

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀与长三角区域大气 NO₂ 污染特征 王英, 李令军, 刘阳 (3685)

2008~2011年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析 杨俊益, 辛金元, 吉东生, 朱彬 (3693)

沧州市大气污染特征观测研究 王永宏, 胡波, 王跃思, 刘伟, 张武 (3705)

华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源 李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 王英锋, 李杏茹 (3712)

广州市交通主干道空气中苯系物的测量 叶丛雷, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 郑尼娜, 刘文彬, 黄祖照 (3718)

基于实时交通信息的道路机动车动态排放清单模拟研究 黄成, 刘娟, 陈长虹, 张健, 刘登国, 朱景瑜, 黄伟明, 巢渊 (3725)

柴油轿车燃用煤基 F-T 合成油的排放特性 胡志远, 程亮, 谭丕强, 楼狄明 (3733)

九龙江口滨海湿地生源要素空间分布特征 余小青, 杨军, 刘乐冕, 田原, 余正, 王昌付 (3739)

南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价 舒凤月, 刘玉配, 赵颖, 吴艳鹏, 李爱华 (3748)

天目湖流域湿地对氮磷输出影响研究 李兆富, 刘红玉, 李恒鹏 (3753)

北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究 李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 刘泽权, 单保庆 (3760)

云阳宗海湖的分布与来源 张玉玺, 向小平, 张英, 陈玺, 刘景涛, 王金翠, 张媛静, 孙继朝 (3768)

南方某城市地表水体中粪源性污染指示微生物的分布特征研究 孙傅, 沙婧, 刘彦华 (3778)

三峡库区大宁河藻细胞昼夜垂直迁移研究 张永生, 郑丙辉, 姜霞, 郑浩, 钟娜, 陈春宵 (3787)

江淮农村生态型排水系统构建及截污作用研究 单保庆, 李楠, 唐文忠 (3797)

人工湿地植物床-沟壕系统水质净化效果 汪仲琼, 张荣斌, 陈庆华, 魏宏斌, 王为东 (3804)

潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响 魏泽军, 谢建平, 黄玉明 (3812)

人工湿地处理含盐生活污水的特性研究 高峰, 杨朝晖, 李晨, 金卫红, 邓一兵 (3820)

催化湿式氧化法降解水中的 β -萘酚 刘杰, 于超英, 赵培庆, 陈革新 (3826)

ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究 孙倩, 周海燕, 曹梦华, 吴琳娜, 王琳玲, 陈静, 陆晓华 (3833)

微波改性 MWNTs/TiO₂ 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究 施周, 张茜, 张伟, 徐舜开, 张骅 (3840)

腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究 丁文川, 田秀美, 王定勇, 曾晓岚, 徐茜, 陈健康, 艾小雨 (3847)

臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究 邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢 (3854)

复合底物对颗粒化 EBPR 系统除磷特性的影响及优化试验研究 徐少娟, 孙培德, 郑雄柳, 董毅 (3859)

进水比例对水解反应器出水水质的影响研究 梁康强, 熊娅, 戚茂荣, 林秀军, 朱民, 宋英豪 (3868)

厌氧-准好氧联合型生物反应器填埋场渗滤液水质水量变化规律的研究 韩智勇, 刘丹, 李启彬, 陈馨 (3873)

我国城市污水处理回用调查研究 郭宇杰, 王学超, 周振民 (3881)

快雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征 姜鲁, 王继华, 李建忠, 辛佳, 李森, 刘翔 (3885)

黄土丘陵区刺槐林深层土壤有机碳矿化特征初探 马昕昕, 许明祥, 杨凯 (3893)

半干旱黄土丘陵区土壤结皮的地表水文效应 卫伟, 温智, 陈利顶, 陈瑾, 吴东平 (3901)

广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素 孔祥胜, 祁士华, 蒋忠诚, 黄保健 (3905)

酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究 王楠, 易筱筠, 党志, 刘云 (3916)

淋洗条件下砂土和粉土水盐运移过程的监测研究 付腾飞, 贾永刚, 郭磊, 刘晓磊 (3922)

空气注射修复苯污染地下水模拟研究 樊艳玲, 姜林, 张丹, 钟茂生, 贾晓洋 (3927)

不同终点检测 5 种双酚 A 类化合物对 MCF-7 的细胞毒性 张帅帅, 刘堰, 刘树深, 朱祥伟 (3935)

上海世博园后滩湿地糙足类群落特征及其对环境因子的响应 陈立婧, 吴艳芳, 景钰湘, 王聪, 张饮江 (3941)

耐盐石油烃降解菌的筛选鉴定及其特性研究 吴涛, 谢文军, 依艳丽, 李小彬, 王君, 胡相明 (3949)

高效降酚菌株 *Ochrobactrum* sp. CH10 生长动力学和苯酚降解特性的研究 陈晓华, 魏刚, 刘思远, 孙江曼, 王芳芳, 李昊源, 刘宇军 (3956)

四溴双酚 A 好氧降解菌的筛选及其降解特性研究 钱艳园, 刘莉莉, 于晓娟, 丁丛, 王志平, 施玉衡, 李晨君 (3962)

长期施用有机和无机肥对黑土 *nirS* 型反硝化菌种群结构和丰度的影响 尹昌, 范分良, 李兆君, 宋阿琳, 朱平, 彭畅, 梁永超 (3967)

三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究 何龙, 邱兆富, 吕树光, 逯志昌, 王治立, 隋倩, 林匡飞, 刘勇弟 (3976)

多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因子研究 肖文丹, 杨肖娥, 李廷强 (3983)

硫化物对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响 刘敬勇, 孙水裕 (3990)

关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究 纪莎莎, 李晓东, 徐旭, 陈彤 (3999)

第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文

稻田气溶胶 NH₃ 和气体 NO_x 排放在线测定研究 龚巍巍, 栾胜基 (4006)

一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制 文晓刚, 刘锐, 蔡强, 万梅, 汤灵容, 陈吕军 (4012)

基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究 孙少艾, 李洋, 周轶, 王海蛟, 孙英 (4018)

涪江流域农业非点源污染空间分布及污染源识别 丁晓雯, 沈珍瑶 (4025)

人工湿地不同区域基质磷含量的差异分析 曹雪莹, 种云霄, 余光伟, 仲海涛 (4033)

基于 RT-qPCR 选择性检测水中活性病原菌 林怡雯, 李丹, 吴舒旭, 何苗, 杨天 (4040)

消毒副产物生成的温度影响和动力学模型 张小璐, 杨宏伟, 王小任, 付静, 解跃峰 (4046)

一种厌氧微定量研究新方法 张仲良, 吴静, 蒋剑凯, 姜洁, 李怀志 (4052)

梧桐树叶作为反硝化碳源的研究 熊剑锋, 徐华, 阎宁, 张永明 (4057)

降解嗜盐菌 AD-3 的筛选、降解特性及加氧酶基因的研究 崔长征, 冯天才, 于亚琦, 董斐, 杨昕梅, 冯耀宇, 刘勇弟, 林汉平 (4062)

《环境科学》征订启事 (3711) 《环境科学》征稿简则 (3767) 信息 (3998, 4039, 4045, 4056) 专辑征稿通知 (4051)

2008 ~ 2011 年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析

杨俊益^{1,2}, 辛金元^{2*}, 吉东生², 朱彬¹

(1. 南京信息工程大学大气物理学院, 南京 210044; 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: 2008 ~ 2011 年夏季京津冀区域大气背景兴隆站大气污染观测结果表明, 4 a 夏季 NO_x 的平均浓度分别为 (9.1 ± 5.1) 、 (5.9 ± 2.6) 、 (12.2 ± 4.6) 、 $(14.1 \pm 5.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, O_3 日小时最大浓度平均分别为 (163.3 ± 42.7) 、 (175.2 ± 48.8) 、 (199.6 ± 52.6) 、 $(207.2 \pm 62.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}$ 的平均浓度分别为 (59.8 ± 44.6) 、 (44.4 ± 28.0) 、 (58.1 ± 34.2) 、 $(52.5 \pm 36.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 其中, 2010 年污染物上升的幅度最大, NO_x 、 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度比 2009 年分别上升了 106%、14%、31%。2010 年京津冀地区机动车保有量的激增以及工业的快速发展, 使得京津冀地区背景大气污染物浓度显著上升。区域大气氧化性同样显著升高, 2010 年 O_x 比 2009 年上升了 20%, 达到 $(155.3 \pm 40.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 区域高浓度臭氧与高浓度细粒子大气复合污染正在进一步加剧。

关键词: 京津冀区域; 兴隆站; NO_x ; O_3 ; O_x ; $\text{PM}_{2.5}$

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)11-3693-12

Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011

YANG Jun-yi^{1,2}, XIN Jin-yuan², JI Dong-sheng², ZHU Bin¹

(1. Institute of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, 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: In order to understand the change of background concentration of air pollutants with the development of economy in the region of North China, the concentrations of NO_x , O_3 and $\text{PM}_{2.5}$ were monitored during the summer of 2008 to 2011 at Xinglong station, which is the regional background station of North China. The results indicated that the average concentration of NO_x in the summer of the four years was (9.1 ± 5.1) , (5.9 ± 2.6) , (12.2 ± 4.6) and $(14.1 \pm 5.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, the daily maximum hourly concentration of O_3 was (163.3 ± 42.7) , (175.2 ± 48.8) , (199.6 ± 52.6) and $(207.2 \pm 62.1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, and the average concentration of $\text{PM}_{2.5}$ was (59.8 ± 44.6) , (44.4 ± 28.0) , (58.1 ± 34.2) and $(52.5 \pm 36.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively; in which, the concentrations of atmospheric pollutants had increased most significantly in 2010, especially the concentration of NO_x . The average concentrations of NO_x , O_3 and $\text{PM}_{2.5}$ increased by 106%, 14% and 31%, respectively, compared to those in the summer of 2009. Because of the increase in the number of motor vehicle and the fast development of industry in the region of North China in 2010, the background concentrations of atmospheric pollutants were increasing obviously. The atmospheric oxidizer has also increased, the concentration of O_x reached $(155.3 \pm 40.2) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and has increased by 20% compared to the average concentration of the period during the summer of 2009, the compound pollution of high concentration of ozone and fine particles becomes more and more serious in North China.

