

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第7期

Vol.34 No.7

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究	郭育红, 辛金元, 王跃思, 温天雪, 李杏茹, 封孝信 (2497)
北京东灵山地区主要大气污染物浓度变化特征	于阳春, 胡波, 王跃思 (2505)
奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析	张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 王效科, 任玉芬, 宋文质 (2512)
华东森林及高山背景区域臭氧变化特征及影响因素	苏彬彬 (2519)
北京市居家空气微生物粒径及分布特征研究	方治国, 孙平, 欧阳志云, 刘芄, 孙力, 王小勇 (2526)
民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究	海婷婷, 陈颖军, 王艳, 田崇国, 林田 (2533)
醇类汽油车醇醛酮、芳香烃和烯烃类排放的试验研究	张凡, 王建海, 王小臣, 王建昕 (2539)
微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究	曹晓强, 张浩, 黄学敏 (2546)
生物滴滤池对 BTEX 的去除及相应细菌群落分析	李建军, 廖东奇, 许玫英, 孙国萍 (2552)
炼油厂废水处理站挥发性羰基化合物成分谱研究	周博宇, 刘旺, 王伯光, 周咪, 黄青, 周磊 (2560)
春季东、黄海溶解甲烷的分布和海气交换通量	曹兴朋, 张桂玲, 马啸, 张国玲, 刘素美 (2565)
千岛湖湖泊区水体季节性分层特征研究	董春颖, 虞左明, 吴志旭, 吴春金 (2574)
新安江流域土地利用结构对水质的影响	曹芳芳, 李雪, 王东, 赵越, 王玉秋 (2582)
长江中下游草型湖泊浮游植物群落及其与环境因子的典范对应分析	孟睿, 何连生, 过龙根, 席北斗, 李中强, 舒俭民, 刁晓君, 李必才 (2588)
河口盐度梯度下溶解态核酸的微生物可利用性	杨青青, 李朋辉, 黄清辉 (2597)
水藻暴发的影响因素定量化研究初步	张卓, 宋志尧, 黄昌春, 俞肇元 (2603)
深水型水库藻类功能组时空演替及生境变化的影响	卢金锁, 胡亚潘 (2611)
结合水体光学分类反演太湖总悬浮物浓度	周晓宇, 孙德勇, 李云梅, 李俊生, 龚绍琦 (2618)
Subwet 模型在人工湿地设计中的应用	李慧峰, 黄津辉, 林超 (2628)
白洋淀荷茎叶提取液对铜绿微囊藻及四尾栅藻化感效应	何连生, 孟繁丽, 刁晓君, 李一葳, 孟睿, 席北斗, 舒俭民 (2637)
苦草 (<i>Vallisneria spiralis</i>) 对城市缓流河道黑臭底泥理化性质的影响	许宽, 刘波, 王国祥, 马久远, 曹勋, 周峰 (2642)
铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究	汤洁, 王卓行, 徐新华 (2650)
铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究	杨岳主, 李玉平, 杨道武, 段锋, 曹宏斌 (2658)
不同形态无机氮对水中微量药物安替比林光降解效能影响	赵倩, 陈超, 封莉, 张立秋 (2665)
邻苯二甲酸二甲酯的紫外光-H ₂ O ₂ 降解机制研究	刘青, 陈成, 陈泓哲, 杨绍贵, 何欢, 孙成 (2670)
二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd ²⁺ 离子的吸附研究	张萌, 杨亚提, 秦睿, 王力, 张增强, 李忠宏, 李荣华, 孟昭福 (2677)
酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附	蒋争明, 于旭彪, 胡芸, 任源, 李雪辉, 韦朝海 (2686)
基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni ²⁺ 的吸附性能	张永利, 王承智, 史册, 尚玲玲, 马瑞, 董婉莉 (2694)
树皮支持的厌氧生物法去除地下水中的高氯酸盐	王蕊, 刘菲, 陈楠, 陈鸿汉 (2704)
Cr(VI) 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究	朱文会, 董良飞, 王兴润, 翟亚丽 (2711)
化学沉淀法去除稀土湿法冶炼废水中钙与高浓度氨氮研究	王浩, 成官文, 宋晓薇, 徐子涵, 蒙金结, 董传强 (2718)
镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究	陈安安, 周少奇, 黄鹏飞 (2729)
HRT 对 A ² O 工艺中典型多环麝香迁移转化的影响	刘鹏程, 黄满红, 陈东辉, 陈亮 (2735)
发酵液作为 EBPR 碳源的动力学模拟	张超, 陈银广 (2741)
强化污泥利用水解反应器改善碳源与污泥减量作用研究	熊娅, 王强, 宋英豪, 朱民, 林秀军 (2748)
污泥胞外聚合物的提取方法及其对污泥脱水性能的影响	周俊, 周立祥, 黄焕忠 (2752)
不同粒径铁铝泥对砷(Ⅲ)的吸附效果	林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 王昌辉, 裴元生 (2758)
我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析	仇焕广, 廖绍攀, 井月, 栾江 (2766)
浙北平原富硒土壤资源区硒来源的定量分离	徐明星, 潘卫丰, 岑静, 马学文 (2775)
三江平原土地利用方式变化对土壤锰形态影响	张仲胜, 吕宪国, 宋晓林 (2782)
吉林前郭水田土壤有机碳垂直分布规律和储量研究	汤洁, 张雯辉, 李昭阳, 张楠, 胡猛 (2788)
关中地区农田土壤有机碳固存速率及影响因素: 以陕西武功县为例	张晓伟, 许明祥 (2793)
三峡库区不同林草措施土壤活性有机碳及抗蚀性研究	黄茹, 黄林, 何丙辉, 周立江, 于传, 王峰 (2800)
土壤自养微生物同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C 连续标记法	史然, 陈晓娟, 吴小红, 简燕, 袁红朝, 葛体达, 隋方功, 童成立, 吴金水 (2809)
西南丘陵区保护性耕作下小麦农田土壤呼吸及影响因素分析	张赛, 张晓雨, 王龙昌, 罗海秀, 周航飞, 马仲炼, 张翠微 (2815)
丹江口水库迁建区土壤有机氯农药的分布特征及风险评价	李子成, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 赵艳民, 时瑶 (2821)
农药企业场地苯系物污染风险及调控对策	庞博, 王铁宇, 杜立宇, 谭冰, 朱朝云, 吕永龙 (2829)
水分管理对硫铁镉在水稻根区变化规律及其在水稻中积累的影响	张雪霞, 张晓霞, 郑煜基, 王荣萍, 陈能场, 卢普相 (2837)
硝酸盐对沉积物中有机物氧化减量及微生物群落结构的影响	刘近, 邓代永, 孙国萍, 刘永定, 许玫英 (2847)
零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用	周庆, 陈杏娟, 郭俊, 孙国萍, 许玫英 (2855)
2 株好氧反硝化菌的筛选及其强化贫营养生物膜脱氮效果	全向春, 岑艳, 钱殷 (2862)
反硝化聚磷菌快速富集、培养及其荧光原位杂交技术鉴别	刘立, 汤兵, 黄绍松, 付丰连, 张启泰, 黎健彬, 罗建中 (2869)
1 株反硝化除磷菌的鉴定及其反硝化功能基因研究	张倩, 王弘宇, 桑穗姣, 李孟, 杨开, 马放 (2876)
1 株高效 BBP 降解菌的分离与特性研究	陈湖星, 杨雪, 张凯, 钟秋, 郭佳, 王攀, 熊丽, 刘德立 (2882)
微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解	张小林, 李咏梅, 袁志文 (2889)
扑草净降解菌的分离、筛选与鉴定及降解特性初步研究	周际海, 孙向武, 胡锋, 李辉信 (2894)
固定化 <i>Lysinibacillus cresolovorans</i> 的 PVA-SA-PHB-AC 复合载体制备及间甲酚的降解	李婷, 任源, 韦朝海 (2899)
生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 表面活性物质提取与其破乳特性分析	黄翔峰, 张树聪, 彭开彰, 陆丽君, 刘佳 (2906)
A ² O 工艺活性污泥中可培养丝状细菌的多样性	高莎, 金德才, 赵志瑞, 齐嵘, 彭霞薇, 白志辉 (2912)
生活垃圾堆肥渗滤液污染物组成与演化规律研究	李丹, 何小松, 席北斗, 魏自民, 潘红卫, 赵国鹏, 崔东宇 (2918)
专辑征稿通知 (2551) 《环境科学》征稿简则 (2685) 《环境科学》征订启事 (2868) 信息 (2875)	

唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究

郭育红¹, 辛金元¹, 王跃思^{1*}, 温天雪¹, 李杏茹², 封孝信³

(1. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029; 2. 首都师范大学化学系, 北京 100048; 3. 河北联合大学材料学院, 唐山 063009)

摘要: 华北重工业城市唐山大气颗粒物污染严重, 2009~2011年 $PM_{1.1}$ 、 $PM_{2.1}$ 、 $PM_{9.0}$ 及 TSP 年均值分别为 (75 ± 43) 、 (106 ± 63) 、 (221 ± 100) 和 $(272 \pm 113) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 碳质气溶胶在各粒径段均占较大比重, 其中, 元素碳 (EC) 在 $PM_{1.1}$ 、 $PM_{2.1}$ 、 $PM_{9.0}$ 及 TSP 各粒径段的年均比重分别约为 9%、9%、6% 和 4%, 有机碳 (OC) 年均比重分别为 25%、24%、16% 和 14%。颗粒物浓度谱分布及碳质气溶胶富集量呈显著季节变化, 秋冬季节细颗粒物中 EC 和 OC 浓度可高达 (9 ± 4) 、 (11 ± 5) 和 (19 ± 7) 、 $(28 \pm 10) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别占 $PM_{2.1}$ 的 11%、10% 和 26%、25%; 春夏季节 EC 和 OC 在粗细粒子中的富集量基本相当, 分别为 (5 ± 2) 、 (5 ± 1) 和 (15 ± 3) 、 $(15 \pm 1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别约占颗粒物总量的 7%、6% 和 26%、18%。

关键词: 唐山市; 大气颗粒物; 元素碳; 有机碳; 粒径谱分布

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2497-08

Observation of Size Distribution of Atmospheric OC/EC in Tangshan, China

GUO Yu-hong¹, XIN Jin-yuan¹, WANG Yue-si¹, WEN Tian-xue¹, LI Xing-ru², FENG Xiao-xin³

(1. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 3. College of Material Science, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

Abstract: Atmospheric particulate matter pollution is serious in Tangshan, a heavy industrial city of North China. The annual average concentrations of $PM_{1.1}$, $PM_{2.1}$, $PM_{9.0}$ and TSP were (75 ± 43) , (106 ± 63) , (221 ± 100) and $(272 \pm 113) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, from 2009 to 2011. Carbonaceous aerosols were the key components in various size particles. Elemental carbon (EC) accounted for 9%, 9%, 6% and 4% of $PM_{1.1}$, $PM_{2.1}$, $PM_{9.0}$ and TSP, respectively, meanwhile, organic carbon (OC) accounted for 25%, 24%, 16% and 14% of $PM_{1.1}$, $PM_{2.1}$, $PM_{9.0}$ and TSP, respectively. The concentration spectrum distribution of particulate matter and the enrichment amount of the carbonaceous aerosols showed seasonal variations. In autumn and winter, the EC and OC concentration in the fine particulate matter reached up to (9 ± 4) , (11 ± 5) and (19 ± 7) , $(28 \pm 10) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, accounting for 11%, 10% and 26%, 25% of fine particles; EC and OC in spring and summer were (5 ± 2) , (5 ± 1) and (15 ± 3) , $(15 \pm 1) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, accounting for about 7%, 6% and 26%, 18% of TSP, respectively.

Key words: Tangshan; atmospheric particulate matter; elemental carbon (EC); organic carbon (OC); size distribution

唐山市与北京和天津毗邻, 是河北省的工业中心, 作为一座沿海重工业城市, 工业结构以煤炭、电力、钢铁、冶金、水泥和机械等工业为主, 能源消耗主要以煤炭为主, 对环渤海经济圈的发展有着重要的推动作用。然而, 随着经济的快速发展, 唐山正面临着严重的空气质量问题^[1~5], 细粒子污染严重。细粒子中碳质气溶胶是主要成分之一, 特别是在高度工业化地区占有很高比例^[6]。由于碳质组分对颗粒物质量特别是细粒子质量增加有着重要影响, 因此成为气溶胶研究中的热点。目前我国对城市大气颗粒物碳质气溶胶的研究多集中在北京^[7]、上海^[8]和广州^[9]等经济发达的一线城市或者区域背景站点^[10, 11], 对唐山这样的沿海重工业城市报道相对较少。

Cao 等^[12]报道我国碳质气溶胶占到 $PM_{2.5}$ 质量

的 20%~50%。碳质气溶胶主要包括 EC 和 OC, 对空气质量、能见度和气候的变化有着重要影响^[13~15]。元素碳是有机物不完全燃烧过程的产物, 不仅可以吸收太阳辐射影响气候, 还可作为 O_3 与 PAHs 的反应基质^[16], 促进各种污染物的生成, 对环境和人体健康造成不良影响。OC 主要由污染源直接排放的一次有机碳和光化学反应形成的二次有机碳组成, 由于人为排放的 OC 主要富集在亚微米颗粒中^[17~19], 因此可通过呼吸系统进入人体给人类健康造成极大影响。细粒子中 OC 和无机离

收稿日期: 2012-10-29; 修订日期: 2012-12-26

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA05100100); 国家自然科学基金项目 (41222033); 北京市科技计划公益应用项目 (D09040903670902)

作者简介: 郭育红 (1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气化学, E-mail: gyh@dq.cern.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn

子的积累也是城市灰霾的主要原因^[8]。此外,OC 还可通过散射太阳辐射,使地表温度降低,根据 Cao 等^[20]的报道,我国 OC/EC 比值的升高表明中国的碳质气溶胶对气候产生冷却效应。

粒径大小决定了颗粒物在大气中的滞留时间、传输距离的远近以及从对流层中清除的机制^[21]。OC 和 EC 的粒径分布特征对研究气溶胶的形成与转变、干湿沉降特征、气溶胶的区域和全球效应乃至气溶胶对人类健康的影响都具有重要意义^[22]。本研究对 2009 年 8 月~2011 年 8 月在唐山市区安德森惯性撞击采样器对大气颗粒物进行分级采样,使用热光碳分析仪分析了各个粒径段颗粒物中的 OC/EC,旨在研究唐山市大气颗粒物中 OC/EC 的浓度水平和粒径谱分布特征,以帮助认知我国重工业城市河北唐山大气颗粒物中 OC/EC 的来源,以期对唐山市空气质量乃至京津冀城市群环境的改善提供一定参考和依据。

1 材料与方法

1.1 外场实验

唐山市位于 39°37'N, 118°09'E, 平均海拔 14 m, 距离北京和天津分别为 200 km 和 123 km, 属于暖温带大陆性季风气候。采样点设在河北联合大学研究生院办公楼 4 楼层顶, 相对地面高度为 12 m, 周边没有显著遮挡物和局地排放源, 能够代表该城市的大气环境平均状况。采样仪器为撞击式分级采样器 (Andersen, 美国), 粒径范围分别为 < 0.43 μm 、0.43 ~ 0.65 μm 、0.65 ~ 1.1 μm 、1.1 ~ 2.1 μm 、2.1 ~ 3.3 μm 、3.3 ~ 4.7 μm 、4.7 ~ 5.8 μm 、5.8 ~ 9.0 μm 和 > 9.0 μm , 采样器与真空泵 (Gast, 美国) 连接。使用前将玻璃纤维滤膜在马弗炉中以 450℃ 焙烧 4 h, 以消除可能的有机物, 冷却后放入恒温恒湿箱中平衡 24 h (温度: 25℃, 湿度 50%) 并记录采样时的天气条件和污染物浓度。采样前先以标准流量计对采样泵进行流量校正以确保采样过程中流量为 28.3 L·min⁻¹, 采样结束后将样品保存于 4℃ 中待分析, 减少有机碳的挥发损失。采样时间为 2009-08-06 ~ 2011-08-24, 每 2 周采样 1 次, 每次采样时间 24 h。观测站点同步进行 NO_x 和 SO₂ 在线监测^[1]。采样的同时记录温度、湿度、风速和风向等各种气象数据。采样期间的 9、10、11 月为秋季, 12、1、2 月为冬季, 3、4、5 月为春季, 6、7、8 月为夏季讨论采样期间的季节变化。

