

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第7期

Vol.35 No.7

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

区域污染对本底地区气溶胶光学特性及辐射强迫影响的地基和卫星遥感观测研究	张小玲, 夏祥鳌, 车慧正, 汤洁, 唐宜西, 孟伟, 董瑶 (2439)
北京上甸子区域大气本底站甲基氯仿在线观测研究	姚波, 周凌晔, 刘钊, 张根, 夏玲君 (2449)
浙江临安大气本底站 CO 浓度及变化特征	方双喜, 周凌晔, 栾天, 马千里, 王红阳 (2454)
南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征	段卿, 安俊琳, 王红磊, 缪青 (2460)
西安冬季非灰霾天与灰霾天 PM _{2.5} 中水溶性有机氮污染特征比较	程玉婷, 王格慧, 孙涛, 成春雷, 孟静静, 任艳芹, 李建军 (2468)
沙尘天气对兰州市 PM ₁₀ 中主要水溶性离子的影响	王芳, 陈强, 张文煜, 郭勇涛, 赵连彪 (2477)
上海大气降水中细菌气溶胶的多样性研究	梁宗敏, 杜睿, 杜鹏瑞, 王亚玲, 李梓铭 (2483)
重庆主城区降水中重金属的分布特征及其沉降量	彭玉龙, 王永敏, 覃蔡清, 王定勇 (2490)
宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析	李璇, 王雪松, 刘中, 吴梁, 翁燕波, 胡杰 (2497)
包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选	王海林, 王俊慧, 祝春蕾, 聂磊, 郝郑平 (2503)
氨水混合吸收剂脱除 CO ₂ 实验研究	夏芝香, 项群扬, 周旭萍, 方梦祥 (2508)
焦炉烟气中二噁英类物质排放水平研究	孙鹏程, 李晓璐, 成钢, 陆勇, 吴昌敏, 罗锦洪 (2515)
2012 年夏季长江口颗粒有机碳、氮分布特征及其来源	邢建伟, 钱薇微, 绳秀珍 (2520)
千岛湖水体悬浮颗粒物吸收特性及其典型季节差异	王明珠, 张运林, 施坤, 高冀, 刘刚, 蒋浩 (2528)
千岛湖溶解氧的动态分布特征及其影响因素分析	殷燕, 吴志旭, 刘明亮, 何剑波, 虞左明 (2539)
太湖夏季水体中尿素的来源探析	韩晓霞, 朱广伟, 许海, Steven W. Wilhelm, 秦伯强, 李兆富 (2547)
鄱阳湖阻隔湖泊浮游植物群落结构演化特征: 以军山湖为例	刘霞, 钱奎梅, 谭国良, 邢久生, 李梅, 陈宇炜 (2557)
不同营养湖泊沉积物中 ²¹⁰ Pb _{ex} 和营养盐垂向分布特征及相关性分析	王小雷, 杨浩, 顾祝军, 张明礼 (2565)
地下水硝酸盐污染抽出处理优化方法模拟研究	姜烈, 何江涛, 姜永海, 刘菲 (2572)
预压力混凝沉淀除藻工艺中 DOC 变化规律研究	陈雯婧, 丛海兵, 徐亚军, 王巍, 蒋新跃, 刘玉娇 (2579)
类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的吸附	王红宇, 刘艳 (2585)
粉煤灰对阴离子水溶性混合染料的吸附动力学	孙德帅, 郑强强, 张晓东, 方龙 (2590)
SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd ²⁺ 的影响	王建涛, 孟昭福, 杨亚提, 杨淑英, 李彬, 马麟莉, 许绍娥 (2596)
老化的生物质炭性质变化及对非吸持的影响	唐伟, 郭悦, 吴景贵, 黄兆琴, 代静玉 (2604)
TiO ₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究	李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 王莉, 刘晴, 刘钰鑫, 何丽丽 (2612)
荧光猝灭法研究洛克沙肿与腐殖酸的相互作用	朱江鹏, 梅婷, 彭云, 葛思怡, 李时银, 王国祥 (2620)
改性活性炭纤维电芬顿降解苯酚废水性能研究	马楠, 田耀金, 杨广平, 谢鑫源 (2627)
催化铁强化低碳废水生物反硝化过程的探讨	王梦月, 马鲁铭 (2633)
聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 为反硝化固体碳源的脱氮特性研究	刘佳, 沈志强, 周岳溪, 曹蓉, 李元志 (2639)
某造纸厂废水中二噁英含量及其电子束辐照降解	青宪, 黄锦琼, 余小巍, 张素坤, 杨艳艳, 任明忠, 温玉龙 (2645)
嘉兴市规模化养猪场沼液水质调查研究	卫丹, 万梅, 刘锐, 王根荣, 张讯达, 文晓刚, 赵远, 陈吕军 (2650)
提高污泥碱性发酵挥发酸积累的新方法	李晓玲, 彭永臻, 柴同志, 朱建平, 王淑莹 (2658)
滴水湖及其水体交换区沉积物和土壤中 PAHs 的分布及生态风险评价	郭雪, 毕春娟, 陈振楼, 王薛平 (2664)
舟山近海水体和沉积物中多环芳烃分布特征	江敏, Le Huy Tuan, 梅卫平, 阮慧慧, 吴昊 (2672)
青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析	谢婷, 张淑娟, 杨瑞强 (2680)
福建鹭峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评价	黄焕芳, 祁士华, 瞿程凯, 李绘, 陈文文, 张莉, 胡婷, 石燎 (2691)
不同功能区表层土中全氟化合物污染指纹及其来源解析	张鸿, 赵亮, 何龙, 柴之芳, 沈金灿, 杨波 (2698)
桑沟湾溶解态无机砷的分布、季节变化及影响因素	李磊, 任景玲, 刘素美, 蒋增杰, 杜金洲, 方建光 (2705)
引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价: 以银川市兴庆区为例	王幼奇, 白一茹, 王建宇 (2714)
三峡水库消落区土壤、植物汞释放及其在斑马鱼体的富集特征	李楚娴, 孙荣国, 王定勇, 赵铮, 张金洋, 马明, 张成 (2721)
广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评价	何秀婷, 王奇, 聂湘平, 杨永涛, 程章 (2728)
青岛市区大气降尘重金属对人体健康风险的评价	张春荣, 吴正龙, 姚春卉, 高宗军 (2736)
焦炉排放多环芳烃与人体健康风险评价研究	伯鑫, 王刚, 温柔, 赵春丽, 吴铁, 李时蓓 (2742)
Cd、Cu 和 Pb 复合污染对蚯蚓抗氧化酶活性的影响	王辉, 谢鑫源 (2748)
3 种氯酚对嗜热四膜虫的毒性效应	李雅洁, 崔益斌, 蒋丽娟, 窦静, 李梅 (2755)
施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究	陈喆, 铁柏清, 雷鸣, 刘孝利, 叶长城, 罗梅梅, 毛懿德 (2762)
保护性耕作对茬冬小麦土壤 CO ₂ 和 N ₂ O 排放的影响	潘莹, 胡正华, 吴杨周, 孙银银, 盛露, 陈书涛, 肖启涛 (2771)
渭北生草果园土壤有机碳矿化及其与土壤酶活性的关系	贾曼莉, 郭宏, 李会科 (2777)
蒸汽-空气混合注射修复 TCE 污染的二维土箱实验研究	王宁, 彭胜, 陈家军 (2785)
铜离子对双室微生物燃料电池电能输出的影响研究	牟姝君, 李秀芬, 任月萍, 王新华 (2791)
连续流强制通风槽式污泥堆肥工艺的温室气体和氨气排放特征	赵晨阳, 魏源送, 葛振, 钟佳, 才兴, 张媛丽, 李洪枚 (2798)
冬季猪粪固体堆放过程中 NH ₃ 、N ₂ O 和 NO 排放特征研究	丁钢强, 韩圣慧, 袁玉玲, 罗琳, 王立刚, 李虎, 李萍 (2807)
填埋场渗滤液腐殖酸随填埋龄的变化特性及模型研究	黄友福, 许心雅, 范良鑫, 方艺民 (2816)
渗滤液反渗浓缩液回灌出水水质变化规律的研究	王东梅, 刘丹, 刘庆梅, 陶丽霞, 刘颖 (2822)
中国铅流变化的定量分析	马兰, 毛建素 (2829)
半短程亚硝化与厌氧氨氧化联合脱氮工艺微生物特征研究进展	赵志瑞, 侯彦林 (2834)
《环境科学》征稿简则 (2679)	
《环境科学》征订启事 (2735)	
信息 (2476, 2556, 2713, 2770)	

