

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

**2018**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

2010~2015年我国水泥工业NO<sub>x</sub>排放清单及排放特征 ..... 蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)

兰州市煨炕污染物排放清单及其对PM<sub>2.5</sub>浓度贡献 ..... 郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)

北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征 ..... 杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)

郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 ..... 赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)

菏泽市冬季PM<sub>2.5</sub>中二元羧酸类SOA的昼夜变化特征 ..... 孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)

我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征 ..... 温杰, 杨佳美, 李蒲, 郁佳, 吴建会, 田瑛泽, 张进生, 史国良, 冯银厂 (4885)

嘉兴市2015年人为源VOCs排放清单 ..... 郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)

上海某石化园区周边区域VOCs污染特征及健康风险 ..... 盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)

SBR工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征 ..... 杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)

太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应 ..... 石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)

巢湖2016年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析 ..... 胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)

蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响 ..... 彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)

三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响 ..... 陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)

纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响 ..... 白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岩然, 赵阳国 (4956)

澜沧江流域水体悬浮颗粒物δ<sup>15</sup>N空间差异及成因分析 ..... 唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)

潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律 ..... 耿宏志, 邹环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)

蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素 ..... 张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)

典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算 ..... 熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)

农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响 ..... 李玉凤, 刘红玉, 刘军志, 娄彩荣, 王娟 (4999)

城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征 ..... 刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)

不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响 ..... 葛德, 张守红 (5015)

四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用 ..... 王丹赫, 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)

厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用 ..... 卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)

光助二茂铁/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶 ..... 张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月起, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)

基于同位素技术的短程硝化过程N<sub>2</sub>O产生途径 ..... 杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)

基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响 ..... 安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)

厌氧/好氧SPNDPR系统实现低C/N城市污水同步脱氮除磷的优化运行 ..... 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)

污水处理厂SNAD工艺小试 ..... 李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)

盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学 ..... 唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)

中试ANAMMOX-ASBR处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性 ..... 张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)

碳氮比对颗粒污泥CANON反应器脱氮性能和N<sub>2</sub>O释放的冲击影响 ..... 付昆明, 姜姍, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)

污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析 ..... 房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)

重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析 ..... 伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)

韩江流域土壤中有有机氯农药的特征分布 ..... 刘佳, 丁洋, 祁士华, 翟程凯 (5127)

有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源 ..... 杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)

纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的α-HCH ..... 姚静波, 周杰, 王明新, 苟志祥, 薛金娟 (5142)

株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征 ..... 申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)

生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响 ..... 王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)

生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响 ..... 俞映惊, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170)

颗粒有机质对水稻稻吸收及转运的影响 ..... 曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊梅, 郑国砥, 卢一富 (5189)

施肥对向日葵吸收积累Cd的影响 ..... 林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄久如 (5198)

不同水稻品种对重金属的积累特性 ..... 曹鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)

芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤 ..... 罗佳宸, 李思悦 (5217)

三峡库区典型河流水-气界面CO<sub>2</sub>通量日变化观测及其影响因素分析 ..... 商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)

富营养化湖区CH<sub>4</sub>排放特征及其影响因素 ..... 申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)

短期放牧对半干旱草地生态系统CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O排放的影响 ..... 罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)

覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响 ..... 冯兆忠, 袁相洋 (5257)

臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物(BVOCs)影响的研究进展 ..... 杜新强, 方敏, 冶雪艳 (5266)

地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展 ..... 张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)

污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素

《环境科学》征订启事(4848) 《环境科学》征稿简则(4990) 信息(5188, 5216, 5236)

# 郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征

赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹\*

(郑州大学化学与分子工程学院, 环境科学研究院, 郑州 450001)

**摘要:** 为研究我国中原城市群中心城市郑州市的不同粒径大气颗粒物的组成特征, 利用八级撞击式采样器在夏、秋季进行大气颗粒物分级采样, 利用离子色谱测定  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  共 9 种离子的浓度, 利用在线离子色谱分析仪监测颗粒物中硝酸盐的实时浓度. 结果表明, 采样期间郑州市水溶性离子平均浓度为  $(70.9 \pm 52.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 其中监测的 9 种水溶性离子浓度从大到小顺序依次为:  $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  占总水溶性离子的质量分数为 79.9%; 无论在秋季或夏季  $\text{SO}_4^{2-}$  主要集中在  $\leq 1.1 \mu\text{m}$  粒径段上, 而  $\text{NO}_3^-$  主要集中在  $0.65 \sim 3.3 \mu\text{m}$  粒径段上.  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  夏季和秋季均呈双峰分布, 主要分布于细粒子中;  $\text{NH}_4^+$  夏季呈双峰分布, 秋季呈单峰分布, 表现出季节变化. 郑州市夏季臭氧污染严重,  $\text{O}_3$  与  $\text{NO}_3^-$  明显地“错峰”现象, 表示大气中存在光化学反应; 秋季颗粒物污染严重, 采样期间  $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  的比值远大于 0.5, 移动源成为颗粒物重要的来源. 夏季 NOR、SOR 峰值在  $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$  粒径段上, 秋季两者峰值在  $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$  粒径段上; 夏季硫的气-粒转化大于氮的转化, 而秋季则相反.

**关键词:** 颗粒物; 水溶性无机离子; 粒径分布; 转化率; 臭氧

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-4866-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201803102

## Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou

ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, WANG Shen-bo, HAN Shi-jie, YANG Liu-ming, ZHANG Rui-qin\*

(Research Institute of Environmental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** To study the compositional characteristics of atmospheric particulates with different particle sizes in the central city of Zhengzhou, China, a Tisch graded impact sampler was used to sample atmospheric particulates in summer and autumn. The mass concentrations of water-soluble inorganic ions, including anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Mg}^{2+}$ ) were measured by ion chromatography, and the online ion chromatography-based analyzer MARGA monitored the real-time concentration of particulate nitrate. The results showed that the average concentration of water-soluble ions in Zhengzhou City was  $(70.9 \pm 52.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  during the sampling period, and the order of water-soluble ion mass concentrations was  $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^-$ ;  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{NH}_4^+$  accounted for 79.9% of total water-soluble ions. The  $\text{NO}_3^-$  concentration was mainly concentrated in the  $0.65 \sim 3.3 \mu\text{m}$  particle size segment, despite the  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration being concentrated in the  $\leq 1.1 \mu\text{m}$  particle size segment in autumn or summer. Both  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  had a bimodal distribution in summer and autumn and were mainly distributed as fine particles.  $\text{NH}_4^+$  showed seasonal variation with a bimodal distribution in summer and a unimodal distribution in autumn. Zhengzhou City had serious ozone pollution in summer, and  $\text{O}_3$  and  $\text{NO}_3^-$  showed the “staggered peak” phenomenon, indicating photochemical reactions in the atmosphere. In autumn, water-soluble inorganic ion concentration in particulate matter was high, and the ratio of  $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  was higher than 0.5. The mobile source is an important source of particles. NOR and SOR peaks were on the  $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$  particle size segment in summer, whereas those in the  $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$  particle size segment occurred in autumn. The sulfur gas-to-grain conversion in summer was larger than that of nitrogen, contrary to the result in autumn.

**Key words:** particulates; water-soluble inorganic ions; size distribution; conversion ratio; ozone

近年来我国霾事件频发, 作为主要污染物之一的大气颗粒物 (PM), 逐渐引起了人们的广泛关注<sup>[1]</sup>, 已有报道指出 PM 会导致能见度下降<sup>[2]</sup>、影响全球气候的变化<sup>[3]</sup>并可能严重危害人体健康. 颗粒物由不同化学组分构成, 其中水溶性无机离子约占  $\text{PM}_{2.5}$  (空气动力学等效直径小于或等于  $2.5 \mu\text{m}$  的颗粒物) 的质量分数为 23% ~ 82%<sup>[4]</sup>. 相关研究

表明, 霾事件的发生与颗粒物的粒径分布密切相关<sup>[5,6]</sup>, 不同的气候条件、地理位置等对水溶性离子的粒径分布及含量有很大的影响, 而  $\text{SO}_4^{2-}$ 、

收稿日期: 2018-03-15; 修订日期: 2018-04-22

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0212400)

作者简介: 赵庆炎 (1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气污染与防控, E-mail: zhaoqingyan1992@163.com

\* 通信作者, E-mail: rqzhang@zhu.edu.cn

$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  (sulfate, nitrate, ammonium, SNA) 是二次颗粒物中重要的无机离子是表征区域污染的重要指标<sup>[7]</sup>. SNA 可以来自一次排放源,但主要来自二次形成,其中夏季臭氧浓度高,对  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  的生成有重要的影响. 另外,对水溶性离子的浓度、粒径及时空变化的深入分析,有助于深入了解颗粒物的物理和化学特性,可进一步探究其化学组分的来源及形成机制<sup>[8]</sup>.

