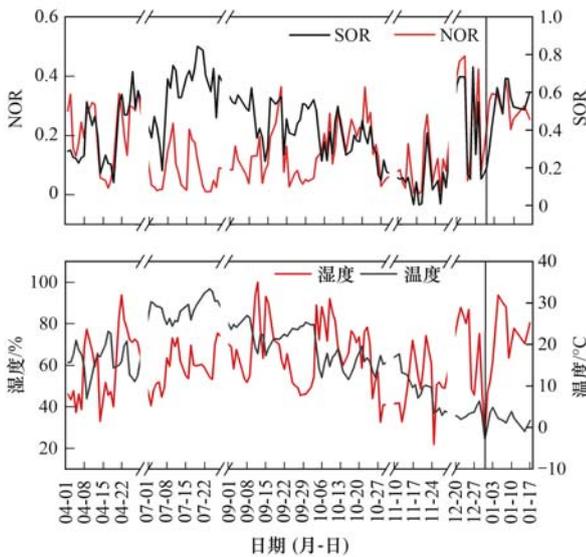


图3 SOR与NOR随着温度与湿度的4个季节变化趋势
Fig. 3 SOR and NOR change trends with temperature and humidity over four seasons

的272.4万辆增长到2019年385.6万辆。其中冬季(2.6) > 秋季(2.1) > 春季(1.9) > 夏季(0.4), 夏季比值最低可能由于夏季高温 NH_4NO_3 的稳定性降低, 导致 NO_3^- 形成速度下降, 冬季比值较高受移动源影响较大, 因此表明郑州市四季受固定源与移动源污染并存的复合大气污染特征。

表3 不同季节碳组分浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 3 Carbon component concentration in different seasons/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	春季	夏季	秋季	冬季	全年
OC	8.8 ± 3.2	7.6 ± 1.7	8.9 ± 3.7	13.4 ± 6.3	9.4 ± 4.3
EC	1.0 ± 0.3	1.2 ± 0.5	1.6 ± 0.8	2.3 ± 0.3	1.5 ± 0.9
POA	8.0 ± 2.1	7.6 ± 3.0	8.7 ± 4.3	17.3 ± 8.0	8.5 ± 5.1
SOA	5.3 ± 3.8	4.0 ± 1.9	4.8 ± 3.3	3.7 ± 2.1	4.6 ± 3.1

$\text{PM}_{2.5}$ 中主要无机离子是 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 的形式存在, NH_4^+ 首先与 SO_4^{2-} 结合生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 , 然后剩余的 NH_4^+ 与 NO_3^- 或 Cl^- 依次结合生成 NH_4NO_3 或 NH_4Cl , 当 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 的值大于2时, SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 全部转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [45]。采样期间, 郑州市 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 的值为2.14 [图4(a)], 说明大气中的硫酸根全部与铵根结合生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。图4(b)中有较多点在1:1线以下, 表明大气中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 结合后, 不足以中和所有的 NO_3^- , 仍有剩余 NO_3^- , 可能以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或 NaNO_3 等形式存在, 这一结论与郑州市以往的研究结论相符 [27]。

2.2.3 碳质气溶胶的特征

从表3中对不同季节碳组分浓度可以看出, 2019年郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中OC年均浓度达到 $9.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 高于德州 [46], 季节特征表现为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季; 同时有机物和EC是 $\text{PM}_{2.5}$ 的主要组分, 表明郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 受碳质气溶胶贡献显著。OC和EC通常被认为来源于燃料的燃烧和机动车的尾气排放, OC/EC的值有助于判断碳组分主要来源。有研究表明, 如果OC和EC之间有良好的相关性, 表

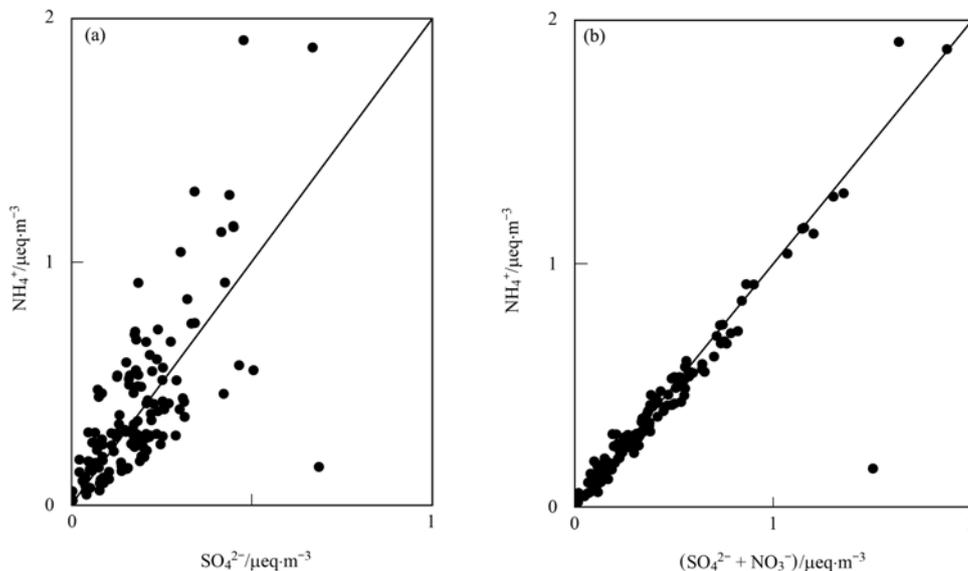


图4 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要无机离子的电荷关系

Fig. 4 Charge relationships of major inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$

