

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第10期

Vol.36 No.10

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于细颗粒物来源追踪技术的2013年12月上海市严重污染过程中PM_{2.5}的源贡献分析..... 李莉, 安静宇, 严茹莎 (3543)

华北地区乡村站点(曲周)夏季PM_{2.5}中二次无机组分的生成机制与来源解析 陈仕意, 曾立民, 董华斌, 朱彤 (3554)

成都市大气PM_{2.5}中有机磷阻燃剂的污染水平及来源 印红玲, 李世平, 叶芝祥, 杨迎春, 梁金凤, 游俊杰 (3566)

不同生物质燃烧排放多环芳烃及糖醇类化合物的模拟研究 黄帅, 黄欣怡, 吴水平, 胡清华, 陈晓秋 (3573)

北京地区大气消光特征及参数化研究 陈一娜, 赵普生, 何迪, 董璠, 赵秀娟, 张小玲 (3582)

光助芬顿反应催化降解气体中甲苯 郑思灿, 陈天虎, 刘海波, 邹雪华, 朱承驻, 陈冬 (3590)

遗体火化二噁英类排放水平及影响因素 尹文华, 于晓巍, 韩静磊, 冯桂贤, 付建平, 杨艳艳, 鞠勇明, 张素坤 (3596)

我国餐厨废物生化处理设施恶臭排放特征分析 张妍, 王元刚, 卢志强, 韩萌, 商细彬, 曹阳, 张君 (3603)

太湖湖表反照率时空特征及影响因子 曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 肖薇, 肖启涛, 徐家平 (3611)

基于GOCI影像的太湖水体漫衰减系数遥感反演 王珊珊, 李云梅, 王桥, 吕恒 (3620)

河口盐度梯度下短叶茳苳沼泽湿地土壤孔隙水溶解性甲烷时空特征 杨平, 张子川, 杜威宁, 黄佳芳, 全川 (3633)

石家庄市区土壤水分运移的稳定同位素特征分析 陈同同, 陈辉, 韩璐, 邢星, 付阳阳 (3641)

长寿湖水库垂直剖面不同形态汞的季节变化特征及其影响因素 白薇扬, 张成, 唐振亚, 赵铮, 王定勇 (3649)

三峡库区消落带4种典型植物根际土壤养分与氮素赋存形态 王晓锋, 袁兴中, 刘红, 张磊, 尉建军, 岳俊生 (3662)

湖泊水-沉积物界面DIC和DOC交换通量及耦合关系 王伟颖, 吕昌伟, 何江, 左乐, 颜道浩 (3674)

水体扰动条件下物质在沉积介质中的迁移 李邵龙, 陈道毅 (3683)

城市道路径流的排污特征 王俊良, 任玉芬, 王雪梅, 王效科, 陈利顶, 刘刚才 (3691)

杭州市余杭区典型农村暴雨径流污染特征 段圣辉, 赵钰, 单保庆, 唐文忠, 张文强, 张淑珍, 郎超 (3697)

海水淡化超滤-反渗透工艺沿程溴代消毒副产物变化规律 杨哲, 孙迎雪, 石娜, 胡洪管 (3706)

天然有机物和电解质对水中C₆₀凝聚行为的影响 方华, 荆洁, 于江华, 王钰葶 (3715)

钆改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果 王虹, 林建伟, 詹艳慧, 章喆, 王笛入 (3720)

污水管网中无机氮类营养盐迁变规律 金鹏康, 焦丁, 任武昂 (3730)

微好氧水解酸化在石化废水预处理中的应用研究 朱晨, 吴昌永, 周岳溪, 伏小勇, 陈学民, 邱延波, 吴晓峰 (3738)

倒置A²/O-MBR组合工艺处理生活污水效能及膜污染特性 王旭东, 马亚斌, 王磊, 杨怡婷, 黄丹曦, 夏四清 (3743)

高氨氮对具有回流的PN-ANAMMOX串联工艺的脱氮影响 李祥, 崔剑虹, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 刘忻 (3749)

苯甲酸盐厌氧驯化体系中三氯乙烯的还原脱氯特性 李姜维, 杨晓永, 胡安谊, 于昌平 (3756)

驯化污泥厌氧还原脱氯促进2,4,6-三氯酚矿化及胞外呼吸脱氯途径 宋佳秀, 李玲, 盛凡凡, 郭翠香, 张永明, 李祖元, 王天丽 (3764)

苯酚对厌氧氨氧化污泥脱氮效能长短期影响 杨朋兵, 李祥, 黄勇, 朱亮, 崔剑虹, 徐彬彬 (3771)

连续流好氧颗粒污泥系统处理低COD/N实际生活污水的工艺优化 鲁磊, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建, 武勇 (3778)

FNA对好氧吸磷的长期抑制及污泥吸磷方式转化 马娟, 李璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟, 陈永志 (3786)

污水处理厂不同工艺的污泥脱水效能分析及其影响因素研究 刘吉宝, 李亚明, 吕镗, 魏源送, 杨敏, 郁达伟 (3794)

残留过氧化氢对微波-过氧化氢-碱预处理后污泥水解酸化的影响 贾瑞来, 刘吉宝, 魏源送, 才兴 (3801)

大围山典型森林土壤有机氮垂直分布特征 丁咸庆, 马慧静, 朱晓龙, 陈珊, 侯红波, 彭佩钦 (3809)

缙云山不同土地利用方式对土壤活性有机碳、氮组分的影响 祁心, 江长胜, 郝庆菊, 李鉴霖 (3816)

三峡库区典型退耕还林模式土壤养分流失控制 吴东, 黄志霖, 肖文发, 曾立雄 (3825)

坡位与土层对喀斯特原生林土壤微生物生物量与丰度的影响 冯书珍, 苏以荣, 张伟, 陈香碧, 何寻阳 (3832)

不同种植方式对亚热带红壤微生物多样性的影响 沈冰洁, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 王久荣, 陈明利, 吴晓英, 吴金水 (3839)

有色冶金区土壤-玉米系统汞累积及健康风险 纪小凤, 郑娜, 王洋, 刘强, 张静静 (3845)

改良剂对4种木本植物的铅锌耐性、亚细胞分布和化学形态的影响 陈永华, 张富运, 吴晓英, 梁希, 袁斯文 (3852)

菹草乙酸酯组分抑藻活性物质的分离纯化和鉴定 孙颖颖, 苏振霞, 浦寅芳, 肖辉, 王长海 (3860)

血吸虫病疫区水生生物体内氯苯化合物的污染特征与潜在风险 李昆, 赵高峰, 周怀东, 赵健, 张盼伟, 刘巧娜, 王兴勋, 刘晓茹 (3866)

生物传感细胞ADP1_pWHLux在水环境急性毒性检测中的应用 唐慧, 宋一之, 姜博, 陈光玉, 贾建丽, 张旭, 李广贺 (3872)

虹鳟鱼鳃及肝脏多种CYP1基因表达模式作为生物标志物监测海河水污染状况 高锴, 闫佩, 檀翠玲, 罗彦鹤, 孙静, Maria E. Jönsson, Ingvar Brandt, 唐运平 (3878)

纳米氧化锌对斑马鱼肝脏的毒性效应 刘林, 赵群芬, 金凯星, 朱帅旗, 王小飞, 吕佳昀 (3884)

黄连根茎浸提物对隆线蚤的急性毒性作用 陈亚楠, 袁玲 (3892)

发酵稻壳对亚铁离子和硫离子的吸附-解吸附特性 谢晓梅, 廖敏, 华嘉媛, 陈娜, 张楠, 徐培智, 解开治, 徐昌旭, 刘光荣 (3896)

搅拌棒吸附萃取-气相色谱-质谱联用测定海水中邻苯二甲酸酯 高晨晨, 李锋民, 卢伦, 孙玥 (3906)

COD组分分析的实验条件及结果可靠性分析 李志华, 张银, 韩杏, 余科, 李汝佳 (3913)

养猪废水和污泥中11种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用 丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (3918)

土壤微生物产电技术及其潜在应用研究进展 邓欢, 薛洪婧, 姜允斌, 钟文辉 (3926)

《环境科学》征订启事 (3553) 《环境科学》征稿简则 (3589) 信息 (3705, 3755, 3763, 3800)

华北地区乡村站点(曲周)夏季PM_{2.5}中二次无机组分的生成机制与来源解析

陈仕意¹, 曾立民^{1*}, 董华斌², 朱彤¹

(1. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871; 2. 中国科学院大气物理研究所大气边界层和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 利用大气PM_{2.5}水溶性组分及其气态前体物在线测量系统(GAC-IC)于2014年6月9日~7月11日对华北地区乡村站点曲周大气PM_{2.5}中水溶性组分及其气态前体物进行了在线测量, 分析了PM_{2.5}中水溶性组分与气态前体物日变化规律及其相互作用, 探讨了当地细颗粒物的气粒转化机制并分析了其来源。结果表明夏季曲周大气PM_{2.5}中水溶性无机离子与相关气态前体物的浓度呈现明显的日变化规律。观测期间, PM_{2.5}中SO₄²⁻、NH₄⁺和NO₃⁻的平均浓度分别是26.28、18.08和16.36 μg·m⁻³, 是PM_{2.5}中最主要的水溶性无机离子, 约占PM_{2.5}质量浓度的76.23%; 气态前体物中, NH₃浓度明显偏高, 平均值为44.85 μg·m⁻³, 主要来源于当地的农业活动排放; 硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)平均值分别是0.60和0.30, 表现出明显的二次污染特征。经相关性分析发现: 曲周大气PM_{2.5}中NH₄⁺与NO₃⁻、SO₄²⁻有良好的相关性, 且表现为富氨状态, NH₄⁺以(NH₄)₂SO₄形式存在, NO₃⁻的生成主要受HNO₃的限制。对NH₄NO₃平衡进行研究发现: 与夜间相反, 白天曲周大气环境不利于NH₄NO₃生成和保持。结果也表明, 二次转化是曲周夏季细颗粒物的主要来源, 堆肥与农田释放的NH₃是导致高浓度二次无机颗粒物(SNA)的重要因素。

关键词: GAC-IC; 水溶性离子; 气粒转化; 来源; PM_{2.5}; 曲周

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)10-3554-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.10.002

Transformation Mechanism and Sources of Secondary Inorganic Components in PM_{2.5} at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer

CHEN Shi-yi¹, ZENG Li-min^{1*}, DONG Hua-bin², ZHU Tong¹

(1. State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Simultaneously on-line measurements of major water-soluble inorganic ions and gaseous pollutants were performed from June 9 to July 11, 2014 at Quzhou, an agriculture site in the North China Plain using a gas-aerosol collector(GAC) and ion chromatograph(IC), aiming to track the diurnal variation rule of secondary inorganic components and gas-phase precursors as well as their interactions. The transformation mechanism and sources of fine particles (PM_{2.5}) were also discussed. The results showed that these water-soluble ions in PM_{2.5} and their gas-phase precursors varied regularly. As the dominant ionic components of PM_{2.5} (accounting for 76.23%), the average concentrations of SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ were 26.28 μg·m⁻³, 18.08 μg·m⁻³ and 16.36 μg·m⁻³ respectively. Among the precursor gases, the NH₃, generated from the discharges of local agricultural activities, displayed a significantly higher concentration at an average value of 44.85 μg·m⁻³. The average fine sulfate and nitrate oxidation ratios (SOR and NOR) were SOR = 0.60, NOR = 0.30, revealing the remarkable characteristics of secondary pollution. As could be found from the relevant analysis, the NH₄⁺ of Quzhou showed well relations with NO₃⁻ and SO₄²⁻, and the environment here was rich of ammonia. The NH₄⁺ existed in the form of (NH₄)₂SO₄ and the generation of NO₃⁻ was limited by the HNO₃. From the analysis for the equilibrium of NH₄NO₃, we observed that the atmospheric environment of Quzhou was adverse to the generation and maintenance of NH₄NO₃ during the daytime, in contrast with the night. Integrated with the study, the results displayed that the secondary transformation was the main source of fine particles in Quzhou, and the NH₃ from field and compost was the significant factor leading to the high value of S-N-A.

Key words: GAC-IC; water-soluble ions; gas to particle conversation; sources; PM_{2.5}; Quzhou

收稿日期: 2015-02-15; 修订日期: 2015-04-08

基金项目: 环境保护部大气颗粒物化学成分在线监测设备研制与应用示范项目(2013YQ060569); 国家自然科学基金创新研究群体(41421064); 国家自然科学基金青年科学基金项目(41205090)

作者简介: 陈仕意(1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学与环境监测, E-mail: chenshiyicese@pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: lmzeng@pku.edu.cn

近年来,由于大气污染管控措施的积极落实,京津冀地区一次污染物如 SO₂、粗颗粒物等排放明显降低^[1],而细颗粒物(PM_{2.5})污染问题却日益凸显,备受关注. PM_{2.5}对气候、环境和人体健康等都具有重要的影响^[2-4],而水溶性无机离子是其中的重要组成部分,占 PM_{2.5}质量的 50% 以上^[5,6],其浓度和组成对大气能见度、云凝结核和降水酸碱度等都有很大的影响^[7],不同季节、不同地域 PM_{2.5}污染特征又有很大变化^[8]. 因此研究不同地区 PM_{2.5}中的水溶性无机离子组分尤其是 NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻等与其前体物的相互转化关系,对于了解当地 PM_{2.5}的组成,弄清 PM_{2.5}的形成机制具有十分重要的意义.

SO₂、NO_x、NH₃、HCl 等气态前体物在大气中的浓度水平主要受人为源排放影响,会在大气中发生化学反应,包括均相成核和异相成核等过程,是 PM_{2.5}的重要来源之一^[9,10]. NH₃ 作为大气中最主要的气相中和剂,在二次无机细粒子生成中具有重要作用^[11],NH₃ 不仅可以在大气中很快发生气粒转化生成 NH₄⁺,而且会与 H₂SO₄、HNO₃、HCl 发生中和反应生成颗粒态的(NH₄)₂SO₄、NH₄HSO₄、NH₄NO₃ 和 NH₄Cl^[12]. NH₃ 在较低浓度时会优先与 H₂SO₄ 中和,生成 NH₄HSO₄ 或(NH₄)₂SO₄; 在较高浓度时还会继续与 HNO₃、HCl 反应,生成 NH₄NO₃ 和 NH₄Cl. 细颗粒物中的 NH₄NO₃ 和 NH₄Cl 不稳定,在大气中以气固平衡的方式存在,在高温低湿条件下,细颗粒物中的 NH₄NO₃ 和 NH₄Cl 会分解产生 NH₃、HNO₃ 和 HCl 进入气相中,相反,低温高湿条件则有利于颗粒态的 NH₄NO₃ 和 NH₄Cl 生成^[13]. H₂SO₄ 和 HNO₃ 等气态污染物主要由人为源排放的 SO₂、NO_x 等通过大气化学反应生成^[14],HCl 作为一种重要的细颗粒物前体物,主要来自燃烧过程,包括燃煤、燃油和生物质燃烧等过程^[15]; NH₃ 主要来自于牲畜粪便、农业施肥以及农村地区的生物质燃烧等过程^[16].

目前我国对 PM_{2.5} 污染特征的研究一般集中在人口众多的超大城市,而对周边地区的报道相对较少. 以往对 PM_{2.5} 水溶性组分的研究主要集中在在水溶性离子的浓度水平和粒径谱分布上,对其与气态前体物的相互转化关系以及气粒平衡的观测研究则相对较少,采用的研究方法基本上也都是基于膜采样离线分析,具有一定的限制性.

基于此,本研究利用本实验室自主研发的大气 PM_{2.5} 水溶性组分及其气态前体物在线测量系统

(GAC-IC),于 2014 年 6 月 9 日~7 月 11 日对华北平原乡村站点曲周大气进行了在线测量,获得了当地 NH₃、SO₂、HCl、HNO₃、HONO 和硫酸盐、硝酸盐、铵盐、氯盐的半小时平均浓度数据,分析了 PM_{2.5} 中水溶性无机组分与气态前体物日变化规律及其相互作用,探讨了当地 PM_{2.5} 的气粒转化机制并分析了其来源. 这一工作对于深入认识 PM_{2.5} 的来源及其控制因素具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 采样地点与时间

曲周县位于河北省南部太行山东麓,距邯郸和邢台市均约 50 km 左右,是一个典型的华北平原农业县. 于 2014 年 6 月 9 日,在中国农业大学曲周试验站内(36°51'51.79"N, 115°0'42.24"E)架设大气外场观测站点. 图 1 指示了曲周站点的地理位置以及站点周边 NO₂ 浓度分布情况,从中可知,该站点东、西和北部均为 NO₂ 排放高值区,具有较好的代表性,站点周围主要是农田和村庄,无明显工业污染源,能够表征华北平原乡村站点 PM_{2.5} 的污染情况. 观测期间,有效数据日期为 6 月 10~27 日,7 月 4~11 日,有效数据 149 组. 6 月 9 日仪器初开机,运行未稳定,6 月 28 日~7 月 3 日,由于离子色谱保护柱堵塞,未获得有效数据.

1.2 样品采集与分析方法

分析测量设备被安置在集装箱内,PM_{2.5} 旋风分离器被安置在集装箱顶部(距箱顶 1.5 m),利用内径 8 mm,2.5 m 长的 Teflon 管(外套有黑色避光保温管)连接切割头与 GAC-IC 进样口. 大气样品被气泵引入到大气 PM_{2.5} 水溶性组分及其气态前体物收集装置(GAC,武汉天虹仪器仪表公司)中,气态污染物由于扩散性强,进入旋转式环形湿式扩散管(wet annular denuder, WAD)后被管壁上形成的吸收液(吸收液为超纯水,25℃ 时电阻率不小于 18.2 MΩ·cm)液膜吸收,而细颗粒物由于惯性不受影响. 细颗粒物径直穿过 WAD 后,与蒸气发生器产生的过饱和水蒸气垂直相遇,迅速吸湿增长,继而进入蛇形管旋风冷却捕集器和撞击式冷却收集器而被收集. 收集到的气体和细颗粒物样品自动称重后经微量泵输送到离子色谱(ICS-90,美国戴安公司)中进行实时在线分析,时间分辨率为 30 min,系统测量气态和气溶胶态污染物的不确定性分别为 11.32% 和 7.56%^[17,18]. 本次外场观测中的一些相关测量设备如表 1 所示.

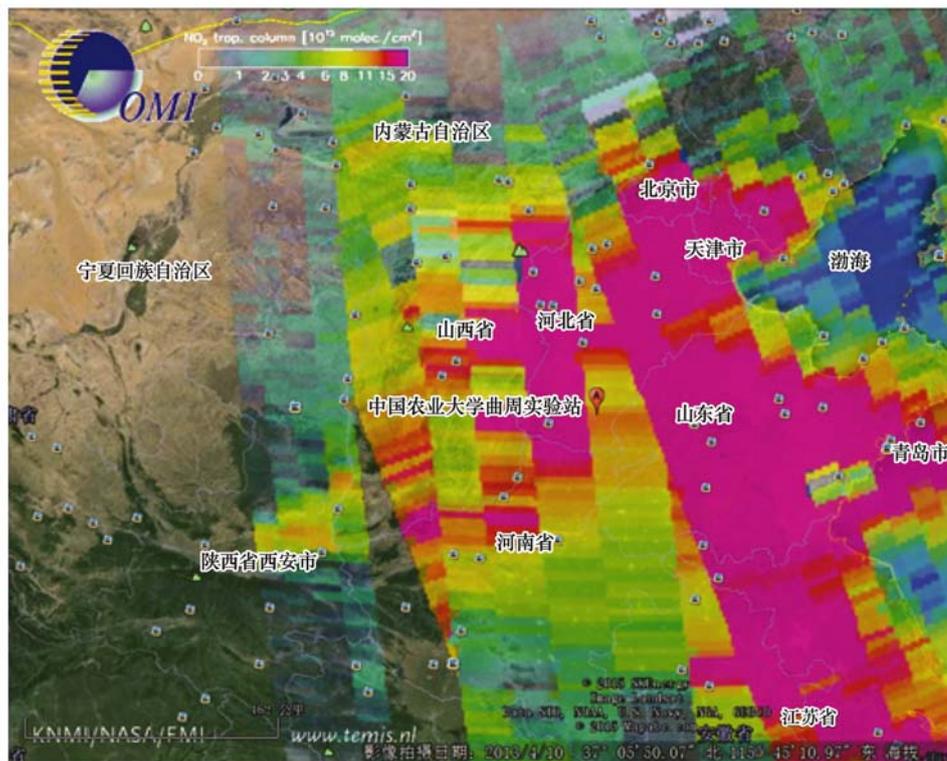


图 1 曲周试验站点示意

Fig. 1 Map of Quzhou experimental site

表 1 观测期间相关测量仪器

Table 1 List of instruments conducted during the field experiment

项目	仪器	原理	最低检出限	精度/%
SO ₂	Thermo 43i TLE	紫外荧光法	0.29 μg·m ⁻³	1
NO _x	Thermo 42i TLE	化学发光法	0.13 μg·m ⁻³	1
O ₃	Thermo 49i	紫外吸收法	1 μg·m ⁻³	1
PM _{2.5}	TEOM 1400a(动态除湿装置,30℃)	振荡天平法	0.01 μg	
气象参数	Met One 风速、风向、温湿度测量仪	传感器		
水溶性组分	GAC-IC	湿式扩散与吸湿增长		