北京上甸子区域大气本底站甲基氯仿在线观测研究

姚波^{1,2,3}, 周凌晞^{1,2,3*}, 刘钊², 张根², 夏玲君^{2,4}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国气象科学研究院中国气象局大气化学重点开放实验室, 北京 100081; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 南京信息工程大学大气物理学院, 南京 210044)

摘要: 利用 GC-ECD 在线观测系统, 在北京上甸子区域大气本底站开展了甲基氯仿(CH_3CCl_3) 2 年在线观测, 利用逐步逼近回归法进行本底值筛分, 讨论了上甸子站 CH_3CCl_3 浓度水平及其变化趋势。该站 2009 年和 2010 年的年均大气 CH_3CCl_3 本底浓度(摩尔分数, 下同)分别为 $(9.03 \pm 0.53) \times 10^{-12}$ 和 $(7.73 \pm 0.47) \times 10^{-12}$, 本底数据出现频率为 61.1% (2009 年) 和 60.4% (2010 年)。上甸子站 CH_3CCl_3 浓度水平与北半球同纬度带本底站观测结果基本一致, 低于文献报道的 2001~2005 年间我国华南区域和城市观测的结果。观测期间本底浓度呈下降趋势, 下降率为 $1.39 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ 。结合风向分析, 该站 CH_3CCl_3 平均浓度最高的风向来自西南扇区, 而平均浓度最低的风向来自东北扇区, 不同风向的浓度差值分别为 0.77×10^{-12} (2009 年) 和 0.52×10^{-12} (2010 年)。2010 年各风向 CH_3CCl_3 平均浓度比 2009 年降低 $1.03 \times 10^{-12} \sim 1.68 \times 10^{-12}$ 。

关键词: 上甸子区域大气本底站; 甲基氯仿(CH_3CCl_3); 在线观测; 本底浓度

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)07-2449-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.07.002

In-situ Measurement of Atmospheric Methyl Chloroform at the Shangdianzi GAW Regional Background Station

YAO Bo^{1,2,3}, ZHOU Ling-xi^{1,2,3*}, LIU Zhao², ZHANG Gen², XIA Ling-jun^{2,4}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, Chinese Academy of Meteorological Sciences, China Meteorological Administration, Beijing 100081, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Sciences and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: An *in-situ* GC-ECD monitoring system was established at the Shangdianzi GAW regional background station (SDZ) for a 2-year atmospheric methyl chloroform (CH_3CCl_3) measurement experiment. Robust extraction of baseline signal filter was applied to the CH_3CCl_3 time series to separate the background and pollution data. The yearly averaged background mixing ratios of atmospheric CH_3CCl_3 were $(9.03 \pm 0.53) \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ in 2009 and $(7.73 \pm 0.47) \times 10^{-12}$ in 2010, and the percentages of the background data in the whole data were 61.1% in 2009 and 60.4% in 2010, respectively. The yearly background CH_3CCl_3 mixing ratios at SDZ were consistent with the northern hemisphere background levels observed at Mace Head and Trinidad Head stations, but lower than the results observed at sites in southern China and some Chinese cities from 2001 to 2005. During the study period, background mixing ratios trends exhibited a decreasing rate of $1.39 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$. The wind direction with the maximum CH_3CCl_3 mixing ratio was from the southwest sector and that with the minimum ratio was from the northeast sector. The differences between the maximum and the minimum average mixing ratios in the 16 wind directions were 0.77×10^{-12} (2009) and 0.52×10^{-12} (2010). In the 16 different wind directions, the averaged mixing ratio of CH_3CCl_3 in 2010 was lower than that in 2009 by $1.03 \times 10^{-12} \sim 1.68 \times 10^{-12}$.

