

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第4期

Vol.38 No.4

**2017**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

西宁近郊大气氮干湿沉降研究 ..... 许稳, 金鑫, 罗少辉, 冯兆忠, 张霖, 潘月鹏, 刘学军 (1279)

兰州春夏季 PM<sub>10</sub> 碳组分昼夜变化特征与来源分析 ..... 马丽, 余晔, 王博, 赵素平, 李刚 (1289)

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 ..... 王璐, 刘子锐, 温天雪, 苗红妍, 王跃思 (1298)

2015年北京城区大气 PM<sub>2.5</sub> 中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及前体气体的污染特征 ..... 丁萌萌, 周健楠, 刘保献, 王焱, 张博韬, 石爱军, 杨懂艳, 常森 (1307)

北京市某垃圾焚烧厂周边大气二噁英污染特征及暴露风险 ..... 齐丽, 任玥, 刘爱民, 黄业茹, 赵震, 王江, 李泓 (1317)

北京和保定地区大气细颗粒物中可培养细菌的种群特征 ..... 胡亚东, 马安周, 吕鹏翼, 张扬, 庄国强 (1327)

基于实时交通数据的南京市主次干道机动车排放特征分析 ..... 李笑语, 吴琳, 邹超, 张意, 毛洪钧, 荆博宇 (1340)

过渡金属掺杂对镉锡烧绿石催化碳烟燃烧性能的影响 ..... 李曦峰, 孙宇琦, 王仲鹏, 牟宗刚, 崔兆杰 (1348)

南水北调中线北京段水质状况分析 ..... 徐华山, 赵磊, 孙昊苏, 任玉芬, 丁涛, 常帅, 王海东, 李森, 果钊 (1357)

三峡前置库汉丰湖试运行年水文水质变化特征 ..... 杨兵, 何丙辉, 王德宝 (1366)

基于偏最小二乘模型的河流水质对土地利用的响应 ..... 李琳琳, 张依章, 唐常源, 郑磊, 孟伟, 卢少勇, 敦宇 (1376)

抚仙湖夏季热分层时期水温及水质分布特征 ..... 王琳杰, 余辉, 牛勇, 牛远, 张有林, 刘倩, 吉正元 (1384)

千岛湖溶解氧与浮游植物垂向分层特征及其影响因素 ..... 俞焰, 刘德富, 杨正健, 张佳磊, 徐雅倩, 刘晋高, 严广寒 (1393)

高通量测序技术研究辽河真核浮游藻类的群落结构特征 ..... 王靖淇, 王书平, 张远, 林佳宁, 高欣, 臧小苗, 赵茜 (1403)

三门湾近海有机污染对浮游细菌群落的影响 ..... 戴文芳, 郭永豪, 郁维娜, 熊金波 (1414)

沉积物-水界面氮的源解析和硝化反硝化 ..... 金赞芳, 龚嘉临, 施伊丽, 金漫彤, 李非里 (1423)

广州南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药的残留特征 ..... 丁洋, 黄焕芳, 李绘, 罗杰, 郑煌, 孙焰, 杨丹, 张原, 祁士华 (1431)

太湖西岸河网沉积物中重金属污染特征及风险评价 ..... 边博, 周燕, 张琴 (1442)

锁磷剂对杭州西湖底泥磷释放的控制效果 ..... 朱广伟, 李静, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军, 张运林, 秦伯强 (1451)

超滤处理东江水不可逆膜污染物的识别和活性炭对其吸附去除 ..... 杨海燕, 王灿, 鄢忠森, 李冬平, 赵焱, 瞿芳术, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1460)

UV/SPS 降解水中三氯生的效能及动力学 ..... 李青松, 李学艳, 姚宁波, 骆靖宇, 李国新, 陈国元, 高乃云 (1467)

真空紫外-亚硫酸盐法降解 PFOS 影响因素 ..... 韩慧丽, 王宏杰, 董文艺 (1477)

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 协同光催化还原 Cr(VI) 及氧化磺基水杨酸 ..... 李莉莉, 陈翠柏, 兰华春, 刘菲, 安晓强 (1483)

锆改性硅藻土吸附水中磷的研究 ..... 范艺, 王哲, 赵连勤, 吴德意 (1490)

3种常规消毒方法对磺胺类抗性基因削减效果的比较 ..... 郑吉, 周振超, 陈芳, 陈涛, 魏媛媛, 韩玥, 陈红 (1497)

典型生活污水处理工艺对雌激素效应的去除 ..... 张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1506)

SRT 对酵母-SBR 处理油脂废水稳定性的影响 ..... 吕文洲, 张树林, 乔宇祥, 刘英 (1513)

分散染料 neocron black(NB) 的生物降解特性 ..... 杨波, 丁凤友, 徐辉, 李方, 田晴, 马春燕 (1520)

多聚磷酸盐激酶基因在污水生物除磷中的功能 ..... 南亚萍, 周国田, 苏雪莹, 袁林江 (1529)

生物膜短程硝化系统的恢复及其转化为 CANON 工艺的过程 ..... 付昆明, 周厚田, 苏雪莹, 王会芳 (1536)

厌氧氨氧化反应器脱氮性能及细菌群落多样性分析 ..... 曹雁, 王桐屿, 秦玉洁, 韩彬, 任君怡 (1544)

内环境调节层对厌氧生物反应器填埋场中氮转化的影响 ..... 何正坤, 宋博宇, 朱南文, 董军 (1551)

矿化垃圾中 Fe(III) 还原耦合 CH<sub>4</sub> 厌氧去除特性 ..... 王立立, 何婷, 龙焰, 刘常宝 (1558)

应用铅铋同位素示踪研究泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染及来源解析 ..... 孙境蔚, 于瑞莲, 胡恭任, 苏光明, 王晓明 (1566)

畜禽粪有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异 ..... 何梦媛, 董同喜, 茹淑华, 苏德纯 (1576)

山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析 ..... 葛蔚, 程琪琪, 柴超, 曾路生, 吴娟, 陈清华, 朱祥伟, 马东 (1587)

江汉平原典型土壤环境中有机磷农药的分布特征及影响因素 ..... 王建伟, 张彩香, 潘真真, 廖小平, 刘媛, 吕幽, 汤蜜 (1597)

基于生物有效性的农田土壤磷素组分特征及其影响因素分析 ..... 蔡观, 胡亚军, 王婷婷, 袁红朝, 王久荣, 李巧云, 葛体达, 吴金水 (1606)

秸秆还田对外源氮在土壤中转化及其微生物响应的影响 ..... 陈珊, 丁咸庆, 祝贞科, 王娟, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (1613)

生物炭输入对城郊农业区农田地表反照率及土壤呼吸的影响 ..... 张阳阳, 胡学玉, 邹娟, 张迪, 陈威, 王向前, 陈窈君, 刘扬 (1622)

淹水水稻土消耗 N<sub>2</sub>O 能力及机制 ..... 王玲, 邢肖毅, 秦红灵, 刘毅, 魏文学 (1633)

不同污水处理工艺非二氧化碳温室气体的释放 ..... 李惠娟, 彭党聪, 刘文博, 姚倩, 卓杨 (1640)

施用不同污泥堆肥对土壤温室气体排放的影响 ..... 杨雨滢, 易建婷, 张成, 陈宏, 木志坚 (1647)

不同镉水平下纳米沸石对土壤 pH、CEC 及 Cd 形态的影响 ..... 迟苏琳, 徐卫红, 熊仕娟, 王卫中, 秦余丽, 赵婉伊, 张春来, 李彦华, 李桃, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1654)

不同作物对外源硒动态吸收、转运的差异及其机制 ..... 彭琴, 李哲, 梁东丽, 王梦柯, 郭璐 (1667)

褪黑素对水稻幼芽镍胁迫的缓解作用 ..... 刘仕翔, 黄益宗, 罗泽娇, 黄永春, 蒋航 (1675)

不同形态磺胺类药物在根-土界面的空间分布及毒性评价 ..... 金彩霞, 司晓薇, 王万峰, 王春峰, 王子英, 张琴文, 王婉 (1683)

三峡库区消落带沉积物对鱼体富集率的影响 ..... 孙松, 李楚娴, 张成, 王永敏, 王定勇 (1689)

重庆市居民头发重金属富集特征及其相关性分析 ..... 何明靖, 李琦, 王登祥, 赵佳渊, 杨婷 (1697)

16S rRNA 高通量测序研究集雨窖水中微生物群落结构及多样性 ..... 杨浩, 张国珍, 杨晓妮, 武福平, 赵炜, 张洪伟, 张翔 (1704)

石墨烯掺杂聚苯胺阳极提高微生物燃料电池性能 ..... 黄力华, 李秀芬, 任月萍, 王新华 (1717)

美国污染场地清理的风险评估简介及政策制定 ..... 容跃 (1726)

《环境科学》征稿简则(1505) 《环境科学》征订启事(1682) 信息(1339, 1459, 1612)

# 2015 年北京城区大气 PM<sub>2.5</sub> 中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及前体气体的污染特征

丁萌萌, 周健楠, 刘保献\*, 王焱, 张博韬, 石爱军, 杨懂艳, 常淼

(北京市环境保护监测中心, 大气颗粒物监测技术北京市重点实验室, 北京 100048)

**摘要:** 2015 年 1~12 月对北京市城区开展 PM<sub>2.5</sub> 中主要水溶性离子 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (统称 SNA) 及其前体气体 NH<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的监测, 共获得样本 325 组. 用特氟龙滤膜采集 PM<sub>2.5</sub> 中 SNA, 用在线仪器实时监测各前体气体. 分析各前体气体和 SNA 的污染特征并同时对其相关性进行研究. 观测期间 NH<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的年平均浓度分别为 21.5、17.7、54.3、14.2、8.1、13.5 和 12.7 μg·m<sup>-3</sup>, SNA 质量浓度占 PM<sub>2.5</sub> 的 43.4%. NO、NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 冬季最高, 夏季最低; NH<sub>3</sub> 为夏季最高, 秋冬较低; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度和体积分数四季波动不大; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度和体积分数均夏季最低; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度为冬季最高, 百分含量为夏季最大. 全年([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + 2[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>])与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的比值为 0.97, 表明阴离子主要以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的形式存在. 随着污染程度的增加, 各化合物浓度均有明显上升, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 是重污染过程累积效应比较明显且贡献率最大的离子. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 则在污染级别较低时, 贡献率较大. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 NO<sub>2</sub>, NO、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 NH<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 SO<sub>2</sub> 在置信度为 0.01 水平上均显著相关; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>2</sub> 变化规律呈负相关, NO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 基本呈正相关, 相比 NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度的高低受酸性气体 NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 影响更大.