1.2 实验室样品分析

颗粒物的分级质量浓度采用十万分之一电子天平在恒温恒湿箱内称量 (温度: 25℃, 湿度 50%)。OC 和 EC 浓度测定采用美国沙漠所 DRI (desert research institute) 开发研制的 DRI Model 2001A 热光碳分析仪。该方法的主要测试原理是: 在无氧的纯 He 环境中, 分别在 140℃ (OC1)、280℃ (OC2)、480℃ (OC3) 和 580℃ (OC4) 的温度下, 对 0.50 cm² 的滤膜片进行加热, 将滤纸上的颗粒态碳转化为 CO₂; 然后再将样品在含 2% 氧气的氦气环境下, 于 580℃ 加热, 样品中的元素碳 (EC1)、(EC2) 和 (EC3) 随加热分解的时间延伸释放出来。上述各个温度梯度下挥发出来的含碳化合物经 MnO₂ 催化转化成 CO₂, 再经 Ni 催化转化为 CH₄, 通过火焰离子化检测器 (FID) 检测 CH₄, 测算 OC 与 EC 浓度。样品在加热过程中, 部分有机碳可发生碳化现象而形成黑碳, 导致有机碳和元素碳峰不易区分。因此, 在测量过程中, 采用 633 nm 的氦-氖激光监测滤纸的反光光强, 利用光强的变化明确指示出元素碳氧化的起始点区分有机碳和元素碳。每次实验开始和结束采用 CH₄ 标准气体对仪器进行校正, 并取 10% 的样品进行重复分析, 每周进行 2 次标准样品的测定。与美国沙漠所同类型号以及 Atm AA 公司的热锰氧化法测量结果对比表明, TC (OC + EC) 的实验相对误差 < 5%, OC 和 EC 的实验相对误差均小于 10%。以玻璃纤维滤膜采样, TC、OC 和 EC 的不确定性分别为 6% ~ 54%、6% ~ 45% 和 8% ~ 67%。

2 结果与讨论

2.1 颗粒物浓度谱分布及碳质组分贡献

图 1 为采样期内 9 级颗粒物及其中的 EC 和 OC 的质量浓度。表 1 给出 PM_{1.1}、PM_{2.1}、PM_{9.0} 和 TSP 季节均值及 EC 和 OC 对颗粒物浓度的贡献。本研究中以 2.1 μm 为界限将总悬浮颗粒物 (TSP) 划分为细粒子和粗粒子, 即 TSP 中粒径小于 2.1 μm 颗粒物定义为细粒子, 大于 2.1 μm 的颗粒物定义为粗粒子。超细粒子 PM_{1.1}、细粒子 PM_{2.1} 和 PM_{9.0} 的浓度变化范围分别为 11 ~ 227、16 ~ 336 和 64 ~ 514 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均值分别为 (75 ± 43)、(106 ± 63) 和 (221 ± 100) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 超过了世界卫生组织 (WHO) 年参考标准 WHO IT 2-PM_{2.5} (25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 和 PM₁₀ (50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。TSP 的浓度变化范围 102 ~ 582 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 年均值为 (272 ± 113) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中的 TC 占到 17% ± 8%。各级粒径颗粒物中超细粒子占 TSP 的 27% ± 8%, 细粒子占 TSP 质量浓度的 38%

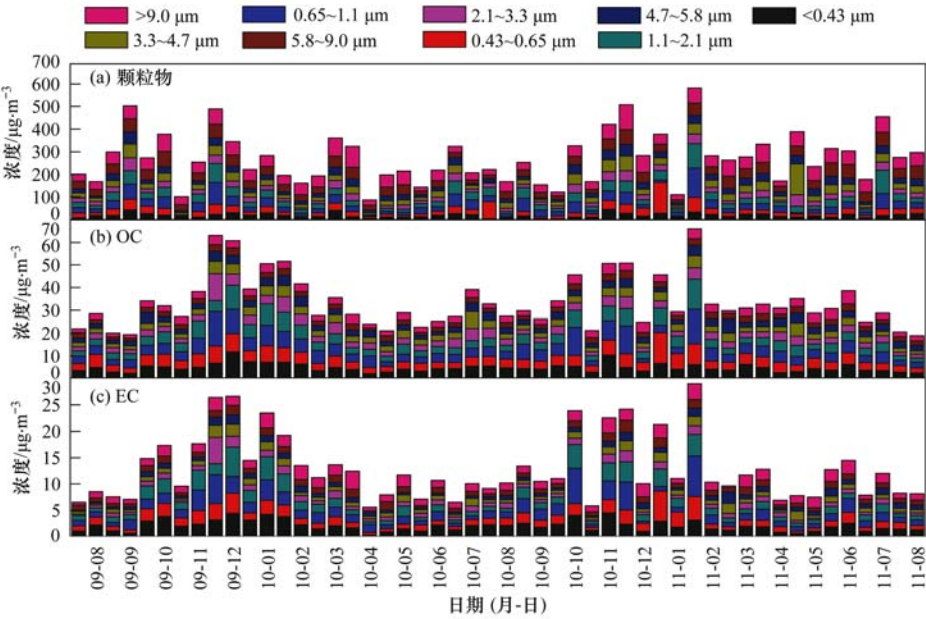


图1 颗粒物、OC 和 EC 的质量浓度

Fig. 1 Mass concentrations of particulate matter, organic and element carbon during the sampling campaign

表1 唐山市 $PM_{1.1}$ 、 $PM_{2.1}$ 、 $PM_{9.0}$ 和 TSP 中碳质组分的浓度和所占比例

Table 1 Statistical summary of the concentration of OC, EC, and PM and the percentages in PM

项目	PM _{1.1}					PM _{2.1}				
	春	夏	秋	冬	年	春	夏	秋	冬	年
PM/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	52 ± 25	70 ± 29	78 ± 41	101 ± 61	75 ± 43	72 ± 31	102 ± 50	111 ± 56	142 ± 88	106 ± 63
EC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	4 ± 1	4 ± 1	7 ± 3	9 ± 4	6 ± 3	5 ± 2	5 ± 1	9 ± 4	11 ± 5	7 ± 4
OC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	12 ± 2	12 ± 3	15 ± 6	21 ± 7	15 ± 6	15 ± 3	15 ± 3	19 ± 7	28 ± 10	19 ± 8
EC/PM/%	8 ± 3	7 ± 4	12 ± 12	10 ± 5	9 ± 7	7 ± 4	6 ± 3	11 ± 11	10 ± 4	9 ± 6
OC/PM/%	27 ± 14	20 ± 11	28 ± 26	27 ± 14	25 ± 17	26 ± 18	18 ± 10	26 ± 26	25 ± 13	24 ± 17

项目	PM _{9.0}					TSP				
	春	夏	秋	冬	年	春	夏	秋	冬	年
PM/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	195 ± 72	205 ± 76	225 ± 111	263 ± 132	221 ± 134	254 ± 88	248 ± 85	271 ± 123	320 ± 146	272 ± 113
EC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	8 ± 2	8 ± 2	12 ± 6	17 ± 7	11 ± 6	10 ± 3	10 ± 2	13 ± 6	19 ± 7	13 ± 6
OC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	27 ± 4	25 ± 5	29 ± 9	43 ± 13	31 ± 11	30 ± 4	28 ± 6	32 ± 10	46 ± 13	34 ± 11
EC/PM/%	5 ± 2	4 ± 1	6 ± 3	8 ± 3	6 ± 3	6 ± 2	5 ± 2	7 ± 3	7 ± 3	4 ± 3
OC/PM/%	16 ± 7	14 ± 5	16 ± 9	19 ± 9	16 ± 8	13 ± 5	12 ± 4	14 ± 7	17 ± 7	14 ± 6

11%,粗粒子占 TSP 的 $62\% \pm 11\%$ 。由以上分析可知唐山超细粒子和细粒子污染严重,同时粗粒子的浓度也很高,这可能是由于随着经济建设步伐的加快,建筑物和城市构筑物增加,植被等土地覆盖物被破坏,引起了城市扬尘和飞灰的增加,特别是在冬季和春季。

$PM_{1.1}$ 、 $PM_{2.1}$ 和 $PM_{9.0}$ 中 TC 年均值分别为 (20 ± 9) 、 (27 ± 12) 和 $(42 \pm 16) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,将 OC 乘以 1.6 转化为有机物 OM, $PM_{1.1}$ 、 $PM_{2.1}$ 、 $PM_{9.0}$ 中的碳质组分分别占颗粒物质量的 $43\% \pm 19\%$ 、 $40\% \pm 18\%$ 和 $29\% \pm 12\%$,这一结果与 Cao 等^[12] 在全国其它城市测得的大气中碳质气溶胶所占比例相近,表明在各

