

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第9期

Vol.36 No.9

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长江三角洲 PM_{2.5} 质量浓度遥感估算与时空分布特征 徐建辉, 江洪 (3119)

宁波市 PM_{2.5} 中碳组分的时空分布特征和二次有机碳估算 杜博涵, 黄晓锋, 何凌燕, 胡敏, 王川, 任宇超, 应红梅, 周军, 汪伟峰, 许丹丹 (3128)

青岛大气中酸碱气体及 PM_{2.5} 中水溶性离子的浓度特征和气粒平衡关系 周佳佳, 石金辉, 李丽平, 姚小红, 高会旺 (3135)

北京雾霾天大气颗粒物中微生物气溶胶的浓度及粒谱特征 胡凌飞, 张柯, 王洪宝, 李娜, 王洁, 杨文慧, 殷喆, 焦周光, 温占波, 李劲松 (3144)

2015 年春节北京市空气质量分析 程念亮, 陈添, 张大伟, 李云婷, 孙峰, 魏强, 刘嘉林, 刘保献, 孙瑞雯 (3150)

上海市大气挥发性有机化学消耗与臭氧生成的关系 王红丽 (3159)

生物滴滤塔净化氯代烃混合废气的研究 陈东之, 缪孝平, 欧阳杜娟, 叶杰旭, 陈建孟 (3168)

一种基于 GOCI 数据的叶绿素 a 浓度三波段估算模型 郭宇龙, 李云梅, 李渊, 吕恒, 刘闯, 王旭东, 张思敏 (3175)

巢湖溶解性有机物时空分布规律及其影响因素 叶琳琳, 吴晓东, 刘波, 闫德智, 张攻琪, 周阳 (3186)

河北洺河溶解性有机物光谱学特性 虞敏达, 张慧, 何小松, 檀文炳, 张媛, 马丽娜, 席北斗, 党秋玲, 高如泰 (3194)

东山岛地下水“三氮”空间分布特征 吴海燕, 傅世锋, 蔡晓琼, 汤坤贤, 曹超, 陈庆辉, 梁修雨 (3203)

重庆典型岩溶区地下河中溶解态正构烷烃、脂肪酸来源、迁移及转化 梁作兵, 孙玉川, 王尊波, 师阳, 江泽利, 张媚, 谢正兰, 廖昱 (3212)

硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及 δ¹³C_{DIC} 的影响 黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 张连凯, 苏春田 (3220)

阆中市思依镇水化学特征及其成因分析 张艳, 吴勇, 杨军, 孙厚云 (3230)

东南沿海河流-水库系统藻类生长营养盐限制季节变动 陈聪聪, 饶拉, 黄金良, 白敏冬 (3238)

水体氮磷营养盐水平与氯霉素浓度复合水体对苦草的生理生化影响 胡珍珍, 崔益斌, 李梅, 余静 (3248)

溶藻活性物质对棕囊藻溶藻及其脂肪酸影响的模拟 杨秋婵, 赵玲, 尹平河, 谭烁, 舒万姣, 侯少玲 (3255)

坡岸截留强化处理设施在不同运行条件下对农业面源污染物去除效果 李怀正, 陈珂莉, 危忠, 王卫刚 (3262)

典型材料屋面积尘重金属形态分布与风险评估 李敦柱, 管运涛, 刘安, 李思远 (3269)

南水北调丹江口水库水氯(胺)化消毒副产物产生特性与消毒工艺对比 张民盛, 徐斌, 张天阳, 程拓, 夏圣骥, 楚文海 (3278)

臭氧-混凝交互作用对混凝效果的影响 刘海龙, 郭雪峰, 王敏慧, 焦茹媛, 石健 (3285)

含溴水臭氧化过程阴离子对溴酸盐生成的影响 吴悦, 吴纯德, 刘吕刚, 袁博杰 (3292)

厌氧环境雌黄溶解产物形态的 XAS 研究 王莹, 许丽英, 王少锋, 肖翻, 贾永锋 (3298)

印染及染料行业废水生物处理系统中的 AOX 污染研究 申洋洋, 刘锐, 徐灿灿, 舒小铭, 许江军, 兰亚琼, 陈吕军 (3304)

螺旋霉素制药废水处理过程中耐药菌和抗性基因的转归特征 覃彩霞, 佟娟, 申佩弘, 魏源送 (3311)

两种膜生物反应器处理养猪沼液的比较研究 税勇, 川岸朋树, 宋小燕, 刘锐, 陈吕军 (3319)

农村污水膜生物反应器系统中微生物群落解析 孔晓, 崔丙健, 金德才, 吴尚华, 杨波, 邓晔, 庄国强, 庄绪亮 (3329)

四区一体反应器冬季启动脱氮特性及硝化菌群结构分析 张岩, 孙凤侠, 谢杭冀, 陈敬, 睦稀, 甘志明, 王修平, 史扬 (3339)

从亚硝酸还原厌氧氨氧化转变为硫酸盐型厌氧氨氧化 刘正川, 袁林江, 周国标, 李晶 (3345)

提高有机负荷对好氧颗粒污泥形成与稳定过程的影响 刘小鹏, 王建芳, 钱飞跃, 王琰, 陈重军, 沈耀 (3352)

常规施肥条件下农田不同途径氮素损失的原位研究, 以长江中下游地区夏玉米季为例 桑蒙蒙, 范会, 姜珊珊, 蒋静艳 (3358)

水氮组合模式对双季稻甲烷和氧化亚氮排放的影响 傅志强, 龙攀, 刘依依, 钟娟, 龙文飞 (3365)

厌氧条件下砂壤水稻土 N₂、N₂O、NO、CO₂ 和 CH₄ 排放特征 曹娜, 王睿, 廖婷婷, 陈诺, 郑循华, 姚志生, 张海, Klaus Butterbach-Bahl (3373)

黄土丘陵区不同有机碳背景下侵蚀坡面土壤呼吸特征 陈盖, 许明祥, 张亚锋, 王超华, 樊会敏, 王闪闪 (3383)

生物炭添加对半干旱地区土壤温室气体排放的影响 郭艳亮, 王丹丹, 郑纪勇, 赵世伟, 张兴昌 (3393)

宁夏山区林地土壤原位矿化过程中碳氮转化耦合特征 倪银霞, 黄懿梅, 牛丹, 赵彤, 闫浩, 蒋跃利 (3401)

石漠化山地植被恢复过程土壤团聚体氮分布及与氮素矿化关系研究 胡宁, 马志敏, 蓝家程, 伍宇春, 陈高起, 傅瓦利, 文志林, 王文净 (3411)

江汉平原农田土壤有机碳分布与变化特点: 以潜江市为例 王玉竹, 肖和艾, 周萍, 童成立, 葛体达, 曾冠军, 吴金水 (3422)

缙云山不同土地利用方式下土壤团聚体中活性有机碳分布特征 李睿, 江长胜, 郝庆菊 (3429)

西北典型工矿型城市街道尘埃重金属污染的环境磁学响应 聂燕, 王新, 王博, 许淑婧, 高福元, 余晔, 夏敦胜, 夏听鸣 (3438)

电镀厂周边环境重金属分布特征及人体健康暴露风险评估 郭鹏然, 雷永乾, 周巧丽, 王畅, 潘佳钊 (3447)

典型电力电容器污染土壤中多氯联苯水平及特性 刘洁, 李晓东, 赵中华, 祁志福, 陈彤, 严建华 (3457)

紫色土对硫丹的吸附与解吸特征 赵炎, 郑国灿, 朱恒, 张进忠, 朱秀英, 胡淑春, 吴娅林 (3464)

紫茉莉对石油污染盐碱土壤微生物群落与石油烃降解的影响 焦海华, 崔丙健, 吴尚华, 白志辉, 黄占斌 (3471)

4 株外生菌根真菌对 Al³⁺ 吸收与吸附的研究 王明霞, 袁玲, 黄建国, 周志峰 (3479)