Key words: Shangdianzi GAW regional station; methyl chloroform (CH_3CCl_3); *in-situ* measurement; background level

甲基氯仿(CH_3CCl_3)是一种广泛使用的有机溶剂^[1], 由于其分子中含有氯原子, 进入平流层能产生氯自由基, 具有破坏臭氧的潜能, 因此《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》将 CH_3CCl_3 列入减排清单。根据《蒙特利尔议定书》及其修正案, 非附件 5 国家(发达国家)于 20 世纪 90 年代已停止 CH_3CCl_3 的全部生产和消费^[2]。

为掌握 CH_3CCl_3 大气浓度变化规律及趋势, 评估各地区减排效果, 发达国家已建立了全球范围的 CH_3CCl_3 观测网, 如美国国家海洋与大气管理局/地球系统研究实验室(NOAA/ESRL)、改进的全球大

气实验网(AGAGE)等在南北半球一些大气本底站开展了包括 CH_3CCl_3 在内的多种卤代温室气体采样和在线观测^[3,4]。监测结果表明, 南、北半球 CH_3CCl_3 本底浓度(摩尔分数, 下同)在 20 世纪 90 年代中期先后达到最高值(北半球约 150×10^{-12} , 南半球约 110×10^{-12})后快速下降, 到 2010 年底已降

收稿日期: 2013-12-04; 修订日期: 2014-02-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41030107, 41205094); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2014Z004)

作者简介: 姚波(1980~), 男, 博士研究生, 副研究员, 主要研究方向为卤代温室气体, E-mail: yaobo@cma.cma.gov.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhoulx@cma.cma.gov.cn

至小于 10×10^{-12} [4]. 排放量反演研究发现,发达国家或地区在停止 CH_3CCl_3 生产和消费后,其排放量迅速下降. 以欧洲为例,已从 20 世纪 90 年代中期的 $60 \times 10^9 \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$ 下降至 2000 ~ 2003 年的 $0.3 \times 10^9 \sim 3.4 \times 10^9 \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$ [5].

中国作为附件 5 国家(发展中国家),减排时间表相对发达国家晚 20 年左右. 中国应于 2003 年 1 月 1 日进入 CH_3CCl_3 的冻结期,2005 年 1 月 1 日削减 30%,2010 年 1 月 1 日削减 70%,并将于 2015 年停止 CH_3CCl_3 全部生产和消费 [2]. 目前,我国正处在 CH_3CCl_3 减排进程中,需要长期的大气浓度观测以评估减排效果. 近年来,在我国珠三角以及若干城市开展了 CH_3CCl_3 观测 [6~9],但多为采样观测,且观测时段不一、时间序列较短,数据较为有限.

本研究在北京上甸子区域大气本底站(以下简称上甸子站)利用自组装、集成的 GC-ECD 系统获得了 2 个完整年度(2009 ~ 2010 年)的大气 CH_3CCl_3 在线观测结果,分析了该站 CH_3CCl_3 本底和非本底浓度水平及变化趋势,并与国外观测站同期结果进行了对比分析.

1 材料与方法

1.1 观测站点

上甸子站(东经 $117^\circ 07'$, 北纬 $40^\circ 39'$, 海拔 293.9 m)位于北京主城区东北方向,距市中心直线距离约 100 km. 该站是世界气象组织/全球大气观测网(WMO/GAW)的区域大气本底站之一,并于 2005 年入选为科技部“国家大气成分本底野外观测研究站”. 在线观测系统安装在上甸子站实验室内,采样塔(高度 10 m)位于实验室正北约 60 m 处,采样口位于采样塔 8 m 高处. 2009 年 3 月至 2010 年底上甸子站实验室改造期间,系统搬至一个安装有空调的集装箱内,采样口不变,采样管依旧采用原有气路. 地面风资料来自安装在塔顶的 CAWS600B(S)-NEW 自动气象站. 观测期间(2009-01-01 ~ 2010-12-31,下同)风玫瑰图如图 1 所示,该站全年主导风向为东北/西南,其中 W、WSW、SW(城市扇区)风频合计 32.2%,NE、ENE、E(本底扇区)风频合计 39.2%.

1.2 观测系统

在线观测系统由进样、样品处理、分离和检测、信号记录和处理、标气和配套等几部分组成,系统主机为气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD, Agilent 6890). 该系统可观测包括 CH_3CCl_3 在内的

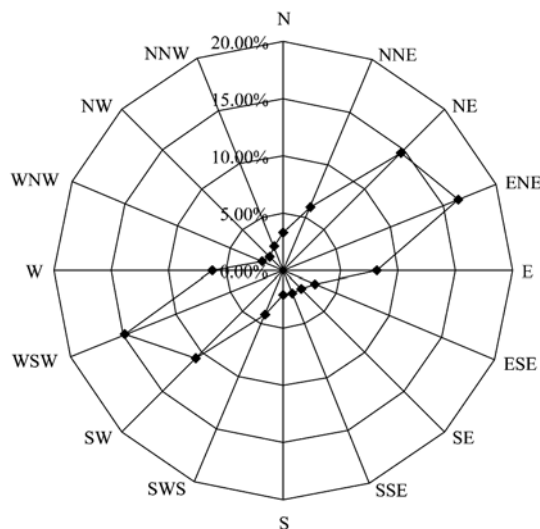


图 1 观测期间上甸子站风玫瑰图

Fig. 1 Wind rose of observation period at Shangdianzi Station

12 种卤代温室气体,详细技术细节见文献[10]. 大气样品由 10 mL 定量管捕集,经硅胶 SP-2100 预柱和主柱分离,由 ECD 检测. 软件控制电磁阀及色谱仪各部分,从采样、分离、进样、分析、质量控制、数据处理一整套流程全自动化运行. 观测期间 CH_3CCl_3 观测精度优于 2%.

