

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

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

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究 颜金培,陈立奇,林奇,赵淑惠,李磊,朱大勇(2629)

利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征 赵仕伟,高晓清(2637)

秋冬季节华北背景地区 PM₁ 污染特征及来源 张周祥,张养梅,张小曳,王亚强,沈小静,孙俊英,周怀刚(2647)

杭州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献 吴丹,蔺少龙,杨焕强,杜荣光,夏俊荣,齐冰,刘刚,李凤英,杨孟,盖鑫磊(2656)

青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布 谢丹丹,祁建华,张瑞峰(2667)

西安市重污染与清洁天 PM_{2.5} 组分及其活性氧物质对比 王莹,韩永明,何世恒,张婷,刘随心,曹军骥(2679)

黄山 PM₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源 孟静静,侯战方,张二勋,董杰,刘晓迪,邢继钊,刘加珍(2688)

泉州市大气 PM_{2.5} 镧系元素组成特征及来源解析 张云峰,于瑞莲,胡恭任,孙境蔚,许文质,张棕巍(2698)

西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价 许亚宣,李小敏,于华通,董林艳,赵玉婷,姚懿函,邹广迅,张新民(2707)

G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析 张磷,张祥志,秦玮,茅晶晶,秦艳红,谢卫平,史文科,陈文泰(2718)

四川省 2005~2014 年农业源氨排放清单及分布特征 冯小琼,陈军辉,姜涛,钱骏,叶宏(2728)

长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单 鲁君,黄成,胡馨遥,杨强,井宝莉,夏阳,卢滨,唐伟,楼晟荣,陶士康,李莉(2738)

我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定 张秋秋,潘申龄,张昱,杨敏,安伟(2747)

地下水污染风险评估中污染源荷载量化方法的对比分析 赵鹏,何江涛,王曼丽,崔亚丰(2754)

胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析 张倩,宋金明,彭全材,李学刚,袁华茂,李宁,段雨琴,曲宝晓,王启栋(2763)

桂江流域夏季水-气界面 CO₂ 脱气的空间变化及其影响因素 张陶,李建鸿,蒲俊兵,吴飞红,李丽,袁道先(2773)

都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险 宁增平,肖青相,蓝小龙,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(2784)

太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险 陈政宏,郭敏,徐怀洲,刘丹,程杰,李江,张圣虎,石利利(2793)

洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异 李文章,张莉,王圣瑞,肖尚斌,钱伟斌,席银,许可宸,史玲珑(2801)

阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征 孙清清,陈敬安,王敬富,杨海全,计永雷,兰晨,王箫(2810)

北京市水环境中精神活性物质污染特征 张艳,张婷婷,陈卫平,郭昌胜,花镇东,张远,徐建(2819)

降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响 陈莹,王昭,吴亚刚,赵剑强,杨文娟(2828)

CaO₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用 徐焱,李大鹏,韩菲尔,宋小君,李鑫,周婧,黄勇(2836)

坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征 鲜青松,唐翔宇,朱波(2843)

微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果 陈友媛,吴亚东,孙萍,吴丹(2850)

氧化镁基生物质炭高效去除水体中磷的特性 王彬斌,林景东,万顺利,何锋(2859)

Pd/Fe⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺 张环,傅敏,魏俊富,王一冰,安慧颖,沈书怡(2868)

针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响 孔殿超,周跃飞,陈天虎,王进,李碧(2875)

污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律 韩慧慧,缪恒峰,张雅晶,陆敏峰,黄振兴,阮文权(2883)

微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水 孙靖云,范梦婕,陈英文,祝社民,沈树宝(2893)

水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用 苏文,陈洁,张胜鹏,孔繁翔(2901)

沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻 蔡小波,郁强强,刘锐,赵远,陈吕军(2910)

K⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能 吴国栋,于德爽,李津,周同,王晓静(2917)

包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行 于濛雨,刘毅,田玉斌,石欢,徐富,杨宏(2925)

ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布 李惠娟,彭党聪,陈国燕,姚倩,卓杨,王彬斌(2931)

厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体 李祥,林兴,王凡,袁砚,黄勇,袁怡,毕贞,刘忻,杨朋兵(2941)

基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理 林兴,王凡,袁砚,李祥,黄勇,袁澄伟(2947)

基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成 沈庆然,李田,曹熠,潘舆(2953)

罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响 高景峰,孙丽欣,樊晓燕,潘凯玲,李定昌(2961)

不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水 周贵忠,许硕,姚倩,银钗(2972)

CO₂-咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征 王博强,李晨阳,卢伟,樊昊,张冬至,汪治,吕聪,沈福东(2978)

油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应 田冬,高明,黄容,吕盛,徐畅(2988)

模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响 腾昌运,沈建国,王忠,王行,李鸿毅,张志剑(3000)

秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素 杜璨,许晨阳,王强,张帆,马武功,和文祥,侯琳,耿增超(3010)

微生物对汞矿区农田土壤甲基化的影响 贾钦,朱雪梅,王琪,傅海辉,郝亚琼,何洁,杨子良(3020)

施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响 方至萍,廖敏,张楠,吕婷,黄小辉(3028)

BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用 刘伟,孟昭福,任爽,李文斌(3036)

1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比 李芬,王训,罗辑,袁巍,喻子恒,商立海(3045)

铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征 朱光旭,肖化云,郭庆军,张忠义,杨曦,孔静(3054)

膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用 周莉娜,蔡函臻,李荣华,王美净,赵军超,王权,张增强(3061)

餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比 郭香麟,左剑恶,史绪川,王凯军,李静(3070)

我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异 晏卓逸,岳波,高红,李志龙,黄启飞,聂小琴,汪群慧(3078)

甲烷催化还原 NO_x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化 潘华,建艳飞,陈宁娜,刘红霞,何焯,贺亚飞(3085)

《环境科学》征稿简则(2737) 《环境科学》征订启事(2809) 信息(2867, 2971, 3027)

青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布

谢丹丹^{1,2}, 祁建华^{1,2*}, 张瑞峰^{1,2}

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

摘要: 于 2015 年 9 月至 2016 年 2 月在青岛近海连续收集了大气气溶胶分级样品, 用离子色谱法分析了其中的水溶性无机离子组分, 并讨论了不同强度霾天气溶胶中二次无机组分的粒径分布, 初步探索了霾天 SNA 的形成过程和影响因素。结果表明, 气溶胶中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_2^- 和 Cl^- 的质量浓度变化范围分别是 10.32 ~ 193.46、4.42 ~ 74.05、2.21 ~ 57.75、0.05 ~ 2.22 和 1.35 ~ 17.39 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 且 SNA 的质量浓度随霾污染程度的加剧明显增加。与非霾天相比, 轻微、轻度、中度和重度霾天与非霾天相比, NO_3^- 的质量浓度分别增加了 55%、77%、240% 和 537%; SO_4^{2-} 的质量浓度分别增加了 4.7%、35%、77% 和 262%; NH_4^+ 的质量浓度分别增加了 72%、83%、201% 和 526%。细粒径上的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 与其气态前体物 NO_2 、 SO_2 均有显著相关性, 且与相对湿度、能见度、风速等气象条件相关性较好, 说明细粒径 SNA 的生成是造成霾天能见度下降, 形成空气污染的主要原因之一, 同时, 高浓度前体物、较大相对湿度、低风速都是影响霾天形成的重要因素。除轻微霾天外, 其他不同强度霾天的 SOR (硫氧化率)、NOR (氮氧化率) 均大于非霾天, 且随着霾程度的加剧, SOR、NOR 都有明显的升高, 尤其是 0.43 ~ 0.65 μm 和 0.65 ~ 1.1 μm 粒径段; 在重度霾天, 氮和硫的转化率平均为非霾天的 1.5 倍, 说明细粒径上的硫酸盐和硝酸盐大部分是气-粒转化而来。 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 NO_2^- 和 SO_4^{2-} 主要存在于细粒径段, 霾天下在细粒径上的比例都显著增大, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在严重霾天所占比例最高, 分别达到 79.4% 和 74.4%。 NO_3^- 在非霾、轻度、中度霾天时均呈双峰分布, 峰值出现在 0.43 ~ 0.65 μm 和 3.3 ~ 4.7 μm 处, 中度霾天时细粒子峰值移动到 0.65 ~ 1.1 μm , 在重度霾天粒径分布变为 0.65 ~ 1.1 μm 的单峰分布。 SO_4^{2-} 只在非霾条件下呈双峰分布, 峰值出现在 0.43 ~ 0.65 μm 和 2.1 ~ 3.3 μm 粒径段, 霾天下均是单峰分布, 轻微和轻度霾天下峰值出现在 0.43 ~ 0.65 μm , 中度和重度霾天下峰值在 0.65 ~ 1.1 μm 处。 NH_4^+ 呈单峰分布, 在非霾和轻度霾天下峰值出现在 0.43 ~ 0.65 μm 粒径段, 轻度、中度和重度霾天下峰值均出现在 0.65 ~ 1.1 μm 粒径段。

