

目 次

基于时间序列分解的京津冀区域PM _{2.5} 和O ₃ 空间分布特征	姚青, 丁净, 杨旭, 蔡子颖, 韩素芹	(2487)
基于随机森林的北京城区臭氧敏感性分析	周红, 王鸣, 柴文轩, 赵昕	(2497)
基于随机森林模型的四川盆地臭氧污染预测	杨晓彤, 康平, 王安怡, 臧增亮, 刘浪	(2507)
海口市臭氧浓度统计预报模型的构建与效果评估	符传博, 林建兴, 唐家翔, 丹利	(2516)
京津冀地区2015~2020年臭氧浓度时空分布特征及其健康效益评估	高冉, 李琴, 车飞, 张艳平, 祖永刚, 刘芬	(2525)
2022年北京市城区PM _{2.5} 水溶性离子含量及其变化特征	陈圆圆, 崔迪, 赵泽熙, 常森, 景宽, 沈秀娥, 刘保献	(2537)
郑州市冬春季PM _{2.5} 中金属元素污染特征、来源及健康风险评估	陶杰, 闫慧姣, 徐艺斐, 荆海涛	(2548)
淄博市供暖前后PM _{2.5} 中多环芳烃及其衍生物污染特征、来源及健康风险	孙港立, 吴丽萍, 徐勃, 高玉宗, 赵雪艳, 姬亚芹, 杨文	(2558)
西安市采暖季过渡期高时间分辨率细颗粒物组分特征及来源解析	李萌津, 张勇, 张倩, 田杰, 李丽, 刘卉昆, 冉伟康, 王启元	(2571)
天津冬季两个典型污染过程高浓度无机气溶胶成因及来源分析	卢苗苗, 韩素芹, 刘可欣, 唐晓, 孔磊, 丁净, 樊文雁, 王自发	(2581)
基于空间尺度效应的山东省PM _{2.5} 浓度时空变化及空间分异地理探测	徐勇, 韦梦新, 邹滨, 郭振东, 李沈鑫	(2596)
我国典型化工行业VOCs排放特征及其对臭氧生成潜势	武婷, 崔焱文, 肖威德, 翟增秀, 韩萌	(2613)
廊坊秋季大气污染过程中VOCs二次气溶胶生成潜势及来源分析	张敬巧, 刘铮, 丁文文, 朱瑶, 曹婷, 凌德印, 王淑兰, 王宏亮	(2622)
景观格局对河流水质影响的尺度效应Meta分析	王玉仓, 杜晶晶, 张禹, 吴昊, 胡敏敏, 陈丁江	(2631)
白洋淀夏季汛期入淀河流水体溶解性有机物的光谱特征及来源	孟佳靖, 宴红, 陈哲, 周石磊, 底怡玲, 武辰彬, 王晨光, 张家丰, 崔建升	(2640)
北京市丰台区永定河以东浅层地下水水化学演变规律及成因分析	胡昱欣, 周瑞静, 宋炜, 杨全合, 王鑫茹	(2651)
庐庐断裂带(安徽段)浅层地下水水化学特征、控制因素及水质评价	刘海, 魏伟, 宋阳, 徐洁, 管政亭, 黄健敏, 赵国红	(2665)
农药施用对兴凯湖水中农药残留的影响及其风险评价	王蔚青, 徐雄, 刘权震, 林利华, 吕婧, 王东红	(2678)
黄河兰州段河岸带土壤中微生物与耐药基因的赋存特征	韦程宸, 魏枫沂, 夏慧, 黄魁	(2686)
基于多源数据的巢湖蓝藻水华时空分布及驱动因素分析	金晓龙, 邓学良, 戴睿, 徐倩倩, 吴月, 范裕祥	(2694)
再生水构建水环境中沉水植物附着细菌群落特征	贺赞, 李雪梅, 李宏权, 魏琳琳, 姜春晖, 姜大伟, 李魁晚	(2707)
水位波动和植被恢复对三峡水库消落带土壤原核微生物群落结构的交互影响	梅渝, 黄平, 王鹏, 朱凯	(2715)
银川市典型湖泊沉积物细菌群落结构及其对重金属的响应关系	蒙俊杰, 刘双羽, 邱小琼, 周娟娟	(2727)
热水解时间对污泥厌氧消化系统微生物群落结构影响分析	张含, 张涵, 王佳伟, 高金华, 文洋, 李相昆, 任征然	(2741)
市政污水中吗啡来源辨析	邵雪婷, 赵悦彤, 蒋冰, 裴伟, 李彦莹, 谭冬芹, 王德高	(2748)
滦河流域生态环境动态遥感评价	李艳翠, 袁金国, 刘博涵, 郭豪	(2757)
黄河流域生态系统服务价值时空演化及影响因素	王奕洪, 孙学堂	(2767)
基于贝叶斯网络的生态系统服务权衡协同关系强度及其空间格局优化:以汾河流域为例	蔡进, 危小建, 江平, 梁玉琦	(2780)
贵州高原典型喀斯特县域生境质量时空演变及定量归因	李月, 冯霞, 吴路华, 罗光杰, 罗红芬	(2793)
2000~2021年黄土高原生态分区NEP时空变化及其驱动因子	周怡婷, 严俊霞, 刘菊, 王瑛	(2806)
基于SSP-RCP情景的黄土高原土地变化模拟及草原碳储量	崔伟, 董燕, 张露尹, 王荣臻	(2817)
京津冀城市群建设用地扩张多情景模拟及其对生态系统碳储量的影响	武爱彬, 陈辅国, 赵艳霞, 秦彦杰, 刘欣, 郭小平	(2828)
西南岩溶区土地利用变化对团聚体稳定性及其有机碳的影响	江可, 贾亚男, 杨琰, 陈坚淇, 禹朴家	(2840)
不同土地利用方式下土壤有机质分子组成变化的整合分析	黄世威, 赵一锴, 朱馨雨, 刘贺雷, 刘姣姣, 陈稍, 陈佳永, 张阿凤	(2848)
基于改进麻雀搜索算法优化BP神经网络的土壤有机质空间分布预测	胡志瑞, 赵万伏, 宋根先, 王芳, 林妍敏	(2859)
不同有机物料施用对菜地磷累积和转化的影响	孙凯, 崔玉涛, 李顺晋, 魏冰丽, 王媛, 杨宏博, 王孝忠, 张伟	(2871)
集约化柑橘种植抑制土壤磷循环微生物活性	周连吴, 曾全超, 梅唐英泽, 汪明霞, 谭文峰	(2881)
控释掺混肥对麦玉米轮作体系作物产量和温室气体排放的影响	高玮, 王学霞, 谢建治, 陈延华, 倪小会, 王甲辰, 董艳芳, 李子双, 曹兵	(2891)
生物炭对黄绵土中NO ₃ -N运移过程影响及模拟	白一茹, 刘旭, 张钰涵, 张睿媛, 马艳, 王幼奇	(2905)
中国农田土壤重金属污染分析与评价	杨雳, 白宗旭, 薄文浩, 林静, 杨俱佳, 陈涛	(2913)
城市土壤和地表灰尘重金属污染研究进展与展望	王晓雨, 刘恩峰, 杨祥梦, 王碧莲, 林锦阔, 颜梦霞, 毕世杰	(2926)
场地重金属污染土壤固化及MICP技术研究进展	陈玥如, 高文艳, 陈虹任, 薛生国, 吴川	(2939)
黄河流域山东段近河道煤矿区土壤重金属污染特征及源解析	戴文婷, 张晖, 吴霞, 钟鸣, 段桂兰, 董霁红, 张培培, 樊洪明	(2952)
拒马河流域河流沉积物与土壤重金属含量及风险评价	韩双宝, 袁磊, 张秋霞, 郑焰, 李甫成	(2962)
银川市黄河滩区土壤重金属污染特征、生态风险评估及来源解析	于路加, 马海军, 王翠平	(2971)
基于源导向和蒙特卡罗模型的广东省某城市土壤重金属健康风险评估	陈莲, 邹子航, 张培珍, 王雨茜, 王振江, 林森, 唐翠明, 罗国庆, 钟建武, 李智毅, 王圆	(2983)
西南典型碳酸盐岩高地背景区农田重金属化学形态、影响因素及回归模型	唐瑞玲, 徐进力, 刘彬, 杜雪苗, 顾雪, 于林松, 毕婧	(2995)
贵州省水田土壤-水稻Hg含量特征与安全种植区划	韦美溜, 周浪, 黄燕玲, 庞瑞, 王佛鹏, 宋波	(3005)
柠檬酸辅助甜高粱对南方典型母质土壤的镉修复效应	刘梦宇, 罗绪锋, 辜娇峰, 易轩韬, 周航, 曾鹏, 廖柏寒	(3016)
改性酒糟生物炭对紫色土壤镉形态及水稻吸收镉的影响	肖乃川, 王子芳, 杨文娜, 谢永红, 代文才, 高明	(3027)
生物炭对四环素和铜复合污染土壤生菜生长及污染物累积的影响	郑晨格, 裴欢欢, 张亚珊, 李嘉欣, 刘奋武, 乔星星, 秦俊梅	(3037)
基于Meta分析的蚯蚓堆肥对堆肥质量和重金属的影响效应	姜继韶, 侯睿, 崔慧林, 闫广轩, 刘栋	(3047)
微塑料对土壤N ₂ O排放及氮素转化的影响研究进展	刘一戈, 杨安琪, 陈舒欣, 牛英奕, 卢瑛, 李博	(3059)
土地利用对洱海罗时江小流域土壤微塑料污染的影响	戴柳云, 侯磊, 王化, 符立松, 王艳霞, 李晓琳, 王万宾, 梁启斌	(3069)
养殖海湾淤泥质海岸沉积物微塑料污染特征	宋可心, 贺金成, 李昌文, 解思琦, 刘宝堃, 黄伟, 冯志华	(3078)
聚乙烷微塑料对盐渍化土壤微生物群落的影响	李志超, 李哲, 李嘉晨, 屈忠义, 杨文焕, 李卫平	(3088)
鄱阳湖候鸟栖息地微塑料表面细菌群落结构特征与生态风险预测	俞锦丽, 赵俊凯, 罗思琦, 朱颖婷, 张文慧, 胡启武, 刘淑丽	(3098)
粤闽浙沿海重点城市道路交通节能减排路径	徐艺诺, 翁大维, 王硕, 胡喜生, 王占永, 张园园, 张兰怡	(3107)
电动重卡替代柴油重卡的全生命周期碳减排效益分析	徐圆圆, 龚德鸿, 黄正光, 杨浪	(3119)

2022年北京市城区PM_{2.5}水溶性离子含量及其变化特征

陈圆圆, 崔迪, 赵泽熙, 常森, 景宽, 沈秀娥, 刘保献*

(北京市生态环境监测中心, 大气颗粒物监测技术北京市重点实验室, 北京 100048)