长春市郊区蔬菜有机磷农药残留与健康风险评价 于锐, 刘景双, 王其存, 刘强, 王洋 (3486)

北京市北神树生活垃圾填埋场产甲烷菌的群落结构和演替规律 宋立娜, 王磊, 夏孟婧, 苏月, 李振山 (3493)

城市分散式粪便颗粒化有机肥用作叶菜肥的肥力及环境影响 吕文洲, 乔宇祥, 余宁, 史荣华, 王光明 (3501)

V₂O₅-WO₃/TiO₂ 催化剂与活性炭混合降解气相二噁英 任咏, 纪莎莎, 俞明峰, 李晓东, 严建华 (3508)

基于出行服务的纯电动公交车节能减排效益分析 林晓丹, 田良, 吕彬, 杨建新 (3515)

我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨 江梅, 邹兰, 李晓倩, 车飞, 赵国华, 李刚, 张国宁 (3522)

异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响 司友斌, 王娟 (3533)

《环境科学》征订启事 (3297) 《环境科学》征稿简则 (3303) 信息 (3127, 3202, 3277, 3318)

青岛大气中酸碱气体及 PM_{2.5} 中水溶性离子的浓度特征和气粒平衡关系

周佳佳¹, 石金辉^{1,2*}, 李丽平¹, 姚小红^{1,2}, 高会旺^{1,2}

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 2012年11~12月在青岛采集58套denuder和PM_{2.5}样品,分析了其中酸碱气体及相应的颗粒态组分浓度,探讨了它们的浓度特征和气粒平衡关系. 青岛大气中HNO₃、HNO₂、HCl、SO₂和NH₃平均浓度分别为1.36、1.64、1.46、27.58和2.95 μg·m⁻³. PM_{2.5}中NO₃⁻、NO₂⁻、Cl⁻、SO₄²⁻和NH₄⁺浓度分别为6.49、0.12、1.95、9.36和6.04 μg·m⁻³. 霾天大气中酸碱气体浓度较之晴天时的增幅明显低于PM_{2.5}中相应离子浓度的增幅;雾天时,除HNO₂外其他气体浓度均低于晴天,但PM_{2.5}中相应离子浓度较之晴天时均有明显增加. 采样期间青岛大气为富氨环境,PM_{2.5}中NH₄⁺主要以(NH₄)₂SO₄的形式存在,NO₃⁻生成主要受HNO₃的限制. 利用ISORROPIA II模型探讨了青岛PM_{2.5}中二次离子的控制因子,通过敏感性实验发现NH₄⁺对总NH₃(TNH₃)变化响应不敏感,但对总H₂SO₄(TSO₄)和总HNO₃(TNO₃)变化响应敏感;NO₃⁻和SO₄²⁻则分别仅对TNO₃和TSO₄变化响应敏感,这暗示了减少TNO₃和TSO₄而不是TNH₃的排放对降低青岛大气中PM_{2.5}浓度更有效.

关键词: 酸性气体; 氨气; 水溶性无机离子; PM_{2.5}; 气粒平衡; ISORROPIA II模型

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)09-3135-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.09.003

Concentrations of Acidic Gases, Ammonia and Related Water-Soluble Ions in PM_{2.5} and Gas-Particle Partitioning in Qingdao

ZHOU Jia-jia¹, SHI Jin-hui^{1,2*}, LI Li-ping¹, YAO Xiao-hong^{1,2}, GAO Hui-wang^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Fifty-eight samples were collected in Qingdao from November to December 2012 using a PM_{2.5} sampler. Concentrations of acidic gases, ammonia and their partner ions in PM_{2.5} were determined, and the correlation between concentrations and the gas-particle partitioning were analyzed. The averaged concentrations of HNO₃, HNO₂, HCl, SO₂ and NH₃ in atmosphere samples of Qingdao were 1.36, 1.64, 1.46, 27.58 and 2.95 μg·m⁻³, respectively, for the concentrations of NO₃⁻, NO₂⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺ in PM_{2.5} were 6.49, 0.12, 1.95, 9.36 and 6.04 μg·m⁻³, respectively. When the measurements made in haze days, compared to those made in clear days, the concentration of these ions in PM_{2.5} increased more than those of acidic gases and ammonia; In foggy days, the concentrations of gases were lower than those in clear days except HNO₂, while the reverse was true for the concentrations of all particulate species in PM_{2.5}. During whole study period, the NH₃ level was high and the NH₄⁺ in PM_{2.5} in Qingdao was mainly present as (NH₄)₂SO₄. The analysis results suggested that formation of NO₃⁻ were mainly determined by HNO₃. To further explore the control factors of these species in PM_{2.5}, the thermodynamic equilibrium model of ISORROPIA II was employed. Our sensitivity tests showed that the formation of NH₄⁺ was less sensitive to the change of total NH₃ (TNH₃), but sensitive to the changes of total H₂SO₄ (TSO₄) and total HNO₃ (TNO₃). The formation of NO₃⁻ and SO₄²⁻ was sensitive to the changes of TNO₃ and TSO₄, respectively. Taken together, our findings implied that the reduction of TNO₃ and TSO₄ rather than TNH₃ appears to be more effective in lowering mass concentrations of PM_{2.5} in Qingdao.

Key words: acidic gases; ammonia; water-soluble inorganic ions; PM_{2.5}; gas-particle equilibrium; ISORROPIA II model

HNO₃、HNO₂、HCl和SO₂是大气中重要的酸性气体,HNO₃和HNO₂主要来源于气态污染物NO_x在大气中的光化学反应^[1]. HCl主要来源于煤炭、垃圾和生物质燃烧等的一次排放^[2,3],还可来源于HNO₃气体与海盐气溶胶中NaCl的二次反应^[4]. SO₂主要来源于化石燃料的燃烧,并通过水相或气相氧化反应生成S(VI),因大气中H₂SO₄气体的蒸气压较低,故大部分S(VI)以颗粒态SO₄²⁻的形式存

在^[5,6]. NH₃是大气中含量最多的碱性气体,主要来源于农业施肥、畜牧业以及生物质燃烧的排放^[7].

大气中NH₃与酸性气体发生中和反应生成颗

收稿日期: 2015-02-01; 修订日期: 2015-04-02

基金项目: 国家重大科学研究计划项目(2014CB953701); 国家自然科学基金项目(41176097,41210008)

作者简介: 周佳佳(1991~),女,硕士研究生,主要研究方向为大气环境化学,E-mail: zjj910123@163.com

* 通讯联系人,E-mail: engroup@ouc.edu.cn

粒态 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4NO_2 和 NH_4Cl ^[8], 这种气-粒转化过程形成的二次气溶胶是大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要来源. 大气气溶胶中的化学组分与其气态前体物之间的气-粒平衡关系对区域大气的收支平衡及气体和气溶胶的传输距离有着重要影响^[9]. 但目前有关气溶胶的研究多关注其化学组成的分布特征和来源, 对气溶胶中化学组分和气态前体物之间平衡关系的观测研究相对较少. 本研究通过对 2012 年 11 ~ 12 月在青岛采集的大气样品的分析, 探讨了大气中酸碱气体和 $\text{PM}_{2.5}$ 中相应化学组分的浓度特征和气-粒平衡关系, 并应用 ISORROPIA II 模型评估了 $\text{PM}_{2.5}$ 对前体物排放强度变化的响应程度, 这一工作对深入认识 $\text{PM}_{2.5}$ 的来源以及控制因素具有重要意义.