Key words: region of North China; Xinglong station; NO_x ; O_3 ; O_x ; $\text{PM}_{2.5}$

近些年来中国经济快速发展, 京津冀地区在国家政治、经济、文化中的地位十分重要。随着现代工业、交通业的发展, 煤炭等化石燃料的燃烧使空气污染越来越严重^[1]。城市地区空气污染主要是光化学氧化剂, 其中 O_3 和 NO_2 尤为重要, 特别是近地面高浓度 O_3 会影响人类的健康, 能增加哮喘和其他心肺疾病的发生, 还能使农作物减产^[2~5]。人类向大气中排放的一氧化碳 (CO)、氮氧化物 (NO_x) 和挥发性有机物 (VOCs) 等气态污染物不断增多, 这些污染物在太阳紫外线的照射下, 在 $\cdot\text{OH}$ 的作用下开

始大气光化学反应, 从而生成臭氧、PAN、醛酮等二次污染物, 在一定气象条件下就会产生光化学烟雾, 其主要成分是臭氧, 比较著名的是洛杉矶烟雾事件和兰州西固的光化学污染。近地面臭氧的形成取决于 NO_x 、 VOCs 的浓度及 NO_x/VOCs 的比值^[6]。通过

收稿日期: 2012-01-04; 修订日期: 2012-03-07

基金项目: 北京市科技计划公益应用类项目 (D09040903670902); 中国科学院战略性先导科技专项课题项目 (XDA05100100)

作者简介: 杨俊益 (1986 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境, E-mail: vigeniya@yahoo.cn

* 通讯联系人, E-mail: xjy@dq.cern.ac.cn

控制臭氧的前体物 NO_x 和 VOCs 的排放可以减少光化学氧化剂的浓度^[7,8], 然而, 排放控制的效率也取决于一次污染物和二次污染物的关系, 周围环境的气象条件和气溶胶也是重要的因素. 例如, 文献[9~12]已证实了天津气溶胶粒子对当地臭氧浓度有很大影响. NO_2 在 NO_x 中占的比例很大, NO_x 减少, NO_2 也随之减少, 而 NO_2 减少总是伴随着 O_3 浓度的增加. 再加上, 当地 NO 和 NO_2 浓度比例的改变会导致当地 O_3 背景浓度的改变, 因此, 对 O_3 、 NO 和 NO_2 之间的关系进行研究是很有必要的. 很多学者对环境大气中 O_3 、 NO 和 NO_2 之间的化学联系作了很多的研究^[13~15].

近年来由于该地区汽车保有量的不断增加, 地面大气中的臭氧浓度不断升高, 大气氧化性也呈现出逐年上升的趋势^[16~18]. 再加上细粒子的交织复合, 京津冀区域正在呈现高臭氧浓度与高颗粒物浓

度并存的大气复合污染特征^[19~21]. 本研究利用兴隆 2008~2011 年夏季 NO 、 NO_2 、 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$ 的监测结果给出了它们逐年的变化特征, 分析了 O_3 及其前体物之间以及 O_x 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的关系, 说明前体物的上升可能会导致大气氧化性的升高, 而大气氧化性的升高还会导致 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的增加, 以期揭示京津冀区域背景大气污染变化特征提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 观测站点

兴隆大气本底观测站 (117°35'E, 40°23'N, 海拔 960 m) 位于燕山主峰南麓, 长城北侧, 位于北京天文台恒星与星系光学天文观测基地内, 在北京东北方向, 距北京直线距离约 110 km (如图 1). 观测点坐落在兴隆山区一山峰顶, 远离居民点、高速公路, 附近无排放源和明显的遮挡物, 具备较好的区域代表性.



图 1 兴隆观测站位置示意

Fig. 1 Location of Xinglong station

1.2 监测仪器

兴隆站 NO_x 、 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$ 监测仪器均为美国热电公司生产的大气环境自动连续观测仪器. 氮氧化物 NO_x 采用 42C、42i 化学发光法 NO - NO_2 - NO_x 分析仪, 最低检测限: $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 零漂 $< 0.5 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, 跨漂: $\pm 1\% \cdot (\text{d})^{-1}$, 响应时间为 40、80 和 300 s; O_3 观测采用 49C、49i 紫外光度法 O_3 分析仪, 最低检测限: $2.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 零漂 $< 2 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$, 跨漂: $\pm 1\% \cdot (1 \text{ d})^{-1}$, $\pm 2\% \cdot (7 \text{ d})^{-1}$, 响应时间为 10 s. 颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 观测采用 RP1400 颗粒物监测仪, 最低检测限: $0.06 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 质量分辨率: $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 精度: ± 1.5

$\mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$. 气体仪器标定系统由零空气发生器 (TEI, 111)、146 型多点校准仪 (TEI, 146i) 和臭氧标准发生器 (TEI, 49iPS) 组成. 数据采集频次为每 5 min 一次. 所有仪器每两周定期进行一次更换标定, 保证观测数据的准确性.

2 结果与分析

2.1 兴隆夏季 O_3 、 NO_x 、 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的变化

图 2 给出了兴隆 2008~2011 年夏季 NO_x 、 O_3 、 O_x 、 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度逐日变化. 从中可以看出 2008~2011 年夏季 O_3 浓度的总体水平呈现上升的趋势, 2008~2011 年夏季兴隆站 O_3 平均浓度分别为 $(126.0 \pm$

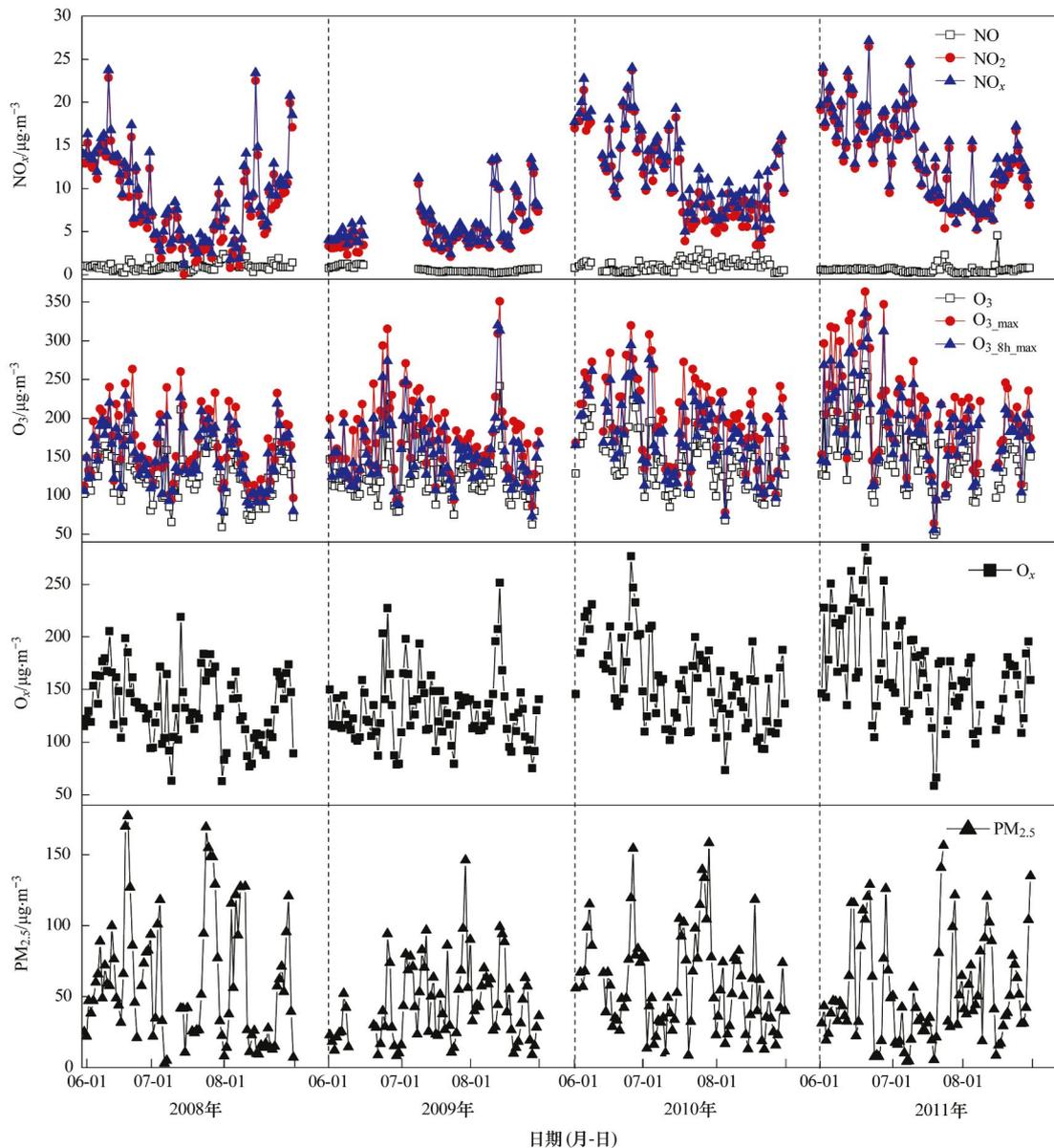


图 2 兴隆 2008 ~ 2011 年夏季污染物日平均浓度变化

Fig. 2 Daily variation of air pollutants at Xinglong station (Summer, 2008-2011)

32.4)、(125.9 ± 31.8)、(144.1 ± 37.6) 和 (152.6 ± 43.2) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 2008 年和 2009 年夏季 O_3 平均浓度基本保持不变, 从 2009 年开始逐年增加. 其中, 2009 ~ 2010 年夏季 O_3 平均浓度上升幅度最大, 上升了 14%, 而 2011 年夏季比 2010 年上升了 5.9%. 2008 ~ 2011 年夏季 O_3 浓度日均值的变化幅度分别为 58.9 ~ 211.1、62.3 ~ 241.5、67.6 ~ 257.3 和 49.0 ~ 268.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季日均值变化幅度不断增加; 2008 ~ 2011 年夏季 $\text{O}_{3_{\max}}$ (臭氧日小时最大值的平均) 也逐年增大, 分别为 (163.3 ± 42.7)、(175.2 ± 48.8)、(199.6 ± 52.6) 和 (207.2 ± 62.1) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 与 2009 年相比, 2010 年夏季 $\text{O}_{3_{\max}}$ 浓度显

