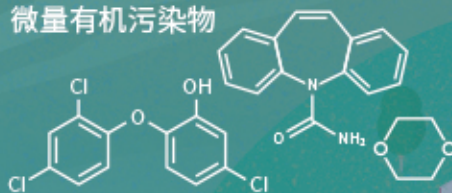


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路

王文龙, 吴乾元, 杜烨, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

下游城市河湖

污水达标排放

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

- 城市环境生物安全研究的进展与挑战 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)
城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)
污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

- 北京大气 PM_{2.5} 载带金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)
京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM_{2.5} 质量浓度特征及相关性分析 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)
天津市 PM_{2.5} 中二次硝酸盐形成及防控 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)
南京市大气细颗粒物 (PM_{2.5}) 中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)
汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)
西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析
... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沐, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)
气溶胶中溶解性有机质 (DOM) 液相氧化 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)
基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析
... 曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)
石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)
基于光化学指标法的邯郸市臭氧生成敏感性 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)
基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)
基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)
中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)
北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)
工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)
基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)
基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)
基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)
大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)
不同流域水陆过渡带氮磷有效态的特征对比及环境意义 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)
基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析
... 李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)
渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)
太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素
... 梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡延江 (2826)
低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量: 以白洋淀为例 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)
覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)
圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)
两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)
铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)
CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)
pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)
海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI) 的还原去除 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 李诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)
超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉的吸附机制 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)
典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)
印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)
短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)
厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)
市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)
不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 黄福义, 周曙仡, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)
宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)
温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响
... 许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)
小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)
农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)
汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)
调理剂对磷富集土壤中两种元素交互作用的影响 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)
S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)
连续 4 个生长季大气 CO₂ 升高与土壤铅 (Pb) 污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征
... 贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)
嗜热脂肪地芽孢杆菌对聚苯乙烯的降解性能 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)
冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤禄, 蒋敏, 宋琪 (3063)
罗红霉素对大型溞生殖生长及抗氧化系统的影响 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)
中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染的响应关系 冯兆忠, 彭金龙 (3084)
《环境科学》征订启事 (2698) 《环境科学》征稿简则 (2712) 信息 (3027, 3055, 3073)

天津市 $\text{PM}_{2.5}$ 中二次硝酸盐形成及防控

肖致美¹, 武婷², 卫昱婷³, 徐虹¹, 李立伟¹, 李鹏¹, 陈魁¹, 邓小文^{1*}

(1. 天津市生态环境监测中心, 天津 300191; 2. 天津市生态环境综合保障中心, 天津 300191; 3. 南开大学环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300071)

摘要: 二次硝酸盐是 $\text{PM}_{2.5}$ 中的重要二次无机离子组分, 为了解 $\text{PM}_{2.5}$ 中二次硝酸盐的形成及防控途径, 基于天津市城区点位 2018~2019 年高时间分辨率的 $\text{PM}_{2.5}$ 在线监测数据, 对气溶胶颗粒物的离子组分、pH 值、 NH_3 - NH_4^+ 和 HNO_3 - NO_3^- 浓度分布以及硝酸铵形成的敏感性进行了研究。结果表明, 天津 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度为 $58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}$ 中主要离子组分为 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 K^+ , 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比分别为 18.4%、11.6%、10.3%、3.3% 和 2.6%, $\text{PM}_{2.5}$ 及主要组分浓度均在采暖季高、非采暖季低。气溶胶颗粒物整体呈现弱酸性, 平均 pH 值为 5.21, 季节分布为春夏秋冬季节高、夏秋季节低, 日变化趋势表现为早间 (00:00~08:00) 低, 其他时间略高。 NH_3 和 HNO_3 的平均浓度水平分别为 $16.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, NH_3 浓度在每年的 4~9 月相对较高, 10 月~次年 2 月浓度相对较低; HNO_3 浓度水平月际变化不明显。除夏季外, 其他季节 NH_3 浓度均为早晚较高, 其他时段较低; HNO_3 浓度整体呈现白天相对略高, 晚上相对略低的特点。不同 pH 值下 NH_3 与 NH_4^+ 、 HNO_3 与 NO_3^- 的浓度分布呈现明显的非线性关系, 早晚 NH_4^+ 与 NO_3^- 的浓度均较高, pH 值与 NH_3 和 NH_4^+ 以及 HNO_3 与 NO_3^- 的浓度分布均为非线性。敏感性图表明, 2018~2019 年天津市硝酸铵的形成主要处于 HNO_3 敏感区域, 部分处于 NH_3 & HNO_3 敏感区域。从季节分布上看, 春季、秋季和冬季硝酸铵的形成主要处于 HNO_3 敏感区域, 夏季硝酸铵的形成主要处于 HNO_3 和 NH_3 & HNO_3 敏感区域。为有效减少天津市 $\text{PM}_{2.5}$ 中二次硝酸盐的形成, 春季、秋季和冬季主要开展 HNO_3 前体物 (NO_x) 的控制, 夏季主要开展 HNO_3 前体物 (NO_x) 和 NH_3 的协同控制。

关键词: 天津; 二次硝酸盐; pH 值; NH_3 ; HNO_3 ; 敏感性图

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2616-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202010119

Formation and Prevention of Secondary Nitrate in $\text{PM}_{2.5}$ in Tianjin

XIAO Zhi-mei¹, WU Ting², WEI Yu-ting³, XU Hong¹, LI Li-wei¹, LI Peng¹, CHEN Kui¹, DENG Xiao-wen^{1*}

(1. Tianjin Eco-Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China; 2. Tianjin Ecological Environment Comprehensive Guarantee Center, Tianjin 300191, China; 3. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: To study the formation and approaches to controlling secondary nitrate in $\text{PM}_{2.5}$, the ionic compositions of $\text{PM}_{2.5}$, pH of aerosols, variations in NH_3 - NH_4^+ and HNO_3 - NO_3^- concentrations, and the joint NH_3 / HNO_3 sensitivity regime map of ammonium nitrate were investigated based on high-resolution online monitoring data for an urban site in central Tianjin from 2018 to 2019. The results showed that the average concentration of $\text{PM}_{2.5}$ was $58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and the main ionic compositions of $\text{PM}_{2.5}$ were nitrate (NO_3^-), ammonium (NH_4^+), sulfate (SO_4^{2-}), Cl^- , and K^+ with corresponding mass percentages of 18.4%, 11.6%, 10.3%, 3.3%, and 2.6%, respectively. Concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ and the main components were relatively high during the heating season and relatively low during the non-heating season. The aerosols were weakly acidity with an average pH of 5.21; pH was higher in spring and winter and lower in summer and autumn, and diurnal variations pH were lower in the morning (00:00-08:00) and slightly higher at other times. The concentrations of NH_3 (g) (gas NH_3) and HNO_3 (g) (gas HNO_3) were $16.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $1.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The concentrations of NH_3 (g) were relatively higher from April to September and lower from October to February of the following year. HNO_3 (g) concentrations did not show any clear monthly pattern. Except during the summer, NH_3 (g) concentrations were higher in the morning and evening, and HNO_3 (g) concentrations were higher during the day. No clear linear relationships were observed between the concentrations of NH_3 (g) and NH_4^+ nor the concentrations of HNO_3 (g) and NO_3^- at different pH levels. Higher concentrations of NO_3^- and NH_4^+ were observed in the morning and evening, while no linear relationships were observed between the pH and concentrations of NH_3 (g)- NH_4^+ and HNO_3 (g)- NO_3^- . The joint NH_3 / HNO_3 sensitivity regime map showed that most of the points were located in the HNO_3 sensitive region with some in the NH_3 & HNO_3 sensitive region. In spring, autumn, and winter, most of the points were located in the HNO_3 sensitive region while in summer, a significant quantity of the points were located in the NH_3 & HNO_3 sensitive region. Therefore, the precursors of HNO_3 (such as NO_x) should be controlled in the spring, autumn, and winter, and attention should be given to the control of the precursors of HNO_3 (NO_x) and NH_3 in the summer to effectively control nitrate and ammonium aerosols in $\text{PM}_{2.5}$ in Tianjin.