1 样品采集与分析

1.1 样品采集

采样时间为 2012 年 11 月 1 ~ 14 日和 12 月 6 ~ 20 日, 每天分别在日间 (07:00 ~ 19:00) 和夜间 (19:00 ~ 次日 07:00) 采集 2 套气态和 $\text{PM}_{2.5}$ 样品, 共采集 58 套样品. 采集地点设在中国海洋大学崂山校区内 (36°6'N, 120°19'E), 采样点周围多树木、农田, 仅邻一条交通干道, 人为干扰少. 采样仪器为 Thermo Fisher Scientific ChemComb™ Model 3500 $\text{PM}_{2.5}$ 采样器 (含 denuder), 流量为 $16.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. 样品采用聚四氟乙烯滤膜收集, 滤膜下衬尼龙膜和石英膜用以捕获采集到膜上的气溶胶在持续采样过程中挥发出来的组分, 其中尼龙膜用于捕获 HNO_3 等酸性组分, 柠檬酸处理过的石英膜用于捕获 NH_3 等碱性组分. 酸性和碱性气态样品分别采用预先涂布过 Na_2CO_3 溶液和柠檬酸溶液的 denuder 采集. 采样结束后, 小心取出两个 denuder, 分别准确加入 20.0 mL Milli-Q 水提取吸附在 denuder 上的气体, 提取液转移到洁净的样品瓶中, 3 种采样膜取出后分别放入洁净的膜盒中, 于 -20°C 保存待分析. 采样前后的 denuder 和膜的处理均在 VD-650 超净台 (洁净度: $\geq 0.5 \mu\text{m}$) 中完成^[10]. 采样同期记录气温、相对湿度、风速和风向等气象参数和天气状况 (Micaps 天气图资料).

1.2 样品处理及分析

取样品于一定体积的 Milli-Q 水中, 在 0°C 下超声波萃取, 萃取液经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后保存在洁净的样品瓶中. 解冻后的 denuder 气体样品提取液和 $\text{PM}_{2.5}$ 采样膜萃取液中的阴阳离子采用 ICS-3000

离子色谱仪 (美国戴安公司) 分析. 阳离子分析采用 CS12A 色谱柱, 淋洗液为 $18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲烷磺酸溶液; 阴离子分析采用 AS11-HC 色谱柱, 淋洗液为 NaOH 溶液. 详细的分析方法和质量控制见文献 [10].

本研究的采样方法可以捕获挥发损失的 NH_4NO_3 等组分, 文中 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度分别为聚四氟乙烯滤膜的分析结果与石英膜和尼龙膜分析结果的加和.

1.3 ISORROPIA II 模型

ISORROPIA II 模型可模拟 K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O 气溶胶系统在稳态 (stable) 和亚稳态 (metastable) 下的热力学平衡^[11]. 这里稳态是指气溶胶中的盐在水相中达到饱和时即析出, 而亚稳态是指盐始终处于水相, 而不考虑其饱和和析出. 该模型采用 “forward problem” 和 “reverse problem” 两种模式推算平衡状态下气溶胶中各种离子和气相中酸性气体的浓度. “forward problem” 计算模式以 NH_3 、 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 、 K 、 Ca 、 Na 、 Mg 各组分在气相和气溶胶相中的总浓度, 以及气温和相对湿度为输入参数进行模拟计算, “reverse problem” 计算模式则以各组分在气溶胶相中的浓度为输入参数进行模拟计算. 本文采用 “forward problem” 模式模拟稳态下气溶胶系统的热力学平衡.

2 结果与讨论

2.1 青岛大气中酸碱气体的浓度特征

采样期间, 青岛大气中酸性气体 HNO_3 、 HNO_2 、 HCl 和 SO_2 浓度平均分别为 1.36 、 1.64 、 1.46 和 $27.58 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 碱性气体 NH_3 浓度平均为 $2.95 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (图 1). 与以往青岛的研究结果相比, HNO_3 平均浓度低于 5 月但高于 6 ~ 7 月的结果, HNO_2 浓度高于 5 ~ 7 月的结果, NH_3 浓度则低于 5 ~ 7 月的结果^[10,12]. 与世界其他地区相比 (表 1), 青岛大气中 HNO_3 、 HNO_2 和 NH_3 浓度处于较低水平, HCl 和 SO_2 浓度则处于较高水平. 采样期间 HNO_3 、 HCl 和 SO_2 平均浓度均为日间高于夜间, HNO_2 浓度则为日间低于夜间, NH_3 浓度日间略低于夜间 (图 1). 独立样本检验结果显示, 仅 HNO_3 和 HNO_2 浓度的昼夜差异显著 ($P < 0.05$), HCl 、 SO_2 和 NH_3 浓度的昼夜差异均不显著 ($P > 0.05$). 这些结果与以往的研究基本一致^[1,13~18].

大气中气体和气溶胶的化学组分浓度除与污染

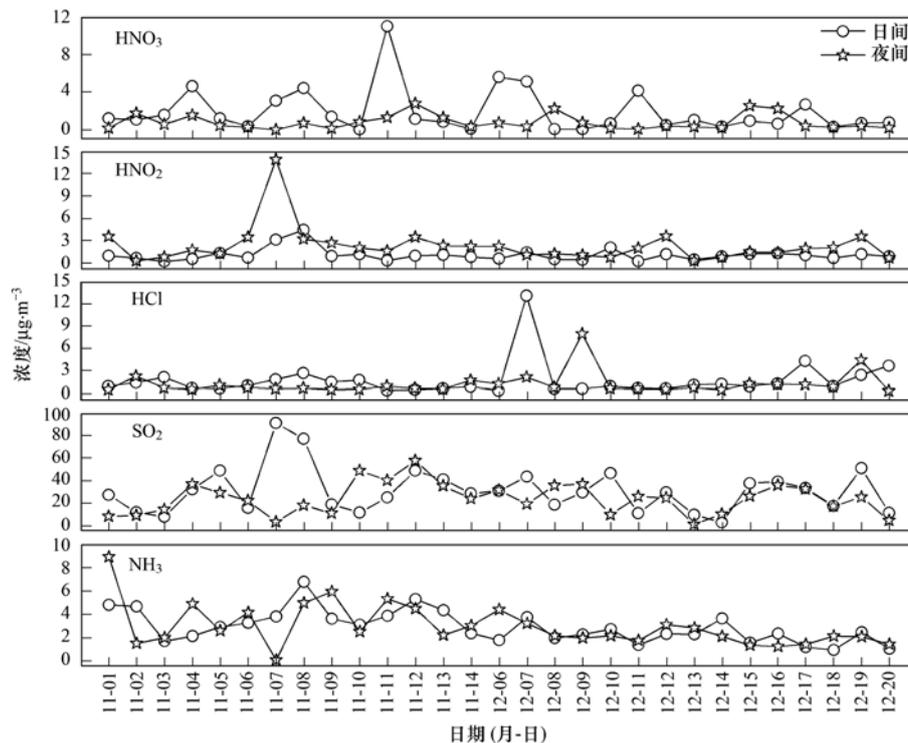


图 1 青岛大气中 HNO₃、HNO₂、HCl、SO₂ 和 NH₃ 的浓度

Fig. 1 Concentrations of gaseous HNO₃, HNO₂, HCl, SO₂ and NH₃ in Qingdao atmosphere

表 1 世界各地大气中 HNO₃、HNO₂、HCl、SO₂ 和 NH₃ 浓度的比较

Table 1 Comparison of gaseous HNO₃, HNO₂, HCl, SO₂ and NH₃ in different regions atmosphere