关键词: 霾天; 气溶胶; 二次无机离子; 粒径分布; 氧化率

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2667-12 DOI: 10.13227/j.hjks.201612042

Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China

XIE Dan-dan^{1,2}, QI Jian-hua^{1,2*}, ZHANG Rui-feng^{1,2}

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

Abstract: Size-segregated atmospheric aerosol samples were collected from September 2015 to February 2016 at a coastal site in Qingdao, and the concentrations of major water-soluble inorganic ions were analyzed by ion chromatography. Characteristics and variation of size distribution of secondary inorganic components in aerosol were discussed, as well as the formation process and influencing factors of SNA (sulfate, nitrate and ammonium). The results indicated that the concentrations of NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_2^- , Cl^- in the aerosols were in the range of 10.32-193.46, 4.42-74.05, 2.21-57.75, 0.05-2.22 and 1.35-17.39 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectively. And the mass concentration of SNA increased with the intensity of haze pollution. The concentrations of NO_3^- on the slight, mild, moderate and severe haze days were 55%, 77%, 240% and 537% higher than that on non-haze days respectively, while concentrations of SO_4^{2-} increased by 4.7%, 35%, 77% and 262% respectively, and concentrations of NH_4^+ increased by 72%, 83%, 201% and 526% respectively. The contribution of these water-soluble ions to $\text{PM}_{2.5}$ showed that the proportion of sum of NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_2^- and Cl^- to $\text{PM}_{2.5}$ was in range of 62.03%-80.93%. The proportion of ion to $\text{PM}_{2.5}$ decreased in the order of $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^-$. With the enhancement of haze pollution, the proportion of NO_3^- in $\text{PM}_{2.5}$ increased from 29.53% to 45.54%. The correlation analysis showed that NO_3^- and SO_4^{2-} in the fine particle were significantly correlated with gaseous precursors NO_2 and SO_2 , and also showed good correlations with relative humidity, visibility, wind speed and other weather conditions. These results indicated that the formation of SNA in fine particles was one of the main reasons for visibility decrease and the formation of air

收稿日期: 2016-12-06; 修订日期: 2017-01-21

基金项目: 国家重大科学研究计划项目(2014CB953701)

作者简介: 谢丹丹(1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境科学, E-mail: 963537723@qq.com

* 通信作者, E-mail: qjianhua@ouc.edu.cn

pollution in haze days. Meanwhile, high concentration of gaseous precursors, high relative humidity and low wind speed were the important influencing factors of haze formation. Except for slight haze days, SOR and NOR in the haze days were higher than those on the non-haze days, and increased significantly with the intensifying of haze, especially for 0.43-0.65 and 0.65-1.1 μm particle size. Conversion rates of nitrogen and sulfur in severe haze days were 1.5 times that in non-haze days, which showed nitrate and sulfate in these fine mode were mainly from gas-to-particle conversion. NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ and NO_2^- increased in haze significantly, which mainly existed in the fine particles. The cloud process played a more important role on haze days. While on non-haze day, cloud process and the heterogeneous reaction were both the main factors. And the highest proportion of fine mode concentration to total one was observed for NO_3^- (79.4%) and SO_4^{2-} (74.4%) on severe haze days respectively. NO_3^- showed a bimodal distribution with peaks in the size-bin of 0.43 ~ 0.65 μm and 3.3-4.7 μm on non-haze, slight, mild haze days, and the fine peak moved to 0.65-1.1 μm on moderate haze days, however the bimodal distribution changed to unimodal distribution with peak at 0.65-1.1 μm on severe hazy days. SO_4^{2-} showed a bimodal distribution with peaks at 0.43-0.65 μm and 2.1-3.3 μm in the non-haze weather, while the size distribution changed to unimodal distribution on hazy days. But the peak sizes were different in different intensity of haze, with peak at 0.43-0.65 μm on mild and slight haze and 0.65-1.1 μm in moderate and severe haze days. NH_4^+ showed a single peak distribution in the fine mode, with the peak in the particle size of 0.43-0.65 μm on slight and non-hazy days, and 0.65-1.1 μm on mild, moderate and severe hazy days. Therefore, haze has a great influence on the size distribution of SNA.

Key words: haze; aerosol; secondary inorganic ions; size distribution; oxygenation efficiency

大气气溶胶会直接影响太阳辐射及云凝结核的形成,对全球气候变化、大气环境和人体健康都有重要影响^[1-4]. 一次排放源排放到大气中的大量气体,经过化学反应在大气中最终转化为二次气溶胶粒子^[5,6]. Zhang 等^[7]通过对我国 16 个站点两年的分析发现 PM_{10} 质量浓度中有超过 50% 是二次气溶胶,在北京夏季此比例可达 80%^[8,9]. 硫酸盐、硝酸盐、铵盐是二次气溶胶中重要的无机离子,又称为 SNA (sulfate, nitrate, ammonium), 是表征区域污染的重要指标^[10]. 这些离子可来自一次排放源的排放,但主要来自大气中气-粒转化过程形成的二次气溶胶,其气态的前体物包括 HNO_3 、 HNO_2 、 NO_2 、 SO_2 和 NH_3 等酸碱性气体^[12-15], 并且受到温度和湿度等气象要素的影响^[11]. 近年来,霾污染事件频发,引起国内外广泛关注. 在霾过程中,颗粒物表面的非均相转化对 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的形成作用更为明显^[16,17]. Zheng 等^[18]发现,2013 年 1 月北京霾天气下 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SNA 的含量有明显增加,由非霾天的 29.3% 增长到 50.3%. 南京霾天气下 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的质量浓度分别是非霾天的 1.71、1.96 和 1.23 倍^[19]. 广州市霾天 PM_{10} 中 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的质量浓度分别是非霾天的 3.2、9.7、3.7 倍^[20].

已有研究表明,霾天气的发生与大气颗粒物粒径分布密切相关^[19-21],特别是细粒子中的无机离子可导致颗粒物发生吸湿增长,增强其散射消光,进而造成能见度显著降低^[22]. 粒径分布决定了颗粒物许多重要的物理化学性质及其环境效应,如大气寿命、云凝结核活性消光效应、空气质量和对人体健康的影响等. 对于颗粒物中的化学组分来说,粒径

分布提供了其来源、化学形成和增长机制的重要信息. 通过化学物种的模式分布,结合其他信息,可有效地判断和区分污染物的主要来源及大气化学形成机制,解决很多关键的大气颗粒物污染问题^[23].

在不同地理位置、气象条件下,气溶胶中水溶性离子的粒径分布存在明显差别,霾天对粒径的影响尤为显著. Vieira-Filho 等^[24]对巴西圣保罗市二次气溶胶无机离子的研究发现, NO_3^- 、 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 均呈单峰分布, NO_3^- 在 1.8 ~ 3.2 μm 粒径段出现峰值, NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 均在 0.32 ~ 0.56 μm 粒径段出现峰值. Plaza 等在西班牙马德里研究发现, NO_3^- 、 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 在细粒子中的峰值均出现在 0.32 ~ 0.56 μm 粒径段,同时 NO_3^- 还在粗粒径段 3.2 ~ 5.6 μm 出现峰值,而雾、霾天气时细粒子中的 SO_4^{2-} 峰值出现在 1 ~ 1.8 μm 处^[25]. Kang 等^[26]对韩国首尔大气气溶胶的研究结果表明细粒子中的 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在沙尘天气下峰值出现在 0.1 ~ 0.18 μm 处,而霾天气时峰值出现在 0.32 ~ 0.56 μm 处. 刘臻^[27]对 2008 年青岛大气气溶胶的研究发现, NO_3^- 、 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 主要存在于粒径小于 2.1 μm 的细粒径段. 王丽等对京津冀典型大气污染城市进行研究,发现细粒子中的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 在霾天时浓度呈现出由凝结模态向液滴模态转移的明显迹象,湿度是主要影响因素^[28]. 李丽平^[29]在 2012 年 $\text{PM}_{2.5}$ 的研究发现, NO_3^- 、 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的浓度均在霾天、雾天时较高,晴天和阴雨天时较低,雾、霾天时的浓度比晴天增加了 40% ~ 260%. 郗梓延等^[30]对青岛大气气溶胶进行研究, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在雾天下细粒子中的峰值出现向较大粒径迁移的现象.