Key words: Tianjin; secondary nitrate; pH value; NH_3 ; HNO_3 ; sensitivity map

收稿日期: 2020-10-19; 修订日期: 2020-11-30

基金项目: 天津市科技计划项目 (18ZXSZSF00160)

作者简介: 肖致美 (1972~), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为大气污染与防治, E-mail: xiaozhimei01@163.com

* 通信作者, E-mail: dxwpp@163.com

PM_{2.5}是影响我国城市环境空气质量的首要污染物^[1]. PM_{2.5}由多种化学成分组成,二次无机离子(NO₃⁻、NH₄⁺和SO₄²⁻)是PM_{2.5}中主要的化学组分^[2-8],在我国经济发达的东部地区,二次无机离子在PM_{2.5}中的占比达40%~57%^[8].在颗粒物污染较重的京津冀区域,重污染天气下二次无机离子在PM_{2.5}中占比均在50%以上^[9-11],其中石家庄重污染期间PM_{2.5}中二次无机离子占比高达65.4%^[11].PM_{2.5}中二次无机离子主要由SO₂、NO_x和NH₃等气态前体物经过二次化学反应生成^[12,13],在京津冀区域,随着城市社会经济的发展和大气污染防治措施的实施,尤其是2013年开始实施大气污染防治行动计划(国发[2013]37号),污染源的排放结构和排放方式发生较大变化^[2,14,15],颗粒物中二次无机离子的占比也随之发生变化^[2,16],PM_{2.5}中硝酸盐占比近年来呈现上升趋势^[2,7],尤其是重污染期间,PM_{2.5}中硝酸盐占比上升明显^[9-11],已成为影响PM_{2.5}浓度上升的重要原因之一,因此,开展PM_{2.5}中硝酸盐的成因及防控研究,对科学高效开展城市PM_{2.5}污染的防治具有一定的指导意义.

有研究表明,PM_{2.5}中硝酸盐的生成机制在白天和晚间明显不同^[17-19]:白天NO₂与OH自由基的均相反应是生成HNO₃的重要途径,而晚间NO₃和N₂O₅的非均相水解反应是硝酸盐颗粒物的重要形成途径.气溶胶中酸性H₂SO₄首先与气相中NH₃/NH₄⁺反应生成二次硫酸铵或硫酸氢盐,当氨富余时,硝酸与氨反应生成硝酸铵^[20,21].PM_{2.5}中硝酸盐浓度不仅受形成过程中气-粒分配过程的影响,如NO₃⁻分配 $[\rho(\text{NO}_3^-)]:\rho(\text{NO}_3^-)=[\text{NO}_3^-]/([\text{HNO}_3(\text{气态})]+[\text{NO}_3^-])$;NH₄⁺的分配 $[\rho(\text{NH}_4^+)]:\rho(\text{NH}_4^+)=[\text{NH}_4^+]/([\text{NH}_3(\text{气态})]+[\text{NH}_4^+])$ ^[22],还受气溶胶的pH值、液态含水量、环境中气象因素(如温度和相对湿度)和前体物排放强度的影响^[22-26],形成过程复杂,NH₃和NO_x等气态前体物的量与二次硝酸盐的浓度之间存在非线性关系.不同条件下,NH₃和HNO₃对二次硝酸盐的影响效应不同,研究硝酸铵与气态NH₃和HNO₃之间的敏感性,是科学有效开展颗粒物中硝酸盐防治的重要途径.

天津是京津冀区域核心城市之一,位于京津冀区域的中北部,是环渤海地区的经济中心,2018年常住人口为1559万,民用机动车保有量为298.69万辆^[27],主要工业包括石油化工、电子、机械制造和钢铁冶金等,是京津冀区域典型工业城市.目前关于颗粒物中硝酸盐形成的研究主要集中在污染源及

气象条件对硝酸盐气-粒分配过程的影响^[25,28],缺少硝酸铵与气态NH₃和HNO₃之间的敏感性研究.近年来天津市PM_{2.5}浓度逐年下降,但依然远超国家二级标准限值^[29],污染形势依然严峻,PM_{2.5}中二次硝酸盐占比呈现上升趋势^[7],选取天津市为研究城市开展PM_{2.5}中二次硝酸盐形成研究具有一定代表性.本研究在以往理论研究的基础上^[28],基于天津市城区高时间分辨率在线观测数据,通过热力学计算,分析不同季节NH₃和HNO₃对二次硝酸盐形成的敏感性,以期硝酸盐的科学防控提供依据.

1 材料与方法

1.1 观测场地

观测点位于天津市南开区天津市生态环境监测中心四楼顶,距地面约15 m,为天津市生态环境监测中心超级观测站.采样点周边为居住区和学校,北面300 m左右为主要交通线复康路,监测时间为2018年1月1日至2019年12月31日.监测点位分布见图1.

1.2 采样及分析方法

采用美国AIM-URG9000D分析仪监测PM_{2.5}中阴离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻和F⁻)、阳离子(Ca²⁺、NH₄⁺、Na⁺、K⁺和Mg²⁺)和气态的NH₃、H₂SO₄、HNO₃、HCl.每月配制标准溶液(标准溶液均为优级纯),绘制标准曲线,相关系数除NH₄⁺外,均大于99.9%(NH₄⁺相关系数大于99.5%),定期检查系统采样主流量(3 L·min⁻¹).采用芬兰Vaisala公司WXT520观测温度和相对湿度.

1.3 研究方法

1.3.1 pH值的估算

气溶胶pH是指气溶胶液相部分的酸碱强弱程度,目前没有直接测定气溶胶pH的方法^[30],通常使用热力学模型来估算^[24,31-33],本研究采用的是ISORROPIA-II模型(http://nenes.eas.gatech.edu/ISORROPIA/index_old.html or <https://isorroopia.epfl.ch>).

ISORROPIA-II是一种无机热力学平衡模型,输入数据包括Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺和Cl⁻,输出数据可得到液相H⁺浓度[H⁺]、气溶胶液态水含量以及平衡状态下气相、液相和固相中各物质的含量,根据式(1)计算气溶胶pH值.ISORROPIA-II模型有forward和reverse两种模式,forward模式中半挥发性组分NO₃⁻、NH₄⁺和Cl⁻需输入气溶胶相和气相浓度的总和,reverse模式只需要输入NO₃⁻、NH₄⁺和Cl⁻气溶胶相的浓度即可^[34].

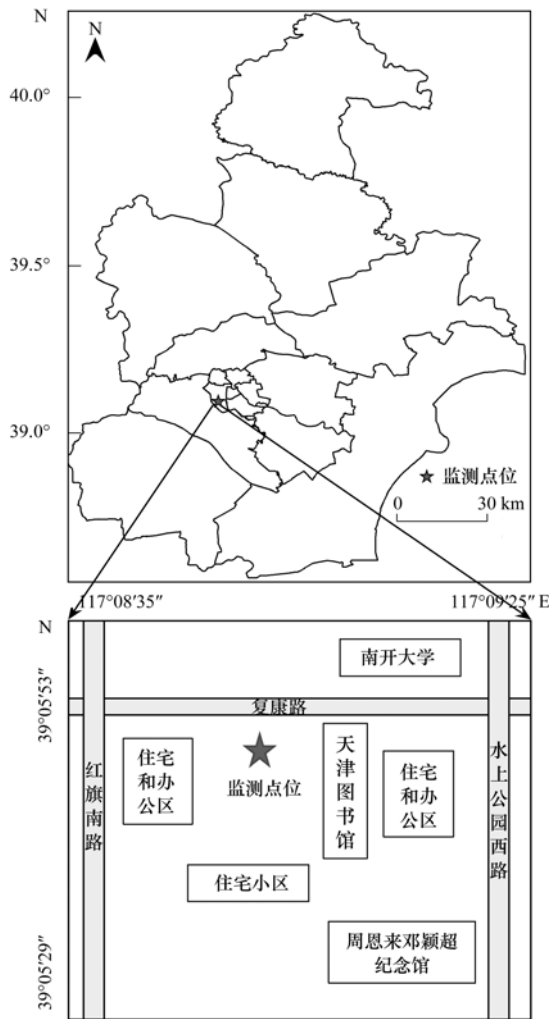


图1 监测点位分布示意

Fig. 1 Location of the sampling station

有研究表明^[35,36], reverse 模式的模型运算易受到气溶胶相组分测量误差的影响,进而影响 pH 的估算,而 forward 模式加入了气相组分的限制,使 pH 值的估算更加准确.此外,模型中还有两种相态可以选择,分别是稳态(stable)和亚稳态(metastable).稳态是指在超饱和状态时,无机盐会发生沉积;亚稳态是指在超饱和状态时,无机盐不会发生沉积.本研究中采用的是 forward 模式和 metastable 模式相结合来估算气溶胶 pH 值.

