

目次

2018~2020年北京市大气PM _{2.5} 污染特征及改善原因	刘保献, 李倩, 孙瑞雯, 董瑞, 王书肖, 郝吉明	(2409)
京津冀城市群冬季二次PM _{2.5} 的时空分布特征	姚青, 杨旭, 唐颖潇, 樊文雁, 蔡子颖, 韩素芹	(2421)
COVID-19管控前后不同污染阶段PM _{2.5} 中二次无机离子变化特征	姜楠, 郝雪新, 郝祺, 魏云飞, 张瑜, 吕政卿, 张瑞芹	(2430)
基于在线观测的太原市冬季PM _{2.5} 中金属元素污染水平及来源解析	崔阳, 郭利利, 李宏艳, 李永麒, 李滨, 何秋生, 王新明	(2441)
青藏高原东缘黑碳气溶胶变化特征及其来源	王红磊, 刘思吟, 赵天良, 卢文, 夏俊荣, 施双双	(2450)
湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	虎晓蝶, 高博, 陈来国, 刘明, 陆海涛, 王硕, 赵伟, 梁小雅, 郭送军	(2461)
2021年夏季新乡市城区臭氧超标日污染特征及敏感性	侯墨, 蒋小梅, 赵文鹏, 马琳, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启	(2472)
台风“浪卡”过程对海南岛臭氧污染的影响分析	符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅	(2481)
天津市空气污染的健康影响分析	华琨, 罗忠伟, 贾斌, 薛倩倩, 李亚菲, 肖致美, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂	(2492)
2002~2020年中国河流环境质量演变及驱动因子分析	杨传玺, 薛岩, 高畅, 万孜恒, 王小宁, 刘永林, 刘琳, 刘长青, 王炜亮	(2502)
1990~2020年黄河流域典型生态区生态环境质量时空格局及驱动力分析	王芳, 李文慧, 林妍敏, 南雄雄, 胡志瑞	(2518)
长江上游小型水库枯水期水质对景观组成、配置和水库特征的响应	钟泳林, 冉娇娇, 文雯, 张名瑶, 吕明权, 吴胜军	(2528)
宁夏入黄排水沟中典型内分泌干扰物的污染特征与风险评价	李凌云, 高礼, 郑兰香, 李富娟, 陶红, 马兰	(2539)
微塑料及金属在黄浦江地表水环境的赋存特征及与金属抗性基因的相关性分析	陆嘉玮, 徐晨辉, 胡纯, 刘树仁, 李方	(2551)
黄河兰州段城市河道表层沉积物重金属空间分布特征及来源解析	李军, 李旭, 李开明, 焦亮, 臧飞, 毛满萱, 潘文惠, 米璇	(2562)
三峡库区支流库湾消落带土壤磷形态赋存特征及其释放风险	张雪, 朱波	(2574)
霍邱县城湖泊沉积物营养盐分布及污染评价	刘海, 赵国红	(2583)
基于贝叶斯网络的太湖叶绿素a影响因素分析	刘杰, 何云川, 邓建明, 汤祥明	(2592)
河北省顺平县地下水化学特征及其成因分析	刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 路小慧, 郑一迪, 孟顺祥	(2601)
饮用水处理过程中全氟化合物的分布、转化及去向	钟婷婷, 林涛, 刘威	(2613)
镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制	张华, 李荣华, 陈金雄, 曾鸿鹄, 黄海艺, Asfandiyar Shahab	(2622)
纳米核壳Co@NC催化剂活化过氧乙酸降解磺胺甲噁唑	郑婷露, 张龙龙, 陈家斌, 张亚雷, 周雪飞	(2635)
富里酸改性FeMnNi-LDH复合材料对水中砷的吸附性能与机制	何雅馨, 柯心怡, 魏世强, 蒋珍茂	(2646)
富含钙/铝的污泥生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附机制	欧阳铸, 曹露, 王炳乾, 丁丽, 黄海明, 祝采莹, 卞晓彤	(2661)
污泥生物炭掺杂改性及其对水中1,2-二氯乙烷吸附行为和机制	周佳伟, 施维林, 许伟, 魏晨军, 吴建生, 孟宪荣	(2671)
森林生态系统对大气氮沉降降低的响应	谢丹妮, 仰东星, 段雷	(2681)
气候变化和人类活动对我国典型草原区植被恢复的影响	张良侠, 岳笑, 周德成, 樊江文, 李愈哲	(2694)
西南地区陆地植被生态系统NPP时空演变及驱动力分析	徐勇, 黄海艳, 戴强玉, 郭振东, 郑志威, 盘钰春	(2704)
不同碳输入对天山雪岭云杉林土壤化学计量特征的影响	马鑫钰, 贡璐, 朱海强, 张甜, 殷珂洁, 陆星宇	(2715)
氮磷添加对荒漠草原土壤养分含量及生态化学计量特征的影响	刘姝萱, 安慧, 张馨文, 邢彬彬, 文志林, 王波	(2724)
互花米草入侵对杭州湾滨海湿地土壤碳氮磷生态化学计量特征的影响	李文琦, 项琦, 解雪峰, 吴涛, 蒋国俊, 张建珍, 濮励杰, 徐飞	(2735)
黄土旱塬24 a不同秸秆还田土壤碳、氮、磷和胞外酶计量特征	姚志霞, 周怀平, 解文艳, 杨振兴, 陈浩宁, 文永莉, 程曼	(2746)
黄土高原子午岭植被自然恢复下的固碳特征	许小明, 张晓萍, 王浩嘉, 贺洁, 王妙倩, 易海杰, 薛帆, 邹亚东, 田起隆, 何亮	(2756)
短期氮添加对黄土高原人工刺槐林土壤有机碳组分的影响	简俊楠, 刘伟超, 朱玉帆, 李佳欣, 温宇豪, 刘付和, 任成杰, 韩新辉	(2767)
福建省水田土壤有机碳积累对未来温度升高的响应	车燕, 邱龙霞, 吴凌云, 龙军, 毋亭, 李晶, 邢世和, 张黎明	(2775)
中国镉超富集植物的物种、生境特征和筛选建议	赵晓峰, 雷梅, 陈同斌	(2786)
基于地理探测器的土壤重金属空间分异及其影响因素分析研究进展	龚仓, 王顺祥, 陆海川, 陈勇, 刘玖芬	(2799)
河北省土壤化学元素的背景值与基准值	张丽婷, 成杭新, 谢伟明, 齐全强, 谢晓阳, 于文龙, 王俊达	(2817)
非粮化利用下耕地土壤重金属分布特征、生态风险和来源解析	邱乐丰, 祝锦霞, 潘艺, 党云晓, 吴绍华	(2829)
基于乡镇尺度的地质高背景区耕地土壤重金属来源分析与风险评价	余飞, 王佳彬, 王锐, 王宇, 宁墨奂, 张云逸, 苏黎明, 董金秀	(2838)
长株潭地区土壤Cd和Pb固液分配特征与环境风险	李钰滢, 彭驰, 刘乐乐, 张严, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元	(2849)
贵州铅锌矿区土壤和作物重金属生态风险与迁移特征	马宏宏, 张利, 郭飞, 杨峰, 王惠艳, 彭敏, 张富贵	(2856)
贵州省旱地土壤Hg污染状况与玉米安全生产评估	马丽钧, 周浪, 宋波, 王佛鹏, 张云霞, 吴勇	(2868)
山西野生连翘生长地土壤PAHs污染特征及风险评价	郭佳佳, 王琦, 康敏捷, 焦海华, 茹文明, 白志辉	(2879)
P对小麦Cd和As吸收与转运的影响	王云, 赵鹏, 李广鑫, 胡彩霞, 王俊, 刘红恩, 高巍, 秦世玉, 睢福庆, 李畅	(2889)
施硅对水稻铁膜砷固定和体内砷转运的影响	李林峰, 文伟发, 徐梓盛, 陈勇, 李奇, 李义纯	(2899)
广东海丰湿地生态恢复进程中不同生境的土壤微生物特征分析	马姣娇, 高常军, 易小青, 吴琰, 李佳鸿, 曾向武, 蔡坚	(2908)
五台山不同退化程度亚高山草甸土壤微生物群落分类与功能多样性特征	罗正明, 刘晋仙, 胡现秋, 赫磊, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰	(2918)
天然高寒草地转变为混播人工草地对土壤微生物群落特征的影响	于皓, 刘悦, 邓晔, 芦光新, 颜琿璘, 王英成	(2928)
紫云英还田与化肥减量施肥对稻田土壤细菌群落组成和功能的影响	张济世, 刘春增, 郑春风, 张琳, 张香凝, 吕玉虎, 曹卫东, 张玉亭	(2936)
长期生草栽培对山核桃人工林土壤真菌群落和酶活性的影响	胡颖榕, 梁辰飞, 金锦, 王潇璇, 叶子豪, 吴家森	(2945)
高密度聚乙烯微塑料胁迫对棉花生长、枯萎病发生和根际细菌群落的影响	张浩, 孙洁, 杨慧颖, 董联政, 滑紫微, 韩辉, 陈兆进	(2955)
菌藻复合体系氮代谢性能及菌群特征	赵志瑞, 吴海森, 马超, 李书缘, 李晴, 袁凯倪, 孟祥源, 刘硕, 方晓峰	(2965)
中国碳排放及影响因素的市域尺度分析	吴健生, 晋雪茹, 王晗, 冯喆, 张丹妮, 李雪尘	(2974)
碳交易政策如何影响工业碳生产率:来自中国省级数据的准自然实验	房琪, 李绍萍	(2983)
垃圾分类对碳减排的影响分析:以青岛市为例	陈纪宏, 卞荣星, 张昕雪, 高晨琦, 孙英杰, 李卫华, 张国栋, 占美丽	(2995)
1950~2019年中国季节平均最高气温时空演变特征及其大气环流影响定量化分析	苏越, 路春燕, 黄雨菲, 苏艳琳, 王自立, 雷依凡	(3003)
《环境科学》征订启事(2480)	《环境科学》征稿简则(2538)	信息(2766, 2798, 2927)