1.3 质量控制与质量保证

观测期间 GAC-IC 的运行条件和参数得到严格控制,主要包括:①采样流量控制在 $16.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,每隔一天通过皂膜流量计(Gilibrator-2,美国 SENSIDYNE 公司)进行标定,以保证采样头对气溶胶的粒径切割点在 $2.5 \mu\text{m}$;②气溶胶收集液在进入收集瓶前和进入离子色谱前都需要过滤,以防止离子色谱堵塞,观测期间每两天更换一次收集瓶前过滤膜,每隔一周更换一次离子色谱进口处滤膜,滤膜更换前需使用去离子水冲洗 3 次;③每天记录离子色谱的柱压、基线数据;④所用试剂均为分析纯,所用水均经超纯水系统(Milli-Q,美国 MILIPORE 公司)净化,25℃时,出水电阻率不小于 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$,标液母液与淋洗液母液储存于温度设置为 4℃的冰箱内,淋洗液

需在使用前 24 h 配置,以使其混合均匀;⑤每次更换淋洗液后都需要进行 5 个浓度梯度重新标定,更新标准曲线;⑥室内温度保持在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,以减少温度波动对离子色谱峰漂移的影响。

SO₂ 较 HNO₃、HONO、NH₃ 更难溶于水,扩散系数更低,若 WAD 能完全吸收 SO₂,则对 HNO₃、HONO、NH₃ 亦能完全吸收,同时不会对细颗粒物中各种水溶性离子测量结果造成影响^[18].因此可将 GAC-IC 与 Thermo 43i TLE SO₂ 分析仪所测 SO₂ 小时平均值进行比对以检验 GAC 运行状况.由图 2 可知整个观测期间 GAC-IC 测得的 SO₂ 数据与 Thermo 43i TLE SO₂ 分析仪测得的数据具有良好的相关性($R^2 = 0.905$),表明 GAC 运行状态稳定,所测数据准确可靠。

常规气体和颗粒物测量系统安装严格按照环境监测规范安装,同时每日对常规气体进行一零点和

一标准点标定,每日记录 PM_{2.5} 与 PM₁₀ 测量系统的运行状态。

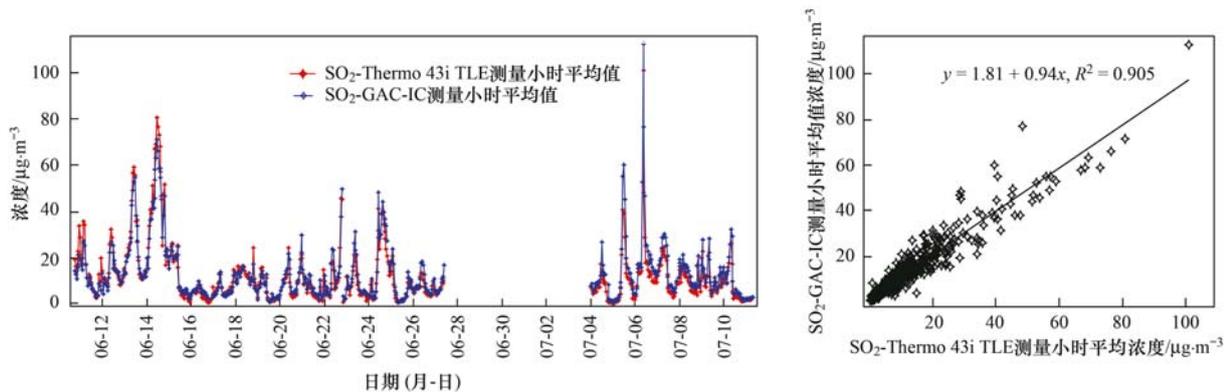


图2 GAC-IC 与 Thermo 43i TLE SO₂ 分析仪测得 SO₂ 浓度比对

Fig. 2 Inter-comparison of SO₂ measured by GAC-IC and Thermo 43i TLE

2 结果与讨论

2.1 浓度水平与总体变化趋势

GAC-IC 测定物种与 PM_{2.5} 浓度统计数据如表 2 所示。

观测期间,PM_{2.5} 平均浓度为 79.65 µg·m⁻³, 中位数为 76.90 µg·m⁻³, 日均值浓度最高为 144.38 µg·m⁻³, 出现在 7 月 6 日的典型重污染过程中, 日均值浓度最低为 31.46 µg·m⁻³, 出现雨后晴天的 7 月 4 日, 对观测期间 PM_{2.5} 超标天数进行统计表明, PM_{2.5} 日均值浓度超过国家二级标准天数为 17 d, 超标率为 56.67%, 表明当地存在较为严重的细颗粒物污染。在测定的气态前体物中, NH₃ 浓度最高, 平均浓度为 44.85 µg·m⁻³, 其次是 SO₂, 平均浓度为 13.34 µg·m⁻³, HNO₃ 浓度最低, 平均仅为 1.83 µg·m⁻³。主要的水溶性无机离子中, SO₄²⁻ 浓度最高, 平均为 26.28 µg·m⁻³, 最高可达 92.04 µg·m⁻³; NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 平均浓度水平相当, 分别是 18.08 µg·m⁻³ 和 16.36 µg·m⁻³。对比文献中报道的华北平原周边站点 PM_{2.5} 中主要水溶性离子的污染情况, 如表 3 所示, 可知曲周 SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 等水溶性无机离子浓度与华北平原污染较严重的城市相

当, 体现了华北平原 PM_{2.5} 中水溶性组分污染的区域化特征。(SO₄²⁻ + NH₄⁺ + NO₃⁻)/PM_{2.5} 比值为 76.23%, 较岳珂利等^[20] 在北京夏季测定的 55% 偏高, 说明二次转化在曲周夏季 PM_{2.5} 来源中非常重要。在气态前体物中, 除受乡村本地农业排放影响, NH₃ 浓度较高以外, 其他相关气态前体物浓度明显偏低。Shen 等^[28] 在曲周站点研究大气含氮无机化合物干沉降规律时也发现, 本地高浓度 NH₃ 与夏季剧烈的农业活动和人畜粪便排放密切相关。

NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 的质量浓度比值常用来衡量大气中 N 和 S 的固定源(如燃煤电厂)和流动源(如机动车)的相对重要性^[29]。本研究中 NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 的质量浓度比平均值为 0.62, 与已有报道的济南年平均 0.44^[30]、西安年平均 0.46^[31]、福州年平均 0.41^[32] 均较高, 这与当地严格控制散煤燃烧, 大力推广机动车改气有关。

观测期间, 风向与相对湿度变化情况如图 3 所示, 图 4 和图 5 则分别是 PM_{2.5} 中主要水溶性无机离子和相关气态前体物的浓度逐时变化情况。结合局地排放情况和后向轨迹分析结果, 对其中 3 次典型污染过程进行分析。

6 月 11 ~ 14 日, 为雨后晴天, 大气扩散情况良好, 平均气温为 28.34℃, 主要受西南方向气团传输

表 2 GAC-IC 测定物种浓度

Table 2 Summary of the measured components in GAC-IC

项目	气体/µg·m ⁻³					气溶胶/µg·m ⁻³						PM _{2.5}
	SO ₂	NH ₃	HNO ₃	HONO	HCl	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	
平均值	13.34	44.85	1.83	1.62	1.87	26.28	18.08	16.36	3.16	1.91	0.27	79.65
中位数	9.63	34.27	0.84	1.13	1.48	21.14	15.87	13.85	2.30	1.61	0.17	76.90
最小值	0.57	11.03	0.03	0.06	0.11	3.88	4.51	0.97	0.03	0.02	0.02	
最大值	118.03	226.25	11.62	8.48	9.06	92.04	63.80	60.31	22.21	12.67	4.40	295.90

表 3 华北平原相关站点细颗粒物中水溶性组分离子质量浓度对比

Table 3 Comparisons of the concentrations of water-soluble ions in fine particles between this study and other results in the North Chinese Plain

城市	监测时段 (年-月-日)	站点类型	$\rho / \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$				备注	文献
			SO_4^{2-}	NH_4^+	NO_3^-	Cl^-		
北京	2004-08-07 ~ 2004-08-15	乡村站点	29.5	15.4	7.84	1.64	MOUDI ($\text{PM}_{1.8}$)	[19]
	2006-08-01 ~ 2006-09-09	典型城区	21.83	11.93	13.08		SJAC ($\text{PM}_{2.5}$)	[20]
	2012-04-09 ~ 2012-04-23	城市远郊区	19.7	7.03	18.9	2.30	Anderson ($\text{PM}_{2.1}$)	[21]
天津	2006-08 ~ 2006-12	典型城区	21.98	8.18	10.79	7.60	小流量($\text{PM}_{2.5}$)	[22]
	2011-05 ~ 2012-01	城市生活区	24.8	8.5	12.4	5.0	中流量($\text{PM}_{2.5}$)	[23]
唐山	2010-08 ~ 2011-08	城市商业区	18.22	10.34	19.22	7.08	Anderson ($\text{PM}_{2.1}$)	[24]
保定	2010-08 ~ 2011-08	城乡结合部	23.18	11.44	21.99		Anderson ($\text{PM}_{2.1}$)	[25]
石家庄	2009-04 ~ 2010-01	城乡结合部	35.1	9.2	29.8		中流量($\text{PM}_{2.5}$)	[26]
济南	2008-09-02 ~ 2008-10-15	典型城区	53.16	15.47	14.81		URG-9000B ($\text{PM}_{2.5}$)	[27]
曲周	2014-06-11 ~ 2014-07-11	乡村站点	26.28	18.08	16.36	3.16	GAC-IC ($\text{PM}_{2.5}$)	本研究

影响. 从气态前体物浓度变化情况来看, SO_2 、 HNO_3 和 HCl 浓度迅速升高, 最高分别达到 71.45、8.64 和 $8.56 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 同时 Thermo 42i TLE 也测得 NO_2 高值, 主要来自于站点西南部邯郸等重污染城市的传输. 与气态前体物相似, $\text{PM}_{2.5}$ 中主要水溶性无机离子浓度也不断增高, 但 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 浓度增长幅度并未与其气态前体物相对应, SO_4^{2-} 较 NO_3^- 和 Cl^- 浓度增长幅度更大, 主要是在高温低湿强太阳辐射条件下, SO_2 均相反应剧烈, 有利于 SO_4^{2-} 的生成^[14], 而不利于 NH_4Cl 与 NH_4NO_3 的保持, NH_4Cl 与 NH_4NO_3 向生成 NH_3 、 HCl 和 HNO_3 的方向进行. 因此, 在此期间, NH_3 浓度也较高.