青岛濒临黄海,该地区大气气溶胶中的无机离子受陆地和海洋的双重影响,也受到多发的雾、霾天气的影响. 雾、霾天气下气溶胶中二次无机离子的浓度已有一些研究,但是不同强度霾天下 SNA 的生成和粒径分布及其影响因素的研究相对缺乏. 本文于 2015 年 9 月至 2016 年 2 月,在青岛近海连续收集了大气气溶胶分级样品,分析了其中的水溶性无机离子组分,讨论了不同霾天下气溶胶中二次无机组分的粒径分布特征,初步探索了霾天下 SNA 的形成过程和影响因素.

1 材料与方法

1.1 样品采集

于 2015 年 9 月至 2016 年 2 月,在青岛中国海洋大学鱼山校区的八关山气象站 (120° 19' E,

36°6' N, 海拔约 77 m) 连续采集安德森分级样品,常规采样于每月上、中、下旬各采集 1 个,遇到特殊霾天增加采样次数,共收集 31 套样品. 采样期间详细记录采样数据及天气状况.

安德森分级样品使用 AN-200 型安德森采样器 (日本柴田科学株式会社),采样器分为 9 级,粒径如表 1 所示. 采样流量为 $28.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,为了采集到具有代表性的霾天样品,而不是混合了其他天气状态的样品,同时考虑分析方法灵敏度和所有样品浓度的可比性,将采样时间统一为 5 h. 样品收集于聚四氟乙烯滤膜上,采样结束时取下滤膜,对折后用经过灼烧处理 (450°C 高温灼烧 4 h) 的铝箔包好,带回实验室冷冻 (-20°C) 保存待分析. 整个操作过程使用洁净的不锈钢镊子和一次性塑料手套以防止污染样品.

表 1 安德森采样器粒径分级

Table 1 Size grading of the Anderson sampler

粒径级数	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
颗粒物空气动力学直径/ μm	>11	7.0~11	4.7~7.0	3.3~4.7	2.1~3.3	1.1~2.1	0.65~1.1	0.43~0.65	<0.43

1.2 样品处理与分析

用洁净的不锈钢刀片截取 1/2 面积的样品滤膜置于洁净的塑料广口瓶中,加入 10 mL 的 Mill-Q 水,冰水浴超声振荡萃取 40 min 之后,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,淋洗滤膜 6~7 次,滤液移入 25 mL 比色管中,用 Mill-Q 水定容. 取空白滤膜,同步测定滤膜空白值.

采用 ICS-1100 型离子色谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司) 分析 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的含量,分析方法的精密度、检出限和相关系数如表 2 所示.

表 2 离子色谱的精密度、检出限和相关系数

Table 2 Detection limits, precision and correlation coefficient of IC

离子	精密度 (RSD)/%	检出限/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	相关系数
NO_3^-	1.15	0.002	0.999 7
NH_4^+	3.06	0.001	0.997 6
SO_4^{2-}	0.46	0.001	0.999 6
NO_2^-	3.33	0.001	0.999 4
Cl^-	0.69	0.001	0.999 8

1.3 气象数据来源

本文中涉及到的平均风速、相对湿度、温度、能见度等气象数据来源于青岛气象局官网 (<http://qdqx.qingdao.gov.cn/>). NO_2 、 SO_2 、 O_3 、AQI 等数据来源于青悦开放环境数据中心. 各种天气如晴、

雾、沙尘、霾、烟雾是根据中国气象局 MICAPS 资料进行统计划分.

1.4 数据处理

由于青岛属于沿海城市,大气中硫酸盐的来源有陆源和海源两部分,即海盐硫酸盐 (ss SO_4^{2-}) 和非海盐硫酸盐 (nss SO_4^{2-}),以下文中出现的 SO_4^{2-} 均是指 nss SO_4^{2-} ,计算公式^[31] 分别如下:

$$[\text{ss SO}_4^{2-}] = 0.25 \cdot [\text{Na}^+] \quad (1)$$

$$[\text{nss SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{ss SO}_4^{2-}] \quad (2)$$

式中, $[\]$ 表示质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ss SO_4^{2-} 表示海盐 SO_4^{2-} , nss SO_4^{2-} 表示非海盐 SO_4^{2-} .

相关性分析采用 Pearson 法检验, $P < 0.05$ 为显著相关, $P < 0.01$ 为极显著相关.

2 结果与讨论

2.1 大气中 NO_2 、 SO_2 气体浓度水平

NO_2 、 SO_2 是气溶胶中硝酸盐和硫酸盐的重要前体物,为了了解霾天下 SNA 的生成机制,本文分析了 2015 年 9 月~2016 年 4 月的气体日平均浓度数据. SO_2 、 NO_2 的质量浓度随季节变化较大,变化范围分别为 $3 \sim 73 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $7 \sim 115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. SO_2 、AQI 与 $\text{PM}_{2.5}$ 的变化趋势基本一致,在冬季采暖期的浓度明显高于其他时间,大气中 SO_2 主要来源于含

硫燃料的燃烧,采暖季燃煤是冬季主要的污染源,产生的气体污染物对于大气环境的影响较大. 大气中含氮污染物来源于流动燃烧源和固定燃烧源,城市大气中氮氧化物约 2/3 来自汽车等流动源的排放,1/3 来自固定源的排放^[23],因此,NO₂ 的浓度在冬季

采暖期并没有明显的升高(见图 1). 然而 O₃ 的变化趋势却与之相反,在采暖季的质量浓度明显低于非采暖季,说明在采暖季大部分 O₃ 作为光化学氧化剂参与到 NO₂、SO₂ 的非均相氧化过程^[32],生成更多的硝酸盐和硫酸盐.

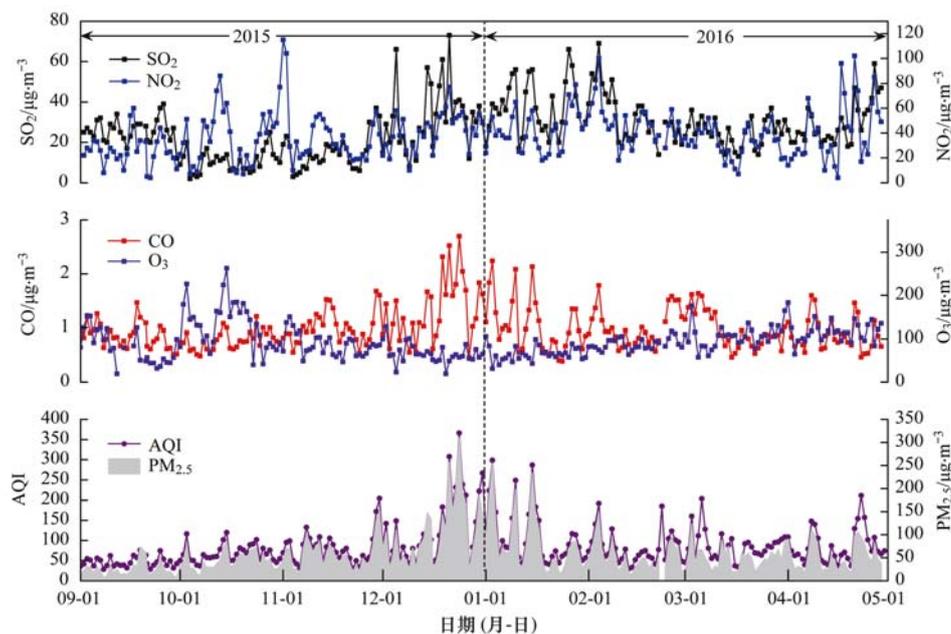


图 1 2015 年 9 月至 2016 年 4 月 NO₂、SO₂、CO、O₃、AQI、PM_{2.5} 浓度

Fig. 1 Concentrations of NO₂, SO₂, CO, O₃, AQI and PM_{2.5} from Sep. 2015 to Apr. 2016

霾等级以日最小能见度(Vis),即一日观测记录中能见度的最小值来划分轻微、轻度、中度和重度霾^[33]. 不同等级霾天样品采集数量及分布月份如表 3 所示.

采样期间不同等级霾天下 NO₂、O₃ 和 SO₂ 的质量浓度如表 4 所示,随着霾污染程度的加重,NO₂ 和 SO₂ 的质量浓度呈现出升高趋势,重度霾时浓度均在 50 µg·m⁻³ 以上,这说明高浓度前体物是霾天形成 SNA 的重要因素.

