

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第9期

Vol.38 No.9

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中国国道和省道机动车尾气排放特征 王人洁,王堃,张帆,高佳佳,李悦,岳涛(3553)

北偏西大风对北京冬季生物气溶胶的影响 闫威卓,王步英,Oscar Fajardo Montana,蒋靖坤,郝吉明(3561)

不同空气质量等级下环境空气颗粒物及其碳组分变化特征 方小珍,吴琳,张静,李怀瑞,毛洪钧,宋从波(3569)

大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评价 王永晓,曹红英,邓雅佳,张倩(3575)

2014年6月南京大气复合污染观测 郝建奇,葛宝珠,王自发,张祥志,汤莉莉,徐丹卉(3585)

嘉兴市不同天气条件下大气污染物和气溶胶化学组分的分布特征 王红磊,沈利娟,唐倩,吕升,田旭东,李莉,张孝寒(3594)

应用扩散管测量霾污染期间大气氮硫化合物浓度的方法 田世丽,刘学军,潘月鹏,周焱博,许稳,王跃思(3605)

福建省地级市人为源活性氮排放及其特征分析 张千湖,高兵,黄蕙,颜晓妹,崔胜辉(3610)

珠三角某高校室内灰尘重金属含量水平、来源及其健康风险评价 蔡云梅,黄涵书,任露陆,张艳林(3620)

贵金属和助剂负载量对柴油公交车 CDPF 颗粒净化性能的影响 谭丕强,仲益梅,郑源飞,楼狄明,胡志远(3628)

东营市北部海域沉积物中重金属的分布、来源及生态风险评价 刘群群,孟范平,王菲菲,崔鸿武,王曰杰(3635)

基于 MERIS 影像的洪泽湖叶绿素 a 浓度时空变化规律分析 刘阁,李云梅,吕恒,牟蒙,雷少华,温爽,毕顺,丁潇蕾(3645)

太湖蠡河小流域水质的空间变化特征及污染源解析 连慧姝,刘宏斌,李旭东,宋挺,雷秋良,任天志,武淑霞,李影(3657)

黄河高村至利津河段水体和沉积物中不同形态磷的分布特征 赵瞰,贾雁翔,姜兵琦,梅翔宇,李敏(3666)

三峡澎溪河流域消落区与岸边土壤磷形态特征 黄俊杰,王超,方博,冯磊,方芳,李哲,郭劲松(3673)

网湖沉积物正构烷烃分布特征及其记录的环境变化 沈贝贝,吴敬禄,曾海鳌,张永东,金苗(3682)

高地下水位地区透水停车场的水文控制效果 金建荣,李田,王圣思,陈子隼,周佳雯(3689)

北方典型设施蔬菜种植区地下水水质特征 于静,虞敏达,蓝艳,何小松,李敏(3696)

垃圾填埋水溶性有机物组成、演化及络合重金属特征 肖骁,何小松,席北斗,高如泰,李丹,张慧,崔东宇,袁志业(3705)

潜流人工湿地基质结构与微生物群落特征的相关性 李振灵,丁彦礼,白少元,李雪芬,游少鸿,解庆林(3713)

滑石矿开采对着生藻群落结构和水环境的影响 臧小苗,张远,林佳宁,王书平,高欣,赵茜,王靖淇(3721)

高铵条件下绿狐尾藻的生理与氮磷吸收特征 刘少博,冉彬,曾冠军,李宝珍,朱红梅,刘锋,肖润林,吴金水(3731)

活性炭吸附对藻类有机物的去除及其消毒副产物的控制 苗雨,翟洪艳,于珊珊,张婧,史常香(3738)

石墨烯凝胶电极的制备及电吸附 Pb^{2+} 的性能 王瑶,吉庆华,李永峰,胡承志(3747)

电流密度对 BDD 电极电化学矿化吡啶的影响与机制 张佳维,王婷,郑彤,蒋欢,倪晋仁(3755)

黄铁矿光化学氧化降解微囊藻毒素-LR 的机制 周薇,方艳芬,张钰,吴春红,黄应平(3762)

双氧水协同生化法强化处理印染废水 岳秀,唐嘉丽,于广平,吉世明,刘竹寒(3769)

基于 ABR-MBR 组合工艺不同进水 C/N 比对反硝化除磷性能的影响机制 吴鹏,程朝阳,沈耀良,赵诗惠,吕亮(3781)

利用好氧颗粒污泥持续增殖启动高性能亚硝化反应器 高军军,钱飞跃,王建芳,陈希,沈耀良,张泽宇,闫俞廷(3787)

零价铁自养反硝化过程活性污泥矿化及解决措施 张宁博,李祥,黄勇,张文静(3793)

低氧污泥丝状菌膨胀的呼吸图谱特征分析 马智博,李志华,杨成建,贺春博,秋亮,张晶(3801)

市政污泥接种焦化废水好氧降解能力及微生物群落演替的响应分析 刘国新,吴海珍,孙胜利,胡肖怡,吴晓英,陈华勇,范一文,胡成生,韦朝海(3807)

高效反硝化细菌的快速培养及群落结构多样性分析 孟婷,杨宏(3816)

两座污水处理系统中细胞态和游离态抗生素抗性基因的丰度特征 张衍,陈吕军,谢辉,李奥林,代天娇(3823)

生物炭对土壤 CH_4 、 N_2O 排放的影响 周凤,许晨阳,王月玲,林云,王强,张彤彤,耿增超(3831)

