

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~ 2010 年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O₃ 生成潜势 曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 谭吉华, 王跃思 (2065)

利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态 牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 周敏, 王红丽, 周振, 乔利平, 黄成, 李梅, 李莉, 王倩, 黄海英, 邹兰军 (2071)

沈阳市降水化学成分及来源分析 张林静, 张秀英, 江洪, 张清新 (2081)

秦皇岛大气污染物浓度变化特征 刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 吉东生, 王跃思 (2089)

禽类肉鸡生长过程 NH₃、N₂O、CH₄ 和 CO₂ 的排放 周忠凯, 朱志平, 董红敏, 陈永杏, 尚斌 (2098)

碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能 王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋 (2107)

生物滴滤塔净化多组分废气的研究 张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 邱松凯, 钱东升, 戴启洲, 陈东之 (2116)

在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气 金圣, 黄立维, 李国平 (2121)

模拟大气 CO₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响 赵旭辉, 汤龙升, 史小丽, 杨州, 孔繁翔 (2126)

一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法 华祖林, 汪靛 (2134)

HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究 李燕, 李兆富, 席庆 (2139)

基于非点源污染的水质监测方案研究 吴喜军, 李怀恩, 李家科, 李强坤, 董雯 (2146)

不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究 陈玲, 刘德富, 宋林旭, 崔玉洁, 张革 (2151)

春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征 李鸿妹, 石晓勇, 陈鹏, 张传松 (2159)

三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布 张永生, 郑丙辉, 王坤, 姜霞, 郑浩 (2166)

湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性 冯伟莹, 张生, 焦立新, 王圣瑞, 李畅游, 崔凤丽, 付绪金, 甄志磊 (2176)

刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响 侯金枝, 魏权, 高丽, 孙卫明 (2184)

反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换 李大鹏, 王晶, 黄勇 (2191)

三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征 李昆, 赵高峰, 周怀东, 刘晓茹, 余丽琴, 文武, 张盼伟 (2198)

UV 和 H₂O₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究 张一清, 周玲玲, 张吉 (2205)

臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素 于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华 (2210)

硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响 毛雯, 孙荣国, 王定勇, 马明, 张成 (2218)

炔雌醇氯化反应的动力学和机制研究 王斌楠, 刘国强, 孔德洋, 陆隽鹤 (2225)

金属离子对 δ-MnO₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究 李非里, 牟华倩 (2232)

核壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除 刘建明, 李红, 熊振湖 (2240)

有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究 闫梦玥, 庞志华, 李小明, 张建宇, 罗隽 (2249)

纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征 于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 席北斗, 咎逢宇, 张靖天 (2256)

改性水凝胶的制备及其对 Pb²⁺、Cd²⁺ 吸附性能研究 吴宁梅, 李正魁 (2263)

直接大红 4BE 的磷钨酸均相催化还原脱色 魏红, 李克斌, 李娟, 陈经涛, 张涛 (2271)

基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究 张磊, 刘平, 马锦, 张静, 张明, 吴根 (2277)

Fenton 法处理竹制品废水生化出水的研究 郭庆稳, 张敏, 王炜, 杨治中, 吴东雷 (2283)

二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响 李永峰, 王艺璇, 程国玲, 刘春妍 (2290)

进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究 陈志强, 邓毅, 黄龙, 温沁雪, 郭子瑞 (2295)

接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究 刘文如, 沈耀良, 丁玲玲, 丁敏 (2302)

聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究 杨敏, 卢龙, 冯涌, 方超, 李雄清 (2309)

体积分数传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析 李志华, 范长青, 王晓昌 (2314)

我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价 汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 张瑞卿, 刘跃丹, 吴丰昌 (2319)

麦穗鱼物种敏感性评价 王晓南, 刘征涛, 闫振广, 张聪, 何丽, 孟双双 (2329)

不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究 雷炳莉, 文育, 王艺陪, 康佳, 刘倩 (2335)

桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究 钱建平, 张力, 李成超, 黄栋 (2344)

直流电场处理后降线藻趋光性对 Cl⁻ 和 Hg²⁺ 的响应 王飞祥, 袁玲, 黄建国 (2350)

UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响 宋新章, 卜涛, 张水奎, 江洪, 王志坤, 赵明水, 刘永军 (2355)

7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征 刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 杨聃聃 (2361)

溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析 于皓, 陈川, 张莉, 王爱杰 (2368)

不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroRespTM 方法 陈晓娟, 吴小红, 刘守龙, 袁红朝, 李苗苗, 朱捍华, 葛体达, 童成立, 吴金水 (2375)

典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究 陈建刚, 曹雪 (2383)

三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究 刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙昊 (2390)

北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征 陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 王永锋, 田青 (2399)

季节变化对贵阳市不同功能区地表灰尘重金属的影响 李晓燕 (2407)

东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征 王登阁, 崔兆杰, 傅晓文, 殷永泉, 许宏宇 (2416)

模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响 段雷, 马萧萧, 余德祥, 谭炳全 (2422)

甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究 孙明明, 滕应, 骆永明, 李振高, 贾仲君, 张满云 (2428)

胶质芽胞杆菌对印度芥菜根际土壤铜含量及土壤酶活性影响 杨榕, 李博文, 刘微 (2436)

长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征 吴小莲, 向垒, 莫测辉, 姜元能, 严青云, 李彦文, 黄献培, 苏青云, 王纪阳 (2442)

有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究 张旭, 席北斗, 赵越, 魏自民, 李洋, 赵昕宇 (2448)

北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析 王昭, 李振山, 冯亚斌, 焦安英, 薛安 (2456)

氨对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响及地球化学模拟 官贞珍, 陈德珍, Thomas Astrup (2464)

焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究 朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和傲, 姜惠民, 北岛义典 (2473)

富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能 李坤权, 李焯, 郑正, 张雨轩 (2479)

生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估 姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (2486)

基于物质流分析的钾素流动与循环研究 白桦, 曾思育, 董欣, 陈吉宁 (2493)

《环境科学》征订启事 (2115) 《环境科学》征稿简则 (2224) 信息 (2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知 (2478)

秦皇岛大气污染物浓度变化特征

刘鲁宁¹, 申雨璇², 辛金元¹, 吉东生¹, 王跃思^{1*}

(1. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100191; 2. 中国环境管理干部学院, 秦皇岛 066004)

摘要: 为了解河北沿海旅游城市秦皇岛大气污染现有水平, 研究其变化趋势, 于2009年9月~2010年8月对秦皇岛市大气中的典型污染物进行连续监测研究. 结果表明, 该市大气中 NO、NO₂、SO₂、O₃ 和 PM₁₀ 平均浓度分别为 (18 ± 18)、(45 ± 18)、(42 ± 46)、(44 ± 25) 和 (128 ± 77) μg·m⁻³, PM₁₀ 污染最为严重, 年均浓度超出国家二级标准 (100 μg·m⁻³) 接近 30%. 夏季 O₃ 日平均浓度和日小时浓度最大值 (O_{3,1h max}) 的平均分别为 (64 ± 21) μg·m⁻³ 和 (126 ± 42) μg·m⁻³, 偏南海洋气团有加重 O₃ 污染现象, 伴随有短期超标; 采暖期大气 NO_x、SO₂ 和 PM₁₀ 分别是非采暖期的 1.5、4.9 和 1.5 倍, PM₁₀ 和 SO₂ 日均值相对国家二级标准的超标率分别为 53% 和 11%. 京津冀、环渤海工业区的气团输送和当地海港区高排放叠加可使秦皇岛 NO_x、SO₂ 和 PM₁₀ 污染物平均浓度上升 17%、27% 和 12%, 冬季三者大气平均浓度飙升至 (100 ± 49)、(110 ± 84) 和 (215 ± 108) μg·m⁻³. 北方内陆干洁气团和南方海洋气团可有效清除秦皇岛市大气污染物.