表 3 不同等级霾天样品采集数量数及分布月份情况

Table 3 Numbers and sampling month of samples in different intensity of haze

项目	样品数量	分布月份
非霾	6	9、10、11、12、1、2
轻微	7	9、11、12、1
轻度	7	9、10、11、12
中度	4	10、11、12
重度	7	11、12、2

表 4 不同等级霾天下 NO₂、O₃ 和 SO₂ 的质量浓度/µg·m⁻³

Table 4 Concentrations of NO₂, O₃ and SO₂ in different intensity of haze/µg·m⁻³

项目	NO ₂		O ₃		SO ₂	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值
非霾	16.43 ~ 41.17	26.15	29 ~ 61.17	45.35	14.17 ~ 46.67	25.15
轻微	24.5 ~ 64.33	42.64	18.83 ~ 55.6	39.32	16.38 ~ 39.4	27.98
轻度	25.67 ~ 49	35.7	36 ~ 109	64.86	12 ~ 44	22.97
中度	33 ~ 65.67	53.17	22 ~ 224	80.44	13 ~ 55	32.44
重度	38.5 ~ 97.17	55.68	20.33 ~ 67.33	39.18	25.67 ~ 119.5	51.53

1) 5 km ≤ Vis < 10 km 为轻微, 3 km ≤ Vis < 5 km 为轻度, 2 km ≤ Vis < 3 km 为中度, Vis < 2 km 为重度, Vis 为最小能见度

2.2 霾天下二次气溶胶中无机组分浓度

秋冬季节是青岛雾霾天气高发季节,特别是冬季采暖期会出现长时间连续霾污染,对环境空气质

量和人体健康具有很大影响. 采样期间,气溶胶中 NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₂⁻、Cl⁻ 的质量浓度变化范围分别是 10.32 ~ 193.46、4.42 ~ 74.05、2.21 ~

57.75、0.05~2.22 和 1.35~17.39 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 不同等级霾天 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的质量浓度如表 5 所示, 除 NO_2^- 和 Cl^- 外, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的质量浓度都随着霾污染程度的加剧有明显增加, 特别是 NO_3^- 、 NH_4^+ 的质量浓度在重度霾天是非霾天的 5~6 倍. 轻微、轻度、中度和重度霾天与非霾天相比, NO_3^- 的质量浓度分别增加了 55%、77%、240% 和 537%; SO_4^{2-} 的质量浓度分别增加了 4.7%、35%、77% 和 262%; NH_4^+ 的质量浓度分别

增加了 72%、83%、201% 和 526%. 研究表明, 霾的发生为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的大量生成提供了有利的气象条件, 如相对湿度较大、风速小和逆温天气都使得二次无机离子大量聚集^[25~27]. 青岛属于近海城市, 受海盐的影响较为明显, 但重度霾污染多是在冬季采暖期出现, 受季风影响冬季海洋对青岛 Cl^- 浓度影响减弱, 而燃煤取暖是 Cl^- 的主要来源之一^[27], 由于重霾天污染物不宜扩散, 因此重度霾天 Cl^- 浓度显著升高.

表 5 不同等级霾天下 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 的质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 5 Concentrations of NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} in aerosol in different intensity of haze/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	NO_3^-		SO_4^{2-}		NH_4^+		NO_2^-		Cl^-	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值
非霾	10.32~26.93	18.58	10.58~22.19	14.73	3.36~7.9	5.45	0.73~2.08	1.28	3.69~5.63	4.50
轻微	10.4~39.59	28.79	7.76~21.93	15.43	2.31~15.02	9.39	0.17~0.95	0.61	1.35~7.77	4.38
轻度	15.91~51.28	32.82	4.42~27.23	19.89	2.21~15.81	9.98	0.05~1.22	0.67	2.13~6.28	4.05
中度	25.56~112.38	63.13	16.57~43.97	26.02	6.03~34.86	16.42	0.06~2.09	1.15	2.16~8.48	4.83
重度	61.17~193.46	118.28	35.99~74.05	53.26	21.54~57.75	34.09	0.12~2.22	0.7	2.59~17.39	7.44

近年来 $\text{PM}_{2.5}$ 这一空气质量指标因其对人体健康的影响越来越受到人们的关注, 因此本文对不同等级霾天下水溶性离子在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比重作了分析, 结果如图 2 所示. NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 离子浓度之和占 $\text{PM}_{2.5}$ 的比重(质量分数)在 62.03%~80.93% 之间, 各离子所占比重由大及小依次是 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 NO_2^- . 随霾等级的加剧, NO_3^- 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比重呈增大趋势, 比重范围为 29.53%~45.54%, 特别是在严重霾天时, NO_3^- 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比重约是非霾天的 1.5 倍; SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比重随霾等级的加剧变化无明显规律且相差不大, 分别为 14.59%~19.28%、10.66%~13.53%; 由于重霾天 SNA 的大量生成和所占比重的增加, Cl^- 和 NO_2^- 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比重随霾等级的加剧呈减小趋势, 非霾天时出现最大值, 分别为 4.73% 和 2.12%, Cl^- 在中度霾天时出现最小值为 2.20%, 而 NO_2^- 所占比重的最小值为 0.18%, 出现在严重霾天.

2.3 气态前体物与二次气溶胶无机组分的转化

2.3.1 SO_4^{2-} 与 SO_2 及气象条件的关系

对采样期间 31 套气溶胶样品的分析结果显示, SO_4^{2-} 的质量浓度随着 SO_2 质量浓度的增加而增加(见图 3). 特别是在 2015 年 11 月 30 日和 2015 年 12 月 21、24、25 日严重雾霾天气时, SO_4^{2-} 质量浓度有明显升高, 说明 SO_2 不仅发生气相氧化, 在云、雾水中或气溶胶液滴表面的非均相氧化以及 SO_2 和

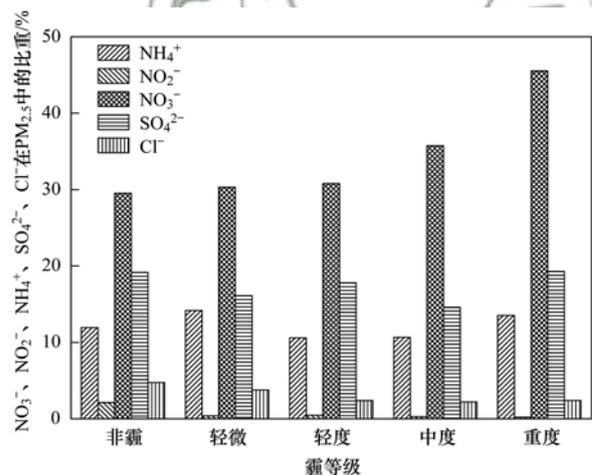


图 2 2015 年 9 月至 2016 年 2 月不同等级霾天气下 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的比重

Fig. 2 Proportions of NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} and Cl^- in $\text{PM}_{2.5}$ at different haze levels from Sep. 2015 to Feb. 2016

氧化剂进入液相发生液相氧化反应起到了更大的作用. 在云或雾存在时, SO_2 与 H_2O 发生非均相反应生成 H_2SO_3 可加速 SO_2 的氧化反应^[34]:

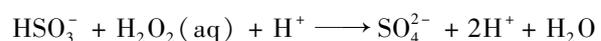


表 6 给出了不同粒径粒子中 SO_4^{2-} 离子与 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 NO_2 、 SO_2 气体及气象条件的相关性分析, SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 在各个粒径级均存在显著

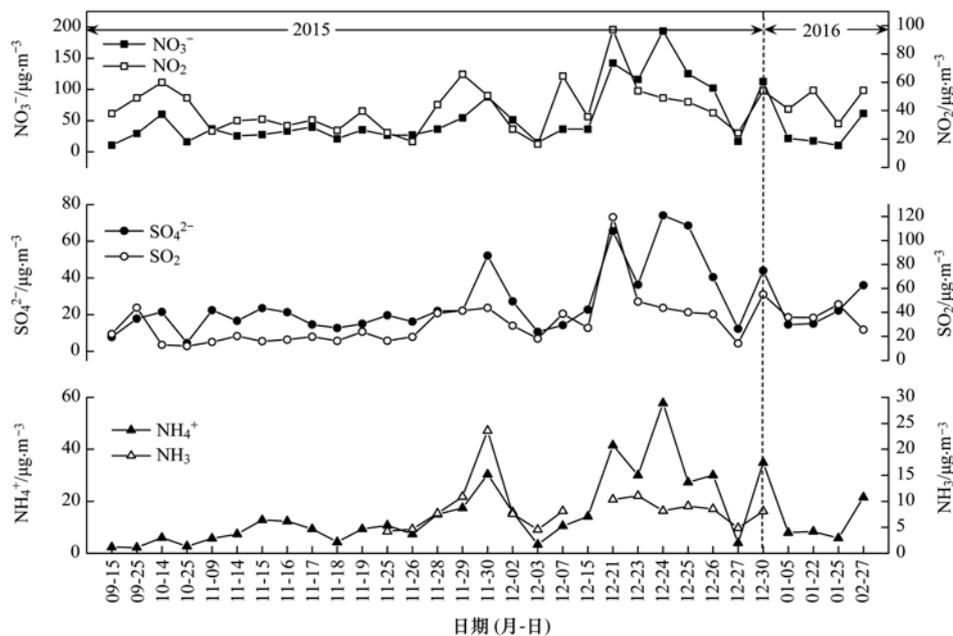


图3 2015年9月至2016年2月 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 离子与 NO_2 、 SO_2 、 NH_3 气体浓度