近年来对水溶性离子的研究主要集中在北京<sup>[9]</sup>、上海<sup>[10]</sup>、珠三角<sup>[11]</sup>等城市和地区,且研究内容主要关注  $\text{PM}_{10}$  (空气动力学等效直径小于或等于  $10 \mu\text{m}$  的颗粒物) 或  $\text{PM}_{2.5}$ . 郑州市作为京津冀大气污染的传输通道,大气问题已经被重点关注,但主要集中在  $\text{PM}_{2.5}$  的源解析和季节变化<sup>[12,13]</sup>. 郑州市夏季臭氧污染频发,秋季颗粒物污染严重,本研究对夏季和秋季的颗粒物进行分级采集,并结合在线离子色谱分析仪对郑州市夏、秋季颗粒物中水溶性离子的形成、来源和季节变化做初步的探究. 通过揭示郑州市大气颗粒物夏季和秋季污染天特征及其来源,以期为该地区污染天的控制措施提供相应的科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

在郑州大学新校区 ( $34^\circ 48' \text{N}$ ;  $113^\circ 31' \text{E}$ ) 协同创新中心六号楼顶用八级采样器 (Tisch environment series 557, USA) 采集大气颗粒物样品. 夏季样品的采集时间为 2017 年 6 月 14 ~ 28 日,秋季采样时间为 2017 年 10 月 18 ~ 11 月 12 日. Tisch 八级采样器将颗粒物分为 9 个粒径范围,即  $9 \sim 10$ 、 $5.8 \sim 9$ 、 $4.7 \sim 5.8$ 、 $3.3 \sim 4.7$ 、 $2.1 \sim 3.3$ 、 $1.1 \sim 2.1$ 、 $0.65 \sim 1.1$ 、 $0.43 \sim 0.65$  和  $< 0.43 \mu\text{m}$ , 可根据粒径将颗粒物分为 4 个模式,即爱根核模式 ( $< 0.1 \mu\text{m}$ )、冷凝模式 ( $< 0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ )、液滴模式 ( $< 0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ ) 和粗颗粒物模式 ( $> 2.0 \mu\text{m}$ ), 采样流量为  $28.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ . 样品收集在石英膜上,石英膜采样

前在  $450^\circ\text{C}$  马弗炉中烧 5 h, 样品采集前后在恒温恒湿 ( $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ ;  $50\% \pm 2\%$ ) 的环境中平衡 48 h 后,用精度为  $10 \mu\text{g}$  天平 (Mettler Toledo XS205, Switzerland) 称量采样前后质量,随后将膜放在  $-20^\circ\text{C}$  的冰箱中保存,等待上机分析. 利用在线离子色谱分析仪 Marga (ADI 2080, Finland) 监测颗粒物中硝酸盐的实时浓度,弥补膜采样分析带来的时间分辨率较低的不足,用于分析夏季硝酸盐的形成.

### 1.2 样品分析

将石英膜剪碎放入烧杯中,加入 20 mL 的去离子水超声 0.5 h,用  $0.22 \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤样品后进入离子色谱 (Dionex ICS-900, USA) 进行分析. 阳离子检测器由 IonPacCG12A 分离柱和 CERS-4 抑制器组成,检测的阳离子有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ , 其淋洗液为  $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的甲烷磺酸; 阴离子检测器由 PacAGIL-HC4 分离柱和 AERS-4 抑制器组成,监测的阴离子为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ , 其淋洗液为  $8.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$  和  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$  混合液.

实验全过程进行了严格的质量控制,每 10 个膜测一个空白膜,其空白膜的处理措施与样品的处理措施相同,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的空白值分别为 0.02、0.03、0.00、0.00、0.03、0.00、0.01、0.00、0.00  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 样品均已扣除了空白值. 9 种水溶性离子的标准曲线  $R^2$  除  $\text{NH}_4^+$  (0.99) 外,均超过 0.999, 其加标回收率在 89% ~ 110% 之间.

### 1.3 常规污染物及气象监测

采样期间的  $\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  的浓度监测使用的是美国热电公司系列仪器 (TE), 使用武汉易谷自动气象站 (QXZ 1.0) 同步监测气象参数,包括温度、湿度等,其中监测日期为 2017 年 6 月 14 ~ 28 日和 2017 年 10 月 18 日 ~ 11 月 12 日,表 1 统计了夏、秋两季主要气象参数和污染物浓度.

表 1 观测期间主要气象参数和主要气体浓度的平均值

Table 1 Average values of major meteorological parameters and gas concentrations during the observation period

季节	温度/ $^\circ\text{C}$	相对湿度/%	$\text{O}_3/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{NO}_2/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{SO}_2/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
夏季	$27.57 \pm 1.62$	$60 \pm 11$	$210.33 \pm 68.47$	$50.33 \pm 22.57$	$14.92 \pm 4.33$
秋季	$15.74 \pm 1.89$	$65 \pm 12$	$37.70 \pm 36.73$	$65.57 \pm 26.39$	$24.08 \pm 2.61$

## 2 结果与讨论

### 2.1 水溶性离子的质量浓度及占比

本研究中所用采样器没有  $2.5 \mu\text{m}$  切割粒径,

因此利用比较接近的  $2.1 \mu\text{m}$  作为粗、细颗粒物的分界线,即  $\text{PM}_{2.1}$  ( $D_p < 2.1 \mu\text{m}$ ) 代表细颗粒物,  $\text{PM}_{2.1-10}$  ( $2.1 \mu\text{m} < D_p < 10 \mu\text{m}$ ) 代表粗颗粒物. 表 2 统计了采样期间水溶性离子质量浓度,其中总水溶

性离子质量浓度均值为  $70.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 占  $\text{PM}_{10}$  的质量分数为 38.3%, 各水溶性离子浓度变化从大到小为  $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^-$ , 其中 SNA 浓度占总水溶性离子的 79.9%.

由图 1 可以看出, 夏、秋季水溶性离子在不同粒径段质量浓度和构成比例不同, 夏季  $\leq 1.1 \mu\text{m}$  粒径段以  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  为主, 共占总水溶性离子质量浓度的 92.7% ~ 96.4%, 其中  $\text{SO}_4^{2-}$  为主要离子占比高达 46.0% 以上; 而  $> 2.1 \mu\text{m}$  粒径段  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  的占比显著降低,  $\text{Ca}^{2+}$  成为主要

的水溶性离子, 说明 SNA 主要集中在细颗粒中. 秋季  $\leq 3.3 \mu\text{m}$  粒径段以  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  为主, 占比最高的离子为  $\text{NO}_3^-$ ; 而  $> 3.3 \mu\text{m}$  粒径段 SNA 占比降低,  $\text{Ca}^{2+}$  占比显著增加. 无论在秋季或夏季  $\text{SO}_4^{2-}$  主要集中在  $\leq 1.1 \mu\text{m}$  粒径段,  $\text{NO}_3^-$  则主要集中在  $0.65 \sim 3.3 \mu\text{m}$  粒径段. 与  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  不同,  $\text{NH}_4^+$  主要集中在  $< 3.3 \mu\text{m}$  粒径段上.  $\text{K}^+$  在总水溶性离子的占比集中在  $\leq 1.1 \mu\text{m}$  粒径段上, 可能与生物质的燃烧有关<sup>[14]</sup>. 由以上可知, 郑州夏季  $\text{PM}_{10}$  中水溶性离子以  $\text{SO}_4^{2-}$  为主, 而秋季则以  $\text{NO}_3^-$  为主.