**关键词:** 北京城区; PM<sub>2.5</sub>; SNA; 前体气体; 相关性

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)04-1307-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201607005

## Pollution Characteristics of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in PM<sub>2.5</sub> and Their Precursor Gases During 2015 in an Urban Area of Beijing

DING Meng-meng, ZHOU Jian-nan, LIU Bao-xian\*, WANG Yan, ZHANG Bo-tao, SHI Ai-jun, YANG Dong-yan, CHANG Miao

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

**Abstract:** Simultaneous measurements of precursor gases NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and the main water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> such as sulphate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) and ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (collectively called SNA) were carried out in the urban area of Beijing during 2015-01 to 2015-12, which obtained 325 groups of samples. PTFE membrane filters were used to collect particulate NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, followed by the online instruments to collect precursor gases. The pollution characteristics of the precursor gases and SNA were analyzed and their correlation was studied. The mean concentrations of NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> were 21.5, 17.7, 54.3, 14.2, 8.1, 13.5 and 12.7 μg·m<sup>-3</sup> respectively during the period of monitoring, and SNA accounted for 43.4% of PM<sub>2.5</sub>. The concentrations of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and SNA declined compared to 2014. The concentrations of NO, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> were highest in winter and lowest in summer. The concentration of NH<sub>3</sub> was higher in summer and lower in autumn; The concentration and the percentage of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were stable during the four seasons, both the concentrations and the percentage of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were lowest in summer. The concentrations of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was highest in winter and the percentage was lowest in summer. The ratio of ([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + 2[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]) and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> was 0.97 during the whole year, showing that anions mainly existed in the form of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. In summer, the ratio of [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + 2[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] and [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] was slightly higher than 1.0, which was the reason why NO<sub>3</sub><sup>-</sup> was bound to Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> besides NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. With the increase of pollution, the mass concentration of precursor gases and SNA increased dramatically, among which NO<sub>x</sub> increased most rapidly, and SO<sub>2</sub> decreased from severe pollution to serious pollution. The contribution rate of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> was maintained at a relatively stable level. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> had a higher contribution when the pollution level was lower, whereas the concentration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> was higher than others and contributed most to PM<sub>2.5</sub> in heavy pollution. Heterogeneous transformation on the surface of particulate matter played a more important role in the formation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The correlations between NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub> and NO, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NH<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and SO<sub>2</sub> were significant at the confidence level of 0.01. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> had negative correlation with SO<sub>2</sub>, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> had positive correlation with NO<sub>2</sub>. Compared with NH<sub>3</sub>, the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentration was more obviously affected by acid gases NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>.

**Key words:** urban area of Beijing; PM<sub>2.5</sub>; SNA; precursor gases; correlation

收稿日期: 2016-07-01; 修订日期: 2016-10-25

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201409003); 国家科技支撑计划项目(2014BAC23B03)

作者简介: 丁萌萌(1985~), 女, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为大气细颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 和大气降水中水溶性离子的监测, E-mail: dingmeng2010@126.com

\* 通信作者, E-mail: liubaodian28@163.com

近年来我国发生多次区域性大气重污染事件,使公众更加关注大气细颗粒物  $PM_{2.5}$  污染<sup>[1]</sup>. 在逆温、高湿等气象条件的作用下,  $PM_{2.5}$  通过形成霾降低大气能见度、危害人体健康以及对区域或全球的气候变化产生影响<sup>[2,3]</sup>.  $PM_{2.5}$  中含有各种化学组分,其中  $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  等水溶性离子对颗粒物质量有重要贡献. 这些离子可来自一次排放源的排放,但主要来自大气中气-粒转化过程形成的二次气溶胶. 其气态的前体物主要有  $NH_3$ 、 $NO_x$  (主要包括  $NO$ 、 $NO_2$ ) 和  $SO_2$  等酸碱气体<sup>[4]</sup>.

一些研究显示,大气中的前体气体可以通过光化学反应形成大气颗粒物;也可以通过成核或凝结核增长等物理过程形成大气颗粒物<sup>[5-9]</sup>,这些研究均指出大气中  $NO_x$  和  $SO_2$  被氧化成酸性气体  $HNO_3$  和  $H_2SO_4$ ,  $O_3$ 、 $H_2O_2$  和  $\cdot OH$  等氧化剂对  $NO_x$  和  $SO_2$  转化成酸性气体起到重要的作用.  $SO_2$  在大气中通常发生气相均相氧化、液相氧化以及在大气细颗粒物表面的非均相氧化;  $NO_x$  主要以气相均相氧化为主. 大气中酸性气体与碱性气体  $NH_3$  发生反应,生成  $NH_4NO_3$ 、 $(NH_4)_2SO_4$  和  $NH_4HSO_4$ , 或直接在酸性颗粒物表面反应形成  $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $HSO_4^{2-}$  和  $SO_4^{2-}$ . Hassan 等<sup>[5]</sup> 给出  $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$  与各前体气体的反应机制,但并未阐明气-粒浓度变化关系. Hsu 等<sup>[6]</sup> 指出  $SO_4^{2-}$  和  $NH_4^+$  的浓度会随着  $SO_2$  浓度的增加而增加;  $NO_3^-$  受  $NO_2$  影响较小;  $NH_4^+$  与  $NH_3$  相关性不大. 李丽平等<sup>[7]</sup> 总结  $NH_4^+$  和  $SO_4^{2-}$  与其前体气体  $NH_3$  和  $SO_2$  之间有显著的相关关系,但  $NO_3^-$  与前体气体  $HNO_3$  之间的相关关系不显著. Zhuang 等<sup>[8]</sup> 研究表明各前体气体转化过程中受温湿度影响较大,以及富氨地区大气  $PM_{2.5}$  中  $NH_4^+$  浓度主要受  $SO_2$  和  $NO_x$  的浓度影响. 朱彤等<sup>[9]</sup> 的研究表明,重污染事件过程中,颗粒物表面的非均相转化对  $SO_4^{2-}$  和  $NO_3^-$  的形成起到更为重要的作用.

以往北京地区有关  $PM_{2.5}$  的研究多集中于化学组分的来源和分布特征,对  $PM_{2.5}$  中化学组分和前体气体关系的研究相对较少. 实际上,气-粒关系对大气中的酸碱气体和颗粒物中化学组分的寿命有重要影响<sup>[10]</sup>,也会影响大气中气态和颗粒态等化学组分的浓度分布特征. 北京地区气候和地理条件与以往报道中的研究地区有很大区别,分析北京地区  $PM_{2.5}$  中 SNA 与前体气体的污染特征和相互关系一方面可以验证以往研究中的结果,另一方面,深入了解北

京地区  $PM_{2.5}$  的来源及控制因素,有助于首都大气环境管理措施的制定和执行.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集

采样点位于北京城区海淀区西二环与西三环之间,监测中心 7 楼楼顶 ( $39^\circ 55' 51'' N$ ,  $116^\circ 19' 9'' E$ ), 离车公庄西路约 50 m. 该位置属于北京市中心城区,可在一定程度上代表北京市城区区域大气污染水平,站点信息见图 1. 本研究采样时段均为 00:00 ~ 24:00,采样时间为 2015 年 1 月 1 日 ~ 2015 年 12 月 31 日,使用 Thermo2025i 型单通道颗粒物采样器进行  $PM_{2.5}$  样品的采集,采样流量为  $16.7 L \cdot min^{-1}$ ,采样膜采用 whatman  $\Phi 47 mm$  特氟龙材质滤膜. 采样前将滤膜放入恒温恒湿箱中平衡 24 h,用梅特勒-XP6 百万分之一精密电子天平称重后放入冰箱中低温保存. 采样后将滤膜放入恒温恒湿箱平衡 24 h,称重后同样将滤膜样品低温保存在冰箱中等待分析. 使用 Thermo 42i  $NO_x$  在线测量仪、Thermo 17i  $NH_3$  在线测量仪、Thermo 43i  $SO_2$  在线测量仪和 Thermo 49i  $O_3$  在线测量仪分别获得  $NO_x$ 、 $NH_3$ 、 $SO_2$  和  $O_3$  的实时数据; 4 种污染气体均 1 h 收集一次数据,所用分析数据为 24 h 日均值. 共获得 325 套有效样品.