粒径颗粒物中,碳质颗粒物都是大气中的重要成分,且碳质组分在颗粒物中所占比例随粒径增加而降低,这可能是由于粗粒子中矿质元素等的比重增加。EC 的 $PM_{1.1}/PM_{2.1}$ 、 $PM_{2.1}/PM_{9.0}$ 和 $PM_{9.0}/TSP$ 分别为 $78\% \pm 5\%$ 、 $64\% \pm 9\%$ 和 $86\% \pm 5\%$,OC 的 $PM_{1.1}/PM_{2.1}$ 、 $PM_{2.1}/PM_{9.0}$ 和 $PM_{9.0}/TSP$ 分别为 $77\% \pm 4\%$ 、 $62\% \pm 6\%$ 和 $91\% \pm 3\%$, $PM_{9.0}$ 中的碳质气溶胶主要富集在 $PM_{2.1}$ 乃至 $PM_{1.1}$ 中,但粗粒子中 EC 的浓度也占有较大比重,可能是由于煤炭不完全燃烧产生的较粗粒径煤烟或土壤的再悬浮产生的烟尘。表 2 为唐山市 $PM_{1.1}$ 、 $PM_{2.1}$ 、 $PM_{9.0}$ 和 TSP 中 EC、OC 与 NO_x 和 SO_2 的皮尔森相关系数。EC 与

表2 唐山市PM_{1.1}、PM_{2.1}、PM_{9.0}和TSP中EC、OC与NO_x和SO₂的皮尔森相关系数¹⁾
Table 2 List of Pearson correlation coefficients among EC, OC in different particles and SO₂ and NO_x

项目		PM _{1.1}		PM _{2.1}		PM _{9.0}		TSP		NO _x	SO ₂
		EC	OC	EC	OC	EC	OC	EC	OC		
PM _{1.1}	EC	1									
	OC	0.93 **	1								
PM _{2.1}	EC	0.99 **	0.93 **	1							
	OC	0.94 **	0.99 **	0.94 **	1						
PM _{9.0}	EC	0.97 **	0.95 **	0.98 **	0.95 **	1					
	OC	0.88 **	0.97 **	0.87 **	0.97 **	0.92 **	1				
TSP	EC	0.97 **	0.94 **	0.97 **	0.95 **	1.00 **	0.92	1			
	OC	0.88 **	0.96 **	0.87 **	0.97 **	0.92 **	1.00 **	0.92 **	1		
NO _x		0.60 **	0.62 **	0.63 **	0.62 **	0.65 **	0.59 **	0.65 **	0.59 **	1	
SO ₂		0.59 **	0.66 **	0.61 **	0.66 **	0.66 **	0.65 **	0.66 **	0.65 **	0.69 **	1

1) **表示在1%水平显著,*表示在5%水平显著

OC的相关性可指示碳质气溶胶的来源,PM_{1.1}、PM_{2.1}、PM_{9.0}和TSP中EC与OC的相关性很高, R^2 分别达到了0.93、0.94、0.92和0.92,表明其具有共同的一次来源.唐山NO_x主要源于汽车尾气排放,SO₂主要来自工业排放,EC与OC与NO_x和SO₂的相关系数都很高,其皮尔森相关系数0.59~0.69之间,表明固定源(工业排放)和移动源(交通)是唐山大气颗粒物中碳质组分的主要来源.因此治理唐山的颗粒物污染,碳质污染物是主要来源,如交通和工业排放是重点.

2.2 各粒径颗粒物中EC和OC的季节变化

各季节PM_{1.1}、PM_{2.1}、PM_{9.0}和TSP中EC和OC的浓度见表1.冬季PM_{1.1}、PM_{2.1}、PM_{9.0}和TSP中的EC浓度分别为(9±4)、(11±5)、(17±7)和(19±7) μg·m⁻³,OC浓度分别为(21±7)、(28±10)、(43±13)和(46±13) μg·m⁻³,春季PM_{1.1}、PM_{2.1}、PM_{9.0}和TSP中的EC浓度分别为(4±1)、(5±2)、(8±2)和(10±3) μg·m⁻³,OC浓度分别为(4±1)、(5±2)、(8±2)和(10±3) μg·m⁻³,夏季PM_{1.1}、PM_{2.1}、PM_{9.0}和TSP中的EC浓度分别为(4±1)、(5±1)、(8±2)和(10±2) μg·m⁻³,OC浓度分别为(12±3)、(15±3)、(25±5)和(28±6) μg·m⁻³,秋季PM_{1.1}、PM_{2.1}、PM_{9.0}和TSP中的EC分别为(7±3)、(9±4)、(12±6)和(13±6) μg·m⁻³,OC浓度分别为(15±6)、(19±7)、(29±9)和(32±10) μg·m⁻³,采样期间,EC和OC均表现出明显的季节变化特征,秋冬季各粒径颗粒物中的EC和OC浓度较高,而春夏季浓度较低,这一变化趋势是本地排放源和天气条件变化的综合效应.我国城市地区EC和OC的排放源主要包括燃煤、机动车排放和生物质燃烧,且以一次排放为主,根据

2006年我国的排放清单^[20],化石燃料燃烧的OC/EC比值为2.0,汽油为1.4,柴油为3.0,生物质燃烧为3.3,本研究各季节PM_{1.1}、PM_{2.1}、PM_{9.0}和TSP中OC/EC的范围为2.4~3.6,表明以上为唐山市碳质颗粒物的主要源.PM_{9.0}和TSP中EC以及PM_{1.1}、PM_{2.1}、PM_{9.0}和TSP中的EC在寒冷的冬季最高,春季开始下降,夏季达到最低值,到达秋季开始增长.而PM_{1.1}和PM_{2.1}中EC浓度则是春季最低,夏季略高于春季,这可能是由于春季细粒子浓度低于夏季,而粗粒子浓度高于夏季^[3],此外,测定方法也在一定程度上影响结果^[13].EC和OC的浓度均为碳质气溶胶在冬季易于富集,这主要与两方面的影响有关,一方面唐山市的集中供暖期从每年的11月至次年3月,时间涵盖秋末与整个冬季.在此期间唐山燃煤和燃油等能源也大幅增加,导致一次颗粒物大量排放.冬季采暖季NO和SO₂平均浓度采暖期是采暖前后的2.5倍,NO₂和PM₁₀增长30%^[1].另一方面,冬季大气结构层稳定,常会出现辐射逆温和锋面逆温,大气层在稳定状态下,大气湍流受到抑制,污染物容易富集难以稀释扩散.夏季EC和OC的浓度均较低,这是由于夏季的污染物排放少于冬季,且地面气流辐合,引起上升运动,地面的污染物被带到高空扩散,且北方降水集中分布在夏季,对污染物起到较好的清除作用.

冬季唐山PM_{2.1}中的EC和OC平均值分别为11 μg·m⁻³和28 μg·m⁻³,低于北京2002年冬季(PM_{2.5}中EC和OC分别为15 μg·m⁻³和38 μg·m⁻³)的浓度水平^[15],夏季唐山PM_{2.1}中的EC和OC分别为5 μg·m⁻³和15 μg·m⁻³,与北京相当(PM_{2.5}中EC和OC分别为4 μg·m⁻³和15 μg·m⁻³).这主要是由于2002年北京有很多工厂,

最大的如首钢；全市供热以燃煤为主,而且集中供暖尚未普及. 为了保证奥运会的成功举行,北京采取一系列措施改善了空气质量^[24, 25],因此奥运期间北京 TSP 中的 TC 降至 $35\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 低于唐山 2009~2011 年夏季(TSP 中 TC 为 $37\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 唐山冬季 $\text{PM}_{2.1}$ 中的 EC 和 OC 水平大于南方城市上海($\text{PM}_{2.5}$ 中 EC 和 OC 分别为 $4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $11\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[8] 和广州($\text{PM}_{2.5}$ 中 EC 和 OC 分别为 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[14], 主要是由于煤炭既可以用于取暖燃烧又可用于工业,而南方城市没有冬季供暖期,因此燃煤用量减少,排放的污染物也较北方少. 夏季唐山 $\text{PM}_{2.1}$ 中的 EC 和 OC 大于底特律($\text{PM}_{2.5}$ 中的 EC 和 OC 分别为 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[22] 和马赛($\text{PM}_{2.5}$ 中的 EC 和 OC 分别为 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[26]. 作为重工业城市,唐山的工业规模小于欧美发达国家的城市,细粒子中 EC 和 OC 的水平明显高于国外的主要重工业城市,表明以唐山为代表的我国工业城市对碳质污染物的治理水平要落后于国外大型重工业城市.