6月15~20日, 风向转变为东南风且湿度明显增高, 平均温度为 24.16°C . 气态前体物浓度明显降低, 主要受气团传输影响, 东南方向相对洁净气团输入、而本地一次污染物排放源少, 降低了气态前体物的浓度. 而 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 则表现出缓慢地增长, 可能与细颗粒物在本地的二次生成有关, 夏季晴天相对高温和高湿条件有利于细颗粒物的二次生

成^[33], SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 生成速度会明显加快. 在此过程中, NH_4^+ 和 NO_3^- 较 SO_4^{2-} 表现出更显著的增长, 一方面, 相对于 SO_4^{2-} , NH_4^+ 和 NO_3^- 在大气中生成速率更快, 在污染过程中表现为质量浓度上升更快^[34], 另一方面, 在低温高湿条件下, 有利于颗粒态 NH_4Cl 与 NH_4NO_3 的生成和保持. 6月18日、测得的 NH_3 与 NH_4^+ 浓度出现两个峰值与站点附近(距站点 100 m 左右) 农业试验站的堆肥作业有关, 而在这期间, HONO 也出现一个相对高值, 可能与堆肥作业导致的土地释放有关, Su 等^[35] 在研究 HONO 来源时也发现了类似的过程. 6月19日在暴雨冲刷作用下, 污染物浓度迅速降低.

7月4~11日是一次典型的气象条件影响下的区域污染过程, 期间, 华北平原大部分地区出现重污染天气. 7月5日与7月6日出现的 SO_2 高值主要来源于邯郸市区的传输, 气团途经污染严重的邯郸市区且移动非常缓慢, 有利于污染物的累积与气粒转化, 7月8日后, 由于气象条件变化且开始出现阴雨天气, 各污染物浓度迅速降低.

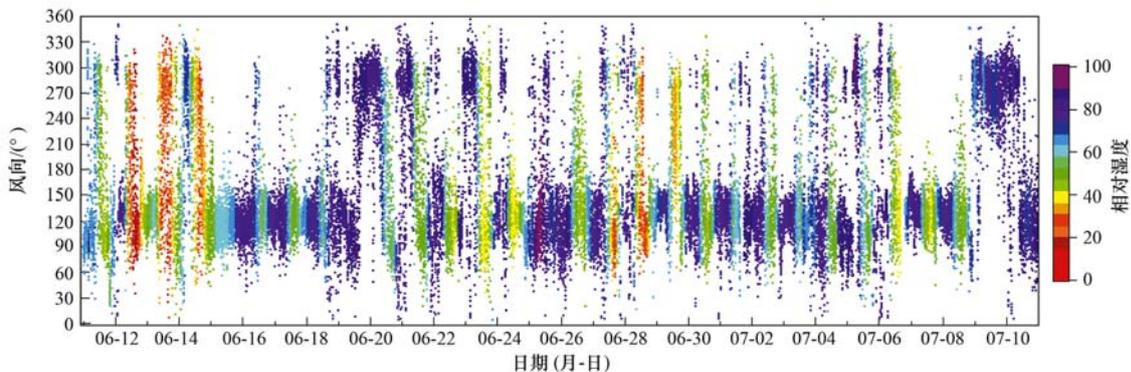


图 3 观测期间, 风向、相对湿度变化时间序列

Fig. 3 Time series of wind direct and relative humidity during the measuring period

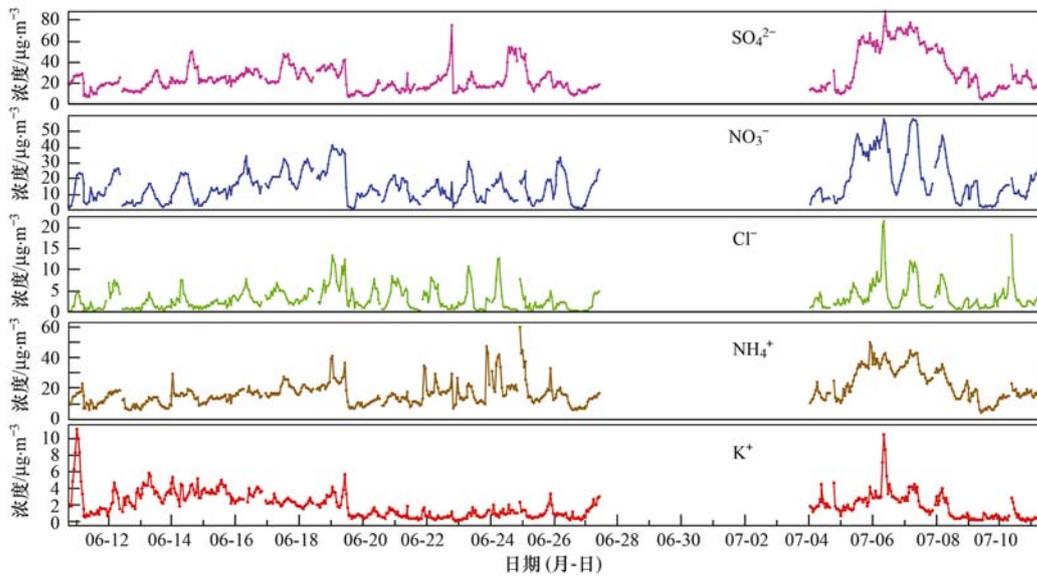
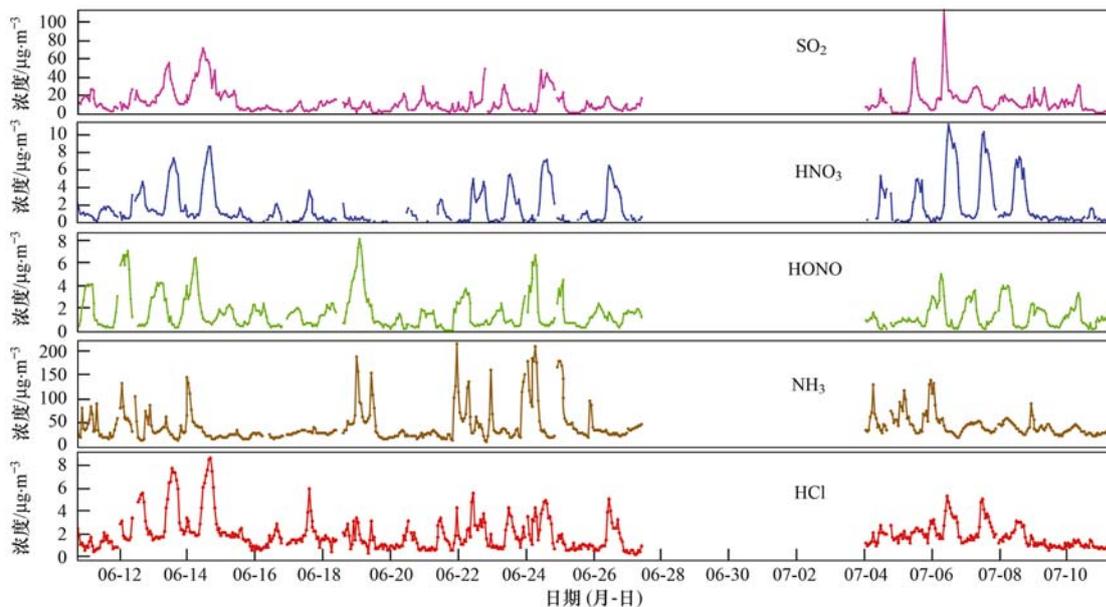
图 4 PM_{2.5} 中主要水溶性无机离子浓度变化时间序列Fig. 4 Time series of the major water-soluble inorganic ion concentrations in PM_{2.5}

图 5 相关气态前体物浓度变化时间序列

Fig. 5 Time series of the related gaseous precursors concentrations

2.2 PM_{2.5} 中水溶性离子与相关气体的日变化规律

观测期间相关污染物与相对湿度、温度的日变化趋势如图 6 所示. 夏季曲周大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子与相关气态前体物呈现出明显的日变化规律. HCl 与 HNO₃ 有相似的日变化情况, 表现为白天高、夜间低, 而 Cl⁻ 与 NO₃⁻ 却有相反的日变化规律, 同时 HNO₃ 与 O₃ 表现出非常一致的日变化规律. NH₄⁺ 与 NH₃ 有非常一致的日变化规律, 且与 RH 日变化规律相似. SO₄²⁻ 与 SO₂ 有不同的日变化规律,

主要差异在于白天 SO₂ 浓度自 10 点左右开始逐渐下降、而 SO₄²⁻ 浓度却持续缓慢增加. HONO 表现出显著的日变化趋势, 白天浓度低、11:00 即达到低值且变化很小, 而夜间浓度高且浓度变化幅度较大.

气态 HCl 浓度夜间较低且变化幅度较小, 07:00 以后, 随着光照增强而升高, 高峰出现在 13:00 ~ 14:00, 之后逐渐降低; 而 PM_{2.5} 中 Cl⁻ 有着相反的日变化趋势, 峰值出现在 07:00 ~ 08:00, 之后迅速降低并在 17:00 ~ 18:00 之间降到最低值 [图 6

(a)]. 气态 HCl 一方面可能来自于颗粒态 Cl^- 向气态的生成, 如 NH_4Cl 的分解, 或者气态 H_2SO_4 与亚微米离子反应释放气态 HCl^[36]. 另一方面, 白天含氯有机物会发生光化学反应也会生成 HCl, 如生物质燃烧过程中排放的 CH_3Cl 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基反应^[37]. $\text{PM}_{2.5}$ 中 Cl^- 的浓度白天低、夜晚高一方面与白天大气边界层高, 晚上低有关, 另一方面也与白天 NH_4Cl 的高温分解相关.