表 2 采样期间水溶性离子的平均浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Average concentration of watersoluble ions during sampling/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
细粒子	$0.96 \pm 0.60$	$10.79 \pm 2.72$	$0.73 \pm 0.24$	$0.68 \pm 0.44$	$0.92 \pm 0.33$	$0.31 \pm 0.17$	$1.28 \pm 0.42$	$19.93 \pm 8.56$	$13.59 \pm 3.87$
粗粒子	$1.56 \pm 1.32$	$1.53 \pm 0.57$	$0.16 \pm 0.07$	$0.75 \pm 0.42$	$5.22 \pm 1.89$	$0.51 \pm 0.24$	$1.08 \pm 0.59$	$6.53 \pm 2.52$	$4.36 \pm 1.75$

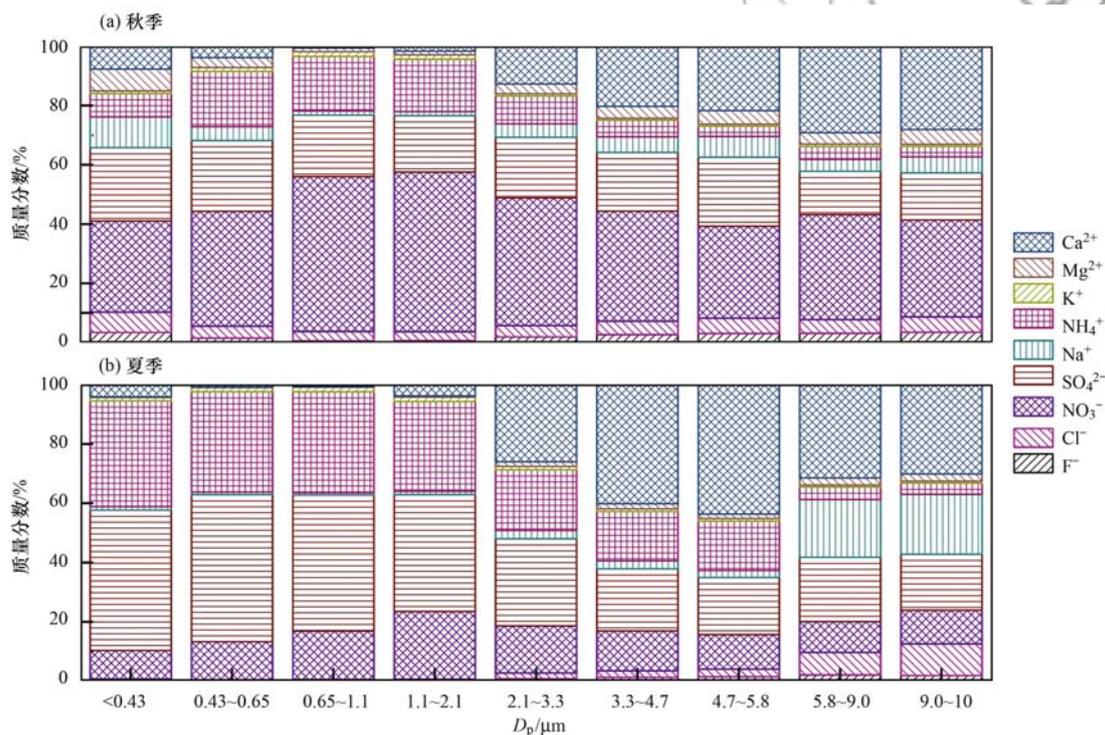


图 1 夏、秋季不同粒径下水溶性离子的占比

Fig. 1 Proportions of water-soluble ions with different particle sizes in summer and autumn

## 2.2 夏秋季水溶性离子的粒径分布特征及来源

为研究不同离子的粒径分布特征并解析其来源, 各离子夏季和秋季的粒径分布及皮尔逊相关系数分别见图 2 和表 3.

$\text{SO}_4^{2-}$  在夏、秋季均呈现双峰分布, 细颗粒物中峰值均在  $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$  粒径段上, 这类颗粒物也被称为“液滴模态”. 本研究液滴模态的  $\text{SO}_4^{2-}$  所占

质量分数为 49.9%, 表明夏秋季颗粒物中硫酸盐的产生可能由前体物的云内反应生成<sup>[15]</sup>, 而由冷凝模态的超细颗粒物碰并增长的过程也不可忽略. 夏季粗颗粒物中  $\text{SO}_4^{2-}$  峰值所在粒径段与  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的峰值相同, 均在  $5.8 \sim 9 \mu\text{m}$  粒径段上, 三者之间相关性显著, 说明 3 种离子可能来自同一个源; 秋季粗颗粒物中的  $\text{SO}_4^{2-}$  峰值在  $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$  粒径段

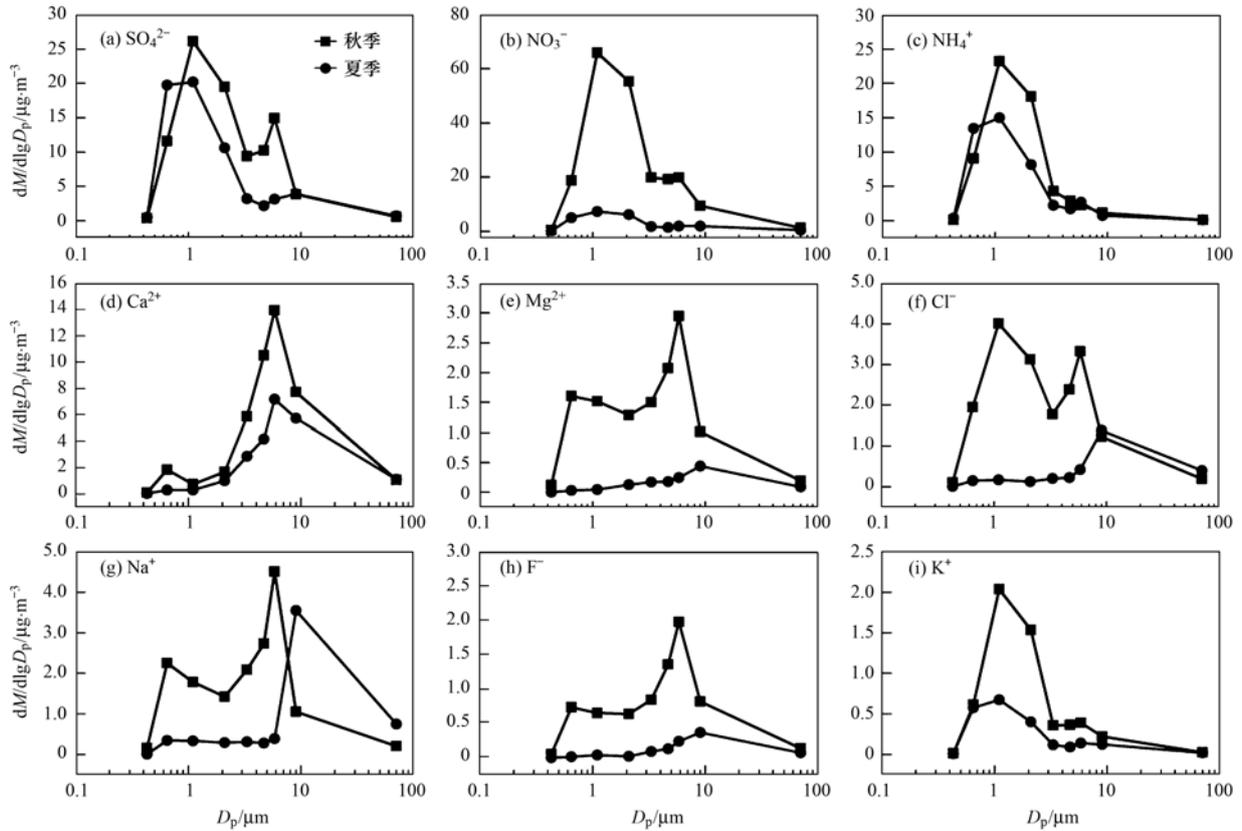


图 2 夏季和秋季水溶性无机离子的粒径分布特征

Fig. 2 Particle size distribution of water-soluble inorganic particles in summer and autumn

表 3 夏季和秋季粗、细颗粒物中水溶性离子的相关性<sup>1)</sup>

Table 3 Correlation of water-soluble inorganic ions in coarse and fine particles during summer and autumn