1.3 观测频率和定量方法

该观测系统采用 NOAA/ESRL、AGAGE 等国际卤代温室气体观测网络的通用方法进行定量和质量控制. 工作标气可溯源到 AGAGE 统一的标准尺度(SIO-2005) [11,12]. 日常分析流程设置为 S(标准样品)-A(空气样品)-S-A 交替分析. 每次样品分析时间为 40 min,两次空气样品进样间隔为 80 min. 因环境大气浓度范围内 CH_3CCl_3 浓度同峰高呈线性关系,空气样品中 CH_3CCl_3 浓度(c_A)由其峰高 H_A 、标气中 CH_3CCl_3 浓度(c_S)、前后 2 个标气样品的峰高(H_{S1} 和 H_{S2})计算得到,公式为:

$$c_A = \frac{2 \times c_S \times H_A}{H_{S1} + H_{S2}} \quad (1)$$

为检验系统是否受到污染,每周日和周三各分析空白样 2 次,空白样由零气发生器(ADDCO 737-1A)产生,观测期间空白样均未检出 CH_3CCl_3 ,表明系统未受污染影响.

2 结果与分析

2.1 上甸子站大气 CH_3CCl_3 浓度-时间序列

利用逐步逼近回归方法 [13] 将观测期间上甸子站大气 CH_3CCl_3 浓度-时间序列筛分为本底浓度和非本底浓度,见图 2. 逐年的本底浓度均值、非本底

浓度均值以及本底数据出现频率见表 1。观测期间空气样品总数为9 161个,2010 年 CH_3CCl_3 年均本底浓度和非本底浓度比 2009 年分别低 1.30×10^{-12} 和 1.39×10^{-12} 。两年本底数据出现频率接近,平均值为 60.8%。

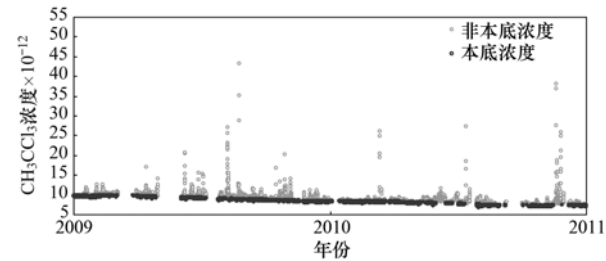


图 2 观测期间上甸子站大气 CH_3CCl_3 浓度变化
Fig. 2 Time series of the mixing ratios of CH_3CCl_3 at Shangdianzi station from 2009 to 2010

2.2 上甸子站大气 CH_3CCl_3 浓度同国内外观测结果比较

上甸子站与 AGAGE 网络 4 个本底站观测结果的比较见表 2,这些站点采用一致的标准尺度、观测方法及质控流程。上甸子站与北半球同纬度带的爱尔兰 Mace Head 站、美国 Trinidad Head 站本底浓度接近,差值小于 0.23×10^{-12} 。上甸子站本底浓度略高于位于北半球低纬度的巴巴多斯 Ragged Point 站和南半球的美属萨摩亚 Cape Matatula 站,2010 年年均浓度比 Cape Matatula 站高 0.45×10^{-12} (0.6%)。由于大气 CH_3CCl_3 主要来自人为排放,其排放源主要在北半球,而且其大气寿命长达 $5 \text{ a}^{[14]}$,全球混合需要较长时间,因此北半球 CH_3CCl_3 浓度大于南半球,南北半球的背景浓度差值在 20 世纪 90 年代初一度达到约 $50 \times 10^{-12}^{[4]}$ 。随着发达国家进入

表 1 观测期间上甸子站大气 CH_3CCl_3 浓度统计¹⁾

Table 1 Statistic of CH_3CCl_3 concentrations at Shangdianzi station from 2009 to 2010				
年份	本底浓度均值 $\times 10^{-12}$	非本底浓度均值 $\times 10^{-12}$	本底数据频率/%	观测样品个数/个
2009	9.03 ± 0.53	9.93 ± 1.77	61.1	4 616
2010	7.73 ± 0.47	8.54 ± 1.77	60.4	4 545

1) 本底浓度和非本底浓度均给出观测结果的标准偏差(1 σ)

表 2 观测期间上甸子站与 AGAGE 网络 4 个站 CH_3CCl_3 本底浓度的比较¹⁾

Table 2 Comparison of CH_3CCl_3 background mixing ratios at Shangdianzi station and AGAGE stations from 2009 to 2010						
站名	经度/(°)	纬度/(°)	高度/m	本底浓度平均值 $\times 10^{-12}$		标准尺度
				2009 年	2010 年	
Mace Head	-9.9	53.33	25	9.26	7.79	SIO-2005
Trinidad Head	-124.15	41.05	120	9.22	7.76	SIO-2005
上甸子	117.12	40.65	293.9	9.03	7.73	SIO-2005
Ragged Point	-59.43	13.17	45	8.75	7.34	SIO-2005
Cape Matatula	-170.57	-14.24	42	8.68	7.28	SIO-2005