NH_3 与 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 NH_4^+ 有类似的日变化规律, 表现为白天相对降低, 夜间 22:00 ~ 23:00 出现峰值 [图 6(b)]. 06:00 ~ 08:00, NH_3 和 NH_4^+ 有一个缓慢提升过程, 这可能源于日出后 NH_3 从湿表面的蒸发, 例如从绿色植物叶面的蒸发^[38]; 而 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 NH_4^+ 在早晨出现同样的变化规律, 与清晨大气湿度较大, NH_4^+ 不断在细颗粒物表面富集有关. 08:00 之后, 气温升高, 虽然有利于 NH_3 的排放, 但未能抵消由于边界层高度提升而造成的 NH_3 浓度下降, 同时夏季白天, 光化学反应强烈, NH_3 被 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化形成 NO_x ^[37], 也是造成 NH_3 浓度白天下降的原因.

在此期间, NH_4^+ 也表现出同样的日变化趋势, 一方面同样受边界层影响, 另一方面与白天温度较高而湿度较小时, NH_4NO_3 、 NH_4Cl 等不稳定性化合物的分解有关. 入夜后(19:00 ~ 20:00) NH_3 浓度急速升高, 在 22:00 ~ 23:00 达到最高值, 之后快速降低, 并在 03:00 ~ 04:00 降至最低, 这可能与本地的剧烈地一次排放密切相关(观测期间持续捕捉到此过程), 而同期 NH_4^+ 表现出与 NH_3 类似的变化规律, 表明夜间 NH_3 与 NH_4^+ 可能有相关的形成机制. 由 [图 6(f)] 可知 NH_4^+ 与相对湿度 (RH) 有很好的致一致性日变化规律, RH 作为一个重要的环境因素影响曲周大气中 NH_4^+ 的转化.

与 NO_3^- 、 NH_4^+ 相比, SO_2 与 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 SO_4^{2-} 有完全不同日变化趋势且变化幅度较小 [图 6(c)]. 日出后, SO_2 浓度逐渐升高在 09:00 左右达到高值 $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右, 随后逐渐降低, 而在 18:00 左右又有一个小峰值出现, 整个夜间 SO_2 浓度几乎不变, 保持在低值水平, 这与曲周作为一个乡村背景点, 本地一次源排放量少, 主要受周边城市传输有关, 因此峰值出现时间也较城市早晚出行高峰时间晚. $\text{PM}_{2.5}$ 中的 SO_4^{2-} 日变化趋势相对平缓, 日出后, 有一个缓慢的增长过程, 并在 18:00 左右达到高值, 这可能与白天发生较强气粒转化有关, 特别是光化学反

应, 结合 [图 6(e)] 中的 O_3 的日变化趋势, 可以推测, 白天 SO_4^{2-} 浓度维持较高浓度可能与 $\cdot\text{OH}$ 和 O_3 的反应有关, 主要包括 SO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基光化学反应和 SO_2 在颗粒物表面与 O_3 和 H_2O_2 的反应^[39].

气态 HNO_3 峰值出现在午后高温低湿条件下 [图 6(d)], 一方面在夏季午后高温低湿条件下, NH_4NO_3 也会剧烈分解产生气态 HNO_3 , 另一方面 NO_2 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基的反应也会产生气态 HNO_3 ^[39], 这都导致了气态 HNO_3 在 13:00 ~ 14:00 出现最大值而 NO_3^- 在白天浓度较低. 入夜后, $\text{PM}_{2.5}$ 中的 NO_3^- 不断提高, 这与夜间, 大气湿度大, 边界层低, 颗粒物含水量高, 气态 HNO_3 附着在气溶胶表面发生液相反应有关. 由 [图 6(b)] 和 [图 6(c)] 可知, NO_3^- 与 NH_4^+ 有几乎完全相同的日变化规律, 表明这两种离子可能有相同的形成途径, 主要由 NH_3 与 HNO_3 通过酸碱中和反应形成 NH_4NO_3 .

HONO 表现出显著的日变化趋势 [图 6(e)] 与国内外已有报道的结果一致^[40]. HONO 夜间浓度较高, 除因为夜间边界层较低, 不利于其扩散外, 更主要是因为夜间, HONO 去除速率较白天慢, 此外, 在夜间 HONO 还可以通过非均相反应生成, 如 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HONO} + \text{HNO}_3$. 日出后, 随着大气边界层的持续抬升, HONO 迅速光解, 并很快降低到 $0.55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下.

2.3 气粒转化

气态前体物 SO_2 向 SO_4^{2-} , NO_2 向 NO_3^- 的转化程度可以用硫氧化率 (SOR) 和氮氧化率 (NOR) 来表示^[41], 其中 $\text{SOR} = [(\text{SO}_4^{2-}) / (\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)]$, $\text{NOR} = [(\text{NO}_3^-)] / [(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2)]$. 较高的 SOR、NOR 值表示大气中存在更明显由 SO_2 向 SO_4^{2-} 和由 NO_2 向 NO_3^- 的二次转化过程^[42], 通常把 SOR 值为 0.1 作为大气中 SO_2 发生二次转化的分界值^[29]. 观测期间, SOR 平均值是 0.60 且 SOR 值均大于 0.2, 表征曲周大气中存在明显的由 SO_2 向 SO_4^{2-} 二次转化过程; NOR 平均值是 0.30, 表明本地发生较为剧烈由 NO_2 向 NO_3^- 的二次转化过程, 而 NOR 仅为 SOR 的一半, 与夏季高温低湿条件, 有利于 NH_4NO_3 向气态 HNO_3 和 NH_3 转化有关.

在白天, SOR 与 O_3 表现出类似的日变化规律, 如 [图 7(a)]、[图 6(e)] 所示. 当 O_3 浓度增高时, SOR 也逐渐增高, 并在 17:00 达到最大值, 这与夏季白天 SO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基和 O_3 的光化学反应相关; 在夜间, SOR 维持在较高值 (0.6 左右) 且变化幅度小,

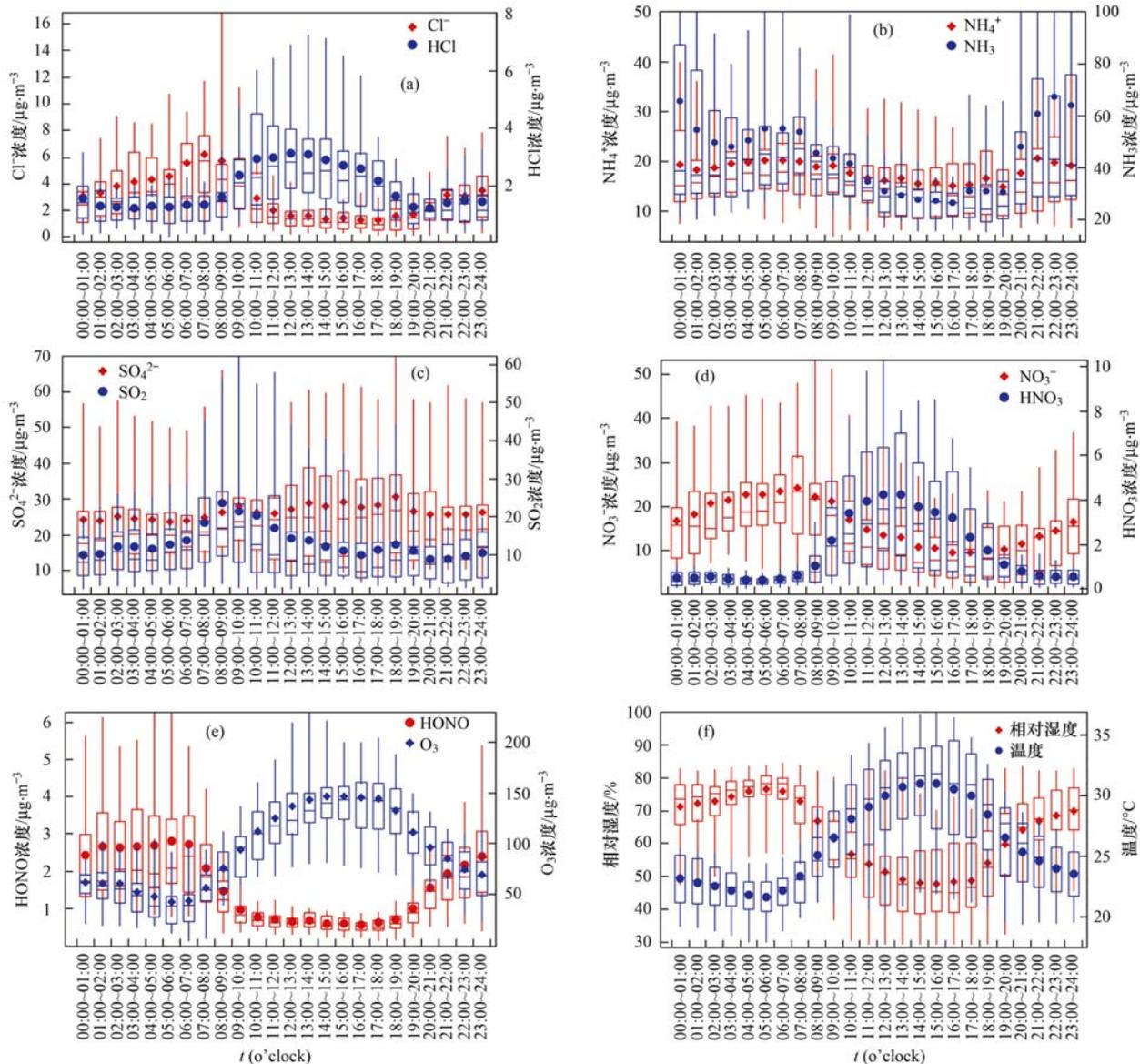


图 6 相关污染物与相对湿度、温度的日变化趋势(箱式图分析)

Fig. 6 Diurnal variations of the related pollutants and the relative humidity, temperature(box plot analysis, 5%-95% whiskers)