摘要: 为探究北京市大气细颗粒物(PM_{2.5})水溶性离子含量及其变化特征, 有针对性地提出污染防治方案, 对2022年全年PM_{2.5}水溶性离子、气态前体物(SO₂、NO₂)和气象因素(温度、RH)进行分析测定. 结果表明, 北京市城区PM_{2.5}中占比最高的水溶性离子为NO₃⁻、NH₄⁺和SO₄²⁻, 占PM_{2.5}的52.7%, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ (33.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和 $\rho(\text{SNA})$ (18.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)低于历史研究结果, 但SNA占比(52.7%)、SOR(0.45)和NOR(0.15)高于历史研究结果, 体现出北京市细颗粒物污染得到明显改善, 但仍具有较强的二次污染特征. NO₃⁻/SO₄²⁻为2.2, 高于历史及附近省市研究结果, 反映出移动源的影响不断扩大. 从季节变化上看, PM_{2.5}呈现秋高夏低的变化特征, 秋、春、冬这3个季节NO₃⁻的占比最高, 夏季SO₄²⁻占比最高, 而NH₄⁺在各季节占比变化不大. NOR与SOR的季节变化规律几乎相反, 反映出二者的转化形成因素存在差异. 北京城区SNA的主要存在形式为NH₄NO₃和(NH₄)₂SO₄, 其中冬季阴阳离子中和度最高, 夏季阳离子NH₄⁺稍显不足, 而春秋两季NH₄⁺处于过量状态, 北京城区为富氨环境. 从污染级别看, 水溶性离子质量浓度均随污染加重有不同程度的增长, 增长最快的是SNA, 其在PM_{2.5}中占比出现先上升后稳定的变化特征. 从空间分布特征来看, 中心城区和东南西北部郊区的SNA质量浓度大小均为: NO₃⁻ > SO₄²⁻ > NH₄⁺, 体现了以NO₃⁻为主导的污染特征; SNA对PM_{2.5}的贡献率最高的区域发生在东部、中心城区和传输点, 表明在中心城区和东部地区二次反应相对活跃, 同时区域传输也是二次离子的重要来源.

关键词: 大气细颗粒物(PM_{2.5}); 水溶性离子; 二次无机离子(SNA); 质量浓度; 变化特征

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)05-2537-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202309046

Water-soluble Inorganic Ion Content of PM_{2.5} and Its Change Characteristics in Urban Area of Beijing in 2022

CHEN Yuan-yuan, CUL Di, ZHAO Ze-xi, CHANG Miao, JING Kuan, SHEN Xiu-e, LIU Bao-xian*

(Beijing Key Laboratory of Airborne Particulate Matter Monitoring Technology, Beijing Municipal Ecological and Environmental Monitoring Centre, Beijing 100048, China)

Abstract: To explore the content and variation characteristics of water-soluble ions of atmospheric fine particles (PM_{2.5}) in a Beijing urban area and put forward the pollution prevention and control scheme, the water-soluble ions, gaseous precursors (SO₂, NO₂), and meteorological factors (temperature, RH) of PM_{2.5} in 2022 were analyzed and determined. The results showed that the water-soluble ions with the highest proportion in PM_{2.5} in the Beijing City urban area were NO₃⁻, NH₄⁺, and SO₄²⁻, accounting for 52.7% of PM_{2.5}. The mass concentrations of PM_{2.5} and SNA were lower than the historical results, whereas the proportion of SNA, SOR, and NOR was higher than the historical results. This showed that the fine particulate matter pollution in Beijing has been significantly improved, but it still has strong secondary pollution characteristics. NO₃⁻/SO₄²⁻ (2.2) was higher than those of historical and nearby provinces and cities, reflecting the expanding influence of mobile sources. In terms of seasonal variation, PM_{2.5} showed the characteristic of high in autumn and low in summer. The proportion of NO₃⁻ was the highest in autumn, spring, and winter; the proportion of SO₄²⁻ was the highest in summer; and the proportion of NH₄⁺ changed little in each season. The seasonal variation rules of NOR and SOR were almost opposite, which reflected the difference in transformation factors between NOR and SOR. The main forms of SNA in the Beijing urban area were NH₄NO₃ and (NH₄)₂SO₄. The neutralization degree of cations and anions was the highest in winter, the cation NH₄⁺ was slightly insufficient in summer, and NH₄⁺ was in excess in spring and autumn. The Beijing urban area was an ammonia-rich environment. In terms of pollution level, RH, particulate matter moisture, and water-soluble ions mass concentration all increased with the increase in pollution level, and SNA increased fastest, with its proportion in PM_{2.5} increasing first and then stabilizing, whereas the contribution rate of other water-soluble ions decreased gradually. In terms of spatial distribution, the mass concentration relationship of SNA at the central urban area and suburbs was NO₃⁻ > SO₄²⁻ > NH₄⁺, which reflected the pollution characteristics dominated by NO₃⁻. The highest contribution rate of SNA to PM_{2.5} occurred in the eastern region, the central urban area, and the transmission point, indicating that the secondary reaction was relatively active in the central urban area and the eastern region, and the regional transport was also an important source of secondary ions.

Key words: atmospheric fine particles (PM_{2.5}); water-soluble inorganic ions; secondary inorganic ions (SNA); concentration; variation characteristics

PM_{2.5}作为大气污染物的主要成分, 可以经呼吸系统进入人体, 对人类健康产生重大威胁^[1], 也是导致霾天气的主要原因^[2]. PM_{2.5}成分复杂, 其中水溶性无机离子(water-soluble inorganic ions, WSIs)的质量浓度通常超过PM_{2.5}总质量浓度的30%, 是PM_{2.5}的重要组成部分^[3]. SNA是WSIs的主要成分, 在WSIs中的占比最高可超过80%^[4], 特别是在重污染形成过

程中, 二次转化反应和不利的气象条件相互促进^[5], SNA贡献显著增加^[6,7]. 因此对WSIs尤其是SNA的物质组成、存在形态及转化特征的研究, 一直是学界

收稿日期: 2023-09-06; 修订日期: 2023-11-17

作者简介: 陈圆圆(1982~), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为环境监测分析方法及质量管理. E-mail: 214151318@qq.com

* 通信作者, E-mail: 4380578@qq.com

关注的重点^[8-10]。

虽然全国范围内PM_{2.5}质量浓度持续降低,但京津冀及周边地区PM_{2.5}污染问题依然突出^[11],京津冀地区的PM_{2.5}质量浓度远高于其他地区^[12]。因此持续观测分析PM_{2.5}的化学组分,从而改善京津冀地区的空气质量一直是学界研究的热点^[13-17]。PM_{2.5}中WSIIs的占比呈现升高趋势^[18,19]。在刀诤等^[20]对京津冀大气污染传输通道城市的研究中发现,2017~2019年这3 a中,二次无机盐质量浓度呈现逐年上升趋势。在李杏茹等^[21]的研究中发现,北京地区冬季水溶性离子浓度较高,且霾天占比(52.0%)远高于清洁天(35.6%)。

作为主要的水溶性组分,SNA间的中和反应也会影响WSIIs的存在形式及转化特征。在前人针对京津冀地区PM_{2.5}的研究中发现,NH₄⁺存在形式随季节发生较大变化,通常春夏季以Na₂SO₄和NaNO₃为主,秋冬季以碱性的NH₄NO₃等形式为主^[22-24]。SNA的形成机制较复杂,既可以通过在气相中直接发生氧化反应生成,又可通过固相或液相的非均相反应生成^[25,26],这些过程受到温度、前体物浓度、相对湿度、太阳辐射和大气中氧化物质浓度等多种复杂因素的影响^[27-29]。京津冀地区由于特殊的地理位置,易出现相对湿度大、连续静稳、逆温层低的天气条件,是形成区域颗粒物污染有利因素^[22]。

北京市作为京津冀地区的核心城市,大气污染源众多且情况复杂,为燃煤型与机动车尾气型共存的复合污染,二次污染严重^[30,31]。已有的研究工作大多针对少量采样点位或重点时段,缺少对于多点位长期观测结果的总结。因此,本研究通过开展2022年全年北京地区大气PM_{2.5}采样分析,重点分析北京城区PM_{2.5}中WSIIs的组分特征,阐明不同时间和不同污染级别下WSIIs的变化规律,探究WSIIs的存在形式和转化特征,同时开展多点位的监测工作,对比不同空间位置WSIIs的分布特征,以期是北京地区大气污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2022年1~12月,在北京市城区站点车公庄点位开展PM_{2.5}样品的采集,共获得有效样品365组。在北京市城市背景点1个(定陵),中心城区环境空气质量评价点4个(海淀车公庄、东城东四、丰台花园和朝阳奥体中心),边界污染传输监测点1个(永乐店),郊区环境空气质量评价点8个(昌平南部、怀柔城南、延庆石河营、房山良乡、大兴黄村、通州永顺、顺义北小营和石景山古城),交通点1个

(草桥),共计15个点位每6 d采集1次,共获得有效样品915组。

采样仪器为赛默飞2025i单通道采样器和TH-16A型四通道采样器(武汉天虹公司),采样流量均为16.7 L·min⁻¹,每组样品采集3张石英滤膜(Whatman: 1851047)和1张特氟龙滤膜(Whatman: 7592-104),石英滤膜用于分析阴阳离子,特氟龙滤膜用于分析PM_{2.5}质量浓度、颗粒物中的水分(包括颗粒物中吸附态和结晶态的水)等。样品采集和保存过程按照《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656-2013)^[32]的要求执行,采集后使用铝箔纸包裹,避光低温保存至分析。每月每点位配置2个空白滤膜,并按照标准方法要求进行处理。

1.2 样品分析

对每组样品均分析颗粒物中的水分、水溶性离子(NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)和左旋葡聚糖等的质量浓度。

ρ (PM_{2.5})分析使用瑞士梅特勒公司MX5型分析天平,测量精度为百万分之一,按照《环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656-2013)^[32]的要求测定。 ρ (水分)分析使用瑞士万通公司Metrohm 874型卡式水分分析仪配备卡式加热炉,利用卡尔费休库伦法进行测定,具体方法中升温程序参照陈圆圆等^[33]的方法。 ρ (WSIIs)分析使用美国赛默飞公司ICS 5000型离子色谱分析仪,按照《环境空气颗粒物中水溶性阴离子(F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016)^[34]和《环境空气颗粒物中水溶性阳离子(Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)的测定 离子色谱法》(HJ 800-2016)^[35]的要求测定。 ρ (左旋葡聚糖)分析使用美国赛默飞公司ICS 5000+型离子色谱分析仪,按照《环境空气和废气颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 离子色谱法(试行)》(征求意见稿)^[36]的要求测定。 ρ (NO₂)分析使用赛默飞公司42i分析仪, ρ (SO₂)分析使用赛默飞公司43i分析仪,按照《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)^[37]的要求测定。

1.3 质量控制

测定PM_{2.5}、水溶性离子、左旋葡聚糖、SO₂和NO₂的质量浓度质控措施按照相应标准方法执行。水溶性离子利用阴阳离子平衡来判定数据是否异常,阴阳离子量浓度比不在70%~130%范围内的样品,判定为异常数据,不予使用。颗粒物水分测定的质量控制按照国家标准方法GB/T 6023-2008^[38]和GB/T

26626-2011^[39]的要求执行. 每批样品均绘制标准曲线并分析质控样品, 以确保不同批次样品数据可比.

