

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来
——庆祝厦门大学环境学科创立40周年



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年11月

第43卷 第11期
Vol.43 No.11

目次

厦门大学环境学科创立 40 周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战	王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙 (4801)
河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险	王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅 (4810)
海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展	袁东星, 黄勇明, 王婷 (4822)
环境水体中硫化物的分析方法: 从实验室分析到原位监测	李鹏, 林坤德, 袁东星 (4835)
环境水体中无机砷现场分析方法研究进展	薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑 (4845)
海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望: 厦门大学痕量元素平台建设进展	黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华 (4858)

聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展	骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠 (4869)
水稻土中氮素对微生物固氮的扰动及效应机制	王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮 (4876)
中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物	史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林 (4888)
中国油气系统甲烷逸散排放估算	陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍 (4905)
2015 ~ 2020 年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征	李香, 吴水平, 姜炳祺, 刘怡靖 (4914)
九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染分布特征	程宏, 陈荣 (4924)
厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征	姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴海波, 王新红 (4931)
九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制	戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪 (4939)
福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制	杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪 (4950)
厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制	潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红 (4961)
改性生物炭固定床对模拟湖水体中 Mn^{2+} 的吸附	赵洁, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟 (4971)
基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测	徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤 (4982)
紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯	徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 譙杨 (4992)

研究报告

2019 年秋季海南省 4 次臭氧污染过程特征及潜在源区分析	符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅 (5000)
伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制	陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文 (5009)
城区与郊区 $PM_{2.5}$ 污染及传输特征差异性	齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超 (5018)
南京北郊 BTESX 特征及健康风险评估	冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀 (5030)
我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估	孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱奔, 马长文, 叶建峰 (5040)
东江流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析	陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕 (5053)
长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析	刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇 (5064)
青藏高原湖泊水环境特征及水质评价	刘智琦, 潘保柱, 韩谔, 李刚, 王韬轶 (5073)
基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水文地球化学特征及控制因素	查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿 (5084)
丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系	贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男 (5096)
铜沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能	王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科 (5106)
基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群	章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇弟, 厉巍 (5115)
寒冷地区 IFAS + 磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析	杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广 (5123)
中国旱作农田一氧化氮排放及减排: Meta 分析	田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾立新 (5131)
硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响: Meta 分析	刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠 (5140)
不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤 CH_4 和 N_2O 排放的影响	邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 张广林 (5149)
不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N_2O 排放的影响	唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (5159)
基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征	刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标 (5169)
基于 EBK 插值预测和 GDM 模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析	高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫 (5180)
基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析	张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋 (5192)
老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中 Cd^{2+} 的影响	王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏 (5205)
磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响	芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球 (5214)
牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响	赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高 (5224)
磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和锌镉累积的影响	帅祖华, 刘汉燧, 崔浩, 魏世强 (5234)
重庆开州区农地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估	方林发, 叶萃萃, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然 (5244)
基于 InVEST 和 GeoSoS-FLUS 模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应	侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文 (5253)
黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征	许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉 (5263)
土壤多功能性对微生物多样性降低的响应	陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟 (5274)
氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响	苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方 (5286)
碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比	李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣 (5294)
中国能源消费碳排放的空间化与时空动态	郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 颜斌斌, 杜海波 (5305)
京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的 CO_2 协同减排效益评估	杨添祺, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束轲 (5315)
我国塑料污染防治政策分析与建议	李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会 (5326)

伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制

陈巧^{1,2,3}, 谷超², 徐涛², 周春华⁴, 张国涛¹, 赵雪艳^{1*}, 吴丽萍³, 李新琪^{2*}, 杨文¹

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 新疆维吾尔自治区生态环境监测总站, 乌鲁木齐 830011; 3. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津 300384; 4. 伊犁哈萨克自治州环境监测站, 伊宁 839300)

摘要: 区域尺度大气颗粒物的同步观测与分析是制定大气污染防治策略的重要途径。为研究伊犁河谷城市群大气颗粒物和可溶性无机离子的空间分布特征, 于2021年7月19~29日期间同步采集伊宁市和周边三县大气颗粒物样品, 深入分析了 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中9种水溶性无机离子 (WSIIs) 的空间分布特征、存在形式和影响因素, 并对二次无机颗粒物的形成机制进行了探讨。结果表明, 夏季伊犁河谷城市群 $\rho(PM_{2.5})$ 和 $\rho(PM_{10})$ 均值分别为 $(23 \pm 3) \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $(59 \pm 7) \mu g \cdot m^{-3}$, 伊宁市受本地工业源和移动源排放影响, 导致其 $PM_{2.5}$ 浓度在区域中最高; 伊宁县受扬尘源和地形影响, 使其 PM_{10} 浓度在区域中最高; 而霍城县的良好扩散条件使其 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度最低。 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 WSIIs 占比分别介于 28.2%~29.9% 和 16.0%~20.2% 之间。4种主要离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+}) 占到 WSIIs 的 90% 左右, 在 $PM_{2.5}$ 中浓度大小排序为: $SO_4^{2-} > Ca^{2+} > NH_4^+ > NO_3^-$, 在 PM_{10} 中浓度大小排序为: $SO_4^{2-} > Ca^{2+} > NO_3^- > NH_4^+$; 相关性研究结果显示4个城市 SO_4^{2-} 浓度相近主要是由区域输送所致, 而 Ca^{2+} 在 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中占比高于国内大部分城市反映出伊犁河谷核心区城市受扬尘源的影响较大。 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 $n(NO_3^-)/n(SO_4^{2-})$ 分别为 0.78 和 0.76, 表明伊犁河谷受固定源影响大于移动源; 4个城市 $n(NO_3^-)/n(SO_4^{2-})$ 的大小排序为: 伊宁市 > 霍城县 > 伊宁县 > 察县, 与各城市机动车保有量大小一致, 反映出伊宁市受机动车等移动源的影响高于周边三县。二次组分主要以 $(NH_4)_2SO_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在, 各城市 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 反应后均有盈余, 盈余的铵盐在伊宁市主要以 NH_4NO_3 存在, 与伊宁市较高的 NO_2 浓度有关。夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 NOR 变化幅度分别为 0.03~0.10 和 0.03~0.16, 受夏季高温影响导致 NO_3^- 二次转化较弱; SOR 分别介于 0.21~0.41 和 0.23~0.44 之间, 察县相对较高的湿度使其 SOR 较高, 而霍城县受区域输送影响使其 SOR 高于伊宁市。形成机制表明: 察县和伊宁市的 SO_4^{2-} 主要由非均相反应生成, 伊宁县主要由均相反应产生, 而霍城县 SO_4^{2-} 的形成机制较为复杂, 受到均相反应和非均相反应的共同影响。

关键词: 水溶性无机离子 (WSIIs); 二次无机组分; 硫酸化率 (SOR); 形成机制; 伊犁河谷

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)11-5009-09 DOI: 10.13227/j.hjks.202201090

Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley

CHEN Qiao^{1,2,3}, GU Chao², XU Tao², ZHOU Chun-hua⁴, ZHAG Guo-tao¹, ZHAO Xue-yan^{1*}, WU Li-ping³, LI Xin-qi^{2*}, YANG Wen¹

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Ecological Environment Monitoring Centre of Xinjiang Uygur Autonomous Region, Urumqi 830011, China; 3. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 4. Environmental Monitor Station of Ili Kazak Autonomous Prefecture, Yining 839300, China)