江西省耕地土壤碳氮比空间变异特征及其影响因素 江叶枫,郭熙,孙凯,饶磊,李婕,王澜珂,叶英聪,李伟峰(3840)

碳酸钙与生物炭对酸化菜地土壤持氮能力的影响 俞映惊,杨林章,Alfred Oduor Odindo,薛利红,何世颖,段婧婧(3851)

黄土丘陵区小流域不同整地措施长期影响下的土壤水力学特性 冯天骄,卫伟,陈利顶,陈蝶,干洋,杨磊(3860)

有机碳含量对多环芳烃在土壤剖面残留及迁移的影响 费佳佳,张枝焕,万甜甜,何奉朋(3871)

酸雨区不同用地类型土壤有效态 Cd 含量季节变化及关键影响因子 刘孝利,曾昭霞,铁柏清,叶长城,周俊驰,雷鸣(3882)

陕西潼关冶金污染土壤的修复评价及应用潜力 王姣,肖然,李荣华,宁西翠,蒋顺成,李晓龙,张增强,沈锋(3888)

甘肃白银东大沟铅锌镉复合污染场地水泥固化稳定化原位修复 吕浩阳,费杨,王爱勤,阎秀兰,李发生,李春萍,杜延军,郑梓铭(3897)

设施栽培对土壤与蔬菜中 PAHs 污染特征及其健康风险评价 金晓佩,贾晋璞,毕春娟,王薛平,郭雪,陈振楼,仇新莲(3907)

镉-铅复合污染下 AM 真菌对玉米生长和镉、铅吸收的影响 常青,郭伟,潘亮,王起凡,周昕南,杨亮,李娥(3915)

秸秆还田对水稻镉积累及其亚细胞分布的影响 段桂兰,王芳,岑况,王伯勋,程旺大,刘跃川,张红梅(3927)

Pantoea sp. IMH 介导土壤中砷的形态转化 张林,卢金锁(3937)

生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性 王红,夏雯,卢平,布雨薇,杨浩(3944)

浒苔生物炭的特征及其对 Cr(VI) 的吸附特点和吸附机制 陈友媛,惠红霞,卢爽,王报英,王志婕,王楠(3953)

灼烧净水污泥对外源磷的吸附和固定作用 于胜楠,李勇,李大鹏,黄勇(3962)

污泥生物炭制备吸附陶粒 李杰,潘兰佳,余广炜,汪印,尤甫天,谢胜禹(3970)

石墨相氮化碳-碘氧化铋层状异质结的构建及其光催化杀菌性能 黄建辉,林文婷,谢丽燕,陈建琴(3979)

《环境科学》征稿简则(3859) 《环境科学》征订启事(3952) 信息(3644, 3688, 3768)

应用扩散管测量霾污染期间大气氮硫化物浓度的方法

田世丽¹, 刘学军², 潘月鹏^{1*}, 周焱博¹, 许稳³, 王跃思¹

(1. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 2. 中国农业大学资源与环境学院教育部植物-土壤相互作用实验室, 北京 100193; 3. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 活性氮和硫化物在大气颗粒物形成过程中扮演重要角色, 但对它们气相/颗粒相的同步观测结果比较缺乏. 本研究尝试基于扩散管的 DELTA 系统测量氮和硫化物短时累积浓度, 以期捕捉它们在霾污染期间的演变规律. 结果表明, DELTA 系统收集气态污染物的扩散管中以及颗粒物滤膜上 NH_4^+ 和 NO_3^- 空白干扰较小, 适用于研究 NH_3 、 HNO_3 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 的日均浓度, 可以作为城市环境空气质量监测参数的有效补充; 但采样系统中 SO_4^{2-} 背景含量较高, 仅适合监测 48 h 以上时间尺度的 SO_2 浓度和周~月尺度 SO_4^{2-} 浓度, 用于大气硫沉降观测. 北京 2016 年 5 月 9 日~6 月 7 日观测期间, 大气 NH_3 、 HNO_3 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度具有明显的逐日演变规律, 呈现出随着风向转变而发生周期性波动的典型特征; 这些含氮污染物与 $\text{PM}_{2.5}$ 、 CO 、 SO_2 和 NO_2 浓度的变化规律一致, 其来源可能与化石燃料燃烧源有关. 污染天 NH_3 、 HNO_3 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度约为清洁天的 2 倍, 但还原性氮和氧化性氮的相态分布在清洁天和污染天无明显差异; 整个观测期间, $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ 约为 1.2, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 为 4.5, 春夏之交较高的温度有利于活性氮在气粒平衡过程中偏向于气态形式存在.

关键词: 霾污染; 颗粒物; 气态污染物; 氮; 硫

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)09-3605-05 DOI: 10.13227/j.hjks.201701177

Observations of Reactive Nitrogen and Sulfur Compounds During Haze Episodes Using a Denuder-based System

TIAN Shi-li¹, LIU Xue-jun², PAN Yue-peng^{1*}, ZHOU Yan-bo¹, XU Wen³, WANG Yue-si¹