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}水溶性组分特征

2.1.1 PM_{2.5}水溶性组分年度变化规律

2022年北京市城区站点 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 年均值为 $(33.2 \pm 30.6) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 连续2 a达到国家空气质量二级标准 $(35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$. 相比北京地区早年的监测结果, 2013年的 $89.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[17], 2014年的 $88.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[15], 2015年的 $79.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[14], 2019年的 $46.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[13]均有不同程度降低.

2022年PM_{2.5}中年均 $\rho(\text{WSIs})$ 为 $18.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占PM_{2.5}的56.9%, 是PM_{2.5}的重要组成部分. 9种水溶性离子的质量浓度大小排序为: $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^-$, 其中 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 和 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为 9.41 、 4.10 和 $4.00 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 总计 $17.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 在PM_{2.5}中占比分别为28.3%、12.3%和12.1%, 总计52.7%. 除了3种主要的离子外, F^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 质量浓度共计 $1.40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 在PM_{2.5}中占比为4.2%.

对比历史研究数据, 北京城区 $\rho(\text{SNA})$ 呈现下降趋势. 2015年和2019年北京城区 $\rho(\text{SNA})$ 为 $34.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[13]和 $22.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[14], 2022年 $\rho(\text{SNA})$ 相比2015年共计降低 $16.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 降幅达49.0%. 同时, SNA在PM_{2.5}占比呈上升趋势. 2015年和2019年北京城区SNA占比为43.4%^[13]和47.4%^[14], 2022年SNA占比相比2015年共计升高9.3%, 升幅达21.4%. 与其他组分相比SNA改善幅度稍弱, 反映出北京城区具有较强的二次污染特征.

2.1.2 PM_{2.5}二次转化规律及排放特征

PM_{2.5}中的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等二次水溶性离子是由 SO_2 和 NO_2 等气态前体物通过复杂的二次物理化学反应生成的. 计算SOR和NOR分别表征 SO_2 到 SO_4^{2-} 和 NO_2 到 NO_3^- 的二次转化程度^[40], SOR计算方法见公式(1), NOR计算方法见公式(2).

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

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

式中, c 为各污染物的量浓度 $(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$.

有研究表明, 当SOR小于0.10, 表示大气中以一次污染物为主, 当SOR大于0.10, 说明大气中有光化学氧化反应发生, 较高的SOR和NOR表明更多的气态物质在大气中被氧化成二次气溶胶^[41]. 2022年北京城区SOR和NOR分别为0.45和0.15, 均大于

0.10, 表明北京城区PM_{2.5}中的酸性离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来自二次反应过程^[42]. 2022年北京城区SOR为NOR的3倍, 表明 SO_2 转化率远高于 NO_2 . 这与成都市区和伊犁河谷地区的研究结论相似, 成都市SOR为NOR的2倍^[43], 伊犁河谷地区SOR远高于NOR^[44].

PM_{2.5}中的 NO_3^- 是移动源排放的指标, SO_4^{2-} 是固定源排放的指标, 常用 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 来判断城市是以何种源污染为主, 比值大于1, 移动源影响大, 反之, 固定源影响大. 2022年, 北京城区 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 为2.20, 相比安欣欣等^[13]在2019年研究结果(1.96)、李欢等^[45]在2017~2018年监测结果(1.90)以及刘保献等^[16]在2012年的研究结果(1.08)明显增高. 同时, 该值高于周边城市的观测结果, 如邯郸(1.06)^[46]和沈阳(0.89)^[47]. 由此可见, 北京地区机动车保有量增加, 移动源的影响占比不断扩大, 生成 NO_3^- 的气态前体物将是北京地区急需加大控制力度的方向.

2.2 PM_{2.5}水溶性组分季节变化规律

2.2.1 PM_{2.5}及主要组分季节变化规律

将采样期分春(3~5月)、夏(6~8月)、秋(9~11月)和冬(1月、2月、12月)四季进行分析, 分析结果见图1. 2022年 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 呈现明显的季节变化, 由高到低依次为: 秋>春>冬>夏, 分别为 43.6 、 36.3 、 30.9 和 $22.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 浓度最高季节(秋季)是最低季节(夏季)的1.98倍. 2022年PM_{2.5}质量浓度最高季节异于北京往年以及华中、华北部分城市的研究结果, 如北京市2014~2016年^[48]、2015年^[14]和2019年^[13]的研究结果, 2016~2020年邯郸市^[49], 2018年成都^[50], 2019年沈阳^[7], 2021年郑州^[51], 以上年份PM_{2.5}及SNA质量浓度的最高季节均为冬季.

秋季成为2022年 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 最高其原因可能是, 2022年秋季发生轻度及以上污染频次最高, 共计20 d, 占年度污染天数(37 d)的54.1%, 即全年污染天数的一半以上发生在秋季, 拉升了秋季的整体浓度, 使得 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ ($43.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ ($14.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ ($6.01 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)季节最高值以及 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ ($4.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)季节次高值均出现在秋季.

2022年冬季空气质量整体良好, 北京城区2022年冬季(1月、2月、12月) $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 日均值处于较低水平, 如图2, 轻度及以上污染共计7 d, 天数远低于秋季, 1、2和12月 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 月均值分别为: 47.5 、 23.5 和 $21.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 2月和12月均值处于全年较低水平. 引起该现象的主要原因可能为: ①北京承办的冬奥会和冬残奥会分别于2022年2月4~20日和3月4~13日举办, 前期(2022年1月)、赛时和赛后(2022年2~3月)北京及周边城市出台管控政策的有

效实施对空气质量改善效果显著, 如 NO_2 指标因空气质量管控等人为因素而导致减少的部分为 32.0%^[52]. 有研究显示, 管控期间各模态颗粒物浓度显著降低, 体现了本地排放降低和区域污染协同控制的影响^[53]. 赛事期间, 北京市 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 为 $36.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 同比下降 56.1%; 冬奥会期间, 北京市空气质量每日达标. ②冬奥会期间及 2022 年 12 月, 北京地区整体气象条件相对有利, 为污染物的扩散创造有利条件.

2022 年北京 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 最低季节为夏季, 为 $22.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 此结论与北京地区以往的结果一致^[13,17,48], 与邯郸、成都和郑州等城市规律相似^[7,49~51]. 2022 年夏季北京城区仅有 1 d 出现轻度污染, 其余日期空气质量均为优良, 使得 $\rho(\text{NO}_3^-)$ ($3.75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ ($2.40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 最低季节出现在夏季. 但夏季却是 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ ($5.09 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 SO_4^{2-} 占比 (23.1%) 的最高季节, 同时温度和 RH 也是全年最高. 相关性分析结果显示, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 和 RH 显著相关 ($P = 0.01$, $r = 0.53$), 可见, 夏季气温高和光照强烈伴随高湿环境, 更有利于 SO_4^{2-} 转化形成, 具体原因见 2.2.2 节中 $\text{PM}_{2.5}$ 二次离子的季节存在形式及转化特征.

从 SNA 在各季节的占比情况分析, 秋、春、冬这 3 个季节 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 及 NO_3^- 占比均为最高, 分别为

14.9、10.6、8.04 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 及 34.2%、29.2%、26.0%. 而夏季 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 及 SO_4^{2-} 占比最高, 分别为 5.09 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 及 23.1%. 从 SNA 在各季节的占比变化幅度看, NO_3^- 占比变化最大, 在 17.0% (夏) ~ 34.2% (秋) 范围内浮动. NH_4^+ 占比变化不大, 维持在 11.0% 左右. SO_4^{2-} 除夏季占比 23.1%, 其余季节均在 10.0% 左右. 由此表明, 北京地区 NO_3^- 的转化生成存在季节影响因素, 不同季节 NO_3^- 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献差异较大. 夏季有利于 SO_4^{2-} 的转化生成, 使其在夏季对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献最多. 而 NH_4^+ 在各季节中对于 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献变化不大, 季节因素影响不明显.

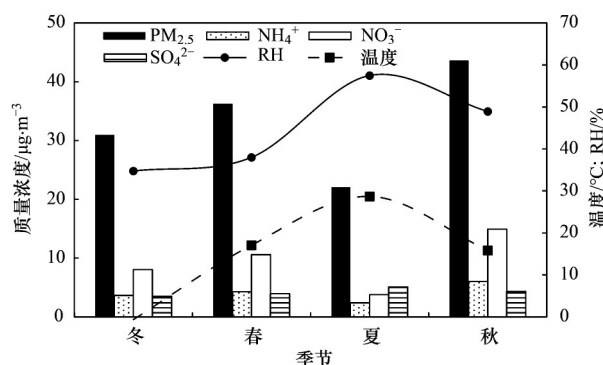


图 1 $\text{PM}_{2.5}$ 主要水溶性组分及温湿度季节变化特征
Fig. 1 Seasonal variation characteristics of main WSIs in $\text{PM}_{2.5}$, temperature, and humidity

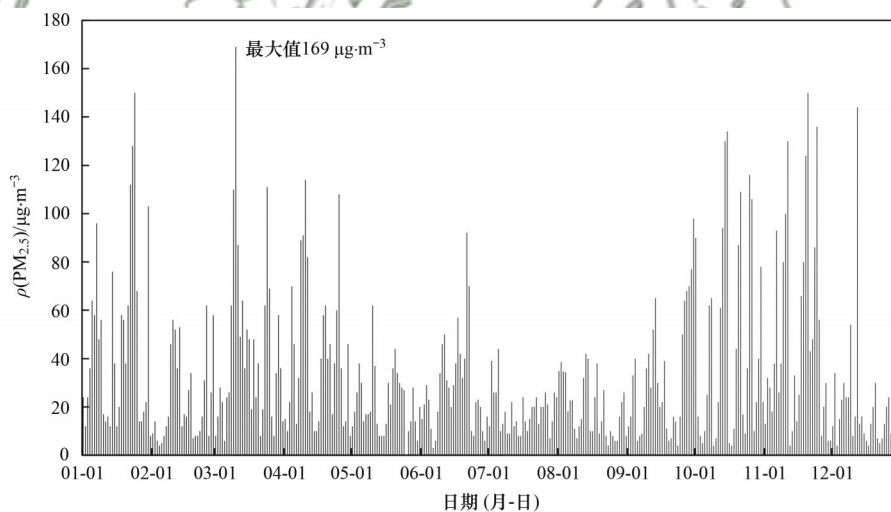


图 2 2022 年 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度日变化
Fig. 2 Daily variation in $\text{PM}_{2.5}$ concentration in 2022

2.2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 二次离子的季节存在形式及转化特征

$\text{PM}_{2.5}$ 中二次离子一般以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 的形式存在, NH_4^+ 优先与 SO_4^{2-} 反应, 反应后多余的 NH_4^+ 再与 NO_3^- 结合^[54]. 为判断酸性离子的存在形式, 对 $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c[(\text{NO}_3^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})]$ 和 $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 做散点图进行回归分析, 一元线性回归方程分别为: $y = 1.10x - 0.03$, $r = 0.95$; $y = 1.22x - 0.01$, $r = 0.95$. 两个方程相关系数

均为 0.95, 说明 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 之间呈现出良好的相关性. $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c[(\text{NO}_3^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})]$ 回归方程斜率为 1.10, $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 回归方程斜率为 1.22. $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c[(\text{NO}_3^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})]$ 回归方程斜率更接近 1, 说明这两种离子以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的方式结合的可能性更大. 同时, 斜率大于 1 说明北京城区 NH_4^+ 几乎可以中和全部的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , NH_4^+ 处于过量状态.