京津冀城市群冬季二次 PM_{2.5} 的时空分布特征

姚青^{1,2}, 杨旭^{1,2}, 唐颖潇^{1,2}, 樊文雁^{1,2}, 蔡子颖^{1,2}, 韩素芹^{1,2}

(1. 天津市环境气象中心, 天津 300074; 2. 中国气象局-南开大学大气环境与健康研究联合实验室, 天津 300074)

摘要: 二次组分是造成京津冀城市群冬季 PM_{2.5} 污染的重要因素. 采用 CO 示踪法, 估算 2017 ~ 2021 年冬季京津冀城市群二次 PM_{2.5} 浓度, 并分析其时空分布特征, 探讨区域二次 PM_{2.5} 的影响因素. 结果表明, 2017 ~ 2021 年冬季京津冀区域 PM_{2.5} 浓度下降趋势明显, 河北中南部一次 PM_{2.5} 下降幅度最大, 二次 PM_{2.5} 浓度年际波动平稳, 北京和天津二次 PM_{2.5} 占比明显高于其他城市. 随着污染程度加剧, 一次 PM_{2.5} 和二次 PM_{2.5} 质量浓度均有不同程度的增加, 二次 PM_{2.5} 占比呈显著增大趋势. 与直接测量结果相比, CO 示踪法获得的结果偏低, 与冬季 CO 浓度较高, 一次 PM_{2.5} 浓度高估有关, 选取合适的一次气溶胶基准值是改进该方法, 获取合理估算值的关键.

关键词: 二次气溶胶; 京津冀城市群; 时空分布; 光化学反应; 臭氧(O₃)

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)05-2421-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205221

Spatio-temporal Distribution Characteristics of Secondary Aerosol in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration in Winter

YAO Qing^{1,2}, YANG Xu^{1,2}, TANG Ying-xiao^{1,2}, FAN Wen-yan^{1,2}, CAI Zi-ying^{1,2}, HAN Su-qin^{1,2}

(1. Tianjin Environmental Meteorology Center, Tianjin 300074, China; 2. CMA-NKU Cooperative Laboratory for Atmospheric Environment-Health Research, Tianjin 300074, China)

Abstract: The secondary component is an important factor causing PM_{2.5} pollution in the Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomeration in winter. In this study, the CO tracer method was used to estimate the secondary PM_{2.5} concentration of the Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomeration in the winter of 2017-2021. The temporal and spatial distribution characteristics were analyzed, and the influencing factors of regional secondary PM_{2.5} were discussed. The results showed that the decreasing trend of PM_{2.5} concentration in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in the winter of 2017-2021 was obvious, and the cities with the largest decline were located in the central and southern part of Hebei Province, mainly contributed by primary PM_{2.5}. There was a good correlation between secondary PM_{2.5} and PM_{2.5} in all cities of the Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomeration, and the proportion of secondary PM_{2.5} in Beijing and Tianjin was significantly higher than that in other cities. With the aggravation of pollution degree, the mass concentration of primary PM_{2.5} and secondary PM_{2.5} increased in varying degrees, and the proportion of secondary PM_{2.5} increased significantly. Compared with the direct measurement results, the estimated value obtained by this method was lower as a whole. The selection of appropriate primary aerosol reference value was the key to improving this method and estimating the secondary PM_{2.5} concentration.

Key words: secondary aerosol; Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomeration; temporal and spatial distribution; photochemical reaction; ozone(O₃)

2013 年以来, 京津冀及周边地区“2 + 26”城市空气质量逐年改善^[1]. 减排是近年来京津冀区域 PM_{2.5} 污染减轻的主要原因^[2], 同时气象扩散条件年际波动可导致 PM_{2.5} 的年际波动^[3]. 受不利气象条件影响, 区域内冬季以 PM_{2.5} 超标为特征的重污染天气仍时有发生^[4]. PM_{2.5} 重污染日主要集中于秋冬季, 特别是重污染日冬季占比从 2013 年的 60% 升至 2019 年的 80%^[5]. 从 2017 年秋冬季开始, 生态环境部连续发布了 4 个冬季京津冀及周边地区大气污染综合治理攻坚方案, 通过长效措施、季节性错峰以及重污染天气应对相结合等手段, 促进秋冬季 PM_{2.5} 下降和重污染天数减少, 着力改善京津冀区域秋冬季环境空气质量^[1]. 由 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 和有机碳组分(OC)等构成的二次 PM_{2.5} (sec-PM_{2.5}) 是 PM_{2.5} 的重要组成部分, sec-PM_{2.5} 的快速增长是导致 PM_{2.5} 暴发式增长和重污染的重要因素^[6].

直接测量 PM_{2.5} 中的 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 OC 等二次

组分, 是获取 sec-PM_{2.5} 浓度的主要方法, 大量基于采样-离线分析或在线分析的研究给出了不同站点或者城市尺度的 sec-PM_{2.5} 资料. 由于大气中前体物反应的非线性以及气象因素的多重影响, 基于 PM_{2.5} 化学组分的实时监测和分析方法难以全部测量 PM_{2.5} 中的二次组分, 并且受制于采样点位的代表性和数据获取成本等因素, 难以对所有站点采样结果进行实验室分析或在线分析. 基于空气污染物观测资料, 利用污染物相互关系, 可为估算 sec-PM_{2.5} 浓度提供另一种思路. Chang 等^[7] 基于对中国台北市长时间空气质量观测数据的分析, 采用 CO 示踪, 建立了一种对不同光化学活性下 PM₁₀ 中二次气溶胶估算的方法. 崔虎雄等^[8]、Jia 等^[9] 和李红丽等^[10] 利用该方法对国内上海、南京、北京和广州等城市

收稿日期: 2022-05-19; 修订日期: 2022-07-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(42130513); 中国气象局创新发展专项(CXFZ2022P063)

作者简介: 姚青(1980 ~), 男, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为气溶胶与大气光化学研究, E-mail: yao.qing@163.com

夏季二次气溶胶进行了估算,表明其可用于城市尺度 $\text{PM}_{2.5}$ 二次生成的估算. 以往研究多侧重单个或多个城市的 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度估算,且研究对象集中于夏季或夏半年,对于区域以及冬季 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 研究较少. 考虑到京津冀城市群 $\text{PM}_{2.5}$ 污染主要发生在冬季^[11,12],且有研究表明该区域冬季大气光化学水平可能被低估^[13],本研究尝试利用冬季资料来估算 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度. 2013 年以来国家 $\text{PM}_{2.5}$ 观测站网的建立,为较大区域 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度估算提供了数据支撑. 本研究采用 CO 示踪法,估算 2017 ~ 2021 年冬季京津冀城市群 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度,并分析其时空分布特征,探讨区域二次 $\text{PM}_{2.5}$ 的影响因素,以期为京津冀区域 $\text{PM}_{2.5}$ 污染治理和空气质量改善提供科学依据和技术支撑.

1 材料与方法

京津冀区域位于 $113^{\circ}27' \sim 119^{\circ}50'E, 36^{\circ}05' \sim 42^{\circ}05'N$,东临渤海,北枕燕山,西倚太行,地势西北高、东南低,由西北向东南呈半环状逐级下降. 京津冀城市群包括北京市、天津市和河北省的保定、廊坊、唐山、石家庄、邯郸、秦皇岛、张家口、承德、沧州、邢台、衡水这 11 个地级市. 本研究数据来源于中国环境监测总站 (<http://www.cnemc.cn/>) 全国空气质量实时发布平台,13 个城市的主要大气污染物浓度为该城市内各站点浓度的算术平均值. 臭氧(O_3)采用日最大 8 h 平均值,其它污染物采用日均值. 各城市均具备数个到数十个不等的国控点,除北京和天津站点分布较为均匀外,河北省各城市站点多集中在城区,因而城市平均值主要反映城市环境,用作城市群空气质量评估是合理可行的.

大气中 O_3 浓度是表征大气氧化性的重要参数^[14], $\text{PM}_{2.5}$ 中的二次组分通常由 SO_2 、 NO_x 和 VOCs 等前体物经过氧化生成,因此光化学活性水平与二次气溶胶的形成密切相关. CO 浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 排放密切相关,可以很好地反映出一次排放的强弱和气象条件,尤其是边界层高度的变化^[10]. 以 CO 作为一次排放源的示踪物,假设排放源结构基本保持稳定,则 $\rho(\text{PM}_{2.5})/\rho(\text{CO})$ 越大, $\text{sec-PM}_{2.5}$ 占比就越大^[7]. 根据 O_3 MDA8 将光化学活性水平分为 3 类,即低水平 ($\text{O}_3\text{MDA8} \leq 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)、中等水平 ($100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} < \text{O}_3\text{MDA8} \leq 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和高水平 ($\text{O}_3\text{MDA8} > 160 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),分别对应 O_3 空气质量等级的优、良和污染,考虑到冬季京津冀区域 O_3 超标日较少,本研究统一划为污染,不区分轻度污染、中度污染等情况. 根据光化学活性水平估算 $\text{pri-PM}_{2.5}$

和 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度的方法如下:

$$(\text{PM}_{2.5})_{p,M,t} = \text{CO}_{M,t} \times (\text{PM}_{2.5}/\text{CO})_{p,L} \quad (1)$$

$$(\text{PM}_{2.5})_{p,H,t} = \text{CO}_{H,t} \times (\text{PM}_{2.5}/\text{CO})_{p,L} \quad (2)$$

$$(\text{PM}_{2.5})_{s,M,t} = (\text{PM}_{2.5})_{\text{obs},M,t} - (\text{PM}_{2.5})_{p,M,t} \quad (3)$$

$$(\text{PM}_{2.5})_{s,H,t} = (\text{PM}_{2.5})_{\text{obs},H,t} - (\text{PM}_{2.5})_{p,H,t} \quad (4)$$

式中, p 为一次污染物, s 为二次污染物, obs 为观测得到的 $\rho(\text{PM}_{2.5})$, t 为观测日, L 、 M 和 H 表示光化学活性低水平、中等水平和高水平, $(\text{PM}_{2.5}/\text{CO})_{p,L}$ 为低光化学活性水平下每日 $\rho(\text{PM}_{2.5})/\rho(\text{CO})$ 的第 25% 分位,是计算轻、中、高光化学活性水平的一次气溶胶基准值^[10],该值采用各城市数据分别计算,因而并不存在区域整体的基准值.