关键词: 秦皇岛; PM₁₀; O₃; NO_x; SO₂; 季节变化; 后向轨迹聚类

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2013)06-2089-09

Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City

LIU Lu-ning¹, SHEN Yu-xuan², XIN Jin-yuan¹, JI Dong-sheng¹, WANG Yue-si¹

(1. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100191, China; 2. Environmental Management College of China, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: To illuminate the air pollution situation of the tourist city of Qinhuangdao, the atmospheric pollutants were measured from autumn 2009 to summer 2010. The results showed that the mean average concentration of NO, NO₂, SO₂, O₃ and PM₁₀ during the observation period reached (18 ± 18), (45 ± 18), (42 ± 46), (44 ± 25) and (128 ± 77) μg·m⁻³, respectively. The particulate matter pollution was serious, and the rate of the annual mean value exceeded the National Ambient Air Quality Standard II by 28%. The average daily concentration and average max hourly O₃ concentration were (64 ± 21) μg·m⁻³ and (126 ± 42) μg·m⁻³ in summer, and the air masses from the southern ocean aggravated the O₃ pollution. The concentrations of NO_x, SO₂ and PM₁₀ in the heating period were 1.5, 4.9 and 1.5 times more than those in the period without heating and the daily average concentration of SO₂ and PM₁₀ exceeded the National Ambient Air Quality Standard II by 53% and 11% in the heating period, respectively. The superimposition effect of regional transport in the Beijing-Tianjin-Hebei region and industrial area surrounding the Bohai Bay and local harbor emission led to an increase of 17% (NO_x), 27% (SO₂) and 12% (PM₁₀), resulting in average concentrations of up to (100 ± 49), (110 ± 84) and (215 ± 108) μg·m⁻³ in winter. The winds from northern inland and southern ocean can effectively remove the air pollutants.

Key words: Qinhuangdao City; PM₁₀; O₃; NO_x; SO₂; seasonal change; the cluster analysis of backward trajectory

可吸入颗粒物 (PM₁₀)、二氧化硫 (SO₂)、二氧化氮 (NO₂) 和近地层臭氧 (O₃) 作为城市大气环境中重要污染物, 会对生态环境和人体健康有显著影响^[1,2], 因此引起科学家和公众普遍关注. 京津冀地区是我国高速发展的经济地区, 经济社会的不平衡发展, 城市机动车保有量的增加, 造成该区域大气污染呈现高颗粒物浓度与高臭氧浓度并存的大气复合污染特征^[3-6]. 文献[7~11]对奥运前后京津冀地区大气污染物的浓度变化进行了观测研究, 指出区域联防联控为一种有效的可借鉴的方法和对策, 因此需要了解各地区大气污染情况, 制定具体控制措施. 秦皇岛市隶属河北省, 是中国首批优秀旅游城市, 在中国综合竞争力百强城市中名列第 29 位; 秦

皇岛也是新兴的工业城市之一, 拥有世界第一大能源 (煤炭) 输出港——秦皇岛港, 并有首钢部分迁至海港区. 然而, 随着经济建设和港口吞吐量增加以及污染企业的增多, 秦皇岛市大气环境问题日益突出. 2009 年《秦皇岛市环境状况公报》报道, 可吸入颗粒物 (PM₁₀)、二氧化硫 (SO₂) 和二氧化氮 (NO₂) 是秦皇岛市主要空气污染物, 其中 PM₁₀ 为首要污染物. 秦皇岛市作为京津冀地区唯一的一个旅游和新

收稿日期: 2012-08-27; 修订日期: 2013-01-11

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项 (201009001); 国家自然科学基金项目 (41222033, 41230642, 41021004)

作者简介: 刘鲁宁 (1983~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: llndq@cern.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: wys@mail.iap.ac.cn

兴工业综合发展城市,其大气质量受局地排放影响的同时,还会受京津冀区域和海洋传输影响. 目前对秦皇岛市空气污染物源解析、与气象要素关系等方面已经开展了一些有意义的研究^[12],但对近地面PM₁₀、SO₂、NO_x和O₃等大气污染物的综合研究相对较少. 本研究利用2009年9月~2010年8月秦皇岛大气污染物实时监测数据,探寻秦皇岛市典型大气污染物特点,讨论不同季节污染物浓度变化特征的差异,评估该地区的大气污染现状,以期为秦皇岛的大气污染监测与治理提供科学依据.

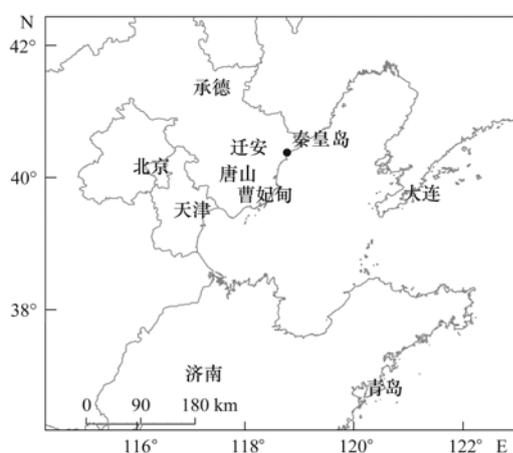


图1 观测站位置示意

Fig. 1 Location of measuring site

1 材料与方 法

1.1 观测站点和时间

秦皇岛观测站(图1)位于中国环境管理干部学院(39°55'N, 119°33'E),采样点设在该学院综合教学楼楼顶,测站海拔38 m,距地面约30 m. 该观测站位于秦皇岛市海港区,位置地形平坦,受局地环流影响较小,南偏东距离渤海约1 km,周围多为文教、行政和居民区,无高大建筑物和明显的局地排放源,代表了秦皇岛市区典型的大气环境状况.