再将 $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c[(\text{NO}_3^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})]$ 按照季节进行

统计, 如图3所示. 4个季节 $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c[(\text{NO}_3^-)+2(\text{SO}_4^{2-})]$ 的相关系数均大于0.98, 反映各季节中二次离子主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 形式存在. NH_4^+ 为颗粒物中主要的阳离子, NO_3^- 与 SO_4^{2-} 为颗粒物中主要的阴离子, 二者拟合曲线的斜率同时反映二次离子中和程度. 夏季拟合曲线斜率为0.95, 反映二次阴离

子过量, 阳离子 NH_4^+ 稍显不足, 离子浓度分析发现阴离子过量主要是高浓度 SO_4^{2-} 造成. 冬季拟合曲线斜率为1.03接近于1, 阴阳离子中和度最高. 春秋两季拟合曲线斜率分别为1.10和1.14, 均大于1, 反映春秋两季阳离子 NH_4^+ 过量, 二次阴离子不足, 为富氨环境.

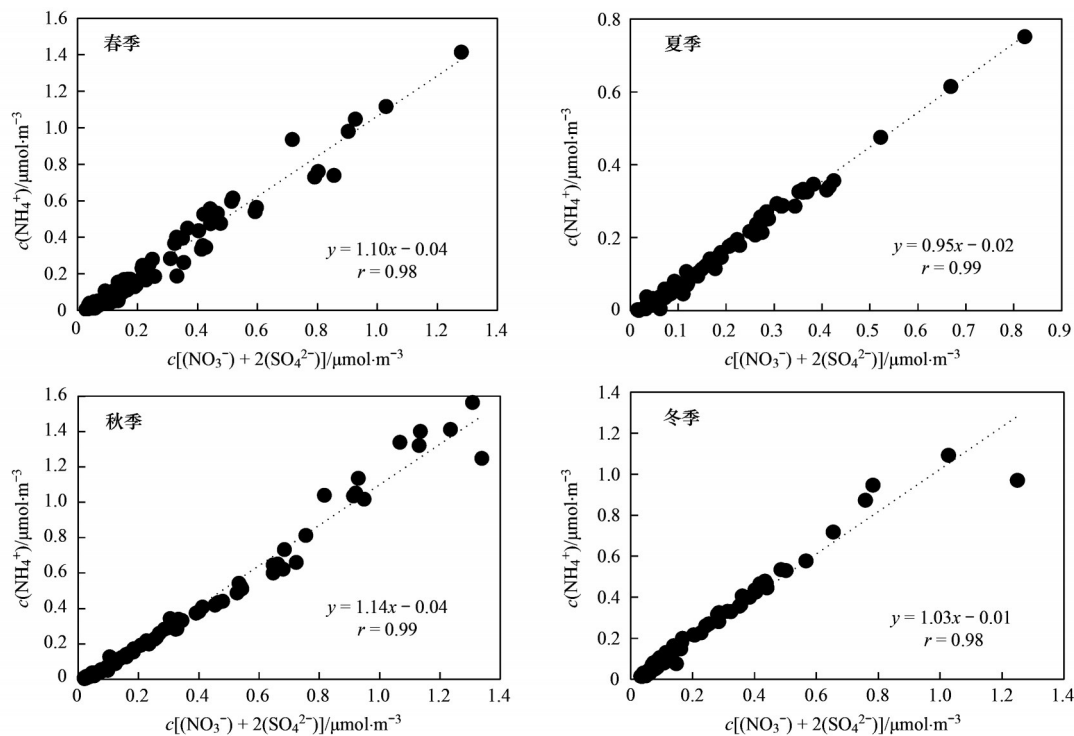


图3 不同季节 $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c[(\text{NO}_3^-)+2(\text{SO}_4^{2-})]$ 的关系

Fig. 3 Relation between $c(\text{NH}_4^+)$ and $c[(\text{NO}_3^-)+2(\text{SO}_4^{2-})]$ in different seasons

从季节维度分析二次离子的转化特征, 发现SOR的季节变化为夏季最高, 冬春秋季节相差不大. 如图4所示, 夏季SOR达到全年最高0.50, 此时也是 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 最高, $\rho(\text{SO}_2)$ 最低的季节, 分别为 $5.09 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $2.55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季 SO_2 转化率最高. 冬春秋季节SOR数值相差不大, SO_4^{2-} 和 SO_2 浓度接近, 表明季节转化途径和转化效率差异较小. 一般认为 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化主要有两种途径, 一种是 SO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 发生的均相反应, 另一种是 SO_2 在液态水表面的非均相氧化过程^[14]. $\cdot\text{OH}$ 氧化 SO_2 生成 SO_4^{2-} 的过程是温度的函数, 温度越高转化能力越强, 而非均相反应则与湿度密切相关^[55]. 北京地区夏季光照强烈, 光化学氧化性强, 加上环境温度和RH均达到全年最高, 使得上述两种转化途径同时发生, 非常有利于气态 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化生成, 最终表现为空气中 SO_2 浓度降低, 颗粒物中 SO_4^{2-} 浓度升高. 这与贾佳等^[48]2014~2016年在京津冀地区的研究结论一致, 3个城市SOR峰值多出现在夏季. 而冬春秋季节气温较低, 大气氧化性较弱, SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化主要是非均相反应占主导.

NOR季节变化规律与SOR几乎相反, 表现出夏冬季低, 春秋季高的特点. 夏季NOR(0.14)为全年次低, 此时也是 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 和 $\rho(\text{NO}_2)$ 最低季节, 分别为 $3.75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $16.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 夏季气态前体物 NO_2 处于全年最低水平, 致使生成的 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 有限. 同时2022年夏季颗粒物中 NH_4^+ 浓度处于全年最低, SO_4^{2-} 对 NH_4^+ 的抢夺强于 NO_3^- , 夏季高质量浓度的 SO_4^{2-} 加剧了 NH_4^+ 的不足, 更加不利于二次硝酸盐的生成. 此外, 夏季气温高不利于气态 NH_4NO_3 转化成固态, 易发生 NH_4NO_3 潮解^[56]. 因此出现2022年夏季NOR、 NO_3^- 和 NO_2 浓度普遍偏低的现象. 冬季NOR(0.13)为全年最低, 此时北京处于低温低湿环境, 大气光化学反应减弱, 不利于 NO_2 向 NO_3^- 的转化, 更多的 NO_2 存在于大气中, 进而出现NOR低值. 而春秋两季出现NOR高值, NO_3^- 和 NO_2 浓度也处于全年高值, 春秋两季北京地区光照较强, RH均值分别为38%和48%, 环境条件有利于气态前体物的二次转化, 同时春秋两季 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 为全年较高水平, 富氨环境有利于二次硝酸盐的生成.

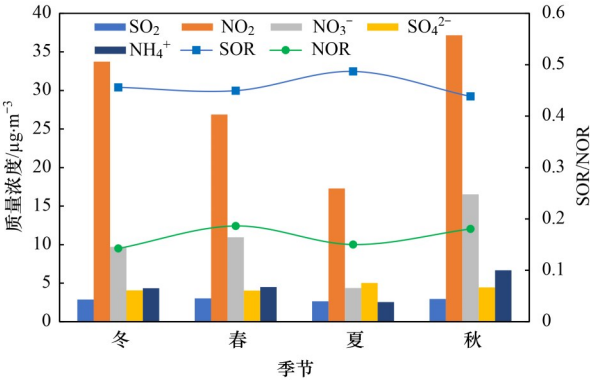


图4 SOR、NOR、SO₂、NO₂和SNA季节变化特征
Fig. 4 Seasonal variation characteristics of SOR, NOR, SO₂, NO₂, and SNA

2.2.3 PM_{2.5}微量组分的季节变化规律

不同季节气象、污染物排放特点等因素不同,导致PM_{2.5}中6种微量水溶性离子、水分和左旋葡聚糖的质量浓度随季节变化也有所不同,见表1. F⁻是年均质量浓度最低的离子, $\rho(\text{F}^-)$ 为0.02 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 对PM_{2.5}浓度影响极小; Cl⁻和左旋葡聚糖浓度均为冬季高夏季低, 二者冬季和夏季的质量浓度比值分别是13和4, 高于2019年北京市Cl⁻冬夏比值(11)^[13]. K⁺

浓度为秋季高夏季低. Cl⁻、K⁺和左旋葡聚糖是燃烧源的特征组分, Cl⁻一般认为是燃煤特征组分, 冬季Cl⁻浓度的升高可能与冬季处于采暖季燃烧源增多有关. K⁺和左旋葡聚糖一般认为是生物质燃烧的产物, 二者质量浓度高值出现在秋冬季, 且相关性分析结果显示二者显著相关($P = 0.01$, $r = 0.66$), 表明二者的排放源相似, 秋冬季除了燃煤还存在利用生物质作为燃料的现象. Ca²⁺和Mg²⁺质量浓度在春季最高, 它们是矿物粉尘的示踪物, 主要来自于地壳源, 如建筑粉尘和道路扬尘等, 可能是由于春季土壤扬尘和风沙扬尘等自然过程较多, 造成了Ca²⁺浓度和Mg²⁺浓度的上升. PM_{2.5}中水分质量浓度与PM_{2.5}季节变化规律一致, 这与2020年研究的结论吻合^[33]. PM_{2.5}中水分质量浓度按照夏、冬、春、秋季依次递增, 而RH和PM_{2.5}中水分占比的变化趋势按冬、春、秋、夏季依次递增. 夏季高温高湿且湿沉降频繁, 对空气中细颗粒物的清除作用明显, 使得PM_{2.5}和颗粒物中水分的质量浓度均维持在较低水平. 高湿环境促使颗粒物中的水分在PM_{2.5}中占比成为全年最高.