与文献[7 ~ 10]采用的日最大 O_3 小时浓度 ($\text{O}_{3,\text{max}}$) 不同,考虑到高活性的光化学反应一般持续较长时间,为避免因下沉气流和夹卷等导致的 O_3 浓度短时突增引发的数据误判,本研究采用持续性的 O_3 浓度指标 $\text{O}_3\text{MDA8}$ 作为光化学活性水平的判据,这种简化同时也降低了数据获取难度. 由于京津冀区域冬季 CO 浓度较高,采用以上方法计算一次 $\text{PM}_{2.5}$ ($\text{pri-PM}_{2.5}$) 浓度,有一定几率出现 $\text{pri-PM}_{2.5}$ 浓度 $> \text{PM}_{2.5}$ 浓度,即 $\rho(\text{pri-PM}_{2.5}) < 0$ 的情况,采用污染物浓度日均值替代小时浓度可以降低因 $\text{PM}_{2.5}$ 和 CO 浓度波动造成的 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度负值出现几率. 对计算获得的负值,本研究将其强制设置为 0,此时 $\rho(\text{pri-PM}_{2.5}) = \rho(\text{PM}_{2.5})$. 选取普通克里金插值方法进行 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{pri-PM}_{2.5}$ 和 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度的空间表达,该方法基于半变异函数理论,对有限区域范围变量取值进行无偏最优估计^[15],可以反映空间变量的相关性和变异性,能够补充站点分布较少的问题.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 时空分布特征

与 2013 年相比,2019 年京津冀区域城市群 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 SO_2 和 CO 同比下降 50%、41%、79% 和 49%^[1]. 图 1 为 2017 ~ 2021 年冬季京津冀区域主要大气污染物质量浓度的统计,整体而言冬季主要污染物浓度呈逐年下降趋势. PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度在 2018 年达到峰值,其后逐年降低,2021 年冬季较 2017 年同期下降 33.4% 和 30.5%. 任继勤等^[16] 采用排放因子法对京津冀地区终端部门能源消费产生的 $\text{PM}_{2.5}$ 一次排放量进行了测算,表明经济增长是造成 2018 年河北省 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度增高的主要因素,考虑到 2017 年“大气十条”收官,2018 年 7 月正式提出“蓝天行动计划”,认为 2018 年河北省和天津市 $\text{PM}_{2.5}$ 排放量增加很大程度上是由于处于政策空档期,放松污染控制和治理导致. SO_2 、 NO_2 和 CO 浓度

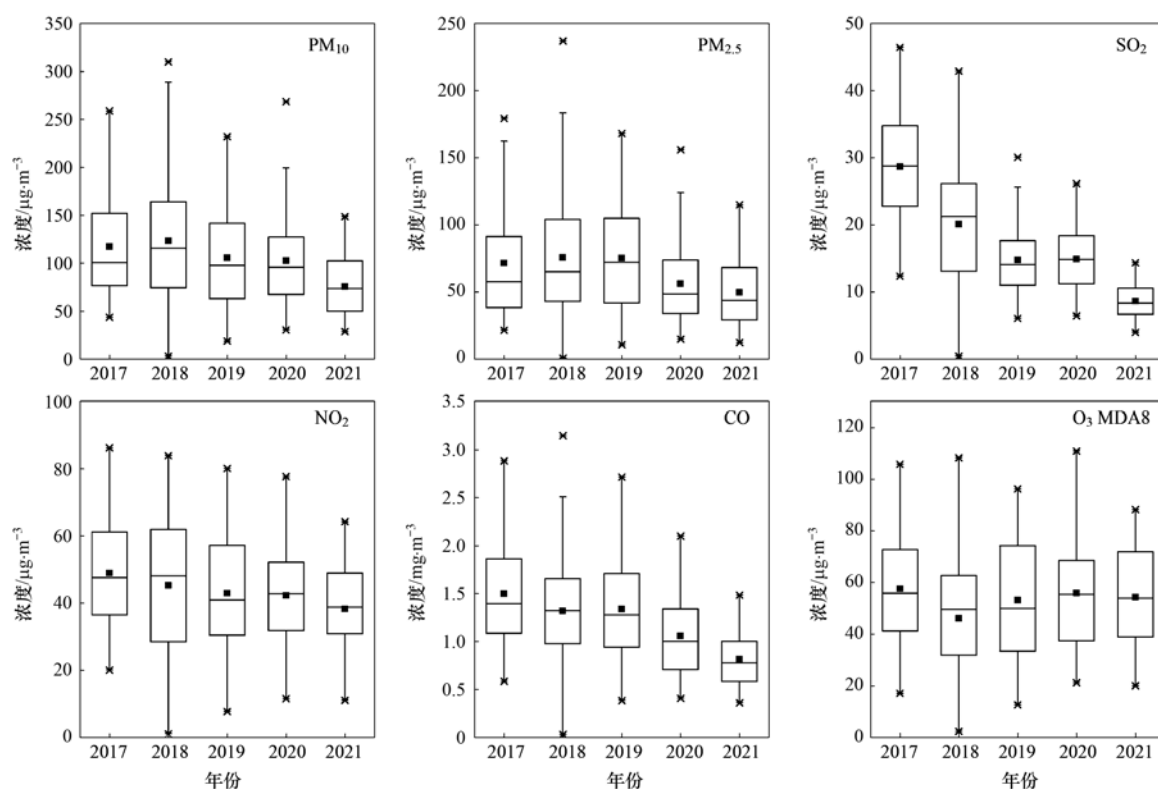


图1 京津冀区域冬季大气污染物浓度年际分布

Fig. 1 Interannual distribution of air pollutant concentration in Beijing-Tianjin-Hebei region in winter

逐年持续下降,其中 SO₂ 浓度下降最为明显,2021 年冬季仅为 2017 年同期的 30.1%,2021 年较 2017 年 NO₂ 和 CO 浓度分别降低 21.8% 和 45.6%。耿冠楠等^[17]的研究表明,2013~2017 年间京津冀区域 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻ 浓度的下降幅度与其前体物 SO₂ 排放的下降幅度相当,NO₃⁻ 浓度下降幅度较小,与大气富氨条件下 SO₄²⁻ 浓度降低,促进了大气中硝酸向硝酸盐生成,部分抵消了 NO_x 减排带来的成效有关。 $\rho(\text{O}_3\text{MDA8})$ 冬季年际变化趋势呈波动缓慢下降,仅降低 5.7%,余益军等^[18]认为京津冀地区城市 O₃ 污染加剧主要由颗粒物浓度下降和前体物变化造成,其贡献率分别是 27.3% 和 63.1%。

图 2 给出了京津冀区域 13 个城市 2017~2021 年冬季 PM_{2.5} 浓度不同污染等级的分布和排序,除张家口外,京津冀区域其他城市 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 冬季平均值均超过国家空气质量二级标准 (35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),河北省南部邯郸、邢台、石家庄、保定和衡水等 5 座城市 $\rho(\text{PM}_{2.5})$ 均超过 80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其中邯郸最高,达到 99 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。按照 PM_{2.5} 浓度年均值标准将各城市分为 3 类,分别表示“优”、“良”和“污染”。与平均值分布趋势类似,PM_{2.5} 浓度越高的城市“优”的比例越低,“污染”比例越高。区域 PM_{2.5} 浓度呈现南高北低特征,与 Wang 等^[19]的分析结果一致。造成京津冀区域不同城市 PM_{2.5} 浓度差异的主要原因与一次污

染物排放强度、受地形影响的大气扩散条件,以及二次生成影响因素等有关。北京和天津等中心城市第三产业和现代制造业较为发达,一次排放量得以有效控制。张家口、承德和秦皇岛城市处于首都生态涵养区内,PM_{2.5} 排放强度较低,且海拔较高,不利于携带污染物的偏南气流控制。邯郸等河北中南部城市地处太行山传输通道,一方面经济结构以第二产业为主,冶金和建材等高污染高耗能产业产能占有较大比重,大气污染物排放水平较高,且在晋冀鲁豫交界地区高度集中^[20],另一方面复杂城市下垫面热力差异促使局地环流和逆温层生成,太行山脉阻挡造成静小风频率较高,形成气流停滞区,阻碍了空气的垂直对流和水平交换,因而受地理因素影响的不利气象条件也是造成污染物积聚和二次生成的重要原因之一^[6],广泛分布于我国青藏高原和黄土高原等大地形东侧,东部地区对流层中下层则呈“上暖下冷”类似“逆温盖”,可能加剧了大气污染排放的环境影响效应^[21]。

图 3 给出了京津冀区域 PM_{2.5} 浓度空间分布的年际变化特征,区域整体浓度呈逐年下降趋势,下降幅度最大的城市为邢台 (43.9%),其次为邯郸 (40.6%)、石家庄 (36.3%) 和保定 (35.6%),均集中在河北中南部,下降幅度最小的城市为承德 (0.5%)、秦皇岛 (4.1%) 和张家口 (6.5%),为京津冀区域最为“清洁”的城市。河北南部城市 PM_{2.5} 浓度

的快速下降与其高强度的治理措施有关,京津冀区域持续多年开展秋冬季大气污染综合治理攻坚行动,特别是河北省采取降低煤炭燃烧、淘汰老旧车辆和推行清洁生产等措施^[1]. 2017 年,京津冀及周边区域“2+26”城市积极推行“电代煤”和“气代煤”工作,该措施对“2+26”城市站点 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度下降的贡献率为

3%~28%,其中对北京贡献率为 15%^[20],张茹婷等^[22]的模拟结果显示煤改电后天津 $\text{PM}_{2.5}$ 减排 7.7%. 气象扩散条件差异也会影响 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度变化的空间分布,如 2019 年冬季天津、张家口、北京和承德这 4 座城市 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度同比增加 5.4%~27.5%,与这 4 个城市大气扩散条件变差有关^[23].