著上升, 达到了 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右, 2011 年夏季也维持在这个值, 臭氧污染严重, O_3 浓度超过国家现行二级标准 (日小时平均最大值 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 的天数逐年增加, 超标率分别为 23%、23%、45%、49%; 由于 NO_2 和 O_3 浓度逐年都有不同程度的上升, 2008 ~ 2011 年夏季大气氧化剂 O_x ($= \text{NO}_2 + \text{O}_3$) 也呈现上升趋势, 其浓度分别为 (133.2 ± 33.0)、(129.4 ± 31.2)、(155.3 ± 40.2) 和 (166.6 ± 45.7) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 因为兴隆地区 O_x 中 O_3 占得比例大, 所以 O_x 的变化情况和 O_3 相似, 2008 年和 2009 年、2010 年和 2011 年变化不大, 但是 2010 年与 2009 年相比显著上升, 上升了大约 20%, 区域大气氧化性大幅

度升高。

O₃ 污染在近 4 a 中浓度的上升是由于前体物 NO_x 的增加。2008 ~ 2011 年夏季 NO_x 平均浓度分别为 (9.1 ± 5.1)、(5.9 ± 2.6)、(12.2 ± 4.6) 和 (14.1 ± 5.0) μg·m⁻³, 除了 2009 年比 2008 年有所下降外, 此后 3 a 逐年上升, 2010 年上升幅度最大, 上升了 107%; 其中 NO 浓度分别为 (1.0 ± 0.4)、(0.6 ± 0.3)、(1.1 ± 0.7) 和 (0.6 ± 0.5) μg·m⁻³, NO₂ 浓度分别为 (8.1 ± 5.0)、(5.3 ± 2.7)、(11.2 ± 4.9) 和 (13.5 ± 5.0) μg·m⁻³, 虽然兴隆 4 a 中夏季 NO₂ 浓度都远低于国家 NO₂ 一级标准 (日均值 80 μg·m⁻³), 但是 2010 年夏季比 2009 年夏季 NO₂ 浓度上升的幅度很大, 使得氮氧化物的总量也大幅度上升, 应值得关注。NO 主要来源是机动车尾气的排放和生物质燃烧的排放^[22,23], 随着经济的发展以及人们生活水平的提高, 京津冀地区的机动车保有量急剧增加 (见表 1): 北京市 2009 年拥有机动车 401 万辆, 到 2010 年增至 481 万辆, 比 2009 年增长了 20%; 天津市机动车保有量从 2008 ~ 2010 年 3 a 间增长得很快, 2009 年为 156 万辆, 到 2010 年末已经达到 176 万多辆, 比 2009 年大约上升了 13%; 河北省 2009 年底机动车保有量为 1 119 万辆, 2010 年为 1 294 万辆, 增长了 16%, 京津冀地区 2010 年机动车保有量比 2009 年总体上升了 16%。这是 2010 年夏季京津冀地区大气背景污染物 NO_x 大幅度增加的一个重要原因。另一个原因是 2010 年京津冀地区的工业的快速发展 (见表 1), 北京 2010 年工业总产值达到了 13 700 亿元, 其中重工业产值为 11 700 亿元, 较 2009 年分别上升了 24% 和 26%; 天津 2010 年工业总产值为 16 661 亿元, 其中重工业总产值为 13 948 亿元, 分别上升了 32%, 33%; 河北省 2010 年工业总产值大约为 31 282 亿元, 与 2009 年相比上升了 30% 左右。夏季兴隆 NO₂/NO_x 维持高值, 2008 ~ 2011 年分别为 0.89、0.90、0.87 和 0.96, 兴隆地区维持着较高的 NO → NO₂ 转化率^[14], 虽然 2011 年 NO_x 上升的比例不大, 但是 NO → NO₂ 转化率明显上升, 与大气氧化性的升高有着很大的关系。

在夏季大气氧化剂 O_x 的升高可能会影响大气中细粒子的浓度, 2008 ~ 2011 年夏季 PM_{2.5} 平均浓度分别为 (59.8 ± 44.6)、(44.4 ± 28.0)、(58.1 ± 34.2) 和 (52.5 ± 36.7) μg·m⁻³。纵观前 3 a PM_{2.5} 平均浓度可以发现其变化受 O_x 浓度变化的影响, O_x 平均浓度 2009 年比 2008 年下降了 3%, 2010 年比 2009 年上升了 20%; PM_{2.5} 平均浓度 2009 年比 2008 年下降了

26%, 2010 年比 2009 年上升了 31%, 两者变化具有一致性。从 2009 年开始 PM_{2.5} 平均浓度逐渐上升, 但是 2011 年有所下降, 这可能和 2011 年夏季的气象条件有关, 致使 PM_{2.5} 通过湿沉降从大气中清除。

2008 ~ 2011 年夏季各自不同月污染物平均浓度见图 3; O₃、PM_{2.5} 的超标天数及超标率 (O₃ 小时平均最大值采用现行国家二级标准, O₃ 的 8 h 滑动平均最大值与 PM_{2.5} 采用 2016 年拟执行标准) 见图 4。2008 年和 2009 年夏季各月 O₃ 平均值大体相当, 保持在 125 μg·m⁻³ 左右, 6 ~ 8 月平均浓度依次递减, 按照国家空气质量二级标准: O₃ 小时最大值为 200 μg·m⁻³, 2008 年 6 ~ 8 月的超标天数分别为 9、8 和 4 d, 2009 年 6 ~ 8 月的超标天数分别为 9、8 和 4 d, 6 月超标率均最大, 达到 30%。2010 年和 2011 年夏季 O₃ 各个月浓度也依次递减, 但是浓度相差很大, 下降幅度明显。2010 年 O₃ 平均浓度从 6 月的 (174.5 ± 34.5) μg·m⁻³ 下降到 8 月的 (124.7 ± 29.0) μg·m⁻³, 下降了 29%; 2011 年 O₃ 平均浓度从 6 月的 (179.1 ± 47.5) μg·m⁻³ 下降到 8 月的 (137.8 ± 28.7) μg·m⁻³, 下降了 23%。2010 年 6 ~ 8 月的超标天数分别为 18、14 和 9 d, 2009 年 6 ~ 8 月的超标天数分别为 22、13 和 10 d, O₃ 超标天数从 2009 年开始急剧上升, 在 2011 年 6 月超标率甚至达到了 73%。4 a 间 O₃ 都在 6 月的超标率远远大于其他两个月, 这与其他学者在北京附近上甸子站和华北平原的泰山站测得 O₃ 峰值出现在 6 月^[24,25] 相同。图 4 中还统计了按照 2016 年拟执行国家空气质量二级标准: O_{3,8h,max} (日 8 h 平均最大值) 标准为 160 μg·m⁻³, 2008 ~ 2011 年夏季 O₃ 超标天数分别为 38、34、57、59 d, 超标率更大, 分别为 42%、37%、66% 和 69%, 2016 年拟执行新标准对于 O₃ 浓度要求更严格。兴隆夏季 PM_{2.5} 污染也不容乐观, 按照 2016 年拟执行国家空气质量二级标准: 日均值为 75 μg·m⁻³, 2008 年夏季 PM_{2.5} 污染在 6、7 月最严重, 超标率为 34%、36%; 2009 年夏季 PM_{2.5} 污染在 7 月最严重, 超标率为 23%; 2010 年夏季 PM_{2.5} 污染也在 7 月最严重, 超标率高达 42%。可以发现, 从 2008 ~ 2010 年, PM_{2.5} 浓度呈现先降后迅速上升的趋势。在图 3 中可以发现夏季 PM_{2.5} 的月均值变化和 O_x 的月均值变化一致, 这说明 PM_{2.5} 浓度可能和该地区气粒转化的二次气溶胶生成过程有关^[26], 即当出现高浓度臭氧污染时, 区域细粒子浓度也随之上升^[27]。这些数据可以看出近几年兴隆细粒子