1.2 观测方法和设备

气体检测仪器采用美国赛默飞世尔

(ThermoFisher)环境设备公司的气体分析仪:NO、NO₂和NO_x的TE42i化学发光NO-NO₂-NO_x分析仪,最低检测限为0.5 μg·m⁻³,零漂<0.5 μg·(m³·d)⁻¹,跨漂:±1%·(d)⁻¹. O₃观测使用TE49i紫外光度法分析仪,最低检测限为2.0 μg·(m³·d)⁻¹,零漂<2.0 μg·(m³·d)⁻¹,跨漂<1%·(7 d)⁻¹. SO₂观测使用TE43i型脉冲荧光分析仪,最低检测限为5.7 μg·m⁻³,零漂<2.9 μg·(m³·d)⁻¹,跨漂:±1%·(d)⁻¹. PM₁₀观测使用TEOM-RP1400a环境颗粒物监测仪,最低检测限:0.06 μg·(m³·h)⁻¹,质量分辨率:0.1 μg·m⁻³,精度:±1.5 μg·(m³·h)⁻¹. 气体采样头固定在屋顶,分析仪器放置在屋内. 所有仪器设备定期进行标定,保证数据质量. 文中所有气态污染物单位(ppb)均近似转化成μg·m⁻³^[13].

2 结果与讨论

2.1 污染物长时间变化特征

图2给出了观测期间秦皇岛市主要大气污染物的逐日变化情况,图中数据的间断是由于仪器故障维修或停电时段仪器关机缺测以及无效数据剔除或数据质控出现空缺. 污染物的季节统计特征列于表1. 所观测污染物执行国家空气《环境空气质量标准》(GB 3095-1996)二级标准;SO₂日均值标准为150 μg·m⁻³,NO₂日均值标准为120 μg·m⁻³,O₃小时均值最大值标准为200 μg·m⁻³,PM₁₀日均值标准为150 μg·m⁻³^[14]. 本研究数据在分析时进行了季节划分,将9~11月定为秋季,12~次年2月为冬季,3~5月为春季,6~8月为夏季,其中采暖期为2009-11-01~2010-04-05. 各污染物的季节变化与北方地区较为相似,随观测时间变化,NO、NO₂、SO₂和PM₁₀浓度均呈现先增加后降低的趋势,分别在12月和7或8月达到最高值和最低值,这与气温的年内变化相反;O₃与以上污染物变化形式相反.

表1 秦皇岛2009年秋至2010年夏不同时段污染物平均浓度水平特征统计/μg·m⁻³

Table 1 Average concentration statistics of pollutants from 2009 to 2010 in Qinhuangdao City/μg·m⁻³

时间	NO	NO ₂	O ₃	O _{3,1h max}	O _x	SO ₂	PM ₁₀
2009 秋季(9~11月)	16 ± 17	43 ± 25	39 ± 25	84 ± 45	83 ± 26	42 ± 38	121 ± 76
2009 冬季(12月~次年2月)	28 ± 22	52 ± 18	23 ± 12	49 ± 19	75 ± 12	92 ± 55	169 ± 96
2010 春季(3~5月)	9 ± 8	43 ± 13	59 ± 20	93 ± 37	92 ± 21	27 ± 18	118 ± 65
2010 夏季(6~8月)	18 ± 17	40 ± 12	64 ± 21	126 ± 42	103 ± 23	10 ± 8	95 ± 38
采暖期	24 ± 21	53 ± 22	27 ± 14	54 ± 21	79 ± 15	78 ± 50	157 ± 93
非采暖期	13 ± 3	38 ± 12	57 ± 23	114 ± 42	95 ± 26	16 ± 13	103 ± 50
观测期间平均值	18 ± 18	45 ± 18	44 ± 25	88 ± 46	88 ± 2	42 ± 46	128 ± 77

秦皇岛 NO 日均值变化范围为 $1 \sim 109 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 年均浓度为 $(18 \pm 18) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; NO_2 日均值变化范围为 $4 \sim 121 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 年均浓度为 $(45 \pm 18) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. NO 和 NO_2 季节变化表现为冬季最高, 春季最低, 夏季和秋季相近, 除采暖期外, NO 季节变化幅度大于 NO_2 . 夏季 NO 和 NO_2 浓度分别为 $(18 \pm 17) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(40 \pm 12) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 该季节光化学反应最强, 使得 NO 向 NO_2 的转化率仍维持着相对较高水平^[15,16]. 秋季 NO 和 NO_2 浓度分别为 $(16 \pm 17) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(43 \pm 25) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 相对于夏季未表现出受农作物收获引起的区域秸秆、荒草等生物质燃烧^[17~19]的明显影响, 这与近年来作物收割后趋于秸秆还田有关. 冬季 NO 和 NO_2 浓度明显升高, 分别为 $(28 \pm 22) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(52 \pm 18) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, NO 向 NO_2 的转化率降低, 这与燃煤取暖排放 NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) 增加以及冬季 NO 光化学反应汇减少直

接相关. 春季 NO 和 NO_2 浓度分别为 $(9 \pm 8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(43 \pm 13) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 停暖后 NO_x 排放源减少, 温度逐渐回升, NO 向 NO_2 的转化率提高, 随着光化学反应增强, 春季 O_3 浓度迅速增加, 温度和光化学反应共同作用是春季 NO 降低的主要原因. 秦皇岛夏秋季节 NO_x 介于唐山和石家庄 2007 年和 2008 年的浓度水平之间, 明显高于华北地区本底站兴隆^[8], 而与 2008 年同时间段的北京和周边地区平均浓度水平接近. 采暖期 NO、 NO_2 和 NO_x 比非采暖期分别增加了 85%、39% 和 51%, 这与西安和北京^[20,21]等地的变化趋势基本一致. 采暖期和采暖期前后(2009 年 10 月和 2010 年 4 月) NO_x 平均浓度低于同期唐山, 稍高于迁安, 而与新兴的经济开发区曹妃甸水平相当^[22]. 2009 年 9 月有 2 d 超过国家环境空气质量二级标准, 主要是因为静稳天气条件有利于氮氧化物持续累积.