Fig. 3 Concentrations of NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_2 , SO_2 , NH_3 from Sep. 2015 to Feb. 2016

的正相关,相关系数在 0.522 ~ 0.934 ($P < 0.01$),这说明大气中的硫酸盐主要以硫酸铵的形式存在。 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 只有在粒径小于 $4.7 \mu\text{m}$ 时有显著的相关性,表明小颗粒中的 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 具有较好的同源性。另外,在 $0.43 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $2.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 粒径段 SO_4^{2-} 和 SO_2 相关性显著,可见 SO_2 气相氧化对生成 SO_4^{2-} 有重要作用。气象参数对于 SO_4^{2-} 浓度的影响效应与气溶胶粒子粒径有关, SO_4^{2-} 与能见度、相对湿度、风速在细粒径段 ($0.43 \sim 1.1 \mu\text{m}$) 相关性较好,而与温度只在大于 $3.3 \mu\text{m}$ 粗粒径上有很好的相关性。因为相对湿度增大有利于气溶胶吸湿增长,有利于气溶胶液滴表面的非均相氧化,与污染物浓度往往呈正相关^[35,36]。受风沙影响时,风速越大越容易引起扬尘或沙尘暴天气,

导致污染物浓度升高。在稳定天气时,风速主要影响大气污染物的水平扩散,当风速较大时,大气流动加强,扩散加快,可以有效减小污染物浓度;而静风和风速较小时,大气水平流动能力减弱,大气污染物容易聚集。研究表明,当风速小于 $6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,扩散作用占主导。本文采样时间在秋冬季节,霾天频发,大气相对稳定,而且采样期间平均风速为 $3.16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,故风速与大气污染物浓度呈负相关^[37]。温度主要对大气垂直对流产生影响,温度升高,大气垂直对流作用加剧,有利于大气扩散,一般与污染物浓度呈负相关^[37]。细粒径中的硫酸盐与能见度成显著负相关,证明了细粒子的大量生成是造成霾天能见度下降,形成空气污染的主要原因之一。

表6 不同粒径气溶胶中 SO_4^{2-} 离子与 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 NO_2 、 SO_2 及气象条件的相关性¹⁾

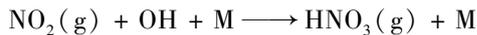
Table 6 Correlation of SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , NO_2 and SO_2 with meteorological parameters in aerosols with different particle size

粒径/ μm	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	NO_2	SO_2	Vis	湿度	温度	风速
<0.43	0.854 **	-0.267	0.789 **	0.428 *	0.432 *	-0.22	0.081	-0.013	-0.442 *
0.43 ~ 0.65	0.587 **	-0.049	0.905 **	0.628 **	0.676 **	-0.411 *	0.390 *	0.148	-0.449 *
0.65 ~ 1.1	0.926 **	0.12	0.944 **	0.533 **	0.640 **	-0.578 **	0.508 **	-0.22	-0.461 **
1.1 ~ 2.1	0.767 **	-0.177	0.955 **	0.229	0.390 *	-0.445 *	0.355 *	-0.194	-0.305
2.1 ~ 3.3	0.934 **	0.029	0.903 **	0.241	0.464 **	-0.34	0.268	-0.291	-0.233
3.3 ~ 4.7	0.824 **	0.024	0.534 **	0.312	0.534 **	-0.349	0.303	-0.544 **	-0.24
4.7 ~ 7.0	0.522 **	-0.014	0.254	0.108	0.381 *	-0.212	0.179	-0.589 **	-0.066
7.0 ~ 11	0.547 **	0.394 *	0.137	-0.005	0.266	0.168	-0.237	-0.704 **	0.024
>11	0.539 **	0.096	0.107	0.085	0.344	-0.034	0.021	-0.669 **	0.039

1) $n=31$, **表示在0.01水平上,相关性极显著(双侧检验),*表示在0.05水平上,相关性显著(双侧检验),下同

2.3.2 NO_3^- 与 NO_2 及气象条件的关系

如图 3 所示, 采样期间 NO_3^- 的质量浓度随着 NO_2 质量浓度的增加而增加, 但峰值出现时间存在滞后现象. NO_3^- 浓度的变化不仅与 NO_2 与 OH 自由基通过光化学反应生成气态硝酸有关, 同时也与其在气态和颗粒态之间的平衡有关. 大气细粒子中硝酸盐的主要存在形式是硝酸铵, 是大气中的气态 HNO_3 被 NH_3 中和的产物, 反应过程^[38,39]如下所示:



在 2015 年 11 月 30 日和 2015 年 12 月 21、24、25 日严重雾霾天气时, NO_3^- 质量浓度有明显升高, 原因是这几日严重雾、霾天, 温度较低, 反应平衡低温时向颗粒态 NH_4NO_3 方向移动, 从而导致颗粒态硝酸根浓度的升高^[40]. 并且严重雾、霾天气下大气中氨的浓度也有明显的升高, 气态 HNO_3 与氨反应生成了大量的硝酸铵. 连续的雾、霾天气为氮氧化物转化成硝酸盐提供了有利的天气条件, 并通过气相氧化, 在云、雾水中或气溶胶液滴表面的非均相氧化以及 NO_2 和氧化剂进入液相发生液相氧化反应生成大量的硝酸盐. 同时硝酸盐的生成还与光照、湿度以及在混合层内的停留时间等因素有关.

NO_3^- 在秋、冬季节的质量浓度分别为 $35.37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $70.49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 造成冬季严重的 NO_3^- 污染的主要原因有两个: 一方面冬季取暖及用电的需求量明显大于其他季节, 燃油、燃气及煤炭的使用

量增大, 因而 NO_2 的排放量较其他季节更高, 为大量 NO_3^- 的生成提供了基本条件; 另一方面冬季大气较为稳定, 水平流动和垂直对流都较弱, 不利于硝酸盐颗粒物的扩散, 从而导致二次硝酸盐气溶胶在近地面大气层中大量积累. 另外 NH_4NO_3 具有较强的挥发性, 温度低于 15°C 时, 有利于 NH_3 与 HNO_3 反应生成颗粒态 NH_4NO_3 , 所以秋冬季节 NO_3^- 质量浓度较高. 虽然夏季 NO_2 向 NO_3^- 转化的反应较强烈, 但温度高于 30°C 时, 有利于 NH_4NO_3 的分解和挥发, 且青岛夏季多降雨, 对大气颗粒物有一定的清除作用, 降低大气污染物的浓度^[27].

表 7 的相关性分析表明, NO_3^- 与 NH_4^+ 两者同样存在显著的正相关关系, 这说明大气中的大部分硝酸盐以硝酸铵的形式存在. NO_3^- 与 NO_2 、 SO_2 均是在粒径小于 $0.65 \mu\text{m}$ 时相关性显著, 表明 NO_2 气相氧化生成 NO_3^- 的气-粒转化过程主要发生在细粒子上, NH_4^+ 主要以硫酸铵和硝酸铵的形式存在. 细粒径段的 NO_3^- 与能见度和风速均有较好相关性, $0.43 \sim 11 \mu\text{m}$ 粒子的硝酸盐与相对湿度有较好相关性, 与温度并无显著相关性. 细粒径中的硝酸盐与能见度显著相关, 同样证明了细粒子 SNA 的大量生成是造成霾污染的主要原因. NO_2 化学性质不稳定, 不同环境条件下有不同转化, 与能见度、相对湿度、风速和温度等因素无明显相关性, 其浓度应该是受到多种因素共同作用的影响, 所以变化更复杂.