浓度不断上升,随着京津冀城市经济和工业的快速发展,大气颗粒物污染加重,再加上周边地区臭氧前

体物(NO_x 和 VOCs 等)排放的增加,增强大气氧化性,通过气粒转化使细粒子浓度升高。

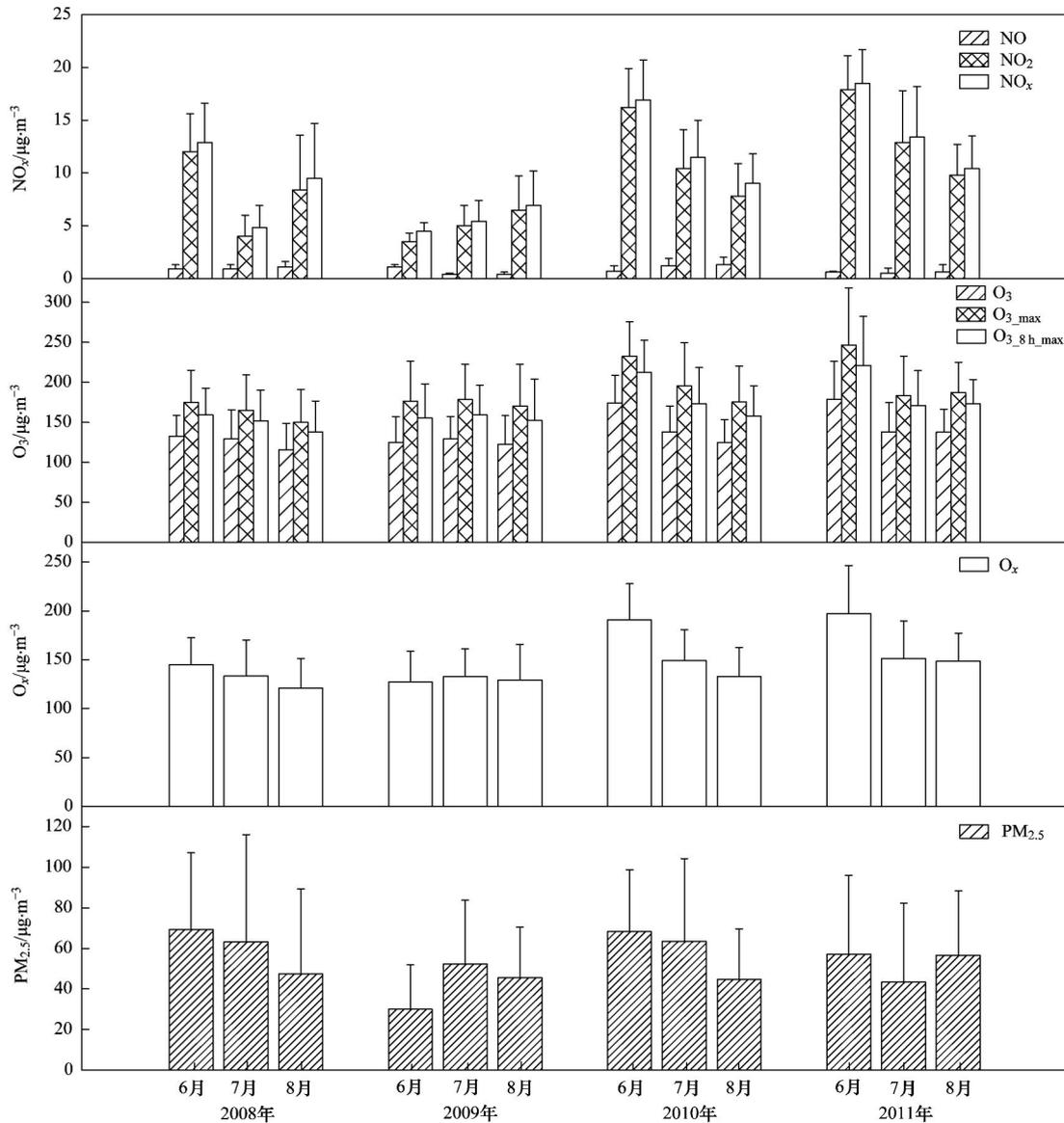


图3 兴隆站 2008 ~ 2011 年夏季污染物不同月浓度水平统计

Fig. 3 Average concentration of pollutants in different months at Xinglong station (Summer, 2008-2011)

表1 不同年份京津冀区域机动车保有量(万辆)以及工业产值统计(亿元)

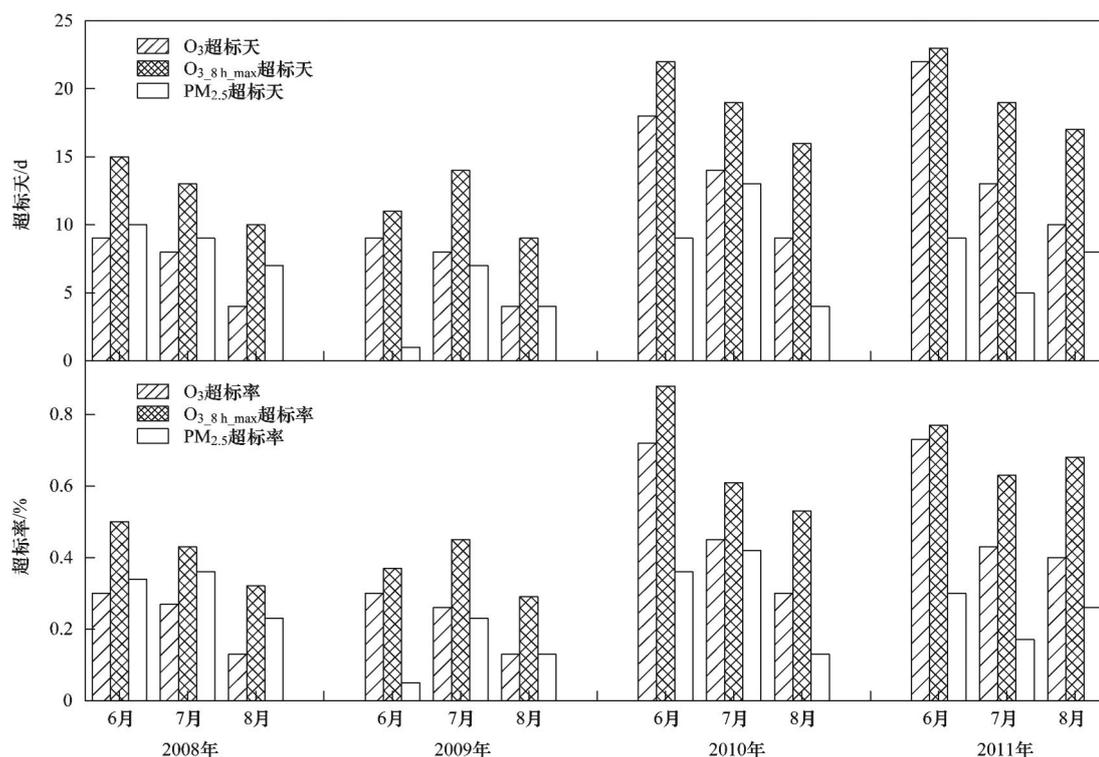
Table 1 Number of motor vehicle (10 thousand) and the value of industrial output (100 million yuan) in different years in the region of North China

时间	北京 (万辆)	天津 (万辆)	河北 (万辆)	京津冀区域 (万辆)	北京工业 产值	天津工业 总产值	河北工业 总产值	京津冀区域 工业总产值
2008 年	325	140	981	1 446	10 413	12 129	22 600	45 142
2009 年	401	156	1 119	1 676	11 039	13 057	24 063	48 159
2010 年	481	176	1 294	1 951	13 700	16 661	31 282	61 643

2.2 NO_x 、 O_3 、 O_x 及 $\text{PM}_{2.5}$ 日变化

图5给出了2008~2011年夏季 NO 、 NO_2 、 O_3 、 O_x 及 $\text{PM}_{2.5}$ 日变化。在很多城市站 NO 、 NO_2 浓度日变化都呈现典型的双峰型,在兴隆只有早高峰比较

明显,且早高峰的峰值浓度也很大。从日变化总体水平上来看2010年夏季 NO 浓度明显高于其他3a,而 NO_2 浓度总体水平2011年高于其他3a,从2009年开始不断上升,体现了大气氧化能力的升



O₃ 小时最大采用现行国家二级标准, O₃ 的 8 h 滑动平均最大与 PM_{2.5} 采用 2016 年拟执行标准

图 4 兴隆站 2008 ~ 2011 年夏季污染物不同月的超标情况

Fig. 4 Number of days in which pollutants exceeded the stipulated standards in different months at Xinglong station (Summer, 2008-2011)

高。其中,2010 年 NO₂ 浓度水平较 2009 年上升得最为明显,原因是 2010 年京津冀地区工业发展迅速,北京市 2010 年环境质量公报显示全年二氧化氮年均值 0.057 mg·m⁻³,比 2009 年的 0.053 mg·m⁻³ 上升了 7.5%;天津市 2010 年环境质量公报显示全年二氧化氮年均值 0.045 mg·m⁻³,比 2009 年的 0.040 mg·m⁻³ 上升了 12.5%;河北省 2010 年环境质量公报显示全年二氧化氮年均值 0.035 mg·m⁻³,比 2009 年的 0.030 mg·m⁻³ 上升了 16.7%,整个地区 2010 年夏季 NO₂ 浓度上升显著。NO 出现峰值的时间为 08:00 时,这和人们上班车流早高峰有关,NO₂ 的峰值大约晚 1 h,这反映了 NO 正被 O₃ 氧化的过程。之后随着边界层的抬升 NO 和 NO₂ 浓度逐渐下降,到了夜晚兴隆站并不像其他城市在 21:00 ~ 23:00 之间再次达到最大值^[28],这可能和兴隆当地 NO_x 源有关;这种日变化有时还会受到大气传输和短期气象条件的影响^[29,30],国内一些学者^[31,32] 对北京下风向的上甸子、兴隆本底站进行过研究,发现受到北京输送的影响,下风向不同地点污染物峰值出现的时间逐渐滞后并且污染物浓度也有逐渐升高的趋势。2008 ~ 2011 年夏季 NO_x 的日较差分别为 2.0、1.8、4.0、4.1 μg·m⁻³,表明 2011 年夏季影

响氮氧化物的源汇变化强度高于其他 3 a。

兴隆地区 O₃ 浓度日变化呈单峰型,08:00 时开始持续增加,一直到 18:00 左后达到最大值。在这里 O₃ 生成受 NO_x 控制,NO_x 是不足量的,光化学反应没有达到平衡;在有日照的情况下,这个地区 O₃ 一直不停地在生成与积累;日落后,光化学生成积累过程才停止,而且 NO 浓度低,对 O₃ 的夜间滴定作用不显著。2008 年 O₃ 浓度日变化幅度小于后 3 a,2009 年和 2010 年变化幅度相当,2011 年略大,说明兴隆本底站 O₃ 的产生量在上升。2008 年和 2009 年夏季 O₃ 的平均浓度基本相同,但是从图 5(c) O₃ 的日变化来看,可以发现白天的 O₃ 浓度 2008 年夏季大于 2009 年夏季,而晚上的 O₃ 浓度 2009 年夏季大于 2008 年夏季,这间接证明了 2009 年 NO_x 浓度低于 2008 年,2009 年白天由于 O₃ 前体物 NO_x 浓度低,通过光化学反应生成的 O₃ 的量就比 2008 年少,而到了夜晚,由于 NO 对 O₃ 的滴定作用强度低于 2008 年,因此 2009 年夏季夜间 O₃ 浓度高于 2008 年。2008 ~ 2011 年 O₃ 浓度的差异是由于 NO_x 浓度的不同所导致的。这个现象对于华北地区区域背景 O₃ 浓度的升高有较高指导价值。由于兴隆地区 O_x 以 O₃ 为主,因此 2008 ~ 2011 年夏季 O_x 的日变化和

