

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第5期

Vol.39 No.5

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

餐饮行业细颗粒物(PM _{2.5})排放测算方法:以上海市为例	王红丽, 景盛翱, 楼晟荣, 陶士康, 乔利平, 李莉, 黄成, 林立, 陈长虹 (1971)
上海夏季PM _{2.5} 中有机物的组分特征、空间分布和来源	高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 乔利平, 李莉, 朱书慧, 楼晟荣, 陶士康, 冯加良, 李想, 陈长虹 (1978)
北京南郊区PM _{2.5} 中水溶性无机盐季节变化及来源分析	高韩钰, 魏静, 王跃思 (1987)
基于样方法的天津市春季道路扬尘PM ₁₀ 中水溶性离子特征及来源解析	赵静琦, 姬亚芹, 张蕾, 王士宝, 李越洋 (1994)
广州秋季HONO污染特征及夜间来源分析	田智林, 杨闻达, 虞小芳, 张曼曼, 张贺伟, 程丁, 程鹏, 王伯光 (2000)
基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径	韩珣, 任杰, 陈善莉, 王瑾瑾, 沈潇雨, 魏英, 郭照冰, 朱彬 (2010)
区县尺度机动车高分辨率排放清单建立方法及应用	樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (2015)
典型工业生物质锅炉多环芳烃排放特征	林玉君, 白莉, 王焕香, 肖文, 刘军, 向运荣, 张春林 (2023)
多时间尺度HSPF模型参数不确定性研究	庞树江, 王晓燕, 马文静 (2030)
氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源	金赞芳, 张文辽, 郑奇, 朱晨阳, 李非里 (2039)
白洋淀水体挥发性有机物污染特征与风险评价	高秋生, 赵永辉, 焦立新, 田自强, 杨柳, 杨苏文, 崔志丹, 郝子峰 (2048)
太湖颗粒态有机质的荧光特征及环境指示意义	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 刘延龙, 李元鹏 (2056)
长江口滩涂表层沉积物中微塑料的分布及沉降特点	朱晓桐, 衣俊, 强丽媛, 程金平 (2067)
桂林五里峡水库丰水期溶解有机碳特征	卢晓漩, 李强, 靳振江, 彭文杰, 房君佳, 黄炳惠, 宋昂 (2075)
青藏高原多年冻土区典型植被下河流溶解性有机碳的生物可利用性	马小亮, 刘桂民, 吴晓东, 徐海燕, 叶琳琳, 张晓兰, 白炜 (2086)
城郊与城镇河流中溶解性有机质与重金属的相关性	梁梦琦, 邵美玲, 曹昌丽, 纵亚男, 唐剑锋 (2095)
溶解性有机质在岩溶水系统中的迁移转化及影响因素分析	张连凯, 刘朋雨, 覃小群, 单晓静, 刘文, 赵振华, 姚昕, 邵明玉 (2104)
三峡库区澎溪河回水区溶解态金属离子来源和时空分布特征分析	赵晓松, 蔚建军, 付莉, 姜伟, 周川, 李波, Douglas Haffner, Christopher Weisener, 张磊 (2117)
澜沧江流域沉积物间隙水-上覆水营养盐特征与交换通量分析	望雪, 程豹, 杨正健, 刘德富, 徐雅倩 (2126)
蓄水期三峡水库香溪河沉积物-水系统营养盐分布特征	苏青青, 刘德富, 纪道斌, 宋林旭, 崔玉洁, 李欣, 陈秀秀, 刘心愿 (2135)
两种沉水植物对上覆水和间隙水中各形态磷的影响	杨文斌, 高顺峰, 万锐, 孙祥, 王赢 (2145)
于桥水库沉积物-水界面氮磷剖面特征及交换通量	文帅龙, 龚琬晴, 吴涛, 郑小兰, 江雪, 李鑫, 钟继承 (2154)
岷江干流表层沉积物中磷形态空间分布特征	杨耿, 秦延文, 韩超南, 马迎群, 刘志超, 杨晨晨 (2165)
农业排水沟渠硝态氮吸收动力学特征及相关性分析	李如忠, 殷齐贺, 高苏蒂, 陈广洲 (2174)
不同合成条件对ZnAl-LDHs覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响	向洋, 张翔凌, 雷雨, 方晨佳, 袁野, 姜应和, 徐舟影 (2184)
真空紫外/过二硫酸盐去除饮用水中嗅味物质	孙昕, 史路肖, 张燧, 杨煜, 唐晓 (2195)
石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙G	夏文君, 刘峰, 郝尚斌, 黄天寅, 王忠明, 陈家斌 (2202)
载铜或铈生物炭吸附水体中As(V)的作用机制	李锦, 祖艳群, 李刚, 孙国新 (2211)
DOM不同相对分子质量组分在无机矿物上的吸附及其对卡马西平吸附的影响实验	梁雨, 何江涛, 张思 (2219)
污水处理厂中有机磷阻燃剂的污染特征	孙佳薇, 丁炜楠, 张占恩, 王俊霞, 顾海东 (2230)
低温污水前置强化混凝	刘海龙, 任宇霞, 张忠民 (2239)
印染废水反渗透脱盐系统运行性能及膜污堵特性	谭玉琨, 张泽田, 吴乾元, 姚颖, 胡洪营, 丘培文 (2249)
生物膜CANON反应器性能的优化:从FBBR到MBBR	付昆明, 李慧, 周厚田, 仇付国 (2256)
两次污泥颗粒化过程中微生物群落的动态变化	高景峰, 张丽芳, 张树军, 高永青, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲 (2265)
铝、铁、钛3种金属盐基混凝剂调理污泥的性能比较	王晓萌, 王鑫, 杨明辉, 张淑娟 (2274)
热、热碱处理对污泥溶胞和溶解性有机物的影响	代勤, 张文哲, 于潘芬, 易皓, 刘俊新, 肖本益 (2283)
曝气时间比对亚硝化颗粒污泥形成的影响	李冬, 郭跃洲, 曹美忠, 劳会妹, 李帅, 张杰 (2289)
中国城市污泥中汞含量的时空分布特征	王宁, 刘清伟, 职音, 程柳, 麻冰涓, 毛宇翔 (2296)
夏季太湖湖/藻型湖区N ₂ O生成与迁移特征及其影响因素	郑小兰, 文帅龙, 李鑫, 龚琬晴, 刘德鸿, 钟继承 (2306)
太湖藻型湖区CH ₄ 、CO ₂ 排放特征及其影响因素分析	贾磊, 蒲旖旎, 杨诗俊, 苏荣明珠, 秦志昊, 张弥 (2316)
内蒙古典型草原季节性冻土区土壤剖面CO ₂ 、N ₂ O特征	李晋波, 姚楠, 李秀, 赵英, 张阿凤, 兰志龙, 范庭 (2330)
黄土高原成龄苹果园生态系统CO ₂ 通量特征	杨剑锋, 杨小妮, 王俊花, 段宇敏, 祁香宁, 张林森 (2339)
生物炭施用对紫色水稻土温室气体排放的影响	祁乐, 高明, 郭晓敏, 牛海东, 李婷, 孙涛, 曹群岭, 汤铭豪 (2351)
不同施肥处理对东北黑土温室气体排放的短期影响	李平, 郎漫, 李森, 魏玮, 李凯凯 (2360)
ITS高通量测序研究黄海微型真核浮游生物多样性及分布特征	张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 张晓娇 (2368)
不同排海方式城市尾水微生物扩散规律	郎秀璐, 宋志文, 徐爱玲, 牛成洁, 郭明月 (2380)
旅游活动对岩溶洞穴地下水中细菌群落的影响:以重庆丰都两个洞穴为例	吕现福, 贺秋芳, 王凤康, 赵瑞一, 张弘 (2389)
不同沼灌年限稻田土壤微生物群落分析	朱金山, 张慧, 马连杰, 廖敦秀, 杨星勇, 王龙昌, 王定勇 (2400)
生物炭对褐土理化特性及真菌群落结构的影响	阎海涛, 殷金玉, 丁松爽, 任天宝, 许家来, 宗浩, 高强, 刘国顺 (2412)
铅锌尾矿砂污染下的岩溶土壤微生物群落碳源代谢特征	房君佳, 李强, 刘畅, 靳振江, 梁月明, 黄炳惠, 卢晓漩, 彭文杰 (2420)
湖库沉积物好氧反硝化菌群脱氮特性及种群结构	康鹏亮, 张海涵, 黄廷林, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾亮宇 (2431)
反硝化菌群的氮代谢与反硝化偶联机制	张泽宇, 王明霞, 程永毅, 周志峰 (2438)
广西西江流域土壤铅空间分布与污染评价	张云霞, 宋波, 陈同斌, 伏凤艳, 黄飞, 庞瑞, 潘惠妹 (2446)
三峡库区消落带农业活动对土壤汞变化的影响	陈秋禹, 孙松, 尹德良, 王永敏, 张成, 王定勇 (2456)
水稻不同生长时期不同组织中抗肿内生菌的筛选与鉴定	王伯勋, 王学东, 段桂兰 (2464)
汞在酸性紫色水稻土的转化与水稻汞富集特征	李雨岑, 孙涛, 邓晗, 张成, 王永敏, 王定勇 (2472)
华北平原不同生产模式设施蔬菜生命周期环境影响评价	徐强, 胡克林, 李季, 韩卉, 杨合法 (2480)
基于细菌毒性测试与小鼠肺基因转录分析的PM _{2.5} 健康效应	宋鹏程, 陆书玉, 魏永杰, 陈倩倩, 罗丽娟 (2489)
中国PM _{2.5} 污染空间分布的社会经济影响因素分析	段杰雄, 翟卫欣, 程承旗, 陈波 (2498)