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}^+] \times 1000 / \text{液态水含量}) \quad (1)$$

1.3.2 敏感性图

敏感性图(sensitive map)^[37]是根据气溶胶的 pH 值和液态水含量来评估气溶胶颗粒物中硝酸铵对气态 NH_3 和 HNO_3 变化的敏感性区域.基于式(2)和式(3),当其余变量确定时, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 与 pH 之间存在一个 S 型曲线和反 S 型曲线的关系^[37],设定 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 阈值为 0.1, 当其小于 0.1, 认为硝酸铵对气态 HNO_3 和 NH_3 的

变化不敏感;当其大于 0.1, 认为硝酸铵对气态 HNO_3 和 NH_3 的变化敏感.通过 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 的阈值确定特征 pH, 根据特征 pH 和气溶胶 pH 之间的关系,确定硝酸铵对气态 NH_3 和 HNO_3 变化的敏感性区域,共分 4 个区域:① NH_3 sensitive 区域,即控制 NH_3 可有效减少硝酸铵的形成.② HNO_3 sensitive 区域,即控制 HNO_3 可有效减少硝酸铵的形成.③ NH_3 & HNO_3 sensitive 区域,即同时控制 NH_3 和 HNO_3 可有效地减少硝酸铵的形成.④ insensitive 区域,即控制 NH_3 和 HNO_3 都不能显著地减少硝酸铵的形成.它可以为硝酸铵的科学防控提供思路.

$$\rho(\text{NO}_3^-) = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3] + [\text{NO}_3^-]} = \frac{K_{n1} H_{\text{HNO}_3} W_i RT}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{NO}_3^-} [\text{H}^+] + K_{n1} H_{\text{HNO}_3} W_i RT} \quad (2)$$

$$\rho(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} H_{\text{NH}_3} [\text{H}^+] W_i RT}{\gamma_{\text{NH}_4^+} K_\alpha} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma_{\text{H}^+} H_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{NH}_4^+} K_\alpha} [\text{H}^+] W_i RT} \quad (3)$$

式中, H_{HNO_3} 和 K_{n1} 分别表示 HNO_3 的亨利定律常数和酸解离常数, R 表示通用气体常数 $[8.31 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$, T 表示温度(K), γ_{H^+} 和 $\gamma_{\text{NO}_3^-}$ 分别表示 H^+ 和 NO_3^- 的单离子活度系数, W_i 表示气溶胶液态水浓度 $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$, $[\text{H}^+]$ 表示 H^+ 浓度 $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$, H_{NH_3} 和 K_α 分别表示 NH_3 的亨利定律常数和酸解离常数, $\gamma_{\text{NH}_4^+}$ 表示 NH_4^+ 的单离子活度系数.

2 结果与讨论

2.1 气溶胶颗粒物组分和 pH 值

2.1.1 气溶胶颗粒物组分分布特征

2018 ~ 2019 年,天津市 $\text{PM}_{2.5}$ 平均浓度为 $58 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}$ 中 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 浓度分别为 10.7、6.7、6.0、1.9、1.5、1.1、0.9 和 $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比分别为 18.4%、11.6%、10.3%、3.3%、2.6%、1.9%、1.6% 和 0.5%. 从年际分布上看(图 2), $\text{PM}_{2.5}$ 浓度呈现下降趋势,由 2018 年的 $59 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 降至 2019 年的 $57 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 二次无机离子、 Ca^{2+} 和 Na^+ 的浓度水平及其在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比均表现为上升, Cl^- 和 Mg^{2+} 浓度及其在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比基本保持

稳定, K⁺ 浓度及其在 PM_{2.5} 中的占比略降。

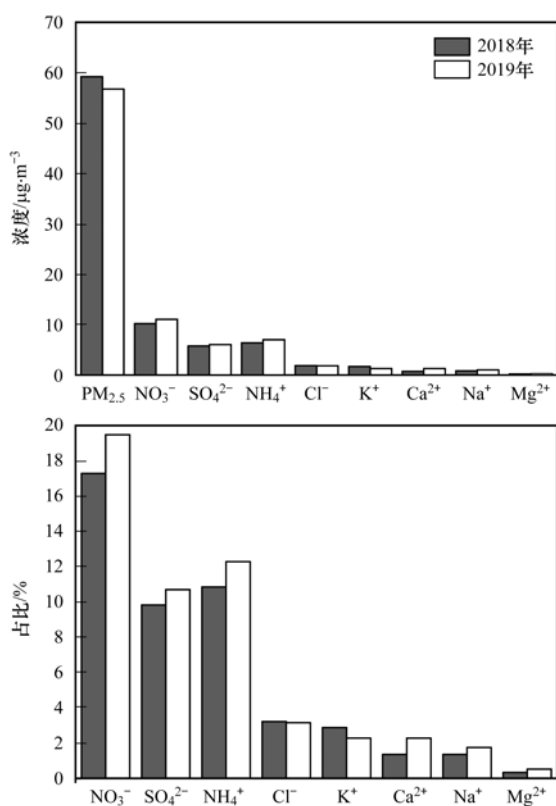


图2 天津市 2018~2019 年 PM_{2.5} 及其组分分布
Fig. 2 Yearly variations of PM_{2.5} and its components from 2018 to 2019 in Tianjin

从逐月分布上看(图3), PM_{2.5} 及主要组分浓度均呈现出采暖季高(11月~次年3月)和非采暖季(4~10月)低的特点,这与天津市采暖季污染物排放量大及非采暖季污染物排放量少和降水量较多有关。以3、4和5月为春季,6、7和8月为夏季,9、10和11月为秋季,1、2和12月为冬季,从季节分布上看,天津市 PM_{2.5} 浓度在春季和冬季高,夏季和

秋季低, PM_{2.5} 中二次无机离子、Cl⁻ 和 K⁺ 浓度均在冬季较高,这与北方城市冬季取暖有关, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 浓度在春季和冬季较高,这与天津市春季和冬季风沙大、土地裸露多有关。

2.1.2 气溶胶 pH 值分布特征

pH 是气溶胶颗粒的重要性质之一,直接影响气溶胶的气-粒分配及其化学组分分布^[38~41]。本研究期间,天津市平均温度和相对湿度分别为 16℃ 和 45%,模型输出结果表明:天津市气溶胶颗粒物整体呈现弱酸性,平均 pH 值为 5.21,这与天津市气溶胶颗粒物中酸性离子浓度整体较高有关。从季节分布上看(图4),气溶胶的 pH 值在春季和冬季相对较高,主要是由于天津市春季和冬季风沙大、土地裸露多, PM_{2.5} 中碱性离子 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 浓度高,气溶胶 pH 值高;夏季和秋季雨水量大,土地裸露少,碱性离子浓度低,同时夏季和秋季相对湿度较高,大气光化学氧化性强,为气态前体物的非均相反应提供了更多的反应介质,气态前体物 SO₂ 和 NO₂ 经非均相化学反应转化生成 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻^[42,43], PM_{2.5} 中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 占比相对较高,因此气溶胶 pH 值低。