(1. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 3. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Reactive nitrogen and sulfur compounds are chemically active in the atmosphere and play an important role in secondary particle formation. Among them, sulfate, nitrate, and ammonium (SNA) are important components of particulate matter (PM) that account for approximately one-third of fine particles. The precursors of SNA including HNO_3 , SO_2 , and NH_3 are all involved in haze formation in China. To date, the concurrent measurements of SNA and their precursors have been limited to single sites and short terms because of the high cost of the instruments. This study aimed to use DELTA (Denuder for Long-Term Atmospheric sampling) to characterize the daily concentrations of reactive nitrogen and sulfur species during haze episodes. The results showed that the background interface of NH_4^+ , NO_3^- , and SO_4^{2-} in the denuder was minor and could be used to determine 24-48 h concentrations of NH_3 , HNO_3 , SO_2 , NH_4^+ , and NO_3^- . However, the SO_4^{2-} concentrations in the blank filter was so high that they could only be used for sampling weekly or for longer periods of time. During the campaign between May 9 and June 7, 2016 in urban Beijing, the concentrations of NH_3 , HNO_3 , NH_4^+ , and NO_3^- showed distinct daily variations at different wind directions, i. e., higher values were observed during southerly winds and lower values during northerly winds. The time series of these reactive nitrogen compounds coincided with that of $\text{PM}_{2.5}$, CO , SO_2 , and NO_2 , indicating the combustion of fossil fuels. The mean concentrations of NH_3 , HNO_3 , NH_4^+ , and NO_3^- were twice the concentrations during clean days, further highlighting the effect of local emissions on the urban environment. The ratios of $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ and $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ were 1.2 and 4.5, respectively, without significant differences between hazy and clean days. The findings demonstrated that both the reduced and oxidized nitrogen were preferred in gaseous phase rather than particulate phase due to relatively high temperatures during the transition season of spring/summer.

Key words: haze pollution; particulate matter; gaseous pollutants; nitrogen; sulfur

收稿日期: 2017-01-20; 修订日期: 2017-04-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41405144, 41425007); 国家重点研发计划项目(2016YFD0800302, 2016YFC0201802, 2017YFC0210101); 北京市科委科技创新中心建设战略研究及专家咨询专项研究项目(Z171100003217064)

作者简介: 田世丽(1986~), 女, 博士, 主要研究方向为大气化学, E-mail: tianshili@dq.cern.ac.cn

* 通信作者, E-mail: pyp@dq.cern.ac.cn

氮、硫化合物是大气环境中普遍存在的活性污染物. 其中,硫酸盐、硝酸盐和铵盐(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 合称 SNA)约占细颗粒物的三分之一,是引起大气消光的主要成分^[1~3]. SNA 的前体物 SO_2 、 HNO_3 、 NO_2 和 NH_3 等主要来自人为源,在新粒子生成和霾污染发展过程中扮演重要角色^[4~6]. 迄今, SNA 及前体物的测量多是分开独立进行的,缺乏同步的测量研究. 如何简单方便,又快速准确地测量 SNA 及前体物在大气污染研究中具有重要的意义.

颗粒物 SNA 浓度观测普遍采用膜采样后离线测量的技术途径,该方法若不能有效避免气态前体物的干扰,测量的 SNA 结果可能比实际值偏高^[7],不适用于气粒转化过程和相态分布规律研究. MARGA、PILS、URG 等设备可以同时测量 SNA 及前体物,但造价较高,多在单一站点开展短期观测,不适用于区域尺度多站点的长期研究^[8]. 为了评估大气污染的生态效应,英国生态与水文中心开发了操作简单、价格低廉的 DELTA (denuder for long-term atmospheric sampling) 系统,可同时测量 HNO_3 、 SO_2 、 NH_3 、SNA 等大气污染物^[9]. 该系统最早由中国农业大学刘学军教授引进到中国,并针对大气氮、硫沉降开展了一系列研究^[10,11]. DELTA 系统的采样流速较低,以往主要在长时间尺度上研究氮硫污染物浓度(采样周期为周~月). 该系统是否适用于短期内快速暴发的霾污染过程研究尚不清楚.

本研究以北京为我国大气污染的代表性城市,通过外场观测和实验室分析,首先评估了 DELTA 系统同步测量 SNA 及前体物的可行性和适用性;进而通过近一个月的连续观测捕捉到多个霾污染生消过程,探讨了观测期间氮、硫化合物的相态分布和浓度水平及变化规律;以期为深入理解我国二次污染的现状提供有益参考,也可为评估大气污染物的减排效果提供科学基础.

1 材料与方 法

1.1 采样点介绍

外场观测实验设置在中国科学院大气物理研究所铁塔分部(39°58' N, 116°22' E),地处北京市区北三环路和北四环路之间的元大都公园内,北 100 m 为东西走向的北土城西路,东 200 m 为南北走向的 G6 高速. 为避开地面扬尘的直接影响,采样仪器安装在院内中国生态系统研究网络(CERN)大气科学分中心办公楼顶(高 6 m),四周 100 m 内植被分布较多,周围环境开阔、无高大建筑和工业排放源.

1.2 采样与分析方法

采样设备是英国生态与水文中心开发的 DELTA 系统^[9]. 在该系统中,氮、硫气体 SO_2 、 NH_3 、 HNO_3 及颗粒态 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等大气污染物通过隔膜泵提供的动力输送/收集到特定的采样链上(含扩散管和滤膜,图 1). 其中,收集 HNO_3 和 SO_2 的扩散管长 15 cm,吸附剂为 1% KOH + 1% 甘油甲醇溶液. 吸附 NH_3 的扩散管长 10 cm,吸附剂为 5% 柠檬酸甲醇溶液. 上层滤膜收集 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ,吸附剂为 5% KOH + 10% 甘油甲醇溶液;下层滤膜涂有 13% 柠檬酸甲醇溶液用以收集 NH_4^+ .