广州秋季 HONO 污染特征及夜间来源分析

田智林^{1,2}, 杨闻达^{1,3}, 虞小芳^{1,3}, 张曼曼^{1,3}, 张贺伟^{1,3}, 程丁^{1,3}, 程鹏^{1,3*}, 王伯光^{1,2*}

(1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广州 510632; 2. 暨南大学环境与气候研究院, 广州 511443; 3. 广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心, 广州 510632)

摘要: 大气亚硝酸(HONO)光解是对流层大气中 OH 自由基($\cdot\text{OH}$)的主要来源, 对光化学过程具有重要作用, 但其夜间化学过程的研究较为薄弱. 本文利用 2015 年 10 月暨南大学大气超级站的 HONO 及相关参数的观测数据, 针对夜间 HONO 的污染过程和来源进行了分析. 结果表明广州秋季 HONO 夜间浓度平均值为 $4.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 是日间浓度平均值($1.67 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的 2.6 倍; 夜间 HONO 平均转化率 C_{HONO} 为 0.0068 h^{-1} ; 夜间机动车直接排放对 HONO 的平均贡献为 15.1%, 并在 20:00 左右出现峰值(37.8%); 夜间 NO 和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 HONO 的净速率平均值为 $0.44 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$; 相关性分析, 发现大气颗粒物对 HONO 的生成不重要, 但相对湿度($33\% < \text{RH} < 78\%$)对 HONO 生成具有显著促进作用. 相关计算表明沉降的 NO_2 与水汽在地表的非均相反应可能是夜间 HONO 的主要来源.

关键词: 气态亚硝酸; 污染特征; 夜间来源; 直接排放; 气相反应

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)05-2000-10 DOI: 10.13227/j.hjks.201709269

HONO Pollution Characteristics and Nighttime Sources During Autumn in Guangzhou, China

TIAN Zhi-lin^{1,2}, YANG Wen-da^{1,3}, YU Xiao-fang^{1,3}, ZHANG Man-man^{1,3}, ZHANG He-wei^{1,3}, CHENG Ding^{1,3}, CHENG Peng^{1,3*}, WANG Bo-guang^{1,2*}

(1. Institute of Mass Spectrometer and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Institute for Environmental and Climate Research, Jinan University, Guangzhou 511443, China; 3. Guangdong Provincial Engineering Research Center for On-line Source Apportionment System of Air Pollution, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Nitrous acid (HONO) plays an important role in atmospheric photochemistry processes because its photolysis provides an efficient source of hydroxyl (OH) radicals in the troposphere. However, few studies exist on HONO in nocturnal chemistry processes. Using the observation data of HONO and related parameters for a super site at Guangzhou Jinan University in October 2015, the pollution processes and sources of HONO during nighttime were analyzed in this study. The results showed that the average concentration of HONO was $4.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ during the nighttime, which was 2.6 times its concentration of $1.67 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in the daytime. The conversion rate of HONO, C_{HONO} , during the nighttime was 0.0068 h^{-1} , and the average contribution of vehicle emissions to HONO was 15.1%, with a peak of 37.8% at 20:00. The average net HONO generation rate from the reaction of NO and OH radicals during the night was $0.44 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$. Correlation analysis suggested that particles could not be the major HONO source, but that relative humidity (RH; 33%-78%) was a key factor. Relevant calculation indicated that the heterogeneous reaction of deposited NO_2 on humid ground surfaces could be the main source of HONO during nighttime.

Key words: nitrous acid; pollution characteristics; nighttime sources; direct emission; gas-phase reaction

气态亚硝酸(HONO)是对流层大气中一种痕量含氮物种^[1], 白天浓度很低, 在夜间积累, 一般在清晨浓度达到峰值, 日出后迅速光解. 大量观测发现, HONO 光解对 $\cdot\text{OH}$ 的贡献与臭氧相当, 甚至高于臭氧, 可能是对流层大气中 $\cdot\text{OH}$ 最重要的初级来源^[2, 3]. 由于 $\cdot\text{OH}$ 在大气化学中的核心作用, HONO 近年来也受到广泛关注. HONO 白天寿命短(夏季在中低纬度地区仅存在 10 min 左右)^[4], 受传输影响较小, 化学过程是决定其收支的关键因素, 相关研究也多集中在白天时段. 有研究发现, 珠三角地区具有高浓度($0.48 \sim 10.49 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)的 HONO^[2, 3, 5~8], 对 $\cdot\text{OH}$ 的贡献非常显著. 白天生成

速率高[如广州、新垦生成速率分别为 $3.46 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ 、 $8.50 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$]^[2, 3], 而且生成速率和太阳辐射密切相关. 这一“光增强”效应也得到了大量实验室研究的佐证^[2, 3, 6, 8~12]. HONO 夜间的研究较为薄弱, 一方面是因为 HONO 夜间不能光解产生 $\cdot\text{OH}$, 对大气化学的作用较小; 另一方面,

收稿日期: 2017-09-28; 修订日期: 2017-12-05

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(41405002); 国家重点研发计划项目(2017YFC0210104); 科技部科技支撑计划项目(2014BAC21B01)

作者简介: 田智林(1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: 2387634716@qq.com

* 通信作者, E-mail: chengp@jnu.edu.cn; tbongue@jnu.edu.cn

夜间边界层的演变、源排放、传输、沉降等物理过程对 HONO 的影响相对白天更大,使过程更为复杂.但是,夜间 HONO 的研究可以加深对 HONO 形成机制的理解,同时也丰富了对夜间大气化学过程的认识.

珠三角地区大气污染形势严峻,具有区域性复合污染的特征,是中国最早同时经历光化学烟雾污染和高浓度的大气细粒子污染的城市群之一^[2].由于·OH在形成复合污染过程的核心作用,因此珠三角也是国内最早开展 HONO 观测和研究的地区.本文拟在此基础上继续开展大气 HONO 观测,着重研

究夜间污染特征和污染过程,在此基础上探讨 HONO 夜间的未知来源.

1 材料与方法

1.1 观测站点与时间选择

本次观测在广州市天河区暨南大学图书馆顶层距地面 40 m 左右的大气超级监测站(113.35°E, 23.13°N)进行,如图 1,该站点周边是居民和商业混合区,向东 350 m 是华南快速,向南 400 m 是黄埔大道,向北 750 m 为中山大道,在站点西边 500 m 左右是居民住宅楼群,周边无工业污染源.

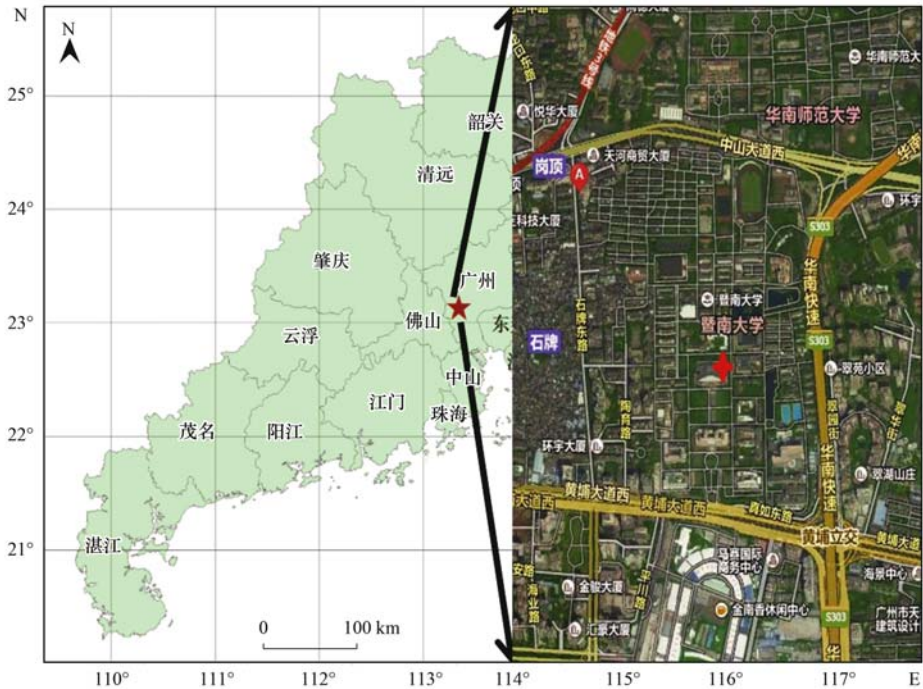


图 1 观测站点位置示意
Fig. 1 Location of sampling station in Guangzhou

本次观测时间是 2015 年 10 月 18 日~11 月 1 日,为少雨干燥的秋季,平均温度为 25.6℃,平均相对湿度为 56%.湿度与温度呈明显的反向相关关系,风速较弱,平均风速为 0.54 m·s⁻¹,风向以西北偏北风为主,观测期间(15 d)发生降雨 3 d,具体各气象时间序列如图 2 所示.

1.2 观测参数和仪器

本研究观测的参数除了上面介绍到的气象参数外,还有 HONO、O₃、NO_x 等气态污染物浓度.主要仪器信息和参数可见表 1,关于气态污染物和气溶胶连续在线分析装置(GAC-IC)的详细介绍可参考文献[13].