明它们具有共源性^[47]. OC/EC 的值可以判断 PM_{2.5} 中碳质组分的主要来源: 0.5 ~ 4.2 表示柴油车和汽油车的尾气排放是碳质组分的主要来源^[48,49], 2.5 ~ 10.5 表示燃煤排放为主要排放源^[50]; 16.8 ~ 40.0 表示主要来自生物质燃烧排放^[51]; 32.9 ~ 81.6 表示主要来自餐饮油烟^[52]. 本研究期间点位的 OC/EC 范围在 2.4 ~ 13.9, 说明汽车尾气排放、煤炭燃烧以及生物质燃烧对 PM_{2.5} 的碳组分有影响.

图 5 分别展现 PM_{2.5} 与碳组分、POA 和 SOA 在

4 个季节中的 Pearson 相关性. 其中 OC 和 POA 与 PM_{2.5} 在 4 个季节都显著相关, 并且随着秋冬季污染加重相关性增强, 表明 POA 对郑州市秋冬季污染贡献较大. SOA/OM 在春夏秋冬的值分别是: 0.3 ± 0.2 、 0.3 ± 0.2 、 0.3 ± 0.2 和 0.2 ± 0.1 . SOA 对 OM 的贡献在 4 个季节变化不明显, 并且低于 POA 对 OM 的贡献 (0.6 ± 0.1 、 0.6 ± 0.2 、 0.6 ± 0.2 和 0.9 ± 0.1), 因此冬季有机物的增加可能与 POA 的生成有关.

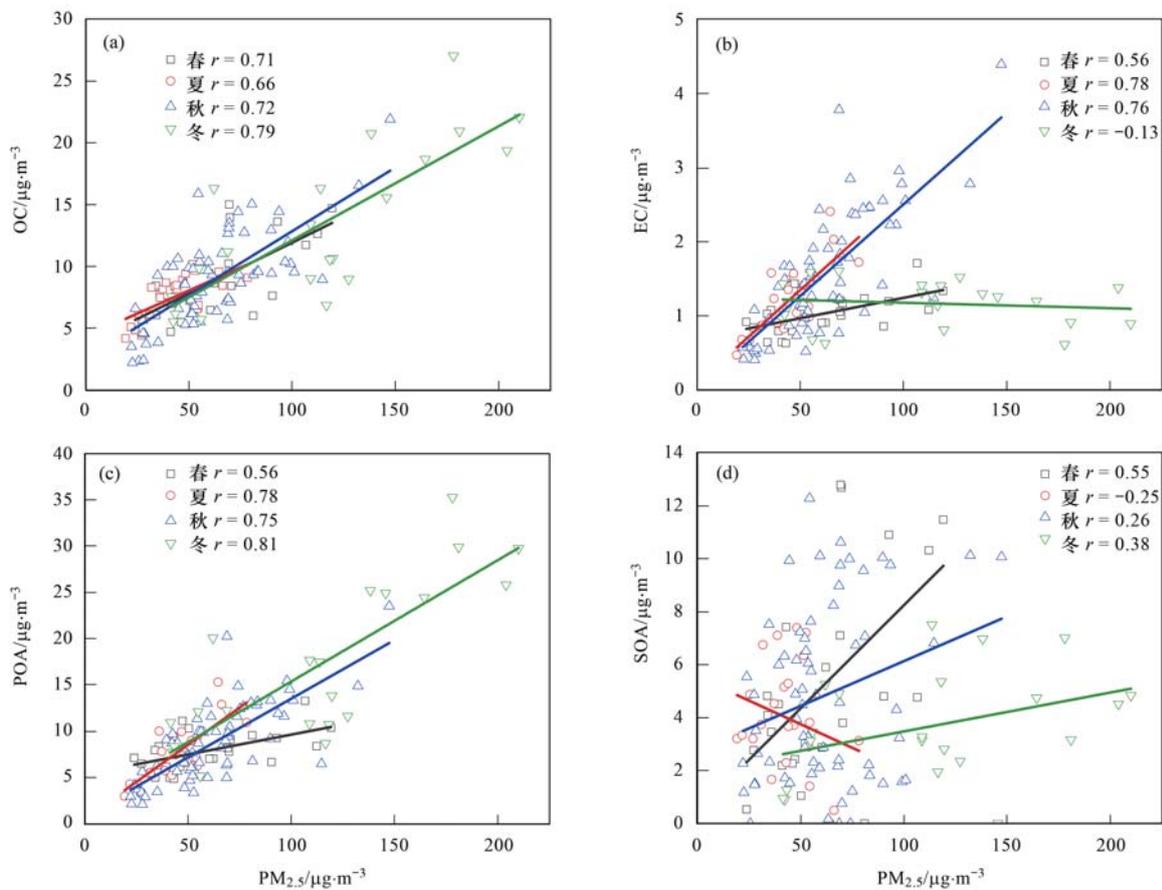


图 5 有机碳 (OC)、元素碳 (EC)、一次有机气溶胶 (POA)、二次有机气溶胶 (SOA) 和 PM_{2.5} 在 4 个季节相关性

Fig. 5 Correlation of Organic carbon (OC), elemental carbon (EC), secondary organic aerosol (SOA), primary organic aerosol (POA) and PM_{2.5} concentrations in four seasons