2.3 EC 和 OC 的粒径分布

图 2 为对各季节不同粒径大气颗粒物中颗粒物、EC 和 OC 质量浓度的平均值得出的对数模型图和比值分布. 其中横坐标为颗粒物的直径,纵坐标为对应的粒径段颗粒物的质量浓度. 为了更好地描述颗粒物、EC 和 OC 粒径分布的季节变化特征,计算了细粒子、粗粒子和全部粒径的几何平均直径(GMD)^[19],见表 3. 各季节颗粒物在粗粒径中峰值较大,细粒子中峰值较小,因此其整体的 GMD 位于粗粒子中. 各季节粗粒子中的峰值位于 $4.7\sim 5.8$

μm ,冬、春和夏季细粒子的峰值位于 $0.43\sim 0.65\text{ }\mu\text{m}$,且冬季细粒子的峰值最高,秋季的峰值位于 $0.65\sim 1.1\text{ }\mu\text{m}$. 其中春季细粒子 GMD 最小,粗粒子 GMD 最大,可能是由于风速较大,使粗粒子粒径增大的同时也稀释了细粒子中反应物的浓度,使细粒子的 GMD 比其它季节小. 冬季整个粒径段中的 GMD 最小,这是由于采暖季一次排放增加使整体粒径向细粒子方向迁移. 夏秋季细粒子的峰值和 GMD 可能反映了二次形成作用的影响.

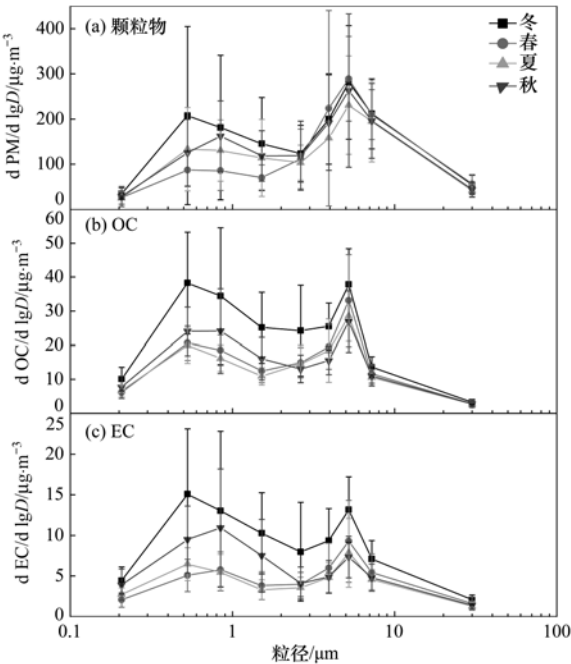


图 2 唐山市不同季节颗粒及其中 OC 和 EC 的粒径分布
Fig. 2 Log-normal size distribution of particulate matter, OC and EC in Tangshan during different seasons

表 3 不同季节 PM、EC 和 OC 的几何平均直径/ μm

Table 3 Geometric mean diameters (GMD, μm) of PM, EC and OC during different seasons/ μm									
季节	PM			EC			OC		
	细	粗	总	细	粗	总	细	粗	总
春	0.64 ± 0.08	8.76 ± 1.22	4.22 ± 0.86	0.60 ± 0.06	8.48 ± 1.70	2.52 ± 0.47	0.60 ± 0.06	6.59 ± 0.92	1.91 ± 0.23
夏	0.72 ± 0.09	8.31 ± 1.10	3.20 ± 1.08	0.53 ± 0.06	8.12 ± 0.84	1.89 ± 0.31	0.57 ± 0.03	6.54 ± 0.77	1.83 ± 0.23
秋	0.73 ± 0.09	8.19 ± 1.32	3.25 ± 1.21	0.59 ± 0.07	8.38 ± 0.79	1.56 ± 0.33	0.61 ± 0.04	6.80 ± 0.56	1.59 ± 0.22
冬	0.70 ± 0.07	8.67 ± 0.97	3.04 ± 0.93	0.61 ± 0.05	7.64 ± 1.46	1.78 ± 0.50	0.63 ± 0.05	6.06 ± 0.96	1.56 ± 0.29

EC 主要是含碳物质即化石燃料(机动车尾气、燃煤和生物质等)不完全燃烧的一次污染物^[27],能够反映源强度的变化,长距离传输和大气混合特征等. 秋冬季 EC 在细粒子中的峰值较大,粗粒子中的峰值较小,春夏季 EC 在细粒子中的峰值较小,粗粒子中的峰值较大. 四季 EC 在粗粒子中的峰值均为 $4.7\sim 5.8\mu\text{m}$,冬季和夏季细粒子的峰值均位于 0.43

$\sim 0.65\text{ }\mu\text{m}$,春季和秋季细粒子中的峰值位于 $0.65\sim 1.1\mu\text{m}$. 冬季 EC 在细粒子和粗粒子中的平均浓度分别为 $(11\pm 5)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(8\pm 3)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,春季 EC 在细粒子和粗粒子中的平均浓度分别为 $(5\pm 2)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(5\pm 1)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,夏季 EC 在细粒子和粗粒子中的平均浓度分别为 $(5\pm 1)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(4\pm 1)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,秋季 EC 在细粒子和粗粒子中的平均浓度

分别为 $(8.8 \pm 4.4) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(5 \pm 2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 细粒子中的 EC 主要来自各种人为排放过程,而粗粒子中的 EC 则主要来自含 EC 的土壤尘埃的再悬浮和轮胎摩擦的贡献^[28]. 有研究表明粗粒子中的 EC 峰值可能具有海洋源^[22],唐山是沿海城市,因此粗粒子中的 EC 也可能来自船舰行驶. 春季细粒子的浓度最高,可能是由于春季土壤的悬浮以及各种机械摩擦产生了大量的 EC,使得春季粗粒径和全部粒径中 EC 的 GMD 最大.

OC 既可由一次源直接排放产生,又可由大气中的挥发性有机物通过气/粒转化生成. 由图 2 可知除冬季细粒子的峰值大于粗粒子较大外,其它 3 个季节四季中 OC 在粗粒子中的峰值均大于细粒子. 冬季 OC 在细粒子和粗粒子中的平均浓度分别为 $(28 \pm 10) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(18 \pm 5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,春季 OC 在细粒子和粗粒子中的平均浓度分别为 $(15 \pm 2) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(14 \pm 3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,夏季 OC 在细粒子和粗粒子中的平均浓度分别为 $(15 \pm 3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(13 \pm 4) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,秋季 OC 在细粒子和粗粒子中的平均浓度分别为 $(19 \pm 7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(12 \pm 3) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 四季中 OC 在粗粒子的峰值均为 $4.7 \sim 5.8 \mu\text{m}$,春、夏和冬季细粒子中的峰值为 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$,而秋季细粒子中的峰值则为 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$,表明秋季的光化学反应极强,使得细粒子中的峰值向液滴态迁移. 春季总粒径中 GMD 高于其它 3 个季节,可能反映了春季风速较大^[19],摩擦等机械过程增强使得整体粒径向较粗方向迁移. 不同季节各粒径 OC/EC 在 $2.0 \sim 4.7$ 之间,表明了化石燃料和生物质燃烧对 OC 排放的贡献. OC 峰值可来自

生物排放,如植物和微生物^[4],也可来自人为活动,特别是在唐山交通和工业萃取剂的应用是大气 VOCs 污染的重要来源,这些挥发性前体物在夏秋季通过气/粒转化吸附可吸附在已有颗粒物上形成了颗粒态的 OC.