Abstract: The simultaneous observation and analysis of atmospheric particles on a regional scale is an important approach to developing control strategies for air pollution. To study the spatial distribution characteristics of particulate matter and water-soluble inorganic ions in the Ili Valley Urban agglomeration, $PM_{2.5}$ and PM_{10} samples were synchronously collected from July 19 to July 29, 2021 in Yining City and the surrounding three counties, and then nine types of water-soluble inorganic ions (WSIIs) were analyzed. The spatial distribution characteristics, existence form of WSIIs, and influencing factors were discussed in depth. The results showed that the average $\rho(PM_{2.5})$ and $\rho(PM_{10})$ in the Ili River Valley urban agglomeration in summer were $23 \mu g \cdot m^{-3}$ and $59 \mu g \cdot m^{-3}$, respectively. The emission of local industrial and mobile sources in Yining City was higher than that of the surrounding three counties, resulting in the highest $\rho(PM_{2.5})$ in the region ($25 \mu g \cdot m^{-3}$). Due to the influence of dust sources and topography, the $\rho(PM_{10})$ in Yining county was the highest in the region ($63 \mu g \cdot m^{-3}$). Huocheng county is located upwind of the region, and these favorable diffusion conditions resulted in the lowest $\rho(PM_{2.5})$ and $\rho(PM_{10})$ ($20 \mu g \cdot m^{-3}$ and $49 \mu g \cdot m^{-3}$, respectively). The concentrations of WSIIs in $PM_{2.5}$ and PM_{10} ranged from 28.2%~29.9% and 16.0%~20.2%, respectively. The four main ions (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , and Ca^{2+}) accounted for approximately 90% of WSIIs mass concentrations. The concentration order of the four main ions in $PM_{2.5}$ was $SO_4^{2-} > Ca^{2+} > NH_4^+ > NO_3^-$ and $SO_4^{2-} > Ca^{2+} > NO_3^- > NH_4^+$ in PM_{10} . The results of correlation analysis showed that the similar SO_4^{2-} concentrations in the four cities were mainly caused by regional transport. Ca^{2+} was the highest-concentration ion in PM_{10} of Yining City and Qapqal Xibe Autonomous county, and the proportion of Ca^{2+} was significantly higher than that in most cities in China, which reflected that the cities in the core area of the Ili Valley were greatly affected by the dust sources. The ratios of $n(NO_3^-)/n(SO_4^{2-})$ in $PM_{2.5}$ and PM_{10} were 0.78 and 0.76, respectively, indicating that the influence of

收稿日期: 2022-01-11; 修订日期: 2022-03-15

基金项目: 大气重污染成因与治理攻关项目 (DQGG202137)

作者简介: 陈巧 (1997~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为气溶胶化学, E-mail: 1839245665@qq.com

* 通信作者, E-mail: zhaoyx@cras.org.cn; 45707398@qq.com

stationary sources was greater than that of mobile sources. The ratio of $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{SO}_4^{2-})$ in Yining City > Huocheng county > Yining county > Qapqal Xibe Autonomous county, which was consistent with the motor vehicle populations of the four cities, reflecting that Yining City was affected by motor vehicle sources more than the surrounding three counties. The secondary components mainly existed in the form of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , and NH_4NO_3 . There was excess ammonia after the reaction between NH_4^+ and SO_4^{2-} in each city. NH_4NO_3 mainly existed in Yining City, which was mainly related to high NO_2 in Yining City. The NOR of the four cities were 0.03-0.10 and 0.03-0.16 in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} , respectively, and the secondary transformation of NO_3^- was weak due to the influence of high temperatures in summer. The SOR were 0.21-0.41 and 0.23-0.44, respectively. The SOR of Qapqal Xibe Autonomous county was the highest due to the relatively high humidity, whereas the SOR of Huocheng county was higher than that of the three sites in Yining City due to the influence of regional transportation. The formation mechanisms showed that SO_4^{2-} in Qapqal Xibe Autonomous county and Yining City were mainly produced by the heterogeneous reaction, and in Yining county it was mainly formed via the homogeneous reaction. However, the formation mechanism in Huocheng county was complex and was affected by both homogeneous and heterogeneous reactions.

Key words: water-soluble inorganic ions (WSIIs); secondary inorganic components; sulfate oxidation rate (SOR); formation mechanism; Ili River Valley

区域尺度大气颗粒物的同步观测与分析是制定大气污染防治策略的重要途径. 大气颗粒物会影响能见度^[1]和气候^[2,3], 并对人体产生不利影响^[4,5]. 水溶性无机离子 (water-soluble inorganic ions, WSIIs) 是大气颗粒物的重要组成部分, 其吸湿性强的特点, 可以改变大气的光学性质和云凝结核形成^[6]. 另外, WSIIs 组分很容易被人体吸收, 其具有表面活性剂的作用, 能增加有毒有机物质 (如 PAHs) 的溶解性, 危害人体健康^[7]. 国内对大气颗粒物和 WSIIs 的时空分布、来源解析和形成机制开展了一系列的研究, 相关研究主要集中在华北平原、长三角、珠三角和西北地区^[3,8-16]. 各区域污染呈现区域性特征, 然而区域内部不同城市之间仍然存在差异. 以京津冀^[12]区域为例, 京津冀和其区域背景点 (隆化县) 4 个点位的 $\text{PM}_{2.5}$ 均以有机物、二次无机离子 (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 合称 SNA) 和矿物尘为主, 北京受交通源影响较大使其 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{SO}_4^{2-})$ (1.25) 高于天津 (0.97)、石家庄 (0.92) 和兴隆 (0.95); 而石家庄和天津受煤炭燃烧影响较大使其 Cl^- 浓度 (7.2 和 $5.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和占比 (4.6% 和 5.5%) 明显高于北京 ($2.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 2.6%) 和兴隆 ($1.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 1.9%). 此外, 同一城市不同功能区之间的污染特征也存在差异. Qiu 等^[17]的研究发现兰州市 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度低值区的榆中县, SNA 浓度也同样低于其他 2 个区 (西固区、龙岗区), 且 SNA 占比在 4 个季节均为最低 (24%~38%), 得出低浓度地区前体物向二次气溶胶的转化率低于污染物高浓度地区.

伊犁河谷地形地貌呈“三山二盆一谷地”的格局, 整体呈喇叭状, 东、南、北三面环山, 地势东高西低, 东窄西宽, 属于温带大陆性干旱气候. 该区域与珠三角亚热带季风气候、长三角亚热带季风气候、华北平原温带季风气候的气象条件存在明显差异. 与同为河谷城市的兰州相比, 伊犁河谷受地形影响, 降雨量分布呈现明显的空间特征, 沿着山谷降雨量随海拔的升高而逐渐增加, 且河谷东部降水多于西部^[18]. 与华北平原、长三角和珠三角等工业发达

区域相比, 伊犁河谷的工业处于发展阶段, 工业企业以中小型企业为主. 截止到 2020 年, 伊犁河谷核心区机动车保有量为 32.3 万辆, 远低于华北平原、长三角和珠三角区域. 近年来, 随着工业化和城市化的发展, 包含伊宁市和周边伊宁县、霍城县和察布查尔锡伯自治县 (以下简称为察县) 的伊犁河谷核心区城市群的大气污染问题越发受到重视^[19]. “十三五”期间 (2015~2020 年), 全国大气颗粒物 (PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$) 浓度均呈现下降趋势, 然而伊宁市呈现出不减反增的趋势^[20]. 地形、降雨和污染源等会影响大气颗粒物和其组分的浓度特征, 但是迄今鲜见伊犁河谷的 WSIIs 空间特征的相关研究, 因此本研究于 2021 年 7 月 19~29 日在伊犁河谷核心区城市群 6 个监测点位采集夏季 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 样品, 深入分析 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 WSIIs 的浓度特征、存在形式和形成机制的空间分布特征, 以期对伊犁河谷城市群大气污染防治提供数据基础和理论依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域和点位布设

本研究区域位于伊犁河谷核心区, 包含伊宁市和周边的伊宁县、霍城县和察县. 其中, 伊宁市是伊犁哈萨克自治州首府城市, 位于伊犁河谷中部, 人口密度 (约为 $1\,087.93 \text{ 人}\cdot\text{km}^{-2}$) 远高于伊宁县、霍城县和察县. 霍城县位于伊犁河谷上游, 远离伊宁市; 察县地处新疆西天山支脉乌孙山北麓, 与伊宁市隔伊犁河相望; 伊宁县位于伊犁河谷东北部, 东侧和北侧临近天山, 地势较高, 年平均降水量明显高于其余城市, 距离伊宁市 18 km. 大型工业企业主要分布在伊宁市和伊宁县. 此外, 伊宁市机动车保有量 (16.3 万辆) 远高于霍城县 (6.5 万辆)、伊宁县 (5.9 万辆) 和察县 (3.5 万辆). 本研究结合城市功能区分布和现有国、省控自动监测点位, 布设了 6 个采样点 (图 1). 其中, 伊宁市设有 3 个采样点 (伊宁市生态环境局、第二水厂和新政府片区), 周边三县各布设 1 个点位. 伊宁市内 3 个采样点用以探究城市内不同点位受周边环境的影响所呈现的空间分布