2.3 来源解析

使用 CMB 模型对郑州市 4 个季节进行来源解析, 使用的源成分谱数据来自 Cao 等^[53] 的研究. 其中二次无机盐、SOA、燃煤源、机动车源、扬尘源、生物质源和工业源分别占 PM_{2.5} 的 41.7%、8.0%、11.2%、9.7%、9.4%、3.9% 和 5.5%. 如图 6, 对于二次源污染, 冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季, 表明冬季受到二次污染最大, 夏季由于温度高, 太阳辐射强烈, 增加大气氧化能力, 进一步加快了二氧化硫的氧化, 因此产生更多的硫酸盐. 对于一次源, 冬季由于供暖影响, 燃煤占比较高; 扬尘源在春季与秋季占比略高, 结合气象条件, 春季与秋季风速较高, 所以春秋

季受扬尘源影响较大, 这一结论与之前组分分析结论相似; 夏季由于燃煤源与二次源贡献较低, 使机动车源占比升高.

对比郑州市 2014 ~ 2019 年源解析结果来看 (表 4), 二次气溶胶的贡献显著增长, 从 2014 年 30.1% 增长到 2019 年 48.0%, 其中 2019 年冬季二次源是 2014 年的 2.1 倍, 因此要加强对二次污染物的主要前体物控制. 2018 年开展针对扬尘、工业、燃煤、VOCs 和机动车污染治理和重污染天气应急等重点领域^[54], 因此燃煤源、机动车源、扬尘源和工业源近几年都呈现下降趋势. 燃煤源在冬季降幅最大, 相比 2014 年下降了 87%, 说明郑州市煤转气及散煤治