采样地点	浓度/μg·m ⁻³					采样时间	文献
	HNO ₃	HNO ₂	HCl	SO ₂	NH ₃		
德国萨克森	0.80	0.30	0.17	5.87	0.48	2001 年 10 月至 2003 年	[21]
埃及开罗	2.10	—	—	32.60	37.05	2009 年	[13]
巴基斯坦拉哈尔	1.00	19.6	1.16	19.4	50.10	2005 年 12 月至 2006 年	[18]
印度坎普尔	7.25	—	—	15.90	22.30	2007 年至 2008 年	[22]
日本福冈	2.16	—	—	7.01	0.79	2006 年 5 月至 2007 年 4 月	[14]
新加坡	3.00	1.73	0.08	21.77	2.47	2011 年 9 月至 11 月	[23]
韩国首尔	9.51	2.71	0.80	3.91	5.24	2010 年	[17]
中国台湾台中	1.90	2.90	—	—	8.50	2002 年	[1]
中国台湾左营	2.43	3.62	0.91	13.00	8.70	2004 年 10 月至 11 月	[24]
中国台湾大寮	2.00	3.59	1.84	19.00	18.00	2004 年 10 月至 11 月	[24]
中国台湾高雄	2.40	3.99	2.26	15.76	29.93	2006 年至 2007 年	[25]
广州	6.30	2.90	2.80	55.40	7.30	2004 年 10 月至 11 月	[16]
北京	1.90	3.60	0.60	14.10	16.60	2002 年, 2003 年夏	[15]
北京	—	—	—	—	7.00(日间) 9.10(夜间)	2013 年 4 月	[26]
青岛	2.06	0.92	—	—	3.03	2012 年 5 月	[12]
青岛	0.80	0.49	—	—	4.71	2012 年 6 月至 7 月	[10]
青岛	1.36	1.64	1.46	27.58	2.95	2012 年 11 月至 12 月	本研究

物的排放水平有关外,还受到天气条件的影响^[12,19],因为天气条件的变化能够影响污染物在大气中的累积、扩散、沉降和化学转化等.根据 Micaps 天气图资料,采样期间青岛经历了晴天、阴雨天、雾天和霾天等 4 类天气,其中晴天时采集的样品为 23 个,阴雨天时为 11 个,雾天时为 15 个,霾

天时为 9 个.统计结果显示(图 2),青岛大气中 HNO₃、HCl、SO₂ 和 NH₃ 浓度均在霾天时最高,与晴天时相比分别增加了 28%、84%、46% 和 6%. HNO₂ 浓度则在雾天最高,其次是霾天,相比于晴天分别增加了 57% 和 35%.霾天时,大气中酸碱气体浓度不同程度地增加是由于稳定的大气层有助于污染气体在

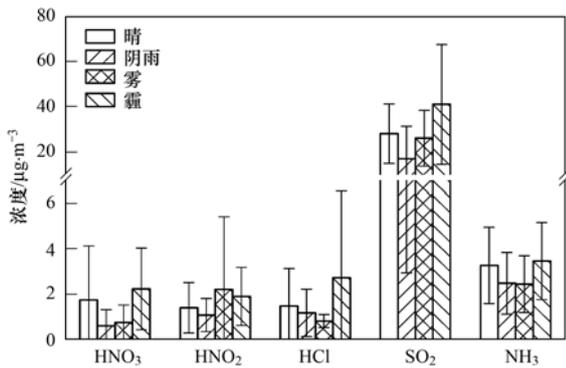


图2 不同天气条件下青岛大气中 HNO_3 、 HNO_2 、 HCl 、 SO_2 和 NH_3 的浓度

Fig. 2 Comparison of gaseous HNO_3 , HNO_2 , HCl , SO_2 and NH_3 in atmosphere of Qingdao during different weather conditions

大气中累积。 HNO_3 、 HNO_2 和 SO_2 浓度在阴雨天最低,表明降雨对大气中这3种酸性气体有一定的清除作用。但 NH_3 在阴雨天的浓度并非最低,这可能是由于非连续型的降雨使土壤湿度增加,土壤微生物的活性增强,从而促进了土壤对 NH_3 的释放能力^[12]。 HCl 的最低浓度出现在雾天,有研究表明,日本神户地区雾天时气溶胶中 Cl^- 浓度往往会升高,原因可能是雾天导致较多的 HCl 转化为颗粒态 Cl^- ,这也使得雾天时大气中 HCl 的浓度降低^[20]。

2.2 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的浓度特征

观测期间,青岛 $\text{PM}_{2.5}$ 中阴离子 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度平均分别为 6.49、0.12、1.95 和 9.36 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,对 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的贡献分别为 10.5%、0.3%、3.9% 和 17.1%;阳离子 NH_4^+ 浓度平均为 6.04 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,对 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的贡献为 11.0% (图3)。与以往青岛的研究结果相比, NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度低于 6~7 月的结果, NO_2^- 浓度略高于 6~7 月的结果^[10]。与世界其他地区相比(表2),青岛大气中 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度处于中等水平, NO_2^- 浓度处于较低水平。采样期间 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 平均浓度均为日间略高于夜间(图3)。但独立样本检验结果显示各离子浓度的昼夜差异均不显著($P > 0.05$)。这些结果与 Lin 等^[1]、Chiwa^[14] 和 Shon 等^[17] 在台湾台中、日本福冈和韩国首尔的研究结果基本一致。

不同天气条件下青岛 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子浓度的统计结果显示(图4), NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度均在霾天、雾天时较高,晴天、阴雨天时较低。相比于晴天,霾天时 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度分别增加了 250%、143% 和 115%,雾天时分别增加了 145%、157%、104%。 Cl^- 浓度与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和

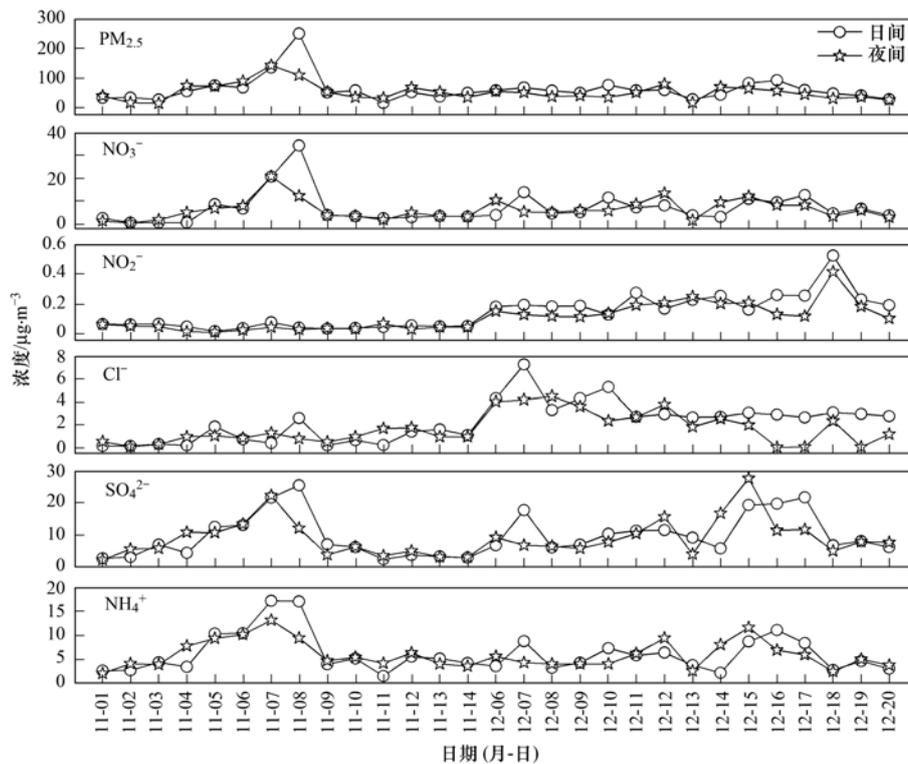


图3 青岛大气 $\text{PM}_{2.5}$ 及其中 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的浓度

Fig. 3 Concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ and particulate NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ in atmosphere of Qingdao

NH₄⁺ 的变化趋势一致,但其增幅较低,在霾天和雾天时分别比晴天增加了 68% 和 14%. NO₂⁻ 浓度在不同天气下相差不大,原因可能是其在大气中不稳定,能以较快速率转化为 NO₃⁻ 的缘故^[27]. 雾、霾天时这些水溶性离子与其气态前体物相比有更高的浓度增幅,说明了雾霾天更有利于气体向颗粒态的转

化而生成 PM_{2.5}. 李丽珍等^[28] 在研究西安大气气溶胶中水溶性离子时也发现,霾天气条件下大气中 SO₂ 和 NO_x 向颗粒态 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的转化速率比正常天气条件下更快;王英等^[29] 在研究北京雾天气溶胶中的无机离子时发现,雾的形成有利于 SO₂ 转化为颗粒态 SO₄²⁻.