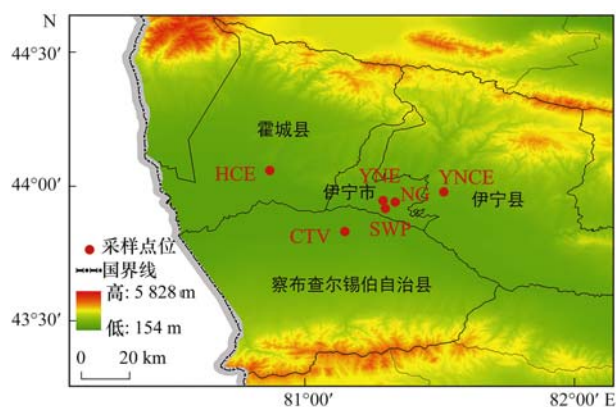


图1 伊犁河谷核心区采样点位分布示意

Fig. 1 Locations of sampling points in the core area of the Ili River Valley

特征,伊宁市和周边三县的对比用以分析不同地形和气象对区域污染空间特征的影响。

伊宁市海拔高度为 660 m,其中生态环境局(YNE)点位东南和东北方向 60 m 处为两条主要交通干道,西南侧和西北侧为居民区。第二水厂(SWP)东侧 700 m、南侧 500 m、西侧 600 m 和北侧 500 m 均为道路,其中南侧道路车流量较大,东北方向 1.5~2 km 处存在较多施工工地。新政府片区(NG)南侧居民楼外分布有大量平房区,北侧 300 m 处为主干道,且道路两侧均为平房区,东侧 300 m 处为道路。伊宁县(海拔高度 714 m)生态环境局(YNCE)西侧为学校,东侧和南侧为居民区。霍城县(海拔高度 639 m)生态环境局(HCE)北侧为小公园,南侧为道路,东侧和西侧均为居民住宅区。察县(海拔高度 602 m)采样点位为察布查尔电视台(CTV),其东、南和北方向均为平房区。

1.2 样品采集和分析

本研究选用德国康姆德润达 LVS 型便携式小流量($16.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)颗粒物采样器进行采样。选用石英滤膜采集 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 样品,用以分析 9 种 WSIs 组分。采样时间为 7 月 19~29 日,每日采样周期从 12:00 持续至次日 11:00 共 23 h。7 月为夏季气象的典型代表月份^[21],通过分析 7 月气象数据发现,采样期间温度(T)、湿度(RH)、风速均值和主导风向 $[(27.59 \pm 0.41)^\circ\text{C}$ 、 $(41.91 \pm 1.90)\%$ 、 $(1.71 \pm 0.06) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $(138.98 \pm 16.96)^\circ]$ 均与 7 月平均的 T 、RH、风速和主导风向 $[(24.4 \pm 0.4)^\circ\text{C}$ 、 $(44.20 \pm 1.93)\%$ 、 $(1.83 \pm 0.02) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $(140.96 \pm 11.60)^\circ]$ 一致,采样期间和 7 月气象数据之间的相对偏差介于 1%~13%,可见本研究的采样时段属于夏季较为典型的气候时段,采样时段具有代表性。

采用 DX-120 型离子色谱仪对样品中的 9 种

WSIs 进行定量分析。Dionex ICS-2100 和 Dionex ICS-1100(Thermo Fisher 科学公司)分别用于分析样品中的 4 种阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})和 5 种阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})。以上 9 种 WSIs 检测限分别为 0.001、0.005、0.012 5、0.012 5、0.007 2、0.000 6、0.001 7、0.035 5 和 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

本研究中涉及到的气象数据(风向、风速、 T 、RH、降水量、能见度)和 6 项常规污染物(NO_2 、 SO_2 、 CO 、 O_3 、 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$)均来自同点位的自动监测站。采样期间手工和在线大气颗粒物浓度的相关性分析结果表明,二者之间呈明显线性相关, $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 线性拟合曲线 R^2 分别为 0.92 和 0.86。

1.3 质量控制

每次更换淋洗液后,取用 $0.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 有证标准样品进行单点质控。根据环境目标污染物的污染水平,设置阴离子和阳离子标准溶液的浓度梯度,要求校准曲线的相关系数大于 0.999,保证标准溶液中各离子的测量误差在 10% 以内,阴离子和阳离子的平均相对标准偏差分别为 3.0% 和 4.0%。为了保证仪器的稳定性和测定结果的准确性,每天测试一个标准样品,重复性测试要求的相对标准偏差小于 5%。对每批样品采取空白样品、平行测试等质量控制和质量保证措施。空白石英滤膜与采样石英滤膜进行相同的前处理和分析,得到石英滤膜空白值,样品分析所得结果扣除空白值即可得到更可靠的分析结果。

1.4 二次转化率

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 主要由气态前体物 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 经过均相或非均相反应形成^[22~24]。硫酸化率(sulfur oxidation rate, SOR)和氮氧化率(nitrogen oxidation rate, NOR)可用来评估 SO_2 向 SO_4^{2-} 和 NO_2 向 NO_3^- 的转化程度^[25],计算公式如下:

$$\text{SOR} = n(\text{SO}_4^{2-})/n(\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2) \quad (1)$$

$$\text{NOR} = n(\text{NO}_3^-)/n(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2) \quad (2)$$

式中, $n(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $n(\text{NO}_3^-)$ 、 $n(\text{SO}_2)$ 和 $n(\text{NO}_2)$ 分别表示 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_2 和 NO_2 的量(mol)。有研究表明^[25,26],SOR 和 NOR 值越高,说明越多 SO_2 和 NO_2 被转化为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物和 WSIs 浓度空间分布特征