1) AGAGE 网络 4 个站观测结果根据从世界温室气体数据中心(WDCGG)下载的月平均浓度计算,下载地址: http://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdogg/pub/data/current_archives/

CH_3CCl_3 减排期,全球特别是北半球 CH_3CCl_3 排放量减小,南北半球本底浓度之差随之下降,到 2005~2008 年仅为全球平均浓度的 1% 量级^[14]。上甸子站的观测结果符合这一规律。

文献报道的国内 CH_3CCl_3 观测时间段为 2001~2005 年,近期观测结果尚未见报道。汇总国内非同期观测结果,并同本研究获得的上甸子站 2009 年观测结果进行比较,如表 3 所示。2001 年以来,华南地区观测的大气 CH_3CCl_3 浓度整体呈下降趋势,位于背景地区的鼎湖山站浓度低于同期广州城区站点结果^[6]。本研究观测期间上甸子站本底浓度、非本底浓度均远低于 2001~2005 年间文献报道的华南区域 CH_3CCl_3 浓度水平^[5,6,8],也远低于 2001 年观

测的我国 45 个城市 CH_3CCl_3 浓度水平。其原因除各观测数据时间段、研究区域、数据处理方法的差异外,也需考虑各研究可能采用的不同标准尺度的差异。

2.3 上甸子站大气 CH_3CCl_3 本底浓度变化趋势

基于上甸子站 2009~2010 年 CH_3CCl_3 日均本底浓度,利用线形回归模型估算其变化趋势。如图 3 所示,观测期间, CH_3CCl_3 本底浓度呈下降趋势,下降率为 $1.39 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ 。基于 2.2 节获得的年均本底浓度, Mace Head 站、Trinidad Head 站、Ragged Point 站、Cape Matatula 2010 年均浓度比 2009 年分别低 1.47×10^{-12} 、 1.46×10^{-12} 、 1.41×10^{-12} 、 1.40×10^{-12} ,与上甸子站下降率接近。AGAGE 利用

表 3 本研究同国内其他观测结果的比较

Table 3 Comparison of CH ₃ CCl ₃ results at Shangdianzi station with other studies in China						
观测点/区域	观测时间	CH ₃ CCl ₃ 浓度 × 10 ⁻¹²	样品数/个	浓度性质	标准尺度	文献
上甸子站	2009	9.03 ± 0.53	2 821	本底浓度	SIO-2005	本研究
上甸子站	2009	9.93 ± 1.77	1 795	非本底浓度	SIO-2005	本研究
我国 45 个城市	2001-01 ~ 2001-02	49 ± 5	158	平均浓度	UC-Irvine	[15]
广州城区	2001-03	93 ± 51	39	平均浓度	UC-Irvine	[6]
鼎湖山	2001-03	60 ± 21	42	平均浓度	UC-Irvine	[6]
广州城区	2004-11	52 ± 48	96	平均浓度	文献未注明	[8]
广东新垦	2004-10 ~ 2004-11	70 ± 70	68	平均浓度	文献未注明	[8]
台北	2005-10	40 ± 16	114	平均浓度	文献未注明	[8]

5 个本底站 (Mace Head 站、Trinidad Head 站、Ragged Point 站、Cape Matatula 站、Cape Grim 站) 获得 2007 和 2008 年全球 CH₃CCl₃ 本底浓度,并计算 2007 ~ 2008 年下降率为 $2.0 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ [14],大于上甸子及 AGAGE 4 个站点 2009 ~ 2010 年下降率,表明 CH₃CCl₃ 本底浓度的下降速度近年来可能减慢.

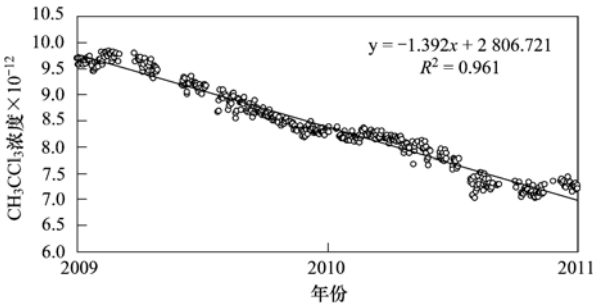


图 3 观测期间上甸子站大气 CH₃CCl₃ 本底浓度变化趋势
Fig. 3 Estimated trend for CH₃CCl₃ background mixing ratios at Shangdianzi station from 2009 to 2010

2.4 水平风向对 CH₃CCl₃ 浓度的影响

收集观测期间大气样品对应的风向并计算各风向样品浓度的算术平均值,见图 4. 2009 年 CH₃CCl₃ 平均浓度最低的风向依次为 ENE、NW、NNE、NE,除 NW 外,均属于东北扇区 (0 ~ 90°),平均浓度最高的风向 W、WSW、SW、S 均属于西南扇区 (180° ~ 270°). 平均浓度最高的 W 风向 (9.89×10^{-12}) 比最低的 ENE 风向 (9.12×10^{-12}) 高 0.77×10^{-12} . 2010 年与 2009 年类似,平均浓度最低的风向为 NNE、NE、NNW 和 N,而平均浓度最高的风向为 S、WSW、W、SWS,平均浓度最高的 S 风向 (8.33×10^{-12}) 比最低的 NNE 风向 (7.81×10^{-12}) 高 0.52×10^{-12} . 来自西南方向 (即北京城区方向) 大气样品 CH₃CCl₃ 浓度水平高,表明北京城区及华北工业区对上甸子站 CH₃CCl₃ 污染有一定的贡献. 水平风向对 CH₃CCl₃ 浓度的影响特征同前期报道的上甸子

站 CFCs、HCFCs、HFCs 等观测结果一致 [16 ~ 18].