表 7 不同粒径气溶胶中 NO_3^- 离子与 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 NO_2 、 SO_2 及气象条件的相关性

Table 7 Correlation of NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , NO_2 and SO_2 with meteorological parameters in aerosols with different particle size

粒径/ μm	NH_4^+	NO_2^-	NO_2	SO_2	Vis	湿度	温度	风速
<0.43	0.900**	-0.097	0.485**	0.494**	-0.311	0.175	-0.351	-0.367*
0.43~0.65	0.780**	-0.036	0.769**	0.799**	-0.524**	0.444*	0.046	-0.512**
0.65~1.1	0.942**	-0.018	0.563**	0.671**	-0.551**	0.504**	-0.194	-0.400*
1.1~2.1	0.839**	-0.184	0.282	0.415*	-0.464**	0.413*	-0.178	-0.304
2.1~3.3	0.940**	-0.213	0.216	0.271	-0.372*	0.400*	-0.112	-0.145
3.3~4.7	0.727**	0.008	0.341	0.137	-0.339	0.409*	-0.047	-0.125
4.7~7.0	0.685**	-0.11	0.35	0.117	-0.349	0.401*	0.119	-0.181
7.0~11	0.478**	-0.103	0.202	0.034	-0.233	0.361*	0.052	-0.109
>11	0.174	0.086	-0.006	0.091	-0.321	0.187	0.022	-0.065

1) $n=31$, ** 表示在 0.01 水平上, 相关性极显著(双侧检验), * 表示在 0.05 水平上, 相关性显著(双侧检验)

2.3.3 不同等级霾天下的 SOR、NOR

SO_4^{2-} 的气-粒转化过程可用 SO_2 向 SO_4^{2-} 转化的硫氧化率(SOR)作为指标, NO_3^- 的气-粒转化过程可用 NO_2 向 NO_3^- 转化的氮氧化率(NOR)作为指标^[41,42], 为了了解不同霾天下的 SNA 的气粒转化, 用下述公式^[43,44]计算了不同等级霾天下的 SOR 和

NOR:

$$\text{SOR} = \frac{[\text{n-SO}_4^{2-}]}{[\text{n-SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_2]} \quad (3)$$

$$\text{NOR} = \frac{[\text{n-NO}_3^-]}{[\text{n-NO}_3^-] + [\text{NO}_2]} \quad (4)$$

式中, $[\text{n-SO}_4^{2-}]$ 是指大气颗粒物中非海盐硫酸根的

物质的量浓度。

采样期间不同等级霾天下的 SOR、NOR 如表 8 所示, Ohta 等^[42]认为, SOR、NOR > 0.1 表明大气中有光化学氧化过程发生; SOR、NOR < 0.1 则表示大气中以一次污染物为主。SOR、NOR 值越大, 大气中发生光化学氧化过程的几率越大, 大气中存在更多的二次粒子。除轻微霾天外, 其他不同强度霾天的 SOR、NOR 要大于非霾天, 且随着霾天气程度的加剧, SOR、NOR 都有明显的升高, 在重度霾天, 氮和硫的转化率甚至接近非霾天转化率的 1.5 倍, 说明霾污染越严重的天气, NO₂、SO₂ 更易发生光化学氧化反应, 生成更多的硝酸盐和硫酸盐, 从而对空气质量产生严重影响。秋冬季节霾天出现最严重的时期是在采暖期, 大量化石燃料的燃烧, 使得 NO₂、SO₂ 都达到了一年中的最大值, 为硝酸盐和硫酸盐的生成提供了充足的气态前体物。而且霾污染严重的天气大气层结比较稳定, 水平流动和垂直流动都较弱, 不利于大气污染物的扩散, 较高的相对湿度也有利于二次气溶胶颗粒物的聚集, 并在大气中不断积累, 从而进一步降低大气能见度, 使得霾污染更加严重, 形成恶性循环。

表 8 不同等级霾天下气溶胶中硫酸盐和硝酸盐的 SOR、NOR

Table 8 SOR, NOR in aerosols in different intensity of haze

项目	非霾	轻微	轻度	中度	重度
SOR	0.30 ± 0.06	0.28 ± 0.09	0.37 ± 0.12	0.37 ± 0.11	0.43 ± 0.09
NOR	0.36 ± 0.11	0.34 ± 0.12	0.42 ± 0.13	0.45 ± 0.11	0.61 ± 0.09

表 9 不同粒径气溶胶中硫酸盐和硝酸盐的 SOR、NOR

Table 9 SOR, NOR for different particle size of aerosols

粒径/μm	<0.43	0.43~0.65	0.65~1.1	1.1~2.1	2.1~3.3	3.3~4.7	4.7~7.0	7.0~11	>11
SOR	0.03 ± 0.01	0.32 ± 0.11	0.35 ± 0.17	0.25 ± 0.16	0.20 ± 0.10	0.16 ± 0.06	0.15 ± 0.06	0.12 ± 0.04	0.04 ± 0.02
NOR	0.05 ± 0.02	0.43 ± 0.13	0.45 ± 0.21	0.31 ± 0.21	0.24 ± 0.13	0.22 ± 0.10	0.17 ± 0.08	0.13 ± 0.06	0.05 ± 0.04

2.4 不同等级霾天下二次无机组分的粒径分布

NO₃⁻、NH₄⁺、NO₂⁻ 和 SO₄²⁻ 主要存在于粒径小于 2.1 μm 的细粒径段, 如图 4 所示, 不同等级霾天气下细粒子中的各无机离子占总质量浓度比例有明显差别, 细粒径段 NO₃⁻ 在非霾、轻微、轻度、中度和重度霾天时在总质量浓度中所占的比例分别是 52.8%、65.4%、71.8%、69.2% 和 79.4%, NH₄⁺ 离子所占比例分别 69.2%、80.9%、82.5%、77.2% 和 79.9%, SO₄²⁻ 离子所占比例与 NO₃⁻ 接近, 分别是 46.1%、58.6%、67.7%、69.8% 和 74.4%, NO₂⁻ 离子所占比例相对较小, 分别为 45.9%、24.4%、44.8%、20.6% 和 62.7%。对于

在采样期间 SOR、NOR 值的变化范围分别是 0.19~0.53 和 0.17~0.75, 平均值分别为 0.35 和 0.44, 由此可见, 青岛大气中 NO₂、SO₂ 光化学氧化过程都起到重要作用, 但是 SO₂ 的二次转化率要低于 NO₂ 的转化率, 说明硝酸盐主要是经过转化形成的二次污染物, 而大气中的 SO₄²⁻ 较为稳定, 可长时间存在于颗粒物中, 非采暖期大气中有部分 SO₄²⁻ 来源于远距离传输的老化气团; 污染期 SO₄²⁻ 来源于局地的一次排放^[43]。

目前, 分级粒径下的 SOR、NOR 还少见报道, 表 9 给出了分级粒径下的 SOR、NOR, 在小于 0.43 μm 和大于 11 μm 粒径上, SOR、NOR 均小于 0.1, 说明有大量一次硫酸盐和硝酸盐, 其余粒径段转化率均大于 0.1, 说明存在显著的光化学氧化过程。在 0.43~0.65 和 0.65~1.1 μm 粒径段上, SO₂ 和 NO₂ 均出现最高氧化率, 说明此粒径段上的硫酸盐和硝酸盐大部分是气-粒转化而来^[44,45]。

可见, 高浓度前体物在一定气象条件下的气-粒转化是霾天细粒子 SNA 的主要生成过程, 同时相对稳定大气条件造成污染物的积累也是霾天 SNA 升高的一个重要因素。

NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 离子来说, 严重霾天气时细粒子所占比例最高。细粒子中的 NO₃⁻、NH₄⁺ 和 SO₄²⁻ 离子所占比例均超过了 50%, 且随着霾天气程度的加剧有升高的趋势。

在不同等级霾天气条件下, 各种离子的粒径分布情况有所差别, 如图 5 所示, 在非霾、轻微和轻度霾天气条件下, NO₃⁻ 均呈双峰分布, 在 0.43~0.65 μm 和 3.3~4.7 μm 出现峰值; 在中度霾天时, NO₃⁻ 也呈双峰分布, 但细粒径上的峰值出现在 0.65~1.1 μm 处, 粗粒径上峰值出现位置不变; 在重度霾天时, NO₃⁻ 是单峰分布, 仅在 0.65~1.1 μm 出现峰值。如上所述, 0.65~1.1 μm 是典型的云雾滴蒸发

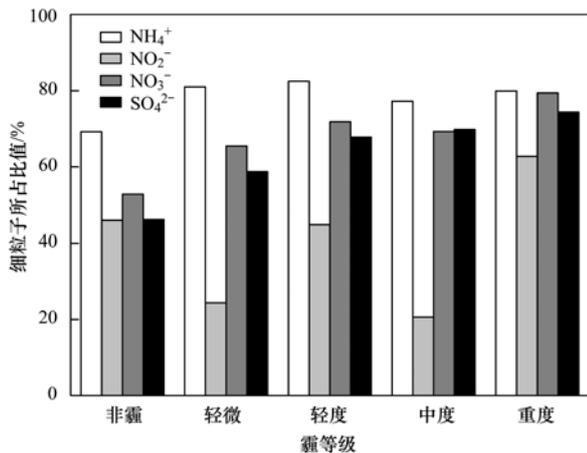


图4 2015年9月至2016年2月不同等级霾天气下细粒子中各无机离子所占比例

Fig. 4 Proportions of inorganic ions in fine particles at different haze levels from September 2015 to February 2016

产生气溶胶,云过程产生气溶胶增强是重雾霾的主要形成机制^[46,47]. 而 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 是非均相反应产生的二次气溶胶,其反应速率比云过程小 $1 \sim 2$ 个量级,但和云过程产生气溶胶(必须有低云)不同,它每时每刻都在发生^[47]. 从图5的不同霾天下硝酸盐的粒径分布可以看出,非霾天时硝酸盐是以非均相反应和云过程为主,当霾发生时,随着霾程度的加强, $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段 NO_3^- 浓度逐步增加,

云过程在硝酸盐的生成中作用逐渐增加,重度霾天时成为主要形成机制^[48]. 另外, NOR 在 $0.43 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段上出现最大值,故 NO_3^- 在细粒径段峰值出现位置与 NOR 也有密切关系. 随着霾天程度的加剧,相对湿度大、风速小以及逆温等有利的气象条件促进了大量生成的硝酸盐的聚集,同时云过程产生气溶胶增强,所以 NO_3^- 的峰值出现在了细粒子中的较大粒径段上. NO_3^- 在粗粒径上也有一个峰值,一方面 NO_x 或 HNO_3 直接在粗粒子上发生反应,另一方面细粒子中的硝酸铵易于分解,在粗粒子上被碱性物质中和或与 NaCl 发生反应,形成挥发性的硝酸盐,在适宜的温度和湿度条件下,可与其他离子碰撞结合,形成大粒径的硝酸盐颗粒物^[30,49].