2.1.1 颗粒物浓度的空间分布特征

图 2 为采样期间 6 点位颗粒物及离子组分浓度

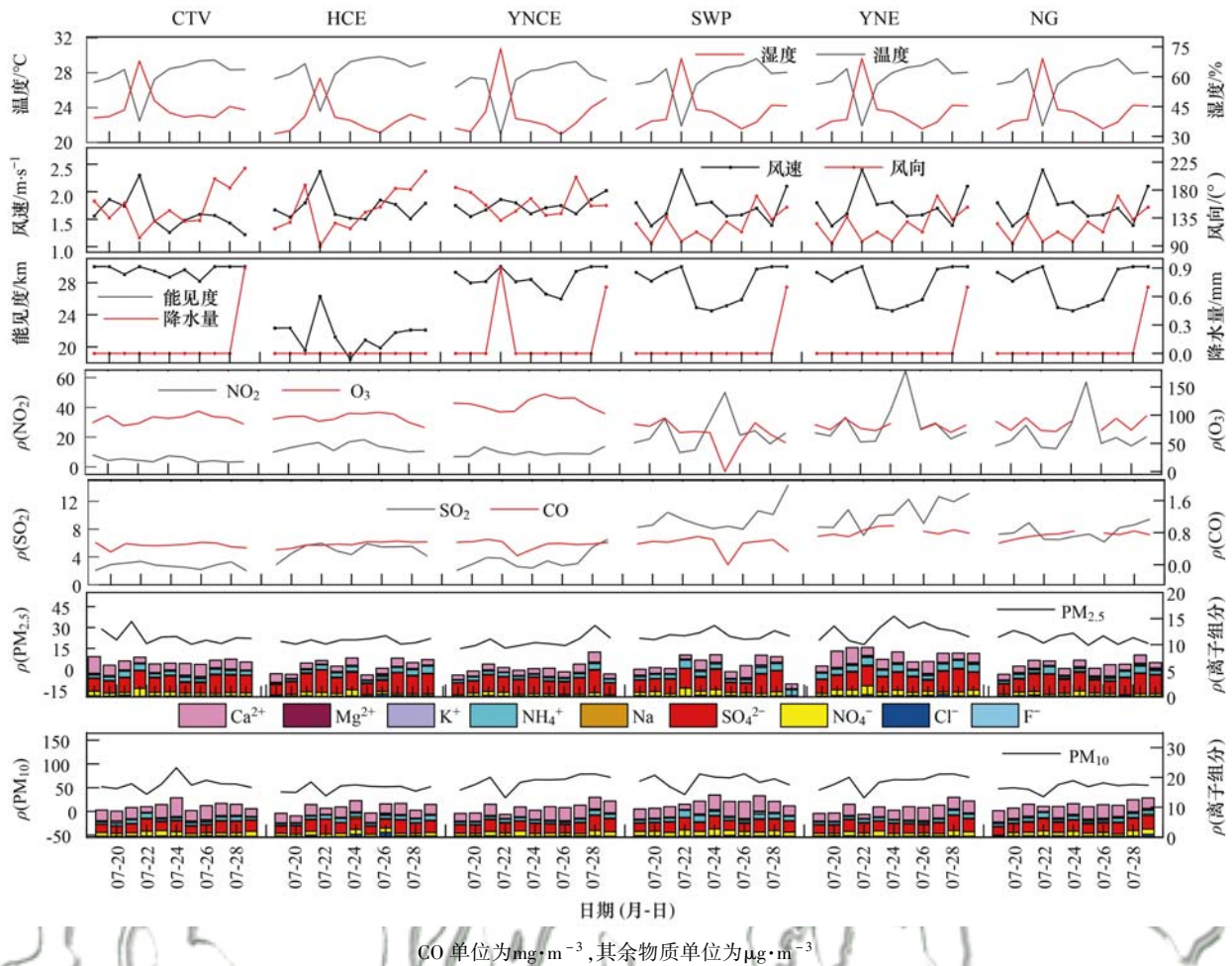


图2 6个点位PM、WSIs、气象数据和气态污染物时间序列

Fig. 2 Time series of concentrations of PM, WSIs, meteorological data, and gaseous pollutants at six sites

和气象数据的时间序列. 夏季采样期间, 伊犁河谷城市群 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 和 $\rho(\text{PM}_{10})$ 均值分别为 $(23 \pm 3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(59 \pm 7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 其中, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 与乌鲁木齐夏季的 $(24 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ 相当, $\rho(\text{PM}_{10})$ 则明显低于乌鲁木齐夏季 $(78 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ [27]. 受地形、气象条件和点位周边污染源影响, 会导致各点位浓度出现差异. 分城市来看, 采样期间 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 均值排序为: 伊宁市 $[(25 \pm 3) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}] >$ 察县 $[(23 \pm 5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}] >$ 霍城县 $[(20 \pm 2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$ 和伊宁县 $[(20 \pm 5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$, $\rho(\text{PM}_{10})$ 均值排序则为: 伊宁县 $[(63 \pm 15) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}] >$ 伊宁市 $[(61 \pm 7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}] >$ 察县 $[(58 \pm 14) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}] >$ 霍城县 $[(49 \pm 8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}]$. 综合来看, 伊宁市和伊宁县大气颗粒物浓度相对较高, 霍城县大气颗粒物浓度最低, 造成这种空间差异的原因: 一方面是因为伊犁河谷核心区大中型企业集中分布在伊宁市和伊宁县, 这两个城市受燃煤源和工业源影响大于其余两县; 另一方面伊宁市的机动车保有量远高于周边三县, 受移动源影响也高于周边三县; 图2中伊宁市 SO_2 和 NO_2 浓度明显高于其余三县也反

映出伊宁市本地排放较高. 另外, 从图2中可以看出不同城市 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 的日均浓度变化也存在差异, 日变化趋势不同除受点位周边污染源影响外, 主要受气象条件的影响. 采样期间霍城县温度最高、湿度最低、风速最大的条件有利于污染扩散, 使得霍城县的颗粒物浓度低于其他城市; 察县位于河谷靠近伊犁河, 海拔最低、风速最小且湿度最高; 伊宁县温湿度处于中间水平, 海拔最高和降水量最大, 但其日均风速和风向变化较小, 扩散条件相对最差, 致使颗粒物累积. 伊宁市内3个点位(YNE、SWP和NG)的 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度的均值排序均为: $\text{YNE} \geq \text{SWP} > \text{NG}$, 主要与YNE点位距离主干道较近 ($< 100 \text{ m}$) 且受居民生活源影响较大有关.

2.1.2 WSIs 空间分布特征

伊犁河谷城市群 WSIs 在 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中的浓度分别介于 $5.55 \sim 6.77 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $9.85 \sim 10.75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中主要的 WSIs (表1中用FC表示), $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 $\rho(\text{FC})$ 分别为 $5.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $8.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别占

PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中 WSIs 的 90% 和 89%, 与乌鲁木齐 (89% 和 87%) 的研究结果相当^[28]. 这 4 种离子在 PM₁₀ 中浓度高低排序则为: Ca²⁺ [(3.58 ± 0.94) μg·m⁻³] > SO₄²⁻ [(3.47 ± 0.65) μg·m⁻³] > NO₃⁻ [(1.27 ± 0.39) μg·m⁻³] > NH₄⁺ [(1.07 ± 0.37) μg·m⁻³]. 在 PM_{2.5} 中浓度高低排序为: SO₄²⁻ [(2.98 ± 0.69) μg·m⁻³] > Ca²⁺ [(1.44 ± 0.56) μg·m⁻³] > NH₄⁺ [(0.83 ± 0.34) μg·m⁻³] > NO₃⁻ [(0.64 ± 0.32) μg·m⁻³]. 对比其他城市和区域发现, 北京^[29] 夏季 PM_{2.5} 以 NO₃⁻ 为主要离子组分, 而长三角^[9]、珠三角^[30] 和西安市^[31] 与本研究结果类似, 均以 SO₄²⁻ 为主. Ca²⁺ 为伊犁河谷核心城市占比次高的组分, 这与北京 (SO₄²⁻)、长三角 (NH₄⁺) 和珠三角 (NH₄⁺) 明显不同, 而与西安和西宁^[32] 类似; Ca²⁺ 主要来源于地表扬尘^[33], 这说明伊犁河谷核心区受到明显的扬尘源影响.

有研究表明粒子粒径越小越容易富集

WSIs^[34], 73.9%~94.8% 的 WSIs 分布在 PM_{2.5} 中. 表 1 给出了 6 点位 4 种主要离子在 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中的质量浓度比. 当比值大于 0.5 时, 说明该离子组分集中在 PM_{2.5} 中; 反之, 则集中在 PM_{2.5-10} 粗离子中. 4 种离子质量浓度比排序为: SO₄²⁻ (0.86) > NH₄⁺ (0.75) > NO₃⁻ (0.52) > Ca²⁺ (0.41), 可见 SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 主要存在于 PM_{2.5} 中, NO₃⁻ 在 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中平均分布, 而 Ca²⁺ 则主要存在于 PM₁₀ 中, 这与太原的研究结果一致^[35], 再次说明伊犁河谷夏季受到了明显的扬尘源影响. 察县 4 种离子质量浓度比均大于 0.5, 说明察县 WSIs 更集中在 PM_{2.5} 中, 这与该点位距离居民区较近, 受居民生活燃烧源和餐饮油烟源影响较大有关; 而伊宁县质量浓度比均较小, 说明该点位受扬尘源的影响更大. 伊宁市内 YNE 点位质量浓度比高于其他两个点位, 主要是该点位靠近 2 条主干道, 受机动车尾气排放的小粒径颗粒物影响较大所致.