表1 PM_{2.5}微量组分浓度季节变化特征/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 1 Seasonal variation characteristics of micro WSHs in PM_{2.5}/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

季节	$\rho(\text{PM}_{2.5})$	$\rho(\text{水分})$	$\rho(\text{K}^+)$	$\rho(\text{Na}^+)$	$\rho(\text{Ca}^{2+})$	$\rho(\text{Mg}^{2+})$	$\rho(\text{F}^-)$	$\rho(\text{Cl}^-)$	$\rho(\text{左旋葡聚糖})$
冬	30.9	2.35	0.198	0.666	0.210	0.047	0.022	0.820	0.111
春	36.3	2.43	0.188	0.261	0.373	0.068	0.017	0.338	0.057
夏	22.1	1.74	0.100	0.343	0.193	0.039	0.011	0.061	0.026
秋	43.6	4.27	0.269	0.215	0.271	0.047	0.006	0.364	0.068

2.3 PM_{2.5}水溶性组分不同污染级别变化规律

为研究不同空气质量级别下PM_{2.5}中水溶性组分的变化特征, 将采样期间样品, 按照不同 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 分为优(0 ~ 35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、良(35 ~ 75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、轻度污染(75 ~ 115 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、中度污染(115 ~ 150 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、重度污染(150 ~ 250 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和严重污染(> 250 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 其中天数分别为优246 d、良82 d、轻度污染26 d、中度污染10 d和重度污染1 d.

分析发现, 随着污染加重, 9种水溶性离子(除F⁻外)质量浓度均有不同程度增长, 增长最为明显的是SNA. 其中, NO₃⁻和NH₄⁺浓度持续上升, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 从优(2.85 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)逐级上升至重度污染76.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 增加25.7倍. $\rho(\text{NH}_4^+)$ 从优(1.46 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)逐级上升至重度污染25.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 增加16.4倍. $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 变化呈现先上升后下降的趋势, 从优(2.75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)逐级上升至中度污染10.9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 但重度污染时又下降至2.44 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 对比不同污染级别下颗粒物中水分质量浓度和RH, 整体呈现出污染级别越高水分质量浓度和RH数值越大的规律. 这是由于较高的湿度条

件, 会引起气溶胶含水量增加, 促进SO₂的液相反应和N₂O₅的水解反应等非均相反应的发生, 导致颗粒物中的SO₄²⁻和NO₃⁻浓度随污染等级大幅增长. 在针对太原、天津和成都等地的研究中, 同样观察到了高湿空气容易造成污染加剧的规律^[1,57,58]. 分析水溶性离子在不同空气质量级别下对PM_{2.5}的贡献, 发现随着污染加重, SNA占比呈现先上升后稳定的变化特征. 其中, NO₃⁻的贡献率显著增加, 从优的17.3%逐级上升至重度污染的45.1%. 结合表2气态前体物(SO₂和NO₂)的质量浓度可知, 重度污染时大气中 $\rho(\text{NO}_2)$ 为64.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 较非污染天(27.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)增加1.3倍, 这种高浓度的NO₂为NO₃⁻的形成提供了充足的前体物, 加之随着污染加重湿度增加温度小幅降低, 更有利于NO₃⁻以颗粒态形式存在.

NH₄⁺的贡献率从优(8.88%)到轻度污染(15.2%)增加明显, 而轻度污染(15.2%)、中度污染(15.4%)和重度污染(15.1%)的贡献率几乎无变化. SO₄²⁻的贡献率随着污染加重呈现出下降的趋势, 即从优的16.7%逐级下降至重度污染的1.44%. 由表2可知,

SO₂气体随污染加重呈现波动上升,但其整体质量浓度偏低,SO₄²⁻的转化来源不足,造成占比逐级降低的现象.由此可见,2022年随着污染加重,NO₃⁻和NH₄⁺对PM_{2.5}的贡献增加,SO₄²⁻则相反.对于其他6种微量水溶性离子均呈现占比逐级下降的趋

势.同时还可以观察到,随着污染加重,NO₃⁻/SO₄²⁻值逐级升高从1.96逐级上升至48.4,气态前体物SO₂和NO₂质量浓度均呈现上升趋势,NO₂浓度增长更加迅猛.表明污染越严重,以机动车尾气排放为代表的移动源对大气PM_{2.5}的贡献越明显.

表2 不同空气质量级别各指标比较
Table 2 Comparison of various indicators in different pollution stages

空气质量级别	温度/℃	RH/%	质量浓度/(μg·m ⁻³)							占比/%			
			PM _{2.5}	水分	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	SO ₂	NO ₂	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	SNA
优	15.7	40.7	16.5	0.420	1.46	2.75	2.85	2.58	22.0	8.88	16.7	17.3	42.9
良	15.3	51.0	49.8	3.33	6.38	6.36	14.3	3.15	33.6	12.8	12.8	28.7	54.3
轻度污染	14.0	55.4	94.2	7.43	14.3	8.78	35.0	4.08	49.2	15.2	9.33	37.2	61.7
中度污染	8.71	66.5	134	12.9	20.6	10.9	51.6	3.10	50.9	15.4	8.09	38.5	61.9
重度污染	14.0	51.0	169	18.4	25.5	2.44	76.2	7.00	64.0	15.1	1.44	45.1	61.6

2.4 空间和不同功能区分布特征

2022年,PM_{2.5}中水溶性离子浓度空间分布特征如图5所示,观测期间对1个城市背景点(定陵),4个中心城区环境空气质量评价点(海淀车公庄、东城东四、丰台花园和朝阳奥体中心),1个边界污染传输监测点(永乐店),8个郊区环境空气质量评价点(昌平南部、怀柔城南和延庆石河营代表北部,房山良乡和大兴黄村代表南部,通州永顺和顺义北小营代表东部,石景山古城代表西部),1个交通点(草桥),共计15个点位进行了监测.从图5中可以看出,ρ(PM_{2.5})大小为:边界点>南部和中心城区>

交通>西部>东部>北部>背景点,WSIIs在PM_{2.5}中的占比为42.8%~56.3%,空间分布差异主要体现在SNA的3种二次离子上,其他6种一次水溶性离子质量浓度较低,空间差异也较小.中心城区和东南西北部郊区SNA质量浓度和在PM_{2.5}中的占比大小关系均为:NO₃⁻>SO₄²⁻>NH₄⁺,体现了以NO₃为主导的污染特征,表明机动车尾气仍旧是北京市大气细颗粒物污染的重要来源.各点位中,传输点的NH₄⁺、NO₃⁻和PM_{2.5}质量浓度均为最高值,SO₄²⁻质量浓度为次高值,表明北京周边的区域传输是北京市大气中SNA的重要贡献来源.

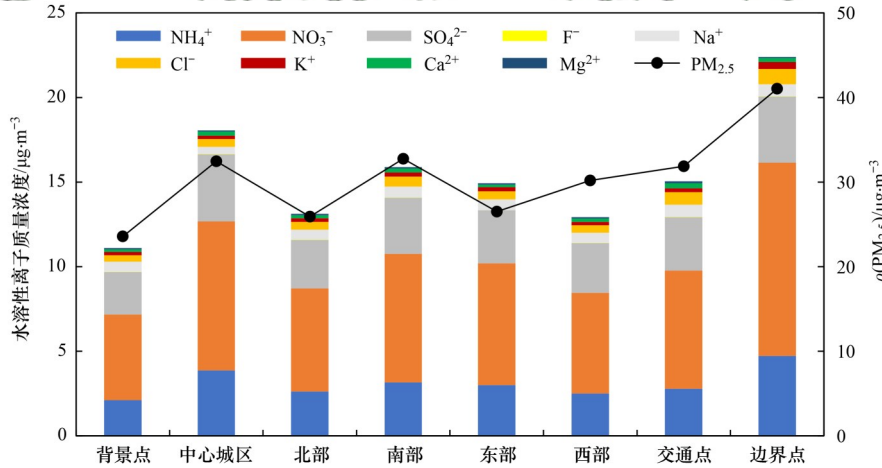


图5 PM_{2.5}中水溶性离子浓度空间分布
Fig. 5 Spatial distribution mass concentration of WSIIs in PM_{2.5}

2022年,PM_{2.5}中水溶性离子占比空间分布情况如表3所示,可以看出,东部、中心城区和传输点SNA对PM_{2.5}的贡献率较高,分别为42.6%、41.9%和41.9%;其他监测点SNA占比较低,在31.7%~37.7%之间.该结果表明,在中心城区和东部二次反应相对活跃,同时区域传输也是二次离子的重要来源.另外,2022年各区域NO₃⁻/SO₄²⁻值均大于1,表明北京市各区域机动车为主的移动源贡献大于以燃

煤为主的固定源.

使用发散系数(coefficient of divergence, CD)比较北京市不同区域间的差异.CD计算方法见公式(3).

$$CD = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{m=0}^p \left(\frac{x_{mn} - x_{mk}}{x_{mn} + x_{mk}} \right)^2}$$
 (3)

式中,n和k表示不同的采样点,m表示不同的水溶性离子类型,x表示不同采样点位水溶性离子的年

表3 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子占比空间分布情况
Table 3 Spatial distribution proportion of WSIs in $\text{PM}_{2.5}$

区域	$\text{NH}_4^+/\%$	$\text{NO}_3^-/\%$	$\text{SO}_4^{2-}/\%$	SNA/ $\%$	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$
背景点	7.37	16.5	11.4	35.2	2.22
中心城区	9.37	19.9	14.1	41.9	2.12
北部	8.16	17.4	12.1	37.7	2.20
南部	7.98	18.3	10.4	36.7	2.50
东部	9.40	21.4	11.8	42.6	2.48
西部	6.72	15.2	9.72	31.7	2.25
交通点	7.12	17.2	9.94	34.3	2.32
传输点	9.36	21.2	11.3	41.9	2.75

平均浓度, p 表示水溶性离子的种类数, 在本次计算中 p 值为 9. 通常认为, CD 值越接近 0, 代表被比较的两空间污染情况差异越小; 越接近 1, 则空间差异越大^[22, 59].

依据公式(3)分别计算不同空间位置之间的 CD 值, 结果如表 4 所示, 边界点与其他 6 个空间位置间的 CD 值多数大于 0.20, Krudysz 等^[60]依据前人研究成果推测 0.20 为 CD 值的边界值, 即当 $\text{CD} < 0.20$ 时, 说明空间分布均匀, $\text{CD} > 0.20$ 则说明空间分布不均. 边界点受到临市污染传输影响大, 故与其他空间区域出现最大差异, 其他空间位置之间的 CD

值均小于 0.20, 说明整体上北京市大气污染分布情况较为均匀. 从表 4 中同样可以观察到明显的城郊差异, 中心城区与郊区的 CD 值均大于 0.10, 而东西南北郊区间的 CD 值均小于 0.10. 对比不同空间区域与背景点的 CD 值可以发现, 最大值为中心城区, 说明中心城区与背景点大气污染情况有较大差别, 中心城区的污染更多受到人为活动的影响. 在前人针对北京市的研究中也发现过相似规律^[59]. 西部北部与背景点间的 CD 值较小, 说明其与背景点大气污染情况差别很小, 这可能是背景点定陵点位位于北京市西北部造成的.