SO_4^{2-} 只在非霾条件下呈双峰分布,峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 粒径段,霾天下均是单峰分布,轻微和轻度霾天下峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$,中度和重度霾天下峰值在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 处. SO_4^{2-} 在细粒径段出现峰值的原因与 NO_3^- 一致, $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 的硫酸盐主要来自于气-粒转化及其吸湿性增长. $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 的硫酸盐主要来自云雾滴的蒸发,特别是在重雾霾天气时,云雾滴的蒸发产生大量的硫酸盐气溶胶. 同 NO_3^- 相比, SO_4^{2-} 在粗粒子中的分布非常有限,这可能与 SO_2 在粗粒

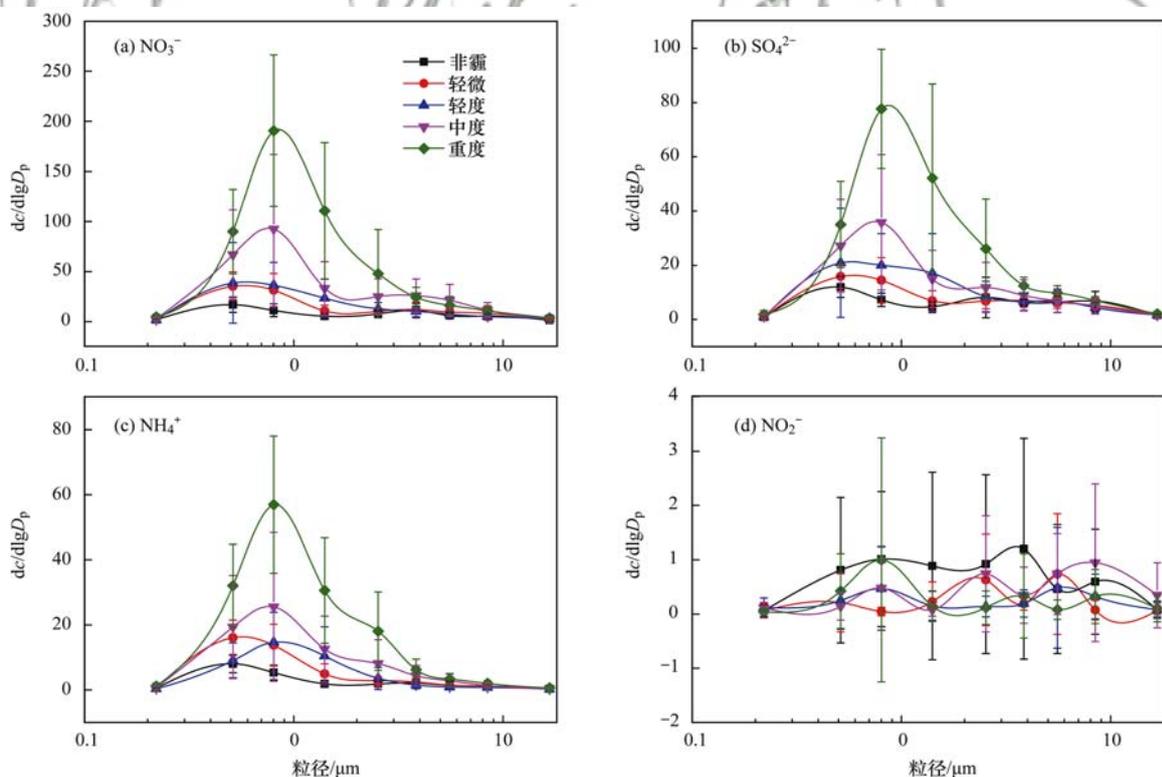


图5 2015年9月至2016年2月不同程度霾天下二次无机组分的粒径分布

Fig. 5 Size distributions of the secondary inorganic ions at different haze levels from Sep. 2015 to Feb. 2016

子上的反应非常微弱有关,相对湿度较低时,少量 SO_2 与粗粒子反应便会占据活性位点,使得反应不能继续进行;相对湿度较高时,粗粒子表面形成液膜, SO_2 溶解后使得 pH 大幅降低,阻止了进一步的反应^[30,47,48]。

NH_4^+ 呈单峰分布,且峰值只出现在细粒径段上,因为 NH_4^+ 大部分以挥发性铵盐存在,极易挥发成气态,所以更多出现在细粒子中^[49]。 NH_4^+ 在非霾和轻微霾天下峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 粒径段,轻度、中度和重度霾天下峰值出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段。 NH_4^+ 主要以硫酸铵和硝酸铵的形式存在,与 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 粒径段上云雾滴蒸发产生的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 相一致,因此 NH_4^+ 的峰值也移动到了细粒子中的较大粒径段上。

由此可见,霾天下 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子在细粒径上的比例都显著增大,粒径分布均出现了相同的特征,即细粒子中的峰值会随霾等级的加剧向较大粒径迁移,且在重度霾天时各离子的峰值均由 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 移向 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段,这与 SNA 的化学形成和增长机制有密切关系,且霾天相对湿度较大、风速小以及逆温等有利条件也促进了细粒子中各种离子的聚集,形成较大粒径的颗粒物。

3 结论

(1) NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的质量浓度随霾污染程度的加剧明显升高。SNA 与 NO_2 和 SO_2 和气象条件的相关性研究显示,细粒径 SNA 的生成是造成霾天能见度下降的主要原因之一,高浓度前体物在低风速、较高湿度等一定气象条件下的气-粒转化是霾天细粒子 SNA 的主要生成过程,同时相对稳定的大气条件造成污染物的积累也是霾天 SNA 升高的一个重要因素。

(2) 除轻微霾天外,不同强度霾天的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的气-粒转化率 SOR、NOR 要大于非霾天,且随着霾天气程度的加剧,SOR、NOR 都有明显的升高,在重度霾天,氮和硫的转化率约是非霾天的 1.5 倍,尤其是 $0.43 \sim 0.65$ 和 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 的细粒子。

(3) NO_3^- 、 NH_4^+ 、 NO_2^- 和 SO_4^{2-} 主要出现在细粒径段 ($< 2.1 \mu\text{m}$),细粒径上所占比例在霾天下均显著增大。 NO_3^- 在非霾、轻微、轻度和中度霾天时均呈双峰分布,在重度霾天转变为单峰分布。 SO_4^{2-} 在非霾条件下呈双峰分布,但在霾天下均为单峰分布。 NH_4^+ 呈细粒径单峰分布,霾天峰值有移动。

SNA 在重度霾天时细离子中各离子的峰值均由 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 移向 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径段。可见,霾天对 SNA 的粒径分布有显著影响。

致谢:感谢姚小红老师对相关问题的指导和帮助。

参考文献:

- [1] Vedal S, Hannigan M P, Dutton S J, *et al.* The Denver Aerosol Sources and Health (DASH) study: overview and early findings [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(9): 1666-1673.
- [2] Sharples E J, Patel N, Brown P, *et al.* Erythropoietin protects the kidney against the injury and dysfunction caused by ischemia-reperfusion [J]. *Journal of the American Society of Nephrology*, 2004, **15**(8): 2115-2124.
- [3] Bäumer D, Vogel B, Versick S, *et al.* Relationship of visibility, aerosol optical thickness and aerosol size distribution in an ageing air mass over South-West Germany [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(5): 989-998.
- [4] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* The ion chemistry and the source of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(21): 3771-3784.
- [5] 张小曳, 孙俊英, 王亚强, 等. 我国雾-霾成因及其治理的思考 [J]. *科学通报*, 2013, **58**(13): 1178-1187.
Zhang X Y, Sun J Y, Wang Y Q, *et al.* Factors contributing to haze and fog in China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58**(13): 1178-1187.
- [6] Zhang Q, Streets D G, Carmichael G R, *et al.* Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(14): 5131-5153.
- [7] Zhang X Y, Wang Y Q, Niu T, *et al.* Atmospheric aerosol compositions in China: spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(2): 779-799.
- [8] Wang H, Shi G Y, Zhang X Y, *et al.* Mesoscale modelling study of the interactions between aerosols and PBL meteorology during a haze episode in China Jing-Jin-Ji and its near surrounding region-Part 2: aerosols' radiative feedback effects [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(6): 3277-3287.
- [9] Jung J, Lee H, Kim Y J, *et al.* Optical properties of atmospheric aerosols obtained by in situ and remote measurements during 2006 Campaign of Air Quality Research in Beijing (CAREBeijing-2006) [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, **114**(D2), doi: 10.1029/2008JD010337.
- [10] Wang Y H, Liu Z R, Zhang J K, *et al.* Aerosol physicochemical properties and implications for visibility during an intense haze episode during winter in Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(6): 3205-3215.
- [11] 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.
- [12] 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.