夏季	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
F <sup>-</sup>	1	0.785	0.303	0.303	0.31	0.182	0.635	-0.46	-0.615
Cl <sup>-</sup>	0.709	1	0.776	0.232	0.121	0.718	0.419	-0.652	-0.81
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.787	0.298	1	-0.259	-0.344	0.745	-0.187	-0.489	-0.504
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.663	0.924 <sup>**</sup>	0.269	1	0.925 <sup>**</sup>	0.32	0.895 <sup>*</sup>	-0.086	-0.426
Na <sup>+</sup>	0.702	0.974 <sup>**</sup>	0.255	0.977 <sup>**</sup>	1	0.084	0.848 <sup>*</sup>	0.193	-0.223
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.62	-0.147	-0.569	0.044	-0.094	1	0.232	-0.62	-0.658
K <sup>+</sup>	0.801	0.274	0.975 <sup>**</sup>	0.236	0.225	-0.558	1	-0.308	-0.436
Mg <sup>2+</sup>	0.807	0.941 <sup>**</sup>	0.375	0.963 <sup>**</sup>	0.982 <sup>**</sup>	-0.217	0.354	1	0.475
Ca <sup>2+</sup>	0.581	-0.038	0.661	-0.208	-0.118	-0.835 <sup>*</sup>	0.747	0.025	1
秋季	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
F <sup>-</sup>	1	0.562	0.618	0.53	0.182	0.535	0.512	0.980 <sup>**</sup>	0.833 <sup>*</sup>
Cl <sup>-</sup>	0.4	1	0.507	0.582	0.811	0.599	0.645	0.598	0.532
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.547	0.607	1	0.920 <sup>**</sup>	0.073	0.975 <sup>**</sup>	0.937 <sup>**</sup>	0.666	0.45
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.53	0.921 <sup>**</sup>	0.830 <sup>*</sup>	1	0.321	0.968 <sup>**</sup>	0.927 <sup>**</sup>	0.538	0.287
Na <sup>+</sup>	0.039	0.761	-0.045	0.479	1	0.229	0.241	0.139	0.043
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.492	0.826 <sup>*</sup>	0.809	0.851 <sup>*</sup>	0.425	1	0.979 <sup>**</sup>	0.585	0.381
K <sup>+</sup>	0.222	0.561	0.592	0.747	0.251	0.525	1	0.593	0.468
Mg <sup>2+</sup>	0.990 <sup>**</sup>	0.512	0.616	0.621	0.129	0.601	0.26	1	0.909 <sup>*</sup>
Ca <sup>2+</sup>	0.269	0.537	0.346	0.647	0.418	0.397	0.933 <sup>**</sup>	0.288	1

1) 左下数据为粗粒子, 右上数据为细粒子; \* 表示  $P < 0.05$ , \*\* 表示  $P < 0.01$

与夏季相比峰值向粒径小的方向偏移, 表现出季节变化, 而  $SO_4^{2-}$  与  $NO_3^-$  相关性为 0.830, 且二者粒

径分布相似, 说明二者可能有相似的形成过程,  $SO_4^{2-}$  也与  $NH_4^+$  的相关性很高, 硫酸盐可能来源于

$\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{NH}_3$  在潮湿的粗颗粒物表面反应或细粒子的硫酸铵吸湿增长<sup>[16]</sup>。

$\text{NO}_3^-$  在夏季和秋季均呈现出双峰分布, 峰值所在粒径段均相同, 分别为  $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$  和  $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$ , 其中细粒径段的峰值更显著, 这与太原<sup>[17]</sup>地区  $\text{NO}_3^-$  主要出现在粗粒径段的结果不同。夏季细颗粒物中  $\text{NO}_3^-$  粒径分布与  $\text{NH}_4^+$  的分布相似, 且二者的相关系数为 0.745, 说明细颗粒物中硝酸盐可能主要以硝酸铵的形式存在; 秋季细粒径段上  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  的相关性很高, 且三者的质量浓度变化趋势相似, 说明秋季细颗粒物中主要以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  或  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  形式存在<sup>[18,19]</sup>。夏季粗颗粒物中  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  均有相关性, 由于气溶胶随着粒径减小表面酸性逐渐增强<sup>[20]</sup>, 因此硝酸气体容易吸附在粗粒子上, 并与粗粒子中的  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaCl}$  等反应生成硝酸盐, 故夏季粗粒子中的硝酸可能主要以  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{KNO}_3$  等形式存在<sup>[21]</sup>; 秋季粗粒子中  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  相关性高, 说明三者有相同的来源或形成机制。

$\text{NH}_4^+$  在夏季呈双峰分布, 秋季呈单峰分布。夏季细颗粒物中  $\text{NH}_4^+$  的峰值所在粒径段为  $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ , 而粗颗粒物中  $\text{NH}_4^+$  峰值在  $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$  粒径段上, 说明二者的来源可能不同。研究表明, 细颗粒物中的  $\text{NH}_4^+$  主要来源于二次生成, 其生成取决于大气中酸性气体的种类及环境的温度和湿度<sup>[22]</sup>, 而粗颗粒物中的铵盐可能来自农田土壤中悬浮的颗粒等一次排放源<sup>[23]</sup>。

$\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的粒径分布特征相似, 具有明显的季节特征, 即夏季单峰分布, 秋季双峰分布; 夏季及秋季的主峰均在粗粒径段上, 其主要来源于地壳源如道路扬尘、土壤扬尘等<sup>[24]</sup>, 而秋季的细颗粒物上的小峰可能归因于燃烧源排放, 如燃煤或生物质燃烧<sup>[25]</sup>。 $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  夏季和秋季均呈现出双峰分布, 细颗粒物中的  $\text{Cl}^-$  在夏季和秋季的峰值均在  $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$  粒径段上, 而  $\text{Na}^+$  峰值粒径范围是  $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ , 这表明有其它人为源的贡献如生物质燃烧等<sup>[26]</sup>; 夏季粗颗粒物中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  峰值均出现在  $5.8 \sim 9 \mu\text{m}$  粒径段上, 而秋季则出现在  $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$  粒径段上, 正如上文提到了  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  相关性高, 其可能与燃煤源有关<sup>[27]</sup>。 $\text{F}^-$  以粗模态为主, 可能来源于土壤和有机物质的分解<sup>[28]</sup>。 $\text{K}^+$  在夏季和秋季粒径分布变化趋势一致, 且呈现双峰

分布, 峰值分别在  $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$  和  $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$  粒径处; 细粒径段变化趋势与  $\text{Cl}^-$  相似, 且  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  作为燃烧过程的标识物<sup>[29]</sup>, 主要是一次排放, 表明二者来源相似, 可能为生物质的燃烧; 而粗颗粒物中的  $\text{K}^+$  可能来源于扬尘和建筑粉尘源<sup>[30]</sup>。

### 2.3 夏、秋季重污染天分析

郑州市夏季和秋季重污染天的首要污染物不同, 夏季表现出颗粒物和臭氧的大气复合型污染, 而秋季以颗粒物污染为主。近些年郑州市夏季臭氧浓度逐渐升高, 采样期间  $\text{O}_3$  最大 8 h 平均浓度为  $(222 \pm 38.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 明显高于国家二级标准  $(160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ 。 $\text{O}_3$  是一种重要的大气氧化剂, 高浓度的臭氧易发生光化学氧化生成二次颗粒物, 而颗粒物的非均相反应也会影响  $\text{O}_3$  的生成<sup>[31]</sup>。为了更好地理解臭氧对硝酸盐形成的影响, 利用在线离子色谱仪对硝酸盐进行实时监测。根据 2017 年 6 月 25 ~ 27 日  $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{NO}_2$ 、RH 和  $T$  的实时变化可知(见图 3),  $\text{O}_3$  与  $\text{NO}_3^-$  有明显的“错峰”现象,  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{PM}_{2.5}$  呈现出相同的变化趋势。以 6 月 26 日为例, 白天  $\text{NO}_3^-$  质量浓度在 10:00 达到最大值  $24.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 18:00 达到最小值  $1.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 因为硝酸盐主要以  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  形式存在, 随着温度升高硝酸铵分解从而导致颗粒物中  $\text{NO}_3^-$  减少; 白天和夜间  $\text{O}_3$  的平均浓度分别为  $182.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $70.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 主要是因为白天  $\text{NO}_x$  与 VOCs 在太阳紫外线的照射下生成了近地面  $\text{O}_3$ , 使  $\text{O}_3$  白天平均浓度高于夜间<sup>[32]</sup>, 当夜晚光照减弱时臭氧生成减少, 此时  $\text{NO}_3^-$  的质量浓度开始增加, 可能由于夜间  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}_2$  经过一些列复杂的化学反应会生成  $\text{NO}_3$  和  $\text{N}_2\text{O}_5$  等重要的硝酸盐前体物进而生成硝酸盐<sup>[33]</sup>。