表明夜间 SO_2 发生较为充分的非均相反应。 SO_2 在 09:00、19:00 和 02:00 左右出现峰值, 其对应 NOR 表现为低值。 在夜间, NOR 与 RH 表现出一致的日变化规律, 如 [图 7(b)]、[图 6(f)] 所示。 当 RH 增高时, NOR 也逐渐升高, 这与夜间 RH 较高条件下, N_2O_5 会在湿表明发生剧烈的非均相反应 ($\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{HNO}_3$) 并作为 NO_3^- 夜间的主要来源有关, Pathak 等^[43] 通过热动力学模拟的方法, 也发现 N_2O_5 在湿表明发生的非均相反应会导致夜间 NO_3^- 浓度 50% ~ 100% 的增加。 在白天, NOR 值受多种因素影响, 一方面, 白天太阳辐射强烈, NO_2 与 $\cdot\text{OH}$ 的光化学反应快速进行, 有利于气态 HNO_3 的

生成并向 NH_4NO_3 转化, 从而导致 NOR 增高; 另一方面, 夏季白天高温低湿环境, 促使 NH_4NO_3 大量分解, 从而导致 NOR 值降低。 综合两方面作用并结合由 [图 6(d)] 可知曲周夏季白天 NH_4NO_3 分解作为主导因素导致了 NO_3^- 浓度逐渐降低, 同时 NOR 值也逐渐降低。

Gupta 等^[44] 认为 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 的高比值主要是因为硫酸和硝酸会优先和道路粉尘等钙质颗粒物反应生成 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 从而导致 NH_3 较少转化为 NH_4^+ , $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 较大, 反之则表明硫酸和硝酸会优先和 NH_3 反应生成 NH_4^+ 。 观测期间, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 在 1.76 ~ 3.39 之间, 平均值为 2.43 不仅小于 Gupta 等

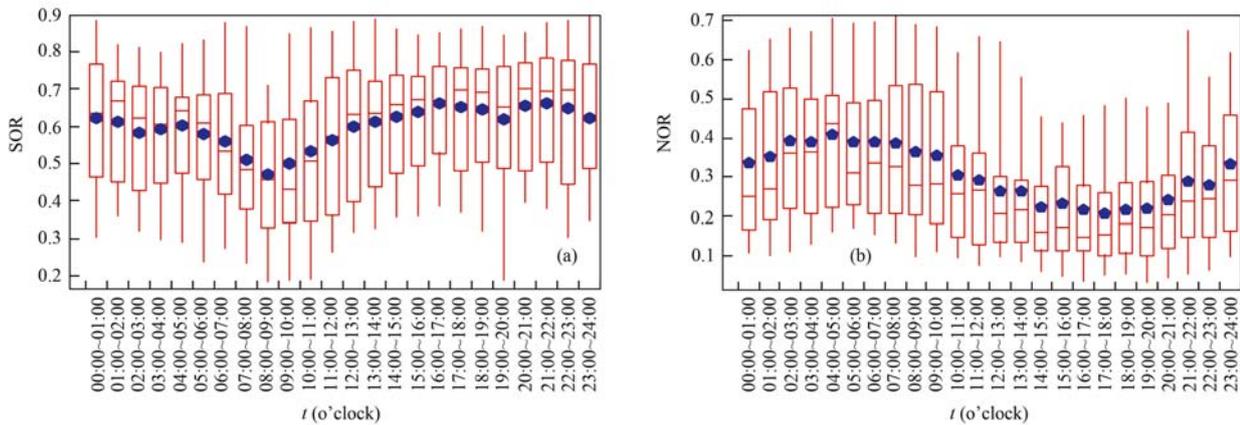


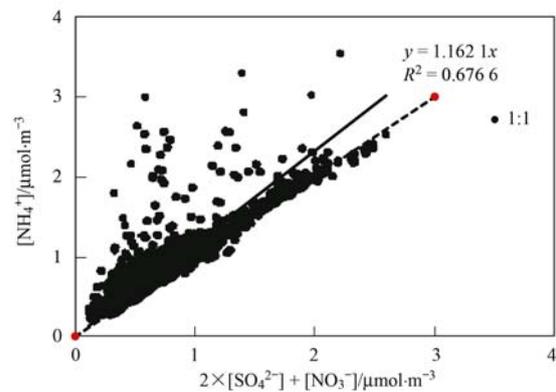
图7 SOR与NOR的日变化规律

Fig. 7 Diurnal variations of SOR and NOR

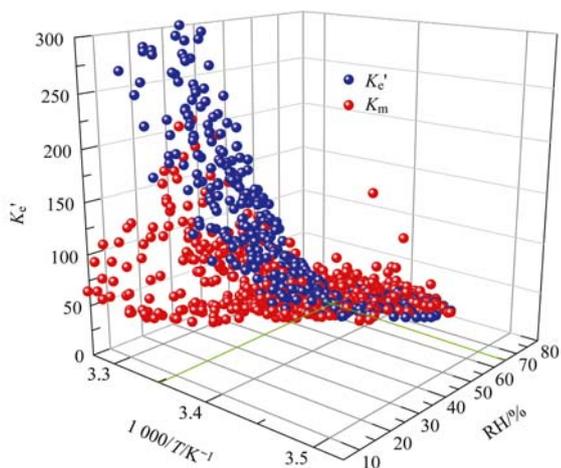
得出的 $7.00^{[44]}$ 也低于廖碧婷等在广州地区同期测定的 3.80 左右^[45], 说明曲周大气中 NH_4^+ 主要来自于 NH_3 的化学转化, 而曲周乡村站点日间 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 较低, 夜间较高, 表明白天较于夜间发生更多的 NH_3 向 NH_4^+ 化学转化过程。

对 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 进行相关性分析, 发现 NH_4^+ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $[2 \times \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ 有良好的相关性, 相关性系数 r 分别是 0.78 、 0.81 和 0.87 , 表明这三者有相似的生成、转化机制。在大气中, 由于气态 H_2SO_4 蒸气压较低, NH_3 将优先与其发生中和反应, 剩余的 NH_3 再于 HNO_3 反应, 观测期间, $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 平均值为 3.67 , 除 6 月 14 日下午的 4 个数据 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 为 $1.9 \sim 2.0$ 外, 其它均大于 2 , 表明曲周气溶胶中大部分 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 结合, 并以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式存在, 剩余的 NH_4^+ 可能与 NO_3^- 、 Cl^- 结合。比较 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的当量浓度, 由图 8 可知 $[\text{NH}_4^+]/(2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ 绝大多数大于 1 , 表明采样地点为富 NH_3 环境, 观测期间绝大多数情况下, $\text{PM}_{2.5}$ 中的 NH_4^+ 除了可以完全中和 SO_4^{2-} 外, 还可以完全中和 NO_3^- 。而图 8 中出现一些 $[\text{NH}_4^+]/(2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ 的异常高值, 均出现在 NH_3 和 NH_4^+ 异常高值时, 与当地 NH_3 剧烈地一次排放有关。在 $[\text{NH}_4^+]/(2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]) > 1$ 情况下, $\text{PM}_{2.5}$ 中的 NO_3^- 的生成主要受 HNO_3 的限制, 有小部分散点 $[\text{NH}_4^+]/(2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ 较 $1:1$ 略小, 出现在 SO_2 、 NO_2 等气态前体物浓度急速增高时, 如 7 月 5 日与 7 月 6 日上午。

为进一步探讨观测期间曲周气象条件对 NH_4NO_3 形成的影响, 对 NH_4NO_3 热平衡常数 K'_e 与

图8 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $(2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ 摩尔比值关系Fig. 8 Equivalent concentration of $[\text{NH}_4^+]$ versus sum of $2 \times [\text{SO}_4^{2-}]$ and $[\text{NO}_3^-]$

NH_3 和 HNO_3 浓度乘积 K_m 进行比较分析。根据 Mozurkewich^[46] 的理论可知: 当大气湿度低于 NH_4NO_3 潮解湿度 (DRH) 时, $K'_e = K_e$, K_e 是相对湿度和温度的函数; 当大气湿度高于 NH_4NO_3 潮解湿度 (DRH) 时, 在 NH_3 - HNO_3 - H_2SO_4 体系中, 由于 SO_4^{2-} 的存在降低了 NH_4NO_3 的 K_e , 在这种情况下热平衡常数 $K'_e = K_e \times Y$, 其中 $Y = [\text{NH}_4\text{NO}_3] / ([\text{NH}_4\text{NO}_3] + 3 \times [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4])$ ^[47]。若 $K_m > K'_e$, 表示大气条件有利于 NH_4NO_3 生成与存在, 反之则不利于 NH_4NO_3 生成与存在。观测期间, 热平衡常数 K'_e 与 K_m 的关系如图 9 所示。白天 (08:00 ~ 18:00), 曲周平均气温为 29.23°C (302.38K), 相对湿度平均值为 53.23% , 此时 $K_m < K'_e$, 不利于 NH_4NO_3 的形成与存在; 夜间 (18:00 ~ 次日 08:00), 曲周平均气温为 23.77°C (296.92K), 相对湿度平均值为 69.39% , 此时 $K_m > K'_e$, 有利于 NH_4NO_3 的形成与存在。

图9 K_m 与 K'_e 的比较Fig. 9 Comparison of K_m with K'_e

2.4 来源分析

应用 SPSS 统计分析软件对观测期间 PM_{2.5} 中水溶性无机离子的浓度数据进行最大方差旋转因子分析,可以初步表征细颗粒物的来源与贡献. 主成分分析得到的成分特征值与贡献率,以及旋转因子载荷矩阵分别见表 4 和表 5.