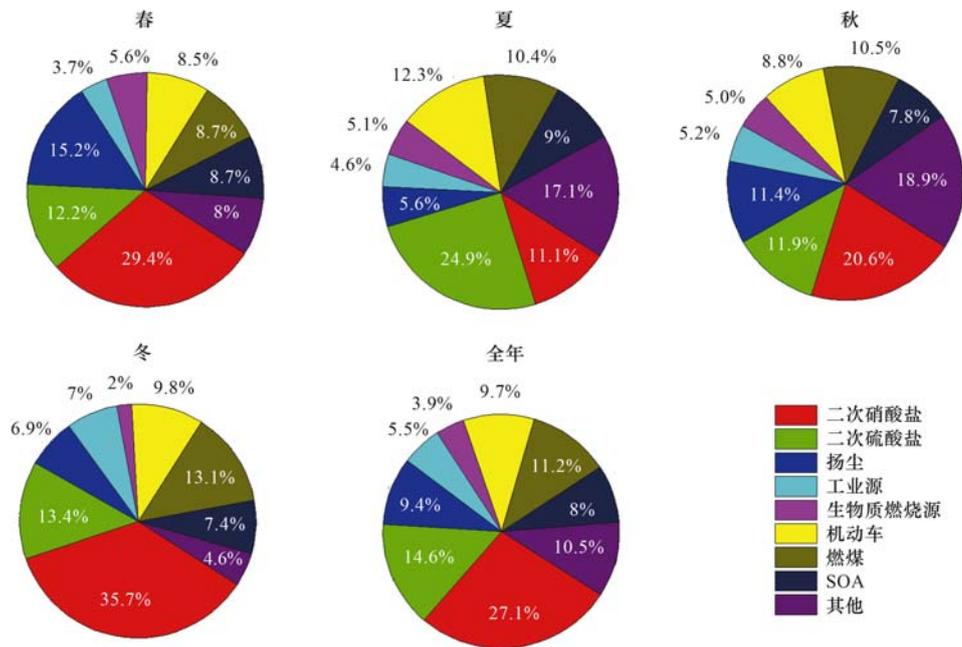


图 6 CMB 四季来源解析结果

Fig. 6 Results of source analysis of CMB over four seasons

表 4 郑州市其他年份源解析结果/%

Table 4 Analytical results of sources reported from other years in Zhengzhou/%

年份	季节	二次气溶胶	燃煤源	机动车源	扬尘源	生物质源	工业源	其他	温度/℃	湿度/%	风速/km·h ⁻¹
2014 ^[25]	春	33.7	13.9	13.5	14.0	—	—	24.9	18.0	52.0	3.5
	夏	38.7	10.4	13.6	7.3	—	—	29.9	27.1	62.2	3.2
	秋	21.1	16.1	13.5	18.4	—	—	30.8	16.5	68.2	2.6
	冬	27.0	25.1	12.4	18.5	—	—	16.9	4.0	48.0	3.2
	全年	30.1	16.4	13.3	14.6	—	—	25.6	16.5	57.6	3.1
2016 ^[26]	春	31.2	15.1	18.6	21.3	6.7	7.1	6.7	20.1	52.8	1.4
	夏	41.9	17.5	17.4	12.1	5.3	5.8	5.3	28.4	67.6	1.4
	秋	33.7	16.5	16.2	15.8	9.6	8.1	9.7	14.9	69.1	1.1
	冬	35.0	21.1	16.9	11.1	8.1	7.8	8.1	6.2	46.7	1.8
	全年	35.5	17.6	17.3	15.1	7.7	7.2	7.5	18.0	59.5	1.4
2018 ^[28]	春	23.9	9.4	11.3	27.6	2.5	9.4	16.0	18.8	56.9	1.4
	夏	49.3	11.1	10.9	3.8	2.0	5.7	17.3	30.3	61.9	1.1
	秋	54.4	10.5	9.7	8.3	4.0	4.5	8.3	18.7	53.3	1.1
	冬	49.8	12.8	8.7	9.9	4.0	6.4	8.4	4.8	46.4	1.4
	全年	44.4	11.0	10.2	12.4	3.1	6.5	12.5	17.6	54.3	1.3
2019(本研究)	春	50.3	8.7	8.5	15.2	5.6	3.7	8.0	18.1	43.7	2.6
	夏	45.0	10.4	12.3	5.6	5.1	4.6	17.1	29.2	60.6	0.7
	秋	40.3	10.5	8.8	11.4	5.0	5.2	18.9	17.2	61.5	2.4
	冬	56.5	13.1	9.8	6.9	2.0	7.0	4.6	4.4	54.0	2.0
	全年	48.0	10.7	9.8	9.7	4.4	5.1	12.2	17.3	54.9	1.9

理工作已取得初步成效,但是燃煤源占比依然较高;机动车源整体呈现先上升后下降趋势,在春季下降明显,从2016年18.6%下降到2019年8.5%,说明机动车不仅限行措施起到显著效果,2016年国家公布第六段机动车污染排放标准政策也起到明显效果;由于郑州市2014~2018年正处于城市拆迁重建阶段,且城市环卫工作水平低下,因此尽管2014年至2018年春季风速明显下降,但扬尘源呈上升趋势.在2019年春季风速高于2018年,但扬尘源下降

了12.4%,说明2019年政府对扬尘的管控措施得到显著成效;2019年河南省生态环境厅关于工业大气污染提出6个专项方案通知^[55],针对工业企业出台一系列治理方案,因此2019年工业源秋季(5.2%)明显低于2016年(9.6%),但全年来看,工业源2019年略有上升趋势,政府需加强对治理方案的落实.2019年生物质燃烧源与2018年相比,小幅度增长且主要发生在春夏两季,因此需继续加强对秸秆焚烧管控.综上所述,降低郑州市二次源前体物的排

放,从而减少二次气溶胶生成是重中之重,同时重视春秋扬尘治理,夏季加强对机动车管理,冬季减少燃煤的消耗,是针对郑州市 4 个季节 PM_{2.5} 的主要防控有效途径。

3 结论

(1) 采样期间,PM_{2.5} 年均浓度为 (67.0 ± 37.3) μg·m⁻³, 季节变化明显,冬季高夏季低,冬季浓度 [(114.5 ± 53.5)] μg·m⁻³ 是国家《环境空气质量标准》(GB 33095-2012) 日均二级标准限值 (75 μg·m⁻³) 的 1.5 倍。

(2) 研究期间 PM_{2.5} 主要组分为有机物、硝酸根、硫酸根、铵根、地壳物质和 EC, 其中硝酸盐 (26.8%) 与有机物 (25.2%) 占比较高。在不同的污染等级下,二次无机盐随污染等级升高浓度增加,对 PM_{2.5} 的积累贡献显著。

(3) SOR 在夏季由于大气氧化性增加而升高,冬季由于高湿度促进水化学反应,使 SOR 与 NOR 显著上升。NO₃⁻/SO₄²⁻ 比值季节特征明显:冬季受移动源影响较大,夏季固定源污染较大;根据 PM_{2.5} 无机离子的电荷关系,采样期间 NH₄⁺/SO₄²⁻ 的值为 2.14,大气中的硫酸根全部与铵根结合生成 (NH₄)₂SO₄; 碳质气溶胶贡献受汽车尾气排放、煤炭燃烧以及生物质燃烧影响较大,同时 POA 对 OM 贡献高于 SOA。

(4) 源解析结果表明 2019 年郑州市以二次源为主要污染源 (49.8%), 其次是燃煤源 (11.2%)。其中冬季与春季二次源污染高于夏季与秋季。春季与秋季受扬尘影响较大,夏季机动车污染也较为严重,冬季受燃煤源影响较大。2014~2019 年,二次气溶胶的贡献显著增高,冬季二次源贡献率上升 22.8%; 一次源中,工业源、燃煤源与生物质源的贡献呈显著降低趋势,其中燃煤源在冬季降幅最大;扬尘源整体呈现先升后降的趋势,在春季降幅最大。因此防控工作中应降低二次源前体物排放,加强燃煤源(冬季)、机动车源(夏季)、扬尘源(春秋)和秸秆焚烧期的管控。

参考文献:

[1] Wang X Q, Wei W, Cheng S Y, *et al.* Characteristics and classification of PM_{2.5} pollution episodes in Beijing from 2013 to 2015[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **612**: 170-179.