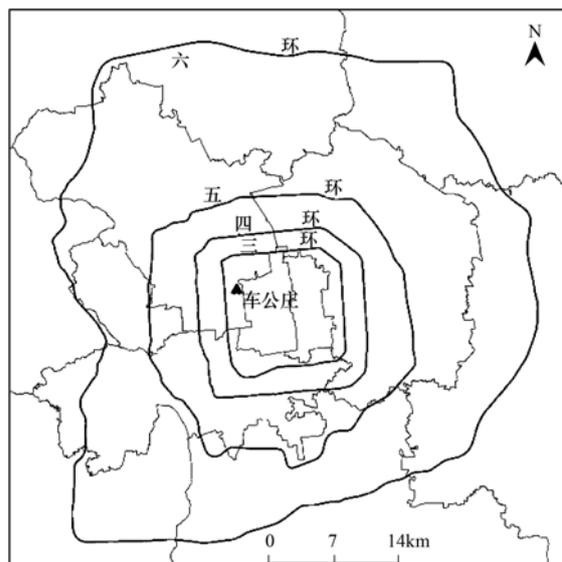


图 1 综合观测站点示意

Fig. 1 Location of the monitoring station

### 1.2 水溶性离子分析

本研究选取整张样品膜进行分析,将滤膜放入一次性聚四氟乙烯消解管中,超纯水定容至标线,保持样品膜于水面下,使用超声波清洗器提取 1 h,为

防止含 N 组分的挥发及损失, 超声过程中放置一定数量的冰块. 样品取出冷却至室温, 混匀后用一次性 0.45 μm 过滤头过滤后分析. 实验用水均为 ELGA-ULTRA 仪器超滤至电阻率达 18.2 MΩ·cm 的超纯水. 水溶性无机阴离子 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 采用 DionexICS-5000 离子色谱仪进行分析; 水溶性阳离子 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 使用 DionexICS-2000 离子色谱仪进行分析. 阴、阳离子色谱柱型号分别为: AS11-HC 和 CS12A; 阴离子淋洗液为 30 mmol·L<sup>-1</sup> KOH 溶液, 阳离子淋洗液为 25 mmol·L<sup>-1</sup> 甲烷磺酸淋洗液, 流速均为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 进样量均为 50 μL.

### 1.3 数据质量和控制

为保证气态前体物 (NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 和 O<sub>3</sub>) 观测数据质量, 采用以下方法进行质量控制.

NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 测量仪每两天用标准钢瓶气进行零点和 80% 满量程的自动校准, 零点误差小于 5% 满量程, 80% 点误差小于 10% 满量程. NO 和 NO<sub>2</sub> 的检出限均是 0.4 × 10<sup>-9</sup>, SO<sub>2</sub> 的检出限是 0.5 × 10<sup>-9</sup>. 每个季度检查仪器线性和精密度, 斜率在 0.99 ~ 1.01 之间, 截距小于 1% 满量程, 相关系数大于 0.999, 精密度 20% 点小于 5 × 10<sup>-9</sup>, 80% 点小于 10<sup>-8</sup>.

NH<sub>3</sub> 由于气体黏性大, 响应速度慢, 每个月校准一次 NH<sub>3</sub> 测量仪, 用标准钢瓶气进行零点和 80% 满量程的自动校准, 零点误差小于 5% 满量程, 80% 点误差小于 10% 满量程. NH<sub>3</sub> 检出限是 10<sup>-9</sup>. 每个季度检查仪器线性和精密度, 斜率在 0.99 ~ 1.01 之间, 截距小于 1% 满量程, 相关系数大于 0.999, 精密度 20% 点小于 5 × 10<sup>-9</sup>, 80% 点小于 10<sup>-8</sup>.

O<sub>3</sub> 测量仪用经过计量传递的准确的臭氧发生器进行校准. 每两天进行零点和 80% 满量程的自动校准, 零点误差小于 5% 满量程, 80% 点误差小于 10%. 80% 点误差不是满量程 10%, 而是 80% 点本身的 10%. O<sub>3</sub> 检出限是 1 × 10<sup>-9</sup>. 每个季度检查仪器线性和精密度, 斜率在 0.99 ~ 1.01 之间, 截距小于 1% 满量程, 相关系数大于 0.999, 精密度 20% 点小于 5 × 10<sup>-9</sup>, 80% 点小于 10<sup>-8</sup>.

### 1.4 数据分析

在线仪器测定的 SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub> 和 O<sub>3</sub> 单位为 10<sup>-9</sup> (体积分数), PM<sub>2.5</sub> 中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度单位为 μg·m<sup>-3</sup>, 分析时, 将 SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub> 和 O<sub>3</sub> 的单位转化为 μg·m<sup>-3</sup>, 换算公式如下:

$$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} = \frac{\varphi \times M}{22.4 \times 10^{-9}} \quad (1)$$

式中,  $\varphi$  为各污染气体的体积分数;  $M$  为各污染气体的相对摩尔质量; 22.4 为该气体的摩尔体积, 即在标准状况 [0°C (273K)、1.01 × 10<sup>5</sup> Pa] 下, 1 mol 任何理想气体所占的体积都约为 22.4 L.

## 2 结果与讨论

### 2.1 北京大气中各前体气体及 SNA 的浓度水平

大气中的 NO<sub>x</sub> 主要来自自然源和人为源排放. 自然源排放主要包括微生物排放、闪电过程、平流层光化学过程和生物质自然燃烧等. 人为源主要来自化石燃料燃烧和机动车尾气排放等<sup>[11]</sup>. 并且人为源排放高于自然源<sup>[12]</sup>. 2015 年北京大气中 NO 的浓度范围为 0.7 ~ 140 μg·m<sup>-3</sup>, 平均值为 17.7 μg·m<sup>-3</sup>. NO<sub>2</sub> 的浓度范围为 10.1 ~ 147 μg·m<sup>-3</sup>, 平均值为 54.3 μg·m<sup>-3</sup>, 高于环境空气质量二级标准 NO<sub>2</sub> (40 μg·m<sup>-3</sup>). NO<sub>x</sub> 的平均值为 72.0 μg·m<sup>-3</sup>, 高于环境空气质量二级标准 NO<sub>x</sub> (50 μg·m<sup>-3</sup>)<sup>[13]</sup>. 同一站点 2014 年 NO 年平均值为 22.2 μg·m<sup>-3</sup>, NO<sub>2</sub> 为 57.9 μg·m<sup>-3</sup>, 较去年相比, NO 和 NO<sub>2</sub> 分别下降 20.3% 和 6.2%. 2015 年北京大气中 NO<sub>2</sub> 浓度与王英等<sup>[14]</sup> 观测到 2011 年北京、上海地区 NO<sub>2</sub> 浓度相当, 低于 2009 ~ 2010 年埃及开罗<sup>[5]</sup>, 高于印度加尔各答<sup>[15]</sup>、2010 年韩国首尔<sup>[16]</sup>、2006 ~ 2007 年日本九州岛北岸<sup>[17]</sup>, 具体数值见表 1.

城市大气中的 SO<sub>2</sub> 主要来源于工业化化石燃料燃烧和交通运输业<sup>[18]</sup>. 2015 年北京大气中 SO<sub>2</sub> 的浓度范围为 0.1 ~ 101 μg·m<sup>-3</sup>, 平均浓度为 14.2 μg·m<sup>-3</sup>, 优于环境空气二级标准 (60 μg·m<sup>-3</sup>)<sup>[13]</sup>. 同一站点 2014 年 SO<sub>2</sub> 年平均值为 25.7 μg·m<sup>-3</sup>, 较去年相比下降了 44.7%. 2015 年北京大气中 SO<sub>2</sub> 的浓度低于 2009 ~ 2010 年埃及开罗<sup>[5]</sup>、2012 年青岛<sup>[7]</sup>、2011 年新加坡<sup>[10]</sup>、2011 年北京、上海地区<sup>[14]</sup>、2004 年秋季广州<sup>[18]</sup> 和 2006 ~ 2007 年台湾<sup>[19]</sup>, 高于 2010 年韩国首尔<sup>[16]</sup>, 具体数值见表 1.

大气中的 NH<sub>3</sub> 主要来源于人类和牲畜的粪便、铵肥的挥发、生物质燃烧、农作物释放以及废水的排放等. 在城市大气中, 机动车辆、污水处理过程、以及工业和燃烧过程也被认为是 NH<sub>3</sub> 的主要来源<sup>[20,21]</sup>. 2015 年北京大气中 NH<sub>3</sub> 的浓度范围为 7.5 ~ 49.8 μg·m<sup>-3</sup>, 平均浓度为 21.5 μg·m<sup>-3</sup>, 2015 年北京大气中 NH<sub>3</sub> 的平均浓度高于 2012 年青岛<sup>[7]</sup>、2011 年新加坡<sup>[10]</sup>、2010 年韩国首尔<sup>[16]</sup>、2004 年秋

季广州<sup>[18]</sup>和2009年北京<sup>[22]</sup>,低于2009~2010年埃 湾<sup>[19]</sup>和2005~2006年巴基斯坦拉合尔<sup>[23]</sup>. 具体数 及开罗<sup>[5]</sup>、印度加尔各答<sup>[15]</sup>、2006~2007年台 值见表1.