郑州市秋季是霾高发季, 采样期间发生了不同程度的以颗粒物为首要污染物的霾过程, 根据国家污染程度的分类标准 ( $201 < \text{AQI} < 300$  重度污染,  $151 < \text{AQI} < 200$  中度污染,  $101 < \text{AQI} < 150$  轻度污染,  $0 < \text{AQI} < 100$  优良天) 将秋季样品分为 4 类。不同污染程度下水溶性离子在不同粒径下的分布见图 4, 从中可以看出不同粒径水溶性离子质量浓度和构成不同, 其中  $< 2.1 \mu\text{m}$  粒径段以  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  为主, 此粒径段受人为源影响较大。 $\text{NO}_3^-$  浓度随着污染加重占比增加, 成为秋季污染天主要的水溶性离子。采样期间  $\text{NO}_2$  日平均浓度为  $(66.9 \pm 26.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 高浓度的  $\text{NO}_2$  有利于硝酸盐的生成, 此外有研究表明低温高湿的条件有利于硝酸盐

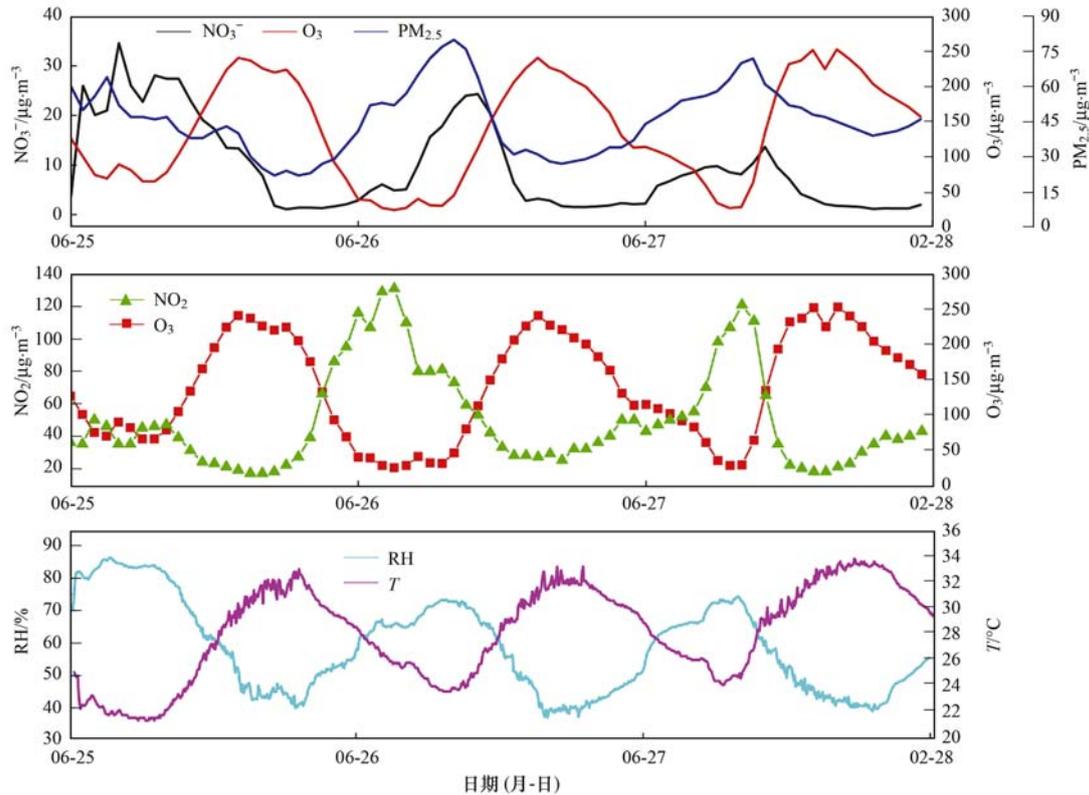


图3 2017年6月25~27日O<sub>3</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PM<sub>2.5</sub>、NO<sub>2</sub>、RH和T的实时变化

Fig. 3 Real-time changes in O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PM<sub>2.5</sub>, NO<sub>2</sub>, RH, and T from June 25 to 27, 2017

的形成<sup>[34]</sup>. 采样期间平均温度和湿度分别为  $15.7^{\circ}\text{C} \pm 3.3^{\circ}\text{C}$ 、 $66.1\% \pm 16.3\%$ , 因此高浓度的NO<sub>2</sub>及有利的气象条件, 利于硝酸盐的生成. 轻度、中度和重度污染与优良天比SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的质量浓度增加了51%、92%、118%; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的质量浓度增加了15%、176%、219%; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的质量浓度增加了28%、115%、148%, 因此重污染发生时二次离子的迅速累积加重污染情况. 图5给出了不同污染程度下水溶性离子的粒径分布, 从中可以看出SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>随着污染变重双峰分布显著, 重污染天气时粗颗粒物中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的峰值明显增加, 可能与颗粒物表面的非均相反应或小颗粒冷凝、碰并成大颗粒物有关. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓度在重污染天气时较高, 粒径分布峰值主要在液滴模态. 大气中的硝酸盐和硫酸盐主要来自移动源(机动车尾气排放)或固定源(燃煤排放), 通常利用 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值表示空气中移动源和固定源的相对重要性<sup>[35]</sup>. 秋季 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的值为2.27, 远大于0.5说明采样期间郑州市的大气颗粒物主要以移动源为主, 这与近些年郑州汽车保有量不断增加有关. 并且随着污染强度加重 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 值分别为1.85、1.41、2.66、

2.71, 进一步说明采样期间移动源是重污染天的主要来源. 而NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在粗颗粒物的占比也很高, 可能是采样期间高浓度的NO<sub>2</sub>和SO<sub>2</sub>在适宜的气象条件下与颗粒物发生非均相反应, 使粗颗粒物中的硝酸盐和硫酸盐质量浓度增加.

#### 2.4 硫酸盐和硝酸盐形成机制

相关研究通常使用SOR和NOR作为指标, 表示SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>向SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>转化程度<sup>[36-38]</sup>:

$$\text{SOR} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_2]}$$

$$\text{NOR} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2]}$$

式中, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>表示大气颗粒物中非海盐硫酸根物质的量浓度, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>表示大气颗粒物中硝酸根物质的量浓度.

有研究发现SOR和NOR的值越高表明气-粒转化程度越大, Ohta等<sup>[37]</sup>的研究发现当SOR、NOR > 0.1表明大气中有光化学反应发生; 当SOR、NOR < 0.1表示大气颗粒物主要来自一次排放源. 因此本文夏、秋季的SOR和NOR初步探究硫酸盐和硝酸盐的生成机制. 图6给出了夏季和秋季在不同粒径下的SOR和NOR, 表4给出了SOR、NOR、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、