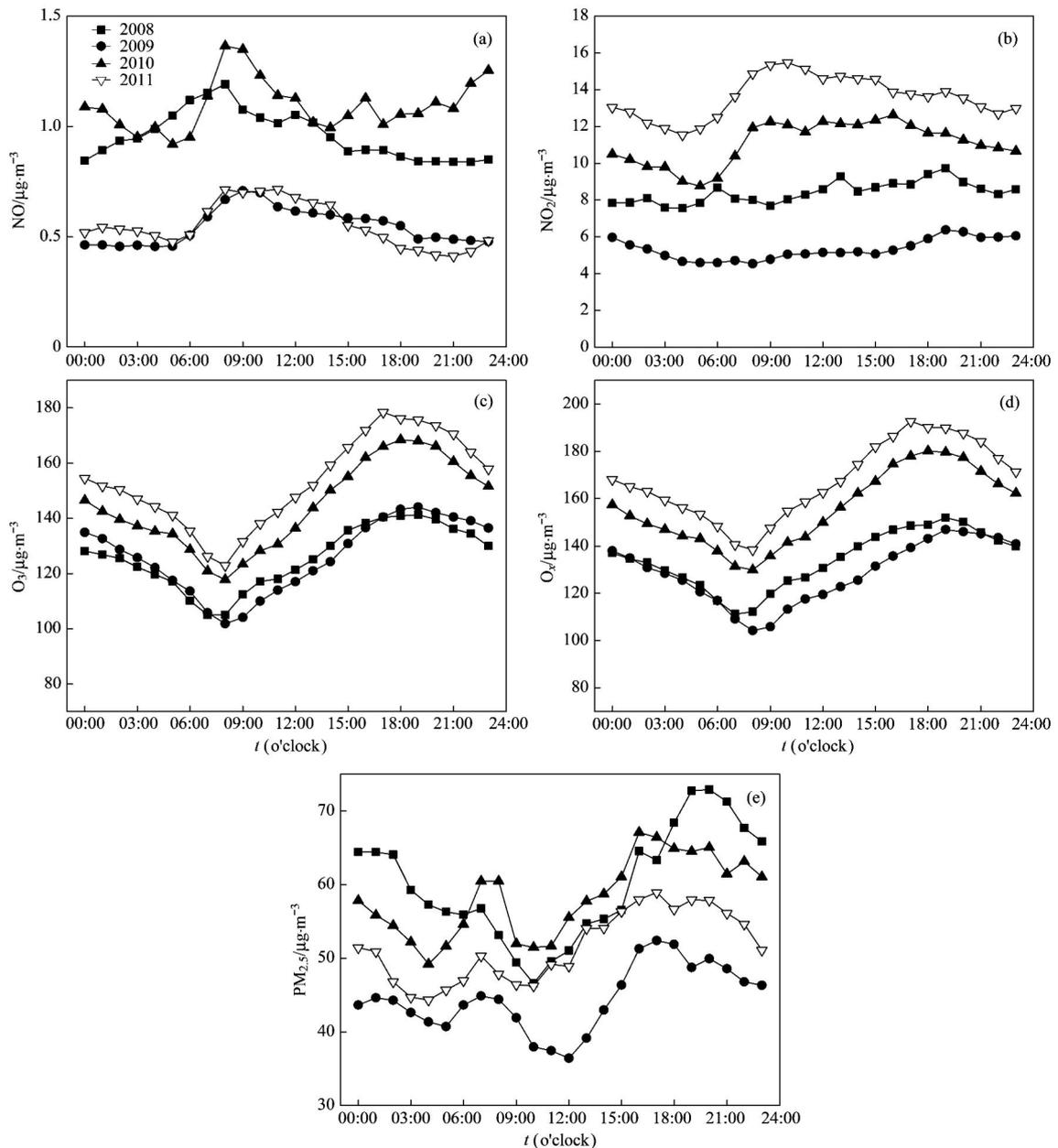


图5 兴隆站 2008 ~ 2011 年夏季污染物日变化

Fig. 5 Diurnal variation of air pollutants at Xinglong station (Summer, 2008-2011)

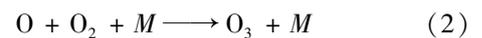
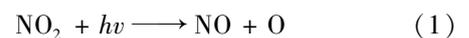
O_3 的日变化一致, 大气氧化性逐年上升.

夏季 $PM_{2.5}$ 的日变化呈双峰型, 夜晚浓度逐渐降低, 05:00 左右开始升高, 与早间人为活动有关, 在 07:00 左右达到峰值, 之后随大气混合层高度抬升, $PM_{2.5}$ 浓度不断下降, 在 11:00 左右降至最低. 对比图 5(e) 与图 5(d), 上午 11:00 时以后 $PM_{2.5}$ 与 O_x 浓度同时上升, 在傍晚时分出现峰值的时间很相似, 可以推测该地区夏季 $PM_{2.5}$ 浓度的重要来源之一是光化学反应二次气溶胶生成. 此外, 午后随着山谷风的发展, 周边城镇污染物逐渐向山区输送, 这将对该地区细粒子浓度的上升做出一定贡献, 使得 $PM_{2.5}$

日变化比较复杂. 根据 2008 ~ 2010 年夏季 $PM_{2.5}$ 浓度的日变化曲线图可以发现从 2009 年开始细粒子浓度整体呈上升趋势, 这是由于后 2 a 该地区污染排放的增加以及大气氧化性增强, 气粒转化二次气溶胶生成过程加剧, 使细粒子浓度明显升高.

2.3 NO_x 、 O_3 、 O_x 及 $PM_{2.5}$ 的相互关系

大气中产生 O_3 的光化学反应是从 NO_2 开始的, 在波长 $< 424 \text{ nm}$ 的日光照射下, NO_2 先光解, 继而生成 O_3 , 反应式如下^[33]:



式中, M 是空气中的 N_2 、 O_2 或其他分子介质, 可以吸收过剩的能量而使生成的 O_3 分子稳定. 事实上, 式(2)是 O_3 在大气中唯一的化学反应源; 而 O_3 一旦生成, 则会与 NO 再反应生成 NO_2 .



这 3 个反应式为稳态循环. 在大气中无其他反应干预下, O_3 浓度取决于 NO_2/NO . 在一定程度上, 可以认为 NO_2/NO 的大小基本上反映了光化学反应“效率”的高低, 反映了大气氧化能力的强弱, 同时也是光化学二次污染物 O_3 形成的指标之一^[1].

图 6 显示了白天 O_3 浓度随着 NO_2/NO 比值的变化规律以及 O_3 与 NO_2/NO 关系的方程式. 本研究选取了 2008~2011 年夏季臭氧浓度最高的 6 月白天(09:00~18:00 时)的数据. 总体来看, 从 2008 年和 2009 年 O_3 在这段时间内的区域本底浓度大约为 $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 而在 2010 年和 2011 年大约为 $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 从 2010 年开始夏季臭氧的本底浓度明显上升. O_3 浓度随着 NO_2/NO 比值的上升而上升, 当 NO_2/NO 比值很小时, O_3 浓度快速上升, 这说明白天 O_3 浓度在低值时, NO_2 的光解会受到促进, 继而生成 O_3 , 光化学反应中生成臭氧的速率大于消耗臭氧的速率. 2008 年和 2009 年夏季当 O_3 浓度达到 $170 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右时, NO_2/NO 比值增大对 O_3 浓度的

影响很小. 这表明白天 O_3 浓度在高值时, 会抑制光化学反应, 达到光化学稳态. 对比图 6 可以发现, 2008 年臭氧的光化学反应达到稳态时 NO_2/NO 比值比 2009 年的大, 是因为 2008 年夏季大气氧化性高于 2009 年, 有更多的 NO 转化成 NO_2 , 另外和京津冀地区 2 a 的 NO 排放量也有直接的关系. 但是, 2010 年和 2011 年 O_3 浓度和 NO_2/NO 关系的散点趋势线和一些城市站有很大的不同^[34], 似乎并不存在光化学稳态, O_3 在有日光的照射下, O_3 一直在源源不断地生成, 这和 2010 年、2011 年 O_3 前体物 NO_x 浓度显著上升有关, 导致 O_3 生成量急剧上升. 观察这 4 a 的 6 月白天 O_3 浓度小时均值的散点分布可以发现, 从 2009 年开始 O_3 浓度小时均值 $>170 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的样品数据逐年增多, 而且最大值也是逐年升高, 这种变化趋势和 NO_x 浓度的变化趋势一致, 更能说明兴隆夏季 NO_x 浓度的上升会导致 O_3 浓度的升高. 2008 年臭氧浓度的散点主要分布在 NO_2/NO 从 10~20 的范围内, 2009 年臭氧浓度的散点主要分布在 NO_2/NO 从 5~15 的范围内, 2010 年臭氧浓度的散点主要分布在 NO_2/NO 从 20~30 的范围内, 2011 年臭氧浓度的散点主要分布在 NO_2/NO 从 30~40 的范围内, 比值大小从 2008 年开始先是下降, 2009 年之后 2 a 又逐年上升, 表明光化学反应效