表 2 世界各地大气 PM_{2.5} 中 NO₃⁻、NO₂⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 浓度的比较

Table 2 Comparison of particulate NO₃⁻, NO₂⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺ in different regions atmosphere

地点	浓度/μg·m ⁻³					时间	文献
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺		
意大利罗马	1.24	1.33	0.28	2.44	4.18	2009 年 4 月至 5 月	[30]
巴基斯坦拉哈尔	18.90	—	7.43	19.20	16.10	2005 年 12 月至 2006 年 1 月	[18]
印度坎普尔	18.70	—	1.60	23.65	13.60	2007 年至 2008 年	[22]
日本福冈	2.02	—	0.67	8.47	3.07	2006 年 5 月至 2007 年 4 月	[14]
新加坡	1.29	—	0.28	4.41	1.76	2011 年 9 月至 11 月	[23]
韩国首尔	12.30	—	0.49	5.19	3.73	2010 年	[17]
中国台湾左营	4.72	0.02	0.69	11.10	4.76	2004 年 10 月至 11 月	[24]
中国台湾高雄	9.08	—	1.55	12.27	6.93	2006 年至 2007 年	[25]
上海	6.23	0.36	3.00	10.39	3.78	2003 年 9 月至 2005 年 1 月	[31]
西安	11.87	0.34	3.33	33.31	8.67	2006 年 3 月至 9 月	[32]
广州	7.20	—	2.40	24.10	9.20	2004 年 10 月至 11 月	[16]
北京	14.60	—	2.20	19.30	8.90	2002 年, 2003 年夏	[15]
北京	—	—	—	—	8.60(日间) 8.20(夜间)	2013 年 4 月	[26]
青岛	7.50	0.07	—	—	8.23	2012 年 6 月至 7 月	[10]
青岛	6.49	0.12	1.95	9.36	6.04	2012 年 11 月至 12 月	本研究

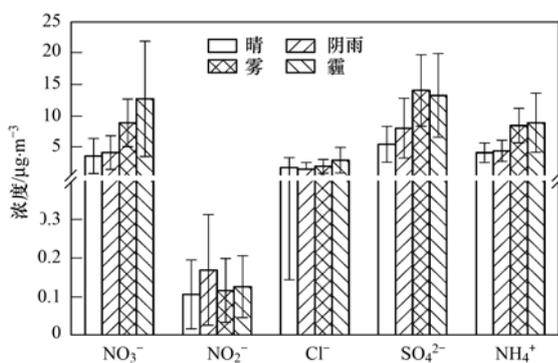


图 4 不同天气条件下青岛大气 PM_{2.5} 中 NO₃⁻、NO₂⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 的浓度

Fig. 4 Comparison of particulate NO₃⁻, NO₂⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺ in atmosphere of Qingdao during different weather conditions

2.3 颗粒物与气态前体物之间的气粒平衡

2.3.1 气-粒平衡和气溶胶中的化学转化

分析青岛大气 PM_{2.5} 中 NO₃⁻、NO₂⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 与其气态前体物的相关关系,发现 NO₃⁻ 与 HNO₃、NO₂⁻ 与 HNO₂ 及 NH₄⁺ 与 NH₃ 无显著相关关系,Cl⁻ 与 HCl、SO₄²⁻ 与 SO₂ 的相关关系显著 ($r = 0.40, P < 0.01$; $r = 0.32, P < 0.05$). 这表明 Cl⁻ 可

能主要来自 HCl 的气粒转化,SO₄²⁻ 主要与 SO₂ 气相氧化生成的 H₂SO₄ 有关,NO₃⁻、NO₂⁻ 和 NH₄⁺ 则除来自 HNO₃、HNO₂ 及 NH₃ 的非均相反应外,还受到其他源的影响,其形成可能由多种机制共同控制^[26, 32]. PM_{2.5} 中 NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 彼此之间有显著的相关关系 ($r > 0.84, P < 0.01$),表明这三者可能经历了相似的二次生成、转化过程,也可能是经历了相似的累积过程.

大气中 NH₃ 与 H₂SO₄ 和 HNO₃ 等酸性气体发生酸碱反应转化为颗粒态的 (NH₄)₂SO₄ 和 NH₄NO₃ 等,由于 H₂SO₄ 的蒸气压较低,NH₃ 将优先与其反应,剩余的 NH₃ 再与 HNO₃ 反应^[33]. 比较 NH₄⁺ 和 SO₄²⁻ 的浓度 [图 5(a)],发现其比值为 3.19 (> 2),表明气溶胶中的 NH₄⁺ 可以完全中和 SO₄²⁻,剩余的 NH₄⁺ 可能与 NO₃⁻ 和 Cl⁻ 结合. 进一步比较 NH₄⁺ 与 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度 [图 5(b)],发现其比值为 1.01,表明青岛 PM_{2.5} 中的 NH₄⁺ 除可以完全中和 SO₄²⁻ 外,还可以基本中和所有的 NO₃⁻. NH₄⁺-SO₄²⁻-NO₃⁻ 的三元图显示 (图 6),青岛 PM_{2.5} 中大部分的 NH₄⁺ 与 SO₄²⁻ 结合,即 60% 左右的 NH₄⁺ 以 (NH₄)₂SO₄ 的形式存在,30% 左右的 NH₄⁺ 以

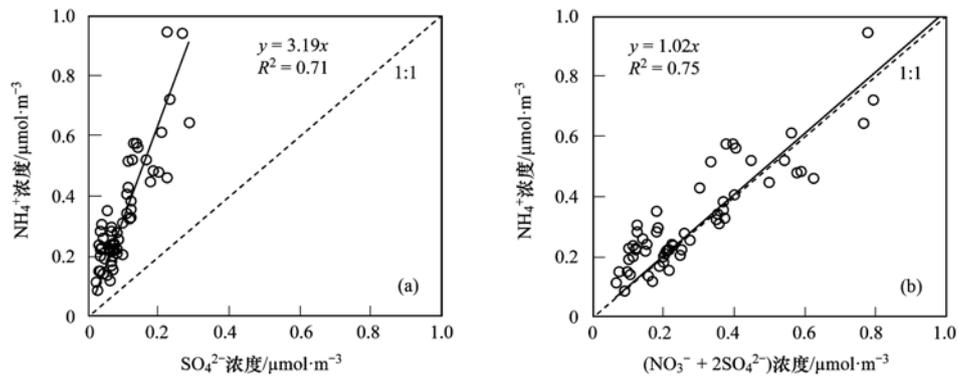
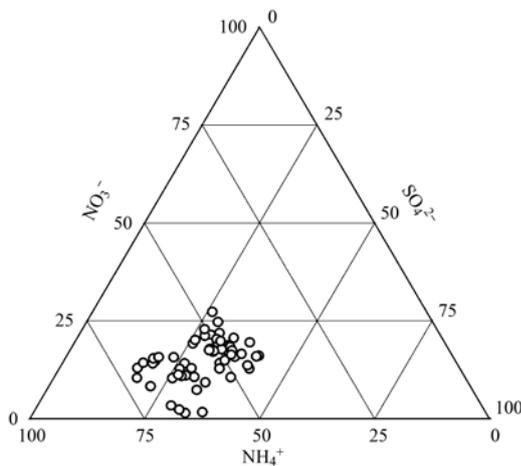


图5 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 $\text{NO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的相关关系

Fig. 5 Concentrations of NH_4^+ versus SO_4^{2-} and sum of NO_3^- and SO_4^{2-}

NH_4NO_3 的形式存在。

过剩 NH_3 指数 ($= \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ - 2\text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{HNO}_3, \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) 可以用来指示 NO_3^- 气溶胶的形成是受 HNO_3 或 NH_3 的限制^[34]。当过剩 NH_3 指数 < 0 时,表示 NO_3^- 气溶胶的形成受 NH_3 的限制;相反,当其值 > 0 时,则 NO_3^- 气溶胶的形成受 HNO_3 的限制。计算青岛大气中的过剩 NH_3 指数为 $0.19 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$,这表明观测期间青岛大气为富 NH_3 环境,且 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NO_3^- 的生成主要受 HNO_3 气体的限制。