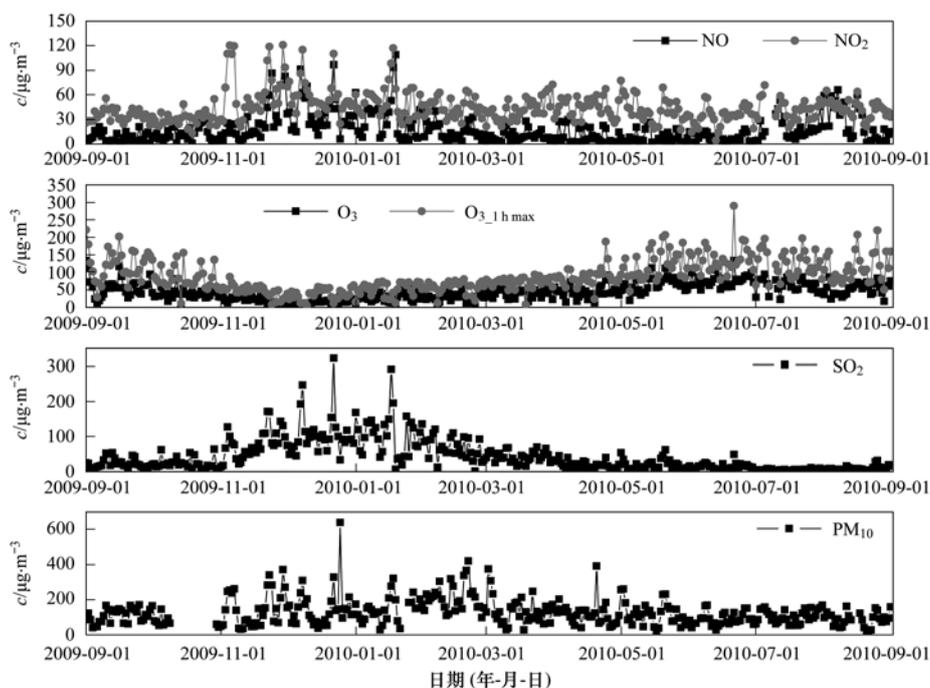


图2 秦皇岛 NO、 NO_2 、 O_3 和 PM_{10} 日均浓度变化

Fig. 2 Daily variation of NO, NO_2 , O_3 and PM_{10} in Qinhuangdao city

SO_2 日均值变化范围为 $1 \sim 321 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 年均浓度为 $(42 \pm 46) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 季节变化表现冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季, 季节间差值为 $82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 北方 SO_2 主要为工业生产与燃烧排放^[18,23], 其浓度变化主要受排放源和天气条件影响^[24]. 夏季由于排放源强度变化小, 气温高且大气对流强烈, 在气-粒转化以及降水湿清除共同作用的影响下, SO_2 浓度低于其他季节. 秦皇岛供暖期 SO_2 明显低于唐山, 高

于曹妃甸同期观测值而与迁安差异不大. 供暖设施未完全安装脱硫设备, 直接将 SO_2 排放到空气中, 使得秦皇岛采暖后 SO_2 浓度显著增加; 且冬季天气主要以稳定型居多, 大气对流差, 不利于污染扩散, 加剧采暖期和非采暖期的差距. 秦皇岛秋冬季节变化幅度明显大于天津滨海新区 SO_2 ^[25], 这可能是因为两地燃煤脱硫程度不同所致, 秦皇岛采暖季 SO_2 浓度为非采暖季浓度的 4.9 倍, 这与北京观测结

果^[26,27]较为相似. 观测期间 SO_2 有 10 d 超过国家空气质量二级标准, 主要出现在 2009 年 12 月 ~ 2010 年 1 月供暖期间, 超标率为 11%. 在不利的氣象条件下, SO_2 持续污染累积可高达 $321 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 由此可以得出, 采暖季 SO_2 仍然是秦皇岛首要污染物.

秦皇岛地区 PM_{10} 污染严重, 日均值变化范围为 $12 \sim 640 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 年均浓度为 $(126 \pm 76) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 相对国家二级标准年均 ($100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 超标率高达 28%, 海港排放和快速城市化建设以及京津冀地区的输送可能是导致 PM_{10} 高居不下的主要原因. PM_{10} 季节变化表现为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季. PM_{10} 是一种区域性污染物, 秋冬季节浓度明显低于同期唐山工业新区和天津滨海新区, 反映了秦皇岛地区 PM_{10} 污染相对较轻, 易受京津冀区域污染影响. 观测期间, PM_{10} 有 99 d 超过国家二级标准, 超标率为 26%, 是秦皇岛市大气中首要污染物^[12]. 秋冬春夏季分别有 17、46、21 和 12 d, 超标比率为 27%、53%、23% 和 14%. 采暖期 PM_{10} 污染严重, 超标率为 43%, 比非采暖期浓度增加了 52%. 北方冬春季秦皇岛多大风天气, 西北地区沙尘、建筑粉尘和道路扬尘通过长距离输送影响秦皇岛颗粒物浓度, 导致 2009-12-25 和 2010-03-02 分别出现了 2 次明显的沙尘事件, PM_{10} 的小时均值高达 $3\ 653 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $954 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

O_3 是前体物 NO_x 和 VOC_s 在紫外光作用下进行光化学反应生成的二次污染物^[28], 其浓度变化主要受到太阳辐射强弱和温度变化的影响, 最高值和最低值分别出现在 6 月和 12 月. O_3 日均浓度变化范围为 $3 \sim 134 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 年均浓度为 $(44 \pm 25) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 季节变化表现为夏季 > 春季 > 秋季 > 冬季, 夏季浓度是冬季的 2.8 倍. O_3 和 $\text{O}_{3,1\text{h max}}$ 浓度峰值分别在 5 月末和 9 月初而非盛夏, 其主要原因可能是夏初和夏末, 天气晴朗, 气温高而降雨少, 太阳辐射相对较高, 有利于 O_3 生成^[19]; 而盛夏气温最高, 但多阴雨天气, 从而削弱太阳辐射, 降低 O_3 的生成. 夏季 O_3 日均值和 $\text{O}_{3,1\text{h max}}$ 平均值与 2008 华北区域夏秋季节污染物浓度水平相当^[10], 而低于北京观测结果^[20]. 观测期间 $\text{O}_{3,1\text{h max}}$ 超过国家二级标准 7 d, 超标主要出现在夏季. 大气氧化性 ($\text{O}_x = \text{NO}_2 + \text{O}_3$), 也存在着明显的季节变化, 夏季 O_x 明显高于冬季. 冬季燃煤采暖导致大气中 NO_2 浓度增加且变化较大, 而 O_3 在冬季达到最低, 该季节 O_x 的变化主

要受 NO_2 浓度变化影响; 其他季节 NO_2 浓度长期变化不明显, 秦皇岛 O_x 的变化主要由 O_3 的变化决定.

如图 3 所示, 将中国环境监测总站 (CNEMC) 公布的秦皇岛 API 指数转化为 PM_{10} 浓度值, 与本研究观测期间的数值进行比对发现, 实验数据与 ENEMC 的观测数据有明显的相关性 ($n = 290, P = 0.01, r = 0.84$), 反映了本研究监测站点观测结果的变化趋势与 CNEMC 整体变化趋势具有较好的一致性, 但在绝对浓度上有些差别, 本研究 PM_{10} 平均浓度分别是环保局的 1.8 倍, 其中供暖季节的差异明显高于非供暖季节. 这种差别的可能原因为, 本研究为单点监测, 设立在污染较重的海港区; CNEMC 公布的秦皇岛数据是 5 个观测点的平均值, 代表了秦皇岛市的整体情况, 其监测站点包括了位于相对清洁的山海关区和北戴河区的站点, 表现出多点平均的较低值, 使得 PM_{10} 浓度整体低于本研究观测结果.

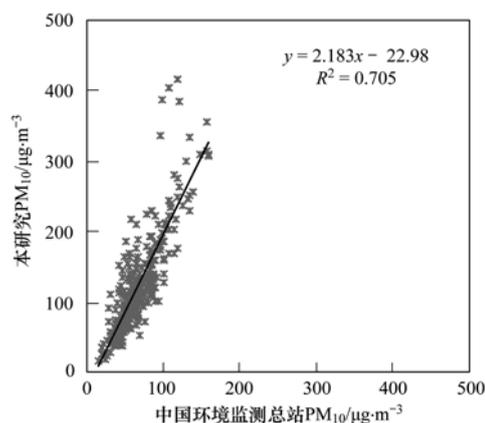


图 3 本研究与中国环境监测总站公布的 PM_{10} 浓度的相关性

Fig. 3 Relation of the PM_{10} concentrations from this study and those of China National Environmental Monitoring Centre

2.2 污染物统计日变化

污染物浓度季节统计日变化见图 4. 总体而言, 污染物日变化有基本一致的规律, NO_x 、 SO_2 和 PM_{10} 均呈现早晚双峰型, O_3 呈典型单峰型, 但同一污染物日变化振幅、峰值大小和出现的时间存在季节差异.