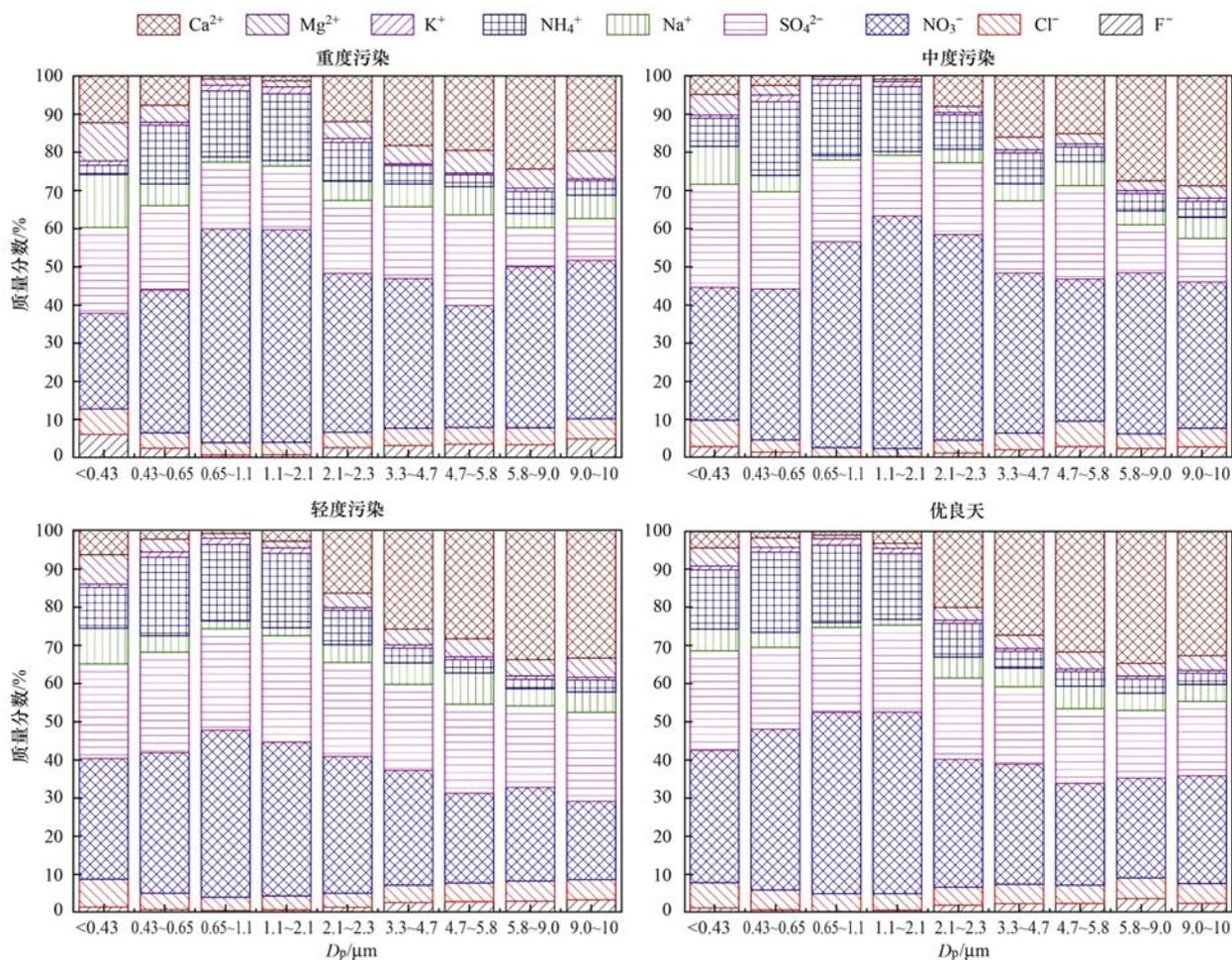


图4 秋季不同污染强度下水溶性离子在不同粒径下的占比

Fig. 4 Proportion of water-soluble ions of different particle sizes under different pollution intensities in autumn

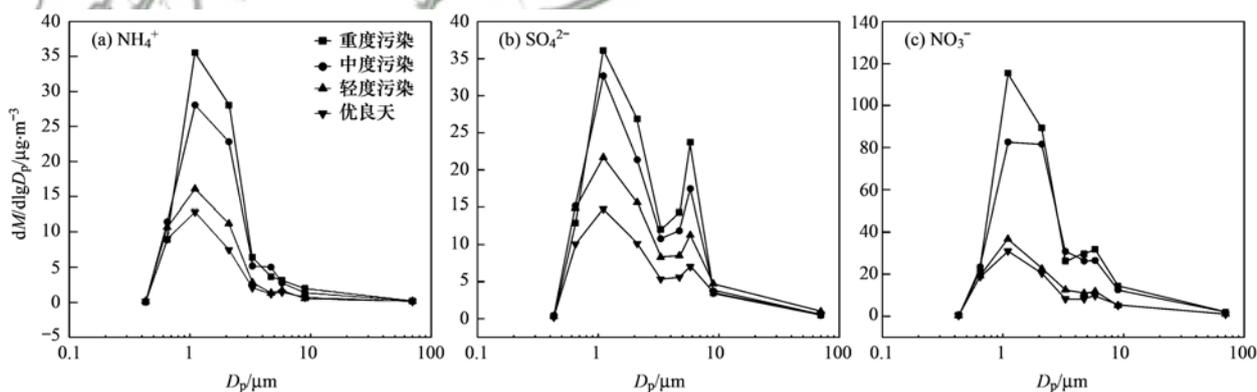


图5 秋季不同污染程度下水溶性离子的粒径分布

Fig. 5 Particle size distribution of water-soluble ions at different pollution levels in autumn

$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  与  $\text{PM}_{2.1}$ 、 $\text{O}_3$ 、RH、 $T$  之间的相关性。从中可以看出夏季 NOR 在所有粒径段中均小于 0.1，而秋季在  $0.43 \sim 2.1 \mu\text{m}$  粒径段上 NOR 均大于 0.1，表明秋季  $\text{NO}_2$  的表观转化程度大于夏季，由表 3 可知，夏季 NOR 和温度呈负相关，因此夏季高温促进颗粒物中部分硝酸盐分解<sup>[36]</sup>，导致 NOR 值降低。夏

季  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2$  与 RH 呈显著正相关，说明  $\text{NO}_2$  的氧化与颗粒物的含水量可能有关，与上文提到的  $\text{N}_2\text{O}_5$  的非均相或液相反应相一致，因此夏季硝酸盐的形成可能以非均相液相反应为主，秋季  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{NO}_2$  均与  $\text{PM}_{2.1}$  呈显著正相关，非均相反应与湿度、 $\text{O}_3$  浓度和颗粒物浓度均相关<sup>[39]</sup>，因此秋季硝酸盐可能来自

非均相反应. 夏、秋季 SOR 在  $0.65 \sim 2.1 \mu\text{m}$  粒径段上均大于 0.1, 且  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度在  $\text{PM}_{2.1}$  中占比较高, 说明此细颗粒物中的硫酸盐可能部分来自均相

气相反应; 但夏季转化率最高的粒径段是  $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ , 秋季为  $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ , 说明夏季部分硫酸盐可能来自非均相反应.

表 4 夏、秋季 SOR、NOR、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  与  $\text{PM}_{2.1}$ 、 $\text{O}_3$ 、RH、 $T$  之间的相关性

Table 4 Correlation of SOR, NOR,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2$ , and  $\text{SO}_2$  with  $\text{PM}_{2.1}$ ,  $\text{O}_3$ , RH, and  $T$  in summer and autumn

项目	夏季				秋季			
	$\text{PM}_{2.1}$	$\text{O}_3$	$T$	RH	$\text{PM}_{2.1}$	$\text{O}_3$	$T$	RH
SOR	0.444	-0.585	-0.835 *	0.577	0.452 *	-0.06	0.355	0.475 *
NOR	0.197	-0.911 *	-0.831 *	0.887 *	0.426	-0.082	0.373	0.265
$\text{SO}_4^{2-}$	0.239	0.445	-0.008	-0.395	0.702 **	0.029	0.432	0.192
$\text{NO}_3^-$	0.163	-0.867 *	-0.893 *	0.883 *	0.700 **	-0.128	0.300	-0.036
$\text{NO}_2$	-0.35	0.964 **	0.573	0.902 *	0.658 **	-0.102	0.067	-0.295
$\text{SO}_2$	-0.281	0.908 *	0.876 *	-0.887 *	0.323	0.138	0.132	-0.352

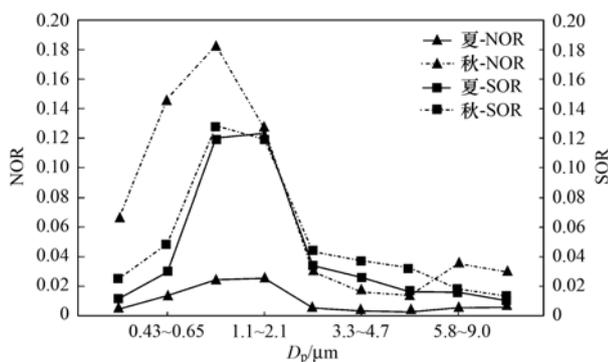


图 6 夏、秋季不同粒径下的 SOR 和 NOR

Fig. 6 SOR and NOR with different particle size distribution in summer and autumn

### 3 结论

(1) 夏、秋季不同粒径段水溶性离子的占比不同, 夏季  $\text{PM}_{1.1}$  中以  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NH}_4^+$  为主;  $>2.1 \mu\text{m}$  粒径段  $\text{Ca}^{2+}$  成为主要的水溶性离子. 秋季  $\leq 3.3 \mu\text{m}$  粒径段占比最高的离子为  $\text{NO}_3^-$ ;  $>3.3 \mu\text{m}$  粒径段 SNA 占比降低,  $\text{Ca}^{2+}$  占比显著增加. 无论在秋季或夏季  $\text{SO}_4^{2-}$  主要集中在  $\leq 1.1 \mu\text{m}$  粒径段, 而  $\text{NO}_3^-$  主要集中在  $0.65 \sim 3.3 \mu\text{m}$  粒径段.