表 1 主要仪器
Table 1 Major instruments

项目	仪器	厂家及型号	时间分辨率	检测限
HONO	GAC-IC	—	30 min	0.13 μg·m ⁻³
NO _x	氮氧化物分析仪	Thermo 42i	1 min	—
O ₃	臭氧分析仪	Thermo 49i	1 min	2.14 μg·m ⁻³
PM _{2.5}	PM _{2.5} 颗粒物监测仪	Thermo 5030	1 min	5.00 μg·m ⁻³
BC	黑碳仪	MAGEE AE33	1 min	0.10 μg·m ⁻³
S _{aw}	APS/SMPS	TSI	—	—
气象参数	WXT 气象站	Vaisala	0.25 s	—

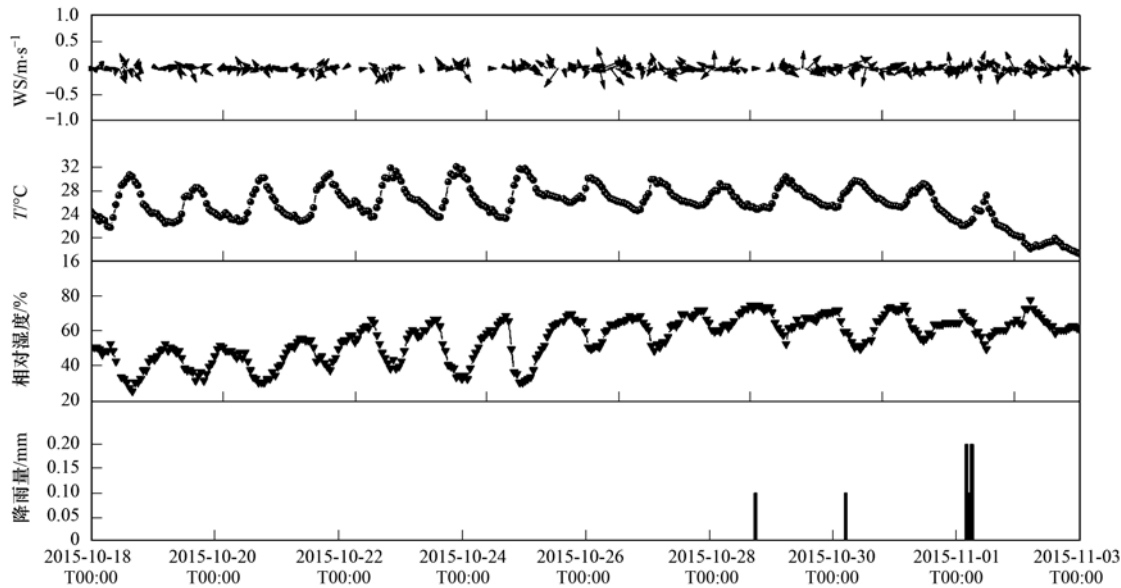


图2 气象参数时间序列

Fig. 2 Time series of meteorological parameters

本研究主要基于小时均值(前时平均)进行分析,文中的箱式图和散点图使用 Histbox 程序^[14]绘制根据光解速率强度的日变化特征,将白天定义为北京时间 06:00~18:00,夜间定义为 18:00~次日 06:00.

2 结果与讨论

2.1 HONO 污染特征

如图3所示,观测期间 HONO 的浓度范围从低于检测限($0.13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)到 $12.63 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,平均浓度为 $3.15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 11月1日由于受到强降雨的影

响,所有污染物的浓度均大幅下降,HONO 浓度甚至降到检测限附近.

如表2所示,观测期间的 HONO 夜间平均浓度为 $4.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,日间平均浓度为 $1.67 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,除智利^[15]外,高于全球其他城市. 日间 HONO/ NO_2 的变化范围为 0.04%~25%,平均值为 3.17%;夜间 HONO/ NO_2 变化范围为 1.3%~15%,平均值为 5.6%.

图4展示了 HONO、 NO_x 、 NO_2 和 $[\text{HONO}]/\text{NO}_x$ 的日变化. HONO 浓度呈典型的昼夜变化趋势,傍晚日落后浓度开始抬升,在 23:00 浓度稳定

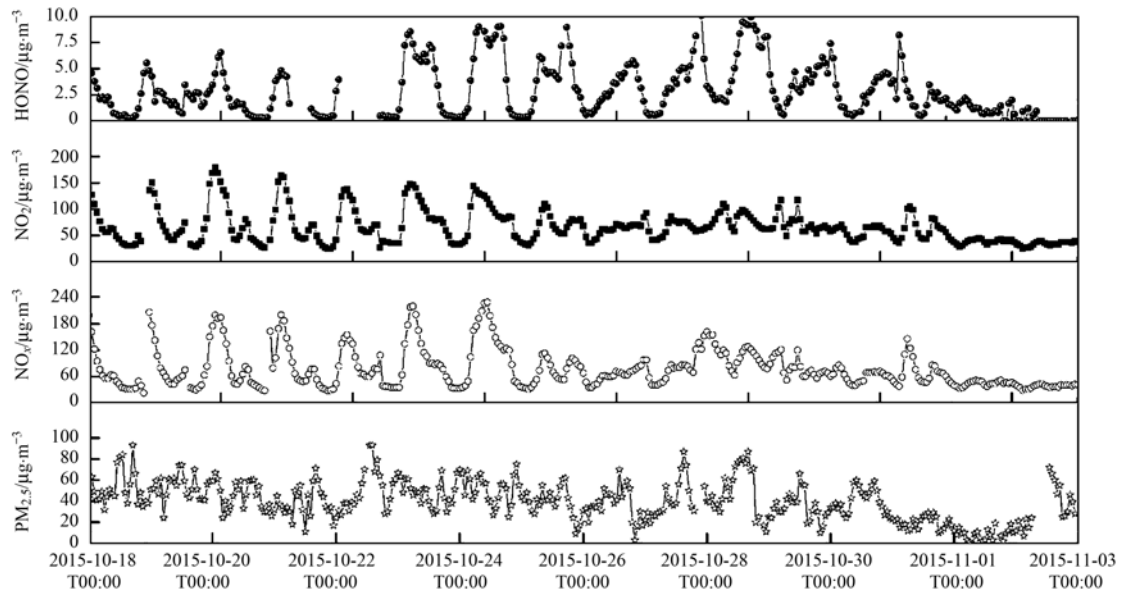


图3 主要污染物的时间序列

Fig. 3 Time series of major pollutants

表 2 不同地方 HONO、NO₂、NO_x 和 HONO/NO₂ 浓度对比

Table 2 Comparison of HONO, NO₂, NO_x, and HONO/NO₂ levels for different places

地点	日期(年-月)	HONO/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		NO ₂ / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		NO _x / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$		HONO/NO ₂		HONO/NO _x		文献
		夜	昼	夜	昼	夜	昼	夜	昼	夜	昼	
美国休斯顿	2006-09	1.05	0.21	41.07	20.54			0.025	0.010			[16]
墨西哥	2006-03		0.09		58.32		92.00		0.015		0.010	[17]
智利	2005-03	6.29	3.15	61.61	41.07	410.71	82.14	0.100	0.075			[15]
德国柏林	1998-07 ~ 1998-08	0.69	0.15	5.96	7.39	6.78	9.45	0.112	0.018	0.099	0.014	[18]
德国	2005-06 ~ 2005-07	0.67	0.31	11.50	5.96			0.057	0.041			[19]
法国	2009-07	0.31	0.21	12.32	6.16			0.030	0.025			[20]
意大利罗马	2001-03	2.10	0.31	55.86	8.21	105.14	8.63	0.037	0.038	0.020	0.036	[21]
意大利米兰	1998-03	1.93	0.29	68.18	37.58	241.29	48.05	0.028	0.008	0.008	0.006	[18]
韩国首尔	2005-03	0.76	0.76	115.00	115.00			0.006	0.006			[22]
尼泊尔	2003-01	3.65	0.73	36.76	17.66	41.28	26.70	0.097	0.041	0.087	0.027	[23]
日本东京	2004-01 ~ 2004-03	1.68	0.10	65.30	37.38	76.80	54.01	0.025	0.003	0.021	0.002	[24]
中国北京	2014-10	3.67	1.95	77.21	72.49			0.046	0.026			[25]
中国北京	2014-10	1.93	1.09	63.66	13.76	77.83	13.76	0.030	0.078	0.024	0.078	[26]
中国济南	2014-11 ~ 2015-01	0.94	0.42									[27]
中国上海	2004-10 ~ 2005-01	3.15	0.73	53.39	32.86			0.058	0.022			[28]
中国上海	2010-08 ~ 2012-06	2.27	1.59	49.29	36.96			0.042	0.045			[29]
中国台中	2005-07 ~ 2006-01	3.15	1.05	51.34	34.29			0.060	0.030			[30]
中国榆垆	2006-07	1.87	0.09	29.16	16.43	37.58	19.30	0.062	0.054	0.048	0.046	[31]
中国西安	2015-07-2015-08	1.68	1.07	50.72	31.63			0.062	0.033			[32]
中国广州	2006-06	1.99	0.50	33.88	9.24	42.92	11.29	0.057	0.053	0.045	0.043	[6]
中国广州	2004-10 ~ 2004-11	2.73	1.68	71.46	61.61	77.63	82.14	0.037	0.027	0.034	0.020	[3,33]
中国广州	2006-06	7.34	4.20	41.07	61.61			0.175	0.067			[34]
中国广州	2016-07	2.43	1.34	65.71	48.46	104.32	81.32	0.036	0.027	0.023	0.016	[2]
中国广州	2015-10	4.32	1.72	75.98	51.34	97.34	66.54	0.056	0.030	0.043	0.025	本研究