表4 2022年不同空间位置的发散系数
Table 4 Coefficient of divergence values at different spatial positions in 2022

点位	背景点	中心城区	北部	南部	东部	西部	边界点
背景点	—	0.19	0.08	0.15	0.11	0.06	0.29
中心城区	—	—	0.14	0.12	0.14	0.14	0.20
北部	—	—	—	0.09	0.08	0.05	0.22
南部	—	—	—	—	0.08	0.09	0.17
东部	—	—	—	—	—	0.07	0.21
西部	—	—	—	—	—	—	0.24
边界点	—	—	—	—	—	—	—

3 结论

(1) 2022年北京市城区 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 年均值为 $(33.2 \pm 30.6) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, SNA 占 $\text{PM}_{2.5}$ 的 52.7%, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 和 $\rho(\text{SNA})$ 下降而 SNA 占比呈现上升趋势, 体现出北京市空气质量好转, 细颗粒物污染明显改善, 但仍具有较强的二次污染特征. $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 为 2.2, 比值上升且高于近年附近省市研究结果, 反映出移动源的影响不断扩大. SOR 和 NOR 值为 0.46 和 0.16, 表明 $\text{PM}_{2.5}$ 中的酸性离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来自二次反应过程.

(2) 从季节变化上看, $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 呈现秋高夏低的变化特征, 2022年冬季空气质量整体良好得益于有利的气象条件和冬奥、冬残奥会期间本地排放降低和区域污染协同控制的影响. 秋、春、冬这 3 个季节

NO_3^- 占比最高, 夏季 SO_4^{2-} 占比最高. 北京市二次离子主要的存在形式为 NH_4NO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 其中冬季阴阳离子中和度最高, 夏季 NH_4^+ 稍显不足, 而春秋两季 NH_4^+ 处于过量状态, 为富氨环境.

(3) 从污染级别看, RH(除重度污染外)、颗粒物水分、水溶性离子(除 F^- 外)质量浓度均随污染加重有不同程度的增长, 增长最快的是 SNA, 从优至重度污染 NO_3^- 的贡献率由 17.3% 逐级上升至 45.1%. 因此, 较高的 RH 为气态前体物提供非均相转化载体, 有利于颗粒物吸湿增长, NO_3^- 是推动中心城区污染加剧的最主要离子.

(4) 从空间分布特征来看, 中心城区和东南西北部郊区的 SNA 质量浓度关系均为: $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+$, 表明机动车尾气仍旧是北京市 $\text{PM}_{2.5}$ 污染的重要来源; SNA 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献率最高区域分别为东部

(42.6%)、中心城区(41.9%)和传输点(41.9%),表明在中心城区和东部地区二次反应相对活跃,区域传输是二次离子的重要来源;发散系数结果表明北京市大气污染情况呈现明显的城郊差异。

参考文献:

- [1] 纪传文,肖浩,李亲凯,等.天津市2018—2020年春节PM_{2.5}中水溶性无机离子特征及重污染过程分析[J].环境化学,2024,43(1): 287-296.
- Ji C W, Xiao H, Li Q K, *et al.* Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} and study of heavy pollution period during 2018-2020 Spring Festival in Tianjin [J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(1): 287-296.
- [2] 江琪,张碧辉,赵有龙,等.2013~2020年北京市城区PM_{2.5}及其化学组分正增长机制研究[J].大气科学,2023,47(2): 373-386.
- Jiang Q, Zhang B H, Zhao Y L, *et al.* Growth mechanism of PM_{2.5} and its chemical components in Beijing's urban area from 2013 to 2020[J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2023, 47(2): 373-386.
- [3] 苏业旺,刘威杰,毛瑶,等.华中地区夏季PM_{2.5}中水溶性离子污染特征及来源分析[J].环境科学,2022,43(2): 619-628.
- Su Y W, Liu W J, Mao Y, *et al.* Characteristics and source analysis of water-soluble inorganic pollution in PM_{2.5} during summer in central China [J]. Environmental Science, 2022, 43(2): 619-628.
- [4] 牛晓东,解姣姣,李远鹏,等.保定市污染天气PM_{2.5}中水溶性离子的特征和源解析[J].环境化学,2022,41(5): 1661-1672.
- Niu X D, Xie J J, Li Y P, *et al.* Characteristics and source apportionment of PM_{2.5} water-soluble ions in Baoding City under pollution weather conditions [J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(5): 1661-1672.
- [5] Lei L, Xie C H, Wang D W, *et al.* Fine particle characterization in a coastal city in China: composition, sources, and impacts of industrial emissions [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, 20(5): 2877-2890.
- [6] Wu P, Huang X J, Zhang J K, *et al.* Characteristics and formation mechanisms of autumn haze pollution in Chengdu based on high time-resolved water-soluble ion analysis [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(3): 2649-2661.
- [7] 于谨铖,李建熹,苏枫枳,等.沈阳市大气PM_{2.5}中水溶性离子的季节变化特征[J].环境化学,2021,40(12): 3733-3742.
- Yu J C, Li J X, Su Z Z, *et al.* Seasonal variation of water soluble ions in PM_{2.5} in Shenyang [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(12): 3733-3742.
- [8] Liu T Y, Clegg S L, Abbatt J P D. Fast oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide in deliquesced aerosol particles [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, 117(3): 1354-1359.
- [9] Zhang F, Wang Y, Peng J F, *et al.* An unexpected catalyst dominates formation and radiative forcing of regional haze [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, 117(8): 3960-3966.
- [10] 邵玄逸,王晓琦,钟巍盛,等.京津冀典型城市冬季人为源减排与气象条件对PM_{2.5}污染影响[J].环境科学,2021,42(9): 4095-4103.
- Shao X Y, Wang X Q, Zhong W S, *et al.* Impacts of anthropogenic emission reduction and meteorological conditions on PM_{2.5} pollution in typical cities of Beijing-Tianjin-Hebei in winter [J]. Environmental Science, 2021, 42(9): 4095-4103.
- [11] Cai S Y, Wang Y J, Zhao B, *et al.* The impact of the "Air Pollution Prevention and Control Action Plan" on PM_{2.5} concentrations in Jing-Jin-Ji region during 2012-2020 [J]. Science of the Total Environment, 2017, 580: 197-209.
- [12] 王跃思,李文杰,高文康,等.2013~2017年中国重点区域颗粒物质量浓度和化学成分变化趋势[J].中国科学:地球科学,2020,50(4): 453-468.
- Wang Y S, Li W J, Gao W K, *et al.* Trends in particulate matter and its chemical compositions in China from 2013-2017 [J]. Science China Earth Sciences, 2019, 62(12): 1857-1871.
- [13] 安欣欣,曹阳,王琴,等.北京城区PM_{2.5}各组分污染特征及来源分析[J].环境科学,2022,43(5): 2251-2261.
- An X X, Cao Y, Wang Q, *et al.* Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in urban area of Beijing [J]. Environmental Science, 2022, 43(5): 2251-2261.
- [14] 丁萌萌,周健楠,刘保献,等.2015年北京城区大气PM_{2.5}中NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻及前体气体的污染特征[J].环境科学,2017,38(4): 1307-1316.
- Ding M M, Zhou J N, Liu B X, *et al.* Pollution characteristics of NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ in PM_{2.5} and their precursor gases during 2015 in an urban area of Beijing [J]. Environmental Science, 2017, 38(4): 1307-1316.
- [15] 李令军,王占山,张大伟,等.2013~2014年北京大气重污染特征研究[J].中国环境科学,2016,36(1): 27-35.
- Li L J, Wang Z S, Zhang D W, *et al.* Analysis of heavy air pollution episodes in Beijing during 2013-2014 [J]. China Environmental Science, 2016, 36(1): 27-35.
- [16] 刘保献,杨懂艳,张大伟,等.北京城区大气PM_{2.5}主要化学组分构成研究[J].环境科学,2015,36(7): 2346-2352.
- Liu B X, Yang D Y, Zhang D W, *et al.* Chemical species of PM_{2.5} in the urban area of Beijing [J]. Environmental Science, 2015, 36(7): 2346-2352.
- [17] 杨懂艳,刘保献,张大伟,等.2012~2013年间北京市PM_{2.5}中水溶性离子时空分布规律及相关性分析[J].环境科学,2015,36(3): 768-773.
- Yang D Y, Liu B X, Zhang D W, *et al.* Correlation, seasonal and temporal variation of water-soluble ions of PM_{2.5} in Beijing during 2012-2013 [J]. Environmental Science, 2015, 36(3): 768-773.
- [18] 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.
- [19] Sun Y L, Chen C, Zhang Y J, *et al.* Rapid formation and evolution of an extreme haze episode in northern China during winter 2015 [J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 27151.
- [20] 刀谱,吉东生,张显,等.京津冀及周边地区采暖季PM_{2.5}化学组分变化特征[J].环境科学研究,2021,34(1): 1-10.
- Dao X, Ji D S, Zhang X, *et al.* Characteristics of chemical composition of PM_{2.5} in Beijing-Tianjin-Hebei and its surrounding areas during the heating period [J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(1): 1-10.
- [21] 李杏茹,白羽,陈曦,等.北京冬季重污染过程大气细颗粒物化学组成特征及来源分析[J].环境化学,2018,37(11): 2397-2409.
- Li X R, Bai Y, Chen X, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during winter in Beijing [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2397-2409.
- [22] 刘晓晓,王自发,王大玮,等.京津冀典型工业城市沙河市大气污染特征及来源分析[J].大气科学,2019,43(4): 861-874.