表 4 成分特征值与贡献率

Table 4 Components eigenvalue and contribution rate

成分	特征值	百分比/%	累积百分比/%
1	3.311	55.188	55.188
2	0.930	15.506	70.694
3	0.899	14.977	85.671
4	0.488	8.137	93.808
5	0.248	4.136	97.945
6	0.123	2.055	100.000

表 5 旋转因子载荷矩阵(R^2)Table 5 Rotated factor loading matrix(R^2)

因子	主成分		
	1	2	3
SO ₄ ²⁻	0.893	0.154	0.002
NH ₄ ⁺	0.882	0.069	0.133
NO ₃ ⁻	0.905	0.232	0.138
Cl ⁻	0.612	0.576	0.116
Na ⁺	0.119	0.946	0.044
K ⁺	0.119	0.068	0.989

由表 4 可知,前 3 种成分的累计贡献率已经达到 85.671%,说明前 3 种主成分已经能够提供原始数据的足够信息. 由表 5 可见,主成分 1 同 SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻ 因子相关性系数 R^2 分别是 0.89、0.88、0.90,这些水溶性离子是通过气态前体物经由复杂的大气化学反应而形成,除气相及液相氧化反应外,

还有气相及液相的酸碱中和反应, NH₃ 作为大气中气态硝酸和硫酸最具竞争能力的中和剂,使气粒转化更易发生,进而促使 S-N-A 达到较高值. 因此可以判断主成分 1 可能与乡村大量使用化肥以及利用禽畜粪便堆肥等因素有关. 主成分 2 同 Na⁺ 相关性为 0.946, Na⁺ 主要来源于海盐和土壤尘. 由于本次外场观测实验中离子色谱检出 Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度在检出限附近波动,未进行统计分析,表明曲周站点细颗粒物污染受土壤影响极小(观测点周边都是农作物,观测期间无耕种,附近无建筑工地), Na⁺ 主要来自海盐气溶胶的远距离传输,由此判断主成分 2 代表海盐污染源. 主成分 3 同 K⁺ 的相关性为 0.989, PM_{2.5} 中的 K⁺ 可能来自植物的排放和生物质燃烧. McDonald 等^[48] 认为 K⁺ 主要与生物质的燃烧以及垃圾焚烧等活动有关,其中生物质燃烧排放的 K⁺ 的丰度较其他源的排放高出一个数量级以上. 由于曲周本地严格控制生物质燃烧,测量得到的 K⁺ 浓度也相对较低,出现的一些高浓度 K⁺ 散点主要与本地临时进行一些垃圾露天焚烧作业相关,由此可以断定主成分 3 主要代表生物质燃烧污染源. Cl⁻ 与主成分 1、2 的相关性分别是 0.612、0.576,一方面与 Cl⁻ 来源广泛有关,如化石燃料燃烧、生物质燃烧、土壤尘等,另一方面海盐气溶胶在远距离传输过程中, NaCl 和 H₂SO₄、HNO₃ 反应,也有可能导导致 Cl⁻ 与 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 等二次离子的相关性.

3 结论

(1) 观测期间, PM_{2.5} 中 SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻ 的质量浓度分别是 26.28、18.08、16.36 μg·m⁻³, 曲周站点作为一个乡村背景点却与华北平原污染严重的城市站点实测的二次水溶性离子浓度相当,体现了华北平原细颗粒物中水溶性组分的区域污染特征. 从气态前体物污染水平来看, NH₃ 平均浓度为 44.85 μg·m⁻³, 最高可达 226.25 μg·m⁻³, 与夏季乡村频繁的农业活动相关,如畜牧业养殖、堆肥、施肥等人为活动; SO₂ 平均浓度为 13.34 μg·m⁻³, 主要受周边城市的传输影响, NO₃⁻ 与 SO₄²⁻ 的质量浓度比平均值为 0.62, 与当地严格控制散煤燃烧、大力推广机动车改气有关.

(2) 曲周夏季 PM_{2.5} 中水溶性离子与其气态前体物呈现了明显日变化规律, 体现出剧烈的二次转化过程, SOR 和 NOR 的平均值高达是 0.60 和 0.30, 说明二次转化在曲周夏季细颗粒物污染来源

中非常重要。

(3) NH_4^+ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 是 $\text{PM}_{2.5}$ 中最主要的水溶性离子, 约占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 76.23%, NH_4^+ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 $(2 \times \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 均有良好的相关性。观测期间, 曲周大气为富 NH_3 环境, NH_4^+ 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式存在, NO_3^- 的生成主要受 HNO_3 的限制。

(4) 对 NH_4NO_3 平衡进行分析发现, 曲周夏季白天不利于 NH_4NO_3 的形成与存在, 而夜间有利于 NH_4NO_3 的形成与存在。

致谢: 感谢中国农业大学曲周试验站在试验过程中给予的帮助。

参考文献:

- [1] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(1): 1-42.
- [2] Wang Y, Wang M H, Zhang R Y, *et al.* Assessing the effects of anthropogenic aerosols on Pacific storm track using a multiscale global climate model[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, **111**(19): 6894-6899.
- [3] 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.
- [4] Yang Y R, Liu X G, Qu Y, *et al.* Formation mechanism of continuous extreme haze episodes in the megacity Beijing, China, in January 2013[J]. Atmospheric Research, 2015, **155**: 192-203.
- [5] 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.
- [6] Dongarrà G, Manno E, Varrica D, *et al.* Study on ambient concentrations of PM_{10} , $\text{PM}_{10-2.5}$, $\text{PM}_{2.5}$ and gaseous pollutants. Trace elements and chemical speciation of atmospheric particulates[J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(39): 5244-5257.
- [7] Jung J, Lee H, Kim Y J, *et al.* Aerosol chemistry and the effect of aerosol water content on visibility impairment and radiative forcing in Guangzhou during the 2006 Pearl River Delta campaign [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(11): 3231-3244.
- [8] Tsai J H, Chang L P, Chiang H L. Airborne pollutant characteristics in an urban, industrial and agricultural complex metroplex with high emission loading and ammonia concentration [J]. Science of the Total Environment, 2014, **494-495**: 74-83.
- [9] Baker K, Scheff P. Photochemical model performance for $\text{PM}_{2.5}$ sulfate, nitrate, ammonium, and precursor species SO_2 , HNO_3 , and NH_3 at background monitor locations in the central and eastern United States[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**(29): 6185-6195.
- [10] Song Y, Zhang Y H, Xie S D, *et al.* Source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing by positive matrix factorization[J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(8): 1526-1537.
- [11] Behera S N, Sharma M. Degradation of SO_2 , NO_2 and NH_3 leading to formation of secondary inorganic aerosols: an environmental chamber study [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(24): 4015-4024.
- [12] Li Y, Schwandner F M, Sewell H J, *et al.* Observations of ammonia, nitric acid, and fine particles in a rural gas production region[J]. Atmospheric Environment, 2014, **83**: 80-89.
- [13] Baek B H, Aneja V P. Observation based analysis for the determination of equilibrium time constant between ammonia, acid gases, and fine particles [J]. International Journal of Environment and Pollution, 2005, **23**(3): 239-247.
- [14] Derwent R, Witham C, Redington A, *et al.* Particulate matter at a rural location in southern England during 2006: model sensitivities to precursor emissions [J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(3): 689-696.
- [15] Bari A, Ferraro V, Wilson L R, *et al.* Measurements of gaseous HONO , HNO_3 , SO_2 , HCl , NH_3 , particulate sulfate and $\text{PM}_{2.5}$ in New York, NY [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(20): 2825-2835.
- [16] Behera S N, Sharma M, Aneja V P, *et al.* Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(11): 8092-8131.
- [17] 董华斌. 气体和气溶胶水溶性污染组分在线测量系统的开发和应用[D]. 北京: 中国科学院大气物理研究所, 2012. 27-44.
- [18] Dong H B, Zeng L M, Hu M, *et al.* Technical Note: The application of an improved gas and aerosol collector for ambient air pollutants in China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12**(21): 10519-10533.
- [19] 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.
- [20] 岳玎利, 胡敏, 吴志军. 北京夏季大气主要含氮无机化合物的变化规律与相互作用[J]. 中国环境监测, 2013, **29**(3): 9-14.
- [21] 狄一安, 杨勇杰, 周瑞, 等. 北京春季城区与远郊区不同大气粒径颗粒物中水溶性离子的分布特征[J]. 环境化学, 2013, **32**(9): 1604-1610.
- [22] 姜伟, 董海燕, 陈魁, 等. 天津市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子组分特征[J]. 中国环境监测, 2013, **29**(3): 39-43.
- [23] 孙韧, 张文具, 董海燕, 等. 天津市 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子化学特征及来源分析[J]. 中国环境监测, 2014, **30**(2): 145-150.
- [24] 苗红妍, 温天雪, 王丽, 等. 唐山大气颗粒物中水溶性无机盐的观测研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1225-1231.

- [25] 王丽, 温天雪, 苗红妍, 等. 保定大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布[J]. 环境科学研究, 2013, **26**(5): 516-521.
- [26] 赵普生, 张小玲, 孟伟, 等. 京津冀区域气溶胶中无机水溶性离子污染特征分析[J]. 环境科学, 2011, **32**(6): 1546-1549.
- [27] 寿幼平, 高晓梅, 王静, 等. 济南秋季大气 PM_{2.5}中水溶性离子的在线观测[J]. 环境科学研究, 2010, **23**(1): 41-47.
- [28] Shen J L, Tang A H, Liu X J, *et al.* High concentrations and dry deposition of reactive nitrogen species at two sites in the North China Plain [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(11): 3106-3113.
- [29] Yao X H, Chan C K, Fang M, *et al.* The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(26): 4223-4234.
- [30] Gao X M, Yang L X, Cheng S H, *et al.* Semi-continuous measurement of water-soluble ions in PM_{2.5} in Jinan, China: temporal variations and source apportionments [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(33): 6048-6056.
- [31] Zhang T, Cao J J, Tie X X, *et al.* Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: seasonal variations and sources [J]. *Atmospheric Research*, 2011, **102**(1-2): 110-119.
- [32] Xu L L, Chen X Q, Chen J S, *et al.* Seasonal variations and chemical compositions of PM_{2.5} aerosol in the urban area of Fuzhou, China [J]. *Atmospheric Research*, 2012, **104-105**: 264-272.
- [33] Behera S N, Betha R, Balasubramanian R. Insights into chemical coupling among acidic gases, ammonia and secondary inorganic aerosols [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2013, **13**(4): 1282-1296.
- [34] 程萌田, 潘月鹏, 王辉, 等. 大气 PM_{2.5}中水溶性离子在线观测技术的应用研究 [J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 2943-2949.
- [35] Su H, Cheng Y F, Oswald R, *et al.* Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals [J]. *Science*, 2011, **333**(6049): 1616-1618.
- [36] Squizzato S, Masiol M, Brunelli A, *et al.* Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Valley (Italy) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(4): 1927-1939.
- [37] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006. 60-351.
- [38] Trebs I, Meixner F X, Slanina J, *et al.* Real-time measurements of ammonia, acidic trace gases and water-soluble inorganic aerosol species at a rural site in the Amazon Basin [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, **4**(4): 967-987.
- [39] Shon Z H, Ghosh S, Kim K H, *et al.* Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle [J]. *Atmospheric Research*, 2013, **132-133**: 309-321.
- [40] Su H, Cheng Y F, Cheng P, *et al.* Observation of nighttime nitrous acid (HONO) formation at a non-urban site during PRIDE-PRD2004 in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6219-6232.
- [41] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(21): 3771-3784.
- [42] An J, Wang H, Shen L, *et al.* Characteristics of new particle formation events in Nanjing, China: Effect of water-soluble ions [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **108**: 32-40.
- [43] Pathak R K, Wang T, Wu W S. Nighttime enhancement of PM_{2.5} nitrate in ammonia-poor atmospheric conditions in Beijing and Shanghai: plausible contributions of heterogeneous hydrolysis of N₂O₅ and HNO₃ partitioning [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(5): 1183-1191.
- [44] Gupta A, Kumar R, Kumari K M, *et al.* Measurement of NO₂, HNO₃, NH₃ and SO₂ and related particulate matter at a rural site in Rampur, India [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(34): 4837-4846.
- [45] 廖碧婷, 吴兑, 常越, 等. 广州地区 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 与相关气体污染特征研究 [J]. 环境科学学报, 2014, **34**(6): 1551-1559.
- [46] Mozurkewich M. The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1993, **27**(2): 261-270.
- [47] Stelson A W, Seinfeld J H. Thermodynamic prediction of the water activity, NH₄NO₃ dissociation constant, density and refractive index for the NH₄NO₃-(NH₄)₂SO₄-H₂O system at 25°C [J]. *Atmospheric Environment (1967)*, 1982, **16**(10): 2507-2514.
- [48] McDonald J D, Zielinska B, Fujita E M, *et al.* Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(11): 2080-2091.