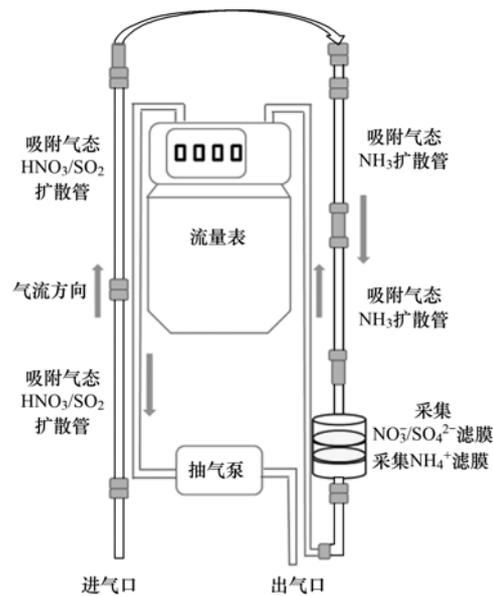


图 1 DELTA 采样系统示意

Fig. 1 Sampling system of DELTA

采样后,吸收 SO_2 和 HNO_3 的扩散管和收集 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的滤膜均用 10 mL 0.05% 的双氧水浸提;收集 NH_3 的扩散管及 NH_4^+ 的滤膜分别用 6 mL 和 10 mL 高纯水浸提. 浸提液中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度采用美国戴安(Dionex)公司生产的 ICS-90 离子色谱仪测试. 根据浸提液中离子的浓度和采样流量(干空气体积)等实验参数计算氮、硫化合物的大气浓度,公式为:

$$\chi_a = (c_a - c_b) \times v/V$$

式中, χ_a 表示大气浓度($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), c_a 表示浸提液离子浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c_b 表示空白浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), v 表示浸提液体积(mL), V 表示一定时间段内采集的大气体积(m^3).

观测实验于 2016 年 5 月 9 日开始,6 月 7 日结束. 其中,5 月 9~11 日和 5 月 11~13 日的样本采集时间为 48 h,5 月 13~17 日的样本采集时间为 96

h,其余的样本为 24 h 采集一次,最终得到有效样本共 24 个. 采样期间 $PM_{2.5}$ 日均浓度均 $< 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 相对清洁的天气条件较适合评估 DELTA 系统的检出限及其捕捉霾污染生消过程的适用性.

实验期间的气象数据(温度、湿度、风速和风向)采用芬兰 Vaisala 公司生产的 Milos520 自动气象站观测. 大气常规污染物浓度来自于北京市环境保护局的奥运村站(<http://zx.bjmemc.com.cn/>); 经过长期对比,奥运村与本研究站点观测资料具有一致性^[4].

2 结果与讨论

2.1 DELTA 系统测量大气氮和硫化物浓度的适用性

为评估 DELTA 采样系统本身是否会干扰氮、硫化物浓度的测量,随机选择 3 套新制作的采样链密闭保存 24h,然后随正常采集的大气环境样品

同步分析,测量结果作为 DELTA 系统待测组分的本底浓度(表 1). 同时,根据国家环境空气质量标准(GB 3095-2012)将采集的 24 个样本划分为清洁天($PM_{2.5} < 35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)和污染天($35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} < PM_{2.5} < 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),据此统计不同污染程度下大气样品中待测组分的浓度(表 1).

由表 1 可以看出,采集气态污染物的空白扩散管中 NH_4^+ 和 NO_3^- 含量均显著低于大气样品,说明在现有采样条件下可以获得 NH_3 和 HNO_3 气体 24 h 累积浓度(日均值). 空白扩散管待测 SO_4^{2-} 含量与清洁天环境样品接近,对 SO_2 日均值的测量具有一定干扰. 如果在清洁天将采样时间延长至 48 h,可以降低这种背景干扰(5 月 9 日~5 月 11 日累积 48 h 的扩散管样品 SO_4^{2-} 含量为 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是空白含量的 3.6 倍). 而在污染天,保持 24 h 采样即可检出 SO_2 日均浓度值.

表 1 空白样品和不同污染程度下大气环境样品中待测物质浓度(平均值 \pm 标准差)

Table 1 Concentrations of background and ambient samples to be determined in the lab (Mean \pm SD)

采样类型	$PM_{2.5}$ 浓度 $/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	气态污染物扩散吸附管/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			颗粒物过滤膜/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
		NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}
空白($n=3$)	/	0.09 ± 0.07	0.06 ± 0.01	0.42 ± 0.14	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.01	1.82 ± 0.34
清洁天($n=10$)	21.2 ± 12.6	0.65 ± 0.16	0.19 ± 0.06	0.61 ± 0.23	0.08 ± 0.05	0.19 ± 0.10	1.61 ± 0.24
污染天($n=14$)	49.9 ± 11.2	0.89 ± 0.26	0.28 ± 0.07	0.89 ± 0.25	0.13 ± 0.03	0.38 ± 0.10	1.58 ± 0.27

DELTA 系统采集颗粒物的空白滤膜中 NH_4^+ 和 NO_3^- 含量也低于大气样品,适用于观测霾污染期间 NH_4^+ 和 NO_3^- 逐日变化特征. 然而,膜片中 SO_4^{2-} 本底浓度较高,严重干扰 SO_4^{2-} 日均浓度测量结果的可靠性. 在现有实验条件下,只能将累积采样时间延长至一周以上才能屏蔽本底浓度的干扰,进而用于长时间尺度上 SO_4^{2-} 的研究,如逐月硫沉降. 在本文接下来的讨论中,重点分析含氮气体和颗粒物浓度的变化规律.