(2)  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{NO}_3^-$  在夏季和秋季均呈双峰分布, 细颗粒物峰值均在  $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$  粒径段上, 是典型的“液滴模态”, 来源于二次形成, 且夏季粗颗粒物中  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的相关性显著.  $\text{NH}_4^+$  在夏季呈双峰分布, 秋季呈单峰分布, 呈现出季节变化.

(3) 郑州市夏季臭氧污染严重,  $\text{O}_3$  与  $\text{NO}_3^-$  明显的“错峰”现象, 表示大气中存在光化学反应; 秋季重污染天硝酸根占比最高,  $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  的比值远大于 0.5, 移动源成为颗粒物重要的来源之一.

(4) 夏、秋季不同粒径段上 NOR、SOR 的值不

同, 夏季硫的气-粒转化大于氮的转化, 而秋季则相反. 大气中氮、硫转化过程比较复杂, 影响因素众多, 需要在以后的工作中进一步深入研究.

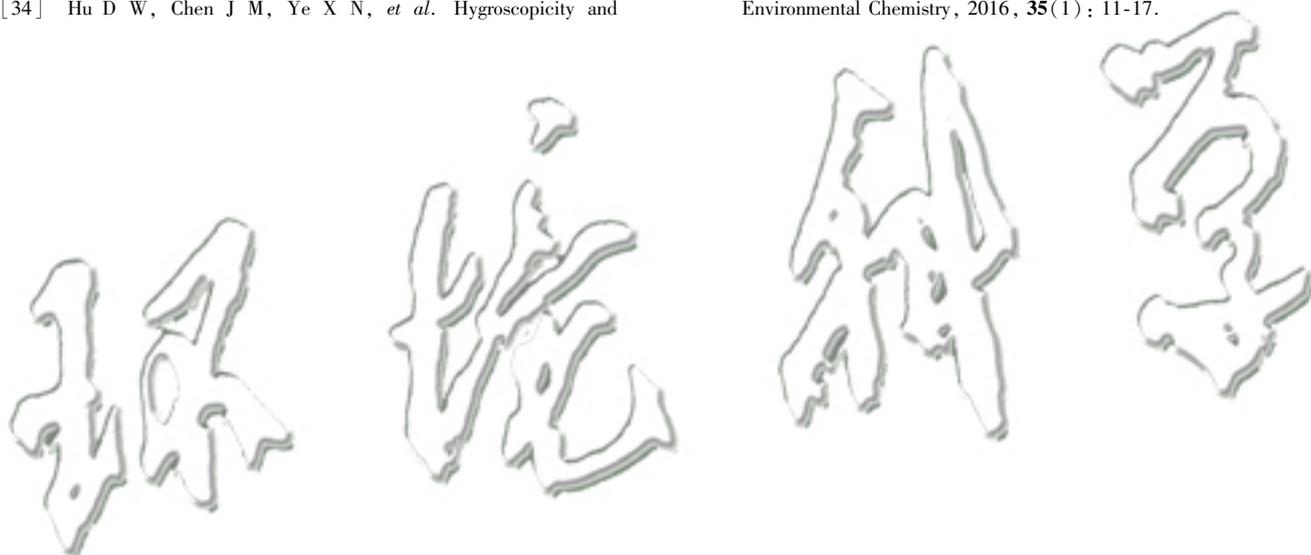
致谢: 段时光、王琛、余雪、张轶舜、司俞杉等在采样和实验方面提供帮助, 在此一并致谢!

#### 参考文献:

- [1] 陶燕, 刘亚梦, 米生权, 等. 大气细颗粒物的污染特征及对人体健康的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(3): 592-597.  
Tao Y, Liu Y M, Mi S Q, et al. Atmospheric pollution characteristics of fine particles and their effects on human health [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(3): 592-597.
- [2] Watson J G. Visibility: science and regulation [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2002, 52(6): 628-713.
- [3] Ramanathan V, Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon [J]. Nature Geoscience, 2008, 1(4): 221-227.
- [4] Liu Z R, Xie Y Z, Hu B, et al. Size-resolved aerosol water-soluble ions during the summer and winter seasons in Beijing: formation mechanisms of secondary inorganic aerosols [J]. Chemosphere, 2017, 183: 119-131.
- [5] 段青春, 毕新慧, 谭吉华, 等. 广州灰霾期大气颗粒物中多环芳烃粒径的分布 [J]. 中国环境科学, 2006, 26(1): 6-10.  
Duan J C, Bi X H, Tan J H, et al. The particle diameter distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric particle during haze period in Guangzhou [J]. China Environmental Science, 2006, 26(1): 6-10.
- [6] 魏玉香, 杨卫芬, 银燕, 等. 霾天气南京市大气  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子污染特征 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32(11): 66-71.  
Wei Y X, Yang W F, Yin Y, et al. Pollution characteristics of Nanjing water-soluble ions in air fine particles under haze days [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(11): 66-71.
- [7] Li X R, Wang L L, Ji D S, et al. Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions in the Jing-Jin-Ji urban agglomeration: spatial/temporal variability, size distribution and sources [J]. Atmospheric Environment, 2013, 77: 250-259.