表 1 6 点位大气颗粒物中主要离子浓度、占比和质量浓度比¹⁾

Table 1 Concentration, proportion, and mass concentration ratio of main ions in particulate matter at six sites

项目		CTV	HCE	YNCE	SWP	YNE	NG
PM ₁₀	$\rho(\text{PM}_{10})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	57 ± 14	49 ± 9	63 ± 15	65 ± 13	63 ± 15	52 ± 9
	$\rho(\text{WSIs})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	10.29 ± 1.31	9.85 ± 1.63	9.98 ± 1.78	11.50 ± 1.55	9.98 ± 1.78	10.78 ± 1.21
	$\rho(\text{NO}_3^-)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1.27 ± 0.34	1.07 ± 0.31	1.21 ± 0.38	1.63 ± 0.32	1.21 ± 0.38	1.27 ± 0.45
	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	3.25 ± 0.63	3.53 ± 0.78	3.52 ± 0.72	3.49 ± 0.61	3.52 ± 0.72	3.52 ± 0.53
	$\rho(\text{NH}_4^+)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1.01 ± 0.35	1.08 ± 0.31	0.96 ± 0.28	1.36 ± 0.52	0.96 ± 0.28	1.08 ± 0.34
	$\rho(\text{Ca}^{2+})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	3.80 ± 1.14	3.12 ± 0.56	3.44 ± 0.95	3.98 ± 1.16	3.44 ± 0.95	3.68 ± 0.72
	$\rho(\text{WSIs})/\rho(\text{PM}_{10})/\%$	17.9	20.1	15.8	17.7	15.8	20.6
	$\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{10})/\%$	2.2	2.2	1.9	2.5	1.9	2.4
	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{PM}_{10})/\%$	5.7	7.2	5.6	5.4	5.6	6.7
	$\rho(\text{NH}_4^+)/\rho(\text{PM}_{10})/\%$	1.8	2.2	1.5	2.1	1.5	2.1
	$\rho(\text{Ca}^{2+})/\rho(\text{PM}_{10})/\%$	6.6	6.4	5.4	6.1	5.4	7.0
	$\rho(\text{FC})/\rho(\text{PM}_{10})/\%$	16.2	17.9	14.4	16.1	14.4	18.2
PM _{2.5}	$\rho(\text{PM}_{2.5})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	23 ± 5	20 ± 2	20 ± 5	24 ± 3	27 ± 6	22 ± 4
	$\rho(\text{WSIs})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	6.77 ± 0.55	6.03 ± 1.25	5.55 ± 1.21	6.22 ± 1.74	7.99 ± 1.17	6.27 ± 0.99
	$\rho(\text{NO}_3^-)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.71 ± 0.3	0.52 ± 0.28	0.49 ± 0.18	0.72 ± 0.4	0.89 ± 0.37	0.53 ± 0.2
	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	2.81 ± 0.57	3.09 ± 0.84	2.82 ± 0.63	2.92 ± 0.83	3.23 ± 0.65	3.02 ± 0.66
	$\rho(\text{NH}_4^+)/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.8 ± 0.2	0.73 ± 0.35	0.64 ± 0.18	0.91 ± 0.33	1.19 ± 0.24	0.72 ± 0.39
	$\rho(\text{Ca}^{2+})/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1.84 ± 0.58	1.12 ± 0.29	1.15 ± 0.36	1.32 ± 0.48	1.91 ± 0.68	1.31 ± 0.36
	$\rho(\text{WSIs})/\rho(\text{PM}_{2.5})/\%$	29.7	29.6	28.3	25.5	29.2	28.3
	$\rho(\text{NO}_3^-)/\rho(\text{PM}_{2.5})/\%$	3.1	2.6	2.5	3.0	3.2	2.4
	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/\rho(\text{PM}_{2.5})/\%$	12.3	15.2	14.4	12.0	11.8	13.6
	$\rho(\text{NH}_4^+)/\rho(\text{PM}_{2.5})/\%$	3.5	3.6	3.2	3.7	4.4	3.2
	$\rho(\text{Ca}^{2+})/\rho(\text{PM}_{2.5})/\%$	8.1	5.5	5.9	5.4	7.0	5.9
	$\rho(\text{FC})/\rho(\text{PM}_{10})/\%$	27.0	26.8	26.0	24.1	26.4	25.1
$\rho(\text{PM}_{2.5})/\rho(\text{PM}_{10})$	NO ₃ ⁻	0.56	0.48	0.43	0.42	0.62	0.45
	SO ₄ ²⁻	0.87	0.87	0.81	0.84	0.90	0.85
	NH ₄ ⁺	0.82	0.64	0.68	0.68	0.86	0.64
	Ca ²⁺	0.51	0.36	0.35	0.33	0.56	0.36

1) $\rho(\text{FC})$ 为 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 和 Ca²⁺ 这 4 种离子浓度和

虽然 4 个城市 SO₂ 浓度水平存在明显差异, 但是 SO₄²⁻ 浓度接近, 针对这一现象, 对 4 个城市 SO₄²⁻ 进行相关性分析发现, 4 个城市 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中

SO₄²⁻ 的相关性均较好, 伊宁市与察县、霍城县和伊宁县 PM₁₀ 中 SO₄²⁻ 的相关性分别为 0.888、0.710 和 0.885 ($P < 0.01$); 伊宁市与察县、霍城县和伊宁县

PM_{2.5}中 SO₄²⁻ 的相关性分别为 0.939、0.885 和 0.744 ($P < 0.01$). 这表明了 4 个城市的 SO₄²⁻ 具有共同的来源,存在传输影响. 4 个城市 PM₁₀中 Ca²⁺ 均显著相关 ($R > 0.600$, $P < 0.01$),反映出整个区域扬尘源污染的问题. 综上可以看出伊犁河谷 SO₄²⁻ 和 Ca²⁺ 呈现出明显的区域性特征.

$n(\text{NO}_3^-)/n(\text{SO}_4^{2-})$ 常被用作判断移动源和固定源对大气污染的相对贡献强度,当比值大于 1 时,表明移动源大于固定源;反之,表明固定源贡献强于移动源^[36]. 本研究中 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{SO}_4^{2-})$ 均值分别为 0.78 和 0.76,表明伊犁河谷城市群受固定源的影响大于移动源. 伊犁河谷夏季 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{SO}_4^{2-})$ 高于郑州^[37] (0.65) 和兰州^[17] 夏季 PM_{2.5} 的比值 (0.31). 霍城县、察县、伊宁县和伊宁市 PM_{2.5} 中 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为 0.77、0.67、0.72 和 0.84, PM₁₀ 中的该比值分别为 0.75、0.64、0.68 和 0.82,与各城市机动车保有量大小顺序一致.

2.2 二次转化分析

当 SOR 和 NOR 均 > 0.10 时,表明 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 发生了二次转化^[38]. 伊犁河谷城市群夏季 NOR 在 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中分别为 0.03 ~ 0.10 和 0.03 ~ 0.16,除察县 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中 NOR 略高于 0.10 外,其余城市 NOR 均小于 0.10,这说明伊犁河谷 NO₃⁻ 的二次转化并不明显. 借助 NO₃⁻ 分配比^[39] [$\varepsilon(\text{NO}_3^-) = n(\text{NO}_3^-)/n(\text{NO}_2 + \text{NO}_3^-)$] 进一步分析

NO₃⁻ 的气粒转化情况,4 个城市 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中 $\varepsilon(\text{NO}_3^-)$ 分别介于 0.10 ~ 0.28 和 0.07 ~ 0.21,这表明夏季伊犁河谷城市群硝酸盐主要由颗粒态向气态转化,从而导致夏季 NO₃⁻ 浓度低. 这一现象主要与夏季气温较高有关,气温高时 NH₄NO₃ 易分解成气态的 HNO₃ 和 NH₃^[40].

察县、霍城县、伊宁县和伊宁市 PM_{2.5} 中 SOR 分别为 0.41、0.29、0.35 和 0.21; 4 个城市 PM₁₀ 中 SOR 分别为 0.44、0.32、0.40 和 0.23. 伊犁河谷 SO₄²⁻ 的二次转化明显高于 NO₃⁻; 分城市来看,察县 SO₄²⁻ 的二次转化程度最高,其次是伊宁县,伊宁市的二次转化最低. 有研究表明^[41,42], RH、 T 、O₃ 和 SO₂ 的浓度会影响 SO₄²⁻ 的二次转化, RH 和 O₃ 分别被作为非均相反应和光化学反应的指标. 本研究利用 SOR 与 RH、 T 、O₃ 和 SO₂ 之间的多元回归方程进一步探究各因素的影响作用和影响程度.