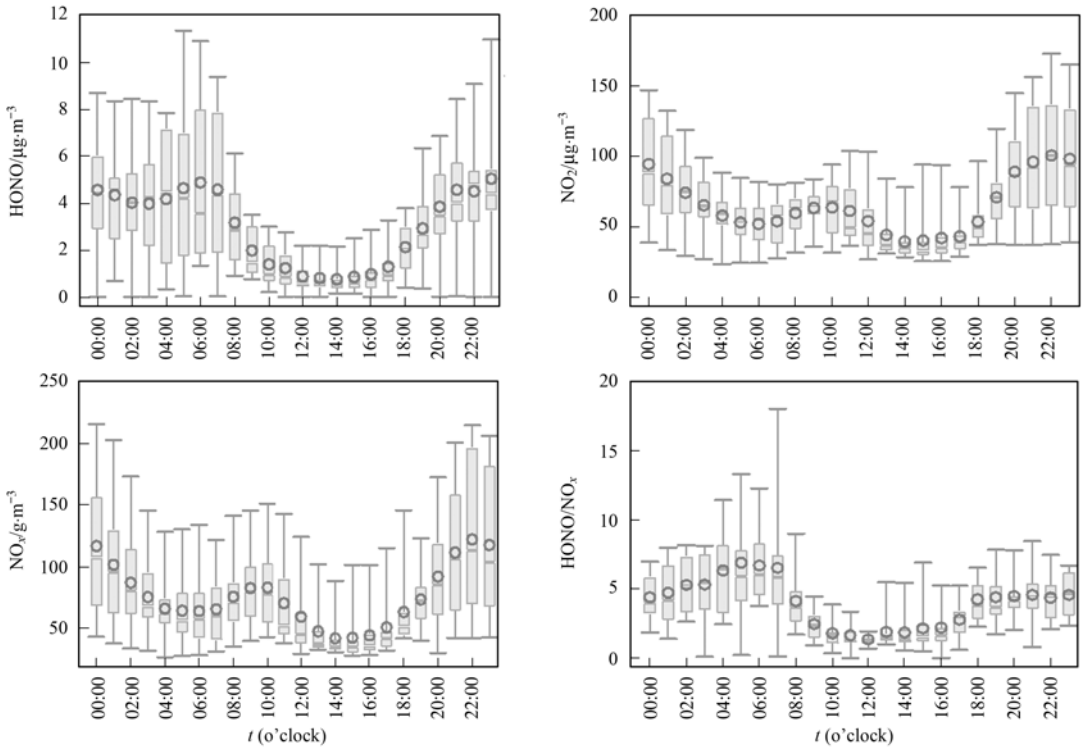


图 4 HONO、NO₂、NO_x 和 [HONO]/[NO_x] 的日变化

Fig. 4 HONO, NO₂, NO_x, and [HONO]/[NO_x] diurnal variations

达到高值 $5.39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，并在整个夜间维持高位，日出后因光解 HONO 浓度迅速下降，13:00 达到最小值 $0.84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ； NO_x 和 HONO 存在相似的变化趋势，表明附近交通源可能对 HONO 存在影响。虽然 HONO 浓度在 23:00 之后基本稳定，但 HONO/ NO_x 在夜间持续增长，表明可能存在持续的 NO_x 向 HONO 转化过程。

2.2 夜间 HONO 的净生成速率

为了比较不同地区夜间 HONO 的净生成速率 P_{HONO} ，Li 等^[6]、Alicke 等^[18] 及 Qin 等^[34] 采用转化率 C_{HONO} (h^{-1}) 来表征，也就是用 P_{HONO} [式(1)] 除以(最可能的)前体物 NO_2 的浓度[式(2)]：

$$P_{\text{HONO}} = \frac{[\text{HONO}]_{t_2} - [\text{HONO}]_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

$$C_{\text{HONO}} = \frac{P_{\text{HONO}}}{[\text{NO}_2]} = \frac{[\text{HONO}]_{t_2} - [\text{HONO}]_{t_1}}{[\text{NO}_2] \cdot (t_2 - t_1)} \quad (2)$$

式中， t_1 、 t_2 分别表示夜间 HONO 浓度呈净增长阶段的开始和结束时刻，分别代表 t_1 、 t_2 两个时刻大气中 HONO 浓度值，代表的是 $t_1 \sim t_2$ 时间段 NO_2 的浓度算术平均值。为了减少扩散作用和输送过程在计算化学生成量中的影响，文献[25, 33, 35, 36] 采用归一化的方法对 HONO 浓度进行处理，并用归一化后的浓度计算转化率 C_{HONO} 。比较发现，就某一时段而言，不同归一化方法计算得到的转化速

率间存在一定差别，但就样本量较大的整个观测期间而言，不同方法计算得到的平均转化率 C_{HONO} 则具有很好的可比性，采用单一处理方法计算的平均转化率 C_{HONO} 就能够表征夜间 HONO 的净生成速率^[37]。因此，可采用式(2) 计算本次观测期间夜间平均转化率 C_{HONO} 。

HONO 在 18:00 ~ 23:00 期间呈净增长趋势，而在 23:00 ~ 次日 06:00 浓度基本保持稳定，此时 HONO 的生成速率等于 HONO 的去除速率^[18]。借鉴 Li 等^[6]、Alicke 等^[18] 及 Qin 等^[34] 的方法选取 HONO 净增长阶段(18:00 ~ 23:00) 计算 HONO 夜间平均转化率，计算可知：整个观测期间夜间 HONO 净增长阶段增长速率 P_{HONO} 为 $0.71 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ ，平均转化速率 C_{HONO} 为 0.0068 h^{-1} 。

本次观测的夜间 HONO 平均转化率与其他城市地区相接近，低于郊区、农村站点夜间 HONO 的平均转化率 $0.008 \sim 0.024 \text{ h}^{-1}$ 。而且从表 3 可以看出城市站点的夜间 HONO 平均转化率普遍低于远郊，主要是因为城市地区存在大量排放源， NO_2 浓度较高，使得 C_{HONO} 相对较小。夜间 HONO 的平均转化率由其源和汇的共同作用所决定，其中主要包括源排放、化学生成(均相和非均相反应)、传输过程(水平和垂直)、化学损耗等涉及复杂的化学机制、气象条件和边界层变化等过程，接下来将针对夜间 HONO 来源进行初步分析。

表 3 HONO 转化率与文献中结果比较

Table 3 Comparison of observed HONO conversion rate

序号	日期	地点	$C_{\text{HONO}}/\text{h}^{-1}$	文献
1	2014-12-12 ~ 2014-12-22	北京城区	0.013	[25]
2	2010-08-16 ~ 2012-03-08	上海城区	0.007	[29]
3	2014-12-12 ~ 2014-12-22	北京城郊	0.008	[25]
4	2006-07-03 ~ 2006-07-31	广州城郊	0.024	[6]
5	1998-07-20 ~ 1998-07-21	柏林城郊	0.018	[18]
6	2004-10-13 ~ 2004-11-02	广州城郊	0.016	[33]
7	2006-07-12 ~ 2007-07-26	广州城郊	0.017	[37]
8	2007-09-28 ~ 2007-10-03	巴伐利亚州森林	0.008	[38]
9	2003-01-10 ~ 2003-02-11	加德满都野外	0.014 ± 0.004	[23]
10	2015-10-18 ~ 2015-11-02	广州城区	0.007	本研究

2.3 直接排放对 HONO 夜间来源的贡献

由于观测站点位于市区，周边车流密集，附近交通源可能对 HONO 浓度存在影响。Rohrer 等^[12] 提出用计算式(3) 计算机动车直接排放的 HONO 占 HONO 总浓度的比率：

$$P_{\text{HONO}_{\text{em}}/\text{HONO}} = \frac{A[\text{NO}_x]}{[\text{HONO}]} \quad (3)$$

式中， HONO_{em} 表示来自机动车直接排放的 HONO 浓度，表示直接排放的 HONO 和夜间 HONO 浓度的比值， A 代表排放因子，已有研究中获得 HONO 的排放因子差异较大，较有代表性的包括 0.0035 ^[35, 39]、 0.0065 ^[6, 26, 34]、 0.008 ^[25]、 0.012 ± 0.004 ^[40]、 0.022 ^[7] 等。由于夜间 HONO 的损耗远远低于白天， $[\text{HONO}]/[\text{NO}_x]$ 比值会随着气团的老

化逐渐增高^[41], 因此估算 HONO 排放因子时需要选择“新排放”的气团. 本研究中观测到 $[\text{NO}]/[\text{NO}_x]$ 最大值约为 60%, 低于 90% 的新鲜气团判定标准^[41], 说明气团到达站点都经过了一定的老化. 而观测期间 $[\text{HONO}]$ 与 $[\text{NO}_x]$ 的比值最小为 0.013, 因此该值可作为当地直接排放因子的上限. 本文参考了苏杭^[3]和李歆^[6]在珠三角地区的研究结果, 将 A 值设定为 0.006 5. 当排放因子等于 0.006 5 时, 18:00 ~ 次日 06:00 的平均值为 15.1%, 并在 20:00 点左右出现最高值 37.8%. 可见夜间机动车的一次排放对 HONO 具有一定贡献, 但夜间 HONO 还存在其它主要来源.