一次污染物 NO 峰值分别出现在 07:00 和 23:00 左右, 最低值出现在 15:00 左右. 夏季为秦皇岛旅游旺季, 外来人员增多且早上活动时间提前, 造成由城市交通排放形成的第一个峰值出现在 06:00, 峰值为 $37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 春秋季节旅游人员减少, NO 早高峰主要由当地机动车排放造成, 峰值出现在 07:00 左右, 峰值浓度分别为 $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 冬

季气温最低,受采暖和人为活动时间推后的影响,早高峰出现在 08:00,且峰值浓度($49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)明显高于其他季节.在白天 13:00~16:00,由于较强湍流混合和较高边界层高度,以及 NO 向 NO_2 的化学反应转化和 O_3 光化学反应消耗,NO 浓度往往出现低值.夜间近地面稳定层形成,虽然下班高峰加大 NO 排放,但由于与白天累积的 O_3 进行光化学反应,NO 未出现明显晚高峰,而呈小幅度缓慢累积至 23:00 左右达到峰值;NO 整晚一直维持相对较高的浓度状态,直到第 2 d 早上达到峰值.冬季夜间加大采暖力度,使得 NO 快速累积,夜间峰值明显高于其他季节.受混合层高度、光化学反应的季节变化以及采暖排放的影响,冬季($36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和夏季($32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的日变化振幅大于春季($18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和秋季($21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); NO_2 日变化形式与 NO 相似,也呈

双峰型变化,在太阳辐射和大气氧化剂作用下,NO 发生光化学反应转化为 NO_2 ,夜间 NO 的转化率降低, NO_2 的光解反应停滞,同时 NO 与 O_3 反应产生 NO_2 ,以上因素共同作用使得 NO_2 在夜间达到高值.与 NO 不同的是, NO_2 峰值季节变化不明显,仅在采暖影响下,冬季峰值($57 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)稍高于其他季节($50\sim 53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),此外, NO_2 日变化幅度季节差异较小($18\sim 27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),这主要是与二者的光化学反应的季节变化相关^[15],同时反映了 NO_x 的日变化主要由 NO 主导.

SO_2 、 PM_{10} 与 NO_x 统计日变化形式基本相似,峰值分别出现在 08:00 和 23:00 左右,最低值分别出现在 18:00 和 15:00 左右,这与交通高峰以及大气扩散条件日变化基本一致,采暖期还受燃煤排放的影响.早高峰后,大气湍流旺盛,水平输送和垂直扩

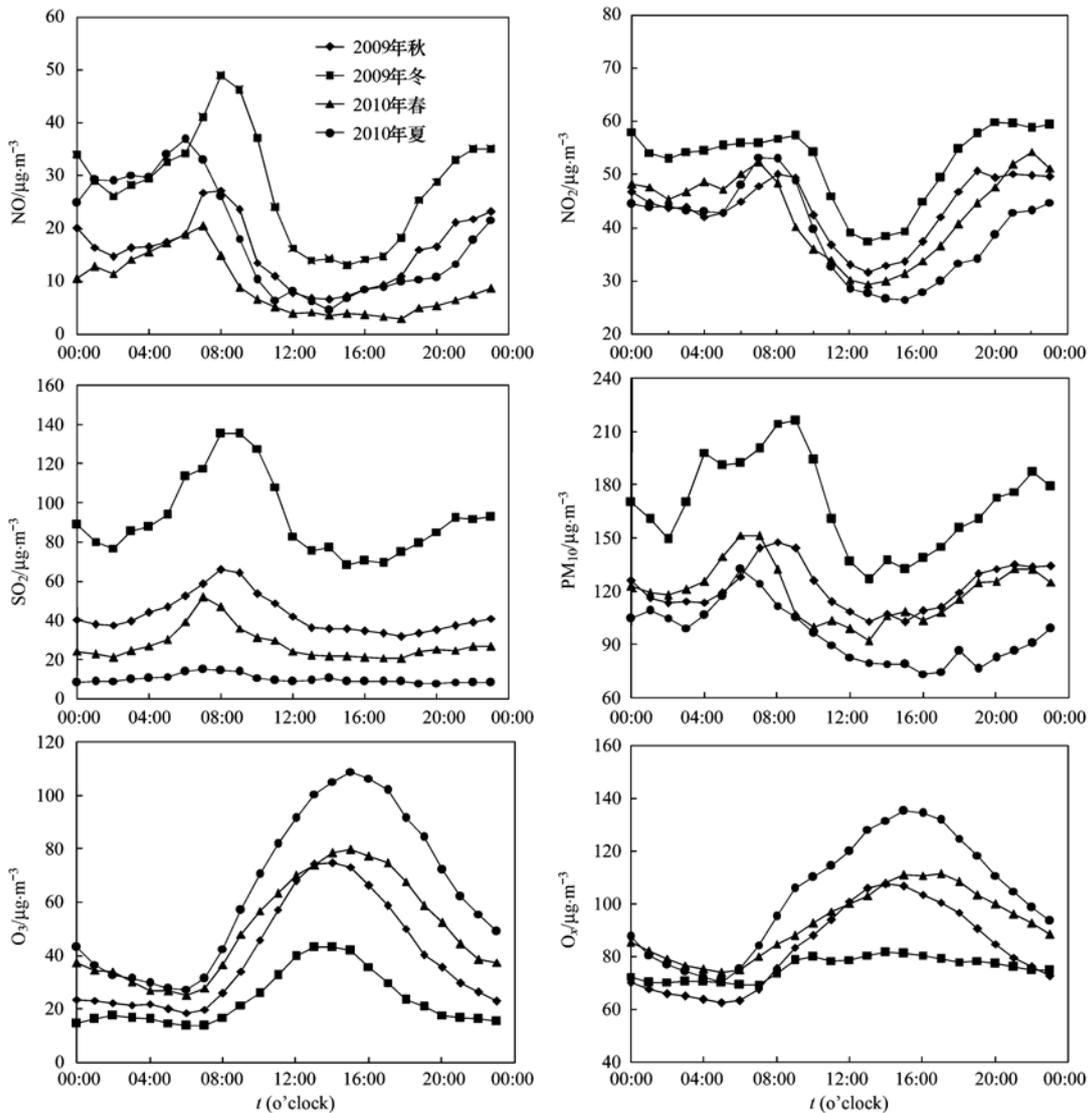


图 4 污染物浓度日变化趋势

Fig. 4 Diurnal cycles of atmospheric pollutants

散对污染物扩散能力增强,同时该时段温度升高,提高了光化学反应强度、 NO_x 向硝酸盐和 SO_2 向硫酸盐的转化^[29],使得污染物浓度逐渐降低,在午后浓度达到最低值,之后气温开始下降,大气相对稳定而不利于污染物稀释,在夜间形成第二个浓度累积的峰值。 SO_2 春夏秋冬四季的日较差分别为 31、7、34 和 $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。夏季 SO_2 排放源较小,除了附近海港排放的输送,机动车尾气是 SO_2 的主要来源,而当前机动车用油进行脱硫处理,这导致夏季 SO_2 峰值浓度和日较差明显低于其他季节;春季和秋季因有 1 个月为采暖期, SO_2 日较差值近似并与冬夏季存在较大差异,这表明采暖是秦皇岛 SO_2 污染最重要的贡献因素。同样受采暖影响, PM_{10} 冬季日较差 ($89 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 日较差明显高于其他季节 ($45 \sim 60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。