图中的比例以各组分的当量浓度计算

图6 观测期间青岛大气中气溶胶态 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的三元图

Fig. 6 Ternary plots of NH_4^+ , SO_4^{2-} and NO_3^- in $\text{PM}_{2.5}$ in Qingdao during the study period

2.3.2 ISORROPIA II 模型模拟

利用 ISORROPIA II 模型,以“forward problem”为主模式模拟稳态下气溶胶系统的热力学平衡。输入参数中 NH_3 、 HNO_3 、 HCl 为其在气相和气溶胶相

中的浓度之和, H_2SO_4 因气相中 H_2SO_4 的浓度很低,这里假设为零,故 H_2SO_4 为其在气溶胶相中的浓度, K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等参数为颗粒相中的浓度,气温和相对湿度为每个样品采集期间的平均值。模拟结果显示(表3), $\text{PM}_{2.5}$ 中主要的二次离子 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的模拟值与实测值有很好的相关关系。 SO_4^{2-} 的模拟值与实测值基本相等,平均偏差(MB)和均方根误差(RMSE)均较低,但 NH_4^+ 和 NO_3^- 的模拟值与实测值相差较大,总体上 NH_4^+ 被低估了 26.9%, NO_3^- 被高估了 17.8%。

$\text{PM}_{2.5}$ 中化学组分与其气态前体物的气粒平衡关系控制着 $\text{PM}_{2.5}$ 的生成,这种平衡关系与前体物的浓度密切相关,其对前体物浓度变化的敏感性可用于评估 $\text{PM}_{2.5}$ 对前体物排放强度变化的响应程度。尽管 ISORROPIA II 模型模拟青岛 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度有 18% ~ 27% 的不确定性,但其能很好地模拟出气溶胶中二次离子的变化趋势,因此可以利用该模型进行敏感性实验评价前体物排放强度变化时 $\text{PM}_{2.5}$ 中二次离子的相对变化程度。本研究中将总 H_2SO_4 (TSO_4)、总 NH_3 (TNH_3)、总 HNO_3 (TNO_3) 的浓度分别改变 $\pm 20\%$,模拟青岛大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度,计算其相对于未加扰动时的模拟浓度的变化率(Δx)。结果显示(表4), NH_4^+ 对 TNH_3 变化 $\pm 20\%$ 的响应不敏感, Δx 在 $\pm 5\%$ 以内,但对 TSO_4 和 TNO_3 的变化响应较为敏感, Δx 分别为 -19.8% 和 19.4% 、 -10.8% 和 10.2% 。 NO_3^- 对 TSO_4 和 TNH_3 的变化响应均不敏感, Δx 分别在 $\pm 1.5\%$ 和 $\pm 3.5\%$ 以内。 NO_3^- 主要受到 TNO_3 浓度变化的影响, TNO_3 变化 $\pm 20\%$ 时, Δx 为 20.1% 和 -20.3% ,这可能是因为在观测期间青岛大气为富氨的环境,而 NO_3^- 的生成主要受 HNO_3 的

表 3 PM_{2.5} 中 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的模拟结果¹⁾Table 3 Model-predicted concentrations of NH₄⁺, NO₃⁻ and SO₄²⁻ in PM_{2.5}

项目	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
实测值/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	6.04 ± 3.09	6.49 ± 5.72	9.36 ± 0.08
模拟值/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	4.41 ± 3.60	7.64 ± 6.09	9.24 ± 5.97
NMB/%	-26.9	17.8	-1.27
MB/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	-1.56	1.12	0.004
RMSE/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	2.20	2.19	0.007
相关关系曲线	$y = 0.96x - 1.40$	$y = 1.01x + 1.08$	$y = 0.98x + 0.05$
R ²	0.82	0.90	0.99

1) NMB: 归一平均偏差, $\sum(\text{模拟值} - \text{实测值}) / \sum \text{实测值}$; MB: 平均偏差, $\sum(\text{模拟值} - \text{实测值}) / N$; RMSE: 均方根误差, $[\sum(\text{模拟值} - \text{实测值})^2 / N]^{1/2}$; 样品数 $N = 58$

限制, 这一结果与 Takahama 等^[35] 和 Fountoukis 等^[36] 的研究一致. SO₄²⁻ 仅对 TSO₄ 的变化响应敏感, TSO₄ 增加或减少 20% 时, Δx 为 ±20.0%, 这可能是因为大气中的 NH₃ 首先与 H₂SO₄ 反应, 且观测期间青岛大气中总 NH₃ 的浓度较高, 其与 SO₄²⁻ 的

摩尔浓度比值平均为 7.1, 明显高于 2. 这些结果表明, 在青岛秋冬季, 为降低 PM_{2.5} 中 NO₃⁻ 的浓度需控制 TNO₃ 的排放, 降低 NH₄⁺ 的浓度需减少 TSO₄ 和 TNO₃ 的排放, 降低 SO₄²⁻ 的浓度需减少 TSO₄ 的排放.

表 4 PM_{2.5} 中 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 对前体物浓度变化的敏感性分析Table 4 Sensitivity of NH₄⁺, NO₃⁻ and SO₄²⁻ in PM_{2.5} to aerosol precursor concentrations

项目	+20% TSO ₄	-20% TSO ₄	+20% TNH ₃	-20% TNH ₃	+20% TNO ₃	-20% TNO ₃
模拟浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$						
NH ₄ ⁺	5.04	3.81	4.53	4.27	4.87	4.05
NO ₃ ⁻	7.46	7.65	7.68	7.32	9.08	6.10
SO ₄ ²⁻	11.23	7.49	9.36	9.36	9.36	9.36
$\Delta x / \%$						
NH ₄ ⁺	19.4	-19.8	2.25	-4.75	10.2	-10.8
NO ₃ ⁻	-1.40	0.32	1.56	-3.43	20.1	-20.3
SO ₄ ²⁻	20.0	-20.0	-0.01	-0.01	-0.01	0.00

3 结论

(1) 秋冬季青岛大气中 HNO₃、HNO₂、HCl、SO₂ 和 NH₃ 浓度平均分别为 1.36、1.64、1.46、27.58 和 2.95 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. PM_{2.5} 中 NO₃⁻、NO₂⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 浓度分别为 6.49、0.12、1.95、9.36 和 6.04 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 与世界其他地区相比, 青岛大气中 HNO₃、HNO₂ 和 NH₃ 浓度处于较低水平, HCl 和 SO₂ 浓度处于较高水平; PM_{2.5} 中 NO₂⁻ 浓度处于较低水平, 其他离子浓度处于中等水平.

(2) 霾天时, 大气中酸性气体浓度较之晴天时增加 28% ~ 84%, NH₃ 浓度仅增加 6%, PM_{2.5} 中 NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 浓度则增加 115% ~ 250%, Cl⁻ 浓度增加 68%; 雾天时, 仅 HNO₂ 浓度较之晴天时增加 57%, 其他气体浓度均低于晴天, PM_{2.5} 中 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺ 浓度则增加 104% ~ 145%, Cl⁻ 浓度增加 14%.

(3) PM_{2.5} 中 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 与其气态前体物有显

著相关关系, 但 NO₃⁻、NO₂⁻ 和 NH₄⁺ 与其气态前体物相关关系较弱. NO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NH₄⁺ 彼此之间有显著相关关系, NH₄⁺ 主要以 (NH₄)₂SO₄ 的形式存在. 青岛为富 NH₃ 的大气环境, NO₃⁻ 的生成受 HNO₃ 限制.