就年度变化而言,2010 年各个风向 CH₃CCl₃ 平均浓度均比 2009 年降低,降低的幅度 1.03×10^{-12} (ENE) ~ 1.68×10^{-12} (W). 降低幅度最大的 4 个风向依次为 W、SW、SE、WSW,除 SE 外,其他 3 个风向均来自西南扇区,且为上甸子的主导风向. 这 3 个风向降低的幅度 (1.41×10^{-12} ~ 1.68×10^{-12}) 均大于 CH₃CCl₃ 本底浓度的变化率 (1.39×10^{-12}),表明影响上甸子站的源区的 CH₃CCl₃ 浓度下降趋势可能快于本底浓度下降趋势.

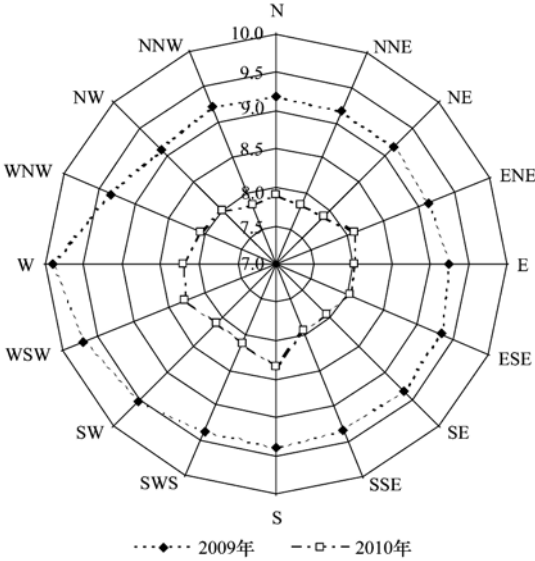


图 4 2009 ~ 2010 年上甸子站 CH₃CCl₃ 浓度-风玫瑰图 (× 10⁻¹²)

Fig. 4 CH₃CCl₃ concentrations segregated by horizontal wind direction from 2009 to 2010

3 结论

(1) 利用 GC-ECD 在线观测系统获得了 2009 ~ 2010 年 2 个完整年度上甸子站大气 CH₃CCl₃ 浓度变化数据. 空气样品观测时间分辨率为 80 min,观测精度优于 2%.

(2) 上甸子站 CH_3CCl_3 本底浓度和非本底浓度均呈下降趋势。上甸子站本底浓度水平与北半球同纬度本底站观测值基本一致, 略高于南半球站点本底浓度值。

(3) 观测期间 CH_3CCl_3 本底浓度下降率与 AGAGE 其他本底站接近, 高于 2007 ~ 2008 年的全球 CH_3CCl_3 本底浓度下降率。

(4) 来自西南方向 (即北京城区方向) 大气样品 CH_3CCl_3 浓度水平高, 表明北京及华北工业区的排放对上甸子站 CH_3CCl_3 污染有一定的贡献。2010 年各个风向 CH_3CCl_3 平均浓度均比 2009 年降低, 西南扇区的主导风向 (W、SW、WSW) 下降幅度最大, 且大于 CH_3CCl_3 本底浓度的变化率。

致谢: 欧盟卤代温室气体观测网/欧亚卤代温室气体观测网 (SOGE/SOGE-A), 尤其成员单位之一的瑞士联邦材料测试与研究实验室 (Empa) Vollmer M. K. 博士、已故的英国布里斯托尔大学 (Bristol University) Greally B. R. 博士提供技术支持; 美国斯克里普斯海洋学研究所 (Scripps Institute of Oceanography, SIO) Salameh P. K. 先生开发自动化数据处理软件, Harth C. M. 女士协助配制和标定了可溯源至 AGAGE 一级标气的工作标气序列。感谢 AGAGE 网络及成员单位英国 Bristol 大学和美国 SIO 提供 4 个本底站 CH_3CCl_3 本底浓度数据。

参考文献:

- [1] Wan D, Xu J H, Zhang J B, *et al.* Historical and projected emissions of major halocarbons in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(36): 5822-5829.
- [2] United Nations Environment Programme (UNEP). Handbook for the international treaties for the protection of the ozone layer (6th ed) [M]. Nairobi, Kenya: UNEP Ozone Secretariat, 2003. 65.
- [3] NOAA/ESRL/HATS, CH_3CCl_3 observation at Barrow [EB/OL]. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/insitu/cats/conc/brwmc.html>, 2013-11-22.
- [4] Advanced Global Atmospheric Gases Experiment. CH_3CCl_3 mole fraction [EB/OL]. http://agage.eas.gatech.edu/images/Data_figures/gcmd_month/mc_monS5.pdf, 2013-11-22.
- [5] Reimann S, Alister J M, Simmonds P G, *et al.* Low European methyl chloroform emissions inferred from long-term atmospheric measurements [J]. *Nature*, 2004, **433**: 506-509.
- [6] Chan C Y, Tang J H, Li Y S, *et al.* Mixing ratios and sources of halocarbons in urban, semi-urban and rural sites of the Pearl River Delta, South China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(38): 7331-7345.
- [7] Chan L Y, Chu K W. Halocarbons in the atmosphere of the industrial-related Pearl River Delta region of China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, **112**(D4): D04305.
- [8] Chang C C, Lai C H, Wang C H, *et al.* Variability of ozone depleting substances as an indication of emissions in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(29): 6973-6981.
- [9] Shao M, Huang D K, Gu D S, *et al.* Estimates of anthropogenic halocarbon emissions based on its measured ratios relative to CO in the Pearl River Delta [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2011, **11**(1): 5011-5025.
- [10] 姚波, 周凌晞, 张芳, 等. 气相色谱-电子捕获检测法在线观测 12 种卤代温室气体 [J]. *环境化学*, 2010, **29**(6): 1158-1162.
- [11] Prinn R G, Weiss R F, Fraser P J, *et al.* A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, **105**(D14): 17751-17792.
- [12] Miller B R, Weiss R F, Salameh P K, *et al.* Medusa: a sample preconcentration and GC/MS detector system for in situ measurements of atmospheric trace halocarbons, hydrocarbons, and sulfur compounds [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, **80**(5): 1536-1545.
- [13] Ruckstuhl A F, Henne S, Reimann S, *et al.* Robust extraction of baseline signal of atmospheric trace species using local regression [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, **5**(11): 2613-2624.
- [14] Montzka S A, Reimann S, Engel A, *et al.* Scientific assessment of ozone depletion; 2010. Chapter 1: Ozone-depleting substances (ODSs) and related chemicals [M]. Geneva, Switzerland: World Meteorological Organization, 2011. 19-20.
- [15] Barletta B, Meinardi S, Simpson I J, *et al.* Ambient halocarbon mixing ratios in 45 Chinese cities [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(40): 7706-7719.
- [16] Yao B, Vollmer M K, Zhou L X, *et al.* In-situ measurements of atmospheric hydrofluorocarbons (HFCs) and perfluorocarbons (PFCs) at the Shangdianzi regional background station, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(21): 10181-10193.
- [17] Zhang F, Zhou L X, Yao B, *et al.* Analysis of 3-year observations of CFC-11, CFC-12 and CFC-113 from a semi-rural site in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(35): 4454-4462.
- [18] 姚波, 周凌晞, 张芳, 等. 北京上甸子区域大气本底站 HCFC-22 在线观测研究 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(8): 1749-1754.