2.4 $\cdot\text{OH}$ 和 NO 的均相反应

日间 $\cdot\text{OH}$ 和 NO 浓度较高时, $\cdot\text{OH}$ 和 NO 反应生成 HONO, 是 HONO 的一个重要来源^[16], 有研究表明在污染较为严重的区域, 夜间 $\cdot\text{OH}$ 和 NO 浓度较高, $\cdot\text{OH}$ 与 NO 反应生成 HONO 对夜间的 HONO 存在一定的贡献^[6, 32, 42]. 考虑到 HONO 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应会消耗 HONO, 因此均相反应生成 HONO 的净增量可用式(6)计算:



$$P_{\text{HONO}}^{\text{net}} = K_1[\text{OH}][\text{NO}] - K_2[\text{HONO}][\text{NO}] \quad (6)$$

式中, 25℃ 条件下 $K_1 = 7.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $K_2 = 5.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 分别是化学反应式(4)和(5)的反应常数^[6, 32]. 由于本次观测缺少 $\cdot\text{OH}$ 数据, 在此采用 Li 等^[6] 2006 年在广州后花园所测得的夜间 $\cdot\text{OH}$ 的平均值 $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. 18:00 ~ 19:00 NO 浓度水平较低, $\cdot\text{OH}$ 与 NO 均相反应生成 HONO 的净增量平均值仅为 $0.046 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$, 此结果与广州后花园^[6] 研究结果接近, 表明在 NO 浓度水平较低时, 均相反应不是主要来源. 20:00 ~ 次日 06:00 的范围为 $0.25 \sim 0.92 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$, 平均值为 $0.44 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{h})^{-1}$, 与其他研究^[32] 的结果相近. 通过这种方法可推导出在 20:00 ~ 次日 06:00 期间均相反应生成 HONO 积累量约为 $5.16 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 这个时期测量到的 HONO 积累的平均值 $4.78 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 表明该时期可能存在 HONO 沉降, 此结果与前人的研究结果相同^[6].

2.5 气溶胶表面 NO_2 多相反应

夜间除了机动车排放、气相反应外还存在其他来源, 其中多相反应生成^[43~47] 和土壤直接排放^[48, 49] 都可能是 HONO 的来源. NO_2 在气溶胶表面发生多相反应生成 HONO 由诸多因素决定, 可用

式(7)表示:

$$P_{\text{hetero}} = \frac{1}{4} \gamma(\text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}) \times S_{\text{aw}} \times v(\text{NO}_2) \times [\text{NO}_2] \quad (7)$$

式中, $\gamma(\text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO})$ 表示的是气溶胶表面 NO_2 转化为 HONO 的摄取系数, $v(\text{NO}_2) = 370 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 表示的是平均分子速率. 2015 年广州秋季测量到气溶胶表面积浓度的平均值为 $1.1 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$, 假设夜间(18:00 ~ 次日 06:00)的 HONO 全部来源于 NO_2 在气溶胶表面的转化, $[\text{NO}_2]$ 代表的是夜间 NO_2 的平均值, 运用式(2)和式(7)计算得到的值为 1.86×10^{-5} , 该值高于大部分表面获得的摄取系数^[50, 51], 因此推测 NO_2 在气溶胶表面发生的多相反应在夜间可能不是 HONO 的主要来源. 下面通过相关性分析, 对多相反应生成 HONO 的机制进行进一步探讨.

很多外场观测结果发现, 气态亚硝酸与氮氧化物、气溶胶存在较好的相关性^[25, 32, 33, 52, 53]. 为探究广州夜间 HONO 与 NO_2 在气溶胶表面发生的非均相反应是否存在直接关系, 将夜间(18:00 ~ 次日 06:00) HONO、HONO 浓度与 NO_2 浓度的比值 $[\text{HONO}]/[\text{NO}_2]$ 分别与 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 NO_2 的数浓度的乘积 $\text{PM}_{2.5} \times \text{NO}_2$ 、 BC 、 NO_2 和 BC 的数浓度的乘积 $\text{NO}_2 \times \text{BC}$ 进行相关性分析. 相关性分析发现, HONO 分别与 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{2.5} \times \text{NO}_2$ 、 BC 、 $\text{NO}_2 \times \text{BC}$ 存在一定的相关性, 而 $[\text{HONO}]/[\text{NO}_2]$ 与上述变量不存在相关性(如图 5), 结果与已发表研究^[33] 的结果相似, 表明广州秋季夜间颗粒物气溶胶表面的 NO_2 多相反应生成对夜间 HONO 的来源贡献较小. 综合摄取系数的计算和物种间的相关性分析可知, 颗粒物气溶胶表面多相反应生成不是 HONO 主要来源, 夜间存在其他重要来源.

实验室研究和外场观测发现相对湿度 RH 对 NO_2 多相反应生成 HONO 存在显著影响^[6, 32, 34, 54], 在 RH 较低时($< 80\%$), $[\text{HONO}]/[\text{NO}_2]$ 随着 RH 的增加而增大; 但在 RH 值较高时, $[\text{HONO}]/[\text{NO}_2]$ 随着湿度的增大而减小. 这种现象可能是湿度增大形成水表面导致 HONO 被有效地吸收^[6, 32]. 图 6 表示了本次观测期间 $[\text{HONO}]/[\text{NO}_2]$ 与 RH 之间的关系, 不难看出 $[\text{HONO}]/[\text{NO}_2]$ 与 RH (33% ~ 78%) 正相关, 与文献[6, 32, 34] 的结果相似. 但本次观测没有出现夜间高湿度(RH $> 80\%$) 的情况, 因此没有获得高湿度下 RH 与 HONO/ NO_2 的关系. 此外, 本研究中 HONO/ NO_2

与 RH 之间呈阶段性线性相关. 当 $33\% < RH < 57\%$ 时, $[HONO]/[NO_2]$ 随着 RH 的增大而缓慢增长, 拟合方程为 $y_1 = 0.10621x - 1.32764$ ($r_1^2 = 0.85$); $60\% < RH < 78\%$ 时, $[HONO]/[NO_2]$ 随着 RH 的增大而迅速增长, 拟合方程为 $y_2 = 0.48108x - 25.69203$ ($r_2^2 = 0.95$). 表明相对湿度 RH 对 NO_2 多相反应的存在显著影响, 而不同湿度范围内影响存在差异.

通过以上分析认为, NO_2 在颗粒物表面发生的多相反应对夜间 HONO 浓度的贡献较小. 但是, 相对湿度 RH 对 HONO 生成可能具有影响. 由于地表的面积远大于颗粒物表面积, 因此大量研究认为 NO_2 与水汽在地表的反应是 HONO 的主要来源^[6, 16, 49, 55]. 这里的地表包括植物表面、建筑物表面、土壤或其他比气溶胶表面摄取系数高的表面^[6, 16, 38].

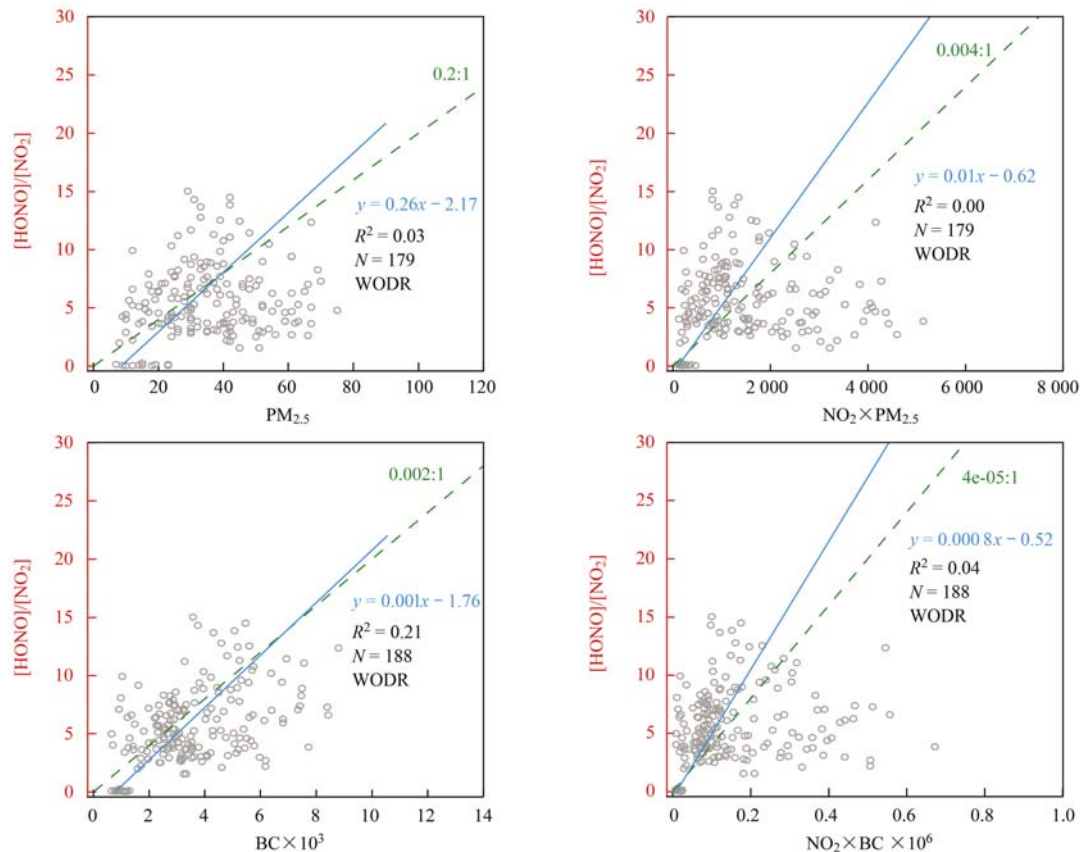


图5 $[HONO]/[NO_2]$ 与 NO_2 、 $PM_{2.5}$ 和 BC 的相关关系

Fig. 5 Correlations of $[HONO]/[NO_2]$ with NO_2 , $PM_{2.5}$, and black carbon

2.6 地表的 NO_2 非均相反应生成 HONO

根据 2.5 节的讨论, 假设夜间 HONO 净增量全部来自地表的非均相反应生成, 则有:

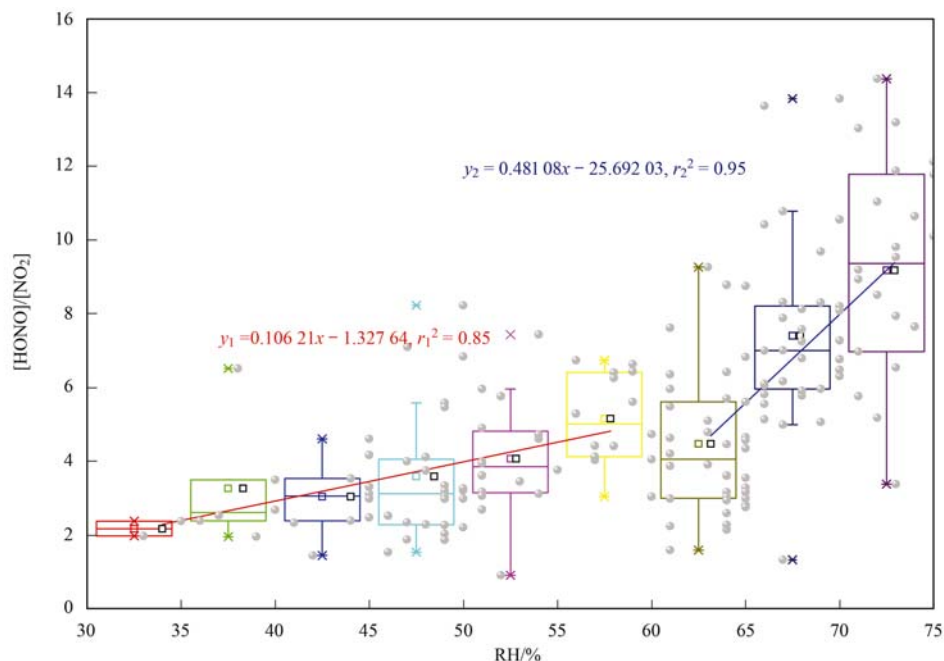
$$C_{HONO} = \frac{P_{HONO}}{[NO_2]} = \frac{\varphi(NO_2 \rightarrow HONO) \times v_{NO_2}^{ground}}{H} - \frac{v_{HONO}^{ground}}{H} \times \frac{[HONO]}{[NO_2]} \quad (8)$$

式中, $\varphi(NO_2 \rightarrow HONO)$ 是沉降的 NO_2 转化为 HONO 的比率, 因沉降的 NO_2 不可能完全转化为 HONO, 故 $\varphi(NO_2 \rightarrow HONO)$ 范围在 0 ~ 1 之间^[6, 33, 37]; $v_{NO_2}^{ground}$ 、 v_{HONO}^{ground} 分别代表 NO_2 和 HONO 的沉降速度; H 为夜间混合层高度, 参考本区域的其他研究可假设为 100 m^[6, 33]. 根据沉降阻力模型可

知, 空气动力学阻力和准层流阻力是夜间影响沉降速率的阻力, 在此可近似认为 $v_{NO_2}^{ground}$ 、 v_{HONO}^{ground} 相等^[33], 运用计算式(9)计算 v_{HONO}^{ground} ^[6]:

$$\frac{d[HONO]}{dt} = P_{OH+NO}^{net} + C_{HONO} \times [NO_2] - \frac{v_{HONO}^{ground} \times [HONO]}{H} \quad (9)$$

正如 2.4 节可知后半夜通过反应式(4)和(5)气相反应 HONO 净生成大于测量值, 而此时间段还有 NO_2 转化生成, 表明此时间段夜间 HONO 存在忽略的汇. 假设转化率是一个常数时, 除观测到的 HONO 其余都沉降到地表, 沿用 Li^[6] 在广州计算方法, 选取 00:00 ~ 06:00 时间段 HONO 和 NO_2 平均

图6 $[\text{HONO}]/[\text{NO}_2]$ 与相对湿度(RH)之间的相关性Fig. 6 Correlation between $[\text{HONO}/\text{NO}_2]$ and RH

值,运用计算式(9)计算得到沉降速率 $v_{\text{NO}_2}^{\text{ground}}$ 、 $v_{\text{HONO}}^{\text{ground}}$ 约等于 $0.48 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 计算结果比 Li 新垦研究值 $0.8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 稍低,在诸多研究结果范围($0.5 \sim 3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)之内^[6, 55~57]. 根据计算式(8)和 C_{HONO} 、HONO 和 NO_2 的夜间平均值计算得到 $\phi(\text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO})$ 等于 0.093, 表明夜间沉降的 NO_2 只要有 9.3% 的转化为 HONO 就能解释夜间净转化速率,远小于苏杭^[37]的 34% 和 38%,也小于 Li 等^[6]的结果(14%). 该结果表明沉降的 NO_2 在地表的非均相反应理论上很可能是造成夜间 HONO 增长的主要原因,但不能排除土壤排放等其他来源可能的影响。

3 结论

(1)广州秋季 HONO 夜间(18:00~次日06:00)平均浓度为 $4.32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 日间(06:00~18:00)浓度平均值为 $1.67 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; HONO 的浓度呈典型昼夜变化,日落后浓度开始增长,在夜间 23:00 浓度达到高值(约 $5.39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),然后在整个夜间基本保持稳定,日出后 HONO 浓度迅速下降,13:00 时 HONO 浓度达到一个最小值 $0.84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

(2)在 HONO 净增长阶段(18:00~23:00),净增长速率 P_{HONO} 等于 $0.71 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$, NO_2 平均转化率 C_{HONO} 为 0.0068 h^{-1} 与其他城市站点研究结果相近。

(3)夜间(18:00~次日06:00)机动车直接排放的 HONO 占 HONO 总浓度的 15.1%, 机动车排放不是夜间 HONO 的主要来源。

(4)夜间(18:00~次日06:00)·OH 与 NO 均相反应生成 HONO 的净生成速率 $P_{\text{HONO}}^{\text{net}}$ 为 $0.25 \sim 0.92 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$, 平均值为 $0.44 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{h})^{-1}$ 。

(5)颗粒物浓度与夜间 HONO 生成速率相关性较差,但湿度($33\% < \text{RH} < 78\%$)对夜间 HONO 生成存在显著影响;沉降的 NO_2 在地表发生的非均相反应可能是夜间 HONO 增长的主要原因。

参考文献:

- [1] Kleffmann J. Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer[J]. Chemphyschem, 2007, 8(8): 1137-1144.
- [2] 杨闻达,程鹏,田智林,等. 广州市夏秋季 HONO 污染特征及白天未知源分析[J]. 中国环境科学, 2017, 37(6): 2029-2039.
Yang W D, Cheng P, Tian Z L, et al. Study on HONO pollution characteristics and daytime unknown sources during summer and autumn in Guangzhou, China[J]. China Environmental Science, 2017, 37(6): 2029-2039.
- [3] Su H, Cheng Y F, Shao M, et al. Nitrous acid (HONO) and its daytime sources at a rural site during the 2004 PRIDE-PRD experiment in China[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2008, 113(D14): D14312.
- [4] Meusel H, Kuhn U, Reiffs A, et al. Daytime formation of nitrous acid at a coastal remote site in Cyprus indicating a common ground source of atmospheric HONO and NO[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16(22): 14475-14493.
- [5] Lu K D, Rohrer F, Holland F, et al. Observation and modelling