2.2 含氮气体和颗粒物浓度时间变化规律

图 2 给出了北京 2016 年 5 月 9 日~6 月 7 日 NH_3 、 HNO_3 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度逐日变化和气象参数. 可以看出,4 种含氮污染物随着时间演变的规律较为相似,即在盛行偏南风时的大气浓度高于偏北气流,呈现出北京地区大气污染物随着风向转变而发生周期性波动的典型特征(图 2). 总体上,4 种含氮污染物总浓度与 $PM_{2.5}$ 、CO、 SO_2 和 NO_2 的变化规律较为一致,表明观测期间大气含氮污染物可能与化石燃料燃烧源有关^[5].

值得注意的是,5 月 17 日观测到一次较高浓度的 NH_3 污染,同期也出现了 SO_2 污染峰值,而其它

污染物的浓度变化都比较平缓. 为此,进一步统计了 5 月 16 日和 5 月 17 日 SO_2 浓度日变化特征,发现 5 月 17 日 10:00~17:00 期间 SO_2 浓度显著高于 5 月 16 日. 考虑到北京 5 月 17 日盛行风向已经由偏北风转为偏南风,5 月 17 日同时观测到的高浓度 NH_3 和 SO_2 可能是受到了燃煤脱硝过程中氨逃逸气团的影响. 根据在本站点开展的稳定氮同位素源解析结果,化石燃料源贡献了北京冬季霾污染期间 90% 的“初始场 NH_3 ”,其中约一半来自氨逃逸的贡献^[5],需要在未来污染物减排过程中予以重视.

2.3 含氮污染物浓度水平和相态分布特征

为深入了解北京大气活性氮污染水平,表 2 统计了本研究期间和近年来已有报道的观测结果. 可以看出,本研究期间污染天的 NH_3 浓度平均为 $15.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,接近于 2001~2010 年夏季观测结果(表 2). 而清洁天 NH_3 浓度平均为 $8.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,明显低于以往北京夏季的测量结果,但显著高于欧洲^[12]、北美^[13]和我国^[14]背景大气浓度. 同时,本研究测量 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度略低于以往测量结果,这与近年来颗粒物持续减排有一定关系.

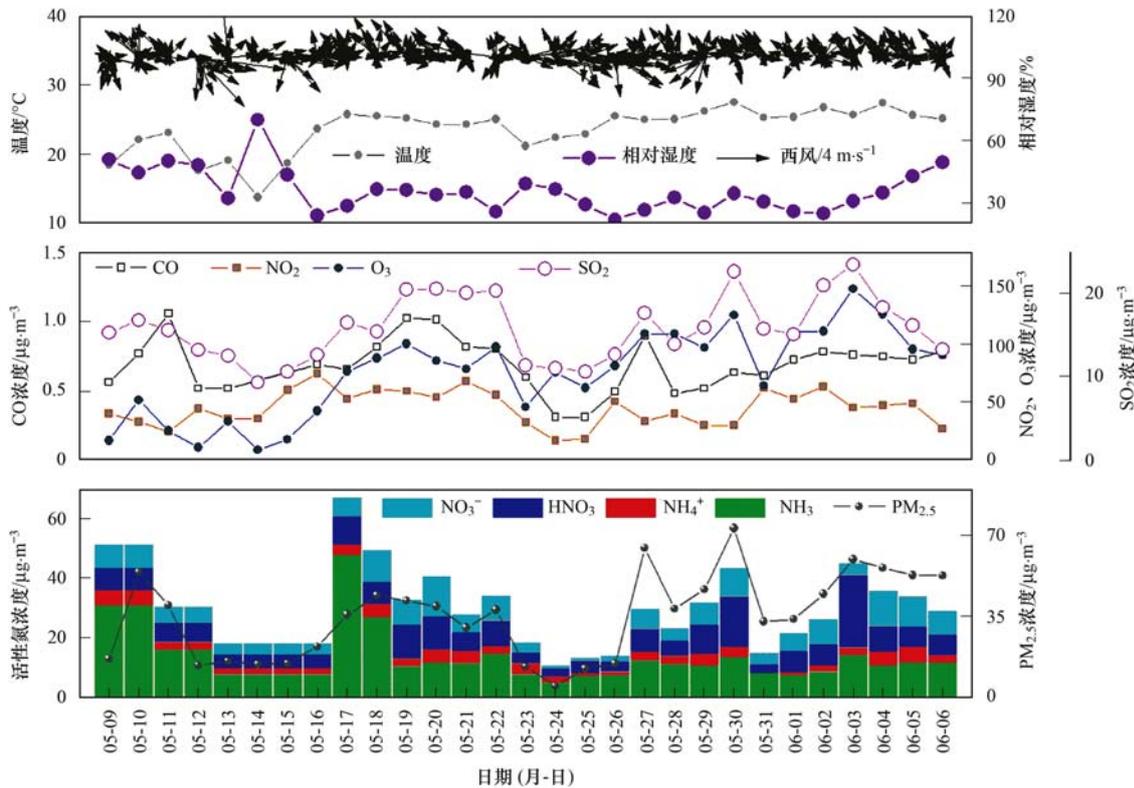


图2 北京2016年5~6月大气污染物浓度和风速风向变化

Fig. 2 Variations in wind directions and concentrations of air pollutants in urban Beijing during May-June 2016

表2 北京大气活性氮污染物浓度(平均值±标准差)/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ Table 2 Concentrations of reactive nitrogen in urban Beijing (Mean \pm SD)/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