[2] Hinwood A, Callan A C, Heyworth J, *et al.* Children's personal exposure to PM10 and associated metals in urban, rural and mining activity areas[J]. *Chemosphere*, 2014, **108**: 125-133.

[3] de Paula P H M, Mateus V L, Araripe D R, *et al.* Biomonitoring of metals for air pollution assessment using a hemiepiphyte herb (*Struthanthus flexicaulis*) [J]. *Chemosphere*, 2015, **138**: 429-

437.

[4] Brunekreef B, Forsberg B. Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health [J]. *European Respiratory Journal*, 2005, **26**(2): 309-318.

[5] Bell M L, HEI Health Review Committee. Assessment of the health impacts of particulate matter characteristics [J]. *Research Report (Health Effects Institute)*, 2012, (161): 5-38.

[6] Guo S, Hu M, Zamora M L, *et al.* Elucidating severe urban haze formation in China [J]. *Proceedings of the National Academy of the United States of America*, 2014, **111**(49): 17373-17378.

[7] Liu Q, Jia X C, Quan J N, *et al.* New positive feedback mechanism between boundary layer meteorology and secondary aerosol formation during severe haze events [J]. *Scientific Reports*, 2018, **8**(1), doi: 10.1038/s41598-018-24366-3.

[8] 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.

[9] 韩力慧, 张鹏, 张海亮, 等. 北京市大气细颗粒物污染与来源解析研究 [J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(11): 3203-3210.

[10] Han L H, Zhang P, Zhang H L, *et al.* Pollution and source apportionment of atmospheric fine particles in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2016, **36**(11): 3203-3210.

[11] Wang S B, Yin S S, Zhang R Q, *et al.* Insight into the formation of secondary inorganic aerosol based on high-time-resolution data during haze episodes and snowfall periods in Zhengzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **660**: 47-56.

[12] 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.

[13] 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 the United States of America*, 2016, **113**(48): 13630-13635.

[14] Hui L R, Liu X G, Tan Q W, *et al.* VOC characteristics, sources and contributions to SOA formation during haze events in Wuhan, Central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 2624-2639.

[15] Zhang R Y, Wang G H, Guo S, *et al.* Formation of urban fine particulate matter [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(10): 3803-3855.

[16] 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.

[17] Hung H M, Hoffmann M R. Oxidation of gas-phase SO₂ on the surfaces of acidic microdroplets: implications for sulfate and sulfate radical anion formation in the atmospheric liquid phase [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(23): 13768-13776.

[18] 王敬, 毕晓辉, 冯银厂, 等. 乌鲁木齐市重污染期间 PM_{2.5} 污染特征与来源解析 [J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(2): 113-119.

[19] Wang J, Bi X H, Feng Y C, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of PM_{2.5} during heavy pollution process in Urumchi City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(2): 113-119.

[20] 雷天阳, 藏雨, 高元官, 等. 菏泽市秋冬季 PM_{2.5} 水溶性离子化学特征分析 [J]. *环境科学研究*, 2020, **33**(4): 831-840.

[21] Lei T Y, Zang Y, Gao Y G, *et al.* Chemical characteristics of water-soluble ions of PM_{2.5} in autumn and winter in Heze city