2.2 NH₃ 和 HNO₃ 的分布特征

2.2.1 NH₃ 和 HNO₃ 浓度分布特征

本研究期间,天津市气态 NH₃ 和 HNO₃ 的平均浓度水平分别为 16.7 μg·m⁻³ 和 1.2 μg·m⁻³。从浓度水平上看,天津市 NH₃ 平均浓度远高于 HNO₃,是 HNO₃ 的 13.9 倍。从月分布上看(图5), NH₃ 在每年的 4~9 月浓度相对较高, 10 月~次年 2 月浓度相对较低。NH₃ 主要来自农业氮肥施用^[44]、畜禽养殖^[45]、机动车尾气排放^[46,47] 和燃煤电厂氨法脱硫逃逸等^[48], 4~9 月为农作物的生长期,氮肥使用多, NH₃ 排放量大,同时该期间环境温度较高(图

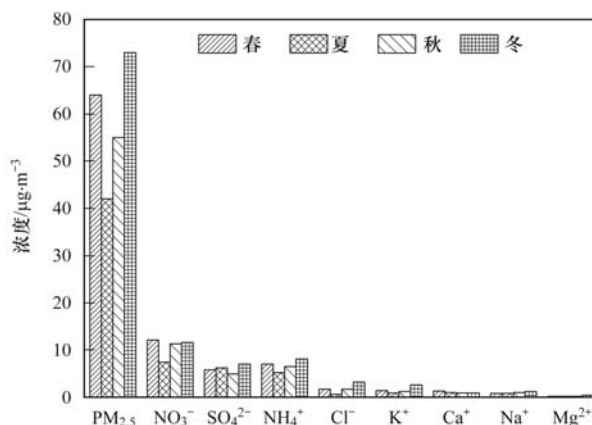
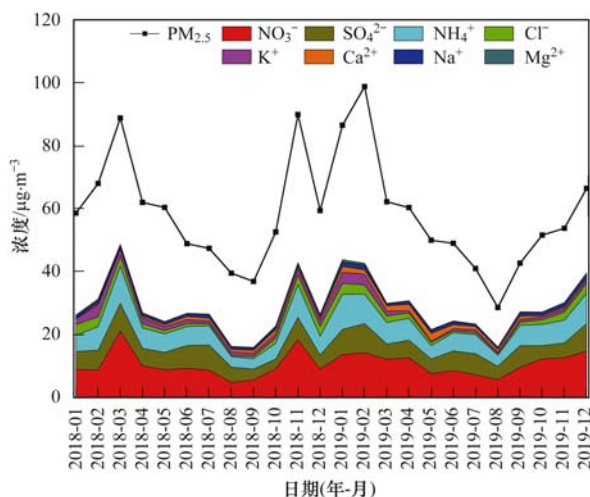


图3 PM_{2.5} 及其组分浓度分布

Fig. 3 Distribution of PM_{2.5} and its component concentrations

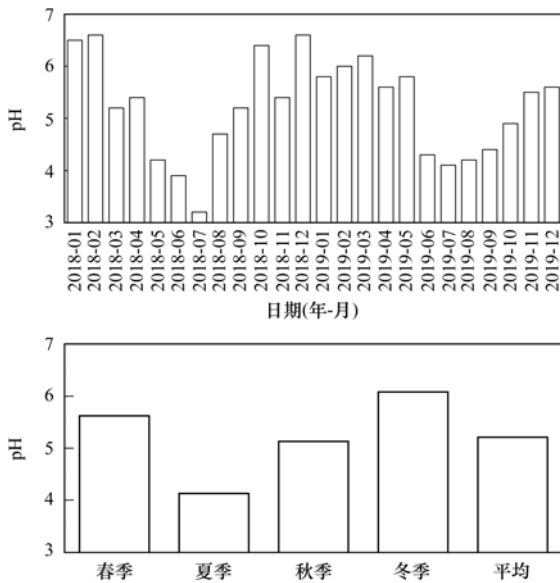
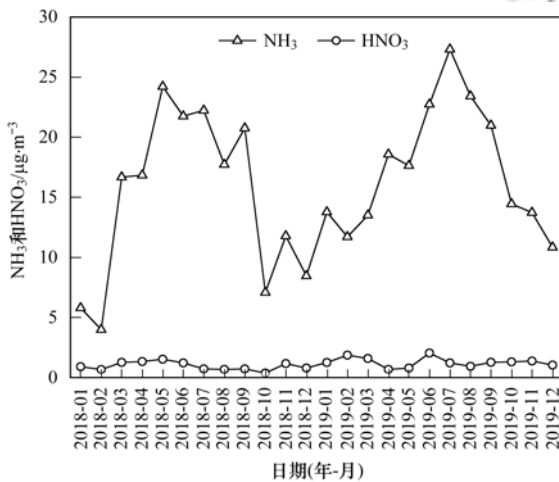


图4 天津市气溶胶颗粒物 pH 值分布情况

Fig. 4 Distribution of aerosol pH in Tianjin

图5 天津市2018~2019年NH₃和HNO₃浓度分布Fig. 5 Distributions of NH₃ and HNO₃ concentrations from 2018 to 2019 in Tianjin

6), NH₄NO₃ 在高温下易分解也产生 NH₃; 10 月 ~ 次年 2 月为秋冬季, 温度低, 化肥使用少, NH₃ 排放量较少. 与 NH₃ 相比, 天津市 HNO₃ 浓度水平月际变化不明显, 可能与前体物 NO_x 月排放量相对稳定有关.

从日浓度分布上看(图7), NH₃ 浓度日变化明显, 05:00~10:00 时浓度较高, 10:00 时以后开始明显下降, 至 16:00 时开始上升, 与城市早晚交通高峰现象相吻合, 说明机动车排放是影响天津市 NH₃ 浓度日变化的主要原因. 与 NH₃ 相比, HNO₃ 浓度整体呈现白天相对略高, 晚上相对略低的特点, 白天 O₃ 浓度高, 气温高, 较高的 HNO₃ 浓度可能与光化学反应驱动有关^[25]. 从不同季节日浓度分布上看(图8), 春、秋和冬季分布相似, 夏季 NH₃ 浓度分布

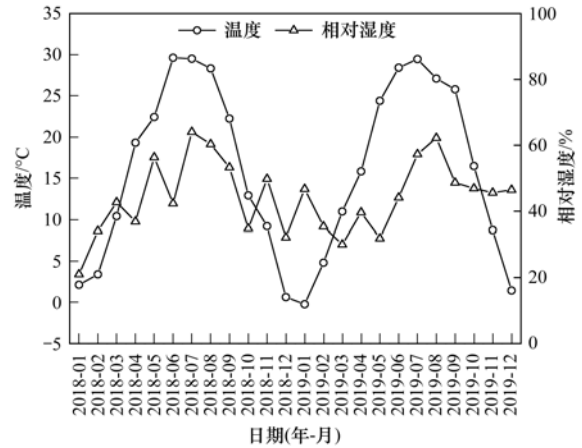
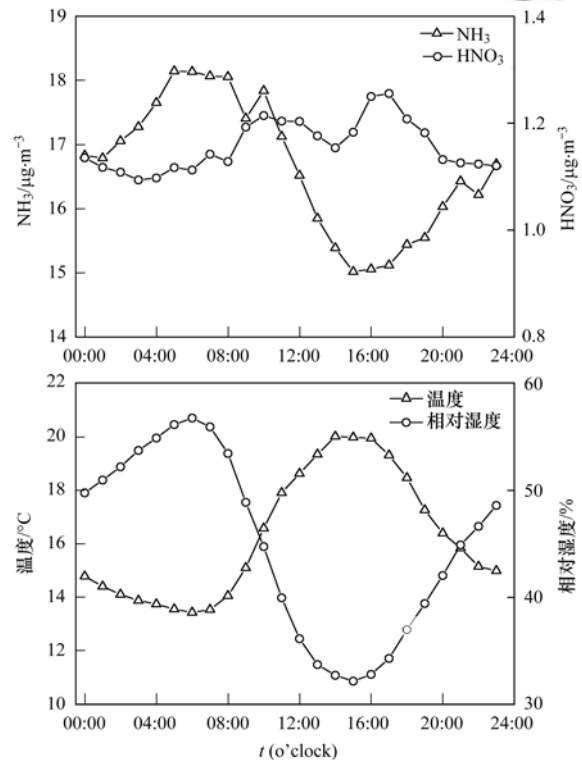


图6 天津市2018~2019年温度和湿度分布

Fig. 6 Distributions of temperature and relative humidity from 2018 to 2019 in Tianjin

图7 NH₃、HNO₃ 浓度和气象数据日变化Fig. 7 Diurnal variations of NH₃, HNO₃ concentrations, and the meteorological data

与其余季节不同, 整体呈现白天高、晚上低的特点, 可能与夏季为农作物的生长期, 白天氮肥使用多, NH₃ 排放量大有关; 不同季节 HNO₃ 浓度日分布相似, 均为白天高、晚上低, 与其它季节相比, 夏季 HNO₃ 浓度白天相对较高, 与夏季温度高、光辐射强, 光化学反应强有关.