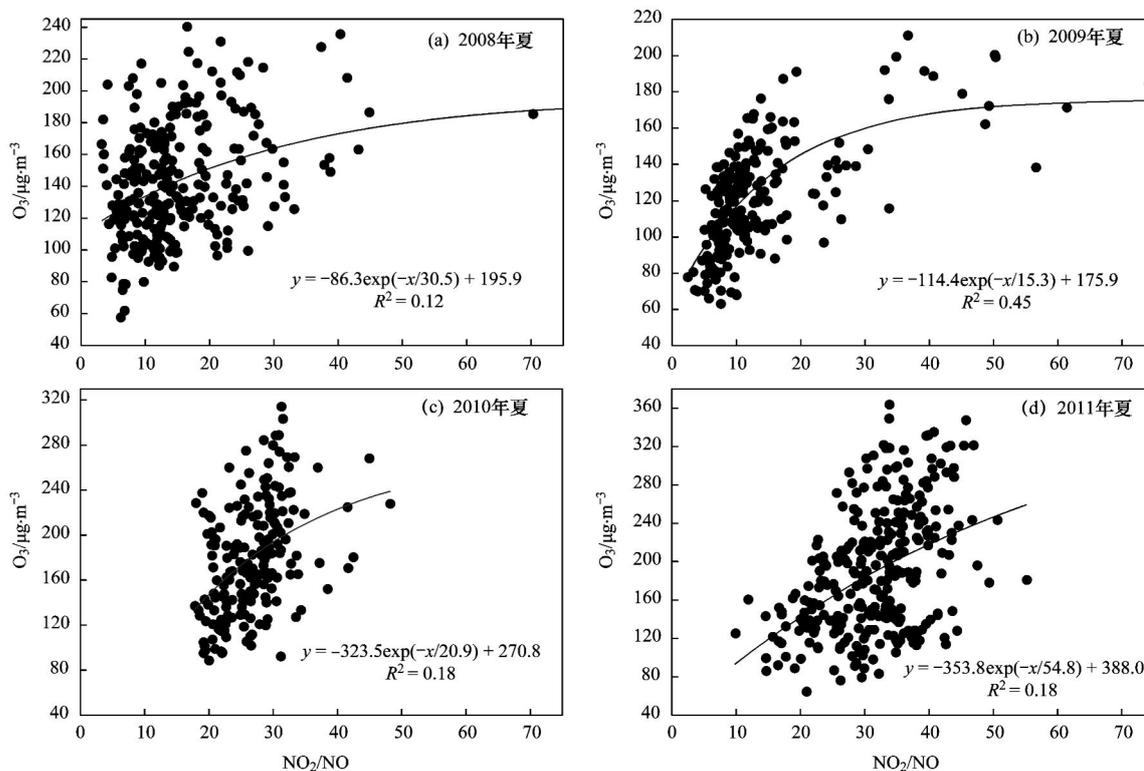


图 6 兴隆站 2008~2011 年 6 月 O_3 小时平均浓度随着 NO_2/NO 比值的变化

Fig. 6 Variations of O_3 concentration varies with the NO_2/NO ratio in June of 2008 to 2011 at Xinglong station (calculated from hourly average)

率从 2009 年开始逐年升高,大气氧化能力也增强。

这里笔者引用一个变量 $O_x (= NO_2 + O_3)$ 代表大气氧化性。根据以上列出的光化学稳态的 3 个方程式,可以断定白天 NO_2/O_x 比值会随着 NO_x 有一定的变化。图 7 给出了兴隆 2008~2011 年夏季 NO_2/O_x 比值随 NO_x 浓度日均值的变化,从图 7 可以看到,4 a 中 NO_2 在 O_x 所占的比例都会随着 NO_x 浓度的升高而增大, NO_2/O_x 比值越高反映了 NO 被氧化成 NO_2 的过程越强烈。京津冀地区的北部与西部的山区是高浓度臭氧的生成与存储地带^[35],臭氧浓度很高,但是氮氧化物浓度很低,兴隆地区的大气氧化性的高低主要由臭氧浓度决定,所以 NO_2/O_x 比值并不是很高,2008 年和 2009 年夏季 NO_2/O_x 比值大多集中在 0~0.05 之间,2010 年和 2011 年夏季 NO_2/O_x 比值大多集中在 0.05~0.10 之间,产生这种比值差异的原因是近几年兴隆总体污染水平上升,VOCs 等有机物也有所上升,通过光化学反应可以产生自由基,促使 NO 转化为 NO_2 ,有研究证明机动车能直接排放 HCHO 和 HONO^[36],这两种物质在光照条件下不稳定,会生成自由基,而京津冀地区 2008~2011 年机动车保有量呈上升趋势(见表 1),因此近 4 a NO_2 在 O_x 中所占的比例逐年上升,这也反映了大气氧化性的逐年升高。2008 年和 2009 年

夏季 NO_2/O_x 比值随 NO_x 浓度日均值变化的散点趋势线呈直线或接近于直线,而 2010 年和 2011 年的趋势线则为凸曲线,说明 NO_2/O_x 比值随 NO_x 浓度上升而上升地速度比前 2 a 慢,从侧面体现了自从 2010 年开始 NO_x 浓度显著上升后 O_3 浓度急剧上升。

在污染地区光化学过程会影响 O_x 的浓度,由于太阳辐射决定着光化学反应,因此 O_x 在白天和晚上变化的变化状况是不同的^[14]。图 8 是 2008~2011 年夏季 6 月 O_x 小时平均浓度随 NO_x 浓度的变化散点图,从中可以看到 O_x 与 NO_x 有一定的线性关系, O_x 会随着 NO_x 的增加而增加。根据拟合的曲线,可以认为 O_x 浓度可以分为两个部分,一部分是和当地 NO_x 浓度有关的(拟合方程斜率部分),可以看作当地污染的贡献;一部分是和当地 NO_x 浓度无关的(拟合方程截距),可以看作区域污染贡献,受兴隆地区本底 O_3 浓度的影响。当 NO_x 浓度极低时,大气氧化剂 O_x 主要取决于区域 O_3 浓度,除 2008 年外,从 2009~2011 年夏季夜间区域本底 O_x 浓度总是比白天要高,这时因为兴隆地区 O_3 生成受 NO_x 控制,有光照的条件下, O_3 一直在生成,直到 18:00 太阳落山才结束,而夜间 NO 的排放源又少,对 O_3 的消耗也少,使 O_3 一直保持着比较高的浓度;2009 年白

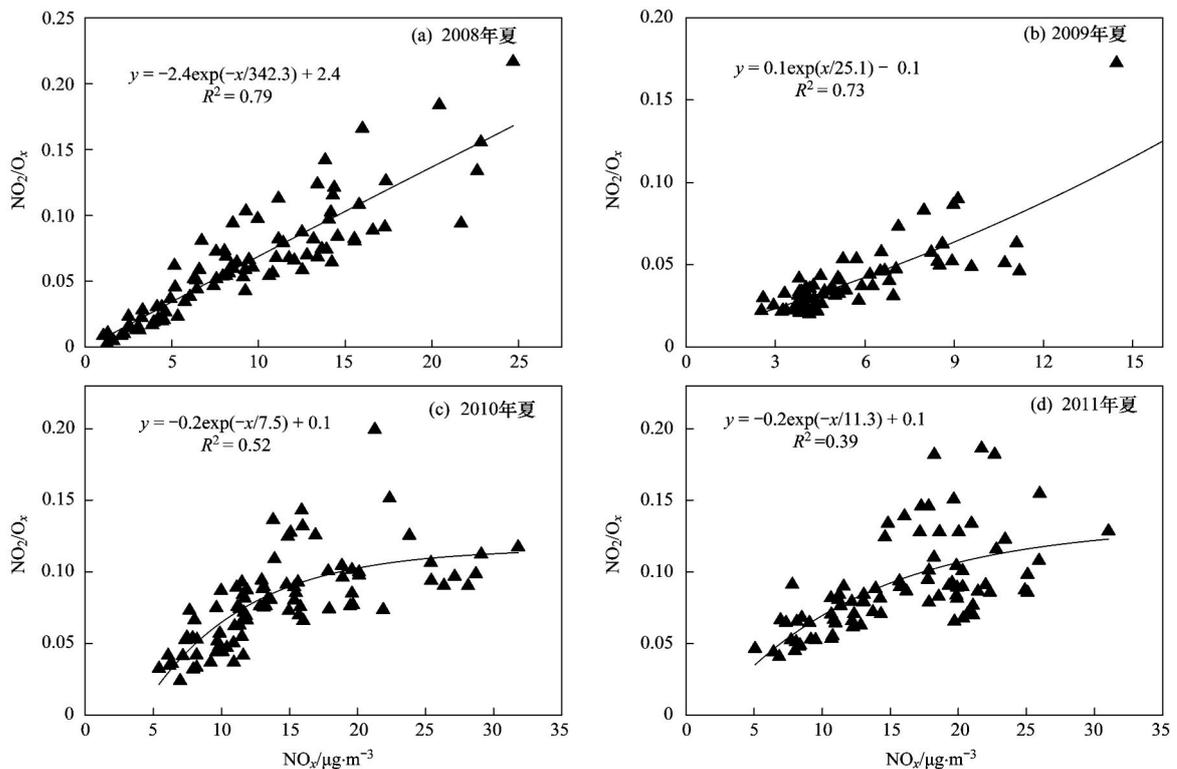


图 7 兴隆站 2008~2011 年夏季白天 NO_2/O_x 比值随着 NO_x 日平均的变化

Fig. 7 Variation of daytime mean values of NO_2/O_x with the level of NO_x at Xinglong station (Summer, 2008-2011)

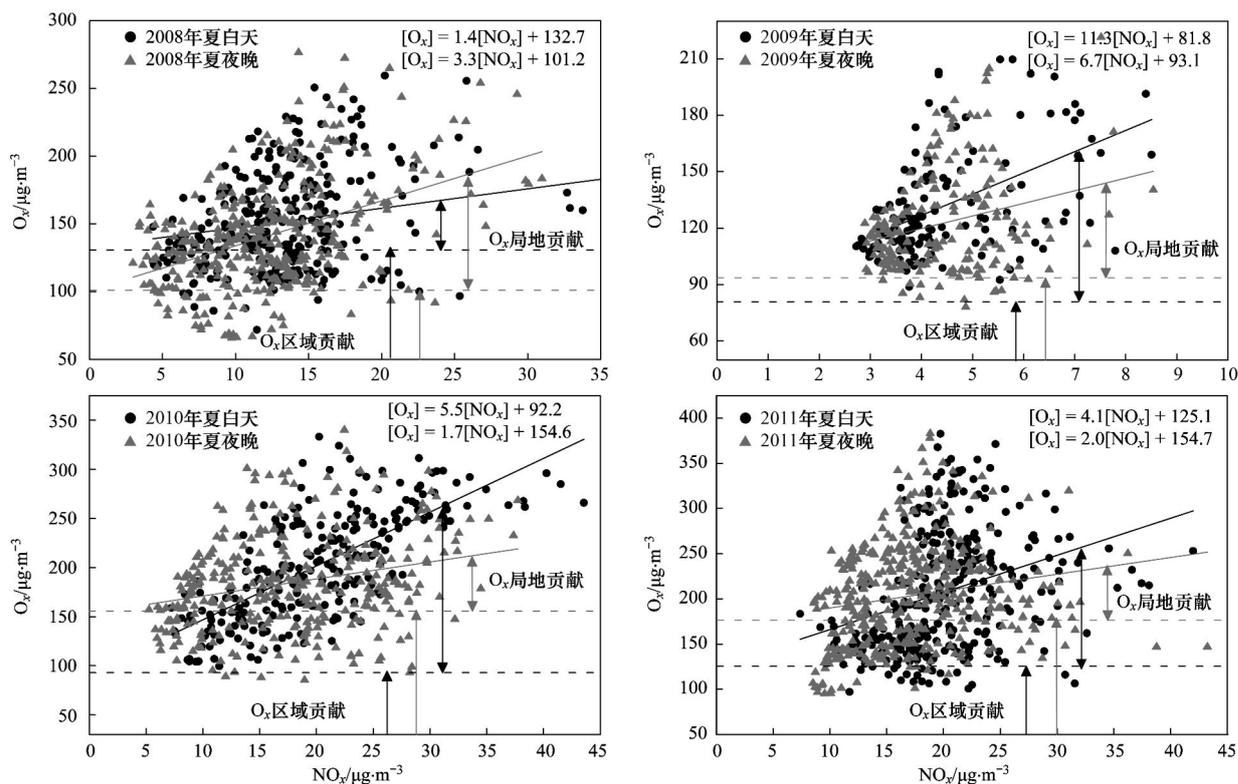


图 8 兴隆站 2008 ~ 2011 年 6 月 O_x 小时平均浓度随 NO_x 浓度的变化

Fig. 8 Variations of mean values of O_x with the level of NO_x at Xinglong station (June, 2008-2011)