- [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(4): 831-840.
- [19] 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.
- [20] 李妙玲. 北京大气细颗粒物的化学组成特征及来源解析[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [21] 张玉欣. 南京北郊 VOCs 来源解析及其对臭氧和健康的影响[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2018.
- [22] Huang S, Rahn K A, Arimoto R. Testing and optimizing two factor-analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhode Island[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(14): 2169-2185.
- [23] 周敏. 上海大气 PM_{2.5} 来源解析对比: 基于在线数据运用 3 种受体模型[J]. *环境科学*, 2020, **41**(5): 1997-2005.
Zhou M. Comparison of three receptor models for source apportionment of PM_{2.5} in Shanghai; using hourly resolved PM_{2.5} chemical composition data[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(5): 1997-2005.
- [24] 陈楚, 王体健, 李源昊, 等. 濮阳市秋冬季大气细颗粒物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(8): 3421-3430.
Chen C, Wang T J, Li Y H, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of fine particulate matter in autumn and winter in Puyang, china[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(8): 3421-3430.
- [25] 康盼茹, 姜楠, 王佳, 等. 郑州市 2013-2014 年冬春夏季 PM_{2.5} 源解析研究[A]. 见: 2015 年中国环境科学学会学术年会论文集(第二卷)[C]. 深圳: 中国环境科学学会, 2015. 3568-3565.
- [26] 郭月. 郑州市 PM_{2.5} 无机组分污染特征及源解析研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [27] 张剑飞, 姜楠, 段时光, 等. 郑州市 PM_{2.5} 化学组分的季节变化特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(11): 4813-4824.
Zhang J F, Jiang N, Duan S G, *et al.* Seasonal chemical composition characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Zhengzhou[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(11): 4813-4824.
- [28] Jiang N, Duan S G, Yu X, *et al.* Comparative major components and health risks of toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons of PM_{2.5} in winter and summer in Zhengzhou; based on three-year data[J]. *Atmospheric Research*, 2018, **213**: 173-184.
- [29] Wang S B, Yan Q S, Yu F, *et al.* Distribution and source of chemical elements in size-resolved particles in Zhengzhou, China: effects of regional transport[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, **18**(2): 371-385.
- [30] 张程, 于兴娜, 安俊琳, 等. 南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 4932-4942.
Zhang C, Yu X N, An J L, *et al.* Aerosol chemical characteristics for different air pollution levels in north suburban Nanjing[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 4932-4942.
- [31] The USEPA, 2005. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/scram/chemical-mass-balance-cmb-model>, 2005-06-29.
- [32] 余雪. 郑州市 2016 年 PM_{2.5} 中化学组分污染特征及来源解析[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [33] Zhao L, Wang L T, Tan J H, *et al.* Changes of chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during 2013-2017 in urban Handan, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **206**: 119-131.
- [34] 张冬健, 薛惠文. 2015 年北京、上海和拉萨 PM_{2.5} 浓度日变化和日际变化分析[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2018, **54**(4): 705-712.
Zhang D J, Xue H W. Interdiurnal and diurnal variation of PM_{2.5} concentration in Beijing, Shanghai, and Lhasa in 2015[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2018, **54**(4): 705-712.
- [35] 何志明, 王荀, 张浩玲, 等. 深圳市龙岗区 PM_{2.5} 颗粒物来源探析[J]. *应用预防医学*, 2017, **23**(5): 363-366.
- [36] 王涛, 刘勇, 邵田田. 郑州市城区 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 变化特征及其与气象要素关系研究[J]. *河南大学学报(自然科学版)*, 2020, **50**(4): 391-401.
Wang T, Liu Y, Shao T T. Variation characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ and their relationship with meteorological factors in urban area of Zhengzhou city[J]. *Journal of Henan University (Natural Science)*, 2020, **50**(4): 391-401.
- [37] Liu X H, Jiang N, Yu X, *et al.* Chemical characteristics, sources apportionment, and risk assessment of PM_{2.5} in different functional areas of an emerging megacity in China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2019, **19**(10): 2222-2238.
- [38] 陈慕白, 袁明浩, 林秋菊, 等. 郑州市 PM_{2.5} 组分季节性特征及来源研究[J]. *中国环境监测*, 2020, **36**(4): 61-68.
Chen M B, Yuan M H, Lin Q J, *et al.* Seasonal characteristics and source apportionment of PM_{2.5} components in Zhengzhou city[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36**(4): 61-68.
- [39] Kong L W, Tan Q W, Feng M, *et al.* Investigating the characteristics and source analyses of PM_{2.5} seasonal variations in Chengdu, Southwest China[J]. *Chemosphere*, 2020, **243**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125267.
- [40] 孟媛媛, 符超峰, 席建建, 等. 渭南市冬春季 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 时间分布特征及与气象因素的关系[J]. *地球环境学报*, 2018, **9**(2): 182-192.
Meng Y Y, Fu C F, Xi J J, *et al.* Temporal distribution of PM₁₀ and PM_{2.5} and its relationship with meteorological factors during winter and spring in Weinan[J]. *Journal of Earth Environment*, 2018, **9**(2): 182-192.
- [41] 王翠连, 张军, 郑瑶, 等. 郑州城区 PM₁₀、PM_{2.5} 质量浓度变化特征及其对气象因子的响应[J]. *环境保护科学*, 2019, **45**(6): 76-83.
Wang C L, Zhang J, Zheng Y, *et al.* Variation characteristics of PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations and their response to meteorological factors in Zhengzhou city[J]. *Environmental Protection Science*, 2019, **45**(6): 76-83.
- [42] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1990, **24**(4): 815-822.
- [43] 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.
- [44] 王成, 闫雨龙, 谢凯, 等. 阳泉市秋冬季 PM_{2.5} 化学组分及来源分析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(3): 1036-1044.
Wang C, Yan Y L, Xie K, *et al.* Analysis of chemical

- components and sources of PM_{2.5} during Autumn and winter in Yangquan city [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (3): 1036-1044.
- [45] Qiao B Q, Chen Y, Tian M, *et al.* Characterization of water soluble inorganic ions and their evolution processes during PM_{2.5} pollution episodes in a small city in southwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 2605-2613.
- [46] 吴兴贺, 殷耀兵, 谭瑞, 等. 华北区域点冬季二次有机气溶胶特征与影响因素 [J]. *环境科学学报*, 2020, **40** (1): 58-64.
- Wu X H, Yin Y B, Tan R, *et al.* Characteristics and influencing factors of secondary organic aerosols in winter at a regional site of North China Plain [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40** (1): 58-64.
- [47] Turpin B J, Cary R A, Huntzicker J J. An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1990, **12** (1): 161-171.
- [48] Watson J G, Chow J C, Houck J E. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995 [J]. *Chemosphere*, 2001, **43** (8): 1141-1151.
- [49] Zhang G, Li J, Li X D, *et al.* Impact of anthropogenic emissions and open biomass burning on regional carbonaceous aerosols in South China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158** (11): 3392-3400.
- [50] Chen Y J, Zhi G R, Feng Y L, *et al.* Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **332** (20), doi: 10.1029/2006GL026966.
- [51] Schauer J J, Kleeman M J, Cass G R, *et al.* Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35** (9): 1716-1728.
- [52] He L Y, Hu M, Huang X F, *et al.* Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38** (38): 6557-6564.
- [53] Cao J J. A brief introduction and progress summary of the PM_{2.5} source profile compilation project in China [J]. *Aerosol Science and Engineering*, 2018, **2** (2): 43-50.
- [54] 中华人民共和国中央人民政府. 国务院关于印发打赢蓝天保卫战三年行动计划的通知 [EB/OL]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2018-07/03/content_5303158.htm, 2018-06-27.
- [55] 河南省生态环境厅. 河南省生态环境厅关于印发河南省工业大气污染防治6个专项方案的通知 [EB/OL]. <http://shjt.henan.gov.cn/2019/04-09/1031746.html>, 2019-04-09.