2.2.2 不同 pH 值下 NH₃-NH₄⁺ 和 HNO₃-NO₃⁻ 的浓度分布

相关性分析表明, 不同 pH 值下 NH₃ 与 NH₄⁺、HNO₃ 与 NO₃⁻ 的浓度分布呈现明显的非线性关系

(图9),说明前体物对于硝酸铵形成的影响并不是线性的。日变化趋势表明(图10),气溶胶 pH 值在早间(0:00~08:00)低,其他时间略高,pH 值与 NH₃ 和 NH₄⁺ 浓度分布以及 HNO₃ 与 NO₃⁻ 的浓度分布均为非线性。NH₃ 和 NH₄⁺ 均在早间浓度较高,与 NH₃ 在低温高湿环境下易转化成颗粒态 NH₄⁺ 有关^[49],早晚温度低,湿度高(图7),有利于 NH₃-NH₄⁺ 气相到颗粒相化学反应的进行,NH₄⁺ 浓度高;日间温度高,湿度低,不利于 NH₃-NH₄⁺ 气相到颗粒相化学反应的进行,NH₄⁺ 浓度低。NH₄NO₃ 独特的半挥发性,使得热力学平衡(NH₃ + HNO₃ $\rightleftharpoons$ NH₄NO₃)极不稳定,受温度影响大,夜间较高相对湿度和较低的温度导致夜间 NO₃⁻ 浓度高于白天,这是因为硝酸盐平衡常数和气溶胶液态水增加,使得

平衡转移到颗粒物相。此外,有研究表明, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 在晚间高于白天^[25],说明在早间和晚上,大量的硝酸盐是以颗粒物形态存在,硝酸铵在白天挥发,与温度、相对湿度和气溶胶的 pH 等均有关,更需要开展科学地管控。

2.3 硝酸铵形成的敏感性分析

为精细管控颗粒物中的硝酸铵形成,需要了解前体物 NH₃ 和 HNO₃ 对于硝酸铵生成的影响。观测数据表明,前体物对于硝酸铵生成的影响并不是线性的,需要进一步分析 NH₃ 和 HNO₃ 对二次硝酸盐的非线性影响,为 NH₃ 和气态 HNO₃ 前体物(NO_x)的管控提供科学依据。根据 1.3.2 节介绍的研究方法,利用敏感性图来确定硝酸铵对 NH₃ 和 HNO₃ 变化的敏感性区域,根据不同的敏感区来确定管控物

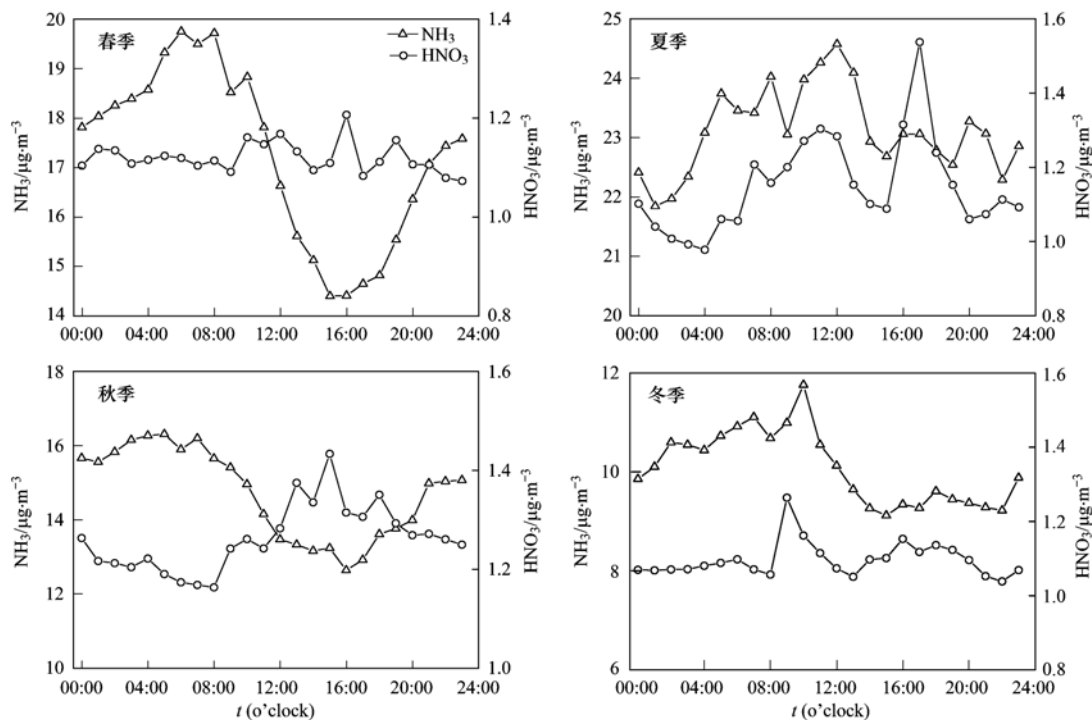


图8 不同季节 NH₃ 和 HNO₃ 浓度日分布

Fig. 8 Diurnal variations of NH₃ and HNO₃ concentrations in different seasons

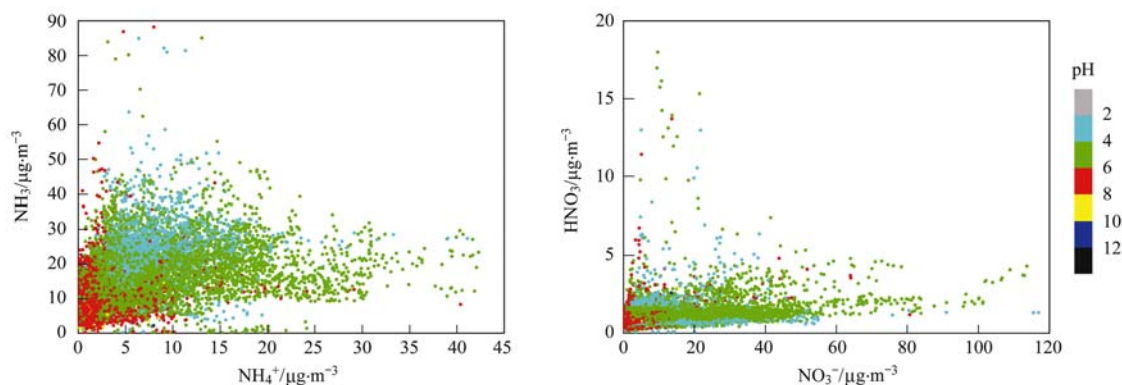


图9 不同 pH 值下 NH₃-NH₄⁺ 和 HNO₃-NO₃⁻ 浓度的相关性

Fig. 9 Relationships between concentrations of NH₃-NH₄⁺ and HNO₃-NO₃⁻ at different pH levels