表1 各地大气中NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>的浓度比较/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Mass concentrations of NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> at different sites/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

地点	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	采样时间
开罗 <sup>[5]</sup>	66.7	34.0	35.4	2009~2010年
青岛 <sup>[7]</sup>	— <sup>1)</sup>	27.6	3.0	2012年11~12月
新加坡 <sup>[10]</sup>	—	21.8	2.5	2011年
北京 <sup>[14]</sup>	55	28	—	2011年
上海 <sup>[14]</sup>	52	29	—	2011年
加尔各答 <sup>[15]</sup>	32.5	—	36.3	—
首尔 <sup>[16]</sup>	31.9	1.6	6.8	2010年
日本九州岛 <sup>[17]</sup>	16.0	—	—	2006~2007年
广州 <sup>[18]</sup>	—	55.4	7.3	2004年秋季
台湾 <sup>[19]</sup>	—	15.8	29.9	2006~2007年
北京 <sup>[22]</sup>	—	—	16.6	2009年
拉合尔 <sup>[23]</sup>	—	—	50.1	2005~2006年
北京(未发表数据)	57.9	25.7	—	2014年
本研究	54.3	14.2	21.5	2015年

1) “—”表示文章中没有相关数据

大气细颗粒物PM<sub>2.5</sub>组分中,无机盐离子占据最 大部分,质量浓度是PM<sub>2.5</sub>的40%~50%. 而NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>是PM<sub>2.5</sub>中最重要的无机盐,占全部水 溶性离子的80%~90%<sup>[7,10,17,24,27]</sup>,是表征区域污染 的重要指标. 观测期间,3种主要水溶性离子NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度范围分别为0.0~64.3、0.1~112 和0.4~100  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ;平均浓度分别为8.1、13.5和 12.7  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,三者占PM<sub>2.5</sub>总量 的43.4%. 2014年同一站点观测到的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>年平均浓度分别10.4、17.6和15.0  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,三 者占PM<sub>2.5</sub>总量的51.1%. 杨懂艳等<sup>[25]</sup>研究了2012 ~2013年北京城、郊NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>年平均浓 度分别13.5、20.3和19.4  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,三者占PM<sub>2.5</sub>总 量的59.2%,SNA无论在浓度水平还是PM<sub>2.5</sub>中的占 比,3年来均呈现下降的趋势. 北京地区NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与广州、台湾、天津、西安地区相当;高于青 岛、新加坡、韩国首尔、日本九州岛北岸、上海、香 港、纽约等地,具体数值见表2.

表2 各地PM<sub>2.5</sub>中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的浓度比较/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Mass concentrations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in PM<sub>2.5</sub> at different sites/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

地点	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	采样时间
青岛 <sup>[7]</sup>	6.0	9.4	6.5	2012年11~12月
新加坡 <sup>[10]</sup>	1.8	4.4	1.3	2011-09~11月
首尔 <sup>[16]</sup>	3.7	5.2	12.3	2010年
日本九州岛 <sup>[17]</sup>	3.1	8.5	2.0	2006~2007年
广州 <sup>[18]</sup>	9.2	24.1	7.2	2004年秋季
台湾 <sup>[19]</sup>	6.9	12.3	9.1	2006~2007年
北京 <sup>[25]</sup>	13.5	19.4	20.3	2012年8月~2013年7月
天津 <sup>[26]</sup>	8.7	24.1	16.6	2008年
西安 <sup>[27]</sup>	8.7	33.3	11.9	2006年3~9月
上海 <sup>[28]</sup>	3.8	10.4	6.2	2003~2005年
香港 <sup>[29]</sup>	4.3	11.6	0.8	2003年
纽约 <sup>[30]</sup>	1.9	4.3	2.0	2001~2003年
北京(未发表数据)	10.4	15.0	17.6	2014年
本研究	8.1	12.7	13.5	2015年

## 2.2 北京大气中各前体气体及SNA季节变化

北京大气中SO<sub>2</sub>平均浓度冬季最高,为(28.2 ±20.9)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,春季和秋季次之,夏季最低,为 (5.0 ±5.0)  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 从标准偏差来看,表现出相同

的规律,浓度越高的季节,SO<sub>2</sub>的时间分布越不均 匀,见图2. 大气中SO<sub>2</sub>浓度在冬季最高,一方面由 于冬季为北京的采暖期,大量的供热燃料使得SO<sub>2</sub> 的排放源强明显高于其他季节,且冬季逆温天气较

多、大气层较稳定,不利于大气中 SO<sub>2</sub> 的扩散稀释;另一方面是冬季光化学反应较弱,SO<sub>2</sub> 的氧化和转化能力降低<sup>[31]</sup>. 大气中 SO<sub>2</sub> 浓度在夏季最低,最主要的原因是夏季燃煤较少,同时温湿度高,光化学作用强,前体气体 SO<sub>2</sub> 容易转化成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. 另外,夏季边界层较高,对流强烈,也有利于污染物的扩散和混匀.

北京大气中 NO 和 NO<sub>2</sub>,以平均浓度看,冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季,冬季的平均浓度最高,分别为 (39.3 ± 37.7) μg·m<sup>-3</sup> 和 (65.1 ± 31.9) μg·m<sup>-3</sup>;夏季平均浓度最低,分别为 (2.50 ± 1.7) μg·m<sup>-3</sup> 和 (42.2 ± 9.4) μg·m<sup>-3</sup>. 从标准偏差来看,同样表现出冬季最高,夏季最低的特征,即浓度越高的季节,NO 和 NO<sub>2</sub> 的时间分布越不均匀,这一点和 SO<sub>2</sub> 相同,如图 2. 郑晓霞等<sup>[11]</sup> 的研究表明,在自然源排放占主导的地区,NO<sub>x</sub> 浓度一般在夏季出现最大值;在人为源排放占主导的地区,NO<sub>x</sub> 浓度一般在冬季出现最大值. 由此可见,北京市车公庄站点 NO<sub>x</sub> 污染排放始终是以人为源为主导,即 NO<sub>x</sub> 主要受采暖季燃煤及机动车排放的影响. 另一方面,冬季逆温天气多、大气层较稳定,不利于 NO<sub>x</sub> 的扩散稀释. 而夏季空气对流运动强烈,有利于 NO<sub>x</sub> 的扩散和混匀<sup>[5]</sup>.

北京大气中 NH<sub>3</sub> 浓度特征不同于 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub>,以夏季最高,为 (27.9 ± 7.0) μg·m<sup>-3</sup>,春季次之,为 (24.1 ± 8.9) μg·m<sup>-3</sup>,冬季和秋季较低,为 (17.8 ± 6.3) μg·m<sup>-3</sup> 和 (16.4 ± 4.7) μg·m<sup>-3</sup>. 从标准偏差来看,春季最高,夏季次之,秋冬季较低,说明虽然夏

季浓度较高,但与春季相比,浓度分布较为均匀. 秋冬季大气中 NH<sub>3</sub> 的浓度较低,一方面由于温度较低、植被渐少,不利于土壤和植被中 NH<sub>3</sub> 的排放;另一方面是秋冬季温度低不利 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的分解;而夏季及春季 NH<sub>3</sub> 的浓度较高,一方面是受高温影响, NH<sub>3</sub> 排放源变多变强,另一方面高温有利于 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的分解,导致 NH<sub>3</sub> 浓度升高<sup>[32-34]</sup>.

北京市城区大气 PM<sub>2.5</sub> 中 SNA 质量浓度冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季,在 PM<sub>2.5</sub> 中百分含量(体积分数)分别秋季 > 夏季 > 春季 > 冬季. 冬季 SNA 质量浓度最高,但在 PM<sub>2.5</sub> 中占比最小,是因为冬季采暖和静稳天气造成 SNA 浓度升高的同时 OC、EC 等其他组分也有所升高,导致 SNA 占比下降. 各组分变化见图 2 和图 3, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的浓度在冬季最高,秋季次之,春季和夏季较低. 总体来讲, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 质量浓度全年变化并不明显. 从在 PM<sub>2.5</sub> 中的百分含量看, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在秋季占比最大,冬季最小,但四季相差不大,维持在 10% 左右. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的浓度以冬季最高,其次为秋季和春季,夏季最低. 有研究指出<sup>[16,17,35,36]</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度在春、冬季较高,在夏、秋季较低,与本研究的結果稍有不同,这是因为 2015 年 11 月经历严重污染各污染物浓度飙升导致的. 从百分含量看, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在夏季占比较小,为 11.8%,是由于 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 在夏季高温条件下易挥发分解, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度降低的结果. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的浓度在冬季较高,夏季和秋季次之,春季最低. 从百分含量看, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在夏季占比最大,为 21.6%,这是由于夏季 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在高温高湿光照强的环境下转化率增高,且夏季 PM<sub>2.5</sub> 浓度较低双重作用的结果.