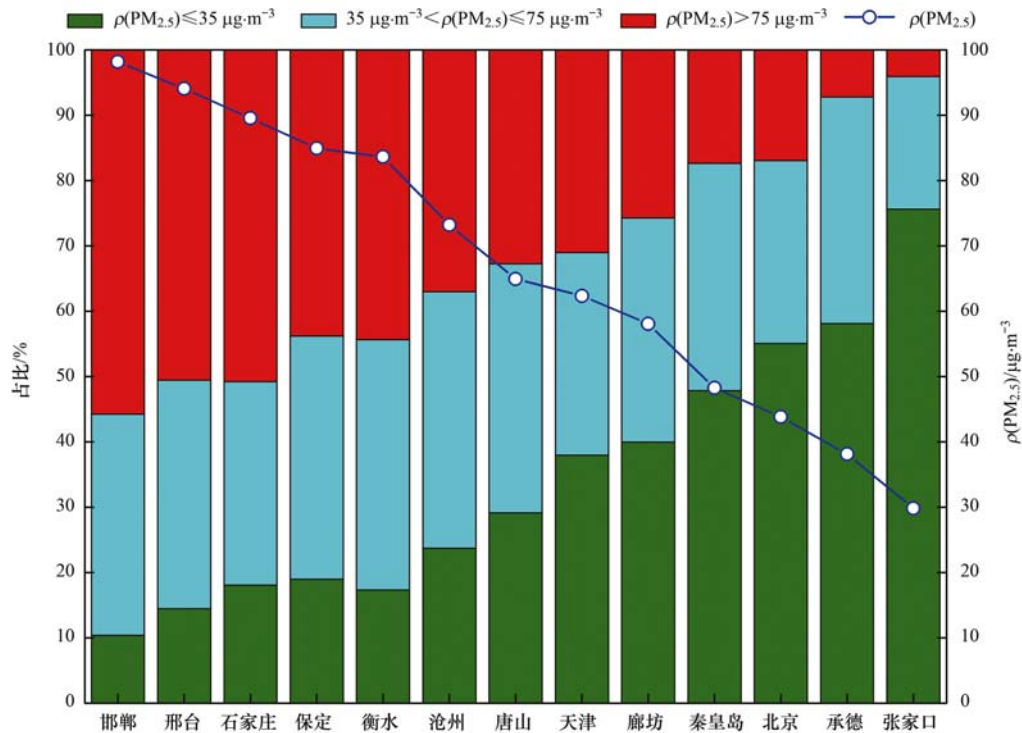


图2 京津冀城市群 $\text{PM}_{2.5}$ 污染等级分布

Fig. 2 $\text{PM}_{2.5}$ pollution grade distribution of Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomeration

2.2 二次 $\text{PM}_{2.5}$ 时空分布特征

表1给出了各城市 $\text{PM}_{2.5}$ 与 CO 相互关系,如拟合曲线的斜率和截距、两者的可决系数和各城市用作一次 $\text{PM}_{2.5}$ 判断基准的 $(\text{PM}_{2.5}/\text{CO})_{\text{p,L}}$. 区域内各城市 $(\text{PM}_{2.5}/\text{CO})_{\text{p,L}}$ 存在显著差异,高 $(\text{PM}_{2.5}/\text{CO})_{\text{p,L}}$ 意味着一次 $\text{PM}_{2.5}$ 与 CO 排放高度同步,城市 $\text{PM}_{2.5}$ 具有较强的一次排放特征. 河北中南部7城市均超过 0.040,其中衡水最高,达到 0.054. 北京、天津和唐山等城市 $(\text{PM}_{2.5}/\text{CO})_{\text{p,L}}$ 较低,表明在低氧化性时一次排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度较低,这些城市受产业升级和交通发达影响, $\text{PM}_{2.5}$ 来源更加复杂. 河北北部山区城市低 $(\text{PM}_{2.5}/\text{CO})_{\text{p,L}}$ 与该区域系首都北京重要的生态涵养区和生态屏障,城市一次 $\text{PM}_{2.5}$ 排放量较低有关^[24]. $(\text{PM}_{2.5}/\text{CO})_{\text{p,L}}$ 的选取直接决定 pri- $\text{PM}_{2.5}$ 浓度估值,高 $(\text{PM}_{2.5}/\text{CO})_{\text{p,L}}$ 将导致 pri- $\text{PM}_{2.5}$ 浓度高估和 pri- $\text{PM}_{2.5}$ 浓度低估. 崔虎雄^[8]、Jia 等^[9]和 Camilo^[25] 直接采用 $\rho(\text{PM}_{2.5})/\rho(\text{CO})$ 作为一次气溶胶基准值,考虑到京津冀冬季 CO 浓度较高,本研究采用李红丽等^[10]的方法,以低光化学活性水平下每

日 $\rho(\text{PM}_{2.5})/\rho(\text{CO})$ 的第 25% 分位作为基准值,这些参数设置的差异会导致二次 $\text{PM}_{2.5}$ 估算的偏差.

图4给出了 2017~2021 年冬季京津冀城市群一次 $\text{PM}_{2.5}$ 和二次 $\text{PM}_{2.5}$ 的空间分布. 从中可知, $\rho(\text{pri-PM}_{2.5})$ 呈现南高北低分布,2017 年冬季高值区集中在河北省南部地区,以邯郸、邢台和保定为中心,超过 $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,2018 年冬季高值区域扩大,延伸至石家庄等地,4 座城市 $\rho(\text{pri-PM}_{2.5})$ 均超过 $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,其后逐年减小,2021 年冬季京津冀区域 13 个城市 $\rho(\text{pri-PM}_{2.5})$ 均下降至 $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下. 与 2017 年冬季相比,2021 年京津冀区域 13 个城市 $\rho(\text{pri-PM}_{2.5})$ 均值下降 $24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,降幅为 44.0%,均略高于 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度下降值及其降幅,表明该区域 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度下降主要来自于一次 $\text{PM}_{2.5}$ 减排带来的贡献.

除 2020 年冬季整体偏低外,其他年份 sec- $\text{PM}_{2.5}$ 浓度呈现南高北低分布,高值区集中在河北南部的邯郸和邢台等地,张家口和承德浓度最低,空间分布特征与一次 $\text{PM}_{2.5}$ 近似. 与 2017 年冬季相比,2018

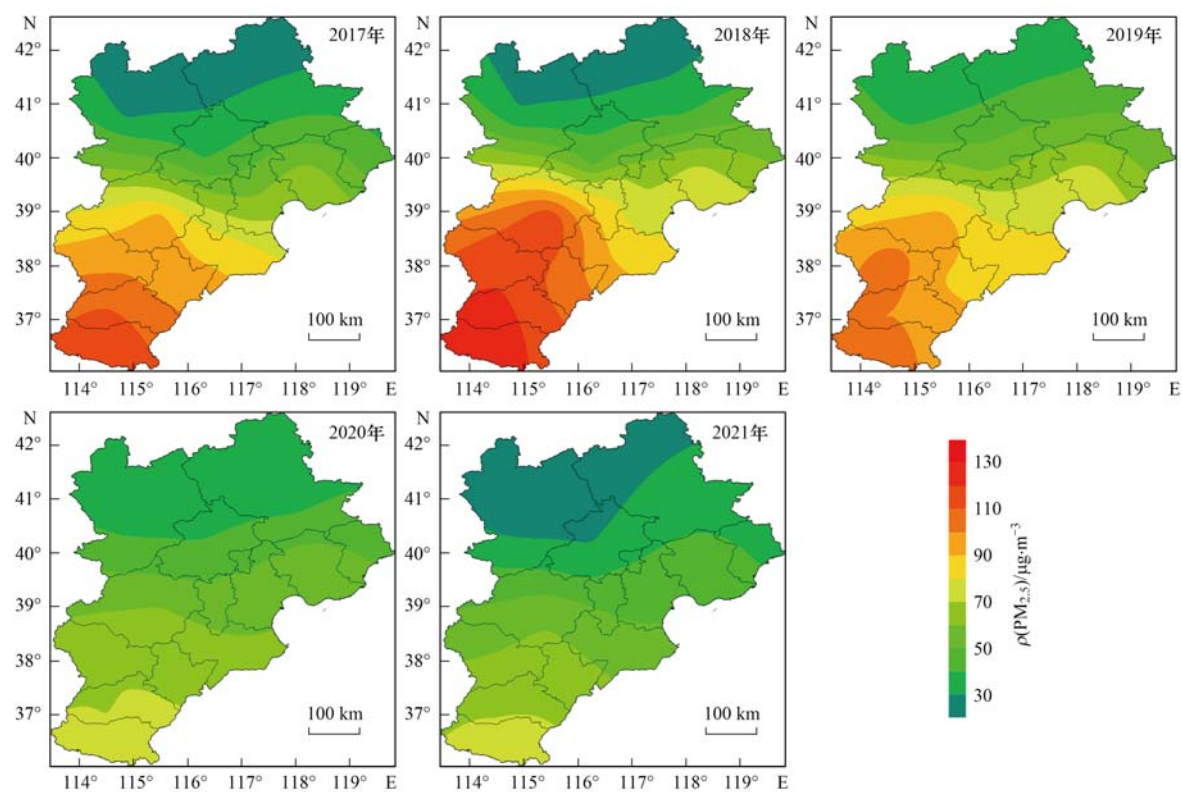


图3 京津冀城市群PM_{2.5}的时空分布

Fig. 3 Spatial and temporal distribution of PM_{2.5} in Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomeration

表1 京津冀区域冬季各城市PM_{2.5}与CO的相互关系
Table 1 Relationship between PM_{2.5} and CO of cities
in Beijing-Tianjin-Hebei region in winter

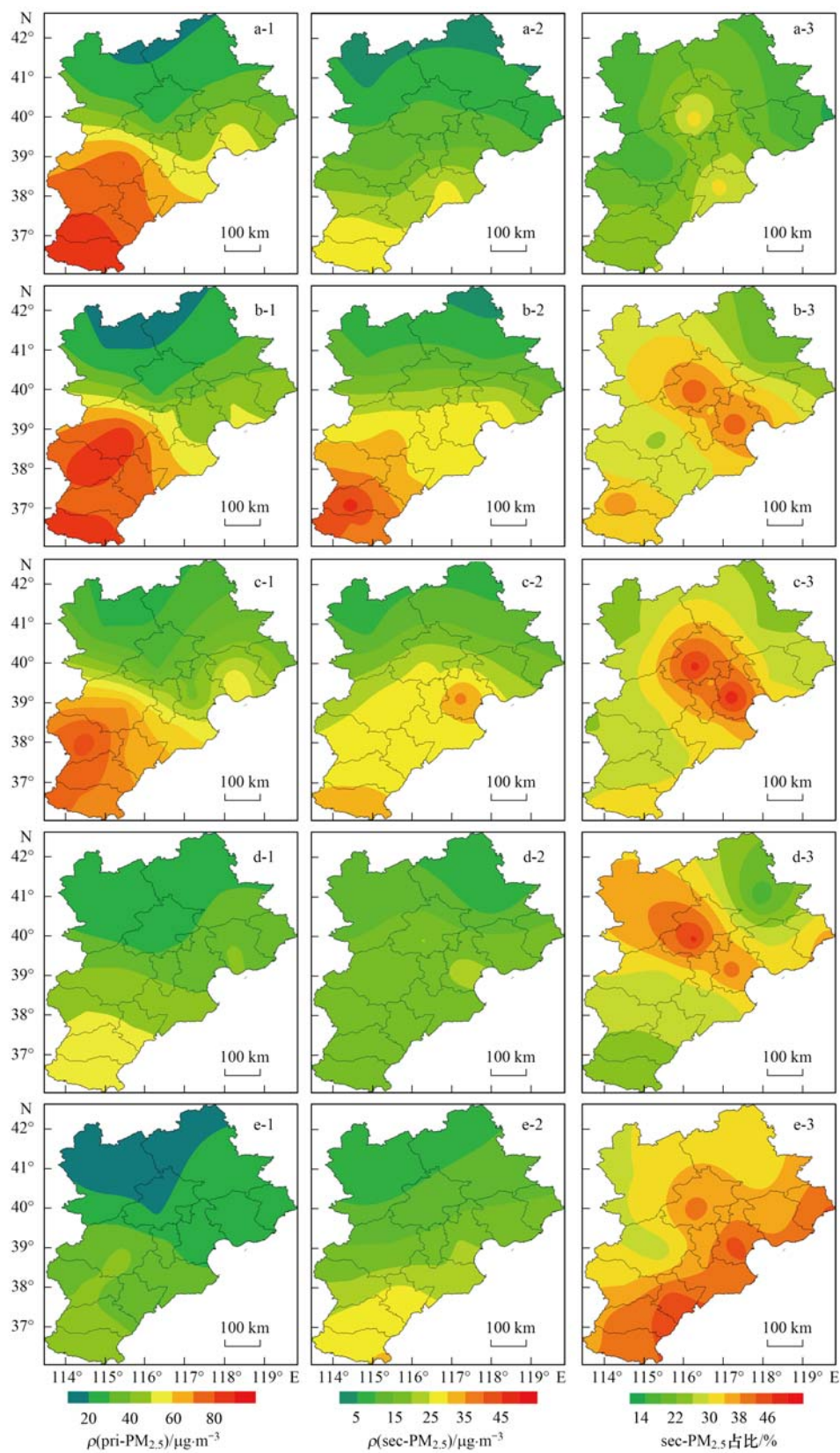
项目	斜率	截距	可决系数	(PM _{2.5} /CO) _{p.r.}
北京	78.04	-17.54	0.835	0.033
天津	68.85	-18.99	0.691	0.033
石家庄	67.44	-5.30	0.823	0.048
张家口	53.70	-11.76	0.644	0.029
沧州	73.38	-11.87	0.778	0.045
衡水	81.13	-6.94	0.737	0.054
保定	68.14	-6.65	0.768	0.049
承德	34.68	-1.76	0.660	0.026
廊坊	66.13	-8.34	0.693	0.041
邯郸	62.47	1.92	0.622	0.047
邢台	60.44	-1.08	0.667	0.043
唐山	37.13	8.40	0.557	0.032
秦皇岛	32.96	2.99	0.634	0.027
河北省	63.48	-11.25	0.793	
京津冀	65.09	-12.92	0.799	

年 sec-PM_{2.5} 浓度整体增加明显,平均增幅为 64.7%,其后逐年下降,2021 年仍高于 2017 年 15.9%,这反映了二次 PM_{2.5}控制的复杂和治理难度.李红丽等^[10]的研究表明,在轻度光化学活性水平下,北京 sec-PM_{2.5} 浓度远高于上海和广州,PM_{2.5} 和 O₃ 协同增长趋势显著,这与排放源结构、强度以及气象条件有关.值得注意的是,二次占比 $[\rho(\text{sec-PM}_{2.5})/\rho(\text{PM}_{2.5})]$ 存在突出的空间异质性,2017 ~

2021 年北京和天津二次占比均超过 0.4,表现出超大城市突出的二次污染特征,2021 年高占比区域继续扩大,衡水、邢台和秦皇岛二次占比也超过 0.4.图 4 可以较为明显地看出,京津冀区域沿海以及邻近山东和河南等城市二次占比增高,以上区域 PM_{2.5} 来源复杂,本地生成与区域输送均对其有所贡献.数值模式模拟显示天津区域输送贡献对 PM_{2.5} 质量浓度的贡献大于 50%^[26],而东北和西南方向的大气污染物对邯郸 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 OM 等二次组分影响显著^[27],区域外的长距离输送对 PM_{2.5} 的二次生成作用大于一次排放,可能是造成京津冀区域二次污染居高不下的的重要原因之一,这需要结合模式开展更大区域尺度的进一步研究.

2.3 二次PM_{2.5}占比分析

图 5 给出了 2017 ~ 2021 年京津冀城市群 13 个城市冬季 sec-PM_{2.5} 与 PM_{2.5} 浓度之间的关系,整体而言各城市二次 PM_{2.5} 与 PM_{2.5} 整体相关性较好($R^2=0.79$).2017 年除北京、天津略高外,各城市二次占比均小于 0.25,其后逐年增长,2018 ~ 2021 年基本上维持在 0.25 ~ 0.50 之间,整体而言二次占比逐年增大.“2+26”城市 PM_{2.5} 及其化学组分手工监测分析结果表明^[6],2017 ~ 2019 年采暖季 sec-PM_{2.5} 浓度占比依次为 76.0%、80.8% 和 84.4%,呈逐年上升趋势,本研究中 sec-PM_{2.5} 浓度的年际变化趋势与



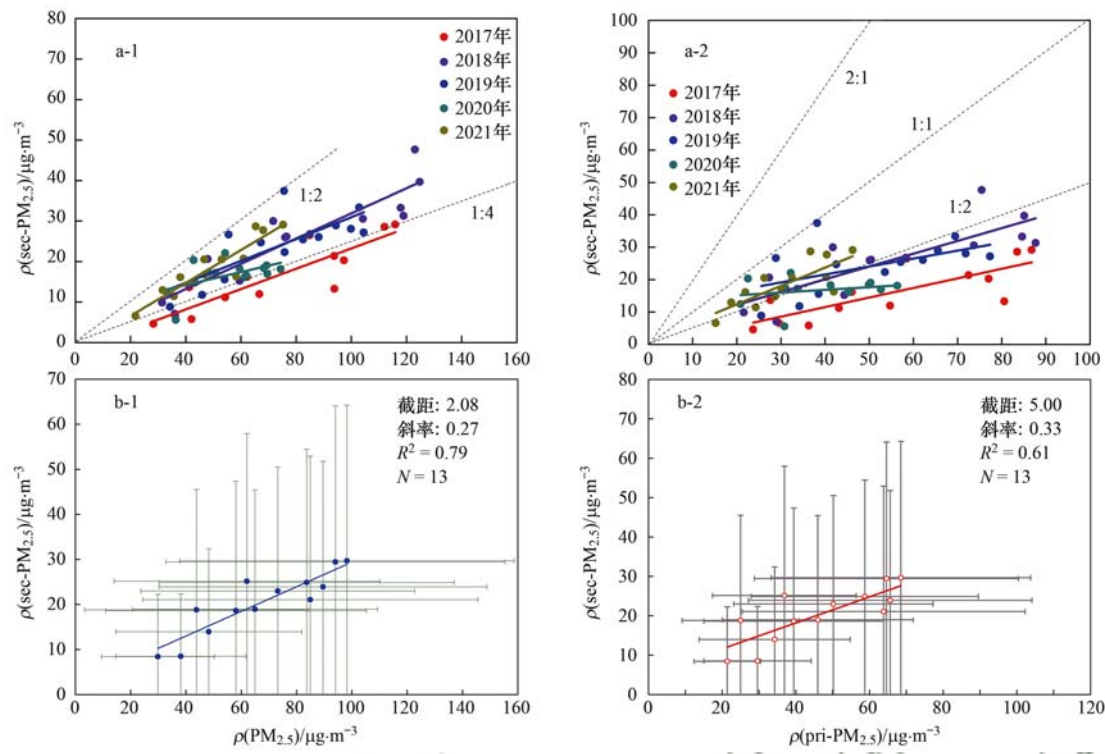
1~3 分别表示一次 $\text{PM}_{2.5}$ 、二次 $\text{PM}_{2.5}$ 和二次 $\text{PM}_{2.5}$ 占比; a~e 分别表示 2017、2018、2018、2020 和 2021 年