观测时段	NH_3	HNO_3	NH_4^+	NO_3^-	文献
清洁天	8.7 ± 3.0	4.9 ± 2.1	2.0 ± 1.4	3.9 ± 2.7	本研究
污染天	15.6 ± 10.7	10.2 ± 5.2	3.4 ± 1.0	8.4 ± 2.8	本研究
2008-02~2010-07	15.7 ± 11.3	/	/	/	[15]
2008年夏季	16.4	6.3	13.31	11.2	[16]
2007-08-17~2007-08-21	17.5 ± 4.8	/	/	/	[17]
2002~2003年夏季	16.5	1.9	/	/	[18]
2001-07-28~2001-08-03	$11.6 \sim 29.1$	$0.3 \sim 1.4$	/	/	[19]
2007年夏季	/	1.9 ± 0.9	12.3 ± 2.9	9.6 ± 2.4	[20]
2009年夏季	/	/	9.1 ± 10.0	12.7 ± 12.1	[21]
2012年夏季	/	/	9.0	20.9	[22]
2013年夏季	/	/	6.11	4.08	[1]

本研究使用 DELTA 系统同步测量了 NH_3 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 HNO_3 浓度,可用于研究含氮污染物的相态分布. 对氧化性氮而言,清洁天和污染天 $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ 平均值分别为 1.25 和 1.22,差异较小,表明本研究期间氧化性氮约 55% 以气态 HNO_3 形式存在(不包括 NO_x). 同时,观测期间还原性氮的相态分布比较稳定,清洁天和污染天 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 平均值分别为 4.46 和 4.55,即还原性氮主要以气体 NH_3 形式存在(80%). 观测期间处于春夏之交,较高的温度有利于污染物在气粒平衡过程中偏向于气态形式存在于大气中^[20]. 未来研究中可通过延长

采样时间或优化试剂和滤膜等途径改善 DELTA 系统的检出限,同步获得 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_3 、 SO_2 和 HNO_3 数据,进而结合温度和相对湿度等气象要素来研究氮硫化合物的气粒平衡、同位素分馏、相态转化及其在颗粒物形成中的作用.

3 结论

(1) DELTA 系统收集气态污染物的扩散管中以及收集颗粒物的滤膜上 NH_4^+ 和 NO_3^- 空白干扰较小,适用于研究 NH_3 、 HNO_3 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度的逐日变化规律,可以作为城市环境空气质量监测内容的有效补充;但采样系统中 SO_4^{2-} 背景含量较高,

适合监测 48 h 以上时间尺度的 SO_2 浓度和周 ~ 月尺度上 SO_4^{2-} 浓度,用于大气硫沉降观测。

(2) 观测期间, NH_3 、 HNO_3 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度具有明显的逐日变化,且呈现出随着风向转变而发生周期性波动的典型特征,即偏南风影响下的浓度大于偏北风;这些含氮污染物浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 、 CO 、 SO_2 和 NO_2 的变化规律一致,它们可能受到化石燃料源的影响。

(3) 观测期间,污染天 NH_3 、 HNO_3 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度约为清洁天的 2 倍,但还原性氮和氧化性氮的相态分布在清洁天和污染天无明显差异;整个观测期间, $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ 约为 1.2, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 为 4.5, 春夏之交较高的温度有利于活性氮在气粒平衡过程中偏向于气态形式存在。

参考文献:

- [1] Tian S L, Pan Y P, Wang Y S. Size-resolved source apportionment of particulate matter in urban Beijing during haze and non-haze episodes[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(1): 1-19.
- [2] Tian S L, Pan Y P, Liu Z R, *et al.* Size-resolved aerosol chemical analysis of extreme haze pollution events during early 2013 in urban Beijing, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **279**: 452-460.
- [3] 吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 等. 杭州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献[J]. *环境科学*, 2017, **38**(7): 2656-2666.
Wu D, Lin S L, Yang H Q, *et al.* Pollution characteristics and light extinction contribution of water-soluble ions of $\text{PM}_{2.5}$ in Hangzhou[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(7): 2656-2666.
- [4] Pan Y P, Wang Y S, Zhang J K, *et al.* Redefining the importance of nitrate during haze pollution to help optimize an emission control strategy[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **141**: 197-202.
- [5] Pan Y P, Tian S L, Liu D W, *et al.* Fossil fuel combustion-related emissions dominate atmospheric ammonia sources during severe haze episodes: evidence from ^{15}N -stable isotope in size-resolved aerosol ammonium [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(15): 8049-8056.
- [6] 刘景云, 刘子锐, 温天雪, 等. 石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(9): 3258-3267.
Liu J Y, Liu Z R, Wen T X, *et al.* Characteristics of the size distribution of water soluble inorganic ions during a typical haze pollution in the autumn in Shijiazhuang [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3258-3267.
- [7] Tian S L, Pan Y P, Wang J, *et al.* Concurrent measurements of size-segregated particulate sulfate, nitrate and ammonium using quartz fiber filters, glass fiber filters and cellulose membranes [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **145**: 293-298.
- [8] 王芳, 陈强, 张文煜, 等. 沙尘天气对兰州市 PM_{10} 中主要水溶性离子的影响[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2477-2482.
Wang F, Chen Q, Zhang W Y, *et al.* Effect of sand dust weather on major water-soluble ions in PM_{10} in Lanzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(7): 2477-2482.
- [9] Tang Y S, Simmons I, van Dijk N, *et al.* European scale application of atmospheric reactive nitrogen measurements in a low-cost approach to infer dry deposition fluxes [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2009, **133**(3-4): 183-195.
- [10] Xu W, Luo X S, Pan Y P, *et al.* Quantifying atmospheric nitrogen deposition through a nationwide monitoring network across China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(21): 12345-12360.
- [11] Luo X S, Pan Y P, Goulding K, *et al.* Spatial and seasonal variations of atmospheric sulfur concentrations and dry deposition at 16 rural and suburban sites in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **146**: 79-89.
- [12] van Zanten M C, Kruij R J W, Hoogerbrugge R, *et al.* Trends in ammonia measurements in the Netherlands over the period 1993-2014 [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **148**: 352-360.
- [13] Butler T, Vermeylen F, Lehmann C M, *et al.* Increasing ammonia concentration trends in large regions of the USA derived from the NADP/AMoN network [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **146**: 132-140.
- [14] 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.
- [15] Meng Z Y, Lin W L, Jiang X M, *et al.* Characteristics of atmospheric ammonia over Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(12): 6139-6151.
- [16] 邓利群, 李红, 柴发合, 等. 北京东北部城区大气细粒子与相关气体污染特征研究[J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(7): 1064-1070.
Deng L Q, Li H, Chai F H, *et al.* The pollution characteristics of the atmospheric fine particles and related gaseous pollutants in the northeastern urban area of Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2011, **31**(7): 1064-1070.
- [17] Ianniello A, Spataro F, Esposito G, *et al.* Occurrence of gas phase ammonia in the area of Beijing (China) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(19): 9487-9503.
- [18] 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.
- [19] Yao X H, Lau A P S, Fang M, *et al.* Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1-inorganic ions [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(21): 2991-3000.
- [20] Ianniello A, Spataro F, Esposito G, *et al.* Chemical characteristics of inorganic ammonium salts in $\text{PM}_{2.5}$ in the atmosphere of Beijing (China) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(21): 10803-10822.
- [21] Hu G Y, Zhang Y M, Sun J Y, *et al.* Variability, formation and acidity of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing based on the semi-continuous observations [J]. *Atmospheric Research*, 2014, **145-146**: 1-11.
- [22] Yang Y J, Zhou R, Wu J J, *et al.* Seasonal variations and size distributions of water-soluble ions in atmospheric aerosols in Beijing, 2012 [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **34**: 197-205.