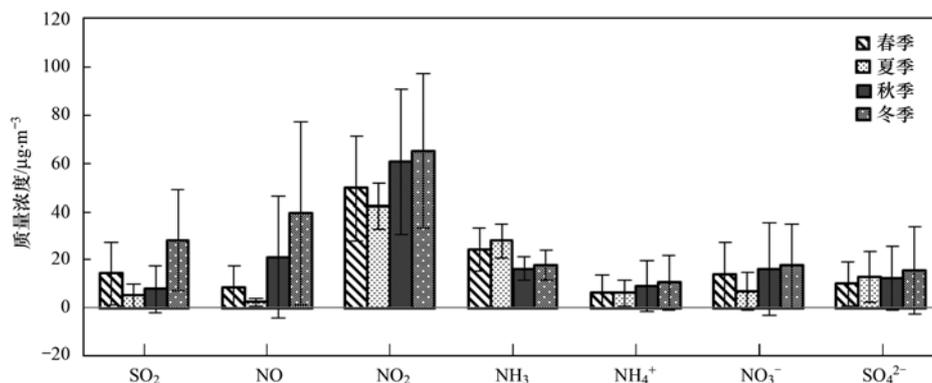


图 2 2015 年北京城区各前体气体及 SNA 浓度季节变化趋势

Fig. 2 Seasonal variation of concentrations of precursor gases and SNA in Beijing during 2015

### 2.3 北京大气 PM<sub>2.5</sub> 中 SNA 平衡性分析

有研究发现大气中 NH<sub>3</sub> 较少时,首先与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 反应生成 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> 较多时 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 迅速转化成 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> 充足的环境下, NH<sub>3</sub> 与

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 反应完全后,进而与 HNO<sub>3</sub> 反应生成 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. 当 NH<sub>3</sub> 不足时,阴离子主要以 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 形式存在<sup>[5,10,16]</sup>. 对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 的离子浓度做散点图进行回归分析,一元线性回归

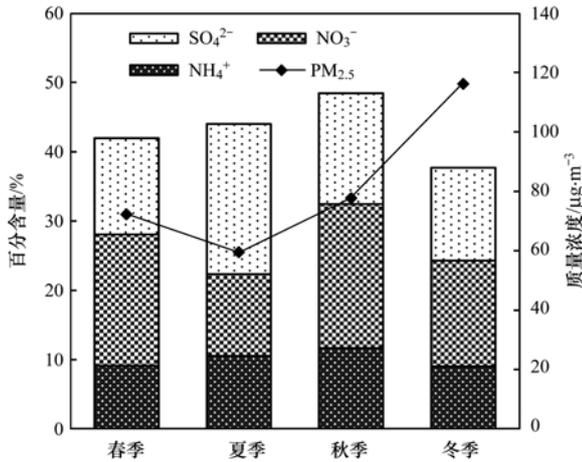


图3 2015年北京城区PM<sub>2.5</sub>和SNA百分含量季节变化趋势

Fig. 3 Seasonal variation of concentration of PM<sub>2.5</sub> and percentage of SNA in Beijing during 2015

方程为  $y = 0.97x$ ,  $r = 0.96$ ; 说明  $\text{NH}_4^+$  和  $(\text{NO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-})$  两者之间显现出良好的相关性. ( $[\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$ )/ $[\text{NH}_4^+]$  比值小于 1, 说明电荷基本平衡, 且  $\text{NH}_4^+$  过量, 即  $\text{NH}_3$  能中和全部  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$ , 阴离子主要以  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  形式存在. 从季节分布看, 春、夏、秋、冬季两者比值分别 0.98、1.09、0.99 和 0.91, 见图 4. 夏季  $([\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]) / [\text{NH}_4^+]$  比值略大于 1.0, 北京夏季  $\text{NH}_3$  浓度最高, 说明不是  $\text{NH}_3$  不足造成的, 是  $\text{NO}_3^-$  除与  $\text{NH}_4^+$  结合, 还可与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Na}^+$  等阳离子结合的原因.

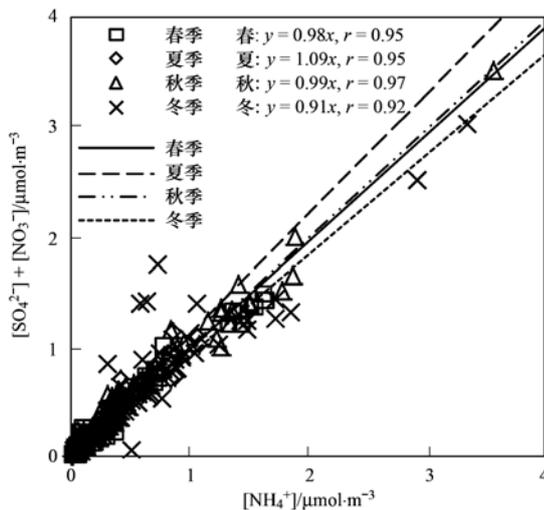


图4  $\text{NH}_4^+$  和  $(\text{NO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-})$  平衡性分析

Fig. 4 Scatter plot of balance analysis between  $\text{NH}_4^+$  and  $(\text{NO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-})$

### 2.4 不同细颗粒物污染等级下前体气体及 SNA 的污染特征

按照 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度, 优级 0 ~ 35  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、良

35 ~ 75  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、轻度污染 75 ~ 115  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、中度污染 115 ~ 150  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、重度污染 150 ~ 250  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、严重污染 > 250  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 对 PM<sub>2.5</sub> 进行分级. 研究不同空气质量级别下  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等前体气体和 SNA 的污染特征以及 SNA 对 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的贡献.

从优级天到严重污染天气,  $\text{SO}_2$  呈上升趋势, 浓度范围为 5.47 ~ 27.3  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 重度污染到严重污染,  $\text{SO}_2$  有所下降, 是严重污染天气更适宜  $\text{SO}_2$  在颗粒物表面发生非均相氧化反应造成的<sup>[37]</sup>;  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  浓度范围分别为 6.14 ~ 80.1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和 35.6 ~ 109  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 分别升高了 13 倍和 3 倍;  $\text{NH}_3$  整体变化不大, 并呈波动趋势, 浓度范围为 17.0 ~ 26.6  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 见图 5.

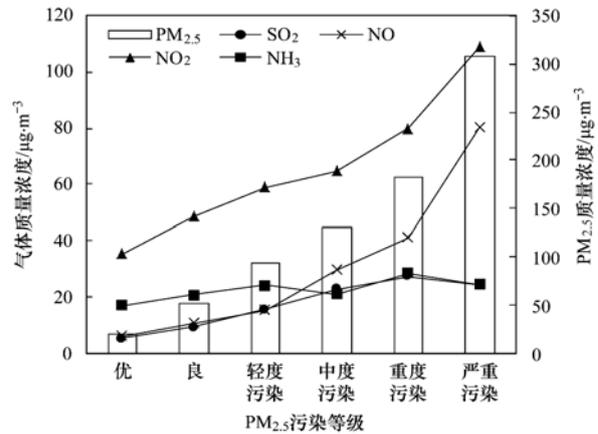


图5 不同颗粒物污染等级下前体气体的质量浓度变化趋势

Fig. 5 Variation of concentrations of precursor gases at different PM<sub>2.5</sub> levels

随着 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度的增加,  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  这 3 种离子均有不同程度上升,  $\text{NH}_4^+$  从 1.7  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  增至 34.2  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\text{NO}_3^-$  从 2.3  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  增至 52.9  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  从 3.1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  增至 43.3  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 从数据看  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  积累均较迅速, 见图 6. 比较 3 种离子在不同质量浓度级别下对 PM<sub>2.5</sub> 的贡献,  $\text{NH}_4^+$  的贡献率为 8.7% ~ 11.7%, 维持在相对稳定的水平.  $\text{NO}_3^-$  随着细颗粒质量级别的增加, 在 PM<sub>2.5</sub> 中的体积分数从 11.7% 增加到 21.0%, 增幅率为 79.5%. 在重度污染时, 贡献率达到顶峰, 在严重污染时, 由于有机物等综合作用, 贡献率有所下降.  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献率为 14.1% ~ 19.2%, 轻度污染时达到峰值, 随着污染级别升高, 有机物的急速攀升,  $\text{SO}_4^{2-}$  的贡献率反而有所降低, 见图 7. 随着污染程度的增加,  $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$  比值明显上升, 说明北京地区

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 是重污染过程累积效应比较明显且贡献率最大的离子。

如图 5、图 6 所示,重污染事件过程中,大气颗粒物、前体气体(SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub>)质量浓度较高,此时相对湿度也较高,三者协同作用下前体气体在颗粒物表面发生非均相反应,生成吸湿性很强的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,使得颗粒物在大气 RH 下更容易吸收水,从而显著增大其粒径与表面积浓度,水的增加又进一步促进 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 等在颗粒物表面的非均相反应,促使颗粒物吸湿增大,以上这些过程形成一个正反馈机制,可不断促进前体气体向二次气溶胶的转化. 因此重污染中,颗粒物表面的非均相转化对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的形成起到更为重要的作用<sup>[9]</sup>.