- [ 8 ] 王璐, 刘子锐, 温天雪, 等. 海南三亚大气颗粒物中水溶性无机离子浓度及其粒径分布特征[J]. 环境科学, 2017, **38** (4): 1298-1306.  
Wang L, Liu Z R, Wen T X, *et al.* Characteristics of the size distribution of water soluble inorganic ions in Sanya, Hainan[J]. Environmental Science, 2017, **38** (4): 1298-1306.
- [ 9 ] Xu L L, Duan F K, He K B, *et al.* Characteristics of the secondary water-soluble ions in a typical autumn haze in Beijing [J]. Environmental Pollution, 2017, **227**: 296-305.
- [ 10 ] 黄娟, 程金平. 上海霾与非霾期大气颗粒物水溶性阴离子特征[J]. 环境科学与技术, 2013, **36**(S2): 83-87, 102.  
Huang J, Cheng J P. Characteristics of water-soluble anions in atmospheric particles between haze and normal days in Shanghai [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **36**(S2): 83-87, 102.
- [ 11 ] 陶俊, 张仁健, 董林, 等. 夏季广州城区细颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>1.0</sub> 中水溶性无机离子特征[J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1417-1424.  
Tao J, Zhang R J, Dong L, *et al.* Characterization of water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1.0</sub> in summer in Guangzhou[J]. Environmental Science, 2010, **31**(7): 1417-1424.
- [ 12 ] Wang Q, Jiang N, Yin S S, *et al.* Carbonaceous species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in urban area of Zhengzhou in China: seasonal variations and source apportionment[J]. Atmospheric Research, 2017, **191**: 1-11.
- [ 13 ] Geng N B, Wang J, Xu Y F, *et al.* PM<sub>2.5</sub> in an industrial district of Zhengzhou, China: chemical composition and source apportionment[J]. Particology, 2013, **11**(1): 99-109.
- [ 14 ] Andreae M O. Soot carbon and excess fine potassium: long-range transport of combustion-derived aerosols [J]. Science, 1983, **220**(4602): 1148-1151.
- [ 15 ] Guo S, Hu M, Wang Z B, *et al.* Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: implication of regional secondary formation[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, **10**(3): 947-959.
- [ 16 ] Li L, Yin Y, Kong S F, *et al.* Altitudinal effect to the size distribution of water soluble inorganic ions in PM at Huangshan, China[J]. Atmospheric Environment, 2014, **98**: 242-252.
- [ 17 ] 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.
- [ 18 ] Tian Y Z, Wu J H, Shi G L, *et al.* Long-term variation of the levels, compositions and sources of size-resolved particulate matter in a megacity in China [J]. Science of the Total Environment, 2013, **462-646**: 462-468.
- [ 19 ] Đorđević D, Mihajlić Zelić A, Relić D, *et al.* Size-segregated mass concentration and water soluble inorganic ions in an urban aerosol of the Central Balkans (Belgrade) [J]. Atmospheric Environment, 2012, **46**: 309-317.
- [ 20 ] 马慈光, 葛继荣, 李民, 等. 不同粒径大气气溶胶的酸度[J]. 干旱环境监测, 1987, **1**(2): 12-17.  
Ma C G, Ge J R, Li M, *et al.* The acidity of different size born particles [J]. Arid Environmental Monitoring, 1987, **1** (2): 12-17.
- [ 21 ] Zhuang H, Chan C K, Fang M, *et al.* Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong[J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(6): 843-853.
- [ 22 ] 高晓梅, 王韬, 周杨, 等. 泰山春、夏两季大气颗粒物及其水溶性无机离子的粒径分布特征[J]. 环境化学, 2011, **30** (3): 686-692.  
Gao X M, Wang T, Zhou Y, *et al.* Size distribution of atmospheric particles and water-soluble inorganic ions in spring and summer at Mount Tai[J]. Environmental Chemistry, 2011, **30**(3): 686-692.
- [ 23 ] 赵鹏, 朱彤, 梁宝生, 等. 北京郊区农田夏季大气颗粒物质量和离子成分谱分布特征[J]. 环境科学, 2006, **27**(2): 193-199.  
Zhao Q, Zhu T, Liang B S, *et al.* Characteristics of mass distributions of aerosol particle and its inorganic water soluble ions in summer over a Suburb Farmland in Beijing [J]. Environmental Science, 2006, **27**(2): 193-199.
- [ 24 ] 陈永桥, 张逸, 张晓山. 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化[J]. 生态学报, 2005, **25** (12): 3231-3236.  
Chen Y Q, Zhang Y, Zhang X S. Size distribution and seasonal variation of ions in aerosol at semi-urban site in Beijing[J]. Acta Ecologica Sinica, 2005, **25**(12): 3231-3236.
- [ 25 ] 陶月乐, 李亲凯, 张俊, 等. 成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征[J]. 环境科学, 2017, **38** (10): 4034-4043.  
Tao Y L, Li Q K, Zhang J, *et al.* Seasonal variations in particle size distribution and water-soluble ion composition of atmospheric particles in Chengdu [J]. Environmental Science, 2017, **38** (10): 4034-4043.
- [ 26 ] Salve P R, Krupadam R J, Wate S R. A study on major inorganic ion composition of atmospheric aerosols[J]. Journal of Environmental Biology, 2007, **28**(2): 241-244.
- [ 27 ] 黄怡民, 刘子锐, 陈宏, 等. 北京夏冬季霾天气下气溶胶水溶性离子粒径分布特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1236-1244.  
Huang Y M, Liu Z R, Chen H, *et al.* Characteristics of mass Size distributions of water-soluble inorganic ions during summer and winter haze days of Beijing [J]. Environmental Science, 2013, **34**(4): 1236-1244.
- [ 28 ] Xiu G L, Zhang D N, Chen J Z, *et al.* Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(2): 227-236.
- [ 29 ] 王真真, 谭吉华, 毕新慧, 等. 秸秆燃烧产生颗粒物化学成分及排放特征[J]. 环境科学与技术, 2016, **39**(11): 150-155.  
Wang Z Z, Tan J H, Bi X H, *et al.* Emission characteristics and chemical species from agricultural straw burning smoke [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **39**(11): 150-155.
- [ 30 ] 韩力慧, 庄国顺, 程水源, 等. 北京地面扬尘的理化特性及其对大气颗粒物污染的影响[J]. 环境科学, 2009, **30**(1): 1-8.  
Han L H, Zhuang G S, Cheng S Y, *et al.* Characteristics of re-

- suspended road dust and its significant effect on the airborne particulate pollution in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(1): 1-8.
- [31] 邵平, 辛金元, 安俊琳, 等. 长三角工业区夏季近地层臭氧和颗粒物污染相互关系研究[J]. *大气科学*, 2017, **41**(3): 618-628.
- Shao P, Xin J Y, An J L, *et al.* An analysis on the relationship between ground-level ozone and particulate matter in an industrial area in the Yangtze River Delta during Summer Time [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2017, **41**(3): 618-628.
- [32] Sillman S. The use of  $\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and  $\text{HNO}_3$  as indicators for ozone- $\text{NO}_x$ -hydrocarbon sensitivity in urban locations [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, **100**(D7): 14175-14188.
- [33] Wen L, Chen J M, Yang L X, *et al.* Enhanced formation of fine particulate nitrate at a rural site on the North China Plain in summer: the important roles of ammonia and ozone [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **101**: 294-302.
- [34] Hu D W, Chen J M, Ye X N, *et al.* Hygroscopicity and evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate: relative humidity and size effects on the growth factor [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(14): 2349-2355.
- [35] Ye B M, Ji X L, Yang H Z, *et al.* Concentration and chemical composition of  $\text{PM}_{2.5}$  in Shanghai for a 1-year period [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(4): 499-510.
- [36] Colbeck I, Harrison R M. Ozone—secondary aerosol—visibility relationships in North-West England [J]. *Science of the Total Environment*, 1984, **34**(1-2): 87-100.
- [37] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1990, **24**(4): 815-822.
- [38] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* The ion chemistry and the source of  $\text{PM}_{2.5}$  aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(21): 3771-3784.
- [39] 郭文帝, 王开扬, 郭晓方, 等. 太原市气溶胶中硫、氮转化特征[J]. *环境化学*, 2016, **35**(1): 11-17.
- Guo W D, Wang K Y, Guo X F, *et al.* Characteristics of sulfur and nitrogen conversion in the aerosol, Taiyuan [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(1): 11-17.



## CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO <sub>x</sub> from Cement Industry .....	JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, <i>et al.</i> (4841)
Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to PM <sub>2.5</sub> Pollution in Lanzhou City .....	GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (4849)
Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing .....	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, <i>et al.</i> (4858)
Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou .....	ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (4866)
Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM <sub>2.5</sub> from Heze City in Winter .....	MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4876)
Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China .....	WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, <i>et al.</i> (4885)
VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing .....	HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, <i>et al.</i> (4892)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai .....	SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, <i>et al.</i> (4901)
Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process .....	YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, <i>et al.</i> (4909)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu .....	SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4915)
Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers .....	HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, <i>et al.</i> (4925)
Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms .....	PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, <i>et al.</i> (4938)
Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level .....	CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (4946)
Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay .....	BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, <i>et al.</i> (4956)
Spatial Difference and Causes Analysis of the δ <sup>15</sup> N of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin .....	TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (4964)
Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan .....	GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, <i>et al.</i> (4972)
Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin .....	ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, <i>et al.</i> (4981)
Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area .....	XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, <i>et al.</i> (4991)
Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds .....	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, <i>et al.</i> (4999)
Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China .....	LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)
Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions .....	GE De, ZHANG Shou-hong (5015)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite .....	WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5024)
Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions .....	BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, <i>et al.</i> (5036)
Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System .....	ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, <i>et al.</i> (5043)
N <sub>2</sub> O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology .....	YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, <i>et al.</i> (5051)
Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification .....	AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, <i>et al.</i> (5058)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage .....	YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5065)
Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant .....	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (5074)
Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics .....	TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5081)
Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant .....	ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5090)
Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N <sub>2</sub> O Release of Granular Sludge CANON Reactor .....	FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (5101)
Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis .....	FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, <i>et al.</i> (5108)
Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing .....	WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, <i>et al.</i> (5116)
Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China .....	LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, <i>et al.</i> (5127)
Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City .....	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (5135)
Degradation of α-HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO <sub>2</sub> .....	YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (5142)
Microbial Communities in Soils of Qingshuitang Industrial District in Zhuzhou .....	SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, <i>et al.</i> (5151)
Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil .....	WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (5163)
Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency .....	YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, <i>et al.</i> (5170)
Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice .....	GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)
Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers .....	CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, <i>et al.</i> (5189)
Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties .....	LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, <i>et al.</i> (5198)
Intercropping <i>Arundo donax</i> with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil .....	ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (5207)
Daily Variation of CO <sub>2</sub> Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir .....	LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)
CH <sub>4</sub> Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake .....	SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (5227)
Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland .....	SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, <i>et al.</i> (5237)
Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field .....	LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, <i>et al.</i> (5246)
Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review .....	FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)
Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods .....	DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)
Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment .....	ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)