CONTENTS

Emission Characteristics of Vehicles from National Roads and Provincial Roads in China	WANG Ren-jie, WANG Kun, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (3553)
Impact of Gustly Northwesterly Winds on Biological Particles in Winter in Beijing	YAN Wei-zhuo, WANG Bu-ying, Oscar Fajardo Montana, <i>et al.</i> (3561)
Characteristics of Particulate Matter and Carbonaceous Species in Ambient Air at Different Air Quality Levels	FANG Xiao-zhen, WU Lin, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3569)
Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter and Dust	WANG Yong-xiao, CAO Hong-ying, DENG Ya-jia, <i>et al.</i> (3575)
Observational Study of Air Pollution Complex in Nanjing in June 2014	HAO Jian-qi, GE Bao-zhu, WANG Zi-fa, <i>et al.</i> (3585)
Distribution Characteristics of Air Pollutants and Aerosol Chemical Components Under Different Weather Conditions in Jiaxing	WANG Hong-lei, SHEN Li-juan, TANG Qian, <i>et al.</i> (3594)
Observations of Reactive Nitrogen and Sulfur Compounds During Haze Episodes Using a Demuder-based System	TIAN Shi-li, LIU Xue-jun, PAN Yue-peng, <i>et al.</i> (3605)
Analysis of Anthropogenic Reactive Nitrogen Emissions and Its Features on a Prefecture-level City in Fujian Province	ZHANG Qian-hu, GAO Bing, HUANG Wei, <i>et al.</i> (3610)
Levels, Sources, and Health Risk Assessments of Heavy Metals in Indoor Dust in a College in the Pearl River Delta	CAI Yun-mei, HUANG Han-shu, REN Lu-lu, <i>et al.</i> (3620)
Influence of Noble Metal and Promoter Capacity in CDPF on Particulate Matter Emissions of Diesel Bus	TAN Pi-qiang, ZHONG Yi-mei, ZHENG Yuan-fei, <i>et al.</i> (3628)
Spatial Distribution, Source and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Coastal Sediments of Northern Dongying City	LIU Qun-qun, MENG Fan-ping, WANG Fei-fei, <i>et al.</i> (3635)
Remote Sensing of Chlorophyll-a Concentrations in Lake Hongze Using Long Time Series MERIS Observations	LIU Ge, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (3645)
Analysis of Spatial Variability of Water Quality and Pollution Sources in Lihe River Watershed, Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (3657)
Distribution of Different Phosphorus Species in Water and Sediments from Gaocun to Lijin Reaches of the Yellow River	ZHAO Tun, JIA Yan-xiang, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (3666)
Characterization of Phosphorus Fractions in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone and Unflooded Bankside in Pengxi River, Three Gorges Reservoir HUANG Jun-jie, WANG Chao, FANG Bo, <i>et al.</i> (3673)
Distribution of <i>n</i> -alkanes from Lake Wanghu Sediments in Relation to Environmental Changes	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZENG Hai-ao, <i>et al.</i> (3682)
Hydrological Performance Assessment of Permeable Parking Lots in High Water Areas	JIN Jian-rong, LI Tian, WANG Sheng-si, <i>et al.</i> (3689)
Analysis of the Characteristics of Groundwater Quality in a Typical Vegetable Field, Northern China	YU Jing, YU Min-da, LAN Yan, <i>et al.</i> (3696)
Composition, Evolution, and Complexation of Dissolved Organic Matter with Heavy Metals in Landfills	XIAO Xiao, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3705)
Correlations Between Substrate Structure and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Zhen-ling, DING Yan-li, BAI Shao-yuan, <i>et al.</i> (3713)
Impact of Talc Ore Mining on Periphyton Community Structure and Water Environment	ZANG Xiao-miao, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (3721)
Physiological Characteristics and Nitrogen and Phosphorus Uptake of <i>Myriophyllum aquaticum</i> Under High Ammonium Conditions	LIU Shao-bo, RAN Bin, ZENG Guan-jun, <i>et al.</i> (3731)
Removal of Algal Organic Matter and Control of Disinfection By-products by Powder Activated Carbon	MIAO Yu, ZHAI Hong-yan, YU Shan-shan, <i>et al.</i> (3738)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of Graphene Hydrogels Electrode	WANG Yao, JI Qing-hua, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (3747)
Influence of Current Densities on Mineralization of Indole by BDD Electrode	ZHANG Jia-wei, WANG Ting, ZHENG Tong, <i>et al.</i> (3755)
Mechanism of Photochemical Degradation of MC-LR by Pyrite	ZHOU Wei, FANG Yan-fen, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3762)