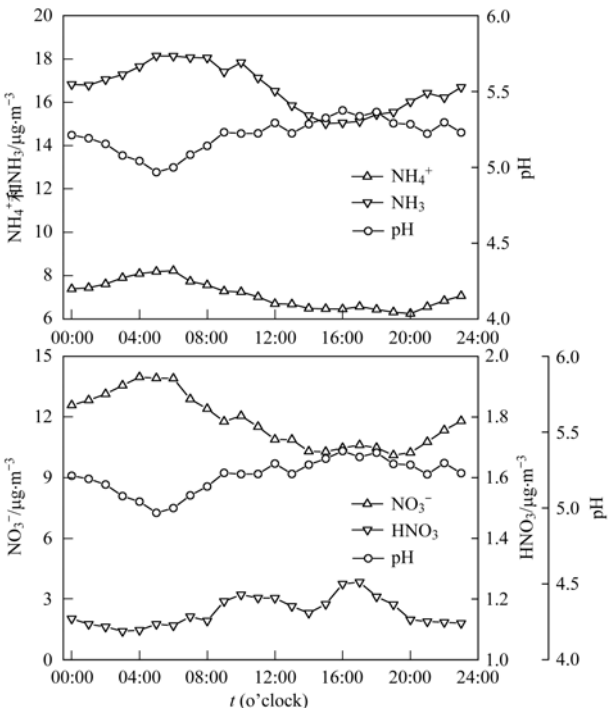


图 10 pH 值与 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 和 $\text{HNO}_3\text{-NO}_3^-$ 浓度日变化

Fig. 10 Diurnal variations of pH and the concentrations of $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ and $\text{HNO}_3\text{-NO}_3^-$

种. 从整体分布上看(图 11), 2018 ~ 2019 年, 天津市硝酸铵的形成几乎没有处于 NH_3 敏感区域 (NH_3 sensitive) 以及不敏感区域 (insensitive) 的, 因为天津市处于富氨状况, pH 值基本在 5 左右, 且气溶胶水

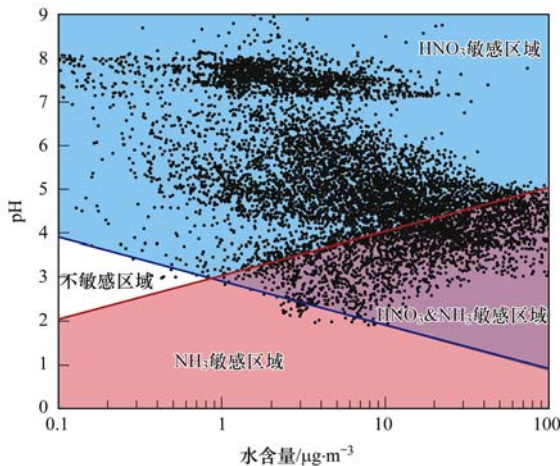


图 11 天津市 2018 ~ 2019 年硝酸铵对硝酸和氨排放的敏感性区域

Fig. 11 Sensitivity map of ammonium nitrate response to nitric acid and ammonia emissions from 2018 to 2019 in Tianjin

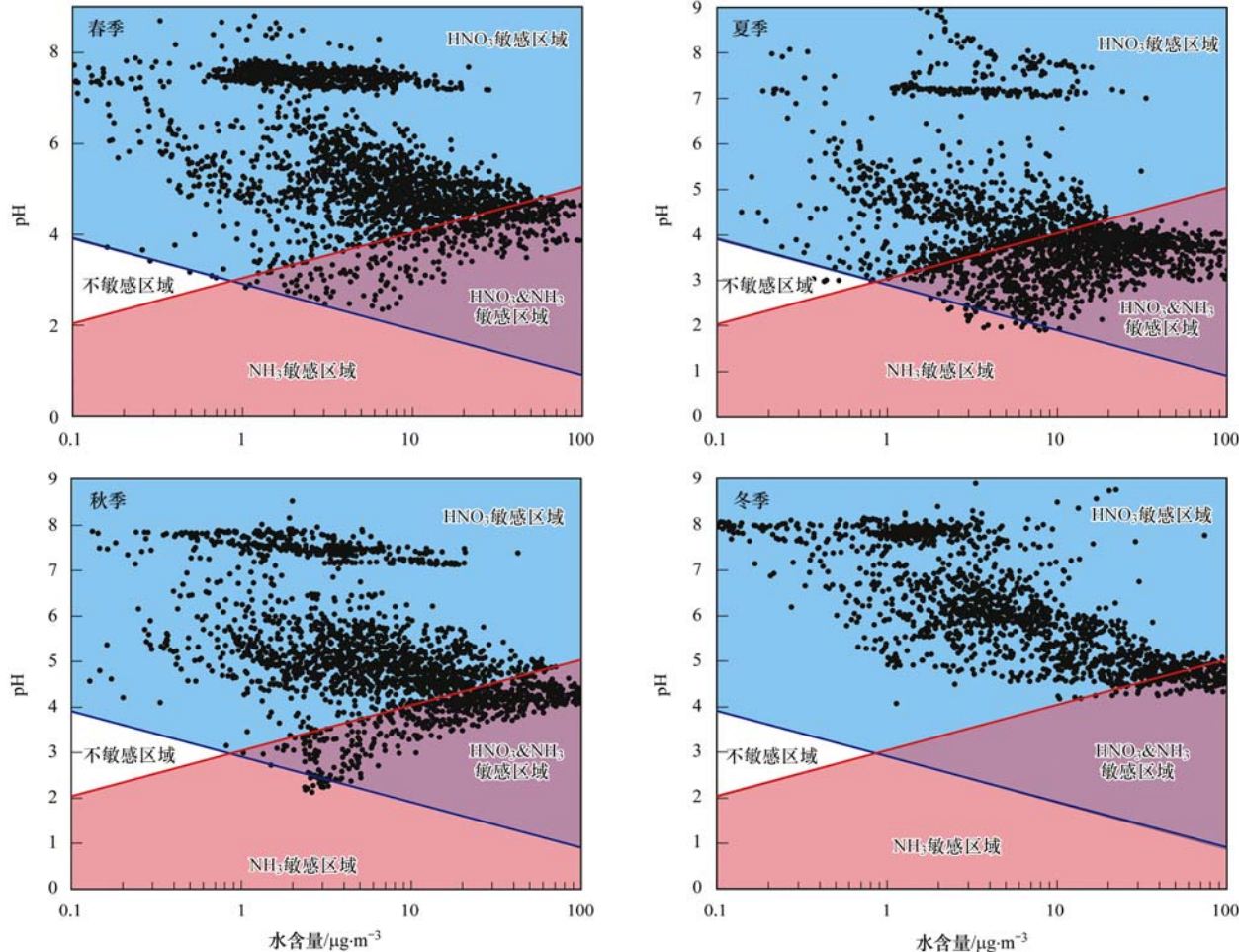


图 12 天津市 2018 ~ 2019 年不同季节硝酸铵对硝酸和氨排放的敏感性区域

Fig. 12 Sensitivity map of ammonium nitrate response to nitric acid and ammonia emissions in different seasons from 2018 to 2019 in Tianjin

含量相对较高,控制 NH₃ 对减少二次硝酸盐的形成并不明显。而图 11 中大部分散点主要处于 HNO₃ 敏感区域,即表明处于该区域的样品,通过控制 HNO₃ 可以有效减少 PM_{2.5} 中的硝酸铵的形成;同时,部分散点处于 NH₃ & HNO₃ 敏感区域,表明处于该区域的样品,采用 HNO₃ 和 NH₃ 协同控制可以更加有效地减少硝酸铵的形成。

此外,本研究针对天津市不同季节硝酸铵的形成进行了敏感性分析。结果表明,不同季节硝酸铵形成的敏感性区域略不同(图 12),春季和秋季的分布相似,数据主要处于 HNO₃ 敏感区域,少部分散点处于 NH₃ & HNO₃ 敏感区域;夏季主要处于 HNO₃ 敏感区域和 NH₃ & HNO₃ 敏感区域,这是由于夏季的酸性相对较强(图 4),NH₃ 更容易进入液相,且此时气溶胶含水量较高;与其它季节相比,冬季主要是 HNO₃ 敏感区域主导,仅仅有极少的部分处于 NH₃ & HNO₃ 敏感区域,由于冬季酸性相对较弱(图 4),HNO₃ 更容易进入液相。从控制途径上看,为有效减少 PM_{2.5} 中硝酸铵的形成,春季、秋季和冬季以开展 HNO₃ 的前体物(NO_x)控制为主;夏季主要开展 HNO₃ 前体物(NO_x)和 NH₃ 的协同控制。但值得注意的是,虽然本研究几乎所有散点均未处于 NH₃ 敏感区,但这并不意味着 NH₃ 的防控不重要,从长期防控策略上看,NH₃ 的防控对控制二次硝酸盐的生成还是能起到积极地影响。