天和夜晚 O_x 区域本底浓度分别为 $82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $93 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 2010 年白天和夜晚 O_x 本底浓度分别为 $92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $155 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 2011 年白天和夜晚 O_x 本底浓度分别为 $125 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $155 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 在这 3 年间不管白天还是夜晚 O_x 区域本底浓度都逐年上升. 2011 年与 2010 年相比 O_x 区域本底浓度白天上升幅度很大, 但是在夜晚浓度基本相同, 这可能和这 2 a 夏季白天太阳辐射强度有关; 值得注意的是: 2010 年 O_x 区域本底浓度白天和夜晚的差值与 2009 年相比显著上升, 2009 年白天和夜晚 O_x 浓度相差 $11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 而 2010 年白天和夜晚 O_x 浓度相差 $63 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 造成这 2 a O_x 区域本底浓度昼夜差异是因为京津冀整个地区 2010 年氮氧化物浓度急剧上升, O_3 的生成量大; 白天 O_3 刚开始生成时 2009 年和 2010 年 O_3 的生成总量相差不大, 随着光照强度的增加, 由于 2010 年 NO_x 浓度高, O_3 的生成总量与 2009 年的差值越来越大, 直到 18:00 时以后 O_3 才达到最大值, 这时与 2009 年 O_3 总量差值也达到最大, 之后逐渐减小, O_x 浓度主要决定于 O_3 浓度, 使得 2010 年本底 O_x 浓度昼夜差距比 2009 年大很多. 2009 年夏季受局地 NO_x 影响的 O_x 相对于 NO_x 的比例白天为 11.3; 夜晚为 6.7, 白天大约是夜晚的 1.7

倍, 2010 年夏季的比例白天为 5.5; 夜晚为 1.7, 白天大约是夜晚的 3 倍, 这说明白天大气氧化剂 O_x 受局地污染 NO_x 的影响大于夜晚, 2010 年白天相对于夜晚 O_x 受 NO_x 的影响更大, 白天只要少量的 NO_x 输入, 就可以产生重大污染.

影响大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的因素很多, 除了风速 (对颗粒物的清除)、相对湿度 (对颗粒物的湿沉降作用), 还和气温以及大气氧化剂 O_x 存在一定的关系. 在图 9 中可以发现, O_x 和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度变化出现峰值的时间极其吻合, 宋宇等^[27] 研究发现, 持续高温期间细粒子质量浓度比非高温期间要高出 2 ~ 3 倍. 他们进一步分析了同步监测的 O_3 浓度、颗粒物中 SO_4^{2-} 的粒径范围及其含量等资料, 发现夏季持续高温期间活跃的光化学反应应该是北京市细粒子的主要来源^[28], 强大气氧化性促进了当地气粒转换的二次气溶胶生成过程, 使细粒子 $\text{PM}_{2.5}$ 的污染加剧. 由于 7、8 月降雨量比较大, 会对 $\text{PM}_{2.5}$ 产生影响, 因此选取了 2008 ~ 2011 年 6 月 O_x 和 $\text{PM}_{2.5}$ 小时平均值进行研究, 图 9 显示兴隆地区夏季 O_x 和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度呈现一定的正相关, 即大气氧化性上升时, 区域也常常伴随着高浓度细粒子污染. 2008 ~ 2010 年夏季 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度变化的相关系数分别为 0.37、

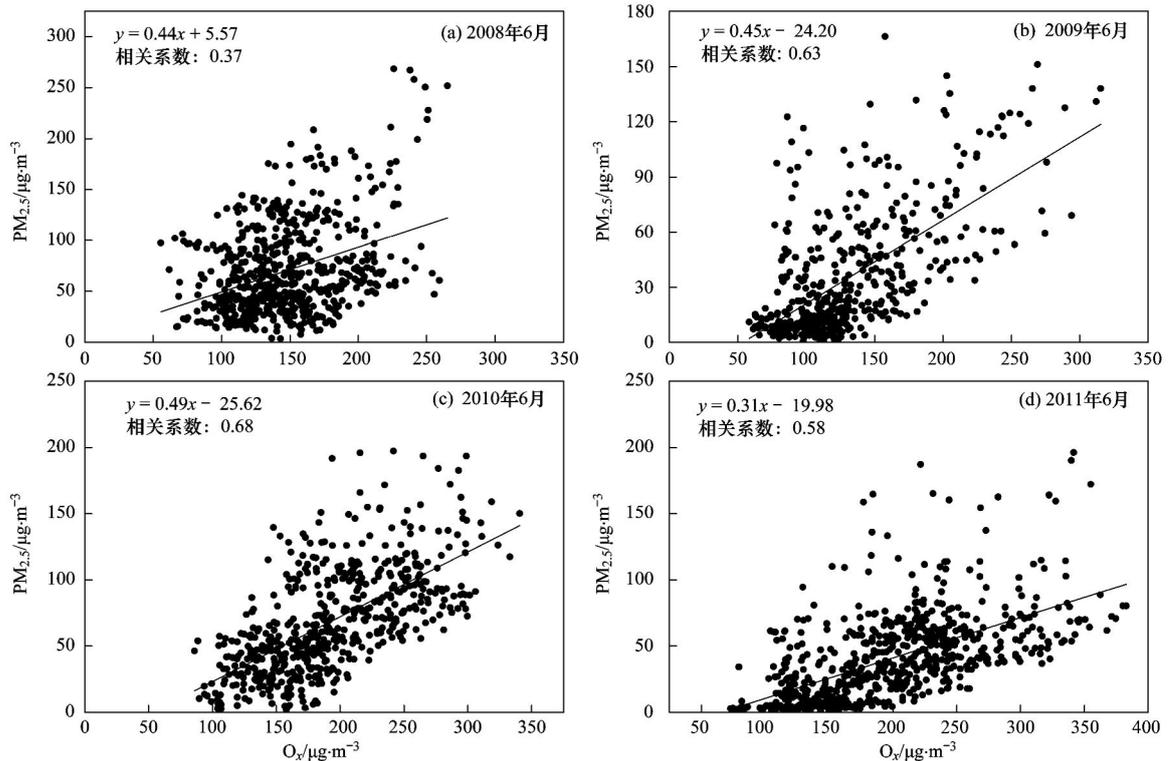


图9 兴隆站 2008~2011年6月 O_x 与 $PM_{2.5}$ 浓度小时均值变化的相关性

Fig. 9 Correlation between O_x and $PM_{2.5}$ at Xinglong station based on hourly mean data (June, 2008-2011)

0.63、0.64, 两者的相关性逐年升高; 此外, 散点趋势线的斜率分别为 0.44、0.45、0.49, 斜率同样上升, 说明夏季高温时期大气氧化性越强, 光化学二次粒子的生产对 $PM_{2.5}$ 的贡献越大。随着经济的发展, 京津冀地区面临着高浓度臭氧与高浓度细粒子的大气复合污染。

3 结论

2008~2011年夏季京津冀区域背景大气污染物浓度呈现较大波动, 随着2010年京津冀机动车保有量和经济工业产值快速上升, 区域背景 O_3 、 NO_x 、 $PM_{2.5}$ 及大气氧化性 O_x 浓度也显著激增, 首要大气污染物 O_3 与 $PM_{2.5}$ 超标严重; O_3 浓度的急剧上升主要因素是其前体物 NO_x 浓度的升高; 同时, 伴随区域大气氧化性上升与二次气溶胶生成加剧。4a 的对比研究表明, 随着该区域经济活动的快速发展, 已导致首要大气污染物区域背景浓度快速上升, 这将进一步加剧该区域大气复合污染程度, 大城市污染治理已难独善其身, 京津冀经济圈大气污染协同防治将刻不容缓。

致谢: 感谢兴隆站观测员柴文海同志的辛勤劳动以及中国科学院大气物理研究所大气科学分中心

课题组所有成员所做的实验和数据分析工作。

参考文献:

- [1] 白建辉, 徐永福, 陈辉, 等. 鼎湖山森林地区臭氧及其前体物的变化特征和分析[J]. 气候与环境研究, 2003, 8(3): 370-380.
- [2] Bell M L, Dominici F, Samet J M. A meta-analysis of time-series studies of ozone and mortality with comparison to the national morbidity, mortality, and air pollution study[J]. Epidemiology, 2005, 16(4): 436-445.
- [3] Booker F, Muntifering R, McGrath M, et al. The ozone component of global change: potential effects on agricultural and horticultural plant yield, product quality and interactions with invasive species[J]. Journal of Integrative Plant Biology, 2009, 51(4): 337-351.
- [4] Selin N E, Wu S, Nam K M, et al. Global health and economic impacts of future ozone pollution[J]. Environmental Research Letters, 2009, 4(4): 044014, doi: 10.1088/1748-9326/4/4/044014.
- [5] Silverman R A, Ito K. Age-related association of fine particles and ozone with severe acute asthma in New York City[J]. Journal of Allergy and Clinical Immunology, 2010, 125(2): 367-373.
- [6] Nevers N D. Air pollution control engineering, seconded[M]. New York: McGraw-Hill Companies, 2000. 571-573.
- [7] Peng Y P, Chen K S, Lai C H, et al. Concentrations of H_2O_2 and HNO_3 and O_3 -VOC- NO_x sensitivity in ambient air in