从表 2 中可知,CTV 点位受 RH 影响最高,采样期间察县 RH 高于其他县市,较高 RH 易促进 SO₄²⁻ 非均相转化,表明 CTV 点位 SO₄²⁻ 主要由非均相反应生成; YNCE 点位受 O₃ 影响最高,伊宁县 O₃ 浓度明显高于其他县市,表明 YNCE 点位 SO₄²⁻ 主要由均相反应产生. HCE 点位受 4 种因素的影响程度均小于 CTV 和 YNCE,表明 HCE 可能受到两种反应机制共同影响. 伊宁市 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中 SO₄²⁻ 的形成机制总体上以非均相反应为主,其中 PM₁₀ 中 YNE 点位受 RH 影响较小.

表 2 6 点位 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中各因素与 SOR 多元线性回归系数

Table 2 Multiple linear regression coefficients between SOR and all factors in PM₁₀ and PM_{2.5} at six sites

点位	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	T	RH	O ₃	SO ₂	T	RH	O ₃	SO ₂
HCE	-0.26	0.13	-0.54	-0.21	-0.20	0.12	-0.21	-0.12
CTV	0.55	1.24	0.80	0.22	0.34	0.88	0.59	0.04
YNCE	-0.75	-0.21	0.95	0.18	-0.64	-0.18	0.73	-0.02
YNE	-0.78	-0.03	-0.30	0.15	-0.02	0.51	0.35	-0.33
SWP	0.51	0.72	0.35	-0.87	0.55	0.84	0.35	-0.75
NG	0.73	1.20	-0.13	-0.32	0.80	1.15	-0.44	0.17

4 个城市 SO₄²⁻ 浓度相当,然而周边三县 SOR 明显高于伊宁市. 一方面,察县 RH 最高,伊宁县大气氧化性较强,高 RH 易促进硫酸盐的非均相转化,氧化性强易促进硫酸盐的均相转化;另外,霍城县颗粒物浓度较低,本地源排放较小,远离伊宁市,受区域传输影响相对较大^[12],部分硫酸盐可能来自传输过程中的二次转化,导致其 SOR 高于伊宁市. 另一方面,SO₄²⁻ 浓度与大气中 SO₂ 浓度有直接关系,周边三县的 $\rho(\text{SO}_2)$ ($3.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 明显低于伊宁市 ($9.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),而 SO₂ 主要来源于化石燃料的燃烧,表明伊宁市受本地一次排放影响更为明显.

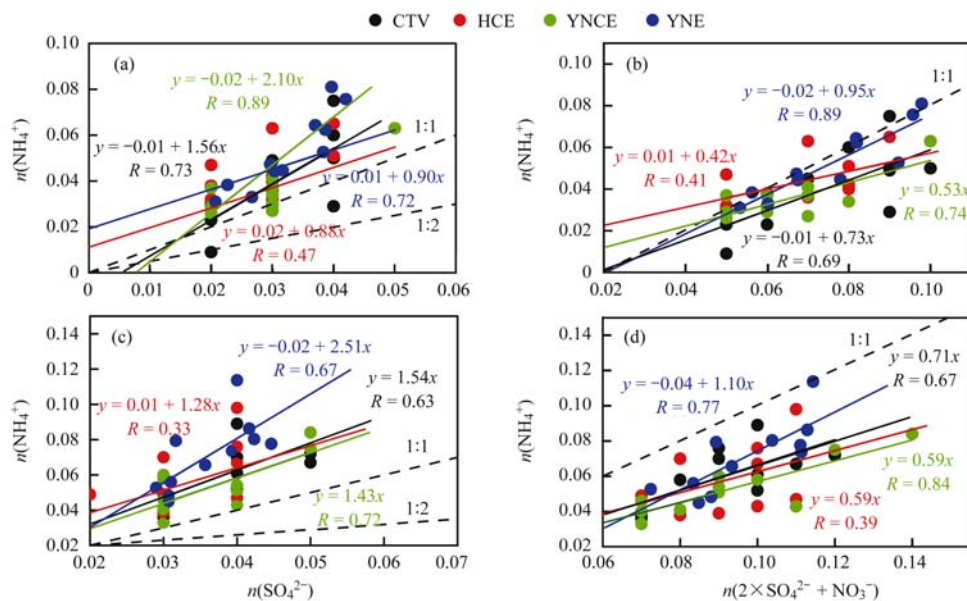
2.3 主要离子相关性和存在形式

大气颗粒物中,二次组分一般以 (NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃ 和 NH₄Cl 的形式存在, NH₄⁺ 优先与 SO₄²⁻ 结合生成 (NH₄)₂SO₄ 或者 NH₄HSO₄, 剩余的 NH₄⁺ 再与 NO₃⁻ 和 Cl⁻ 结合. Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 是扬尘源的标志物^[43], Cl⁻ 的来源较为复杂,主要包括生物质燃烧、化石燃料燃烧和海盐传输^[44]. 各种离子之间的相关性一方面反映了大气气溶胶的结合方式,另一方面也大致反映了其来源. 对离子组分间的相关性进行分析发现,6 点位 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中 SO₄²⁻ 与 NH₄⁺

之间均存在良好的正相关关系; 除 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NG 点位和 PM_{10} 中 CTV 点位外, 其余点位 NO_3^- 与 NH_4^+ 之间均呈现正相关关系; $\text{PM}_{2.5}$ 中 Cl^- 与 NH_4^+ 之间均不相关, YNE (0.64)、NG (0.25) 和 CTV (0.34) 点位 PM_{10} 中的 Cl^- 与 NH_4^+ 则呈现出较为明显的正相关关系. 这表明, 伊犁河谷大气颗粒物中 NH_4^+ 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式存在, 部分点位 NH_4^+ 还以 NH_4NO_3 形式存在; 此外, 个别点位 PM_{10} 中 NH_4^+ 与 Cl^- 以 NH_4Cl 的形式结合. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中

均呈现出明显正相关关系 ($R = 0.56$ 和 0.51 , $P < 0.01$), 说明主要来自扬尘源.

有研究证实^[45,46], 当 $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{SO}_4^{2-})$ 大于 2 时, SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 全部转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 而比值介于 1~2 之间时, 两者以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 两种形式存在. 本研究分别绘制了 4 个城市 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 $n(\text{NH}_4^+)$ 与 $n(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $n(\text{NH}_4^+)$ 与 $n(2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 的散点图 (图 3), 以进一步分析 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 之间的结合方式.



(a) 和 (b) 为 $\text{PM}_{2.5}$, (c) 和 (d) 为 PM_{10}

图 3 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 $n(\text{NH}_4^+)$ 和 $n(\text{SO}_4^{2-})$ 与 $n(\text{NH}_4^+)$ 和 $n(2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 的散点图

Fig. 3 Scatter plots of $n(\text{NH}_4^+)$ and $n(\text{SO}_4^{2-})$, $n(\text{NH}_4^+)$ and $n(2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10}

各城市 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 $n(\text{NH}_4^+)$ 与 $n(\text{SO}_4^{2-})$ 拟合斜率分别为: 1.56 和 1.54 (察县)、0.88 和 1.28 (霍城县)、2.10 和 1.43 (伊宁县)、0.90 和 2.51 (伊宁市), 均呈现出正相关关系 [图 3 (a) 和 3 (c)], 这表明 4 个城市 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中的 NH_4^+ 中和 SO_4^{2-} 生成了 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 且散点落在 1:2 线以上, 这表明 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 反应后还有富余. 进一步分析 $n(\text{NH}_4^+)$ 和 $n(2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 的相关性发现 [图 3 (b) 和 3 (d)], $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中的大部分散点落在 1:1 线以下, 这可能是由于夏季 NH_4NO_3 易分解、不稳定造成; PM_{10} 中少量散点落在 1:1 以上, 这表明 PM_{10} 中有少量的 NH_4^+ 和 NO_3^- 结合生成了 NH_4NO_3 .