图 4 京津冀城市群一次 $\text{PM}_{2.5}$ 和二次 $\text{PM}_{2.5}$ 的空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of pri- $\text{PM}_{2.5}$ and sec- $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomeration

其一致.2019 年北京和天津二次占比接近 0.50,明显高于其他城市,侧面证明了区域内中心城市一次污染物的减排力度.京津冀及周边地区颗粒物组分

网监测资料^[28]显示,2017 年 11 月至 2018 年 1 月“2+26”城市以有机物(OM)和二次无机离子(SNA)为代表的 sec- $\text{PM}_{2.5}$ 浓度总占比超过或接近 80%,其



1~2 分别表示二次 PM_{2.5} 与 PM_{2.5} 的相互关系、二次 PM_{2.5} 与一次 PM_{2.5} 的相互关系；a~b 分别表示分年度、2017~2021 年观测期间

图 5 京津冀城市群二次 PM_{2.5} 与 PM_{2.5}、一次 PM_{2.5} 的相互关系

Fig. 5 Relationship between sec-PM_{2.5}, pri-PM_{2.5} and PM_{2.5} in Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomeration

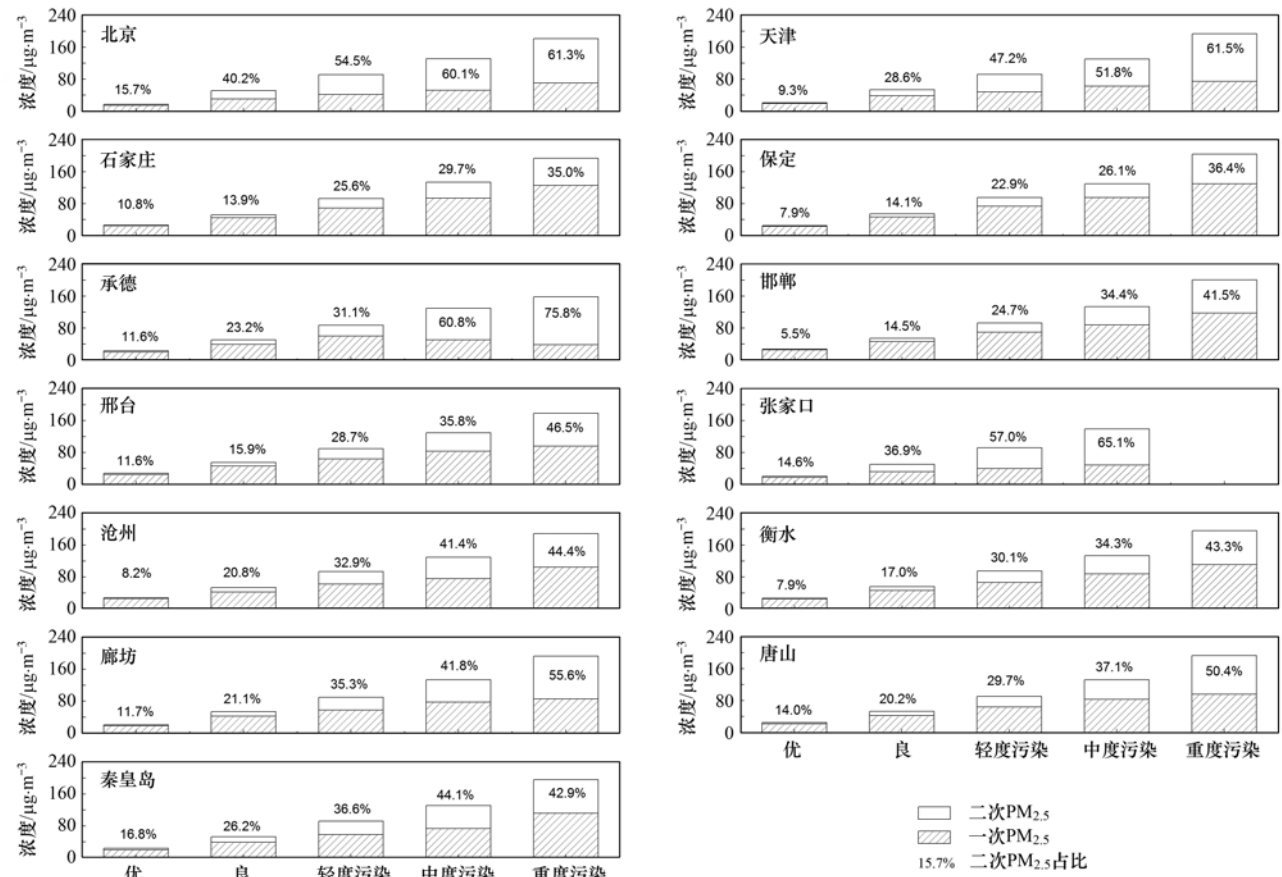


图 6 不同污染程度下一次 PM_{2.5} 和二次 PM_{2.5} 的浓度及其占比

Fig. 6 Concentration and proportion of pri-PM_{2.5} and sec-PM_{2.5} under different pollution levels

中北京(87.5%)最高,天津(81.7%)、唐山(80.0%)和石家庄(79.9%)等城市接近。

根据文献[29],将 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度日均值分为5类,分别对应优、良、轻度污染、中度污染和重度污染,图6给出不同污染程度下 $\text{pri-PM}_{2.5}$ 和 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度及其占比。空气质量为优时,所有城市二次占比均在20%以下,京津冀北部城市比值较高,河北南部各城市比值较低。随着污染程度加剧, $\text{pri-PM}_{2.5}$ 和 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度均有不同程度的增加,二次占比呈显著增大趋势。冬季京津冀区域乃至我国中东部地区常有大范围静稳天气发生, SO_2 、 NO_x 和VOCs等易发生二次反应生成二次 $\text{PM}_{2.5}$ ^[30],因而重污染天气下各城市 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度均不同程度地增加,且二次占比升高,表明 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 是推高重污染程度的主要因素。污染程度加重,与液相反应颗粒物中的液态含水量增加、硫氧转化率和氮氧转化率升高有关^[31],表明液相化学反应对二次无机盐的生成具有重要贡献^[27]。

与直接测量法相比,本研究通过CO示踪获取的二次 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度相对偏低。这与本研究观测时段选取为冬季有关,京津冀城市群冬季采暖大量CO排放,较高的CO会高估 $\text{pri-PM}_{2.5}$ 浓度,从而低估 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度,这体现了模型方法的局限性,下一步将继续改进模型,特别是选取更为合适的一次气溶胶基准值,使得冬季高浓度CO下 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度的估算更加合理。

3 结论

(1)2017~2021年冬季京津冀区域 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度下降趋势明显,与2017年冬季相比,2021年同期下降 $22\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,降幅为30.5%。京津冀区域 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度下降幅度最大的城市为邢台(43.9%)、邯郸(40.6%)、石家庄(36.3%)和保定(35.6%),均位于河北中南部,下降幅度最小的城市为承德(0.5%)、秦皇岛(4.1%)和张家口(6.5%),位于河北北部山区。

(2)采用CO示踪法估算获得京津冀区域各城市 $\text{pri-PM}_{2.5}$ 和 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度,邯郸最高,张家口最低,不同城市 $\text{pri-PM}_{2.5}$ 和 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度排序的差异反映不同城市排放和二次生成的贡献, $\text{pri-PM}_{2.5}$ 浓度呈现南高北低分布, $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度高值区集中在河北南部的邯郸和邢台等地,与排放强度、气象条件和地形等因素有关。

(3)京津冀城市群各城市 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度整体相关性较好,北京和天津二次占比明显高于其他城市,表明区域内中心城市在一次污染物的减

排力度。随着污染程度加剧, $\text{pri-PM}_{2.5}$ 和 $\text{sec-PM}_{2.5}$ 浓度均有不同程度地增加,二次占比呈显著增大趋势,区域差别与各城市产业结构和减排政策有关。重污染天气下各城市二次占比升高,表明二次 $\text{PM}_{2.5}$ 是推高重污染程度的主要因素。

参考文献:

- [1] 李慧,王淑兰,张文杰,等.京津冀及周边地区“2+26”城市空气质量特征及其影响因素[J].环境科学研究,2021,34(1):172-184.
Li H, Wang S L, Zhang W J, et al. Characteristics and influencing factors of urban air quality in Beijing-Tianjin-Hebei and its surrounding areas ('2+26' cities)[J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(1): 172-184.
- [2] 张小曳,徐祥德,丁一汇,等.2013-2017年气象条件变化对中国重点地区 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度下降的影响[J].中国科学:地球科学,2020,50(4):483-500.
Zhang X Y, Xu X D, Ding Y H, et al. The impact of meteorological changes from 2013 to 2017 on $\text{PM}_{2.5}$ mass reduction in key regions in China[J]. Science China Earth Sciences, 2019, 62(12): 1885-1902.
- [3] 蔡子颖,郝团,韩素芹,等.2000~2020年天津 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度演变及驱动因子分析[J].环境科学,2022,43(3):1129-1139.
Cai Z Y, Hao J, Han S Q, et al. Analysis of change and driving factors of $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration in Tianjin from 2000 to 2020[J]. Environmental Science, 2022, 43(3): 1129-1139.
- [4] 姚青,蔡子颖,刘敬乐,等.气象条件对2009-2018年天津地区 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的影响[J].环境科学学报,2020,40(1):65-75.
Yao Q, Cai Z Y, Liu J L, et al. Effects of meteorological conditions on $\text{PM}_{2.5}$ concentration in Tianjin from 2009 to 2018[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(1): 65-75.
- [5] 孙峰,姚欢,刘保献,等.2013-2019年京津冀及周边地区 $\text{PM}_{2.5}$ 重污染特征[J].中国环境监测,2021,37(4):46-53.
Sun F, Yao H, Liu B X, et al. Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ heavy pollution in Beijing-Tianjin-Hebei and surrounding areas from 2013 to 2019[J]. Environmental Monitoring in China, 2021, 37(4): 46-53.
- [6] 刀谓,吉东生,张显,等.京津冀及周边地区采暖季 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing-Tianjin-Hebei and its surrounding areas during the heating period[J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(1): 1-10.
- [7] Chang S C, Lee C T. Secondary aerosol formation through photochemical reactions estimated by using air quality monitoring data in Taipei City from 1994 to 2003[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(19): 4002-4017.
- [8] 崔虎雄,吴迺名,段玉森,等.上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算[J].环境科学,2013,34(5):2003-2009.
Cui H X, Wu Y M, Duan Y S, et al. Secondary aerosol formation through photochemical reactions estimated by using air quality monitoring data in the downtown of Pudong, Shanghai[J]. Environmental Science, 2013, 34(5): 2003-2009.
- [9] Jia M W, Zhao T L, Cheng X H, et al. Inverse relations of $\text{PM}_{2.5}$ and O_3 in air compound pollution between cold and hot seasons over an urban area of east China[J]. Atmosphere, 2017, 8(3), doi: 10.3390/atmos8030059.

- [10] 李红丽, 王杨君, 黄凌, 等. 中国典型城市臭氧与二次气溶胶的协同增长作用分析[J]. 环境科学学报, 2020, **40**(12): 4368-4379.
- Li H L, Wang Y J, Huang L, *et al.* Analysis of synergistic growth effects between ozone and secondary aerosol in typical cities in China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(12): 4368-4379.
- [11] Wang T Y, Huang X, Wang Z L, *et al.* Secondary aerosol formation and its linkage with synoptic conditions during winter haze pollution over eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **730**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138888.
- [12] Shang D J, Peng J F, Guo S, *et al.* Secondary aerosol formation in winter haze over the Beijing-Tianjin-Hebei region, China[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2021, **15**(2), doi: 10.1007/s11783-020-1326-x.
- [13] Liu L, Wang X F, Chen J M, *et al.* Understanding unusually high levels of peroxyacetyl nitrate (PAN) in winter in Urban Jinan, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **71**: 249-260.
- [14] Wang Z S, Li Y T, Chen T, *et al.* Ground-level ozone in urban Beijing over a 1-year period: Temporal variations and relationship to atmospheric oxidation[J]. *Atmospheric Research*, 2015, **164-165**: 110-117.
- [15] 杨兴川, 赵文吉, 熊秋林, 等. 2016 年京津冀地区 PM_{2.5} 时空分布特征及其与气象因素的关系[J]. 生态环境学报, 2017, **26**(10): 1747-1754.
- Yang X C, Zhao W J, Xiong Q L, *et al.* Spatio-temporal distribution of PM_{2.5} in Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) area in 2016 and its relationship with meteorological factors[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, **26**(10): 1747-1754.
- [16] 任继勤, 王莹. 京津冀 PM_{2.5} 排放和驱动因素差异研究[J]. 环境科学与管理, 2021, **46**(10): 34-39.
- Ren J Q, Wang Y. Analysis on differences in PM_{2.5} emissions and driving factors in Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. *Environmental Science and Management*, 2021, **46**(10): 34-39.
- [17] 耿冠楠, 肖清扬, 郑逸璇, 等. 实施《大气污染防治行动计划》对中国东部地区 PM_{2.5} 化学成分的影响[J]. 中国科学: 地球科学, 2020, **50**(4): 469-482.
- Geng G N, Xiao Q Y, Zheng Y X, *et al.* Impact of China's air pollution prevention and control action plan on PM_{2.5} chemical composition over eastern China[J]. *Science China Earth Sciences*, 2019, **62**(12): 1872-1884.
- [18] 余益军, 孟晓艳, 王振, 等. 京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨[J]. 环境科学, 2020, **41**(1): 106-114.
- Yu Y J, Meng X Y, Wang Z, *et al.* Driving factors of the significant increase in surface ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China, during 2013-2018[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 106-114.
- [19] Wang Z B, Li J X, Liang L W. Spatio-temporal evolution of ozone pollution and its influencing factors in the Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomeration[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **256**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113419.
- [20] 王金南, 王慧丽, 雷宇. 京津冀及周边地区秋冬季大气污染防治重点及建议[J]. 环境保护, 2017, **45**(21): 11-16.
- Wang J N, Wang H L, Lei Y. Key problems and prospects on air pollution control in fall and winter season in the great Beijing-Tianjin-Hebei Region[J]. *Environmental Protection*, 2017, **45**(21): 11-16.
- [21] 徐祥德, 王寅钧, 赵天良, 等. 中国大地形东侧霾空间分布“避风港”效应及其“气候调节”影响下的年代际变异[J]. 科学通报, 2015, **60**(12): 1132-1143.
- Xu X D, Wang Y J, Zhao T L, *et al.* “Harbor” effect of large topography on haze distribution in eastern China and its climate modulation on decadal variations in haze[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2015, **60**(12): 1132-1143.
- [22] 张茹婷, 陈传敏, 吴华成, 等. 京津冀煤改电对 PM_{2.5} 浓度的影响[J]. 中国环境科学, 2022, **42**(3): 1022-1031.
- Zhang R T, Chen C M, Wu H C, *et al.* Impact of the coal-to-electricity policy on PM_{2.5} concentration in Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. *China Environmental Science*, 2022, **42**(3): 1022-1031.
- [23] 姚青, 唐颖潇, 蔡子颖, 等. 京津冀区域典型城市 PM_{2.5} 污染特征及其成因研究[J]. 环境科学学报, 2022, **42**(7): 43-52.
- Yao Q, Tang Y X, Cai Z Y, *et al.* Evaluation of PM_{2.5} pollution characteristics and formation mechanisms of typical cities in Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, **42**(7): 43-52.
- [24] 冯亚平, 王帅, 徐婧怡, 等. 承德市细颗粒物水溶性无机离子特征及解析[J]. 环境化学, 2020, **39**(12): 3353-3361.
- Feng Y P, Wang S, Xu J Y, *et al.* Characteristics and source apportionment of water-soluble inorganic ions in atmospheric fine particles in Chengde[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(12): 3353-3361.
- [25] Menares C, Gallardo L, Kanakidou M, *et al.* Increasing trends (2001-2018) in photochemical activity and secondary aerosols in Santiago, Chile[J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2020, **72**(1): 1-18.
- [26] 郝团, 蔡子颖, 韩素芹, 等. 基于模式过程分析技术天津地区 PM_{2.5} 污染气象成因分析[J]. 环境科学, 2022, **43**(5): 2373-2382.
- Hao J, Cai Z Y, Han S Q, *et al.* Research on causes of severely polluted weather in Tianjin based on process analytical technology[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(5): 2373-2382.
- [27] 任秀龙, 胡伟, 吴春苗, 等. 华北南部重污染城市周边区域二次气溶胶的化学特征及来源解析[J]. 环境科学, 2022, **43**(3): 1159-1169.
- Ren X L, Hu W, Wu C M, *et al.* Chemical characteristics and sources of atmospheric aerosols in the surrounding district of a heavily polluted city in the southern part of North China[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1159-1169.
- [28] 程麟钧, 唐桂刚, 刘宇, 等. 京津冀及周边地区大气污染综合立体观测网支撑作用[J]. 环境科学研究, 2021, **34**(1): 11-19.
- Cheng L J, Tang G G, Liu Y, *et al.* Supporting role of the comprehensive observation network of air pollution in Beijing-Tianjin-Hebei and its surrounding areas[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(1): 11-19.
- [29] HJ 633-2012, 环境空气质量指数 (AQI) 技术规定 (试行) [S].
- [30] Zhong J T, Zhang X Y, Wang Y Q. Relatively weak meteorological feedback effect on PM_{2.5} mass change in winter 2017/18 in the Beijing area: observational evidence and machine-learning estimations[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **664**: 140-147.
- [31] Yao Q, Liu Z R, Han S Q, *et al.* Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions in a coast megacity of North China Plain[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(21): 26750-26762.