O_3 是典型的光化学反应的产物,日变化形式为典型的单峰型。在日出前,大气中的 O_3 与夜间累积的 NO 反应,浓度缓慢下降,并在 06:00 左右出现最低值,日出后,太阳辐射强度增加导致 O_3 的浓度迅速升高,在午后阳光强烈的 13:00 ~ 15:00 均维持在 $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上的高值,峰值出现在 15:00 左右,然后在滴定作用和干沉降影响下^[30],一直缓慢下降至次日的最低值。在 O_3 最大值出现时,对应 NO_x 出现最低值,这与局地光化学反应生成的 O_3 相关。受太阳辐射强度的季节差异影响,春夏季的峰值较秋冬季晚约 1 h。夏季 O_3 日变化峰值和振幅最大,分别为 $109 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $81 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,冬季最小,分别为 $43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,这主要是夏季的气象条件有利于 O_3 的生成,随着温度降低, O_3 生成率降低,在冬季达到最低。由于 NO_2 日变化季节差异相对较小, O_x 日变化主要受 O_3 的控制,其日变化形式、振幅和峰值出现的时间与 O_3 基本一致。

2.3 污染物来源分析

以上分析可以看出,各污染物浓度具有明显的季节变化规律。在京津冀经济圈中,秦皇岛污染相对较轻,其污染物浓度水平介于污染较重的唐山、石家庄、北京地区和华北区域本底站兴隆之间。为追溯秦皇岛污染物可能的源区,利用 HYSPLIT-4 轨迹模型结合聚类分析法^[31],按季节对秦皇岛气团的主要来向进行分析(48 h 的后向轨迹,起始高度为 100 m)。如图 5 中所示,将到达秦皇岛市近地面的气团分为 5 类,并对各类气团中 NO_x 、 O_3 、 SO_2 和 PM_{10} 的平均浓度进行了统计,从中可以看出,秦皇岛主要受偏北陆风和偏南海风交替控制;随季节变

化,不同来向气团的污染物有较大差异,其中对 NO_x 、 PM_{10} 和冬季 SO_2 的影响非常明显。

2009 年秋季[图 5(a)],秦皇岛主要受陆风控制,约有 68% 气团来自于秦皇岛西北方向,偏南气团频率仅为 32%。第 II 类气团来自秦皇岛西偏北方向,为近距离传输气团,出现频率为 24%;第 IV 类气团与第 II 类气团来自相同方向,起于蒙古,为高空长距离传输气团(频率为 11%),这 2 类气团途经河北北部和北京北部,最后经污染严重的唐山市北侧,对秦皇岛大气污染物叠加累积有重要的贡献作用,导致秦皇岛 NO_x 、 SO_2 和 PM_{10} 比平均值分别上升了 34%、35% 和 26%;所占比重最大的第 I 类气团,出现频率为 32%,该气团起于山东中北部,途经渤海湾和唐山东侧到达秦皇岛,该气团携带环渤海湾工业区和海港排放的高浓度颗粒物,使得 PM_{10} 浓度相对于平均值升高了 17%。来自偏北方向的内陆快速传输的第 III 类和第 V 类气团出现频率分别为 23% 和 10%,该 2 类气团分别途经内蒙古、辽宁西南部地区和秦皇岛郊区,对秦皇岛地区大气污染物的清除有显著作用。

2009 年冬季[图 5(b)],偏北方向气团比重达到最大(79%),而偏南方向气团比重降低为 21%,此时强劲偏北气流占主导作用。北方冬季燃煤取暖排放高浓度的 SO_2 和 PM_{10} ^[22],导致区域大气污染明显加剧,使得各方向气团中污染物浓度均有升高。来自西北部的高空传输气团的第 I 类气团,出现的频率为 21%,主要途经河北东北部地区,与秋季同方向气团作用类似,对秦皇岛大气污染有重要贡献作用, SO_2 和 PM_{10} 比平均值上升了 24% 和 20%。来自西南方向的第 II 类低空短距离传输气团,途经山东半岛和渤海湾沿海地区,受环渤海工业区污染物输送和当地海港排放双重影响,秦皇岛地区 NO_x 、 SO_2 和 PM_{10} 平均值高达 (110 ± 51)、(104 ± 89) 和 (218 ± 99) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,分别上升了 38%、13% 和 29%。第 I 类和第 II 类气团导致秦皇岛 NO_x 、 SO_2 和 PM_{10} 分别飙升至 (100 ± 49)、(110 ± 84) 和 (215 ± 108) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。来自东北方向的第 III 类气团,出现频率为 22%,对秦皇岛贡献作用不明显;冬季来自偏北方向高空的第 IV 类和第 V 类强劲气流,能够快速清除污染物,且本身携带污染物浓度较低,对秦皇岛污染物有一定清除作用;但北方地区气候干旱,植被覆盖率低,容易引起沙尘,导致第 IV 类气团中 PM_{10} 平均浓度高达 (163 ± 279) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2010 年的春季[图 5(c)],偏北气团比重降低,