对比 4 个城市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SNA 的存在形式发现不同城市存在差异, 图 3 中 $n(\text{NH}_4^+)$ 与 $n(\text{SO}_4^{2-})$ 相关性显示, 伊宁县 NH_4^+ 完全被 SO_4^{2-} 中和生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 察县主要生成了 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 霍城县和伊宁市更易于形成

$(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$; $n(\text{NH}_4^+)$ 与 $n(2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 的相关性显示出 4 个城市 NH_4^+ 不足并未生成 NH_4NO_3 . PM_{10} 中的存在形式分布特征分别为: 伊宁市 NH_4^+ 完全中和形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 周边三县则更易形成 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 而仅有伊宁市 NH_4^+ 盈余, 进一步形成了 NH_4NO_3 .

综上所述显示, SNA 的主要存在形式为 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 , 而 NH_4^+ 与 Cl^- 之间的正相关性表明二者拥有相同来源. 4 个城市 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中 $n(\text{NH}_4^+)$ 与 $n(2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 之间的斜率大小排序为: 伊宁市 > 察县 > 伊宁县 > 霍城县, 其中 $\text{PM}_{2.5}$ 中均未形成 NH_4NO_3 , 而 PM_{10} 中仅有伊宁市形成 NH_4NO_3 , 这主要与伊宁市 NO_3^- 前体物浓度较高有关.

3 结论

(1) 城市间颗粒物分布特征不同, 伊宁市高 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ ($25 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 主要是受本地工业源贡献;

伊宁县高 $\rho(\text{PM}_{10})$ ($63 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 主要与其受扬尘源的影响较大及扩散条件较差的山地环境有关; 而霍城县良好的扩散条件使其 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ ($20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 $\rho(\text{PM}_{10})$ ($49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 均为最低。

(2) SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 为 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中主要的 4 种离子, 其中 4 个城市 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 浓度均较为接近, 且城市间相关性明显, 说明伊犁河谷 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 呈现区域性污染特征, 周边三县 SO_4^{2-} 受到明显的自伊宁市传输影响。因此, 后续管控需要加强伊宁市燃煤源的管控, 另外 4 个城市均需要加强道路扬尘和建筑扬尘的管控。

(3) SOR 与各因素之间相关性表明, 伊宁县 SO_4^{2-} 主要受高 O_3 浓度影响均相反应形成, 察县和伊宁市 SO_4^{2-} 主要受 RH 影响非均相反应形成, 霍城县则由非均相和均相反应共同形成。

(4) 离子间相关性结果显示 NH_4^+ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 的形式存在, 伊宁市高 NO_2 利于 NH_4NO_3 的形成; 部分点位 PM_{10} 中部分铵盐主要以 NH_4Cl 形式存在。

参考文献:

- [1] Yao L Q, Kong S F, Zheng H, *et al.* Co-benefits of reducing $\text{PM}_{2.5}$ and improving visibility by COVID-19 lockdown in Wuhan [J]. *npj Climate and Atmospheric Science*, 2021, **4**(1), doi: 10.1038/s41612-021-00195-6.
- [2] Kinney P L. Interactions of climate change, air pollution, and human health [J]. *Current Environmental Health Reports*, 2018, **5**(1): 179-186.
- [3] Pang N N, Gao J, Che F, *et al.* Cause of $\text{PM}_{2.5}$ pollution during the 2016-2017 heating season in Beijing, Tianjin, and Langfang, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **95**: 201-209.
- [4] Li G X, Huang J, Wang J W, *et al.* Long-term exposure to ambient $\text{PM}_{2.5}$ and increased risk of CKD prevalence in China [J]. *Journal of the American Society of Nephrology*, 2021, **32**(2): 448-458.
- [5] Scotto F, Bacco D, Lasagni S, *et al.* A multi-year source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ at multiple sites in the southern Po Valley (Italy) [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021, **12**(11), doi: 10.1016/j.apr.2021.101192.
- [6] Fu X X, Wang X M, Hu Q H, *et al.* Changes in visibility with $\text{PM}_{2.5}$ composition and relative humidity at a background site in the Pearl River Delta region [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **40**: 10-19.
- [7] Goudarzi G, Shirmardi M, Naimabadi A, *et al.* Chemical and organic characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ particles and their in-vitro cytotoxic effects on lung cells: the Middle East dust storms in Ahvaz, Iran [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **655**: 434-445.
- [8] Srivastava D, Xu J S, Vu T V, *et al.* Insight into $\text{PM}_{2.5}$ sources by applying positive matrix factorization (PMF) at urban and rural sites of Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, **21**(19): 14703-14724.
- [9] Yang H M, Wang J F, Chen H D, *et al.* Chemical characteristics, sources and evolution processes of fine particles in Lin'an, Yangtze River Delta, China [J]. *Chemosphere*, 2020, **254**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126851.
- [10] Yan F H, Chen W H, Jia S G, *et al.* Stabilization for the secondary species contribution to $\text{PM}_{2.5}$ in the Pearl River Delta (PRD) over the past decade, China: a meta-analysis [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **242**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117817.
- [11] Liu H B, Talifu D, Ding X, *et al.* Particles liquid water and acidity determine formation of secondary inorganic ions in Urumqi, NW China [J]. *Atmospheric Research*, 2021, **260**, doi: 10.1016/j.atmosres.2021.105622.
- [12] Huang X J, Liu Z R, Liu J Y, *et al.* Chemical characterization and source identification of $\text{PM}_{2.5}$ at multiple sites in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, **17**(21): 12941-12962.
- [13] 宓科娜, 庄汝龙, 梁龙武, 等. 长三角 $\text{PM}_{2.5}$ 时空格局演变与特征——基于 2013-2016 年实时监测数据 [J]. *地理研究*, 2018, **37**(8): 1641-1654.
Mi K N, Zhuang R L, Liang L W, *et al.* Spatio-temporal evolution and characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in the Yangtze River Delta based on real-time monitoring data during 2013-2016 [J]. *Geographical Research*, 2018, **37**(8): 1641-1654.
- [14] 郭振东. 长三角冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 组分时空分布特征及其来源解析 [D]. 南京: 南京信息工程大学, 2019.
- [15] Wang H L, An J L, Cheng M T, *et al.* One year online measurements of water-soluble ions at the industrially polluted town of Nanjing, China: sources, seasonal and diurnal variations [J]. *Chemosphere*, 2016, **148**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.066.
- [16] 吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 等. 杭州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(7): 2656-2666.
Wu D, Lin S L, Yang H Q, *et al.* Pollution characteristics and light extinction contribution of water-soluble ions of $\text{PM}_{2.5}$ in Hangzhou [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(7): 2656-2666.
- [17] Qiu X H, Duan L, Gao J, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ in different functional areas of Lanzhou, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **40**: 75-83.
- [18] Li L L, Li J, Yu R C. Characteristics of summer regional rainfall events over Ili River Valley in Northwest China [J]. *Atmospheric Research*, 2020, **243**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.104996.
- [19] 辜天军. 伊宁市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 时空变化特征 [J]. *科技资讯*, 2021, **19**(19): 81-83.
Gu T J. Temporal and spatial variation characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} in winter in Yining City [J]. *Science & Technology Information*, 2021, **19**(19): 81-83.
- [20] 新疆维吾尔自治区生态环境状况公报 [EB/OL]. http://sthjt.xinjiang.gov.cn/xjepd/hjzkgb/common_list.shtml, 2022-02-08.
- [21] 秦艳, 施介宽, 张志宗. 典型气象日方法在大气环境影响评价中的应用 [J]. *东华大学学报 (自然科学版)*, 2006, **32**(1): 64-68.
Qin Y, Shi J K, Zhang Z Z. The application of typical weather day in atmospheric environmental impact assessment [J]. *Journal of Donghua University (Natural Science Edition)*, 2006, **32**(1): 64-68.
- [22] Ren C H, Huang X, Wang Z L, *et al.* Nonlinear response of nitrate to NO_x reduction in China during the COVID-19 pandemic [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **264**, doi: 10.1016/j.