- of OH and HO₂ concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2011, **11**(4): 11311-11378.
- [6] Li X, Brauers T, Häseler R, *et al.* Exploring the atmospheric chemistry of nitrous acid (HONO) at a rural site in Southern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(3): 1497-1513.
- [7] 杨强. 气态亚硝酸的观测及来源分析——以北京和珠江三角洲为例[D]. 北京: 北京大学, 2014. 91-132.
- [8] 岳珂利, 钟流举, 沈劲, 等. 珠三角地区秋季 HNO₂ 污染特性及其对 OH 自由基的影响[J]. *环境科学与技术*, 2016, **39**(2): 162-166.
- Yue D L, Zhong L J, Sheng L, *et al.* Pollution properties of atmospheric HNO₂ and its effect on OH radical formation in the PRD region in autumn [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **39**(2): 162-166.
- [9] George C, Strekowski R S, Kleffmann J, *et al.* Photoenhanced uptake of gaseous NO₂ on solid organic compounds: a photochemical source of HONO? [J]. *Faraday Discussions*, 2005, **130**: 195-210.
- [10] Stemmler K, Ammann M, Donders C, *et al.* Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid[J]. *Nature*, 2006, **440**(7081): 195-198.
- [11] Ramazan K A, Syomin D, Finlayson-Pitts B J, *et al.* The photochemical production of HONO during the heterogeneous hydrolysis of NO₂ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6**(14): 3836-3843.
- [12] Rohrer F, Bohn B, Brauers T, *et al.* Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2004, **4**(6): 7881-7915.
- [13] Dong H B, Zeng L M, Hu M, *et al.* Technical note: The application of an improved gas and aerosol collector for ambient air pollutants in China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(21): 10519-10533.
- [14] Wu C, Yu J Z. Evaluation of linear regression techniques for atmospheric applications: The importance of appropriate weighting [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, doi:10.5194/amt-2017-300.
- [15] Elshorbany Y F, Kurtenbach R, Wiesen P, *et al.* Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(6): 2257-2273.
- [16] Wong K, Oh H-J, Lefer B, *et al.* Vertical profiles of nitrous acid in the nocturnal urban atmosphere of Houston, TX [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(8): 3595-3609.
- [17] Dusanter S, Vimal D, Stevens P S, *et al.* Measurements of OH and HO₂ concentrations during the MCMA- 2006 field campaign—Part I: Deployment of the Indiana University laser-induced fluorescence instrument[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2008, **8**(4): 13689-13739.
- [18] Alicke B, Geyer A, Hofzumahaus A, *et al.* OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, **108**(D4): PHO 3-1-PHO 3-17.
- [19] Elshorbany Y F, Steil B, Brühl C, *et al.* Impact of HONO on global atmospheric chemistry calculated with an empirical parameterization in the EMAC model[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(20): 9977-10000.
- [20] Michoud V, Colomb A, Borbon A, *et al.* Study of the unknown HONO daytime source at a European suburban site during the MEGAPOLI summer and winter field campaigns [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(6): 2805-2822.
- [21] Acker K, Febo A, Trick S, *et al.* Nitrous acid in the urban area of Rome[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(17): 3123-3133.
- [22] Song C H, Park M E, Lee E J, *et al.* Possible particulate nitrite formation and its atmospheric implications inferred from the observations in Seoul, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(13): 2168-2173.
- [23] Yu Y, Galle B, Panday A, *et al.* Observations of high rates of NO₂-HONO conversion in the nocturnal atmospheric boundary layer in Kathmandu, Nepal [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, **9**(17): 6401-6415.
- [24] Kanaya Y, Cao R Q, Akimoto H, *et al.* Urban photochemistry in central Tokyo: 1. Observed and modeled OH and HO₂ radical concentrations during the winter and summer of 2004[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, **112**(D21): D21312.
- [25] Tong S R, Hou S Q, Zhang Y, *et al.* Exploring the nitrous acid (HONO) formation mechanism in winter Beijing: direct emissions and heterogeneous production in urban and suburban areas[J]. *Faraday Discussions*, 2016, **189**: 213-230.
- [26] Hou S Q, Tong S R, Ge M F, *et al.* Comparison of atmospheric nitrous acid during severe haze and clean periods in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **124**: 199-206.
- [27] Wang L W, Wen L, Xu C H, *et al.* HONO and its potential source particulate nitrite at an urban site in North China during the cold season[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **538**: 93-101.
- [28] Hao N, Zhou B, Chen D, *et al.* Observations of nitrous acid and its relative humidity dependence in Shanghai [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, **18**(5): 910-915.
- [29] Wang S S, Zhou R, Zhao H, *et al.* Long-term observation of atmospheric nitrous acid (HONO) and its implication to local NO₂ levels in Shanghai, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 718-724.
- [30] Cheng M T, Chen S P, Lin Y C, *et al.* Concentrations and formation rates of ambient nitrous acid in Taichung City, Taiwan [J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, **25**(8): 1149-1158.
- [31] Yang Q, Su H, Li X, *et al.* Daytime HONO formation in the suburban area of the megacity Beijing, China[J]. *Science China Chemistry*, 2014, **57**(7): 1032-1042.
- [32] Huang R J, Yang L, Cao J J, *et al.* Concentration and sources of atmospheric nitrous acid (HONO) at an urban site in Western China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **593-594**: 165-172.
- [33] Su H, Cheng Y F, Cheng P, *et al.* Observation of nighttime nitrous acid (HONO) formation at a non-urban site during PRIDE-PRD2004 in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(25): 6219-6232.
- [34] Qin M, Xie P H, Su H, *et al.* An observational study of the HONO-NO₂ coupling at an urban site in Guangzhou City, South China[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(36): 5731-5742.

- [35] 朱燕舞, 刘文清, 谢品华, 等. 北京夏季大气 HONO 的监测研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(6): 1567-1573.
Zhu Y W, Liu W Q, Xie P H, *et al.* Observational study of atmospheric HONO in summer of Beijing [J]. Environmental Science, 2009, **30**(6): 1567-1573.
- [36] Wang J Q, Zhang X S, Guo J, *et al.* Observation of nitrous acid (HONO) in Beijing, China: Seasonal variation, nocturnal formation and daytime budget [J]. Science of the Total Environment, 2017, **587-588**: 350-359.
- [37] 苏杭. 珠江三角洲郊区气态亚硝酸(HONO)的观测及其来源和影响分析[D]. 北京: 北京大学, 2008. 74-94.
- [38] Sörgel M, Trebs I, Serafimovich A, *et al.* Simultaneous HONO measurements in and above a forest canopy: influence of turbulent exchange on mixing ratio differences[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(2): 841-855.
- [39] Kirchstetter T W, Harley R A, Littlejohn D. Measurement of nitrous acid in motor vehicle exhaust[J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30**(9): 2843-2849.
- [40] 徐政. 华南典型地区大气反应性氮氧化物的污染特征、来源及大气转化过程的研究[D]. 济南: 山东大学, 2015. 60-74.
- [41] Kurtenbach R, Becker K H, Gomes J A G, *et al.* Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(20): 3385-3394.
- [42] Liu Z, Wang Y H, Costabile F, *et al.* Evidence of aerosols as a media for rapid daytime HONO production over China [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(24): 14386-14391.
- [43] 安俊岭, 李颖, 汤宇佳, 等. HONO 来源及其对空气质量影响研究进展[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(2): 273-281.
An J L, Li Y, Tang Y J, *et al.* Advances in HONO sources, HONO simulations, and the impacts of the HONO sources on regional or global air quality[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(2): 273-281.
- [44] Finlayson-Pitts B J, Wingen L M, Sumner A L, *et al.* The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, **5**(2): 223-242.
- [45] 葛茂发, 刘泽, 王炜翌. 二次光化学氧化剂与气溶胶间的非均相过程[J]. 地球科学进展, 2009, **24**(4): 351-362.
Ge M F, Liu Z, Wang W G. Heterogeneous processes between secondary photochemical oxidants and aerosols [J]. Advance in Earth Science, 2009, **24**(4): 351-362.
- [46] Ammann M, Kalberer M, Jost D T, *et al.* Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses [J]. Nature, 1998, **395**(6698): 157-160.
- [47] Ndour M, D'Anna B, George C, *et al.* Photoenhanced uptake of NO₂ on mineral dust: Laboratory experiments and model simulations[J]. Geophysical Research Letters, 2008, **35**(5), doi:10.1029/2007GL032006.
- [48] Su H, Cheng Y F, Oswald R, *et al.* Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals[J]. Science, 2011, **333**(6049): 1616-1618.
- [49] 程鹏. 大气亚硝酸(HONO)的测量和土壤来源研究[D]. 北京: 北京大学, 2013. 82-102.
- [50] Aubin D G, Abbatt J P. Interaction of NO₂ with hydrocarbon soot: focus on HONO yield, surface modification, and mechanism[J]. The Journal of Physical Chemistry. A, 2007, **111**(28): 6263-6273.
- [51] Atkinson R, Baulch D, Cox R, *et al.* Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry [A]. In: Hynes R G, Saunders S M, Carver G D, *et al.* (Eds.). Proceedings of 2006 IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry [C]. Cambridge: Centre for Atmospheric Science, University of Cambridge, 2006.
- [52] Kleffmann J, Gavriloaiei T, Hofzumahaus A, *et al.* Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest [J]. Geophysical Research Letters, 2005, **32**(5): L05818, doi:10.1029/2005GL022524.
- [53] Notholt J, Hjorth J, Raes F. Formation of HNO₂ on aerosol surfaces during foggy periods in the presence of NO and NO₂ [J]. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1992, **26**(2): 211-217.
- [54] Jenkin M E, Cox R A, Williams D J. Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour[J]. Atmospheric Environment (1967), 1988, **22**(3): 487-498.
- [55] Harrison R M, Kitto A M N. Evidence for a surface source of atmospheric nitrous acid[J]. Atmospheric Environment, 1994, **28**(6): 1089-1094.
- [56] Harrison R M, Peak J D, Collins G M. Tropospheric cycle of nitrous acid[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1996, **101**(D9): 14429-14439.
- [57] Spindler G, Brüggemann E, Herrmann H, *et al.* Nitrous acid (HNO₂) concentration measurements and estimation of dry deposition over grassland in eastern Germany [A]. In: Borrell P M, Borrell P (Eds.). Proceedings of 1998 Eurotrac Symposium [C]. Southampton: WIT Press, 1999. 222-227.