CONTENTS

Observation Study on Aerosol Optical Properties and Radiative Forcing Using the Ground-based and Satellite Remote Sensing at Background Station During the Regional Pollution Episodes	ZHANG Xiao-ling, XIA Xiang-ao, CHE Hui-zheng, <i>et al.</i> (2439)
<i>In-situ</i> Measurement of Atmospheric Methyl Chloroform at the Shangdianzi GAW Regional Background Station	YAO Bo, ZHOU Ling-xi, LIU Zhao, <i>et al.</i> (2449)
Distribution of CO at Lin'an Station in Zhejiang Province	FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, LUAN Tian, <i>et al.</i> (2454)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Particles in Nanjing Northern Suburb in Summer	DUAN Qing, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (2460)
Characteristics of Water-soluble Organic Nitrogen of PM _{2.5} in Xi'an During Wintertime Non-haze and Haze Periods	CHENG Yu-ting, WANG Ge-hui, SUN Tao, <i>et al.</i> (2468)
Effect of Sand Dust Weather on Major Water-soluble Ions in PM ₁₀ in Lanzhou, China	WANG Fang, CHEN Qiang, ZHANG Wen-yu, <i>et al.</i> (2477)
Diversity of Bacterial Areasols in Precipitation of Shanghai Area	LIANG Zong-min, DU Rui, DU Peng-rui, <i>et al.</i> (2483)
Concentrations and Deposition Fluxes of Heavy Metals in Precipitation in Core Urban Areas, Chongqing	PENG Yu-long, WANG Yong-min, QIN Cai-qing, <i>et al.</i> (2490)
Anthropogenic VOC Emission Inventory and Contribution from Industrial Sources in Ningbo	LI Xuan, WANG Xue-song, LIU Zhong, <i>et al.</i> (2497)
Evaluation and Selection of VOCs Treatment Technologies in Packaging and Printing Industry	WANG Hai-lin, WANG Jun-hui, ZHU Chun-lei, <i>et al.</i> (2503)
Experimental Study on CO ₂ Absorption by Aqueous Ammonia-based Blended Absorbent	XIA Zhi-xiang, XIANG Qun-yang, ZHOU Xu-ping, <i>et al.</i> (2508)
Preliminary Investigation on Emission of PCDD/Fs and DL-PCBs Through Flue Gas from Coke Plants in China	SUN Peng-cheng, LI Xiao-lu, CHENG Gang, <i>et al.</i> (2515)
Distribution and Source of Particulate Organic Carbon and Particulate Nitrogen in the Yangtze River Estuary in Summer 2012	XING Jian-wei, XIAN Wei-wei, SHENG Xiu-zhen (2520)
Characteristics of Optical Absorption Coefficients and Their Differences in Typical Seasons in Lake Qiandaohu	WANG Ming-zhu, ZHANG Yun-lin, SHI Kun, <i>et al.</i> (2528)
Dynamic Distributions of Dissolved Oxygen in Lake Qiandaohu and Its Environmental Influence Factors	YIN Yan, WU Zhi-xu, LIU Ming-liang, <i>et al.</i> (2539)
Source Analysis of Urea-N in Lake Taihu During Summer	HAN Xiao-xia, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (2547)
Phytoplankton Community Structure and Its Succession in Isolated Lakes of Poyang-Junshan Lake	LIU Xia, QIAN Kui-mei, TAN Guo-liang, <i>et al.</i> (2557)
Vertical Distribution and Relationship Between ²¹⁰ Pb _{ex} Activities and Nutrients in Sediment Cores of Two Different Eutrophication Level Lakes	WANG Xiao-lei, YANG Hao, GU Zhu-jun, <i>et al.</i> (2565)
Simulation of Nitrate Pollution in Groundwater Using Pump-and-treat Optimization Method	JIANG Lie, HE Jiang-tao, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (2572)
Variation of Water DOC During the Process of Pre-pressure and Coagulation Sedimentation Treatment	CHEN Wen-jing, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2579)
Adsorption of Perchlorate by Calcined Mg/Zn/Al Layered Double Hydroxides	WANG Hong-yu, LIU Yan (2585)
Adsorption Kinetic Mechanism of Ionic Soluble Dye Mixture on Fly Ash	SUN De-shuai, ZHENG Qiang-qiang, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (2590)
Effect of SDS on the Adsorption of Cd ²⁺ onto Amphoteric Modified Bentonites	WANG Jian-tao, MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, <i>et al.</i> (2596)
Structural Changes of Aged Biochar and the Influence on Phenanthrene Adsorption	TANG Wei, GUO Yue, WU Jing-gui, <i>et al.</i> (2604)
Photocatalytic Degradation Kinetics of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in TiO ₂ Dispersion and Its Mechanism	LI Ming-jie, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> (2612)
Characterizing the Interaction Between Roxarsone and Humic Acid by Fluorescence Quenching Experiment	ZHU Jiang-peng, MEI Ting, PENG Yun, <i>et al.</i> (2620)
Modification of Activated Carbon Fiber for Electro-Fenton Degradation of Phenol	MA Nan, TIAN Yao-jin, YANG Guang-ping, <i>et al.</i> (2627)
Investigation of Enhanced Low Carbon Wastewater Denitrification by Catalytic Iron	WANG Meng-yue, MA Lu-ming (2633)
Denitrification Performance of PBS as a Solid Carbon Source of Denitrification	LIU Jia, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (2639)