CONTENTS

Source Contribution Analysis of the Fine Particles in Shanghai During a Heavy Haze Episode in December, 2013 Based on the Particulate Matter Source Apportionment Technology	LI Li, AN Jing-yu, YAN Ru-sha (3543)
Transformation Mechanism and Sources of Secondary Inorganic Components in PM _{2.5} at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer	CHEN Shi-yi, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (3554)
Pollution Level and Sources of Organic Phosphorus Esters in Airborne PM _{2.5} in Chengdu City	YIN Hong-ling, LI Shi-ping, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (3566)
Simulation Study of the Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sugar Alcohols from Biomass Burning	HUANG Shuai, HUANG Xin-yi, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (3573)
Characteristics and Parameterization for Atmospheric Extinction Coefficient in Beijing	CHEN Yi-na, ZHAO Pu-sheng, HE Di, <i>et al.</i> (3582)
Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene by a Photo-Fenton Reaction	ZHENG Si-can, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (3590)
Emission of PCDD/Fs from Crematories and Its Influencing Factors	YIN Wen-hua, YU Xiao-wei, HAN Jing-lei, <i>et al.</i> (3596)
Odor Emission Characteristics from Biochemical Treatment Facilities of Kitchen Waste in China	ZHANG Yan, WANG Yuan-gang, LU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3603)
Temporal and Spatial Characteristics of Lake Taihu Surface Albedo and Its Impact Factors	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3611)
Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient in Lake Taihu Based on the GOCI Images	WANG Shan-shan, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3620)
Porewater Dissolved Methane in <i>Cyperus malaccensis</i> Marshes Along Salinity Gradient in the Minjiang River Estuary	YANG Ping, ZHANG Zi-chuan, DU Wei-ning, <i>et al.</i> (3633)
Stable Isotopes Characters of Soil Water Movement in Shijiazhuang City	CHEN Tong-tong, CHEN Hui, HAN Lu, <i>et al.</i> (3641)
Seasonal Variations in Vertical Profile of Hg Species and the Influential Factors in Changshou Reservoir	BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, TANG Zhen-ya, <i>et al.</i> (3649)
Nutrient Characteristics and Nitrogen Forms of Rhizosphere Soils Under Four Typical Plants in the Littoral Zone of TGR	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, LIU Hong, <i>et al.</i> (3662)
Exchange Fluxes and Coupling Relationship of Dissolved Inorganic Carbon and Dissolved Organic Carbon Across the Water-Sediment Interface in Lakes	WANG Wei-ying, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (3674)
Mass Transport in Porous Sediments During a Turbulent Disturbance	LI Shao-long, CHEN Dao-yi (3683)
Characterization of Pollutant Wash-off in the Urban Stormwater	WU Jun-liang, REN Yu-fen, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (3691)
Research of the Stormwater Runoff and Pollution Characteristics in Rural Area of Yuhang District, Hangzhou	DUAN Sheng-hui, ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (3697)
Formation and Variation of Brominated Disinfection By-products in A Combined Ultrafiltration and Reverse Osmosis Process for Seawater Desalination	YANG Zhe, SUN Ying-xue, SHI Na, <i>et al.</i> (3706)
Effect of Natural Organic Matter and Electrolytes on the Aggregation of C ₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems	FANG Hua, JING Jie, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (3715)
Efficiency of Sediment Amendment with Zirconium-Modified Kaolin Clay to Control Phosphorus Release from Sediments in Heavily Polluted Rivers	WANG Hong, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (3720)
Transformation of Nitrogen Nutrients in the Urban Sewage Pipe Network	JIN Peng-kang, JIAO Ding, REN Wu-ang (3730)
Application of Micro-aerobic Hydrolysis Acidification in the Pretreatment of Petrochemical Wastewater	ZHU Chen, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3738)
Efficacy of A ² /O- <i>MBR</i> Combined Process in Wastewater Treatment and the Characteristics of Membrane Fouling	WANG Xu-dong, MA Ya-bin, WANG Lei, <i>et al.</i> (3743)
Effect of High Ammonium on Nitrogen Removal in an Partial Nitrification-ANAMMOX Process with Reflux System	LI Xiang, CUI Jian-hong, YUAN Yan, <i>et al.</i> (3749)
Reductive Dechlorination of Trichloroethylene by Benzoate-Enriched Anaerobic Cultures	LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, HU An-yi, <i>et al.</i> (3756)
2,4,6-Trichlorophenol Mineralization Promoted by Anaerobic Reductive Dechlorination of Acclimated Sludge and Extracellular Respiration Dechlorination Pathway	SONG Jia-xiu, LI Ling, SHENG Fan-fan, <i>et al.</i> (3764)
Short or Long Term Influence of Phenol on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	YANG Peng-bing, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3771)
Process Optimization of Aerobic Granular Sludge Continuous-Flow System for the Treatment of Low COD/N Ratio Sewage	LU Lei, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (3778)
Long-Term Inhibition of FNA on Aerobic Phosphate Uptake and Variation of Phosphorus Uptake Properties of the Sludge	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3786)
Performance and Factors Analysis of Sludge Dewatering in Different Wastewater Treatment Processes	LIU Ji-bao, LI Ya-ming, LÜ Jian, <i>et al.</i> (3794)
Effect of Residual Hydrogen Peroxide on Hydrolysis Acidification of Sludge Pretreated by Microwave -H ₂ O ₂ -Alkaline Process	JIA Rui-lai, LIU Ji-bao, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3801)
Vertical Distribution Characteristics of Typical Forest Soil Organic Nitrogen in Dawei Mountain	DING Xian-qing, MA Hui-jing, ZHU Xiao-long, <i>et al.</i> (3809)
Effects of Different Land Uses on Soil Active Organic Carbon and Nitrogen Fractions in Jinyun Mountain	QI Xin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (3816)
Control of Soil Nutrient Loss of Typical Reforestation Patterns Along the Three Gorges Reservoir Area	WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3825)
Effects of Slope Position and Soil Horizon on Soil Microbial Biomass and Abundance in Karst Primary Forest of Southwest China	FENG Shu-zhen, SU Yi-rong, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3832)
Effects of Different Plantation Type on the Abundance and Diversity of Soil Microbes in Subtropical Red Soils	SHEN Bing-jie, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (3839)
Accumulation of Mercury in Soil-maize System of Non-ferrous Metals Smelting Area and Its Related Risk Assessment	Ji Xiao-feng, ZHENG Na, WANG Yang, <i>et al.</i> (3845)
Effects of Different Modifier Concentrations on Lead-Zinc Tolerance, Subcellular Distribution and Chemical Forms for Four Kinds of Woody Plants	CHEN Yong-hua, ZHANG Fu-yun, WU Xiao-fu, <i>et al.</i> (3852)
Isolation, Purification and Identification of Antialgal Activity Substances of Ethyl Acetate Extracts from the Submerged Macrophytes <i>Potamogeton crispus</i>	SUN Ying-ying, SU Zhen-xia, PU Yin-fang, <i>et al.</i> (3860)
Distribution Characteristics and Potential Risk of CBs in Aquatic Organisms from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (3866)
Application of Whole-cell Biosensor ADP1_pWHlux for Acute Toxicity Detection in Water Environment	TANG Hui, SONG Yi-zhi, JIANG Bo, <i>et al.</i> (3872)
Application of Rainbow Trout CYP1 Gene Expression Patterns in Gill and Liver for Haihe River Bio-monitoring	GAO Kai, YAN Pei, TAN Cui-ling, <i>et al.</i> (3878)
Toxic Effect of Nano-ZnO in Liver of Zebrafish	LIU Lin, ZHAO Qun-fen, JIN Kai-xing, <i>et al.</i> (3884)
Acute Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to <i>Daphnia carinata</i>	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (3892)
Adsorption-desorption Characteristics of Fermented Rice Husk for Ferrous and Sulfur Ions	XIE Xiao-mei, LIAO Min, HUA Jia-yuan, <i>et al.</i> (3896)
Application of Stir Bar Sorptive Extraction and Gas Chromatograph Mass Spectrometer to the Phthalic Acid Esters Analysis in Seawater	GAO Chen-chen, LI Feng-min, LU Lun, <i>et al.</i> (3906)
Experimental Conditions and Reliability Analysis of Results of COD Components	LI Zhi-hua, ZHANG Yin, HAN Xing, <i>et al.</i> (3913)
Method for Simultaneous Determination of 11 Veterinary Antibiotics in Piggery Wastewater and Sludge and Its Application in Biological Treatment	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (3918)
Research Progress in Technology of Using Soil Micro-organisms to Generate Electricity and Its Potential Applications	DENG Huan, XUE Hong-jing, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (3926)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年10月15日 第36卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 10 Oct. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