CONTENTS

Pollution Characteristics and Factors Influencing the Reduction in Ambient PM _{2.5} in Beijing from 2018 to 2020	LIU Bao-xian, LI Qian, SUN Rui-wen, <i>et al.</i>	(2409)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of Secondary Aerosol in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration in Winter	YAO Qing, YANG Xu, TANG Ying-xiao, <i>et al.</i>	(2421)
Changes in Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} at Different Pollution Stages Before and After COVID-19 Control	JIANG Nan, HAO Xue-xin, HAO Qi, <i>et al.</i>	(2430)
On-line Measurement of Trace Elements in PM _{2.5} in Winter in Urban Taiyuan, China: Levels and Source Apportionment	CUI Yang, GUO Li-li, LI Hong-yan, <i>et al.</i>	(2441)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon Over the Eastern Tibetan Plateau	WANG Hong-lei, LIU Si-han, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(2450)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Zhanjiang in Summer	PANG Xiao-die, GAO Bo, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i>	(2461)
Ozone Pollution Characteristics and Sensitivity During the Ozone Pollution Days in Summer 2021 of Xinxiang City	HOU Mo, JIANG Xiao-mei, ZHAO Wen-peng, <i>et al.</i>	(2472)
Influence of Typhoon Nangka Process on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i>	(2481)
Health Impacts of Air Pollution in Tianjin	HUA Kun, LUO Zhong-wei, JIA Bin, <i>et al.</i>	(2492)
Analysis of Change and Driving Factors of River Environmental Quality in China from 2002 to 2020	YANG Chuan-xi, XUE Yan, GAO Chang, <i>et al.</i>	(2502)
Spatiotemporal Pattern and Driving Force Analysis of Ecological Environmental Quality in Typical Ecological Areas of the Yellow River Basin from 1990 to 2020	WANG Fang, LI Wen-hui, LIN Yan-min, <i>et al.</i>	(2518)
Response of Water Quality in Small Reservoirs to Landscape Composition, Landscape Configuration, and Reservoir Characteristics in the Upper Reaches of the Yangtze River During Dry Season	ZHONG Yong-lin, RAN Jiao-jiao, WEN Wen, <i>et al.</i>	(2528)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Endocrine Disrupting Chemicals in Drains Flowing into the Yellow River of Ningxia	LI Ling-yun, GAO Li, ZHENG Lan-xiang, <i>et al.</i>	(2539)
Occurrence Characteristics of Microplastics and Metal Elements in the Surface Water of Huangpu River and Their Associations with Metal Resistance Genes	LU Jia-wei, XU Chen-ye, HU Chun, <i>et al.</i>	(2551)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Urban River Surface Sediments from the Lanzhou Reach of the Yellow River	LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, <i>et al.</i>	(2562)
Distribution and Release Potential of Soil Phosphorus Fractions in Water-level Fluctuation Zone of the Tributary Bay, Three Gorges Reservoir	ZHANG Xue, ZHU Bo, <i>et al.</i>	(2574)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of Lake in Huoqiu County	LIU Hai, ZHAO Guo-hong, <i>et al.</i>	(2583)
Analysis of Influencing Factors of Chlorophyll-a in Lake Taihu Based on Bayesian Network	LIU Jie, HE Yun-chuan, DENG Jian-ming, <i>et al.</i>	(2592)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Shunping County, Hebei Province	LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i>	(2601)
Distribution, Transformation, and Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment	ZHONG Ting-ting, LIN Tao, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2613)
Removal of Cr(VI) via a Nickel Ferrite/Activated Carbon Composite Under Batch Experiments: Study of Characterization, Performance, and Mechanism	ZHANG Hua, LI Rong-hua, CHEN Jin-xiong, <i>et al.</i>	(2622)
Degradation of SMX with Peracetic Acid Activated by Nano Core-shell Co@NC Catalyst	ZHENG Ting-lu, ZHANG Long-long, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i>	(2635)
Adsorption Characteristics of Arsenic and Cadmium by FeMnNi-LDH Composite Modified by Fulvic Acid and Its Mechanisms	HE Ya-xin, KE Xin-yi, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(2646)
Adsorption Mechanism for Phosphate in Aqueous Solutions of Calcium/Aluminum-rich Sludge Biochar Composite	OUYANG Zhu, CAO Lu, WANG Bing-qian, <i>et al.</i>	(2661)
Sludge Biochar Modified by B-doped and Its Adsorption Behavior and Mechanism of 1,2-DCA in Water	ZHOU Jia-wei, SHI Wei-lin, XU Wei, <i>et al.</i>	(2671)
Response of Forest Ecosystems to Decreasing Atmospheric Nitrogen Deposition	XIE Dan-ni, YANG Dong-xing, DUAN Lei, <i>et al.</i>	(2681)
Impacts of Climate Change and Human Activities on Vegetation Restoration in Typical Grasslands of China	ZHANG Liang-xia, YUE Xiao, ZHOU De-cheng, <i>et al.</i>	(2694)
Spatial-temporal Variation in Net Primary Productivity in Terrestrial Vegetation Ecosystems and Its Driving Forces in Southwest China	XU Yong, HUANG Hai-yan, DAI Qiang-yu, <i>et al.</i>	(2704)
Effects of Different Carbon Inputs on Soil Stoichiometry in Tianshan Mountains	MA Xin-yu, GONG Lu, ZHU Hai-qiang, <i>et al.</i>	(2715)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Nutrient Content and Stoichiometry in Desert Grassland	LIU Shu-xuan, AN Hui, ZHANG Xin-wen, <i>et al.</i>	(2724)
Effect of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil C:N:P Stoichiometry in Coastal Wetland of Hangzhou Bay	LI Wen-qi, XIANG Qi, XIE Xue-feng, <i>et al.</i>	(2735)
Effects of 24 Years Different Straw Return on Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland of the Loess Plateau, China	YAO Zhi-xia, ZHOU Huai-ping, XIE Wen-yan, <i>et al.</i>	(2746)
Carbon Sequestration Characteristics Under Natural Vegetation Restoration in Ziwlun Area of the Loess Plateau	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, WANG Hao-jia, <i>et al.</i>	(2756)
Effects of Short-term Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Components in <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Plantation	JIAN Jun-nan, LIU Wei-chao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i>	(2767)
Response of Soil Organic Carbon Accumulation in Paddy Fields in Fujian Province to Future Temperature Increases	CHE Yan, QIU Long-xia, WU Ling-yun, <i>et al.</i>	(2775)
Species, Habitat Characteristics, and Screening Suggestions of Cadmium Hyperaccumulators in China	ZHAO Xiao-feng, LEI Mei, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i>	(2786)
Research Progress on Spatial Differentiation and Influencing Factors of Soil Heavy Metals Based on Geographical Detector	GONG Cang, WANG Shun-xiang, LU Hai-chuan, <i>et al.</i>	(2799)
Geochemical Background and Baseline Value of Soil Chemical Elements in Hebei Province	ZHANG Li-ting, CHENG Hang-xin, XIE Wei-ming, <i>et al.</i>	(2817)
Distribution Characteristics, Ecological Risks, and Source Identification of Heavy Metals in Cultivated Land Under Non-grain Production	QIU Le-feng, ZHU Jin-xia, PAN Yi, <i>et al.</i>	(2829)
Source Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Arable Soil at the Geological High Background, Based on the Township Scale	YU Fei, WANG Jia-bin, WANG Rui, <i>et al.</i>	(2838)
Solid-solution Partitioning Coefficients and Environmental Risk of Cd and Pb in Soil in Chang-Zhu-Tan Area	LI Yu-ying, PENG Chi, LIU Le-le, <i>et al.</i>	(2849)
Ecological Risk and Migration Patterns of Heavy Metals in Soil and Crops in the Lead-Zinc Mining Area in Guizhou, China	MA Hong-hong, ZHANG Li, GUO Fei, <i>et al.</i>	(2856)
Mercury Pollution in Dryland Soil and Evaluation of Maize Safety Production in Guizhou Province	MA Li-jun, ZHOU Lang, SONG Bo, <i>et al.</i>	(2868)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs in the Soil of Wild <i>Forsythia Suspensa</i> in Shanxi	GUO Jia-jia, WANG Qi, KANG Min-jie, <i>et al.</i>	(2879)
Effects of P on the Uptake and Transport of Cd and As in Wheat Seedlings	WANG Yun, ZHAO Peng, LI Guang-xin, <i>et al.</i>	(2889)
Effects of Silicon Application on Arsenic Sequestration in Iron Plaque and Arsenic Translocation in Rice	LI Lin-feng, WEN Wei-fa, XU Zi-sheng, <i>et al.</i>	(2899)
Characteristics of Soil Microbial Community in Different Habitats in the Process of Ecological Restoration of Haifeng Wetland in Guangdong	MA Jiao-jiao, GAO Chang-jun, YI Xiao-qing, <i>et al.</i>	(2908)
Taxonomic and Functional Diversity of Soil Microbial Communities in Subalpine Meadow with Different Degradation Degrees in Mount Wutai	LUO Zheng-ming, LIU Jin-xian, HU Yan-qiu, <i>et al.</i>	(2918)
Effects of the Transformation from Natural Alpine Grassland to Mixed Artificial Grassland on the Characteristics of Soil Microbial Community	YU Hao, LIU Yue, DENG Ye, <i>et al.</i>	(2928)
Effects of Chinese Milk Vetch Returning Incorporated with Chemical Fertilizer Reduction on the Composition and Function of Soil Bacterial Communities in Paddy Fields	ZHANG Ji-shi, LIU Chun-zeng, ZHENG Chun-feng, <i>et al.</i>	(2936)
Effects of Long-term Sod Cultivation on Chinese Hickory Plantation Soil Fungal Community and Enzyme Activities	HU Ying-bing, LIANG Chen-fei, JIN Jin, <i>et al.</i>	(2945)
Effects of Microplastic High-density Polyethylene on Cotton Growth, Occurrence of <i>Fusarium</i> wilt, and Rhizosphere Soil Bacterial Community	ZHANG Hao, SUN Jie, YANG Hui-ying, <i>et al.</i>	(2955)
Nitrogen Metabolism and Flora Characteristics of Bacteria Algae Complex System	ZHAO Zhi-rui, WU Hai-miao, MA Chao, <i>et al.</i>	(2965)
Analysis of Carbon Emissions and Influencing Factors in China Based on City Scale	WU Jian-sheng, JIN Xue-ru, WANG Han, <i>et al.</i>	(2974)
How Do Carbon Trading Policies Affect Industrial Carbon Productivity: Quasi-natural Experiments from Chinese Provincial Data	FANG Qi, LI Shao-ping, <i>et al.</i>	(2983)
Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions: A Case Study of Qingdao City, China	CHEN Ji-hong, BIAN Rong-xing, ZHANG Ting-xue, <i>et al.</i>	(2995)
Quantitative Analysis of Spatio-temporal Evolution Characteristics of Seasonal Average Maximum Temperature and Its Influence by Atmospheric Circulation in China from 1950 to 2019	SU Yue, LU Chun-yan, HUANG Yu-fei, <i>et al.</i>	(3003)