CONTENTS

Characteristics and Control Strategies on Summertime Peak Ozone Concentration in Shanghai	YAN Ru-sha, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i>	(3577)
Characteristics and Sources of VOCs at Different Ozone Concentration Levels in Tianjin	WANG Wen-mei, GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i>	(3585)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs During Ozone Pollution Period in the Main Urban Area of Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(3595)
Emission Characteristics and Atmospheric Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Automobile Repair Industry	CHEN Peng, ZHANG Yue, ZHANG Liang, <i>et al.</i>	(3604)
Analysis of the Continuous Heavy Pollution Process in the Winter of 2016 in Beijing, Tianjin, and Hebei	MAO Ye, ZHANG Heng-de, ZHU Bin	(3615)
Evaluation of Air Pollution Characteristics and Air Quality Improvement Effect in Beijing and Chengdu	DANG Ying, ZHANG Xiao-ling, RAO Xiao-qin, <i>et al.</i>	(3622)
Chemical Components and Sources of PM _{2.5} and Their Evolutive Characteristics in Zhengzhou	ZHAO Xiao-nan, WANG Shen-bo, YANG Jie-ru, <i>et al.</i>	(3633)
High-frequency Responses to the COVID-19 Shutdown of Heavy Metal Elements in PM _{2.5} in Shanghai	CHENG Kai, CHANG Yun-hua, KUANG Ya-qiong, <i>et al.</i>	(3644)
Analysis of Ultraviolet Aerosol Index in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DUAN Jia-le, JU Tian-zhen, HUANG Rui-nui, <i>et al.</i>	(3652)
Vehicle Air Pollutant Emission Inventory and Characterization in Henan Province from 2016 to 2019	GAO Dan-dan, YIN Sha-sha, GU Xing-ke, <i>et al.</i>	(3663)
Characterization and Exposure Risk Assessment of Non-phthalate Plasticizers in House Dust from Guangzhou	LIU Xiao-tu, PENG Chang-feng, CHEN Da, <i>et al.</i>	(3676)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polyfluoroalkyl Substances in Main Rivers and Soils of Tianjin	WU Qian-qian, WU Qiang, SONG Shuai, <i>et al.</i>	(3682)
Differentiation of Hydrogen and Oxygen Isotopes in the Water Source Treatment Wetlands of Stream Networks	YANG Ting, WANG Yang, XU Jing-yi, <i>et al.</i>	(3695)
Characterizing Sources and Composition of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Key Drinking Water Reservoir Lake Tianmu	ZHOU Lei, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i>	(3709)
Sources and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Different Types of Urban Water Bodies	YU Xiao-qin, CUI Yang, CHEN Hui-min, <i>et al.</i>	(3719)
Temporal and Spatial Evolution Characteristics of DOM Spectra in Sediment Interstitial Water in Typical Zones of Baiyangdian Lake	ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i>	(3730)
Sources and Spatial Variation of Dissolved Organic Matter in Summer Water of Inflow Rivers Along Chaohu Lake Watershed	NING Cheng-wu, BAO Yan, HUANG Tao, <i>et al.</i>	(3743)
Spatio-temporal Distribution Characteristics and Driving Factors of Zooplankton in Hongze Lake	CHEN Ye, PENG Kai, ZHANG Qing-ji, <i>et al.</i>	(3753)
Effects of Farming Practices on Soil Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Its Loss in the Drawdown Area of the Tributary Embayment of the Three Gorges Reservoir	LUO Fang, LU Lun-hui, LI Zhe, <i>et al.</i>	(3763)
Temporal and Spatial Evolution of Non-point Source Pollution Load of Total Nitrogen in Tuojiang River Basin	XIAO Yu-ting, YAO Jing, CHEN Shu, <i>et al.</i>	(3773)
Microplastic-Induced Alterations to Antibiotic Resistance Genes in Seawater	ZHOU Shu-yi-dan, ZHU Yong-guan, HUANG Fu-yi	(3785)
Enrichment of Antibiotic Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes by Sulfamethoxazole in the Biological Treatment System of Mariculture Wastewater	WANG Jin-peng, ZHAO Yang-guo, HU Yu-bo	(3791)
Optimization of Tidal-Combined Flow Constructed Wetland System and Its Removal Effect on Antibiotic Resistance Genes	CHENG Yu-xiao, WU Dan, CHEN Quan-le, <i>et al.</i>	(3799)
Temporal-spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil of Xiangxi Bay in Three Gorges Reservoir Area	HUANG Ying-ping, JIN Lei, ZHU Can, <i>et al.</i>	(3808)
Spatial Distribution Pattern and Influencing Factors of Industrial Pollution Emissions in Yangtze River Economic Belt	LI Yun-yi, LIU Li-ping, LIU Yuan-yuan	(3820)