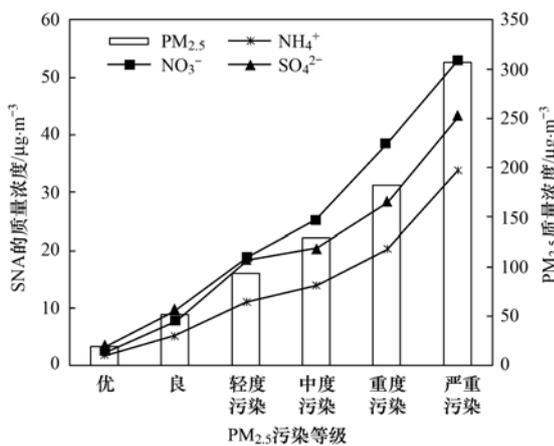


图 6 不同颗粒物污染等级下 SNA 的质量浓度变化趋势

Fig. 6 Variation of concentration of SNA at different PM<sub>2.5</sub> levels

表 3 北京大气 PM<sub>2.5</sub> 中 SNA 及前体气体 Spearman 相关系数<sup>1)</sup>

Table 3 Spearman correlations of precursor gases and SNA in PM<sub>2.5</sub> in Beijing

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00						
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.88 **	1.00					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.90 **	0.80 **	1.00				
SO <sub>2</sub>	0.46 **	0.53 **	0.39 **	1.00			
NO	0.36 **	0.47 **	0.20 **	0.54 **	1.00		
NO <sub>2</sub>	0.62 **	0.68 **	0.53 **	0.59 **	0.76 **	1.00	
NH <sub>3</sub>	0.43 **	0.36 **	0.57 **	0.06	-0.18 **	0.23 **	1.00

1) \*\* 表示在置信度(双侧)为 0.01 时,相关性是显著的, n = 325

### 2.6 北京大气中 SOR 和 NOR

由于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 主要存在于粒径 ≤ 2.5 的颗粒物中,故用 SOR 和 NOR 表征 PM<sub>2.5</sub> 中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的转化率,NOR 与 SOR 越高,表明二次转化效率越高<sup>[16]</sup>,公式如下:

$$SOR = \frac{SO_4^{2-}}{SO_4^{2-} + SO_2} \quad (2)$$

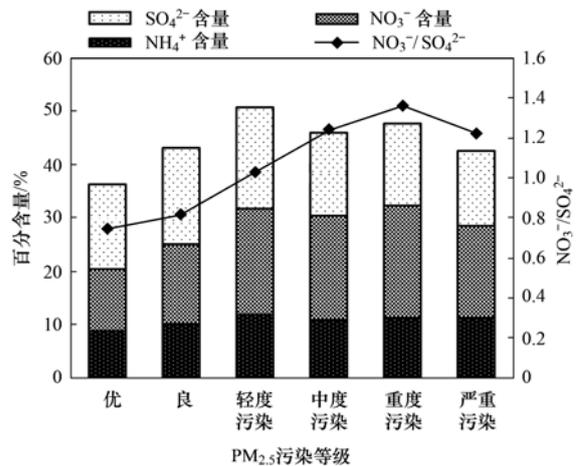


图 7 不同颗粒物污染等级下 SNA 百分含量及 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值变化趋势

Fig. 7 Variation of percentage of SNA and ratio of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> at different PM<sub>2.5</sub> levels

### 2.5 北京大气中 SNA 及其前体气体的相关性分析

利用 SPSS 软件分析北京大气 PM<sub>2.5</sub> 中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与其前体气体的相关关系,结果见表 3. 除了 NH<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 相关性较差,其他气体之间均显著相关,NO、NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 之间相关系数 > 0.5,这是由于这 3 种气体都有共同的供热燃煤排放源和局地工业排放源. NH<sub>3</sub> 和 NO<sub>2</sub> 相关性较好,是由于机动车尾气排放过程中同时排放 NO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub>. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 等二次水溶性离子显著相关,相关系数 > 0.8. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 NO<sub>2</sub>、NO, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 NH<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 SO<sub>2</sub> 在置信度为 0.01 水平上均显著相关,相关系数分别为 0.68、0.47、0.46 和 0.39.

$$NOR = \frac{NO_3^-}{(NO_3^- + NO_2)} \quad (3)$$

依据公式(2)、(3)计算 2015 年 1~12 月北京大气中 SOR 和 NOR,按月份别对 NH<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub>、NO 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 以及 SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 做图,结合 SOR、NOR、O<sub>3</sub> 分析 SNA 与前体气体的变化规律和相互关系. 2015 年北京城区温湿度月均值见表 4.

表 4 2015 年北京城区温湿度统计表

Table 4 Temperature and humidity statistics in the urban area of Beijing during 2015

月份	地面气温/°C	相对湿度/%
1	-1.3	42
2	0.6	41
3	7.5	34
4	14.7	46
5	20.8	44
6	24.0	58
7	26.5	66
8	26.1	69
9	20.6	67
10	13.8	59
11	2.9	79
12	-0.5	65

温湿度增加和太阳辐射增强可促进 SO<sub>2</sub> 与大气中氧化剂的气相氧化反应的进行,因此 4~8 月,随着温湿度升高、太阳辐射增强、O<sub>3</sub> 浓度升高,SOR 不断提高,并在 8 月达到峰值,为 0.82. 此时 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 最高为 14.1 μg·m<sup>-3</sup>,SO<sub>2</sub> 最低为 2.9 μg·m<sup>-3</sup>,见图 8. 9、10 月随着温湿度和 O<sub>3</sub> 浓度的降低,SOR 下降,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 降低,SO<sub>2</sub> 升高. 采暖期 SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 均较高,尤其 11、12 月频发重污染,此时 O<sub>3</sub> 浓度较低,SOR 上升一方面考虑是大气颗粒物表面的非均相反应生成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>[37,38],另一方面考虑燃烧直接排放和污染物远距离传输的作用.

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 具有较强的挥发性,温度高于 30°C 时,有利于 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 的分解,温度低于 15°C 时,有利于 NH<sub>3</sub> 与 HNO<sub>3</sub> 反应形成颗粒态 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>[5,39]. 北京 5~9 月,月平均温度高于 20°C,NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 易分解,此时 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度较低,NOR 较低,7 月最低为 0.12;其他月份温度低于 15°C,有利于 NO<sub>2</sub> 向 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 转化,且

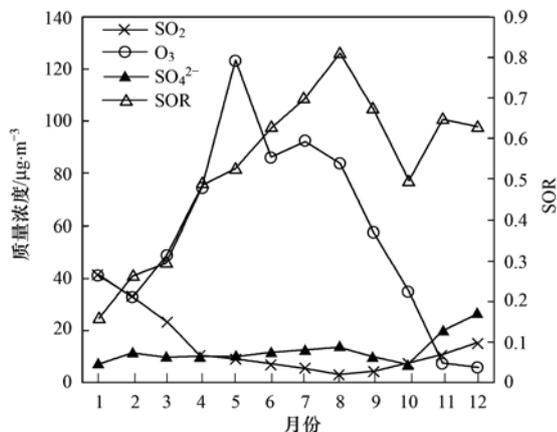


图 8 SO<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、O<sub>3</sub> 质量浓度及 SOR 变化趋势

Fig. 8 Variation of SOR and concentrations of SO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and O<sub>3</sub>

温度低时 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 寿命相对较长,此时 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度较高,NOR 较高,11 月最高为 0.26. NO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 基本呈正相关,如图 9 所示.

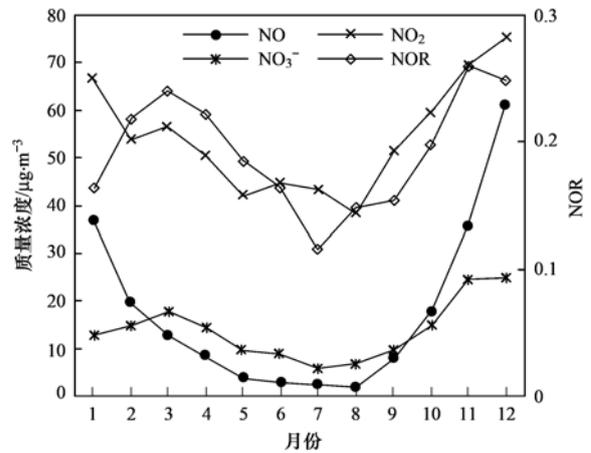


图 9 NO<sub>x</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量浓度及 NOR 变化趋势

Fig. 9 Variation of NOR and concentrations of NO<sub>x</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

北京大气中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 正负离子基本平衡,说明 NH<sub>3</sub> 是充足的. 在大气中 NH<sub>3</sub> 充足的情况下,作为受体,NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度的高低主要受酸性气体 NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 影响,NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 越多,则反应生成更多的 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,反之亦然,如图 10.

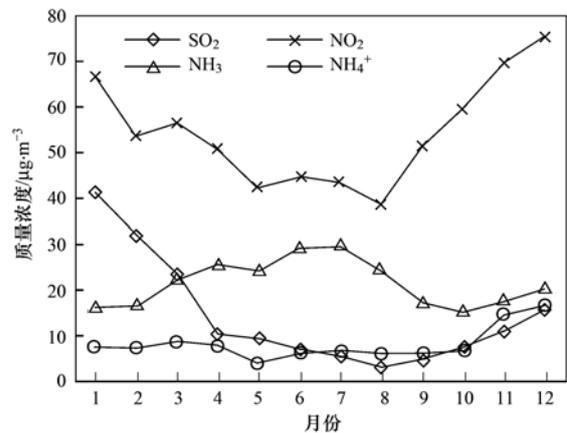


图 10 NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 质量浓度变化趋势

Fig. 10 Variation of concentrations of NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

### 3 结论

(1)2015 年 1 月~12 月,对北京市城区开展为期一年的前体气体及 PM<sub>2.5</sub> 中 SNA 的研究. SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 和 SNA 较 2014 年均有所下降;NH<sub>3</sub> 的年平均浓度为 21.5 μg·m<sup>-3</sup>,高于大部分地区. 按季节分析,NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 均冬季最高,夏季最低;NH<sub>3</sub> 为夏季最高,秋冬较低;NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度和体积分数四季差异均不大,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度和体积分数均以夏季最低,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓

度为冬季最高,体积分数为夏季占比最大。

(2) 整个观测期间, ( $[\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$ ) 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 平衡性良好,且两者比值小于 1,说明 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 过量,NH<sub>3</sub> 充足,阴离子主要以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的形式存在. 夏季( $[\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$ )/ $[\text{NH}_4^+]$  比值略大于 1.0,是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 除与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 结合,还可与 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 等阳离子结合的原因。