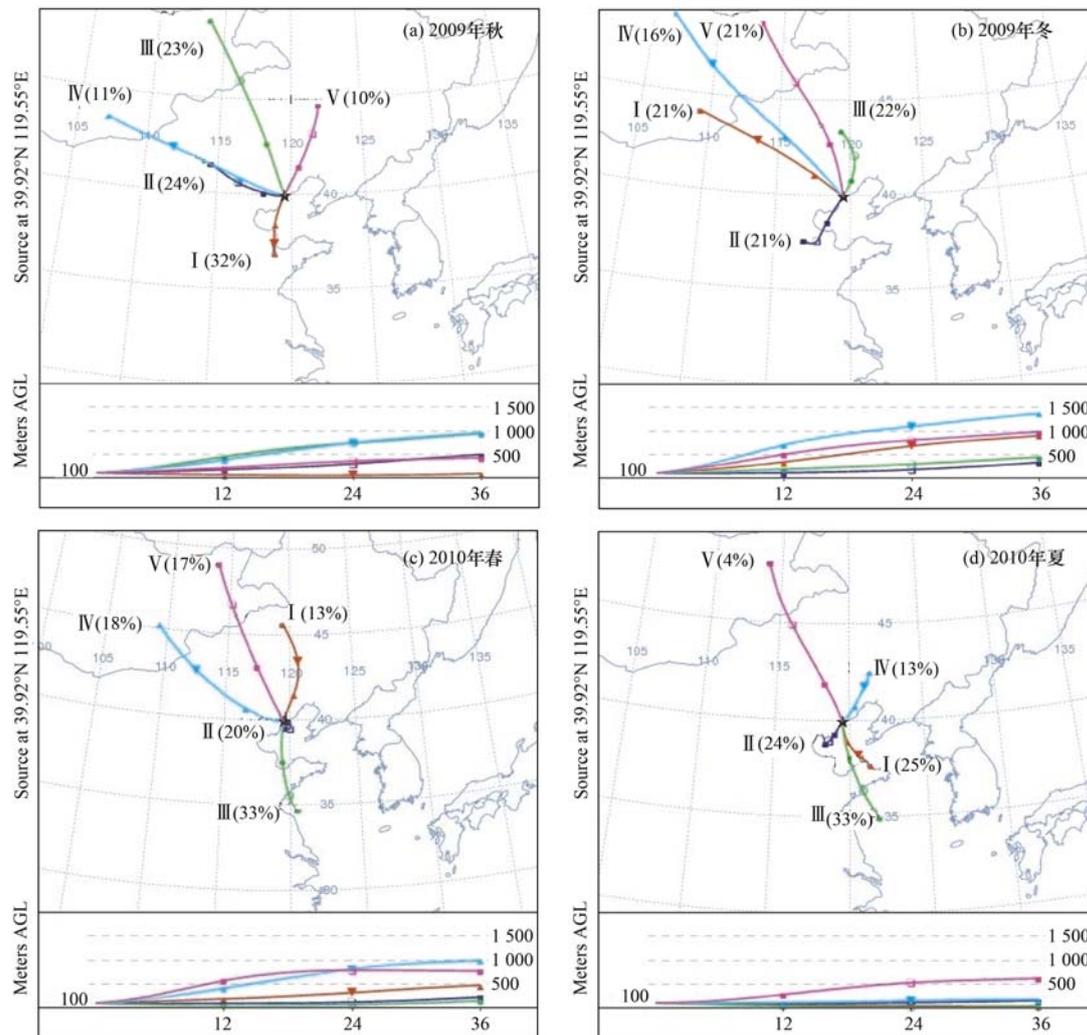


图5 观测期间秦皇岛污染物来源后向轨迹聚类

Fig. 5 Air mass backward trajectories for Qinhuangdao during the observation period

偏南气团比重增加至 33%, 并出现了近海气团. 春季秦皇岛污染物浓度明显降低, 各类气团间的浓度差异变小. 来自偏北的第 IV 和第 V 类气团出现频率降低, 但对秦皇岛污染未出现明显的贡献作用, 污染物浓度稍低于平均水平, 其中第 V 类气团影响的 O_3 浓度最高, 原因是该类气团 O_3 高值主要出现于 5 月, 这与该月份高温少雨等气象条件有关. 比重最大的南方第 III 类气团出现频率为 33%, 该气团起于黄海, 途经山东半岛和渤海湾后到达秦皇岛, 该气团控制下, 秦皇岛各污染物浓度与春季平均水平相近. 由于东北地区采暖期较长, 途经辽宁西南部的第 I 类气团中 SO_2 和 PM_{10} 高于平均值. 近海区的第 II 类低空气团 (频率为 20%) 回旋于海港和近海区域, 该气团控制下, 秦皇岛 NO_x 和 PM_{10} 浓度达到最高, 分别上升了 23% 和 15%.

2010 年的夏季 [图 5(d)] 以低空气团为主, 偏

南气团占据优势 (总频率为 83%), 这是夏季海风的主要特征, 此时来自北方内陆气团所占比重仅有 17%. 比春季同方向气团相比, 夏季该方向的第 III 类气团出现频率为 24%, 对秦皇岛污染具有明显的清除作用, 分别清除了约 17% 的 NO_x 和 10% 的 PM_{10} . 西北方向的第 V 类气团携带的沙尘和来自西南方向的第 II 类气团携带的环渤海工业区当地海港排放的颗粒物, 均导致秦皇岛 PM_{10} 浓度显著增加, 分别上升了 36% 和 19%. 来自海洋的第 I 类暖湿气流和东北方向的第 IV 类气团出现的频率分别为 25% 和 13%, 该 2 类气团对秦皇岛 NO_x 污染有一定的贡献作用. 在偏南方向的气团影响下, 秦皇岛 O_3 浓度高于偏北气团, 这可能是京津冀和环渤海工业区排放的 NO_x 光解生成高浓度 O_3 , 传输并累积于近海上空, 后经偏南气团传输携带至秦皇岛, 其具体成因还需进一步进行探讨.

对引起秦皇岛 NO_x 、 SO_2 和 PM_{10} 污染加重的源区贡献进行统计分析,京津冀、环渤海工业区气团输送和当地海港区高排放叠加可导致秦皇岛 NO_x 、 SO_2 和 PM_{10} 污染物浓度明显增加,其三者平

均浓度分别上升 17%、27% 和 12%; 途经渤海湾工业区和海港的偏南气团还可造成秦皇岛 O_3 污染加重,使得由该气团导致的污染超标占 70% 以上.

表 2 不同季节各类气团 NO_x 、 SO_2 和 PM_{10} 的平均浓度¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Average concentrations of NO_x , SO_2 and PM_{10} under in masses reached Qinhuangdao in different seasons/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

季节	A	B	NO_x	O_3	SO_2	PM_{10}	季节	A	B	NO_x	O_3	SO_2	PM_{10}
秋季	I	32	55 ± 42	58 ± 43	30 ± 38	141 ± 79	冬季	I	21	89 ± 52	20 ± 17	105 ± 75	187 ± 118
	II	24	66 ± 44	39 ± 34	50 ± 44	146 ± 89		II	21	110 ± 51	11 ± 9	104 ± 89	218 ± 99
	III	23	45 ± 26	30 ± 22	35 ± 33	69 ± 45		III	22	81 ± 40	22 ± 15	95 ± 55	151 ± 86
	IV	11	92 ± 55	22 ± 21	83 ± 60	160 ± 106		IV	16	53 ± 32	35 ± 18	64 ± 47	163 ± 279
	V	10	42 ± 17	29 ± 19	29 ± 25	65 ± 37		V	21	63 ± 29	29 ± 18	83 ± 42	121 ± 71
春季	I	13	48 ± 29	50 ± 28	33 ± 21	121 ± 104	夏季	I	25	60 ± 35	66 ± 40	12 ± 9	94 ± 56
	II	20	64 ± 32	43 ± 31	31 ± 26	136 ± 83		II	24	65 ± 41	65 ± 27	13 ± 13	113 ± 48
	III	33	56 ± 22	40 ± 24	24 ± 19	112 ± 78		III	33	48 ± 32	66 ± 44	8 ± 7	86 ± 53
	IV	18	43 ± 25	47 ± 25	26 ± 21	113 ± 89		IV	13	65 ± 39	51 ± 41	8 ± 6	98 ± 49
	V	17	51 ± 27	60 ± 38	24 ± 22	113 ± 69		V	4	68 ± 27	54 ± 41	7 ± 4	129 ± 61

1) A 为气团类别; B 为气团比重(%)

3 结论

(1) 秦皇岛地区可吸入颗粒物 PM_{10} 污染较为严重,相对国家二级标准年超标率高达 28%. 冬季采暖期 NO_x 和 PM_{10} 浓度比非采暖季上升 50% 以上,而 SO_2 浓度接近非采暖季节的 5 倍;夏季上述污染物浓度值较低,但伴有短期 O_3 超标.