(4) 应用 ISORROPIA II 模型评估 PM_{2.5} 中 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 对前体物排放强度变化的响应. NH₄⁺ 对 TNH₃ 变化响应不敏感, 但对 TSO₄ 和 TNO₃ 变化响应敏感; NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 则分别仅对 TNO₃ 和 TSO₄ 变化响应敏感, 这暗示了减少 TNO₃ 和 TSO₄ 而不是 TNH₃ 的排放对降低青岛大气中 PM_{2.5} 浓度更有效.

参考文献:

- [1] Lin Y C, Cheng M T, Ting W Y, et al. Characteristics of gaseous HNO₂, HNO₃, NH₃ and particulate ammonium nitrate in an urban city of Central Taiwan[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(25): 4725-4733.
- [2] Andreae M O, Atlas E, Harris G W, et al. Methyl halide emissions from savanna fires in southern Africa[J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 1996, 101(D19): 23603-

- 23613.
- [3] Kaneyasu N, Yoshikado H, Mizuno T, *et al.* Chemical forms and sources of extremely high nitrate and chloride in winter aerosol pollution in the Kanto Plain of Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33** (11): 1745-1756.
- [4] Eldering A, Solomon P A, Salmon L G, *et al.* Hydrochloric acid: A regional perspective on concentrations and formation in the atmosphere of Southern California [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1991, **25** (10): 2091-2102.
- [5] Luria M, Peleg M, Sharf G, *et al.* Atmospheric sulfur over the east Mediterranean region [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101** (D20): 25917-25930.
- [6] Stelson A W, Seinfeld J H. Thermodynamic prediction of the water activity, NH_4NO_3 dissociation-constant, density and refractive index for the NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O system at 25°C [J]. *Atmospheric Environment*, 1982, **16** (10): 2507-2514.
- [7] Krupa S V. Effects of atmospheric ammonia (NH_3) on terrestrial vegetation: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2003, **124** (2): 179-221.
- [8] 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.
- [9] 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*, 2012, **68** (4): 281-298.
- [10] 李丽平, 石金辉, 李非非, 等. 青岛大气中 HNO_3 、 HNO_2 和 NH_3 以及 $\text{PM}_{2.5}$ 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.
- [11] Fountoukis C, Nenes A. ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7** (17): 4639-4659.
- [12] 李非非, 石金辉, 李丽平, 等. 青岛大气中 HNO_3 、 HNO_2 和 NH_3 的浓度及其影响因素 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33** (10): 2671-2678.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Wu Z J, Hu M, Shao K S, *et al.* Acidic gases, NH_3 and secondary inorganic ions in PM_{10} during summertime in Beijing, China and their relation to air mass history [J]. *Chemosphere*, 2009, **76** (8): 1028-1035.
- [16] Hu M, Wu Z J, Slanina J, *et al.* Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ at a coastal site in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42** (25): 6310-6320.
- [17] Shon Z H, Ghosh S, Kim K H, *et al.* Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle [J]. *Atmospheric Research*, 2013, **132-133**: 309-321.
- [18] 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.
- [19] 乔佳佳, 祁建华, 刘苗苗, 等. 青岛采暖期不同天气状况下大气颗粒态无机氮分布研究 [J]. *环境科学*, 2010, **31** (1): 29-35.
- [20] 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.
- [21] Plessow K, Spindler G, Zimmermann F, *et al.* Seasonal variations and interactions of N-containing gases and particles over a coniferous forest, Saxony, Germany [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39** (37): 6995-7007.
- [22] Behera S N, Sharma M. Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment [J]. *Science of the total Environment*, 2010, **408** (17): 3569-3575.
- [23] 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.
- [24] Chang L T C, Tsai J H, Lin J M, *et al.* Particulate matter and gaseous pollutants during a tropical storm and air pollution episode in Southern Taiwan [J]. *Atmospheric Research*, 2011, **99** (1): 67-79.
- [25] Tsai J H, Chang L P, Chiang H L, *et al.* 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*, 2012, **20** (7): 4587-4602.
- [26] Wei L F, Duan J C, Tan J H, *et al.* Gas-to-particle conversion of atmospheric ammonia and sampling artifacts of ammonium in spring of Beijing [J]. *Science China; Earth Sciences*, 2015, **58** (3): 345-355.
- [27] Sinha S N, Desai N M, Patel G M, *et al.* Concentration of nitrite in respirable particulate matter of ambient air in Vadodara, Gujarat, India [J]. *Journal of Environmental Biology*, 2010, **31** (3): 375-378.
- [28] 李丽珍, 沈振兴, 杜娜, 等. 霾和正常天气下西安大气颗粒物中水溶性离子特征 [J]. *中国科学院研究生院学报*, 2007, **24** (5): 674-679.
- [29] 王英, 李令军, 李金香, 等. 北京冬季雾日大气污染结构特征 [J]. *环境科学研究*, 2009, **22** (9): 1032-1038.
- [30] Manigrasso M, Abballe F, Jack R F, *et al.* Time-resolved

- measurement of the ionic fraction of atmospheric fine particulate matter[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2010, **48**(7): 549-552.
- [31] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(16): 2935-2952.
- [32] 张婷, 曹军骥, 吴枫, 等. 西安春夏季气体及 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.
- [33] Shon Z H, Kim K H, Song S K, *et al.* Relationship between water-soluble ions in PM_{2.5} and their precursor gases in Seoul megacity[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **59**: 540-550.
- [34] Blanchard C L, Roth P M, Tanenbaum S J, *et al.* The use of ambient measurements to identify which precursor species limit aerosol nitrate formation [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, **50**(12): 2073-2084.
- [35] Takahama S, Wittig A E, Vayenas D V, *et al.* Modeling the diurnal variation of nitrate during the Pittsburgh Air Quality Study [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, **109**(D16): D16S06.
- [36] Fountoukis C, Nenes A, Sullivan A, *et al.* Thermodynamic characterization of Mexico City aerosol during MILAGRO 2006 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(6): 2141-2156.