2.4 碳质污染物来源解析

利用后向轨迹模式(模拟起点为唐山市观测站,模拟高度为 500 m,3 d 的后向轨迹,每隔 6 h 计算 1 次)结合聚类法对唐山工业新区气团主要来源向进行分析,得出唐山工业新区气团主要来源如图 3 所示,可以分为 5 类. 各轨迹中 EC 和 OC 的平均浓度见表 4,结合图 3 和表 4,可知无论是各粒径颗粒物中无论 EC 还是 OC,cluster II 和 III 的污染物的浓度均较高,尽管 cluster III 所占的比重只有 8%,但其 $\text{PM}_{1.1}$ 、 $\text{PM}_{2.1}$ 、 $\text{PM}_{9.0}$ 和 TSP 中 EC 浓度分别达到 (9 ± 3) 、 (12 ± 5) 、 (16 ± 6) 和 $(18 \pm 6) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,OC 则分别达到 (19 ± 5) 、 (25 ± 7) 、 (37 ± 9) 和 $(41 \pm 9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,在各来向的污染物中浓度最高. cluster II 和 III 来自西北方向长距离的输送,其源区可追溯到新疆和蒙古国境内,尽管这些源区相对清洁,但经过了北京和天津后,其污染物浓度升高,表明了京津两地对唐山 EC 和 OC 的影响. 东南方向的 cluster I 起源于山东,且经过天津地区,因此携带的污染物也很重,虽然出现频率只有 16%,但 $\text{PM}_{1.1}$ 、 $\text{PM}_{2.1}$ 、 $\text{PM}_{9.0}$ 和 TSP 所携带的 EC 分别达到 (6 ± 2) 、 (7 ± 3) 、 (11 ± 4) 和 $(12 \pm 5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,OC 分别达到 (14 ± 5) 、 (18 ± 7) 、 (28 ± 8) 和 $(31 \pm 9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Cluster IV 携带的 EC 和 OC 浓度均较低,可能是由于沿渤海传输,移动过程中污染物得到了一定的清除.

表 4 各轨迹型对应的 EC 和 OC 浓度均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 4 EC and OC concentrations of different trajectories/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

项目		I	II	III	IV	V
$\text{PM}_{1.1}$	EC	6 ± 2	7 ± 4	9 ± 3	3 ± 1	5 ± 2
	OC	14 ± 5	18 ± 7	19 ± 5	11 ± 2	14 ± 5
$\text{PM}_{2.1}$	EC	7 ± 3	9 ± 5	12 ± 5	4 ± 1	7 ± 3
	OC	18 ± 7	23 ± 9	25 ± 7	14 ± 24	18 ± 6
$\text{PM}_{9.0}$	EC	11 ± 4	13 ± 7	16 ± 6	7 ± 2	10 ± 4
	OC	28 ± 8	36 ± 13	37 ± 9	24 ± 6	28 ± 8
TSP	EC	12 ± 5	15 ± 7	18 ± 6	8 ± 2	12 ± 5
	OC	31 ± 9	40 ± 14	41 ± 9	27 ± 6	31 ± 9

为更加清楚地认知唐山地区碳质气溶胶污染源的空间分布,分别计算观测期内 EC 和 OC 的轨迹浓度权重分析 CWT (concentration weighted trajectory)^[29, 30],反应其潜在源区分布. 轨迹浓度

权重分析 (concentration weighted trajectory, CWT) 是与潜在源区分析 (potential source contribution function, PSCF) 相似的一种用来判断受体站点空气污染物方向和来源的方法,通过求经过每一网格

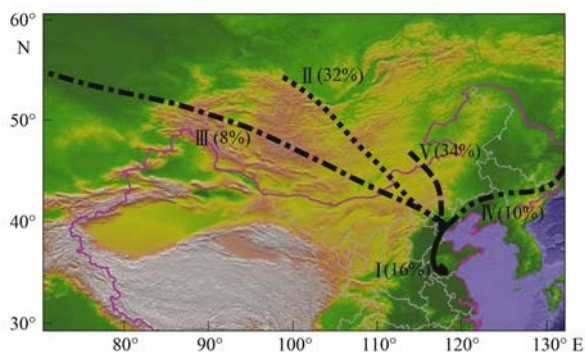


图3 采样过程中气团后向轨迹聚类

Fig. 3 Air mass backward trajectories for Tangshan during sampling period

的轨迹上的浓度平均值的方法来计算每一网格的权重浓度:

$$c_{ij} = \frac{1}{\sum_{l=1}^M \tau_{ijl}} \sum_{l=1}^M c_l \tau_{ijl}$$

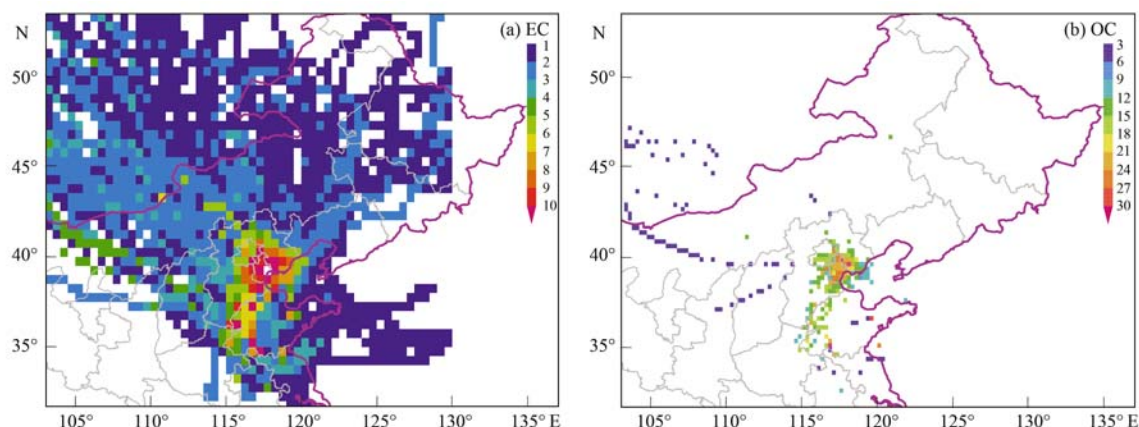


图4 EC 和 OC 的轨迹浓度权重分析

Fig. 4 Concentration weighted trajectory of EC and OC

3 结论

(1) 唐山大气颗粒物尤其是细粒子和超细粒子污染严重,其中含碳成分占有重要的比重, $PM_{9.0}$ 中的碳质气溶胶主要富集在 $PM_{2.1}$ 乃至 $PM_{1.1}$ 中,超细粒子 $PM_{1.1}$ 与细粒子 $PM_{2.1}$ 中富集量分别达到 TSP 碳质气溶胶总量的 55% 和 56%。

(2) 受天气条件和本地排放源的双重影响,各粒径颗粒物中的 EC 和 OC 呈现明显的季节变化, $PM_{9.0}$ 和 TSP 中 EC 以及 $PM_{1.1}$ 、 $PM_{2.1}$ 、 $PM_{9.0}$ 和 TSP 中的 OC 在寒冷的冬季最高,春季开始下降,夏季达到最低值,到达秋季开始增长,而 $PM_{1.1}$ 和 $PM_{2.1}$ 中 EC 浓度则是春季最低,夏季略高于春季。

(3) 各季节颗粒物在粗粒径中峰值较大,细粒

式中, c_{ij} 是第 ij 个网格的平均权重浓度, l 是轨迹的序号, M 是轨迹的总条数, c_l 是轨迹 l 携带的浓度, τ_{ijl} 是轨迹 l 经过第 ij 个网格所用的时间. c_{ij} 较高表明经过受体站点的空气流携带的污染物浓度较高。

由图 4 可知 EC 的潜在源区比 OC 更广,从本地到遥远的外蒙地区. 分别以 $CWT > 6$ 和 $CWT > 18$ 作为 EC 和 OC 的潜在源区阈值,可知 EC 在京津唐地区高度富集,主要源区为河北北部、北京、天津、河北中部和南部、山东西南部以及河南北部. OC 的源区集中在京津唐地区,向南延伸至河北南部直至山东. 由于在北京以南地区人口密度大,人为排放污染多,特别是天津的工业也很发达,污染排放也较多. 结合后向轨迹分析结果可知京津来向的气团不仅对 TSP 中 EC 和 OC 有着显著贡献,对细粒子也有着显著影响. 由上述分析可知京津唐的颗粒物污染已呈区域复合特征,因此应采取共同防治措施才能解决根本问题。

子中峰值较小,因此其整体的 GMD 位于粗粒子中. 各季节粗粒子中的峰值位于 $4.7 \sim 5.8 \mu m$,冬、春和夏季细粒子的峰值位于 $0.43 \sim 0.65 \mu m$,且冬季细粒子的峰值最高,秋季的峰值位于 $0.65 \sim 1.1 \mu m$ 。

(4) 后向轨迹和 CWT 分析表明唐山与周边的京津和河北、山东地区的碳质颗粒物污染呈现区域复合特征,因此联合防控才是解决问题的根本。

致谢: 河北联合大学的胡晨光、苗小磊对观测工作提供了大力帮助和支持,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 周瑞, 辛金元, 邢立亭, 等. 唐山工业新区冬季采暖期大气污染变化特征研究[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 1874-1880.