CONTENTS

Estimation of Fine Particle ($PM_{2.5}$) Emission Inventory from Cooking: Case Study for Shanghai	WANG Hong-li, JING Sheng-ao, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1971)
Chemical Characterization, Spatial Distribution, and Source Identification of Organic Matter in $PM_{2.5}$ in summertime Shanghai, China	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, JING Sheng-ao, <i>et al.</i> (1978)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Salts in $PM_{2.5}$ in the Southern Suburbs of Beijing	GAO Han-yu, WEI Jing, WANG Yue-si (1987)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust $PM_{2.5}$ During Spring in Tianjin Using the Quadrat Sampling Method	ZHAO Jing-qi, JI Ya-qin, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (1994)
HONO Pollution Characteristics and Nighttime Sources During Autumn in Guangzhou, China	TIAN Zhi-lin, YANG Wen-da, YU Xiao-fang, <i>et al.</i> (2000)
Sulfur Sources and Oxidation Pathways in Summer Aerosols from Nanjing Northern Suburbs Using S and O Isotopes	HAN Xun, REN Jie, CHEN Shan-li, <i>et al.</i> (2010)
Methods for Determining and Applications of High-Resolution Vehicle Emission Inventory at County Scale	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (2015)
Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from Typical Industrial Biomass Boilers	LIN Yu-jun, BAI Li, WANG Huan-xiang, <i>et al.</i> (2023)
Research of Parameter Uncertainty for the HSPF Model Under Different Temporal Scales	PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, MA Wen-jing (2030)
Contribution of Nitrogen Sources in Water Sources by Combining Nitrogen and Oxygen Isotopes and SIAR	JIN Zan-fang, ZHANG Wen-liao, ZHENG Qi, <i>et al.</i> (2039)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, ZHAO Yong-hui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2048)
Fluorescent Characteristics and Environmental Significance of Particulate Organic Matter in Lake Taihu, China	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (2056)
Distribution and Settlement of Microplastics in the Surface Sediment of Yangtze Estuary	ZHU Xiao-tong, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (2067)
Water Chemistry and Characteristics of Dissolved Organic Carbon During the Wet Season in Wulixia Reservoir, SW China	LU Xiao-xuan, LI Qiang, JIN Zhen-jiang, <i>et al.</i> (2075)
Bioavailability of Dissolved Organic Carbon in Rivers for Typical Vegetation Types in the Permafrost Regions on the Qinghai-Tibet Plateau	MA Xiao-liang, LIU Gui-min, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2086)
Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) and Relationship with Dissolved Heavy Metals in a Peri-urban and an Urban River	LIANG Meng-qi, SHAO Mei-ling, CAO Chang-li, <i>et al.</i> (2095)
Migration and Transformation of Dissolved Organic Matter in Karst Water Systems and an Analysis of Their Influencing Factors	ZHANG Lian-kai, LIU Peng-yu, QIN Xiao-qun, <i>et al.</i> (2104)
Source and Distribution of Dissolved Metal Ions in the Backwater Area of Pengxi River in Three Gorges Reservoir	ZHAO Xiao-song, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2117)
Differences in Diffusive Fluxes of Nutrients from Sediment Between the Natural River Areas and Reservoirs in the Lancang River Basin	WANG Xue, CHENG Bao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (2126)
Nutrient Distribution Characteristics of the Sediment-water System in the Xiangxi River During the Impoundment of TGR	SU Qing-qing, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2135)
Effects of Submerged Macrophytes on Different Phosphorus Fractions in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, GAO Shun-feng, WAN Rui, <i>et al.</i> (2145)
Distribution Characteristics and Fluxes of Nitrogen and Phosphorus at the Sediment-water Interface of Yuqiao Reservoir	WEN Shuai-long, GONG Wan-qing, WU Tao, <i>et al.</i> (2154)
Distribution of Phosphorus Fractions in Surface Sediments of Minjiang Mainstreams	YANG Geng, QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, <i>et al.</i> (2165)
Nitrate Uptake Kinetics and Correlation Analysis in an Agricultural Drainage Ditch	LI Ru-zhong, YIN Qi-he, GAO Su-di, <i>et al.</i> (2174)
Influencing Factors for Phosphorus Removal by Modified Bio-ceramic Substrates Coated with ZnAl-LDHs Synthesized by Different Modification Conditions	XIANG Yang, ZHANG Xiang-ling, LEI Yu, <i>et al.</i> (2184)
Removal of Odorants in Drinking Water Using VUV/Persulfate	SUN Xin, SHI Lu-xiao, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (2195)
Degradation of OG with Peroxymonosulfate Activated by a $MnFe_2O_4$ -graphene Hybrid	XIA Wen-jun, LIU Feng, HAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism of As(V) Removal from Water by Lanthanum and Cerium Modified Biochars	LI Jin, ZU Yan-qun, LI Gang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption of Dissolved Organic Matter with Different Relative Molecular Masses on Inorganic Minerals and Its Influence on Carbamazepine Adsorption Behavior	LIANG Yu, HE Jiang-tao, ZHANG Si (2219)
Pollution Characteristics of Organophosphorus Flame Retardants in a Wastewater Treatment Plant	SUN Jia-wei, DING Wei-nan, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (2230)
Enhanced Coagulation as a Pretreatment for Low Temperature Wastewater	LIU Hai-long, REN Yu-xia, ZHANG Zhong-min (2239)
Operating Characteristics and Fouling Characteristics of a RO Membrane System for Desalination of Dyeing Wastewater	TAN Yu-jun, ZHANG Ze-tian, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (2249)
Optimization of the Nitrogen Removal Performance on the CANON Process in a Biofilm Reactor: From FBBR to MBBR	FU Kun-ming, LI Hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i> (2256)
Microbial Community Dynamics During Two Sludge Granulation Processes	GAO Jing-feng, ZHANG Li-fang, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (2265)
Sludge Conditioning Performance of Polyaluminum, Polyferric, and Titanium Xerogel Coagulants	WANG Xiao-meng, WANG Xin, YANG Ming-hui, <i>et al.</i> (2274)
Effects of Heat and Heat-alkaline Treatments on Disintegration and Dissolved Organic Matter in Sludge	DAI Qin, ZHANG Wen-zhe, YU Pan-fen, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Formation of Partial Nitrification Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (2289)
Spatial and Temporal Variation of Mercury in Municipal Sewage Sludge in China	WANG Ning, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (2296)
Characteristics of N_2O Release and Influencing Factors in Grass-type and Algae-type Zones of Taihu Lake During Summer	ZHENG Xiao-lan, WEN Shuai-long, LI Xin, <i>et al.</i> (2306)
Analysis of Greenhouse Gas Emission Characteristics and Their Influencing Factors in the Algae Zone of Lake Taihu	JIA Lei, PU Yi-ni, YANG Shi-jun, <i>et al.</i> (2316)
Dynamics of CO_2 and N_2O in Seasonal Frozen Soil Profiles for a Typical Steppe in Inner Mongolia	LI Jin-bo, YAO Nan, LI Xiu, <i>et al.</i> (2330)
Characteristics of CO_2 Flux in a Mature Apple (<i>Malus domestica</i>) Orchard Ecosystem on the Loess Plateau	YANG Jian-feng, YANG Xiao-ni, WANG Jun-hua, <i>et al.</i> (2339)
Effects of Biochar Application Rates on Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, GUO Xiao-min, <i>et al.</i> (2351)
Short-Term Effects of Different Fertilization Treatments on Greenhouse Gas Emissions from Northeast Black Soil	LI Ping, LANG Man, LI Miao, <i>et al.</i> (2360)
Eukaryotic Micro-plankton Community Diversity and Characteristics of Regional Distribution in the Yellow Sea by ITS High-throughput Sequencing	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2368)
Influence of Different Patterns of Discharge on Microbial Diffusion in Municipal Treated Wastewater	LANG Xiu-lu, SONG Zhi-wen, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (2380)
Impact of Tourism on Bacterial Communities of Karst Underground River: A Case Study from Two Caves in Fengdu, Chongqing	LÜ Xian-fu, HE Qiu-fang, WANG Feng-kang, <i>et al.</i> (2389)
Diversity of the Microbial Community in Rice Paddy Soil with Biogas Slurry Irrigation Analyzed by Illumina Sequencing Technology	ZHU Jin-shan, ZHANG Hui, MA Lian-jie, <i>et al.</i> (2400)
Effect of Biochar Amendment on Physicochemical Properties and Fungal Community Structures of Cinnamon Soil	YAN Hai-tao, YIN Quan-yu, DING Song-shuang, <i>et al.</i> (2412)
Carbon Metabolism Characteristics of the Karst Soil Microbial Community for Pb-Zn Mine Tailings	FANG Jun-jia, LI Qiang, LIU Chang, <i>et al.</i> (2420)
Denitrification Characteristics and Community Structure of Aerobic Denitrifiers from Lake and Reservoir Sediments	KANG Peng-liang, ZHANG Hai-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2431)
Investigation of the Coupling Mechanism between Naphthalene Degradation and Denitrification of a Naphthalene Degraded Bacterial Consortium Under Denitrification	ZHANG Ze-yu, WANG Ming-xia, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2438)
Spatial Distribution Study and Pollution Assessment of Pb in Soils in the Xijiang River Drainage of Guangxi	ZHANG Yun-xia, SONG Bo, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2446)
Effects of Agricultural Activities on Soil Mercury Changes in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	CHEN Qiu-yu, SUN Song, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2456)
Screening and Identification of Arsenic-resistant Endophytic Bacteria from Different Rice Tissues (<i>Oryza sativa</i> L.) in Different Growth Stages	WANG Bo-xun, WANG Xue-dong, DUAN Gui-lan (2464)
Characteristics of Mercury Transformation in Soil and Accumulation in Rice Plants in an Acidic Purple Paddy Soil Area	LI Yu-qin, SUN Tao, DENG Han, <i>et al.</i> (2472)
Life Cycle Environmental Impact Assessment on Different Modes of Greenhouse Vegetable Production in the North China Plain	XU Qiang, HU Ke-lin, LI Ji, <i>et al.</i> (2480)
Health Effects of $PM_{2.5}$ Based on Bacterial Toxicity Test and Transcriptional Analysis in Lungs of Mice	SONG Peng-cheng, LU Shu-yu, WEI Yong-jie, <i>et al.</i> (2489)
Socio-economic Factors Influencing the Spatial Distribution of $PM_{2.5}$ Concentrations in China: An Exploratory Analysis	DUAN Jie-xiong, ZHAI Wei-xin, CHENG Cheng-qi, <i>et al.</i> (2498)