- Liu X Y, Wang Z F, Wang D W, *et al.* Characteristics and source identification of air pollution in Shahe, a typical industrial city in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2019, **43**(4): 861-874.
- [23] 王少博, 王涵, 张敬巧, 等. 邢台市秋季PM_{2.5}及水溶性离子污染特征[J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(5): 1877-1884.
- Wang S B, Wang H, Zhang J Q, *et al.* Characterization analysis of PM_{2.5} and water-soluble ions during autumn in Xingtai city [J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(5): 1877-1884.
- [24] 王鑫龙, 李星, 杨兴川, 等. 天津市PM_{2.5}水溶性无机离子污染特征与来源分析[J]. *环境污染与防治*, 2019, **41**(10): 1223-1226.
- Wang X L, Li X, Yang X C, *et al.* The pollution characteristics and source analysis of PM_{2.5} water-soluble inorganic ions in Tianjin [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, **41**(10): 1223-1226.
- [25] 何俊杰, 吴耕晨, 张国华, 等. 广州雾霾期间气溶胶水溶性离子的日变化特征及形成机制[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(5): 1107-1112.
- He J J, Wu G C, Zhang G H, *et al.* Diurnal variations and formation mechanisms of water-soluble inorganic ions in aerosols during a haze-fog period in Guangzhou [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(5): 1107-1112.
- [26] 杨闻达, 程鹏, 田智林, 等. 广州市夏秋季HONO污染特征及白天未知源分析[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(6): 2029-2039.
- Yang W D, Cheng P, Tian Z L, *et al.* Study on HONO pollution characteristics and daytime unknown sources during summer and autumn in Guangzhou, China [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(6): 2029-2039.
- [27] Baek B H, Aneja V P, Tong Q S. Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **129**(1): 89-98.
- [28] 丁新航, 梁越, 肖化云, 等. 太原市采暖季清洁天与灰霾天PM_{2.5}中水溶性无机离子组成及来源分析[J]. *环境化学*, 2019, **38**(6): 1356-1366.
- Ding X H, Liang Y, Xiao H Y, *et al.* Composition and source analysis of water-soluble inorganic ions of PM_{2.5} in clean and haze days during heating season in Taiyuan city [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(6): 1356-1366.
- [29] 黄丹丹, 周敏, 余传冠, 等. 长三角淳安地区二次颗粒物污染形成机制[J]. *环境科学*, 2018, **39**(12): 5308-5314.
- Huang D D, Zhou M, Yu C G, *et al.* Physiochemical properties of the aerosol particles and their impacts on secondary aerosol formation at the background site of the Yangtze River Delta [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(12): 5308-5314.
- [30] Guo S, Hu M, Zamora M L, *et al.* Elucidating severe urban haze formation in China [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, **111**(49): 17373-17378.
- [31] Tang G Q, Sun J, Wu F K, *et al.* Organic composition of gasoline and its potential effects on air pollution in North China [J]. *Science China Chemistry*, 2015, **58**(9): 1416-1425.
- [32] HJ 656-2013, 环境空气颗粒物(PM_{2.5})手工监测方法(重量法)技术规范[S].
- HJ 656-2013, Technical Specifications for gravimetric measurement methods for PM_{2.5} in ambient air[S].
- [33] 陈圆圆, 李珺琪, 常森, 等. 北京市PM_{2.5}水分含量及其变化特征[J]. *中国环境科学*, 2023, **43**(1): 70-76.
- Chen Y Y, Li J Q, Chang M, *et al.* Study on water content of PM_{2.5} and its variation in Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2023, **43**(1): 70-76.
- [34] HJ 799-2016, 环境空气 颗粒物中水溶性阴离子(F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻)的测定 离子色谱法[S].
- [35] HJ 800-2016, 环境空气 颗粒物中水溶性阳离子(Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)的测定 离子色谱法[S].
- [36] 环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 离子色谱法(试行)(征求意见稿)[S].
- [37] HJ 654-2013, 环境空气气态污染物(SO₂, NO₂, O₃, CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法[S].
- [38] GB/T 6023-2008, 工业用丁二烯中微量水的测定 卡尔·费休库仑法[S].
- [39] GB/T 26626-2011, 动植物油脂 水分含量测定 卡尔费休法(无吡啶)[S].
- [40] 王晓琦, 周颖, 程水源, 等. 典型城市冬季PM_{2.5}水溶性离子污染特征与传输规律研究[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(8): 2289-2296.
- Wang X Q, Zhou Y, Cheng S Y, *et al.* Characterization and regional transmission impact of water-soluble ions in PM_{2.5} during winter in typical cities [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(8): 2289-2296.
- [41] Zhang C Y, Wang L T, Qi M Y, *et al.* Evolution of key chemical components in PM_{2.5} and potential formation mechanisms of serious haze events in Handan, China [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, **18**(7): 1545-1557.
- [42] 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.
- [43] 李欣悦, 张凯山, 武文琪, 等. 成都市城区大气细颗粒物水溶性离子污染特征[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(1): 91-101.
- Li X Y, Zhang K S, Wu W Q, *et al.* Characterization of water-soluble ions pollution of atmospheric fine particles in Chengdu City [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(1): 91-101.
- [44] 陈巧, 谷超, 徐涛, 等. 伊犁河谷夏季PM_{2.5}和PM₁₀中水溶性无机离子浓度特征和形成机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(11): 5009-5017.
- Chen Q, Gu C, Xu T, *et al.* Characterization and formation mechanism of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} and PM₁₀ in summer in the urban agglomeration of the Ili river valley [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(11): 5009-5017.
- [45] 李欢, 唐贵谦, 张军科, 等. 2017~2018年北京大气PM_{2.5}中水溶性无机离子特征[J]. *环境科学*, 2020, **41**(10): 4364-4373.
- Li H, Tang G Q, Zhang J K, *et al.* Characteristics of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Beijing during 2017-2018 [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4364-4373.
- [46] 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**(6): 119-131.
- [47] 黄灿, 杜治舜, 许云竹, 等. 沈阳市环境空气中PM_{2.5}中水溶性离子的污染特征与来源分析[J]. *绿色科技*, 2023, **25**(4): 145-150.
- Huang C, Du Z S, Xu Y Z, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of water-soluble ions in PM_{2.5} in Shenyang ambient air [J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2023, **25**(4): 145-150.
- [48] 贾佳, 韩力慧, 程水源, 等. 京津冀区域PM_{2.5}及二次无机组分污染特征研究[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(3): 801-811.
- Jia J, Han L H, Cheng S Y, *et al.* Pollution characteristic of PM_{2.5}

- and secondary inorganic ions in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(3): 801-811.
- [49] 牛红亚, 高娜娜, 鲍晓磊, 等. 2016~2020年邯郸市冬季PM_{2.5}污染特征与来源解析[J]. *环境科学*, 2023, **44**(12): 6463-6473.
- Niu H Y, Gao N N, Bao X L, *et al.* Characteristics and sources of PM_{2.5} pollution during winter in Handan City from 2016 to 2020 [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(12): 6463-6473.
- [50] 陈耶沙, 叶芝祥, 袁小燕, 等. 2018年成都市PM_{2.5}中水溶性无机离子污染特征及来源解析[J]. *环境化学*, 2022, **41**(6): 2062-2074.
- Chen Y S, Ye Z X, Yuan X Y, *et al.* Characteristics and source apportionment of water-soluble ions in PM_{2.5} during 2018 in Chengdu [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, **41**(6): 2062-2074.
- [51] 张俊美, 陈仕霖, 王乾恒, 等. 郑州市大气PM_{2.5}中水溶性离子的污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2023, **44**(2): 602-610.
- Zhang J M, Chen S L, Wang Q H, *et al.* Pollution characteristics and sources of water-soluble ions in PM_{2.5} in Zhengzhou city [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(2): 602-610.
- [52] 吴洁, 张成歆, 胡启后, 等. 基于国产卫星遥感的北京冬奥会空气质量监测和追因[J]. *科学通报*, 2023, **68**(20): 2665-2677.
- Wu J, Zhang C X, Hu Q H, *et al.* Observations and tracing of air quality during the Beijing Winter Olympic Games using Chinese satellite hyperspectral measurements [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2023, **68**(20): 2665-2677.
- [53] 赵刚, 张亚宾, 赵明升, 等. 减排措施对大气颗粒物粒径分布特征的影响——基于2022年北京冬奥会前后的观测[J]. *中国环境科学*, 2023, **43**(6): 2744-2754.
- Zhao G, Zhang Y B, Zhao M S, *et al.* Effects of emission reduction measures on the particle size distribution characteristics of atmospheric particulate matter: Based on the observations before and after the 2022 Beijing Winter Olympic Games [J]. *China Environmental Science*, 2023, **43**(6): 2744-2754.
- [54] 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.
- [55] McMurtry P H, Wilson J C. Droplet phase (Heterogeneous) and gas phase (homogeneous) contributions to secondary ambient aerosol formation as functions of relative humidity [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1983, **88**(C9): 5101-5108.
- [56] Chow J C, Watson J G, Lowenthal D H, *et al.* Loss of PM_{2.5} nitrate from filter samples in central California [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2005, **55**(8): 1158-1168.
- [57] 伍潘. 成都市PM_{2.5}水溶性无机离子及气态前体物污染特征分析[D]. 成都: 西南交通大学, 2019.
- Wu P. Characterization of water soluble inorganic ions in PM_{2.5} and gaseous precursors [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019.
- [58] 赵鹏, 解静芳, 王淑楠, 等. 太原市采暖季PM_{2.5}中水溶性无机离子污染特征及来源解析[J]. *环境化学*, 2021, **40**(11): 3482-3490.
- Zhao P, Xie J F, Wang S N, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Taiyuan city during the heating period [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, **40**(11): 3482-3490.
- [59] 郭家瑜, 张英杰, 郑海涛, 等. 北京2015年大气细颗粒物的空间分布特征及变化规律[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(7): 2409-2419.
- Guo J Y, Zhang Y J, Zheng H T, *et al.* Characteristics of spatial distribution and variations of atmospheric fine particles in Beijing in 2015 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(7): 2409-2419.
- [60] Krudysz M A, Froines J R, Fine P M, *et al.* Intra-community spatial variation of size-fractionated PM mass, OC, EC, and trace elements in the Long Beach, CA area [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(21): 5374-5389.