(3) 从优级天到严重污染天气,各前体气体及 SNA 的质量浓度均呈上升趋势,其中 NO<sub>x</sub> 增加最迅猛. 重度污染到严重污染,SO<sub>2</sub> 有所下降. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的贡献率维持在相对稳定的水平,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在轻度污染级别贡献率最大,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 是重污染过程累积效应比较明显且贡献率最大的离子. 重污染中,颗粒物表面的非均相转化对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的形成起到更为重要的作用。

(4) 北京大气 PM<sub>2.5</sub> 中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与其前体气体均显著相关. 受 SOR 影响,SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的浓度变化呈负相关. NO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 基本呈正相关,相比 NH<sub>3</sub>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度的高低受酸性气体 NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 影响更大。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 王占山, 孙峰, 邱启鸿, 等. 冬季北京城区大气重污染特征分析[J]. 环境科技, 2015, **28**(2): 47-53.  
Wang Z S, Sun F, Qiu Q H, *et al.* Analyzing characteristics of heavy air pollution events during the winter in urban Beijing[J]. Environmental Science and Technology, 2015, **28**(2): 47-53.
- [ 2 ] He K B, Yang F M, Ma Y L, *et al.* The characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(29): 4959-4970.
- [ 3 ] He K, Zhao Q, Ma Y, *et al.* Spatial and seasonal variability of PM<sub>2.5</sub> acidity at two Chinese megacities: insights into the formation of secondary inorganic aerosols [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, **12**(3): 2557-25603.
- [ 4 ] 李丽平. 青岛大气 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性无机离子及其前体气体的浓度特征和气-粒平衡关系 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [ 5 ] Hassan S K, El-Abssawy A A, Khoder M I. Characteristics of gas-phase nitric acid and ammonium-nitrate-sulfate aerosol, and their gas-phase precursors in a suburban area in Cairo, Egypt [J]. Atmospheric Pollution Research, 2013, **4**(1): 117-129.
- [ 6 ] Hsu Y M, Clair T A. Measurement of fine particulate matter water-soluble inorganic species and precursor gases in the Alberta Oil Sands Region using an improved semicontinuous monitor[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2015, **65**(4): 423-435.
- [ 7 ] 李丽平, 石金辉, 李非非, 等. 青岛大气中 HNO<sub>3</sub>、HNO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 及 PM<sub>2.5</sub> 中氮组分的浓度特征和气-粒平衡关系[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(11): 2869-2877.  
Li L P, Shi J H, Li F F, *et al.* Concentrations of nitric acid, nitrous acid, ammonia gases and partner nitrogen ions in PM<sub>2.5</sub> and gas-particle partitioning analysis in Qingdao [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(11): 2869-2877.
- [ 8 ] 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.
- [ 9 ] 朱彤, 尚静, 赵德峰. 大气复合污染及灰霾形成中非均相化学过程的作用[J]. 中国科学: 化学, 2011, **40**(12): 1731-1740.  
Zhu T, Shang J, Zhao D F. The roles of heterogeneous chemical processes in the formation of an air pollution complex and gray haze[J]. Scientia Sinica Chimica, 2011, **40**(12): 1731-1740.
- [ 10 ] 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.
- [ 11 ] 郑晓霞, 李令军, 赵文吉, 等. 京津冀地区大气 NO<sub>2</sub> 污染特征研究[J]. 生态环境学报, 2014, **23**(12): 1938-1945.  
Zheng X X, Li L J, Zhao W J, *et al.* Spatial and temporal characteristics of atmospheric NO<sub>2</sub> in the Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, **23**(12): 1938-1945.
- [ 12 ] Yao X H, Ling T Y, Fang M, *et al.* Comparison of thermodynamic predictions for in situ pH in PM<sub>2.5</sub> [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(16): 2835-2844.
- [ 13 ] GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- [ 14 ] 王英, 李令军, 刘阳, 等. 京津冀与长三角区域大气 NO<sub>2</sub> 污染特征[J]. 环境科学, 2012, **33**(11): 3685-3692.  
Wang Y, Li L J, Liu Y, *et al.* Characteristics of atmospheric NO<sub>2</sub> in the Beijing-Tianjin-Hebei region and the Yangtze river delta analyzed by satellite and ground observations [J]. Environmental Science, 2012, **33**(11): 3685-3692.
- [ 15 ] Gupta A K, Karar K, Ayooob S, *et al.* Spatio-temporal characteristics of gaseous and particulate pollutants in an urban region of Kolkata, India[J]. Atmospheric Research, 2008, **87**(2): 103-115.
- [ 16 ] Shon Z, 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.
- [ 17 ] Chiwa M. Characteristics of atmospheric nitrogen and sulfur containing compounds in an inland suburban-forested site in northern Kyushu, western Japan [J]. Atmospheric Research, 2010, **96**(4): 531-543.
- [ 18 ] Hu M, Wu ZJ, Slanina, J, *et al.* Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> at a coastal site in the Pearl River Delta, China[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6310-6320.
- [ 19 ] Tsai J H, Chang L P, Chiang H L. Size mass distribution of water-soluble ionic species and gas conversion to sulfate and nitrate in particulate matter in southern Taiwan [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(7): 4587-4602.
- [ 20 ] Battye W, Aneja V P, Roelle P A. Evaluation and improvement of ammonia emissions inventories[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(27): 3873-3883.
- [ 21 ] Clarisse L, Clerbaux C, Dentener F, *et al.* Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations [J].

- Nature Geoscience, 2009, **2**(7): 479-483.
- [22] Wu Z J, Hu M, Shao K S, *et al.* Acidic gases,  $\text{NH}_3$  and secondary inorganic ions in  $\text{PM}_{10}$  during summertime in Beijing, China and their relation to air mass history [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(8): 1028-1035.
- [23] Biswas K F, Ghauri B M, Husain L. Gaseous and aerosol pollutants during fog and clear episodes in south Asian urban atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(33): 7775-7785.
- [24] Wang H L, Zhou Y M, Zhuang Y H, *et al.* Characterization of  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{2.5-10}$  and source tracking in the juncture belt between urban and rural areas of Beijing [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, **54**(14): 2506-2515.
- [25] 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 等. 2012~2013年间北京市  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子时空分布规律及相关性分析 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(3): 768-773.  
Yang D Y, Liu B X, Zhang D W, *et al.* Correlation, seasonal and temporal variation of water-soluble ions of  $\text{PM}_{2.5}$  of  $\text{PM}_{2.5}$  in Beijing during 2012-2013 [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 768-773.
- [26] Gu J X, Bai Z P, Li W F, *et al.* Chemical composition of  $\text{PM}_{2.5}$  during winter in Tianjin, China [J]. *Particology*, 2011, **9**(3): 215-221.
- [27] 张婷, 曹军骥, 吴枫, 等. 西安春夏季气体及  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性组分的污染特征 [J]. *中国科学院研究生院学报*, 2007, **24**(5): 641-647.  
Zhang T, Cao J J, Wu F, *et al.* Characterization of gases and water soluble ion of  $\text{PM}_{2.5}$  during spring and summer of 2006 in Xi'an [J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 2007, **24**(5): 641-647.
- [28] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of  $\text{PM}_{2.5}$  and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(16): 2935-2952.
- [29] Cheng Y, Lee S C, Ho K F, *et al.* Chemically-specified on-road  $\text{PM}_{2.5}$  motor vehicle emission factors in Hong Kong [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(7): 1621-1627.
- [30] Qin Y J, Eugene K, Hopke P K. The concentrations and sources of  $\text{PM}_{2.5}$  in metropolitan New York City [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(S2): 312-332.
- [31] Kang C M, Lee H S, Kang B W, *et al.* Chemical characteristics of acidic gas pollutants and  $\text{PM}_{2.5}$  species during hazy episodes in Seoul, South Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(28): 4749-4760.
- [32] Baek B H, Aneja V P. Measurement and analysis of the relationship between ammonia, acid gases, and fine particles in Eastern North Carolina [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2004, **54**(5): 623-633.
- [33] 廖晓农, 张小玲, 王迎春, 等. 北京地区冬、夏季持续性雾霾发生的环境气象条件比对分析 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(6): 2031-2044.  
Liao X N, Zhang X L, Wang Y C, *et al.* Comparative analysis on meteorological condition for persistent haze cases in summer and winter in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(6): 2031-2044.
- [34] Saylor R D, Edgerton E S, Hartsell B E, *et al.* Continuous gaseous and total ammonia measurements from the southeastern aerosol research and characterization (SEARCH) study [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(38): 4994-5004.
- [35] Han Y J, Kim S R, Jung J H. Long-term measurements of atmospheric  $\text{PM}_{2.5}$  and its chemical composition in rural Korea [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2011, **68**(4): 281-298.
- [36] Horemans B, Krata A, Buczynska A J, *et al.* Major ionic species in size-segregated aerosols and associated gaseous pollutants at a coastal site on the Belgian North Sea [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2009, **11**(3): 670-677.
- [37] Finlayson-Pitts B J. Reactions at surfaces in the atmosphere: integration of experiments and theory as necessary (but not necessarily sufficient) for predicting the physical chemistry of aerosols [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, **11**(36): 7760-7779.
- [38] Aikawa M, Hiraki T, Suzuki M, *et al.* Separate chemical characterizations of fog water, aerosol, and gas before, during, and after fog events near an industrialized area in Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(9): 1950-1959.
- [39] Galindo N, Nicolás J F, Yubero E, *et al.* Factors affecting levels of aerosol sulfate and nitrate on the Western Mediterranean coast [J]. *Atmospheric Research*, 2008, **88**(3-4): 305-313.