3 结论

(1)2018~2019 年,天津 PM_{2.5} 平均浓度为 58 μg·m⁻³,PM_{2.5} 中主要离子组分为 NO₃⁻、NH₄⁺、SO₄²⁻、Cl⁻ 和 K⁺,在 PM_{2.5} 中的占比分别为 18.4%、11.6%、10.3%、3.3% 和 2.6%,PM_{2.5} 及主要组分浓度均在采暖季高、非采暖季低。气溶胶颗粒物整体呈现弱酸性,平均 pH 值为 5.21,pH 值在春冬季高、夏秋季节低,日变化趋势表现为早间(0:00~08:00)低,其他时间略高。

(2)2018~2019 年,NH₃ 和 HNO₃ 的平均浓度水平分别为 16.7 μg·m⁻³ 和 1.2 μg·m⁻³。NH₃ 在每年的 4~9 月浓度相对较高,10 月~次年 2 月浓度相对较低,HNO₃ 浓度水平月际变化不明显。除夏季外,其他季节 NH₃ 浓度均为早晚较高,其他时段较低;HNO₃ 浓度整体呈现白天相对略高,晚上相对略低的特点。

(3)不同 pH 值下 NH₃ 与 NH₄⁺、HNO₃ 与 NO₃⁻ 的浓度分布呈现明显的非线性关系;日变化趋势表明,受温度低和相对湿度较高影响,早晚 NH₄⁺ 与 NO₃⁻ 的浓度均较高,pH 值与 NH₃ 和 NH₄⁺ 以及

HNO₃ 和 NO₃⁻ 的浓度分布均为非线性,说明前体物对于硝酸铵形成的影响是非线性的。

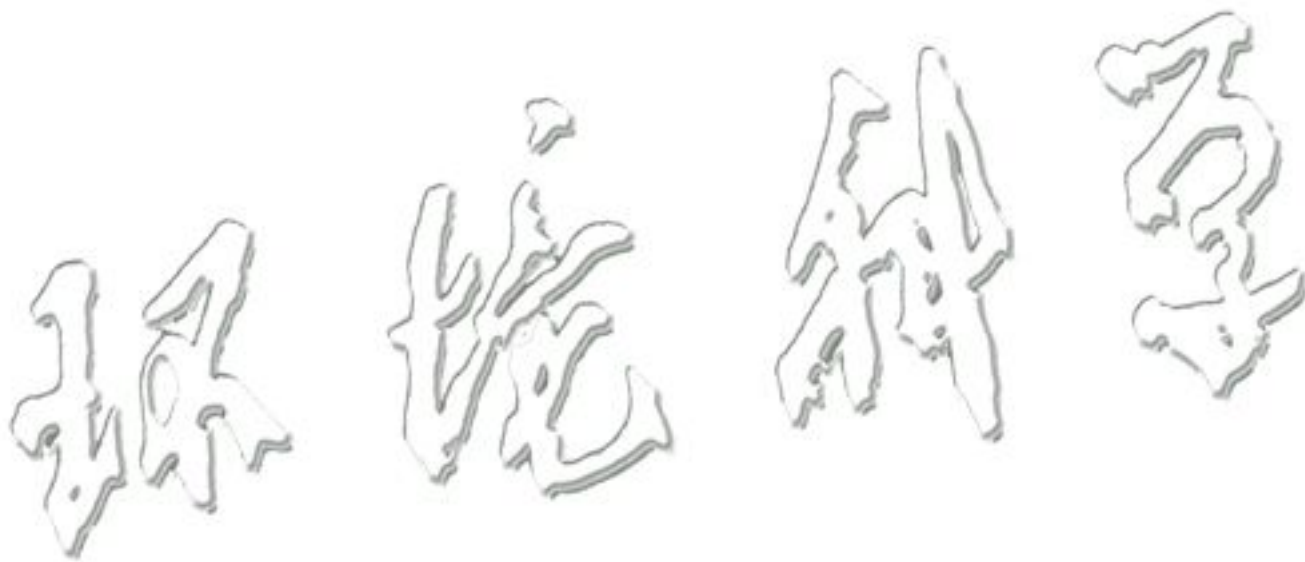
(4)从整体分布上看,天津市硝酸铵的形成主要处于 HNO₃ 敏感区域。不同季节硝酸铵形成的敏感性区域略不同,春季和秋季硝酸铵的形成主要处于 HNO₃ 敏感区域,少部分处于 NH₃ & HNO₃ 敏感区域;夏季硝酸铵的形成主要处于 HNO₃ 敏感区域和 NH₃ & HNO₃ 敏感区域;冬季硝酸铵的形成主要处于 HNO₃ 敏感区域。

参考文献:

- [1] 中国环境监测总站. 1990-2016 年中国环境状况公报 [EB/OL]. <http://www.cnemc.cn/jcbg/zghjzkgb/>, 2020-11-23.
- [2] Wang J D, Zhao B, Wang S X, *et al.* Particulate matter pollution over China and the effects of control policies [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **584-585**: 426-447.
- [3] Xu H, Xiao Z M, Chen K, *et al.* Spatial and temporal distribution, chemical characteristics, and sources of ambient particulate matter in the Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **658**: 280-293.
- [4] Hua Y, Cheng Z, Wang S X, *et al.* Characteristics and source apportionment of PM_{2.5} during a fall heavy haze episode in the Yangtze River Delta of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **123**: 380-391.
- [5] Meng C C, Wang L T, Zhang F F, *et al.* Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Handan City, Hebei Province, China [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **171**: 133-146.
- [6] 徐虹,肖致美,陈魁,等. 天津市 2017 年重污染过程二次无机化学污染特征分析 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(6): 2519-2525.
Xu H, Xiao Z M, Chen K, *et al.* Secondary inorganic pollution characteristics during heavy pollution episodes of 2017 in Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2519-2525.
- [7] 肖致美,徐虹,李立伟,等. 基于在线观测的天津市 PM_{2.5} 污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(10): 4355-4363.
Xiao Z M, Xu H, Li L W, *et al.* Characterization and source apportionment of PM_{2.5} based on the online observation in Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4355-4363.
- [8] Yang F, Tan J, Zhao Q, *et al.* Characteristics of PM_{2.5} speciation in representative megacities and across China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(11): 5207-5219.
- [9] 李杏茹,白羽,陈曦,等. 北京冬季重污染过程大气细颗粒物化学组成特征及来源分析 [J]. *环境化学*, 2018, **37**(11): 2397-2409.
Li X R, Bai Y, Chen X, *et al.* Chemical composition and source apportionment of PM_{2.5} during winter in Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(11): 2397-2409.
- [10] 肖致美,徐虹,蔡子颖,等. 2020 年天津市两次重污染天气污染特征分析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 3879-3888.
Xiao Z M, Xu H, Cai Z Y, *et al.* Characterization of two heavy pollution episodes in Tianjin in 2020 [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 3879-3888.
- [11] 周静博,段青春,王建国,等. 2019 年元旦前后石家庄市重污染过程 PM_{2.5} 污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 39-49.
Zhou J B, Duan J C, Wang J G, *et al.* Analysis of pollution characteristics and sources of PM_{2.5} during heavy pollution in Shijiazhuang City around New Year's Day 2019 [J].