(2) 典型污染物 NO_x 、 SO_2 和 PM_{10} 浓度季节统计日变化均呈早晚双峰型. 受采暖和交通高峰影响, SO_2 和 PM_{10} 冬季日均浓度和日较差均高于其他季节;受旅游高峰的影响,秦皇岛夏季 NO_x 浓度日变化幅度较大,并且早高峰出现时间明显高于其他季节,而 O_3 污染在午后阳光强烈的 13:00 ~ 17:00 均维持在 $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上的高值,并控制着 O_x 的日变化形式.

(3) 京津冀、环渤海工业区气团输送和当地海港区高排放叠加可导致秦皇岛 NO_x 、 SO_2 和 PM_{10} 污染物积累. 北方内陆干洁气团和南方海洋气团有利于污染物扩散和清除.

致谢:感谢 CERN 大气分中心仪器组和中国环境管理干部学院观测站工作人员对观测站仪器的日常管理和长期维护.

参考文献:

[1] Wei F, Tang E, Wu G, *et al.* Ambient concentrations and elemental composition of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ in four Chinese cities [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(23): 4188-4193.

[2] Kampa M, Castanas E. Human health effects of air pollution [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **151**(2): 362-367.

[3] Westerdahl D, Wang X, Pan X C, *et al.* Characterization of on-road vehicle emission factors and micro environmental air quality in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **43**(3): 697-705.

[4] Chan C K, Yao X. Air pollution in mega cities in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(1): 1-42.

[5] Zhang Y H, Hu M, Zhong L J, *et al.* Regional integrated experiments on air quality over pearl river delta 2004 (PRIDE-PRD2004): Overview [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6157-6173.

[6] 贺克斌, 贾英韬, 马永亮, 等. 北京大气颗粒物污染的区域性本质 [J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(3): 482-487.

[7] 王晓元, 辛金元, 王跃思, 等. 唐山夏秋季大气质量观测与分析 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(4): 877-885.

[8] 吴丹, 辛金元, 孙扬, 等. 2008 年奥运期间华北区域大气污染物本底浓度变化与分析 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(5): 1130-1138.

[9] 杜吴鹏, 王跃思, 宋涛, 等. 夏秋季石家庄大气污染变化特征观测研究 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(7): 1409-1416.

[10] Xin J Y, Wang Y S, Tang G Q, *et al.* Variability and reduction of atmospheric pollutants in Beijing and its surrounding area during the Beijing 2008 Olympic Games [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, **55**(18): 1937-1944.

[11] 孙志强, 吉东生, 宋涛, 等. 奥运时段北京及近周边区域空气污染观测与对比分析 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(12): 2852-2859.

[12] 张宝贵, 孙丽华. 秦皇岛市空气污染与气象要素的关系 [J]. *气象与环境学报*, 2009, **25**(4): 43-47.

[13] 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.

[14] 世界卫生组织. 关于颗粒物、臭氧、二氧化氮和二氧化硫的空气质量准则 [M]. (2005 年全球更新版), 瑞士, 2005.

[15] Mazzeo N A, Venegas L E, Choren H. Analysis of NO , NO_2 ,

- O₃ and NO_x concentrations measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(17): 3055-3068.
- [16] Derwent R G, Middleton D R, Field R A, *et al.* Analysis and interpretation of air quality data from an urban roadside location in central London over the period from July 1991 to July 1992 [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(8): 923-946.
- [17] Dan J, Isaac B, Lyatt J, *et al.* Long-range transport of Siberian biomass burning emissions and impact on surface ozone in western North America [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, **31**(16), doi: 10.1029/2006JD007176.
- [18] 田贺忠, 郝吉明, 陆永琪, 等. 中国生物质燃烧排放 SO₂、NO_x 量的估算[J]. *环境科学学报*, 2002, **22**(2): 204-208.
- [19] 粮小洛, 曹国良, 黄学敏. 中国区域氮氧化物排放清单[J]. *环境与可持续发展*, 2008, (6): 19-22.
- [20] 安俊琳, 王跃思, 李昕, 等. 北京大气中 NO、NO₂ 和 O₃ 浓度变化的相关性分析[J]. *环境科学*, 2007, **28**(4): 706-711.
- [21] 孙根年, 吴晓娟, 周立花. 西安大气 SO₂/NO_x 污染时空变化的分析[J]. *干旱区资源与环境*, 2006, **20**(5): 99-103.
- [22] 周瑞, 辛金元, 邢立亭, 等. 唐山工业新区冬季采暖期大气污染变化特征研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(7): 1874-1880.
- [23] Wang H X, Zhou L J, Tang X Y. Ozone concentrations in rural regions of the Yangtze Delta in China[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006, **54**(3): 255-265.
- [24] 宋艳玲, 郑水红, 柳燕菊, 等. 2000 ~ 2002 年北京市城市大气污染特征分析[J]. *应用气象学报*, 2005, **16**(S1): 116-122.
- [25] 王莉莉, 王跃思, 吉东生, 等. 天津滨海新区秋冬季大气污染特征分析[J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(7): 1077-1086.
- [26] 吉东生, 王跃思, 孙扬, 等. 北京大气中 SO₂ 浓度变化特征[J]. *气候与环境研究*, 2009, **14**(1): 69-76.
- [27] Sun Y, Wang Y S, Zhang C C. Measurement of the vertical profile of atmospheric SO₂ during the heating period in Beijing on days of high air pollution[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(2): 468-472.
- [28] Sillman S, He D Y. Some theoretical results concerning O₃-NO_x-VOC chemistry and NO_x-VOC indicators [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, **107**(D22), doi: 10.1029/2001JD001123.
- [29] Meng Z Y, Xu X B, Wang T, *et al.* Ambient sulfur dioxide, nitrogen dioxide, and ammonia at ten background and rural sites in China during 2007- 2008 [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(21-22): 2625-2631.
- [30] 马志强, 王跃思, 孙扬, 等. 北京市与香河县大气臭氧及氮氧化合物的变化特征[J]. *环境化学*, 2007, **26**(6): 832-837.
- [31] Draxler R R, Rolph G D. HYSPLIT-hybrid single particle lagrangian integrated trajectory model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) [EB/OL]. Silver Spring, MD: NOAA Air Resources Laboratory, 2003.

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Hui-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, CAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Hui-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrain the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Posphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototaxial Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHANG Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《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)

2013年6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 15, 2013

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. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. 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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行