Concentrations, Distribution Characteristics and Electron Beam Radiolysis Degradation of PCDD/Fs in Waste Water from a Paper Mill	QING Xian, HUANG Jin-qiong, YU Xiao-wei, <i>et al.</i> (2645)
Study on the Quality of Digested Piggery Wastewater in Large-Scale Farms in Jiaxing	WEI Dan, WAN Mei, LIU Rui, <i>et al.</i> (2650)
New Ways to Improve Volatile Fatty Acids Accumulation in Sludge Alkaline Fermentation System	LI Xiao-ling, PENG Yong-zhen, CHAI Tong-zhi, <i>et al.</i> (2658)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Soils from Dishui Lake and Its Water Exchange Areas	GUO Xue, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (2664)
Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment from Zhoushan Coastal Area, China	JIANG Min, Le Huy Tuan, MEI Wei-ping, <i>et al.</i> (2672)
Contamination Levels and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Soils and Grasses from Lake Catchments in the Tibetan Plateau	XIE Ting, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2680)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Soil from Jiufeng Mountain Range in Fujian, China	HUANG Huan-fang, QI Shi-hua, QU Cheng-kai, <i>et al.</i> (2691)
Pollution Fingerprints and Sources of Perfluorinated Compounds in Surface Soil of Different Functional Areas	ZHANG Hong, ZHAO Liang, HE Long, <i>et al.</i> (2698)
Distribution, Seasonal Variation and Influence Factors of Dissolved Inorganic Arsenic in the Sanggou Bay	LI Lei, REN Jing-ling, LIU Su-hui, <i>et al.</i> (2705)
Distribution of Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation on the Different Sampling Scales in Farmland on Yellow River Irrigation Area of Ningxia; A Case Study in Xingqing County of Yinchuan City	WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu (2714)
Release of Mercury from Soil and Plant in Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area and Its Accumulation in Zebrafish	LI Chu-xian, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2721)
Residues and Health Risk Assessment of Sulfonamides in Sediment and Fish from Typical Marine Aquaculture Regions of Guangdong Province, China	HE Xiu-ting, WANG Qi, NIE Xiang-ping, <i>et al.</i> (2728)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Dust of Qingdao City	ZHANG Chun-rong, WU Zheng-long, YAO Chun-hui, <i>et al.</i> (2736)
Health Risk Assessment of Coke Oven PAHs Emissions	BO Xin, WANG Gang, WEN Rou, <i>et al.</i> (2742)
Effects of Combined Pollution of Cd, Cu and Pb on Antioxidant Enzyme Activities of Earthworm in Soils	WANG Hui, XIE Xin-yuan (2748)
Toxicity of Three Chlorophenols to Protozoa <i>Tetrahymena thermophila</i>	LI Ya-jie, CUI Yi-Bin, JIANG Li-juan, <i>et al.</i> (2755)
Phytoexclusion Potential Studies of Si Fertilization Modes on Rice Cadmium	CHEN Zhe, TIE Bo-qing, LEI Ming, <i>et al.</i> (2762)
Effects of Conservation Tillage on Soil CO ₂ and N ₂ O Emission During the Following Winter-Wheat Season	PAN Ying, HU Zheng-hua, WU Yang-zhou, <i>et al.</i> (2771)
Mineralization of Soil Organic Carbon and Its Relationship with Soil Enzyme Activities in Apple Orchard in Weibei	JIA Man-li, GUO Hong, LI Hui-ke (2777)
Steam and Air Co-injection in Removing TCE in 2D-Sand Box	WANG Ning, PENG Sheng, CHEN Jia-jun (2785)
Effect of Cu ²⁺ on the Power Output of Dual-chamber Microbial Fuel Cell	MU Shu-jun, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i> (2791)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from Sewage Sludge Composting by Continuous Aerated Turning Pile	ZHAO Chen-yang, WEI Yuan-song, GE Zhen, <i>et al.</i> (2798)
Emissions of NH ₃ , N ₂ O, and NO from Swine Manure Solid Storage in Winter	DING Gang-qiang, HAN Sheng-hui, YUAN Yu-ling, <i>et al.</i> (2807)
Variation Characteristics and Mathematical Model of Humic Substances in Landfill Leachates with Different Landfill Ages	HUANG You-fu, XU Xin-ya, FAN Liang-xin, <i>et al.</i> (2816)
Research on the Variation Regularity of Effluent from the Leachate Reverse Osmosis Concentrate Recirculation	WANG Dong-mei, LIU Dan, LIU Qing-mei, <i>et al.</i> (2822)
Quantitative Analysis on the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su (2829)
Research Progress in Microbiological Characteristics in Combined N ₂ Removal Process by Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation	ZHAO Zhi-rui, HOU Yan-lin (2834)

《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)

2014年7月15日 第35卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 7 Jul. 15, 2014

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