- Southern Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40** (35): 6741-6751.
- [8] Geng F H, Zhao C S, Tang X, *et al.* Analysis of ozone and VOCs measured in Shanghai; a case study [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(5): 989-1001.
- [9] Bian H, Han S Q, Tie X X, *et al.* Evidence of impact of aerosols on surface ozone concentration in Tianjin, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(22): 4672-4681.
- [10] Han S Q, Bian H, Tie X X, *et al.* Impact of nocturnal planetary boundary layer on urban air pollutants; measurements from a 250-m tower over Tianjin, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**(1): 264-269.
- [11] Li W F, Bai Z P, Liu A X, *et al.* Characteristics of major PM_{2.5} components during winter in Tianjin, China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2009, **9**(1): 105-119.
- [12] Gu J X, Bai Z P, Liu A X, *et al.* Characterization of atmospheric organic carbon and element carbon of PM_{2.5} and PM₁₀ at Tianjin, China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2010, **10**: 167-176.
- [13] Clapp L J, Jenkin M E. Analysis of the relationship between ambient levels of O₃, NO₂ and NO as a function of NO_x in the UK [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35** (36): 6391-6405.
- [14] Mazzeo N A, Venegas L E, Choren H. Analysis of NO, NO₂, O₃ and NO_x concentrations measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(17): 3055-3068.
- [15] Chou C C K, Liu S C, Lin C Y, *et al.* The trend of surface ozone in Taipei, Taiwan, and its causes; implications for ozone control strategies [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40** (21): 3898-3908.
- [16] 张远航, 邵可声, 唐孝炎, 等. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1998, **34**(S1): 392-400.
- [17] 马一琳, 张远航. 北京市大气光化学氧化剂污染研究[J]. *环境科学研究*, 2000, **13**(1): 14-17.
- [18] Tang G, Li X, Wang Y, *et al.* Surface ozone trend details and interpretations in Beijing, 2001- 2006 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(22): 8813-8823.
- [19] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. *大气环境化学*[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [20] 徐祥德, 施晓晖, 谢立安, 等. 城市冬、夏季大气污染气、粒态复合型相关空间特征[J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, **35**(增刊 I): 53-65.
- [21] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(1): 1-42.
- [22] Streets D G, Waldhoff S T. Present and future emissions of air pollutants in China: SO₂, NO_x, CO [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(3): 363-374.
- [23] 刘洁, 张小玲, 徐晓峰, 等. 北京地区 SO₂、NO_x、O₃ 和 PM_{2.5} 变化特征的城郊对比分析[J]. *环境科学*, 2008, **29** (4): 1059-1065.
- [24] Lin W, Xu X, Zhang X, *et al.* Contributions of pollutants from North China plain to surface ozone at the Shangdianzi GAW station[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, **8**(19): 5889-5898.
- [25] Li J, Wang Z F, Akimoto H, *et al.* Modeling study of ozone seasonal cycle in lower troposphere over East Asia [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, **112**: D22S25, doi: 10.1029/2006JD008209.
- [26] 张凯, 王跃思, 温天雪, 等. 北京夏末秋初大气细粒子中水溶性盐连续在线观测研究[J]. *环境科学学报*, 2007, **27** (3): 459-465.
- [27] 宋宇, 唐孝炎, 张远航, 等. 夏季持续高温天气对北京市大气细粒子(PM_{2.5})的影响[J]. *环境科学*, 2002, **23**(4): 33-36.
- [28] Sanchez M L, De Torre B, García M A, *et al.* Ground-level ozone and ozone vertical profile measurements close to the foothills of the Guadarrama Mountain Range (Spain) [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(6): 1302-1314.
- [29] Pudasainee D, Sapkota B, Shrestha M L, *et al.* Ground level ozone concentrations and its association with NO_x and meteorological parameters in Kathmandu valley, Nepal [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(40): 8081-8087.
- [30] Costabile F, Allegrini I. Measurements and analyses of nitrogen oxides and ozone in the yard and on the roof of a street-canyon in Suzhou[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(31): 6637-6647.
- [31] 徐敬, 张小玲, 赵秀娟, 等. 夏季局地环流对北京下风向地区 O₃ 输送的影响[J]. *中国环境科学*, 2009, **29**(11): 1140-1146.
- [32] 马志强, 王跃思, 张小玲, 等. 北京城区与下游地区臭氧对比研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(4): 924-929.
- [33] Kenty K L, Poor N D, Kronmiller K G, *et al.* Application of CALINE4 to roadside NO/NO₂ transformations[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(20): 4270-4280.
- [34] Han S Q, Bian H, Feng Y C, *et al.* Analysis of the relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2011, **11**: 128-139.
- [35] 辛金元, 王跃思, 唐贵谦, 等. 2008 年奥运期间北京及周边地区大气污染物消减变化[J]. *科学通报*, 2010, **55**(15): 1510-1519.
- [36] Martínez-Villa G, Clemitshaw K C, Marsh A R. Observations of nitrous acid at a kerbside site in Central London [D]. Vienna: Vienna University of Technology, 2000.

CONTENTS

Characteristics of Atmospheric NO ₂ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Ground Observations	··· WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	····· YANG Jun-yi, XIN Jin-yuan, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3693)
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	····· WANG Yong-hong, HU Bo, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3705)
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	····· LI Yue-mei, PAN Yue-peng, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3712)
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	····· YE Cong-lei, XIE Pin-hua, QIN Min, <i>et al.</i> (3718)
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	····· HUANG Cheng, LIU Juan, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (3725)
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	····· HU Zhi-yuan, CHENG Liang, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (3733)
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	····· YU Xiao-qing, YANG Jun, LIU Le-mian, <i>et al.</i> (3739)
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	····· SHU Feng-yue, LIU Yu-pei, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (3748)
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	····· LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Heng-peng (3753)
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	····· LI Li-qing, LÜ Shu-cong, ZHU Ren-xiao, <i>et al.</i> (3760)
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China	····· ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3768)
Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water: A Case Study in Southern China	····· SUN Fu, SHA Jing, LIU Yan-hua (3778)
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	····· ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3787)
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	····· SHAN Bao-qing, LI Nan, TANG Wen-zhong (3797)
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems	····· WANG Zhong-qiong, ZHANG Rong-bin, CHEN Qing-hua, <i>et al.</i> (3804)
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Phosphorus in Wastewater	····· WEI Ze-jun, XIE Jian-ping, HUANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	····· GAO Feng, YANG Zhao-hui, LI Chen, <i>et al.</i> (3820)
Degradation of β -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	····· LIU Jie, YU Chao-ying, ZHAO Pei-qing, <i>et al.</i> (3826)
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	····· SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, <i>et al.</i> (3833)
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO ₂ Composite	····· SHI Zhou, ZHANG Qian, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3840)
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	····· DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3847)
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	····· XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, <i>et al.</i> (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	····· XU Shao-juan, SUN Pei-de, ZHENG Xiong-liu, <i>et al.</i> (3859)
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	····· LIANG Kang-qiang, XIONG Ya, QI Mao-rong, <i>et al.</i> (3868)
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	····· HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin, <i>et al.</i> (3873)
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	····· GUO Yu-jie, WANG Xue-chao, ZHOU Zhen-min (3881)
Sorption and Desorption of 17 α -Ethinyl Estradiol and 4-n-Nonylphenol in Soil	····· JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, <i>et al.</i> (3885)
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	····· MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	····· WEI Wei, WEN Zhi, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3901)
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China	····· KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, JIANG Zhong-cheng, <i>et al.</i> (3905)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	····· WANG Nan, YI Xiao-yun, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3916)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	····· FU Teng-fei, JIA Yong-gang, GUO Lei, <i>et al.</i> (3922)
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	····· FAN Yan-ling, JIANG Lin, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3927)
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different Endpoints	····· ZHANG Shuai-shuai, LIU Yan, LIU Shu-shen, <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	····· CHEN Li-jing, WU Yan-fang, JING Yu-xiang, <i>et al.</i> (3941)
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	····· WU Tao, XIE Wen-jun, YI Yan-li, <i>et al.</i> (3949)
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10	····· CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	····· QIAN Yan-yuan, LIU Li-li, YU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3962)
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of <i>nirS</i> -type Denitrifiers in Black Soil	····· YIN Chang, FAN Fen-liang, LI Zhao-jun, <i>et al.</i> (3967)
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	····· HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, <i>et al.</i> (3976)
Degradation of Carbazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	····· XIAO Wen-dan, YANG Xiao-e, LI Ting-qiang (3983)
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature	····· LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3990)
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Inert Atmosphere	····· JI Sha-sha, LI Xiao-dong, XU-Xu, <i>et al.</i> (3999)
Hourly Measurement on Aerosol NH ₃ and Gas NO _x Emission in the Rice Field	····· GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (4006)
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloroalkane and Chloroalkene	····· WEN Xiao-gang, LIU Rui, CAI Qiang, <i>et al.</i> (4012)
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	····· SUN Shao-ai, LI Yang, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (4018)
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujiang Watershed	····· DING Xiao-wen, SHEN Zhen-yao (4025)
Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	····· CAO Xue-ying, CHONG Yun-xiao, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (4033)
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	····· LIN Yi-wen, LI Dan, WU Shu-xu, <i>et al.</i> (4040)
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	····· ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (4046)
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	····· ZHANG Zhong-liang, WU Jing, JIANG Jian-kai, <i>et al.</i> (4052)
Leaves of <i>Platanus orientalis</i> as the Carbon Source for Denitrification	····· XIONG Jian-feng, XU Hua, YAN Ning, <i>et al.</i> (4057)
Isolation, Characterization of an Anthracene Degrading Bacterium <i>Marteella</i> sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	····· CUI Chang-zheng, FENG Tian-cai, YU Ya-qi, <i>et al.</i> (4062)

《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 汤鸿霄 陈吉宁 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)

2012年11月15日 33卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 15, 2012

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: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