CONTENTS

Estimation of PM _{2.5} Concentration over the Yangtze Delta Using Remote Sensing: Analysis of Spatial and Temporal Variations	XU Jian-hui, JIANG Hong (3119)
Seasonal and Spatial Variations of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Ningbo and the Estimation of Secondary Organic Carbon	DU Bo-han, HUANG Xiao-feng, HE Ling-yan, <i>et al.</i> (3128)
Concentrations of Acidic Gases, Ammonia and Related Water-Soluble Ions in PM _{2.5} and Gas-Particle Partitioning in Qingdao	ZHOU Jia-jia, SHI Jin-hui, LI Li-ping, <i>et al.</i> (3135)
Concentration and Particle Size Distribution of Microbiological Aerosol During Haze Days in Beijing	HU Ling-fei, ZHANG Ke, WANG Hong-bao, <i>et al.</i> (3144)
Air Quality Characteristics in Beijing During Spring Festival in 2015	CHENG Nian-liang, CHEN Tian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (3150)
Chemical Loss of Volatile Organic Compounds and Its Impact on the Formation of Ozone in Shanghai	WANG Hong-li (3159)
Removal of Waste Gas Containing Mixed Chlorinated Hydrocarbons by the Biotrickling Filter	CHEN Dong-zhi, MIAO Xiao-ping, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3168)
A Three Band Chlorophyll-a Concentration Estimation Model Based on GOCI Imagery	GUO Yu-long, LI Yun-mei, LI Yuan, <i>et al.</i> (3175)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Dissolved Organic Matter and Influencing Factors in Lake Chaohu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, LIU Bo, <i>et al.</i> (3186)
Spectral Characteristic of Dissolved Organic Matter in Xiaohe River, Hebei	YU Min-da, ZHANG Hui, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (3194)
Spatial Variation of Ammonia-N, Nitrate-N and Nitrite-N in Groundwater of Dongshan Island	WU Hai-yan, FU Shi-feng, CAI Xiao-qiong, <i>et al.</i> (3203)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Alkanes, Dissolved Fatty Acids in a Karst Underground River Water, in Chongqing Area	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3212)
Influence of Sulfuric Acid to Karst Hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the Upper and Middle Reaches of the Wujiang River	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (3220)
Hydrochemical Characteristic and Reasoning Analysis in Siyi Town, Langzhong City	ZHANG Yan, WU Yong, YANG Jun, <i>et al.</i> (3230)
Seasonal Variation on Nutrient Limitation for Phytoplankton Growth in a Coastal River-Reservoir System, Southeast China	CHEN Cong-cong, RAO La, HUANG Jin-liang, <i>et al.</i> (3238)
Physiological Effect of <i>Vallisneria natans</i> Under Different Concentrations of Nitrogen, Phosphorus and Chloramphenicol	HU Zhen-zhen, CUI Yi-bin, LI Mei, <i>et al.</i> (3248)
Effects of Algicidal Substance on <i>Phaeocystis globosa</i> and Its Fatty Acids by the Simulation Experiment	YANG Qiu-chan, ZHAO Ling, YIN Ping-he, <i>et al.</i> (3255)
Agricultural Non-Point Source Pollutants Removal by Enhanced Riverbank Interception Facilities Under Different Operating Conditions	LI Huai-zheng, CHEN Ke-li, WEI Zhong, <i>et al.</i> (3262)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Typical Material Roof Dusts	LI Dun-zhu, GUAN Yun-tao, LIU An, <i>et al.</i> (3269)
Formation of Disinfection By-Products During Chlor(am)ination of Danjiangkou Reservoir Water and Comparison of Disinfection Processes	ZHANG Min-sheng, XU Bin, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (3278)
Effects of Interaction of Ozonation and Coagulation on Coagulation Results	LIU Hai-long, GUO Xue-feng, WANG Min-hui, <i>et al.</i> (3285)
Effects of Anions on Bromate Formation During Ozonation of Bromide-Containing Water	WU Yue, WU Chun-de, LIU Li-gang, <i>et al.</i> (3292)
XAS Analysis upon Dissolved Species of Orpiment in Anoxic Environment	WANG Ying, XU Li-ying, WANG Shao-feng, <i>et al.</i> (3298)
AOX Pollution in Wastewater Treatment Process of Dyeing and Dyestuff Chemical Industries	SHEN Yang-yang, LIU Rui, XU Can-can, <i>et al.</i> (3304)
Fate of ARB and ARGs During Wastewater Treatment Process of Spiramycin Production	QIN Cai-xia, TONG Juan, SHEN Pei-hong, <i>et al.</i> (3311)
A Comparative Study on Two Membrane Bioreactors for the Treatment of Digested Piggyery Wastewater	SHUI Yong, Kawagishi Tomoki, SONG Xiao-yan, <i>et al.</i> (3319)
Analysis of Microbial Community in the Membrane Bio-Reactor (MBR) Rural Sewage Treatment System	KONG Xiao, CUI Bing-jian, JIN De-cai, <i>et al.</i> (3329)
Start-up Characteristics of Four-zone Integrated Reactor for Nitrogen Removal in Winter and Analysis of Nitrobacteria Community	ZHANG Yan, SUN Feng-xia, XIE Hang-ji, <i>et al.</i> (3339)
Achievement of Sulfate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation Reactor Started with Nitrate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation	LIU Zheng-chuan, YUAN Lin-jiang, ZHOU Guo-biao, <i>et al.</i> (3345)
Effect of Increasing Organic Loading Rate on the Formation and Stabilization Process of Aerobic Granular Sludge	LIU Xiao-peng, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (3352)
Nitrogen Loss Through Different Ways in Cropland Under Conventional Fertilization: An <i>In-situ</i> Study of Summer Maize Season in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River	SANG Meng-meng, FAN Hui, JIANG Shan-shan, <i>et al.</i> (3358)
Effects of Water and Nitrogenous Fertilizer Coupling on CH ₄ and N ₂ O Emission from Double-Season Rice Paddy Field	FU Zhi-qiang, LONG Pan, LIU Yi-yi, <i>et al.</i> (3365)
Characteristics of N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions in Anaerobic Condition from Sandy Loam Paddy Soil	CAO Na, WANG Rui, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> (3373)
Characteristics of Soil Respiration along Eroded Sloping Land with Different SOC Background on the Hilly Loess Plateau	CHEN Gai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (3383)
Effect of Biochar on Soil Greenhouse Gas Emissions in Semi-arid Region	GUO Yan-liang, WANG Dan-dan, ZHENG Ji-yong, <i>et al.</i> (3393)
Characteristics and Coupling Relationship of Soil Carbon and Nitrogen Transformation During <i>In-situ</i> Mineralization Cultivation in Forestlands in the Mountain Area of Southern Ningxia	NI Yin-xia, HUANG Yi-mei, NIU Dan, <i>et al.</i> (3401)
Nitrogen Fraction Distributions and Impacts on Soil Nitrogen Mineralization in Different Vegetation Restorations of Karst Rocky Desertification	HU Ning, MA Zhi-min, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (3411)
Distribution and Dynamics of Cropland Soil Organic Carbon in Jiangnan Plain: A Case Study of Qianjiang City	WANG Yu-zhu, XIAO He-ai, ZHOU Ping, <i>et al.</i> (3422)
Impact of Land Utilization Pattern on Distributing Characters of Labile Organic Carbon in Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Rui, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (3429)
Magnetic Responses of Heavy Metals in Street Dust of Typical Mine-Based City, Northwest China	NIE Yan, WANG Xin, WANG Bo, <i>et al.</i> (3438)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Environmental Samples Around Electroplating Factories and the Health Risk Assessment	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, ZHOU Qiao-li, <i>et al.</i> (3447)
Homologues Levels and Distribution Pattern of Polychlorinated Biphenyls in Typical Capacitor Contaminated Soil	LIU Jie, LI Xiao-dong, ZHAO Zhong-hua, <i>et al.</i> (3457)
Adsorption and Desorption Characteristics of Endosulfan in Purple Soil	ZHAO Yan, ZHENG Guo-can, ZHU Heng, <i>et al.</i> (3464)
Influence of <i>Mirabilis jalapa</i> Linn. Growth on the Microbial Community and Petroleum Hydrocarbon Degradation in Petroleum Contaminated Saline-alkali Soil	JIAO Hai-hua, CUI Bing-jian, WU Shang-hua, <i>et al.</i> (3471)
Al ³⁺ Absorption and Assimilation by Four Ectomycorrhizal Fungi	WANG Ming-xia, YUAN Ling, HUANG Jian-guo, <i>et al.</i> (3479)
Contamination of Organophosphorus Pesticides Residue in Fresh Vegetables and Related Health Risk Assessment in Changchun, China	YU Rui, LIU Jing-shuang, WANG Qi-cun, <i>et al.</i> (3486)
Community Structure and Succession of Methanogens in Beishenshu Landfill, Beijing	SONG Li-na, WANG Lei, XIA Meng-jing, <i>et al.</i> (3493)
Fertility and Environmental Impacts of Urban Scattered Human Feces Used as Organic Granular Fertilizer for Leaf Vegetables	LÜ Wen-zhou, QIAO Yu-xiang, YU Ning, <i>et al.</i> (3501)
Degradation of PCDD/Fs by the Mixture of V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ Catalyst and Activated Carbon	REN Yong, JI Sha-sha, YU Ming-feng, <i>et al.</i> (3508)
Energy Conservation and Emissions Reduction Benefits Analysis for Battery Electric Buses Based on Travel Services	LIN Xiao-dan, TIAN Liang, LÜ Bin, <i>et al.</i> (3515)
Definition and Control Indicators of Volatile Organic Compounds in China	JIANG Mei, ZOU Lan, LI Xiao-qian, <i>et al.</i> (3522)
Influence of Dissimilatory Iron Reduction on the Speciation and Bioavailability of Heavy Metals in Soil	SI You-bin, WANG Juan (3533)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年9月15日 第36卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 9 Sep. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行