- [2] 徐小娟, 李杏茹, 王跃思, 等. 北京及周边城市一元脂肪酸大气颗粒物干沉降通量及来源分析研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(5): 1425-1430.
- [3] 孙颖, 潘月鹏, 李杏茹, 等. 京津冀典型城市大气颗粒物化学成分同步观测研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(9): 2732-2740.
- [4] 孙杰, 王跃思, 吴方堃, 等. 唐山市和北京市夏秋季节大气 VOCs 组成及浓度变化[J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1438-1443.
- [5] 潘月鹏, 王跃思, 杨勇杰, 等. 区域大气颗粒物干沉降采集及金属元素分析方法[J]. 环境科学, 2011, **31**(3): 553-559.
- [6] Hammond D M, Dvonch J T, Keeler G J, *et al.* Sources of ambient fine particulate matter at two community sites in Detroit, Michigan[J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(4): 720-732.
- [7] Li X R, Wang L L, Wang Y S, *et al.* Chemical composition and size distribution of airborne particulate matters in Beijing during the 2008 Olympics[J]. Atmospheric Environment, 2012, **50**: 278-286.
- [8] Hou B, Zhuang G S, Zhang R, *et al.* The implication of carbonaceous aerosol to the formation of haze: Revealed from the characteristics and sources of OC/EC over a mega-city in China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **190**(1-3): 529-536.
- [9] Li J, Lin T, Pan S H, *et al.* Carbonaceous matter and PBDEs on indoor/outdoor glass window surfaces in Guangzhou and Hong Kong, South China[J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(27): 3254-3260.
- [10] Qu W J, Zhang X Y, Arimoto R, *et al.* Aerosol background at two remote CAWNET sites in western China[J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(11): 3518-3529.
- [11] Gnauk T, Müller K, Pinxteren D, *et al.* Size-segregated particulate chemical composition in Xinken, Pearl River Delta, China: OC/EC and organic compounds [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(25): 6296-6309.
- [12] Cao J J, Lee S C, Chow J C, *et al.* Spatial and seasonal distributions of carbonaceous aerosols over China[J]. Journal of Geophysical Research, 2007, **112**(D22): D22S11, doi: 10.1029/2006JD008205.
- [13] Fermo P, Piazzalunga A, Vecchi R, *et al.* A TGA/FT-IR study for measuring OC and EC in aerosol samples[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, **6**(1): 255-266.
- [14] Huang H, Ho K F, Lee S C, *et al.* Characteristics of carbonaceous aerosol in PM_{2.5}: Pearl Delta River Region, China[J]. Atmospheric Research, 2012, **104-105**: 227-236.
- [15] Zhou J M, Zhang R J, Cao J J, *et al.* Carbonaceous and ionic components of atmospheric fine particles in Beijing and their impact on atmospheric visibility[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2012, **12**(4): 492-502.
- [16] Shiraiwa M, Sosedova Y, Rouvière A, *et al.* The role of long-lived reactive oxygen intermediates in the reaction of ozone with aerosol particles[J]. Nature Chemistry, 2011, **3**(4): 291-295.
- [17] Ladji R, Yassaa N, Balducci C, *et al.* Distribution of the solvent-extractable organic compounds in fine (PM₁) and coarse (PM₁₋₁₀) particles in urban, industrial and forest atmospheres of Northern Algeria[J]. Science of the Total Environment, 2009, **408**(2): 415-424.
- [18] Sheesley R J, Krusaa M, Kreel P, *et al.* Source apportionment of elevated wintertime PAHs by compound-specific radiocarbon analysis[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**(10): 3347-3356.
- [19] Wang G H, Kawamura K, Xie M, *et al.* Size-distributions of *n*-alkanes, PAHs and hopanes and their sources in the urban, mountain and marine atmospheres over East Asia [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**(22): 8869-8882.
- [20] Cao G L, Zhang X Y, Zheng F C. Inventory of black carbon and organic carbon emissions from China [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(34): 6516-6527.
- [21] Spracklen D V, Mickley L J, Logan J A, *et al.* Impacts of climate change from 2000 to 2050 on wildfire activity and carbonaceous aerosol concentrations in the western United States [J]. Journal of Geophysical Research, 2009, **114**(D20): D20301, doi: 10.1029/2008JD010966.
- [22] 段凤魁, 贺克斌, 刘咸德, 等. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和元素碳[J]. 环境工程学报, 2007, **1**(8): 1-8.
- [23] Lan Z J, Chen D L, Li X, *et al.* Modal characteristics of carbonaceous aerosol size distribution in an urban atmosphere of South China[J]. Atmospheric Research, 2011, **100**(1): 51-60.
- [24] Shen J L, Tang A H, Liu X J, *et al.* Impacts of pollution controls on air quality in Beijing during the 2008 olympic games [J]. Journal of Environmental Quality, 2011, **40**(1): 37-45.
- [25] Li Y M, Wang T, Wang P, *et al.* Reduction of atmospheric polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) during the 2008 Beijing Olympic Games [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(8): 3304-3309.
- [26] El Haddad I, Marchand N, Wortham H, *et al.* Primary sources of PM_{2.5} organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(5): 2039-2058.
- [27] Ye D, Zhao Q, Jiang C T, *et al.* Characteristics of elemental carbon and organic carbon in PM₁₀ during spring and autumn in Chongqing, China[J]. China Particology, 2007, **5**(4): 255-260.
- [28] Shah S D, Cocker D R III, Miller J W, *et al.* Emission rates of particulate matter and elemental and organic carbon from in-use diesel engines[J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(9): 2544-2550.
- [29] Wang Y Q, Zhang X Y, Draxler Roland R. TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data [J]. Environmental Modelling & Software, 2009, **24**(8): 938-939.
- [30] Hsu Y K, Holsen T M, Hopke P K. Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(4): 545-562.