Aging Process and DOC Analysis of Four Different Types of Plastic Particles in Freshwater Systems	LI Wan-yi, LIU Zhi-lin, MIAO Ling-zhan, <i>et al.</i>	(3829)
Promotion and Mechanisms of DOM on Copper Adsorption by Suspended Sediment Particles	DING Xiang, LI Zhong-wu, XU Wei-hua, <i>et al.</i>	(3837)
Transformation Characteristics of Dissolved Organic Matter During UV/Chlorine Treatment of Municipal Secondary Effluent	WANG Xue-ning, ZHANG Bing-liang, PAN Bing-cai	(3847)
Effects of Different Nitrite Generation on the Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules System	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i>	(3858)
Ammonia Nitrogen Removal Performance with Parallel Operation of Conventional and Inverted A ² /O Sewage Treatment Processes in Winter	LI Jin-cheng, GUO Ya-ni, QI Rong, <i>et al.</i>	(3866)
Diversity and PICRUSt2-based Predicted Functional Analysis of Bacterial Communities During the Start-up of ANAMMOX	YAN Bing, FU Jia-qi, XIA Song, <i>et al.</i>	(3875)
Microbial Community Structure of Activated Sludge and Its Response to Environmental Factors	MA Qie-qie, YUAN Ling-jiang, NIU Ze-dong, <i>et al.</i>	(3886)
Distribution and Sources of Microplastics in Farmland Soil Along the Fenhe River	ZHU Yu-en, WEN Han-xuan, LI Tang-hui-xian, <i>et al.</i>	(3894)
Source Apportionment of Soil PAHs in Lanzhou Based on GIS and APCS-MLR Model	GUAN Xian-xian, ZHOU Xiao-ping, LEI Chun-ni, <i>et al.</i>	(3904)
Migration, Transformation Characteristics, and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metal Fractions in Cultivated Soil Profiles in a Typical Carbonate-Covered Area	TANG Shi-qi, LIU Xiu-jin, YANG Ke, <i>et al.</i>	(3913)
Effect of Elevated CO ₂ on N ₂ O Emissions from Different Rice Cultivars in Rice Fields	YU Hai-yang, HUANG Qiong, WANG Tian-yu, <i>et al.</i>	(3924)
Effects of Coconut Chaff Biochar Amendment on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Paddy Fields in Hot Areas	WANG Zi-jun, WANG Hong-hao, LI Jin-qiu, <i>et al.</i>	(3931)
Effects of Biochar Addition Under Different Water Management Conditions on N ₂ O Emission From Paddy Soils in Northern Hainan	WANG Hong-hao, TAN Meng-yi, WANG Zi-jun, <i>et al.</i>	(3943)
Ecological Effects of Species Diversity on Plant Growth and Physico-Chemical Properties in a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, CAO Jian-bing, LI Feng-mei, <i>et al.</i>	(3953)
Investigation of Dominant Plants and Analysis of Ecological Restoration Potential in Lailishan Tin Tailings	QIN Fu-rong, ZHANG Shi-ying, XIA Yun-sheng, <i>et al.</i>	(3963)
Responses of Different Degradation Stages of Alpine Wetland on Soil Microbial Community in the Yellow River Source Zone	LIN Chun-ying, LI Xi-lai, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i>	(3971)
Effects of Straw Returning with Chemical Fertilizer on Soil Enzyme Activities and Microbial Community Structure in Rice-Rape Rotation	JIN Yu-ting, LI Xian-fan, CAI Ying, <i>et al.</i>	(3985)
Shifts in Rhizosphere Bacterial Community Structure, Co-occurrence Network, and Function of <i>Miscanthus</i> Following Cadmium Exposure	CHEN Zhao-jin, LIN Li-an, LI Ying-jun, <i>et al.</i>	(3997)
Investigation of Soil Fungal Communities and Functionalities within Karst Paddy Fields	ZHOU Jun-bo, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i>	(4005)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cd and Pb in Tiered Soil Profiles from a Zinc Smelting Site	LIU Ling-qing, XIAO Xi-yuan, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i>	(4015)
Influence of Different Soil Conditioner on the Transfer and Transformation of Cadmium and Phthalate Esters in Soil	WANG Can, ZHANG Yu-hang, HE Ming-jing, <i>et al.</i>	(4024)
Immobilization Mechanism of Four Types of Amendments on Cu and Cd in Polluted Paddy Soil	DING Yuan, AO Shi-ying, CHEN Yi-hong, <i>et al.</i>	(4037)
Foliar Application of L-Cysteine: Effects on the Concentration of Cd and Mineral Elements in Rice	ZHANG Ya-hui, WANG Chang-rong, LIU Yue-min, <i>et al.</i>	(4045)
Effect of Cadmium Stress on Phytochelatins in <i>Amaranthus hypochondriacus</i> L. During Different Growth Periods	LIU Jia-xin, CHEN Wen-qing, YANG Li, <i>et al.</i>	(4053)
Evolution of Material Metabolism in China's Pulp and Paper Industry	LIU Xin, YANG Tao, WU Hui-jun, <i>et al.</i>	(4061)