CONTENTS

Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} and O ₃ in Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Time Series Decomposition	YAO Qing, DING Jing, YANG Xu, <i>et al.</i>	(2487)
Ozone Sensitivity Analysis in Urban Beijing Based on Random Forest	ZHOU Hong, WANG Ming, CHAI Wen-xuan, <i>et al.</i>	(2497)
Prediction of Ozone Pollution in Sichuan Basin Based on Random Forest Model	YANG Xiao-tong, KANG Ping, WANG An-yi, <i>et al.</i>	(2507)
Establishment and Effective Evaluation of Haikou Ozone Concentration Statistical Prediction Model	FU Chuan-bo, LIN Jian-xing, TANG Jia-xiang, <i>et al.</i>	(2516)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Ozone Concentration and Health Benefit Assessment in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from 2015 to 2020	GAO Ran, LI Qin, CHE Fei, <i>et al.</i>	(2525)
Water-soluble Inorganic Ion Content of PM _{2.5} and Its Change Characteristics in Urban Area of Beijing in 2022	CHEN Yuan-yuan, CUI Di, ZHAO Ze-xi, <i>et al.</i>	(2537)
Pollution Characteristics, Source, and Health Risk Assessment of Metal Elements in PM _{2.5} Between Winter and Spring in Zhengzhou	TAO Jie, YAN Hui-jiao, XU Yi-fei, <i>et al.</i>	(2548)
Characteristics, Sources Apportionment, and Health Risks of PM _{2.5} -bound PAHs and Their Derivatives Before and After Heating in Zibo City	SUN Gang-li, WU Li-ping, XU Bo, <i>et al.</i>	(2558)
Components Characteristic and Source Apportionment of Fine Particulate Matter in Transition Period of Heating Season in Xi'an with High Time Resolution	LI Meng-jin, ZHANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i>	(2571)
Source and Cause Analysis of High Concentration of Inorganic Aerosol During Two Typical Pollution Processes in Winter over Tianjin	LU Miao-miao, HAN Su-qin, LIU Ke-xin, <i>et al.</i>	(2581)
Spatial-temporal Variation and Spatial Differentiation Geographic Detection of PM _{2.5} Concentration in the Shandong Province Based on Spatial Scale Effect	XU Yong, WEI Meng-xin, ZOU Bin, <i>et al.</i>	(2596)
Characteristics of VOCs Emissions and Ozone Formation Potential for Typical Chemicals Industry Sources in China	WU Ting, CUI Huan-wen, XIAO Xian-de, <i>et al.</i>	(2613)
Formation Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources of Volatile Organic Compounds During an Air Pollution Episode in Autumn, Langfang	ZHANG Jing-qiao, LIU Zheng, DING Wen-wen, <i>et al.</i>	(2622)
Scale Effects of Landscape Pattern on Impacts of River Water Quality: A Meta-analysis	WANG Yu-cang, DU Jing-jing, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(2631)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter in Inflow Rivers of Baiyangdian Lake Water in Summer Flood Season	MENG Jia-jing, DOU Hong, CHEN Zhe, <i>et al.</i>	(2640)
Analysis on Hydrochemical Evolution of Shallow Groundwater East of Yongding River in Fengtai District, Beijing	HU Yu-xin, ZHOU Rui-jing, SONG Wei, <i>et al.</i>	(2651)
Hydrochemical Characteristics, Controlling Factors and Water Quality Evaluation of Shallow Groundwater in Tan-Lu Fault Zone (Anhui Section)	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i>	(2665)
Effects of Pesticides Use on Pesticides Residues and Its Environmental Risk Assessment in Xingkai Lake (China)	WANG Wei-qing, XU Xiong, LIU Quan-zhen, <i>et al.</i>	(2678)
Characteristics of Microorganisms and Antibiotic Resistance Genes of the Riparian Soil in the Lanzhou Section of the Yellow River	WEI Cheng-chen, WEI Feng-yi, XIA Hui, <i>et al.</i>	(2686)
Analysis of the Spatiotemporal Distribution of Algal Blooms and Its Driving Factors in Chaohu Lake Based on Multi-source Datasets	JIN Xiao-long, DENG Xue-liang, DAI Rui, <i>et al.</i>	(2694)
Characteristics of Epiphytic Bacterial Community on Submerged Macrophytes in Water Environment Supplemented with Reclaimed Water	HE Yun, LI Xue-mei, LI Hong-quan, <i>et al.</i>	(2707)
Effects of Water Level Fluctuations and Vegetation Restoration on Soil Prokaryotic Microbial Community Structure in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	MEI Yu, HUANG Ping, WANG Peng, <i>et al.</i>	(2715)
Bacterial Community Structure of Typical Lake Sediments in Yinchuan City and Its Response to Heavy Metals	MENG Jun-jie, LIU Shuang-yu, QIU Xiao-cong, <i>et al.</i>	(2727)
Effect of Thermal Hydrolysis Pretreatment Time on Microbial Community Structure in Sludge Anaerobic Digestion System	ZHANG Han, ZHANG Han, WANG Jia-wei, <i>et al.</i>	(2741)
Source Apportionment of Morphine in Wastewater	SHAO Xue-ting, ZHAO Yue-tong, JIANG Bing, <i>et al.</i>	(2748)
Ecological Environment Dynamical Evaluation of Hutuo River Basin Using Remote Sensing	LI Yan-cui, YUAN Jin-guo, LIU Bo-han, <i>et al.</i>	(2757)
Spatiotemporal Evolution and Influencing Factors of Ecosystem Service Value in the Yellow River Basin	WANG Yi-qi, SUN Xue-ying	(2767)
Ecosystem Service Trade-off Synergy Strength and Spatial Pattern Optimization Based on Bayesian Network: A Case Study of the Fenhe River Basin	CAI Jin, WEI Xiao-jian, JIANG Ping, <i>et al.</i>	(2780)
Spatial-temporal Evolution and Quantitative Attribution of Habitat Quality in Typical Karst Counties of Guizhou Plateau	LI Yue, FENG Xia, WU Lu-hua, <i>et al.</i>	(2793)
Spatio-temporal Variation in NEP in Ecological Zoning on the Loess Plateau and Its Driving Factors from 2000 to 2021	ZHOU Yi-ting, YAN Jun-xia, LIU Ju, <i>et al.</i>	(2806)
Land Change Simulation and Grassland Carbon Storage in the Loess Plateau Based on SSP-RCP Scenarios	CUI Xie, DONG Yan, ZHANG Lu-yin, <i>et al.</i>	(2817)
Multi-scenario Simulation of Construction Land Expansion and Its Impact on Ecosystem Carbon Storage in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration	WU Ai-bin, CHEN Fu-guo, ZHAO Yan-xia, <i>et al.</i>	(2828)
Effects of Land Use Change on Soil Aggregate Stability and Soil Aggregate Organic Carbon in Karst Area of Southwest China	JIANG Ke, JIA Ya-nan, YANG Yan, <i>et al.</i>	(2840)
Integrated Analysis of Soil Organic Matter Molecular Composition Changes Under Different Land Uses	HUANG Shi-wei, ZHAO Yi-kai, ZHU Xin-yu, <i>et al.</i>	(2848)
Prediction Spatial Distribution of Soil Organic Matter Based on Improved BP Neural Network with Optimized Sparrow Search Algorithm	HU Zhi-rui, ZHAO Wan-fu, SONG Yin-xian, <i>et al.</i>	(2859)
Effects of Application of Different Organic Materials on Phosphorus Accumulation and Transformation in Vegetable Fields	SUN Kai, CUI Yu-tao, LI Shun-jin, <i>et al.</i>	(2871)
Intensive Citrus Cultivation Suppresses Soil Phosphorus Cycling Microbial Activity	ZHOU Lian-hao, ZENG Quan-chao, MEI Tang-ying-ze, <i>et al.</i>	(2881)
Effects of Controlled-release Blended Fertilizer on Crop Yield and Greenhouse Gas Emissions in Wheat-maize Rotation System	GAO Wei, WANG Xue-xia, XIE Jian-zhi, <i>et al.</i>	(2891)
Effect of Biochar on NO ₃ ⁻ -N Transport in Loessial Soil and Its Simulation	BAI Yi-ru, LIU Xu, ZHANG Yu-han, <i>et al.</i>	(2905)
Analysis and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil in China: A Meta-analysis	YANG Li, BAI Zong-xu, BO Wen-hao, <i>et al.</i>	(2913)
Critical Review on Heavy Metal Contamination in Urban Soil and Surface Dust	WANG Xiao-yu, LIU En-feng, YANG Xiang-meng, <i>et al.</i>	(2926)
Research Progress on Solidification and MICP Remediation of Soils in Heavy Metal Contaminated Site	CHEN Yue-ru, GAO Wen-yan, CHEN Hong-ren, <i>et al.</i>	(2939)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metal in Coal Mine Area near the Yellow River in Shandong	DAI Wen-ting, ZHANG Hui, WU Xia, <i>et al.</i>	(2952)
Heavy Metal Content and Risk Assessment of Sediments and Soils in the Juma River Basin	HAN Shuang-bao, YUAN Lei, ZHANG Qiu-xia, <i>et al.</i>	(2962)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in the Yellow River Floodplain of Yinchuan City	YU Lu-jia, MA Hai-jun, WANG Cui-ping	(2971)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of a City in Guangdong Province Based on Source Oriented and Monte Carlo Models	CHEN Lian, ZOU Zi-hang, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i>	(2983)
Chemical Speciation, Influencing Factors, and Regression Model of Heavy Metals in Farmland of Typical Carbonate Area with High Geological Background, Southwest China	TANG Rui-ling, XU Jin-li, LIU Bin, <i>et al.</i>	(2995)
Hg Content Characteristics and Safe Planting Zoning of Paddy Soil and Rice in Guizhou Province	WEI Mei-liu, ZHOU Lang, HUANG Yan-ling, <i>et al.</i>	(3005)
Cadmium Phytoremediation Effect of Sweet Sorghum Assisted with Citric Acid on Typical Parent Soil in Southern China	LIU Meng-yu, LUO Xu-feng, GU Jiao-feng, <i>et al.</i>	(3016)
Effects of Modified Distillers' Grains Biochar on Cadmium Forms in Purple Soil and Cadmium Uptake by Rice	XIAO Nai-chuan, WANG Zi-fang, YANG Wen-na, <i>et al.</i>	(3027)
Effects of Biochar on Growth and Pollutant Accumulation of Lettuce in Soil Co-contaminated with Tetracycline and Copper	ZHENG Chen-ge, PEI Huan-huan, ZHANG Ya-shan, <i>et al.</i>	(3037)
Effects of Vermicomposting on Compost Quality and Heavy Metals: A Meta-analysis	JIANG Ji-shao, HOU Rui, CUI Hui-lin, <i>et al.</i>	(3047)
Advances in the Effects of Microplastics on Soil N ₂ O Emissions and Nitrogen Transformation	LIU Yi-ge, YANG An-qi, CHEN Shu-xin, <i>et al.</i>	(3059)
Effects of Land Use Patterns on Soil Microplastic Pollution in the Luoshijiang Sub-watershed of Erhai Lake Basin	DAI Liu-yun, HOU Lei, WANG Hua, <i>et al.</i>	(3069)
Characteristics of Microplastic Pollution in Sediment of Silty Coast in Culture Bay	SONG Ke-xin, HE Jin-cheng, LI Chang-wen, <i>et al.</i>	(3078)
Effect of Polyethylene Microplastics on the Microbial Community of Saline Soils	WANG Zhi-chao, LI Zhe, LI Jia-chen, <i>et al.</i>	(3088)
Characterization of Microplastic Surface Bacterial Community Structure and Prediction of Ecological Risk in Poyang Lake, China	YU Jin-li, ZHAO Jun-kai, LUO Si-qi, <i>et al.</i>	(3098)
Energy-saving and Emission Reduction Path for Road Traffic in Key Coastal Cities of Guangdong, Fujian and Zhejiang	XU Yi-nuo, WENG Da-wei, WANG Shuo, <i>et al.</i>	(3107)
Life Cycle Carbon Reduction Benefits of Electric Heavy-duty Truck to Replace Diesel Heavy-duty Truck	XU Yuan-yuan, GONG De-hong, HUANG Zheng-guang, <i>et al.</i>	(3119)