CONTENTS

Observation of Size Distribution of Atmospheric OC/EC in Tangshan, China	GUO Yu-hong, XIN Jin-yuan, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2497)
Changing Characteristics of the Main Air Pollutants of the Dongling Mountain in Beijing	YU Yang-chun, HU Bo, WANG Yue-si (2505)
Characteristic Comparative Study of Particulate Matters in Beijing Before and During the Olympics	ZHANG Ju, OUYANG Zhi-yun, MIAO Hong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Impact Factors of O ₃ Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin (2519)
Studies on the Size Distribution of Airborne Microbes at Home in Beijing	FANG Zhi-guo, SUN Ping, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (2526)
Emission Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Coal Combustion and Its Influence Factors	HAI Ting-ting, CHEN Ying-jun, WANG Yan, <i>et al.</i> (2533)
Experimental Research on Alcohols, Aldehydes, Aromatic Hydrocarbons and Olefins Emissions from Alcohols Fuelled Vehicles	ZHANG Fan, WANG Jian-hai, WANG Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2539)
Combination Process of Microwave Desorption-Catalytic Combustion for Toluene Treatment	CAO Xiao-qiang, ZHANG Hao, HUANG Xue-min (2546)
Removal of BTEX by a Biotrickling Filter and Analysis of Corresponding Bacterial Communities	LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (2552)
Source Profile of Volatile Carbonyl Compounds in Wastewater Treatment Plant of an Oil Refinery	ZHOU Bo-yu, LIU Wang, WANG Bo-guang, <i>et al.</i> (2560)
Distribution and Air-Sea Fluxes of Methane in the Yellow Sea and the East China Sea in the Spring	CAO Xing-peng, ZHANG Gui-ling, MA Xiao, <i>et al.</i> (2565)
Study on Seasonal Characteristics of Thermal Stratification in Lacustrine Zone of Lake Qiandao	DONG Chun-ying, YU Zuo-ming, WU Zhi-xu, <i>et al.</i> (2574)
Effects of Land Use Structure on Water Quality in Xin'anjiang River	CAO Fang-fang, LI Xue, WANG Dong, <i>et al.</i> (2582)
Canonical Correspondence Analysis Between Phytoplankton Community and Environmental Factors in Macrophtic Lakes of the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	MENG Rui, HE Lian-sheng, GUO Long-gen, <i>et al.</i> (2588)
Microbial Bioavailability of Dissolved Nucleic Acids Across the Estuarine Salinity Gradient	YANG Qing-qing, LI Peng-hui, HUANG Qing-hui (2597)
Elementary Quantitative Study on Factors of Phytoplankton Bloom	ZHANG Zhuo, SONG Zhi-yao, HUANG Chang-chun, <i>et al.</i> (2603)
Spatiotemporal Succession of Algae Functional Groups and the Influence of Environment Change in a Deep-water Reservoir	LU Jin-suo, HU Ya-pan (2611)
Hyperspectral Remote Sensing of Total Suspended Matter Concentrations in Lake Taihu Based on Water Optical Classification	ZHOU Xiao-yu, SUN De-yong, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (2618)
Application of Subwet Model in the Design of Constructed Wetland	LI Hui-feng, HUANG Jin-hui, LIN Chao (2628)
Allelopathic Effect of <i>Nelumbo nucifera</i> Stem and Leaf Tissue Extract on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Scenedesmus quadricauda</i>	HE Lian-sheng, MENG Fan-li, DIAO Xiao-jun, <i>et al.</i> (2637)
Influence of <i>Vallisneria spiralis</i> on the Physicochemical Properties of Black-odor Sediment in Urban Sluggish River	XU Kuan, LIU Bo, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (2642)
Removal of Cr(VI) by Iron Filings with Microorganisms to Recover Iron Reactivity	TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua (2650)
Degradation of Phenol with a Fe/Cu-Catalytic Heterogeneous-Fenton Process	YANG Yue-zhu, LI Yu-ping, YANG Dao-wu, <i>et al.</i> (2658)
Effect of Different Forms of Inorganic Nitrogen on the Photodegradation of Antipyrine in Water	ZHAO Qian, CHEN Chao, FENG Li, <i>et al.</i> (2665)
Degradation Mechanisms of Dimethyl Phthalate in the UV-H ₂ O ₂ System	LIU Qing, CHEN Cheng, CHEN Hong-zhe, <i>et al.</i> (2670)
Adsorption of Cd ²⁺ Ions in Aqueous by Diamine-Modified Ordered Mesoporous SBA-15 Particles	ZHANG Meng, YANG Ya-ti, QIN Rui, <i>et al.</i> (2677)
Surface Organic Modification of Acid Vermiculite and Its Adsorption of Hydrophobic Micro Pollutants in Aqueous Solutions	JIANG Zheng-ming, YU Xu-biao, HU Yun, <i>et al.</i> (2686)
Preparation of Porous Ceramics Based on Waste Ceramics and Its Ni ²⁺ Adsorption Characteristics	ZHANG Yong-li, WANG Cheng-zhi, SHI Ce, <i>et al.</i> (2694)
Perchlorate Removal from Underground Water by Anaerobic Biological Reduction with Bark	WANG Rui, LIU Fei, CHEN Nan, <i>et al.</i> (2704)
Experimental Study on the Remediation of Chromium Contaminated Groundwater with PRB Media	ZHU Wen-hui, DONG Liang-fei, WANG Xing-run, <i>et al.</i> (2711)
Removal of Calcium and High-strength Ammonia Nitrogen from the Wastewater of Rare-earth Elements Hydrometallurgical Process by Chemical Precipitation	WANG Hao, CHENG Guan-wen, SONG Xiao-wei, <i>et al.</i> (2718)
Leaching Kinetics of Josephinite Tailings with Sulfuric Acid	CHEN An-an, ZHOU Shao-qi, HUANG Peng-fei (2729)
Effects of HRT on Fate of Typical Polycyclic Musk by A ² O Process	LIU Peng-cheng, HUANG Man-hong, CHEN Dong-hui, <i>et al.</i> (2735)
Kinetic Simulation of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Fermentation Broth as Carbon Source	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (2741)
Effluent Carbon Source Improvement and Sludge Reduction by Hydrolysis Reactor with Enhanced Sludge Utilization	XIONG Ya, WANG Qiang, SONG Ying-hao, <i>et al.</i> (2748)
Optimization of Extracellular Polymeric Substance Extraction Method and Its Role in the Dewaterability of Sludge	ZHOU Jun, ZHOU Li-xiang, WONG Woo-chung (2752)
Effectiveness of Arsenite Adsorption by Ferric and Alum Water Treatment Residuals with Different Grain Sizes	LIN Lu, XU Jia-rui, WU Hao, <i>et al.</i> (2758)
Regional Differences and Development Tendency of Livestock Manure Pollution in China	QIU Huan-guang, LIAO Shao-pan, JING Yue, <i>et al.</i> (2766)
Quantitative Partitioning of Soil Selenium in the Selenium-Rich Area of Northern Zhejiang Plain	XU Ming-xing, PAN Wei-feng, CENG Jing, <i>et al.</i> (2775)
Effects of Land Use on Manganese Distribution and Fractions in Wetland Soil of Sanjiang Plain, Northeast China	ZHANG Zhong-sheng, LU Xian-guo, SONG Xiao-lin (2782)
Research on Vertical Distribution Pattern and Reserve of Organic Carbon in Paddy Field Soil of Qianguo, Jilin	TANG Jie, ZHANG Wen-hui, LI Zhao-yang, <i>et al.</i> (2788)
Soil Organic Carbon Sequestration Rate and Its Influencing Factors in Farmland of Guanzhong Plain; A Case Study in Wugong County, Shanxi Province	ZHANG Xiao-wei, XU Ming-xiang (2793)
Effects of Biological Regulated Measures on Active Organic Carbon and Erosion-Resistance in the Three Gorges Reservoir Region Soil	HUANG Ru, HUANG Lin, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2800)
Quantifying Soil Autotrophic Microbes-Assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	SHI Ran, CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (2809)
Analysis of Soil Respiration and Influence Factors in Wheat Farmland Under Conservation Tillage in Southwest Hilly Region	ZHANG Sai, ZHANG Xiao-yu, WANG Long-chang, <i>et al.</i> (2815)
Distribution Characteristics and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticides in Soil from Relocation Areas of the Danjiangkou Reservoir	LI Zi-cheng, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2821)
Risk Assessment and Countermeasure of BTEX in Pesticide Factory	PANG Bo, WANG Tie-yu, DU Li-yu, <i>et al.</i> (2829)
Accumulation of S, Fe and Cd in Rhizosphere of Rice and Their Uptake in Rice with Different Water Managements	ZHANG Xue-xia, ZHANG Xiao-xia, ZHENG Yu-ji, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Nitrate on Organic Removal and Microbial Community Structure in the Sediments	LIU Jin, DENG Dai-yong, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (2847)
Zero-Valent Iron-Enhanced Azoreduction by the <i>Shewanella decolorationis</i> S12	ZHOU Qing, CHEN Xing-juan, GUO Jun, <i>et al.</i> (2855)
Isolation, Identification of Two Aerobic Denitrifiers and Bioaugmentation for Enhancing Denitrification of Biofilm Under Oligotrophic Conditions	QUAN Xiang-chun, CEN Yan, QIAN Yin (2862)
Rapid Enrichment and Cultivation of Denitrifying Phosphate-Removal Bacteria and Its Identification by Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization Technology	LIU Li, TANG Bing, HUANG Shao-song, <i>et al.</i> (2869)
Identification of a Denitrifying Polyphosphate-accumulating Organism (DPAO) and Study on Its Denitrifying Functional Genes	ZHANG Qian, WANG Hong-yu, SANG Wen-jiao, <i>et al.</i> (2876)
Isolation and Characterization of a Highly Efficient BBP-degrading Bacterium	CHEN Hu-xing, YANG Xue, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2882)
Degradation of Nicosulfuron by Combination Effects of Microorganisms and Chemical Hydrolysis	ZHANG Xiao-lin, LI Yong-mei, YUAN Zhi-wen (2889)
Isolation, Screening and Identification of Prometryne-Degrading Bacteria and Their Degrading Characteristics	ZHOU Ji-hai, SUN Xiang-wu, HU Feng, <i>et al.</i> (2894)
Preparation of PVA-SA-PHB-AC Composite Carrier and <i>m</i> -Cresol Biodegradation by Immobilized <i>Lysinibacillus cresolivorans</i>	LI Ting, REN Yuan, WEI Chao-hai (2899)
Extraction of Surface Active Substance and Analysis of Demulsifying Characteristics for the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1	HUANG Xiang-feng, ZHANG Shu-cong, PENG Kai-ming, <i>et al.</i> (2906)
Diversity of Culturable Filamentous Bacteria in the Activated Sludge from A ² O Wastewater Treatment Process	GAO Sha, JIN De-cai, ZHAO Zhi-rui, <i>et al.</i> (2912)
Composition and Transformation of Leachates During Municipal Solid Waste Composting	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (2918)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年7月15日 34卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 7 Jul. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行