- atmosenv. 2021. 118715.
- [23] Gao X Y, Zhong C, Tang M J, *et al.* Key factors determining heterogeneous uptake kinetics of NO_2 onto alumina: implication for the linkage between laboratory work and modeling study[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2021, **126** (19), doi: 10.1029/2021JD034694.
- [24] Huang X J, Zhang J K, Zhang W, *et al.* Atmospheric ammonia and its effect on $\text{PM}_{2.5}$ pollution in urban Chengdu, Sichuan Basin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **291**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118195.
- [25] Huang X J, Liu Z R, Zhang J K, *et al.* Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **168**: 70-79.
- [26] Yao Q, Liu Z R, Han S Q, *et al.* Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions in a coast megacity of North China Plain [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27** (21): 26750-26762.
- [27] 汪蕊, 丁建丽, 马雯, 等. 基于 PSCF 与 CWT 模型的乌鲁木齐市大气颗粒物源区分析[J]. *环境科学学报*, 2021, **41** (8): 3033-3042.
- Wang R, Ding J L, Ma W, *et al.* Analysis of atmospheric particulates source in Urumqi based on PSCF and CWT models [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41** (8): 3033-3042.
- [28] 魏明娜, 谢海燕, 邓文叶, 等. 乌鲁木齐市采暖期与非采暖期大气 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性离子特征分析[J]. *安全与环境学报*, 2017, **17** (5): 1986-1991.
- Wei M N, Xie H Y, Deng W Y, *et al.* Water-soluble ions pollution characteristics of the atmospheric particles ($\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10}) in Urumqi during the heating and non-heating periods [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, **17** (5): 1986-1991.
- [29] Su J, Zhao P S, Ding J, *et al.* Insights into measurements of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ and their gaseous precursors in Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, **102**: 123-137.
- [30] Huang X F, Zou B B, He L Y, *et al.* Exploration of $\text{PM}_{2.5}$ sources on the regional scale in the pearl river delta based on ME-2 modeling [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18** (16): 11563-11580.
- [31] 黄含含, 王羽琴, 李升苹, 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.
- [32] Hu X F, Yin Y Z, Duan L, *et al.* Temporal and spatial variation of $\text{PM}_{2.5}$ in Xining, Northeast of the Qinghai-Xizang (Tibet) Plateau [J]. *Atmosphere*, 2020, **11** (9), doi: 10.3390/atmos11090953.
- [33] Liu J, Wu D, Fan S J, *et al.* A one-year, on-line, multi-site observational study on water-soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ over the Pearl River Delta region, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **601-602**: 1720-1732.
- [34] 刀谱, 张霖琳, 王超, 等. 京津冀冬季与夏季 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 及其水溶性离子组分区域性污染特征分析[J]. *环境化学*, 2015, **34** (1): 60-69.
- Dao X, Zhang L L, Wang C, *et al.* Characteristics of mass and ionic compounds of atmospheric particles in winter and summer of Beijing-Tianjin-Hebei area, China [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34** (1): 60-69.
- [35] 王璐, 温天雪, 苗红妍, 等. 太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征[J]. *环境科学*, 2016, **37** (9): 3249-3257.
- Wang L, Wen T X, Miao H Y, *et al.* Concentrations and size distributions of water-soluble inorganic ions in aerosol particles in Taiyuan, Shanxi [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (9): 3249-3257.
- [36] 李佳琪, 张军科, 董贵明, 等. 《大气污染防治行动计划》后期成都大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子特征[J]. *环境科学*, 2021, **42** (12): 5616-5623.
- Li J Q, Zhang J K, Dong G M, *et al.* Characterization of water-soluble inorganic ions in atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ in Chengdu during the later stage of the air pollution prevention and control action plan [J]. *Environmental Science*, 2021, **42** (12): 5616-5623.
- [37] 陈慕白, 袁明浩, 林秋菊, 等. 郑州市 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ components in Zhengzhou City [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2020, **36** (4): 61-68.
- [38] 张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 等. 盘锦市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ during winter in Panjin [J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (6): 2521-2527.
- [39] Zhang Z Y, Cao L, Liang Y, *et al.* Importance of NO_3 radical in particulate nitrate formation in a southeast Chinese urban city: New constraints by $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ space of NO_3^- [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, **253**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2021.118387.
- [40] Wang X Q, Wei W, Cheng S Y, *et al.* Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ and SNA components and meteorological factors impact on air pollution through 2013-2017 in Beijing, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, **10** (6): 1976-1984.
- [41] Ma P K, Quan J N, Jia X C, *et al.* Effects of ozone and relative humidity in secondary inorganic aerosol formation during haze events in Beijing, China [J]. *Atmospheric Research*, 2021, **264**, doi: 10.1016/j.atmosres.2021.105855.
- [42] Liu Y C, Feng Z M, Zheng F X, *et al.* Ammonium nitrate promotes sulfate formation through uptake kinetic regime [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, **21** (17): 13269-13286.
- [43] 操文祥, 陈楠, 田一平, 等. 武汉地区秋冬季清洁与重污染过程的水溶性离子特征研究[J]. *环境科学学报*, 2017, **37** (1): 82-88.
- Cao W X, Chen N, Tian Y P, *et al.* Characteristic analysis of water-soluble ions during clean and heavy pollution processes in autumn and winter in Wuhan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37** (1): 82-88.
- [44] Xie Y J, Lu H B, Yi A J, *et al.* Characterization and source analysis of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ at a background site in Central China [J]. *Atmospheric Research*, 2020, **239**, doi: 10.1016/j.atmosres.2020.104881.
- [45] Huang X J, Zhang J K, Luo B, *et al.* Water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ during spring haze and dust periods in Chengdu, China: Variations, nitrate formation and potential source areas [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **243**: 1740-1749.
- [46] Ukhov A, Mostamandi S, Krotkov N, *et al.* Study of SO_2 pollution in the Middle East using MERRA-2, CAMS data assimilation products, and high-resolution WRF-Chem simulations [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2020, **125** (6), doi: 10.1029/2019JD031993.

CONTENTS

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management	WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, <i>et al.</i> (4801)
Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment	WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, <i>et al.</i> (4810)
Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters	YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822)
Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring	LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835)
Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water	BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, <i>et al.</i> (4845)
Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean; Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University	 HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, <i>et al.</i> (4858)
Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review	 LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869)
Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils	WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, <i>et al.</i> (4876)
Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China	SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, <i>et al.</i> (4888)
Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China	CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020	LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (4914)
Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary	CHENG Hong, CHEN Rong (4924)
Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach	YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (4931)
Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay	QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, <i>et al.</i> (4939)
Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province	 YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, <i>et al.</i> (4950)
Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen	PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, <i>et al.</i> (4961)
Adsorption of Mn ²⁺ by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters	ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (4971)
Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS	XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, <i>et al.</i> (4982)
Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes	XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, <i>et al.</i> (4992)
Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019	FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, <i>et al.</i> (5000)
Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley	 CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, <i>et al.</i> (5009)
Difference in PM _{2.5} Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas	QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (5018)
Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Northern Suburbs of Nanjing	FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (5030)
Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China	SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i> (5040)
Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed	CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, <i>et al.</i> (5053)
Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season	 LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, <i>et al.</i> (5064)
Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau	LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (5073)
Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope	 ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, <i>et al.</i> (5084)
Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir	HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (5096)
Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation	WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, <i>et al.</i> (5106)
Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems	 ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, <i>et al.</i> (5115)
Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions	 DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, <i>et al.</i> (5123)
Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis	 TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis	 LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, <i>et al.</i> (5140)
Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China	 SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, <i>et al.</i> (5149)
Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N ₂ O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions	TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, <i>et al.</i> (5159)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis	LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, <i>et al.</i> (5169)
Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model	 GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, <i>et al.</i> (5180)
Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS	ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5192)
Effect of Aging on Stabilization of Cd ²⁺ Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area	WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, <i>et al.</i> (5205)
Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils	 LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, <i>et al.</i> (5214)
Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil	ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, <i>et al.</i> (5224)
Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of <i>Brassica campestris</i> L.	SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, <i>et al.</i> (5234)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing	FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, <i>et al.</i> (5244)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios	 HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, <i>et al.</i> (5253)
Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, <i>et al.</i> (5263)
Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity	CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, <i>et al.</i> (5274)
Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes	SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (5286)
Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction	 LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, <i>et al.</i> (5294)
Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China	HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, <i>et al.</i> (5305)
Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the "2 + 26" Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings	 YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (5315)
Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China	LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, <i>et al.</i> (5326)