- [13] Kitto A, Harrison R M. Nitrous and nitric acid measurements at sites in South-East England[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, **26**(2): 235-241.
- [14] Lin Y C, Cheng M T, Ting W Y, *et al.* Characteristics of gaseous HNO_2 , HNO_3 , NH_3 and particulate ammonium nitrate in an urban city of Central Taiwan[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(25): 4725-4733.
- [15] Sutton M A, Burkhardt J K, Guerin D, *et al.* Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface-atmosphere exchange [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**(3): 473-480.
- [16] Zhao B, Wang S X, Wang J D, *et al.* Impact of national NO_x and SO_2 control policies on particulate matter pollution in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 453-463.
- [17] Zhao X J, Zhao P S, Xu J, *et al.* Analysis of a winter regional haze event and its formation mechanism in the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(11): 5685-5696.
- [18] Zheng B, Zhang Q, Zhang Y, *et al.* Heterogeneous chemistry: a mechanism missing in current models to explain secondary inorganic aerosol formation during the January 2013 haze episode in North China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(4): 2031-2049.
- [19] 魏玉香, 杨卫芬, 银燕, 等. 霾天气南京市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征[J]. *环境科学与技术*, 2009, **32**(11): 66-71.
Wei Y X, Yang W F, Yin Y, *et al.* Pollution characteristics of Nanjing water-soluble ions in air fine particles under haze days [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **32**(11): 66-71.
- [20] 郭送军, 谭吉华, 段菁春, 等. 广州市霾期大气 PM_{10} 中水溶性离子特征[J]. *环境科学与技术*, 2012, **35**(11): 83-86.
Guo S J, Tan J H, Duan J C, *et al.* Characteristics of water soluble ions in atmospheric PM_{10} during haze periods in Guangzhou[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **35**(11): 83-86.
- [21] 段菁春, 毕新慧, 谭吉华, 等. 广州灰霾期大气颗粒物中多环芳烃粒径的分布[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(1): 6-10.
Duan J C, Bi X H, Tan J H, *et al.* The particle diameter distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric particle during haze period in Guangzhou[J]. *China Environmental Science*, 2006, **26**(1): 6-10.
- [22] 周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 等. 南京北郊冬季霾天 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性离子的污染特征与消光作用研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 1926-1934.
Zhou Y Y, Ma Y, Zheng J, *et al.* Pollution characteristics and light extinction effects of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ during winter hazy days at north suburban Nanjing[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 1926-1934.
- [23] 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.
- [24] Vieira-Filho M, Pedrotti J J, Fornaro A. Water-soluble ions species of size-resolved aerosols; implications for the atmospheric acidity in São Paulo megacity, Brazil [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **181**: 281-287.
- [25] Plaza J, Pujadas M, Gómez-Moreno F J, *et al.* Mass size distributions of soluble sulfate, nitrate and ammonium in the Madrid urban aerosol[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(28): 4966-4976.
- [26] Kang E, Han J, Lee M, *et al.* Chemical characteristics of size-resolved aerosols from Asian dust and haze episode in Seoul Metropolitan City[J]. *Atmospheric Research*, 2013, **127**: 34-46.
- [27] 刘臻. 青岛大气气溶胶水溶性无机离子分布特征研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [28] 王丽. 京津冀典型城市大气颗粒物中水溶性无机离子特征研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [29] 李丽平. 青岛大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性无机离子及其前体气体的浓度特征和气-粒平衡关系[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [30] 郝梓延, 张瑞峰, 陈晓静, 等. 雾、霾及气团来源对青岛大气气溶胶中水溶性无机离子粒径分布的影响[J]. *城市环境与城市生态*, 2016, **29**(3): 14-21, 26.
Xi Z Y, Zhang R F, Chen X J, *et al.* The impact of fog, haze and air mass weather on the size distribution of water-soluble inorganic ions in aerosols [J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2016, **29**(3): 14-21, 26.
- [31] Squizzato S, Masiol M, Brunelli A, *et al.* Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Valley (Italy) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(7): 1927-1939.
- [32] 单文坡. 大气臭氧浓度变化规律及相关影响因素研究[D]. 济南: 山东大学, 2006.
- [33] 李洪权, 陈中赞, 陈世春, 等. 近 51 年浙江湖州霾日气候资料重建及其变化特征分析[J]. *中国农业气象*, 2013, **34**(4): 480-485.
Li H Q, Chen Z Y, Chen S C, *et al.* Meteorological data reconstruction and changing characteristics of haze days during last 51 Years in Huzhou [J]. *Chinese Journal of Agrometeorology*, 2013, **34**(4): 480-485.
- [34] Andreae M O, Browell E V, Garstang M, *et al.* Biomass-burning emissions and associated haze layers over Amazonia[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1988, **93**(D2): 1509-1527.
- [35] Whiteaker J R, Suess D T, Prather K A. Effects of meteorological conditions on aerosol composition and mixing state in Bakersfield, CA[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(11): 2345-2353.
- [36] Cuhadaroglu B, Demirci E. Influence of some meteorological factors on air pollution in Trabzon city [J]. *Energy and Buildings*, 1997, **25**(3): 179-184.
- [37] 郎凤玲, 闫伟奇, 张泉, 等. 北京大气颗粒物数浓度粒径分布特征及与气象条件的相关性[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(7): 1153-1159.
Lang F L, Yan W Q, Zhang Q, *et al.* Size distribution of atmospheric particle number in Beijing and association with meteorological conditions [J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(7): 1153-1159.
- [38] Tang Y, An J, Wang F, *et al.* Impacts of an unknown daytime HONO source on the mixing ratio and budget of HONO, and hydroxyl, hydroperoxyl, and organic peroxy radicals, in the coastal regions of China[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2015, **15**(16): 9381-9398.
- [39] Seinfeld J H, Pandis S N, Seinfeld J H, *et al.* Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change[J].

- Physics Today, 1998, **51**(10): 88-90.
- [40] 刘子锐, 王跃思, 刘全, 等. 鼎湖山秋季大气细粒子及其二次无机组分的污染特征及来源[J]. 环境科学, 2011, **32**(11): 3160-3166.
- Liu Z R, Wang Y S, Liu Q, *et al.* Pollution characteristics and source of the atmospheric fine particles and secondary inorganic compounds at mount Dinghu in autumn season [J]. Environmental Science, 2011, **32**(11): 3160-3166.
- [41] Colbeck I, Harrison R M. Ozone-secondary aerosol visibility relationships in North-West England[J]. Science of the Total Environment, 1984, **34**(1-2): 87-100.
- [42] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1990, **24**(4): 815-822.
- [43] Zhang T, Cao J J, Tie X X, *et al.* Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources [J]. Atmospheric Research, 2011, **102**(1-2): 110-119.
- [44] Benes L, Ravindra K, de Hoog J, *et al.* Mass and ionic composition of atmospheric fine particles over Belgium and their relation with gaseous air pollutants[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2008, **10**(10): 1148-1157.
- [45] 徐宏辉. 北京及周边地区大气气溶胶的质量浓度和无机组分的特征及其来源研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(大气物理研究所), 2007.
- [46] Ying Z, Liu X J, Zhang F S, *et al.* Spatial and temporal variation of atmospheric nitrogen deposition in the North China Plain[J]. Acta Ecologica Sinica, 2006, **26**(6): 1633-1638.
- [47] 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: 2-dicarboxylic acids [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(21): 3001-3007.
- [48] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(1): 1-42.
- [49] 于丽敏. 青岛及中国近海大气沉降中无机氮组分的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.



CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)