## CONTENTS

Dry and Bulk Nitrogen Deposition in Suburbs of Xining City .....	XU Wen, JIN Xin, LUO Shao-hui, <i>et al.</i> (1279)
Day-Night Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in PM <sub>10</sub> During Spring and Summer of Lanzhou .....	MA Li, YU Ye, WANG Bo, <i>et al.</i> (1289)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions in Sanya, Hainan .....	WANG Lu, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (1298)
Pollution Characteristics of NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in PM <sub>2.5</sub> and Their Precursor Gases During 2015 in an Urban Area of Beijing .....	DING Meng-meng, ZHOU Jian-nan, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (1307)
Pollution Characteristics of PCDD/Fs in Ambient Air and Exposure Risk Assessment Around a Municipal Solid Waste Incinerator in Beijing .....	QI Li, REN Yue, LIU Ai-min, <i>et al.</i> (1317)
Community Characteristics of Cultivable Bacteria in Fine Particles (PM <sub>2.5</sub> ) of Beijing and Baoding .....	HU Ya-dong, MA An-zhou, LÜ Peng-yi, <i>et al.</i> (1327)
Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Artery and Collector Roads in Nanjing Based on Real-time Traffic Data .....	LI Xiao-yu, WU Lin, ZOU Chao, <i>et al.</i> (1340)
Catalytic Combustion of Soot Particulates over Rare Earth Pyrochlore Oxides Doped with Transition Metals .....	LI Xi-feng, SUN Yu-qi, WANG Zhong-peng, <i>et al.</i> (1348)
Water Quality Analysis of Beijing Segment of South-to-North Water Diversion Middle Route Project .....	XU Hua-shan, ZHAO Lei, SUN Hao-su, <i>et al.</i> (1357)
Hanfeng Pre-reservoir Commissioning Time Variation Feature of the Hydrology and Water Quality in Three Gorges Reservoir .....	YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (1366)
Modeling of Water Quality Response to Land-use Patterns in Taizi River Basin Based on Partial Least Squares .....	LI Lin-lin, ZHANG Yi-zhang, TANG Chang-yuan, <i>et al.</i> (1376)
Distribution Characteristics of Water Temperature and Water Quality of Fuxian Lake During Thermal Stratification Period in Summer .....	WANG Lin-jie, YU Hui, NIU Yong, <i>et al.</i> (1384)
Vertical Stratification Characteristics of Dissolved Oxygen and Phytoplankton in Thousand-Island Lake and Their Influencing Factors .....	YU Yan, LIU De-fu, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (1393)
Community Structure Characteristics of Eukaryotic Planktonic Algae in Liaohé River Through High-throughput Sequencing .....	WANG Jing-qi, WANG Shu-ping, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1403)
Effects of Coastal Organic Pollution on Bacterioplankton Community in Sanmen Bay .....	DAI Wen-fang, GUO Yong-hao, YU Wei-na, <i>et al.</i> (1414)
Nitrate Source Identification and Nitrification-denitrification at the Sediment-water Interface .....	JIN Zan-fang, GONG Jia-lin, SHI Yi-li, <i>et al.</i> (1423)
Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Water and Sediments from Nansha Mangrove Wetland .....	DING Yang, HUANG Huan-fang, LI Hui, <i>et al.</i> (1431)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals from River Network Sediment in Western Area of Taihu Lake .....	BIAN Bo, ZHOU Yan, ZHANG Qin (1442)
Efficacy of Phoslock® on the Reduction of Sediment Phosphorus Release in West Lake, Hangzhou, China .....	ZHU Guang-wei, LI Jing, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (1451)
Identification and PAC Adsorption of Foulants Responsible for Irreversible Fouling During Ultrafiltration of Dongjiang River Water .....	YANG Hai-yan, WANG Can, YAN Zhong-sen, <i>et al.</i> (1460)
Efficiency and Kinetics of Triclosan Degradation in Aqueous Solution by UV/Sodium Persulfate .....	LI Qing-song, LI Xue-yan, YAO Ning-bo, <i>et al.</i> (1467)
Influencing Factors on the Degradation of PFOS Through VUV-SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	HAN Hui-li, WANG Hong-jie, DONG Wen-yi (1477)
Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Oxidation of SSA by Carbon Nitride .....	LI Li-li, CHEN Cui-hai, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (1483)
Modification of Diatomite by Zirconium and Its Performance in Phosphate Removal from Water .....	FAN Yi, WANG Zhe, ZHAO Lian-qin, <i>et al.</i> (1490)
Reducing Effect of Three Disinfection Technologies for Sulfonamides Resistance Genes .....	ZHENG Ji, ZHOU Zhen-chao, CHEN Fang, <i>et al.</i> (1497)
Removal of Estrogenic Effect by Typical Domestic Wastewater Treatment Processes .....	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1506)
Effect of SRT on Stability of Yeast-SBR in Treating Oil-containing Wastewater .....	LÜ Wen-zhou, ZHANG Shu-lin, QIAO Yu-xiang, <i>et al.</i> (1513)
Degradation of the Disperse Dye Neocron Black(NB) by Biological Treatment .....	YANG Bo, DING Feng-you, XU Hui, <i>et al.</i> (1520)
Function of Polyphosphate Kinase Gene in Biological Phosphate Removal During the Wastewater Treatment Process .....	NAN Ya-ping, ZHOU Guo-biao, YUAN Lin-jiang (1529)
Short-cut Nitrification Recovery and Its Transformation into CANON Process in a Biofilm Reactor .....	FU Kun-ming, ZHOU Hou-tian, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (1536)
Nitrogen Removal Characteristics and Diversity of Microbial Community in ANAMMOX Reactor .....	CAO Yan, WANG Tong-yu, QIN Yu-jie, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Environment Adjustment Layers on Nitrogen Transformation in Anaerobic Bioreactor Landfills .....	HE Zheng-kun, SONG Bo-yu, ZHU Nan-wen, <i>et al.</i> (1551)
Characteristics of Anaerobic Methane Removal Coupled to Fe(III) Reduction in Aged Refuse .....	WANG Li-li, HE Ting, LONG Yan, <i>et al.</i> (1558)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Tracing Sources by Pb & Sr Isotope in the Soil Profile of Woodland in Quanzhou .....	SUN Jing-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1566)
Accumulation and Migration Characteristics in Soil Profiles and Bioavailability of Heavy Metals from Livestock Manure .....	HE Meng-yuan, DONG Tong-xi, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (1576)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils from Shandong .....	GE Wei, CHENG Qi-qi, CHAI Chao, <i>et al.</i> (1587)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Organophosphorus Pesticides in Typical Soil Environment of Jiangnan Plain .....	WANG Jian-wei, ZHANG Cai-xiang, PAN Zhen-zhen, <i>et al.</i> (1597)
Characteristics and Influencing Factors of Biologically-based Phosphorus Fractions in the Farmland Soil .....	CAI Guan, HU Ya-jun, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (1606)
Effect of Straw Application on the Dynamics of Exogenous Nitrogen and Microbial Activity in Paddy Soil .....	CHEN Shan, DING Xian-qing, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (1613)
Effects of Biochar on Surface Albedo and Soil Respiration in Suburban Agricultural Soil .....	ZHANG Yang-yang, HU Xue-yu, ZOU Juan, <i>et al.</i> (1622)
N <sub>2</sub> O Consumption Ability of Submerged Paddy Soil and the Regulatory Mechanism .....	WANG Ling, XING Xiao-yi, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (1633)
Non-CO <sub>2</sub> Greenhouse Gas Release from Different Biological Wastewater Treatment Processes .....	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, LIU Wen-bo, <i>et al.</i> (1640)
Effect of Application of Sewage Sludge Composts on Greenhouse Gas Emissions in Soil .....	YANG Yu-han, YI Jian-ting, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1647)
Effect of Nano Zeolites on pH, CEC in Soil and Cd Fractions in Plant and Soil at Different Cadmium Levels .....	CHI Sun-lin, XU Wei-hong, XIONG Shi-juan, <i>et al.</i> (1654)
Dynamic Differences of Uptake and Translocation of Exogenous Selenium by Different Crops and Its Mechanism .....	PENG Qin, LI Zhe, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (1667)
Alleviation Effects of Exogenous Melatonin on Ni Toxicity in Rice Seedlings .....	LIU Shi-xiang, HUANG Yi-zong, LUO Ze-jiao, <i>et al.</i> (1675)
Forms Distribution and Ecotoxicity of Three Forms of Sulfonamides in Root-Soil Interface of Maize .....	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Wan-feng, <i>et al.</i> (1683)
Effect of Sediments on Bioaccumulation of Mercury in Fish Body in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area .....	SUN Song, LI Chu-xian, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1689)
Bioaccumulation and Correlation of Heavy Metals in Human Hairs From Urban and Rural Areas of Chongqing .....	HE Ming-jing, LI Qi, WANG Deng-xiang, <i>et al.</i> (1697)
Microbial Community Structure and Diversity in Cellar Water by 16S rRNA High-throughput Sequencing .....	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (1704)
Performance Improvement of Microbial Fuel Cell with Polyaniline Doped Graphene Anode .....	HUANG Li-hua, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i> (1717)
Brief Introduction of Pollution Sites Remediation and Risk Assessment and Its Policy Making in United States .....	RONG Yue (1726)