Enhanced Treatment of Printing and Dyeing Wastewater Using H ₂ O ₂ -Biochemical Method	YUE Xiu, TANG Jia-li, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (3769)
Effects of Influent C/N Ratios on Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process	WU Peng, CHENG Chao-yang, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (3781)
Start-up of a High Performance Nitrosation Reactor Through Continuous Growth of Aerobic Granular Sludge	GAO Jun-jun, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3787)
Activated Sludge Mineralization and Solutions in the Process of Zero-Valent Iron Autotrophic Denitrification	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3793)
Analysis of Respirogram Characteristics of Filamentous Bulking Caused by Low Dissolved Oxygen	MA Zhi-bo, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (3801)
Aerobic Degradation and Microbial Community Succession of Coking Wastewater with Municipal Sludge	LIU Guo-xin, WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, <i>et al.</i> (3807)
Rapid Culture, Microbial Community Structure, and Diversity of High-Efficiency Denitrifying Bacteria	MENG Ting, YANG Hong (3816)
Abundance of Cell-associated and Cell-free Antibiotic Resistance Genes in Two Wastewater Treatment Systems	ZHANG Yan, CHEN Lü-jun, XIE Hui, <i>et al.</i> (3823)
Effect of Biochar on CH ₄ and N ₂ O Emissions from Lou Soil	ZHOU Feng, XU Chen-yang, WANG Yue-ling, <i>et al.</i> (3831)
Spatial Variability of C-to-N Ratio of Farmland Soil in Jiangxi Province	JIANG Ye-feng, GUO Xi, SUN Kai, <i>et al.</i> (3840)
Influence of Calcium Carbonate and Biochar Addition on Soil Nitrogen Retention in Acidified Vegetable Soil	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, Alfred Oduor Odindo, <i>et al.</i> (3845)
Comparison of Soil Hydraulic Characteristics Under the Conditions of Long-term Land Preparation and Natural Slope in Longtan Catchment of the Loess Hilly Region FENG Tian-jiao, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3860)
Effects of Organic Carbon Content on the Residue and Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Profiles FEI Jia-jia, ZHANG Zhi-huan, WAN Tian-tian, <i>et al.</i> (3871)
Major Factors Influencing the Cd Content and Seasonal Dynamics in Different Land Cover Soils in a Typical Acid Rain Region	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (3882)
Application Potential and Assessment of Metallurgical Contaminated Soil After Remediation in Tongguan of Shaanxi	WANG Jiao, XIAO Ran, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3888)
Effects and Mechanisms of In-situ Cement Solidification/Stabilization on a Pb-, Zn-, and Cd-Contaminated Site at Baiyin, China	LÜ Hao-yang, FEI Yang, WANG Ai-qin, <i>et al.</i> (3897)
Concentrations and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils and Vegetables influenced by Facility Cultivation JIN Xiao-pei, JIA Jin-pu, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (3907)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Uptake of La and Pb by Maize Grown in La and Pb-Contaminated Soil	CHANG Qing, GUO Wei, PAN Liang, <i>et al.</i> (3915)
Effects of Straw Incorporation on Cadmium Accumulation and Subcellular Distribution in Rice	DUAN Gui-lan, WANG Fang, CEN Kuang, <i>et al.</i> (3927)
Redox Transformation of Arsenic and Antimony in Soils Mediated by <i>Pantoea</i> sp. IMH ZHANG Lin, LU Jin-suo (3937)
Adsorption Characteristics of Biochar on Heavy Metals (Pb and Zn) in Soil	WANG Hong, XIA Wen, LU Ping, <i>et al.</i> (3944)
Characteristics of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochars and Their Adsorption Performance and Mechanisms for Cr(VI)	CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, LU Shuang, <i>et al.</i> (3953)
External Phosphorus Adsorption and Immobility with the Addition of Ignited Water Purification Sludge	YU Sheng-nan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (3962)
Preparation of Adsorption Ceramsite Derived from Sludge Biochar	LI Jie, PAN Lan-jia, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (3970)
Construction of Graphitic Carbon Nitride-Bismuth Oxyiodide Layered Heterostructures and Their Photocatalytic Antibacterial Performance HUANG Jian-hui, LIN Wen-ting, XIE Li-yan, <i>et al.</i> (3979)