- Environmental Science, 2020, **41**(1): 39-49.
- [12] Tian Y Z, Shi G L, Han B, *et al.* Using an improved source directional apportionment method to quantify the PM_{2.5} source contributions from various directions in a megacity in China[J]. Chemosphere, 2015, **119**: 750-756.
- [13] Gao J, Peng X, Chen G, *et al.* Insights into the chemical characterization and sources of PM_{2.5} in Beijing at a 1-h time resolution[J]. Science of the Total Environment, 2016, **542**: 162-171.
- [14] Zheng B, Tong D, Li M, *et al.* Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(19): 14095-14111.
- [15] 王文兴, 柴发合, 任阵海, 等. 新中国成立 70 年来我国大气污染防治历程、成就与经验[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(10): 1621-1635.
- Wang W X, Chai F H, Ren Z H, *et al.* Process, achievements and experience of air pollution control in china since the founding of the People's Republic of China 70 years ago[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(10): 1621-1635.
- [16] 肖致美, 毕晓辉, 冯银厂, 等. 天津市大气颗粒物污染特征与来源构成变化[J]. 环境科学研究, 2014, **27**(3): 246-252.
- Xiao Z M, Bi X H, Feng Y C, *et al.* Variations of characteristics and sources of ambient particulate matter pollution in Tianjin City [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, **27**(3): 246-252.
- [17] Wang X F, Zhang Y P, Chen H, *et al.* Particulate nitrate formation in a highly polluted urban area: a case study by single-particle mass spectrometry in Shanghai [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(9): 3061-3066.
- [18] Fu X X, Guo H, Wang X M, *et al.* PM_{2.5} acidity at a background site in the Pearl River Delta region in fall-winter of 2007-2012 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **286**: 484-492.
- [19] Xue J, Yuan Z B, Lau A K H, *et al.* Insights into factors affecting nitrate in PM_{2.5} in a polluted high NO_x environment through hourly observations and size distribution measurements [J]. Journal of Geophysical Research, 2014, **119**(8): 4888-4902.
- [20] Guo H Y, Otjes R, Schlag P, *et al.* Effectiveness of ammonia reduction on control of fine particle nitrate [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(16): 12241-12256.
- [21] Guo H Y, Weber R J, Nenes A. High levels of ammonia do not raise fine particle pH sufficiently to yield nitrogen oxide-dominated sulfate production [J]. Scientific Reports, 2017, **7**(1), doi: 10.1038/s41598-017-11704-0.
- [22] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change (3rd ed) [M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016.
- [23] Keene W C, Pszenny A A P, Maben J R, *et al.* Closure evaluation of size-resolved aerosol pH in the New England coastal atmosphere during summer [J]. Journal of Geophysical Research, 2004, **109**, doi: 10.1029/2004JD004801.
- [24] Guo H Y, Sullivan A P, Campuzano-Jost P, *et al.* Fine particle pH and the partitioning of nitric acid during winter in the northeastern United States [J]. Journal of Geophysical Research, 2016, **121**(17): 10355-10376.
- [25] Shi X R, Nenes A, Xiao Z M, *et al.* High-resolution data sets unravel the effects of sources and meteorological conditions on nitrate and its gas-particle partitioning [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(6): 3048-3057.
- [26] Nah T, Guo H Y, Sullivan A P, *et al.* Characterization of aerosol composition, aerosol acidity, and organic acid partitioning at an agriculturally intensive rural southeastern US Site [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(15): 11471-11491.
- [27] 天津市统计局. 天津统计年鉴 2019 [EB/OL]. <http://stats.tj.gov.cn/nianjian/2019nj/zk/indexch.htm>, 2020-11-23.
- [28] Zhao Q Y, Nenes A, Yu H F, *et al.* Using high-temporal-resolution ambient data to investigate gas-particle partitioning of ammonium over different seasons [J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(16): 9834-9843.
- [29] 天津市生态环境局. 2017-2019 年天津市环境空气质量月报 [EB/OL]. <http://sthj.tj.gov.cn/YWGWZ7406/HJZL9827/DQHJZL7498/>, 2020-11-23.
- [30] Rindelaub J D, Craig R L, Nandy L, *et al.* Direct measurement of pH in individual particles via Raman microspectroscopy and variation in acidity with relative humidity [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2016, **120**(6): 911-917.
- [31] Vasilakos P, Russell A, Weber R, *et al.* Understanding nitrate formation in a world with less sulfate [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(17): 12765-12775.
- [32] Song S J, Gao M, Xu W Q, *et al.* Fine-particle pH for Beijing winter haze as inferred from different thermodynamic equilibrium models [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, **18**(10): 7423-7438.
- [33] Shi G L, Xu J, Peng X, *et al.* pH of aerosols in a polluted atmosphere: source contributions to highly acidic aerosol [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(8): 4289-4296.
- [34] Fountoukis C, Nenes A. ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K⁺-Ca²⁺-Mg²⁺-NH₄⁺-Na⁺-SO₄²⁻-NO₃⁻-Cl⁻-H₂O aerosols [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, **7**(17): 4639-4659.
- [35] Hennigan C J, Izumi J, Sullivan A P, *et al.* A critical evaluation of proxy methods used to estimate the acidity of atmospheric particles [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(5): 2775-2790.
- [36] Murphy J G, Gregoire P K, Tevlin A G, *et al.* Observational constraints on particle acidity using measurements and modelling of particles and gases [J]. Faraday Discussions, 2017, **200**: 379-395.
- [37] Nenes A, Pandis S N, Weber R J, *et al.* Aerosol pH and liquid water content determine when particulate matter is sensitive to ammonia and nitrate availability [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, **20**(5): 3249-3258.
- [38] Guo H, Xu L, Bougiatioti A, *et al.* Fine-particle water and pH in the southeastern United States [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, **15**(9): 5211-5228.
- [39] Surratt J D, Lewandowski M, Offenberg J H, *et al.* Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(15): 5363-5369.
- [40] Eddingsaas N C, VanderVelde D G, Wennberg P O. Kinetics and products of the acid-catalyzed ring-opening of atmospherically relevant butyl epoxy alcohols [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, **114**(31): 8106-8113.
- [41] Pye H O T, Nenes A, Alexander B, *et al.* The acidity of atmospheric particles and clouds [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, **20**(8): 4809-4888.
- [42] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, *et al.* High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in

- China[J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 218-222.
- [43] 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.
- [44] 李鑫, 巨晓棠, 张丽娟, 等. 不同施肥方式对土壤氨挥发和氧化亚氮排放的影响[J]. *应用生态学报*, 2008, **19**(1): 99-104.
- Li X, Ju X T, Zhang L J, *et al.* Effects of different fertilization modes on soil ammonia volatilization and nitrous oxide emission[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, **19**(1): 99-104.
- [45] 钱晓雍, 郭小品, 林立, 等. 国内外农业源 NH_3 排放影响 $\text{PM}_{2.5}$ 形成的研究方法探讨[J]. *农业环境科学学报*, 2013, **32**(10): 1908-1914.
- Qian X Y, Guo X P, Lin L, *et al.* Research methods for agriculturally emitted ammonia effects on formation of fine particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$): a review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, **32**(10): 1908-1914.
- [46] Chang Y H. Non-agricultural ammonia emissions in urban China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, **14**(6): 8495-8531.
- [47] Chang Y H, Zou Z, Deng C R, *et al.* The importance of vehicle emissions as a source of atmospheric ammonia in the megacity of Shanghai[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, **16**(5): 3577-3594.
- [48] Pan Y P, Tian S L, Zhao Y H, *et al.* Identifying ammonia hotspots in China using a national observation network[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(7): 3926-3934.
- [49] 古颖纲, 王伯光, 杨俊, 等. 城市污水厂氨气的来源及排放因子研究[J]. *环境化学*, 2012, **31**(5): 708-713.
- Gu Y G, Wang B G, Yang J, *et al.* Ammonia source and emission factor in municipal wastewater treatment plants[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, **31**(5): 708-713.



CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i> (2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i> (2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i> (2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i> (2595)
MAIAC AOD and PM _{2.5} Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i> (2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM _{2.5} in Tianjin	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i> (2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} of Nanjing, China	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i> (2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i> (2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i> (2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i> (2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i> (2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O ₃ and NO ₂ in Shijiazhuang	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i> (2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i> (2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i> (2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan (2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i> (2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i> (2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i> (2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model	WANG Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i> (2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui (2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i> (2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang (2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i> (2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i> (2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua (2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i> (2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i> (2885)
Preparation of pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i> (2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-juan, <i>et al.</i> (2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Functionalized Materials	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i> (2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i> (2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yan, <i>et al.</i> (2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i> (2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i> (3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i> (3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i> (3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i> (3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO ₂ on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i> (3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i> (3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i> (3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i>	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i> (3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long (3084)